



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

küçükçekmece gülü sediment mat..

Yüksek Lisans Tezi

eren yıldız

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜÇÜKÇEKMECE GÖLÜ SEDİMENT
MATRİKSİNDEKİ Fe^{+2} ve Cu^{+2} FRAKSİYONLARININ
ARAŞTIRILMASI

Çevre Mühendisi Eren YILDIZ

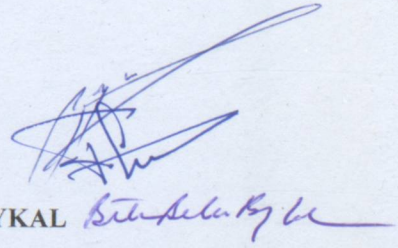
Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Beyza ÜSTÜN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL



İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Küçükçekmece Gölü Ve Havzası	4
2.1.1 Bölgenin Tarihsel Gelişimi	5
2.1.2 İklimi.....	6
2.1.3 Topoğrafisi	7
2.1.4 Flora ve Faunası.....	7
2.1.5 Küçükçekmece Gölünü Besleyen Dereler	8
2.1.5.1 Nakkaşdere	8
2.1.5.2 Sazlıdere	8
2.1.5.3 Eşkinöz Deresi.....	9
2.1.6 Havzanın Önemi ve Günümüzdeki Durumu	10
2.1.6.1 Nüfus Artışı	11
2.1.6.2 Planlama ve Alt Yapı.....	12
2.1.6.3 Havzanın Koruma Alanı Olarak Tutulması	13
2.1.6.4 Trafik.....	14
2.1.6.5 Halkalı Doldurulmuş Çöplük Alanı.....	14
2.1.6.6 Sazlıdere Barajı	14
2.1.6.7 Küçükçekmece Gölü'nün Doldurulması	14
2.1.6.8 Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Laboratuvarı	14
2.1.6.9 Endüstri	15
2.2 Metaller	16
2.2.1 Demir	21
2.2.1.1 Demirin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	22
2.2.1.2 Bileşikleri	23
2.2.1.3 Reaksiyonları.....	24
2.2.1.4 Demirin Kullanım Alanları	24
2.2.1.5 Toksisitesi	25
2.2.2 Bakır	25
2.2.2.1 Bakırın Fiziksel Kimyasal Özellikleri	26
2.2.2.2 Bileşikleri	27
2.2.2.3 Reaksiyonları.....	27
2.2.2.4 Bakırın Kullanım Alanları.....	27
2.2.2.5 Toksisitesi	28

2.3	Adsorbsiyon	28
2.3.1	Adsorbsiyon Modelleri	32
2.3.1.1	BET Adsorbsiyon Modeli	33
2.3.1.2	Langmuir Adsorbsiyon Modeli	34
2.3.1.3	Freundlich Adsorbsiyon Modeli.....	35
2.3.2	Adsorbsiyon Kinetiği.....	35
2.3.3	Adsorbsiyon Termodinamiği.....	35
2.3.4	Adsorbsiyonu Etkileyen Faktörler	37
2.3.4.1	pH	37
2.3.4.2	Sıcaklık.....	37
2.3.4.3	Karıştırma.....	37
2.3.4.4	Adsorbentın Özellikleri.....	37
2.3.4.5	Adsorbatın Özellikleri.....	38
2.3.4.6	Temas Süresi	38
2.3.4.7	İyonik Sertlik ve Ortamdaki Diğer Maddeler	38
2.4	Organik Madde	38
2.4.1	Bor Hakkında Genel Bilgiler.....	39
2.4.2	Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	39
2.4.3	Borun Reaksiyonları	42
2.4.4	Borun Kullanıldığı Yerler	42
2.4.5	Bor Yağı.....	44
2.4.5.1	Kullanım Yeri.....	44
2.4.5.2	Bor Yağı Olarak Kullanılan Borik Asit	44
2.5.	Sediment.....	45
2.5.1	Sedimentin Fiziksel Özellikleri	46
2.5.2	Sediment Taşınımı	46
2.5.3	Sedimentte Fizikokimyasal Süreçler	47
2.5.3.1	Sorpsiyon.....	48
2.5.3.2	İyon Değişimi	49
2.5.4	Küçükçekmece Gölü Sedimenti	50
3.	SEDİMENT MATRİKSİNDE AĞIR METAL FRAKSİYONLARI.....	51
3.1	Sedimentteki Metal Formlarının Akuatik Sisteme Etkisi	55
3.2	Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi.....	61
4.	MATERYAL VE METOD	65
4.1	Numune Alma Noktasının Belirlenmesi.....	65
4.2	Doğal Ortamdan Sediment Numunesi Temini ve Muafazası.....	66
4.3	Adsorbsiyon ve Fraksiyon Çalışmalarının Ön Hazırlıkları.....	67
4.3.1	Adsorbsiyon Çalışmalarında Kullanılacak Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması ...	68
4.4	Reaktörlerin Kurulumu	68
4.5	Duru Fazda Ağır Metal ve Organik Madde Davranışının İncelenmesi.....	69
4.6	Fraksiyon Çalışmaları	71
4.6.1	Metod 1	71
4.6.2	Metod 2	72
4.6.3	Metod 3	73

5.	BULGULAR ve YORUMLAR.....	76
5.1	Ekstraksiyon Çalışmasında Kullanılacak Deneysel Metodların Kıyaslanması.....	76
5.2	Küçükçekmece Gölü Sedimentinde Metal Fraksiyonlarının Aylara Göre Değişimi..	78
5.3	Metal Yükünün Sedimentteki Fraksiyonlaşmaya Etkisi.....	80
5.3.1	5 ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi	81
5.3.2	10 ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi.....	83
5.3.3	20 ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi.....	85
5.4	Su Fazında Organik Madde ve Ağır Metal Davranışının İncelenmesi.....	87
5.4.1	5 ppm Metal Dozlanan Reaktörler.....	87
5.4.2	10 ppm Metal Dozlanan Reaktörler.....	92
5.4.3	20 ppm Metal Dozlanan Reaktörler.....	95
6.	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	100
	KAYNAKLAR.....	103
	ÖZGEÇMİŞ.....	109

SİMGE LİSTESİ

C_0	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu
M_s	Kullanılan adsorban kütlesi
V	Deney toplam hacmi
ΔG^0	Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi
ΔH^0	Entalpi değişimi
ΔS^0	Entropi değişimi
T	Mutlak sıcaklık
K_c	Denge sabiti
C_a	Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu
C_e	Çözeltide kalan madde konsantrasyonu
R	Gaz sabiti

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer - Emmett - Teller
DDI	Double Deiyonise
EPA	Environmental Protection Agency
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAE	Microvawe Assisted Extraction
MW	Microvawe
USPHS	United States Public Health Service
WHO	World Health Organization
AEP	Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü
BCR	Community Bureau of Reference

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Küçükçekmece Havzasının Yerleşimi ve Diğer Önemli Noktalar	5
Şekil 2.2 Küçükçekmece Havzasında Bulunan Yerleşim Yerleri	14
Şekil 2.3 Kayabaşı, Firuzköy ve Hadımköy Bölgesindeki Endüstrilerin Karakterizasyonu	16
Şekil 2.4 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları.....	19
Şekil 2.5 Fiziksel Adsorbsiyon	31
Şekil 2.6 Kimyasal Adsorbsiyon.....	32
Şekil 2.7 BET izoterm modeli.....	35
Şekil 2.8 Langmuir izoterm modeli.....	57
Şekil 3.1 Metallerin Sediment Matrisinde Bğlanma Formlarının dirençliliğinin Şematiksel Gösterimi.....	58
Şekil 3.2 Metallerin sedimentteki formlarının akuatik sisteme olan tehlikelerine göre Sıralanması	58
Şekil 3.3 Sedimentte metal adsorbsiyonu ve desorbsiyonunun akuatik sisteme etkisi	59
Şekil 4.1 Numune Alma Noktası	67
Şekil 4.2 Sediment Kepçesi	68
Şekil 4.3 Mikrodalgada, statik hazırlama tekniğine dayalı ağır metal parçalanması	69
Şekil 4.4 5 ppm Fe^{+2} İçin Reaktör Kurulumu Şematik Diagramı	70
Şekil 4.5 Kesikli Reaktörlerin Çalıştırılma Sistemi	71
Şekil 4.6 Fraksiyon Metodları Şematik Diagramı.....	76
Şekil 5.1 Temmuz ayı sediment numunesinde, t=0.günde, Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının belirlenmesinde kullanılan farklı metodların kıyası	77
Şekil 5.2 Eylül ayı sediment numunesinde, t=0.günde, Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının belirlenmesinde kullanılan farklı metodların kıyası	77
Şekil 5.3 Temmuz ayı sediment numunesinde, t=0.günde, Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının belirlenmesinde kullanılan farklı metodların kıyası	78
Şekil 5.4 Eylül ayı sediment numunesinde, t=0.günde, Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının belirlenmesinde kullanılan farklı metodların kıyası	78
Şekil 5.5 Küçükçekmece Gölü'nden alınan numunelerde, t=0.günde, Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının aylara göre değişimi	79
Şekil 5.6 Küçükçekmece Gölü'nden alınan numunelerde, t=0.günde, Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının aylara göre değişimi	80
Şekil 5.7 t=0. günde ve 5 ppm metal dozlanan reaktörlerde t=30.günde Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	81
Şekil 5.8 t=0. günde ve 5 ppm metal dozlanan reaktörlerde t=30.günde Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	82
Şekil 5.9 t=0. günde ve 10 ppm metal dozlanan reaktörlerde t=30.günde Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	83
Şekil 5.10 t=0. günde ve 10 ppm metal dozlanan reaktörlerde t=30.günde Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	84
Şekil 5.11 t=0. günde ve 20 ppm metal dozlanan reaktörlerde t=30.günde Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	85
Şekil 5.12 t=0. günde ve 20 ppm metal dozlanan reaktörlerde t=30.günde Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	86
Şekil 5.13 5 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi.....	87
Şekil 5.14 5 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi	88

Şekil 5.15	5 ppm Cu^{+2} dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi.....	89
Şekil 5.16	5 ppm Cu^{+2} dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi	90
Şekil 5.17	5 ppm $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi	91
Şekil 5.18	5 ppm $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi.....	91
Şekil 5.19	10 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi.....	92
Şekil 5.20	10 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi	92
Şekil 5.21	10 ppm Cu^{+2} dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi.....	93
Şekil 5.22	10 ppm Cu^{+2} dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi	94
Şekil 5.23	10 ppm $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi	94
Şekil 5.24	10 ppm $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi.....	95
Şekil 5.25	20 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi.....	96
Şekil 5.26	20 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi	96
Şekil 5.27	20 ppm Cu^{+2} dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi.....	97
Şekil 5.28	20 ppm Cu^{+2} dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi	97
Şekil 5.29	20 ppm $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi	98
Şekil 5.30	20 ppm $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi.....	99

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 1975 – 2006 Yıllarına Ait Meteoroloji Verileri.....	7
Çizelge 2.2 1935 – 1990 Yılları Arasında Küçükçekmece Bölgesindeki Nüfus Değişimi .	13
Çizelge 2.3 Küçükçekmece Havzasındaki Endüstri Tesislerinin Çeşitleri ve Prosesleri Sonucu Çıkan Metaller	17
Çizelge 2.4 Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterlerinde Yer Alan Metaller ve Limitleri	20
Çizelge 2.5 İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Metal Konsantrasyonları.....	21
Çizelge 2.6 Demirin Fiziksel Özellikleri	23
Çizelge 2.7 Demirin Kimyasal Özellikleri.....	24
Çizelge 2.8 Demirin Bileşikleri.....	24
Çizelge 2.9 Bakırın Fiziksel Özellikleri.....	27
Çizelge 2.10 Bakırın Kimyasal Özellikleri	27
Çizelge 2.11 Bakırın Bileşikleri	28
Çizelge 2.12 Borun Kimyasal Özellikleri.....	42
Çizelge 2.13 Borun Fiziksel Özellikleri	42
Çizelge 2.14 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	44
Çizelge 2.15 Bor Yağının Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	45
Çizelge 2.16 Sedimenti Oluşturan Yapının Dane Boyutuna Göre Sınıflandırılması	47
Çizelge 3.1 Tessier Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü	62
Çizelge 3.2 BCR Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü.....	63
Çizelge 3.3a Farklı Fraksiyon Metodlarının Kıyaslanması	64
Çizelge 3.3b Farklı Fraksiyon Metodlarının Kıyaslanması	65

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmam süresince bilgisi, eğitici kişiliği ve araştırmacı kimliği ile beni yönlendiren saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN'e herşeyden önce teşekkürlerimi sunarım.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü öğretim üyelerinden, Sayın, Prof. Dr. Bülent KESKİNER, Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL, Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK ve Arş. Gör. Mahir İNCE'ye ;

Birlikte çalıştığım, görüş ve bilgiler paylaştığım arkadaşım Sevgi KOCA'ya ve araştırma laboratuvarında bana yardımcı olan tüm arkadaşlarıma;

Çalışmam boyunca benden manevi desteğini esirgemeyen Serdar Deniz GEYHAN'a;

Özverileri ve sevgilerileriyle bugüne kadar hep yanımda olan sevgili annem Şükran YILDIZ, babam İbrahim YILDIZ ve yıllardır bir anne baba özverisi ile desteklerini benden esirgemeyen teyzem Fatma YILDIRIMKAYA ve eşi Onur YILDIRIMKAYA'ya teşekkürü borç bilirim.

INVESTIGATION ON Fe^{+2} and Cu^{+2} FRACTIONS IN SEDIMENT MATRIX IN THE KUCUKCEKMECE LAKE

ABSTRACT

In the recent years, heavy metals known as one of the most important pollution constituents have been accessing to natural systems by industrial wastewater discharges.

In the natural waters, there is a strong affinity between metals and organic matter. When the waste fluxes and sediment structure, which is can be transported by fluid flow and eventually deposited as a layer solid particles on the bed or bottom of a body of water, hydrophobic materials such as heavy metals could be attach fractions onto sediment surface in various fractions. It is known that, heavy metals could be found on various fractions onto sediments as water soluble, exchangeable, carbonates, organic bound, iron/manganese oxide bound and residual fractions, depending on characterization of aquatic system.

In this research, adsorption of Copper and Iron and chemical species of this metals in sediment, which is belong to connection point of Küçükçekmece Lake and Sazlıdere, has been investigated by using Bor oil as an organic matter source.

The results shows that Fe^{+2} is mostly present in weakly adsorbed fractions which is easy to remobilise. In contrast to Fe^{+2} , Cu^{+2} is associated with nonmobile fractions as residual and organic matter fractions, which means Cu^{+2} is less available to the aquatic fauna and have less chances of entering into the human food chain.

Keywords: Heavy metals, Fractionation, Sediments

1. GİRİŞ

Atıkların kıyısız bölgelerden deniz, göl, nehir vb. ortamlara verilmesi dünyada çok sık karşılaşılan kirlilik problemlerindendir. Bu durum kıyısız bölgelerde akuatik ortamın yüzey sedimentlerinde metal zenginleşmesine sebep olmaktadır (Förstner vd., 1983). Bu proses kapalı ve yarı kapalı alanlardaki yüzey sedimentlerinin ağır metal içeriklerini arttırmaktadır. Ağır metal birikiminde kaynaklar; i) Nehirler, yağmur suları ve rüzgar erozyonu yoluyla oluşan ve metal içeren formasyonlarla temsil edilen alanlardaki metallerin ayrışma ve aşınma sonunda, akuatik ortamın su ve dip sedimentlerinde birikmesiyle sonuçlanan “jeolojik ayrışma ve aşınma” süreci, ii) Ağır metal içeren madenlerin işletilmesi sonucu çıkan atıkların doğaya verilmesi ve akuatik ortamda birikmesi ile sonlanan “madencilik etkileri”, iii) Endüstrileşme; Ağır çelik endüstrisi, kimyasal ve petrokimyasal endüstrileşme sonunda üretilen katı ve sıvı ve bunların kanalizasyon şebekesi ile akuatik ortama taşınması, iv) İnsan kaynaklı katı ve sıvı haldeki çöp ve atıkların akuatik ortama deşarjından kaynaklanan ağır metal kirlenmesi, v) Yağışlar ve kanalizasyon tarafından akuatik ortama taşınan, taşıtların yaydıkları partikül haldeki ağır metalleri de içeren “atmosferik atıklar” olarak belirlenmiştir (Förstner vd., 1983).

Yüzey sedimentlerinin ağır metal içeriği partikülün tane boyu ile ilişkili olan kimyasal ve minerolojik kompozisyonunun bir fonksiyonudur. Çoğu ağır metal sedimentin ince taneli fraksiyonlarıyla birlikte bulunur; sedimentte yapılan ağır metal analizinde tane boyu etkisinin önemini vurgulamış ve ağır metallerin genellikle ince taneli sedimentlerde zenginleştiğini kabul etmişlerdir.

Akuatik ortamda ağır metal ile organik madde arasında güçlü bir ilgi bulunmaktadır. Su kolonunda ki çözünmüş veya partikül haldeki organik madde metaller için bir taşıyıcı görevi görür ve metaller yüzey sedimentlerine dahil edilirler. Bu organometalik kompleksler Irwing-William serisini takip eder: $Hg > Cu > Pb > Zn > Cd > Fe$. Öte yandan sudaki ağır metalin taşınmasında, organik madde tarafından adsorbsiyon da önemli bir procestir fakat etkileşimlerinin mekanizması tam olarak bilinmemektedir (Lin ve Chen, 1997).

Sucul ortamındaki organik madde karasal veya akuatik kökenlidir. Akuatik organik madde yerlidir ve akuatik flora ve faunadan türemiştir. Akuatik organik maddenin birincil sağlayıcıları; fitoplanktonlar, zooplanktonlar, bakteri, alg ve mikrofita popülasyonudur. Karasal organik madde sucul ortama dışarıdan çeşitli yollarla gelir. Karadan gelen organik

maddenin taşınmasında nehirler büyük rol oynar. Ayrıca havada taneli partikül halindeki organik madde de rüzgar sisteminin etkisiyle sucul ortama kolayca taşınır. Karasal organik madde sıg ortamda depolanır ve kayma, göçme, yığın akması ve türbidit akıntılarıyla basene doğru taşınabilir.

Metal kirliliği için alıcı ortam olan akuatik sediment, toplam metal konsantrasyonu ölçümü ile tamamen tanımlanamamaktadır. Kirletici türleri ve bunların biyokullanıma etkisi ekotoksisteyi anlayabilmek için kritiktir. Sedimentte bulunan metal türlerinin, metal biyokullanımını etkilediği bilinmektedir. Çünkü kullanım, metalin sedimentte hangi kimyasal formda bulunduğuyla bağlıdır.

Sediment matriksinin farklı fraksiyonlarına bağlı metal türlerini belirlemek için Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü uygulanmaktadır. Bu prosedür aşağıda belirtilen fraksiyonlardaki metal dağılımını gözlemleme imkanı verir (Sekhar vd., 2003).

- Sediment partiküllerinin üzerine zayıfça adsorbe olmuş metaller
- Karbonata bağlı metaller
- Fe ve Mn oksit/hidroksit'ine bağlı metaller
- Organik madde ile bileşik oluşturmuş metaller
- Kil mineralleri üzerine sıkıça adsorbe olmuş metaller

Bu çalışmada, Küçükçekmece Gölü sedimentinden alınan numunelerde ağır metal adsorbsiyonu ve fraksiyon çalışmaları yapılmıştır. "The Development of Environmental Management Model in Kucukcekmece Basin" isimli uluslar arası TÜBİTAK- GSRT (102Y011) projesi kapsamında yapılan, sediment yapıda ağır metal izlemeleri çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre incelenen tüm ağır metaller içerisinde bölge için en önemli ağır metallerin bakır, demir ve çinko olduğu belirlenmiştir.

Laboratuar koşullarında, belirli konsantrasyonlarda sentetik olarak hazırlanan Fe^{+2} ve Cu^{+2} metal çözeltileri, ile doğal ortamdan alınan sediment numunelerine dozlanmış ve 30 günlük periyotta, ağır metallerin sedimentte oluşturdukları kimyasal formlar incelenmiştir. Fraksiyon çalışmalarıyla birlikte su fazından sedimente adsorbsiyon, sedimentten su fazına desorbsiyon davranışları ve sabit konsantrasyonlarda sisteme dozlanan organik madde davranışı izlenmiştir.

Çalışmalar sonucunda, Cu^{+2} 'nin en fazla artık ve organik bağlı fraksiyonda, Fe^{+2} 'nin ise Fe/Mn oksitleri, Karbonata bağlı ve değişken fraksiyonda olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, Cu^{+2} , Küçükçekmece Gölü Sedimentinde organik ve artık fraksiyonlarda birikim göstererek kolayca biyokullanılabilir değildir. Ancak, sedimentte taşınımı gerçekleşerek, uygun koşulları bulduğunda fraksiyonlar arası hareketliliğe meyilli olduğundan, zayıf bağlarla bağlı formlara geçerek yada bağlı olduğu formdan çevresel etkilerle ayrılarak su fazına geçebilir. Fe^{+2} ise, Cu^{+2} 'nin aksine, sedimentte bağlı olduğu formlardan kolayca desorbe olarak su fazına salınmaktadır. Bu da, Fe^{+2} 'nin biyokullanılabilirliğinin ve dolayısıyla akuatik sisteme toksisitesinin, Cu^{+2} 'ye oranla daha fazla olduğunu göstermektedir.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde, fraksiyon çalışmasında kullanılan sediment numunelerinin alındığı ender rastlanan bir lagün gölü olan Küçükçekmece Gölü'yle ilgili bilgiler, önemli bir kirlilik kaynağı olan metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, sedimentte metallerin fraksiyonlaşmasında etkili olan adsorbsiyon mekanizması ve deneysel çalışmalarda organik madde kaynağı olarak kullanılan Bor yağı'nın özellikleri genel bilgi olarak verilmiştir.

2.1 Küçükçekmece Gölü ve Havzası

Küçükçekmece Havzası tarihi bir yerleşim alanı olması, dünyada ender rastlanan bir lagün gölünü sınırları içerisinde bulundurması ve canlılara kullanılabilir su kaynağı olması açısından çok önemlidir. Bu tez çalışmasında Küçükçekmece Havzasının seçilmesindeki en önemli nedense bu önemli sulak alanın evsel, endüstriyel ve ziraai faaliyetlerle giderek daha da kirli hale getirilmesidir.

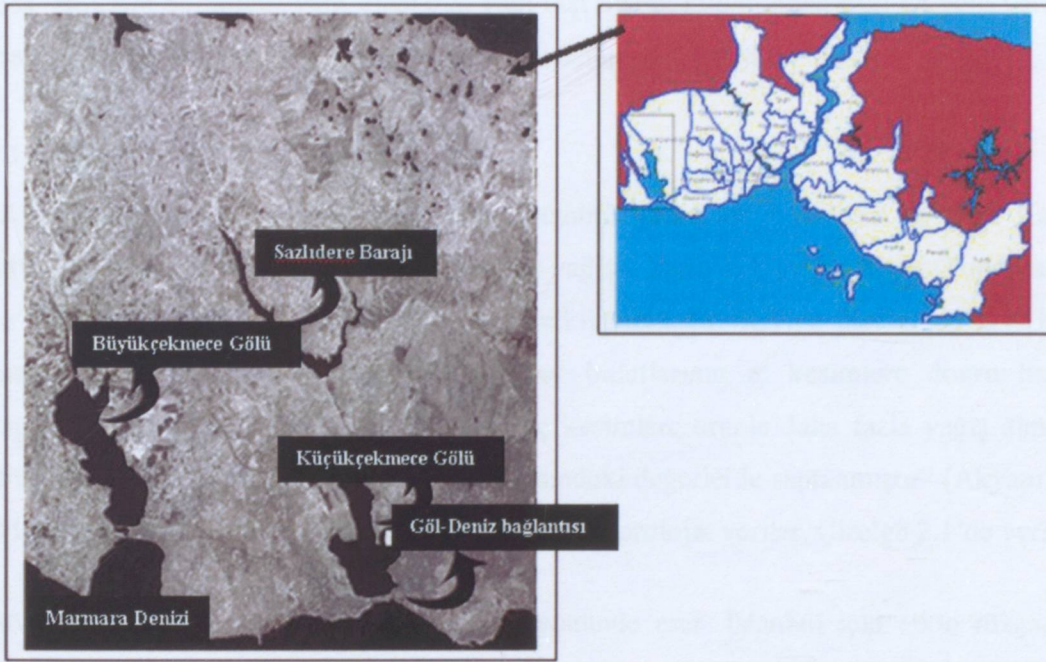
Bu bölümde Küçükçekmece bölgesi ve Havzası'nın son durumu hakkında genel bir açıklama yapılmış ve tez çalışması için önemli olan (iklim, flora fauna, nüfus artışı, endüstrileşme v.b.) bazı konular ele alınmıştır.

"Küçükçekmece Gölü kaşık şeklindeki topografisiyle (Şekil 2.1) İstanbul'un Avrupa yakasında bulunan bir lagündür. Gölün kuzeyinde Sazlıdere drenaj bölgesi, güney kısmında Florya-Avcılar sahil hattı, doğusunda İkitelli-Halkalı-Sefaköy, batısında Hoşdere-Eşikinoz-Firuzköy yer almaktadır" (Üstün ve Pantis, 2005).

"Türkiye'de bulunduğu yer ve sağladığı sosyal ve ekonomik faydalarla, en önemli göllerden bir tanesi Küçükçekmece Gölü'dür. İstanbul'un 20 km batısında yer alan, Sazlıdere Barajı havzası ile birlikte 340 km²'lik su toplama havzasına sahip olan Küçükçekmece Gölü, doğal bir lagün sistemi olarak ayrı bir öneme sahiptir" (Ağcıoğlu, 2004).

"Küçükçekmece Gölü, son jeolojik dönemdeki buzullaşmanın erimesiyle su seviyesinin yükselmesi sonucu Çanakkale Boğazı'nın yarılarak Marmara Çukurunun dolması ve bu deniz istilasıyla eski vadi ağızlarının boğularak "ria"ların ortaya çıkmasıyla önce koy zamanla da kıyı kordonuyla kaplanarak lagün haline gelmiştir. Gölün ağız kesimi kıyı kordonu ile kapalı olmasına rağmen, gölün denizle ilişkisi 1.5 metre derinliği olan bir geçitle sağlanmaktadır. Bu nedenle gölün suyu yarı tuzludur" (Akyapı, 2005).

“Küçükçekmece Gölü daha önceleri bir su alma havzası iken günümüzde bir su toplama havzası olarak kullanılmaktadır. Özellikle son 20-25 yıldır çevresindeki alanlarda yerleşimin hızla artması, eski Halkalı çöplüğünün sızıntı sularından kaynaklanan tehlike, derelerin cıızlaşması ve bunun sonucunda denizle ilişkisinin azalması, ayrıca endüstri faaliyetlerinin giderek artması gibi nedenlerle gölü su ihtiyacı için kullanan canlıların yaşam koşulları büyük ölçüde zarara uğramıştır ve bu zarar gün geçtikçe büyümektedir” (Akyapı, 2005).



Şekil 2.1 Küçükçekmece Havzasının Yerleşimi ve Diğer Önemli Noktalar

2.1.1 Bölgenin Tarihsel Gelişimi

“Osmanlı dönemine kadar adı “Rhagion” olarak geçen Küçükçekmece, bölgenin Osmanlı İmparatorluğu’na geçmesiyle değişerek “Çekme-i Sagir” daha sonra da “Çekme-i Küçük” olarak değişir. Küçükçekmece adının kaynağı oldukça tartışmalı olsa da genel olarak kenarlarında kurulduğu gölle ilgili olduğu kabul edilir. “Çekmece” olarak anılan iki gölün boyutlarıyla adları uygunluk göstermez. Büyükçekmece Gölü’nden daha büyük olduğu halde tam tersi bir ad tartışmasının genel kabul gören açıklaması, gölün deniz bağlantısını sağlayan geçit üzerindeki köprünün küçüklüğüdür. Osmanlı Döneminde yazılmış bir çok batılı kaynakta bu köprü, “Küçük Köprü” anlamında “Ponte Piccolo” adıyla geçer. İki göle de verilmiş olan Çekmece adının, balık tutmak için denize açılan geçitlerde kurulan ve yukarı çekilerek açılan kavisli setlerden geldiği kabul edilir” (Akyapı, 2005).

“15.yy’da bir Rum köyü olan Küçükçekmece ilçesi konumu nedeniyle Trakya ile bağlantının

sağlandığı yol üzerinde bulunmaktaydı. Bu özelliği bölgenin önemini arttırmıştır. Çevresi tarıma elverişli alanlar ve ormanlarla kaplı bu eski Rum köyüne Türklerin de yerleştirilmesiyle, 12.yy'da Çekmece-i Sagir daha sonra da Küçükçekmece olarak anılan bu köy gelişerek kasaba haline gelmiştir" (Akyapı, 2005).

"Bu gelişme yerleşimin göl kıyısına doğru inmesi biçiminde gerçekleşmiş, yüksekte kalan eski yapıların kalıntıları yeni binalarda yapı taşı olarak kullanılmış; eski ve yeni yerleşimler arasındaki yamaç, zaman içinde mezarlığa dönüşmüştür" (Akyapı, 2005).

2.1.2 İklimi

"Küçükçekmece Havzası'nın bulunduğu İstanbul genelinde Marmara ve Batı Karadeniz iklimi etkindir. Bu iklimde yazlar sıcak ve az yağışlı, kışlar ılık ve yağışlıdır. Topoğrafik yapı ve bölgede bulunan göl ve barajlar iklimi etkilemektedir. Kıyıya paralel ve kıyı boyunca uzanan dağlar Karadeniz'den gelen yağmur bulutlarının iç kesimlere doğru hareketini engellemektedir. Bu yüzden kıyı kesimler iç kesimlere oranla daha fazla yağış almaktadır. Bölgedeki yıllık yağış 55 mm ile 65 mm arasındaki değerlerde saptanmıştır" (Akyapı, 2005). Bölgeye ait, uzun yıllar içerisinde gerçekleşen meteorolojik veriler, Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Bölgedeki etkin rüzgar kuzey, kuzeydoğu yönünde eser. İstanbul için etkin rüzgar kuzey olmakla birlikte yıl içinde hava koşullarına ve mevsimlere bağlı olarak rüzgar yönü değişir. Hakim rüzgar gölden denize, denizden göle akış yönünü etkilemektedir.

Çizelge 2.1 1975-2006 Yıllarına Ait Meteoroloji Verileri [21]

METEOROLOJİK VERİ	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
Uzun Yıllar İçinde Gerçekleşen Ortalama Değerler (1975-2006)												
Ortalama sıcaklık, °C	6.1	5.9	7.7	12.1	16.7	21.5	23.8	23.5	20.0	15.6	11.2	8.0
Ort. en yüksek sıcaklık, °C	9.0	9.2	11.6	16.6	21.3	26.2	28.5	28.3	24.9	19.9	14.8	10.7
Ort. en düşük sıcaklık, °C	3.6	3.2	4.6	8.3	12.4	16.8	19.4	19.5	16.0	12.3	8.3	5.4
Ort. güneşlenme süresi	2.3	3.1	4.6	6.0	8.0	9.8	10.5	9.4	7.9	5.2	3.3	2.2
Toplam yağış miktarı, mm	83.5	62.0	63.4	48.5	36.2	27.3	26.3	30.2	36.1	80.7	88.0	105.1
Ort. yağışlı gün sayısı	17.3	14.9	13.0	11.3	7.6	6.4	3.9	5.6	7.0	11.3	13.7	16.9
Uzun Yıllar İçinde Gerçekleşen En Yüksek ve En Düşük Değerler (1975-2007)												
En Yüksek Sıcaklık, °C	18.3	24.0	26.2	32.9	33.0	40.2	39.7	38.8	33.6	34.2	27.2	21.2
En düşük sıcaklık, °C	-7.9	-8.0	-6.9	0.6	3.6	9.0	13.5	12.2	9.2	3.2	-1.0	-3.4
En çok yağış	30.10.1978	81.3 kg/m ²	En hızlı rüzgar		09.01.1975	98.6 km/s	En yüksek kar		09.03.1987	44.0 cm		

2.1.3 Topografisi

“Küçükçekmece Gölü’nün en derin noktası yaklaşık 21 m.’dir. Deniz seviyesinde gölün yüzey alanı yaklaşık 17 km² ve su hacmi 145 milyon m³’tür. Küçükçekmece Lagünü’nü kuzeyden 3 dere ile beslenir. Bunlar Sazlıdere (84 km²), Ispartakule deresi (yada Eşkinoz deresi/ Dereköy deresi/ Firuzköy deresi) (157 km²), ve Menekşe deresi (43 km²) olarak adlandırılır. Güneyden Marmara Denizi ile bağlantılıdır. Toplam drenaj alanı gölün 340 km²’sine sahiptir. Doğal bir kanal, göl ile Marmara Denizi arasındaki bağlantıyı sağlar. Bu kanal yaklaşık 1.5 km uzunluğundadır ve gölün güneydoğu köşesindedir” (Üstün ve Pantis, 2005).

“Bölgede denizden göle ve gölden denize su akışı olmasından dolayı gölün hacminde değişimler olabilir. Ama bazen güney rüzgarları Marmara Denizinin suyunu Bandırma’dan İstanbul’a taşır. Bunun bir sonucu olarak deniz suyu seviyesi göl su seviyesinden yüksek hale gelir ve deniz suyu göle dökülür. Bundan dolayı Küçükçekmece Gölü’nün tuzluluğu artar” (Üstün ve Pantis, 2005).

2.1.4 Fauna ve Florası

“Tarihsel arşivlere göre geçmişte Küçükçekmece balık türleri açısından zengindi. Örneğin 1959’da 15000 kg balık yakalandığı kaydedilmiştir. Ekonomik olarak en önemli balık türleri *Esox lucius*, *Scardinius sp.*, *Mugil sp.*, *Angilla sp.*, takım Pleuronectiformes ve *Dicentrarchus sp.*’dir. Ancak günümüzde balıkçıların verdiği bilgilere göre sadece *Cyprinus sp.*, *Esox lucius* ve takım: Siluriformes görülürken Küçükçekmece Gölü’ndeki balık türleri ve sayıları azalmaktadır” (Üstün ve Pantis, 2005).

Buna ilaveten 1998’de yapılmış bir araştırmaya göre bütün endemik türler aşağıdaki gibi klasifiye edilmiştir:

“*Veronica turrilliana*, *V.ovalifolium*, *Verbascum bugulifolium*, *Linum tauricum ssp.*, *Linum hirsutum ssp.*, *Gypsophila glomerata*, *Erysimum degenianum*, *Allium moschatum*, *Hutchinsea petraea*, *Heptaptera triquarenta*, *Onosma proponticum*, *Galanthus nivalis ssp.*, *Crocus biflorus ssp.*, *Cirsium polycephalum*, *Centaurea thracica*, *Ater linosyrum*, *Cephalaria nova sp.*, *Rhaza orientalis*” (Üstün ve Pantis, 2005).

2.1.5 Küçükçekmece Gölünü Besleyen Dereler

Eşkinöz deresi, Sazlıdere ve Nakkaşdere Küçükçekmece gölü'ne dökülen aynı zamanda da evsel ve endüstriyel kirlilik taşıyan akarsulardır. Bu başlık altında bu derelere ait genel bilgilere yer verilmiştir.

2.1.5.1 Nakkaşdere

“Küçükçekmece Gölü Havzasının kuzey doğusundan doğan Hasanoğlu ve Hamam Derelerinin Halkalı yakınlarında birleşmesiyle oluşan; halk arasında Tilki Deresi olarak da bilinen Nakkaşdere, İstasyon Mahallesi civarından Küçükçekmece Gölü'ne dökülmektedir. Nakkaşdere, Ziya Gökalp Mahallesi, Atakent Mahallesi, Yarımburgaz Mahallesi ve İstasyon Mahallesi gibi yerleşim yerlerinden geçmektedir. Bu bölgelerdeki evsel atıksuların bir kısmı dereye deşarj edilmektedir. Bu kirlilik nakkaşdere ile Küçükçekmece Gölü'ne taşınmaktadır” (Gökagaçlı, 2007).

2.1.5.2 Sazlıdere

“40 kilometre uzunluğuna sahip Sazlıdere bölgenin en uzun akarsuyudur. Sazlıdere Dursun Köyün kuzeyindeki küçük kollarla beslenerek güney doğu yönüne akar ve Küçükçekmece Gölü'ne dökülür. Sazlıdere, Sazlıdere Barajı yapılmadan önce Küçükçekmece Gölü'ne tatlısu taşıyan en önemli kaynak iken günümüzde kirlilik taşıyan bir kirletici kaynak olmuştur. Küçükçekmece Gölü içme suyu kalitesini yitirdikten sonra Sazlıdere, İstanbul'un ileride içme suyu ihtiyacını karşılamak üzere baraj haline getirilmiştir. Sazlıdere baraj gölünün kullanılabilir su kapasitesi 23 Mayıs 2005 tarihi itibari ile 65,958 milyon m³ tür. Sazlıdere baraj gölünün suları İkitelli Arıtma Tesisinde arıtıldıktan sonra kullanılmaktadır. İkitelli İçme Suyu Arıtma Tesis'i'nin kapasitesi günlük 800,000 m³ tür. Fakat ihtiyaca göre günlük ortalama 350,000 m³ kapasite ile çalışmaktadır. Bunun 150,000 m³ lük kısmı Sazlıdere baraj gölünden temin edilmektedir. Sazlıdere Barajı'nın yapılmasıyla Küçükçekmece Gölü en önemli tatlısu kaynağından yoksun bırakılmıştır. Bunun yanı sıra barajdaki suyun kısmen sızması ve Balıklıdere gibi küçük derelerin Sazlıdere Barajı ile Küçükçekmece Gölü arasında kalan bölgeyi beslemesiyle Sazlıdere'den Küçükçekmece Gölü'ne su akışı olduğu görülmektedir. Hızlı nüfus artışı kontrolsüz ve çarpık yapılaşma, denetimsiz sanayileşme ve alt yapı sisteminin yetersizliğinin sonucu olarak Sazlıdere'nin Küçükçekmece Gölü'ne taşıdığı sular atıksu kalitesindedir. Tahtakale, Şahintepe ve Kartaltepe mahallelerinden gelen evsel atıksular Sazlıdere'ye ulaşmaktadır. Tahtakale mahallesinde son nüfus sayımına göre 14.000, muhtarlığa kayıtlı 12.000, tahminen 25.000-30.000 kişi yaşamaktadır. Mahallede İmar planı

bulunmamaktadır. Mahallede halkın kendi imkanları ile döşediği kanalizasyon sistemi kullanılmaktadır. Şahintepe Mahallesi'nde nüfusa kayıtlı 30.000, tahminen 50.000 kişi yaşamaktadır. Mahalle 2001 yılında Kayabaşı Mahallesi'nden ayrılmıştır. Mahallede halkın kendi imkanları ile döşediği kanalizasyon sistemi kullanılmaktadır. Evsel atıksular Sazlıdere'ye dökülmekte ve dere ile Küçükçekmece Gölü'ne ulaşmaktadır. Yaklaşık 150-200 hane hayvancılık yapmaktadır. Kayabaşı Mahallesi, Küçükçekmece Gölü Havzası'nda kurulmuş en eski yerleşimlerden biridir. Mahallede yaklaşık 7000 kişi yaşamaktadır. Mahallede imar planı bulunmamaktadır. Mahallede İSKİ'nin belli zamanlarda boşalttığı foseptik sistemi kullanılmaktadır. Halkın yaklaşık %80'i tarım ve hayvancılıkla uğraşmakta, %10'u ise esnaftır. Ayrıca mahallenin doğu kısmında, 1 km. yakınında sayıları 120'e yakın olan sanayi tesisleri bulunmaktadır. Köyün yakınından geçen ve Sazlıdere'ye bağlanan Balıklı Dere sanayi tesislerinden dolayı renkli akmaktadır.

Kayabaşı Bölgesinde bulunan bazı sanayi tesisleri Sazlıdere'nin kolu olan Balıklıdere'ye endüstriyel atıksularını deşarj etmektedir. Özellikle arıtma tesisi bulunmayan kot yıkama fabrikalarının yaptığı izinsiz deşarj ile Balıklıdere atıksu kanalı haline gelmiştir. İlçe belediyesi bu tesisler ile mücadele etmektedir. Bu amaçla 2005 yılı içerisinde birkaç kot yıkama tesisi kapatılmış hatta binaları yıkılmıştır. Ancak kaçak olarak çalışmaların devam ettiği gözlenmiştir" (Gökağaçlı, 2007).

2.1.5.3 Eşkinöz Deresi

"Yassıören Köyü'nden doğan ve 35 kilometre uzunluğunda olan Eşkinöz Deresi Hadımköy, Ömerli Köyü, Delikli Kaya Köyü, Hoşdere ve Bahçeşehir'den geçerek Firuzköy Mahallesi'nden Küçükçekmece Gölü'ne dökülmektedir. Esenyurt ilçesinin İncirtepe ve Yenikent mevkiilerinden doğan küçük dereler Eşkinöz Deresini beslemektedir. Eşkinöz Deresi'nin çevresindeki yerleşim yerlerinden gelen evsel atıksuların büyük çoğunluğu Eşkinöz Deresi'ne verilmektedir. Eşkinöz Deresi'nin Esenyurt'tan doğan kolları Yeşil Kent Mahallesi'nde açık kanalizasyon kanalı olarak kullanılmaktadır. Bu dereler sivrisinek problemi yarattıkları için Bahçeşehir Belediyesi sınırları içinde toplanıp Eşkinöz Deresi'ne verilmektedir. Ayrıca Hadımköy'den başlayan sanayi tesisleri Hoşdere ve Esenyurt'a kadar devam etmektedir. Bu bölgelerde bulunan sanayi tesisleri atıksularını Eşkinöz Deresi'ne vermektedir" (Gökağaçlı, 2007).

2.1.6 Havzanın Önemi ve Günümüzdeki Durumu

“Dünya’da mevcut su miktarı yaklaşık 1.400 milyon m³’tür. Bu suyun büyük bir kısmı olan % 97,5’ i okyanus ve denizlerde bulunan tuzlu sudur. Geriye kalan % 2,5 oranındaki tatlı suyun tamamına yakını Antartika ve Grönland gibi kutup bölgelerinde buz örtüsü halinde ve yer altı sularında depolanmıştır. Ulaşılması en kolay tatlı su kaynakları göller, nehirler yani yüzeydeki sulardır. Bu kaynaklar toplam depolanmış tatlı suyun yalnızca % 0,26’sıdır. Başka bir deyişle dünyadaki yenilenebilir nitelikte ve sürdürülebilir bir şekilde fiilen kullanıma sunulabilir özelliğe sahip sular dünya toplam su miktarının % 0,007’si kadardır. Bu miktar yaklaşık 100.000 km³’tür” (Akyapı, 2005).

Birleşmiş Milletler Çevre Örgütü tarafından açıklanan Çevre Durum Raporunda dünyadaki tatlı su kaynaklarının yarısına yakınının kirlendiği belirtilmektedir. Yine Birleşmiş Milletler şemsiyesi altında yapılan çalışmalar, su kaynaklarına her gün 2 milyon ton endüstriyel atık karıştığını ve gelişmekte olan ülkelerde 1 milyar kişinin temiz sudan yoksun olduğunu ortaya koymaktadır” (Akyapı, 2005).

Bu bilgilerin ışığı altında dünyada su ve su havzalarına ihtiyaç gün be gün artarken aynı zamanda bu alanlar yoğun şekilde kirletilmektedir. Ülkemiz su kaynakları bakımından zengindir fakat tıpkı diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de su kaynakları nüfusun, tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin hızla artması nedeniyle hem içme suyu özelliğini kaybetmekte hem de fauna ve florası zarar görmektedir. Günümüzde Türkiye’nin ve Dünya’nın nadir lagün göllerinden biri olan Küçükçekmece Gölü’de aynı etkilere yıllardır maruz kalmıştır ve halen maruz kalmaya devam etmektedir.

Küçükçekmece Gölü’nü ve Havzası’nı bu kadar önemli yapan özellikleri şunlardır (Akyapı, 2005) :

- İçme ve kullanma suyu temin edilebilecek olan yüzeysel su kaynağıdır.
- Önemli sayıda su kuşu için barınaktır.
- Küresel olarak tehdit altındaki türleri barındıran bir bölgedir. (Bern sözleşmesi)
- Endemik tür bakımından zengin bir alandır. (1998 yılına göre 18 çeşit)
- Ekonomik açıdan önemli balık türlerini barındıran bir bölgedir.
- Dünyada denizle bağlantısı olan nadir lagün göllerinden biridir.

İstanbul Metropolitan Alan Alt Bölge Nazım Planı’nda(1/50000), Küçükçekmece Gölü ve çevresinin, Doğal Sit Alanı olarak korunması ve kentsel rekreasyon amacıyla kullanımı

öngörülmektedir. Ama, Göl ve çevresi incelendiğinde açıkça görülmektedir ki, bölgenin korunması ve söz konusu amaç doğrultusunda kullanımı gerçekleşmediği gibi alan, ciddi bir kirlilik problemi ile de karşı karşıyadır (Ağcıoğlu, 2004).

Küçükçekmece Gölü ve çevresinin kirliliğindeki başlıca nedenler [Ağcıoğlu, 2004, Üstün ve Pantis, 2005) :

- Hızlı nüfus artışı
- Planlama ve alt yapı eksikliği,
- Bölgenin 1984-1997 yılları arasında havza koruma alanı dışında tutulması,
- Kara yolu trafiği,
- 1995 yılında kapatılan Halkalı çöplüğü sızıntı sularının, geçmişte yeraltı suları ile göle ulaşma olasılığı olduğundan halen çöplük kapatılmasına rağmen havza üzerindeki olumsuz etkileri,
- Gölü besleyen en önemli su kaynaklarından biri olan Sazlıdere üzerine Sazlıdere barajının yapılmasıyla göl-dere bağlantısının kesilmesi, ayrıca Sazlıdere barajının da giderek kirleniyor olması,
- Göl kıyısında, kirlenme nedeniyle oluşan sazlıklardan dolayı göl hacminin azalması,
- Göl kıyısında kıyı genişletmek, park yapmak veya başka amaçlar için gölün doldurulması,
- Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Laboratuvarları sıvı atıklarının 1997 yılının sonuna kadar göle boşaltılması,
- Bölgedeki evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmadan göle akması gibi nedenlerden dolayı ciddi bir kirlilik problemi ile karşı karşıya olmasıdır.

2.1.6.1 Nüfus Artışı

“Türkiye Cumhuriyeti’nin ilanından bu yana Küçükçekmece bölgesine göçlerin 3 ana dönemde gerçekleştiği göze çarpar. İlk göçler Cumhuriyetin kuruluşu sırasında olmuştur. Bu zaman diliminde Avrupa’da yaşayan Türkler özellikle Selanik’tekiler Küçükçekmece Bölgesi’nde yaşayan Yunanlılarla yer değiştirmişlerdir. Bu yıllarda bölgede köyler bulunmaktaydı ve burada yaşayan insanlar geçimlerini tarım ve hayvancılıkla sağlamaktaydı.

İkinci göç dönemi 1950’lerden 1960’lara kadar olan zaman diliminde olmuştur. Bu periyotta gölün batı kısmında bazı yerleşim yerleri (Cumhuriyet Mahallesi, Yeni Mahalle, Kanarya Mahallesi, İstasyon Mahallesi ve Altınşehir Mahallesi) kurulmuştur.

En etkili göçler 1970’lerde başlayan ve halen devam eden üçüncü dönemde görülür. Bu periyotta Anadolu’dan özellikle Güneydoğu Anadolu’dan insanlar Küçükçekmece Bölgesi’ne gelmiştir. Çevresel ve sosyal problemlerin kaynağı kontrolsüz nüfus artışı bu dönemde ortaya çıkmıştır. Bölgenin büyük bir kısmının imar izni bulunmamaktadır ve illegal bina inşaatları bu kısımlarda görülmektedir” (Üstün ve Pantis, 2005). İlk göçlerden bu yana yaşanan nüfus değişimleri, özellikle Havza korumadan çıkarıldığı dönemlerden günümüze kadar en hızlı artışları olmakla birlikte, bu değişimler Çizelge 2.2’de açıkça görülmektedir. 2007 yılında açıklanan genel nüfus sayımına göre ilçe nüfusu 785.392 olarak açıklanmaktadır [17].

Çizelge 2.2 1935’ten 1990 yılına değin Küçükçekmece Bölgesindeki Nüfus Değişimi (Üstün ve Pantis, 2005)

Zaman	1935	1941	1970	1980	1990
Nüfus (yerleşimciler)	707	780	43.385	81.503	112.264

2.1.6.2 Planlama ve Alt Yapı

“Belediye imar izni olmayan bölgelere alt yapı hizmeti sağlamak zorunda değildir. Türkiye Ceza Kanununa göre illegal bina inşaatlarına hizmet suçtur. Bölgede yaşayan halk alt yapılarını kendileri inşaa etmiştir. Bazı insanlar kendi imkanlarıyla kanalizasyon sistemi yapmışlardır ve bu sistem en yakındaki yüzey suyuna deşarj edilmektedir. Diğer insanlar ise evsel atıklarını kendi yapmış oldukları foseptik tanklarına boşaltmaktadır. Foseptiklerin geçirimsizliği hakkında herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bu bölgelerde yeraltı sularının kalitesi, foseptiklerdeki atık suların sızmasından kaynaklanan olası kirlilik nedeniyle incelenmelidir”(Üstün ve Pantis, 2005).

“Bölgedeki planlama, yerleşimin başlaması hatta gelişmesinden sonra yapılmıştır. Bunun bir sonucu olarak plandaki bölgenin kullanım formlarıyla şu anda bölgedeki yerleşim formunda farklar mevcuttur. Bu koşullar altında bölgedeki planlarda sokak yada yeşil alan olarak gözüken bölgeler yerleşim yada endüstri olarak kullanılmaktadır” (Üstün ve Pantis, 2005).

“Eşkinöz Deresi’ni besleyen iki küçük dere Yeşilkent Mahallesi’nden geçmektedir. Bu dereler yetersiz alt yapı nedeniyle atık su kanalları olarak kullanılmaktadır ve bunlar Bahçeşehir Belediyesi’nden geçerek Eşkinöz deresine boşalmaktadırlar. Havzanın bu parçasında İSKİ Küçükçekmece Bölgesinde yaşayan insanlara bir ağ sistemiyle musluk suyu sağlamaktadır fakat atık su arıtılmamaktadır. Bugün, büyük miktarda evsel atık Küçükçekmece Gölü’ ne

yetersiz alt yapı nedeniyle direkt veya dereler vasıtasıyla deşarj edilmektedir” (Üstün ve Pantis, 2005).

2.1.6.3 Havzanın Koruma Alanı Olarak Tutulması

“Küçükçekmece Gölü Havzası 1984’den 1997’ye kadar koruma alanından çıkarılmıştır. Bu zaman diliminde Küçükçekmece Bölge’sinde kontrolsüz kentleşme ve endüstrileşme sonucu bina ve endüstri tesisi sayısı daha da büyük bir hızla artmıştır” (Üstün ve Pantis, 2005). 2006 yılında Büyükşehir Belediyesi tarafından hazırlanan ve onaylanan 1/100.000 ölçekli planda Küçükçekmece Havzası koruma alanından tekrar çıkarılmıştır. Bu nedenle bölgede 1984-1997 yılları arasında olduğu gibi kirlilik kaynaklarının diğer dönemlere oranla daha fazla arttığı ve kontrol edilemediği düşünülmektedir.



Şekil 2.2 Küçükçekmece Havzasında Bulunan Yerleşim Yerleri

2.1.6.4 Trafik

“Küçükçekmece’nin sahil zonundan geçen D-100 karayolu sadece lokal ve yerel trafik için kullanılmamaktadır. Bunun yanı sıra özellikle Trakya bölgesinden gelen şehirlerarası trafik de bölge sınırları içerisinde kalmaktadır. Şehirler arası trafik, Küçükçekmece Gölü ve deniz arasındaki yeşil alanı ve gölün kendisini olumsuz şekilde etkilemektedir. Yeşil alan bu karayoluyla iki parçaya bölünmüştür ve doğal yapı bozulmuştur. Ayrıca Küçükçekmece Gölü trafikten kaynaklanan ve hava kirliliğine sebep olan kurşun gibi zararlı metallerin de etkisi altında kalmaktadır.” (Üstün ve Pantis, 2005).

2.1.6.5 Halkalı Doldurulmuş Çöplük Alanı

“Küçükçekmece Havzası’nda Halkalı adı verilen ve 1995’te kapatılmış bir doldurulmuş çöplük alanı bulunmaktadır. Bu çöplük alanı son 10 yıldır açık olmamasına rağmen, çöplük alanından gelen sızıntının göle ve havzaya olumsuz etkileri halen devam etmektedir” (Üstün ve Pantis, 2005).

2.1.6.6 Sazlıdere Barajı

“Küçükçekmece Gölü Sazlıdere, Eşkinöz ve Nakkaştepe adı verilen 3 dere ile beslenmektedir. Küçükçekmece Gölü’nün Sazlıdere ile bağlantısı Sazlıdere Barajı’nın inşası ile kesilmiştir ve göl en önemli tatlı su kaynaklarının birinden mahrum kalmıştır. Bu durumun ve Sazlıdereye deşarj edilen endüstriyel atıkların sonucu olarak Küçükçekmece Gölü’nün tuzluluk oranı gün be gün artmaktadır. Ayrıca, Sazlıdere Barajının su kalitesi, ki acil bir durumda temiz su ihtiyacı için tutulmaktadır, havzadaki çevre kirleticilerinin etkisi altındadır” (Üstün ve Pantis, 2005).

2.1.6.7 Küçükçekmece Gölü’nün Doldurulması

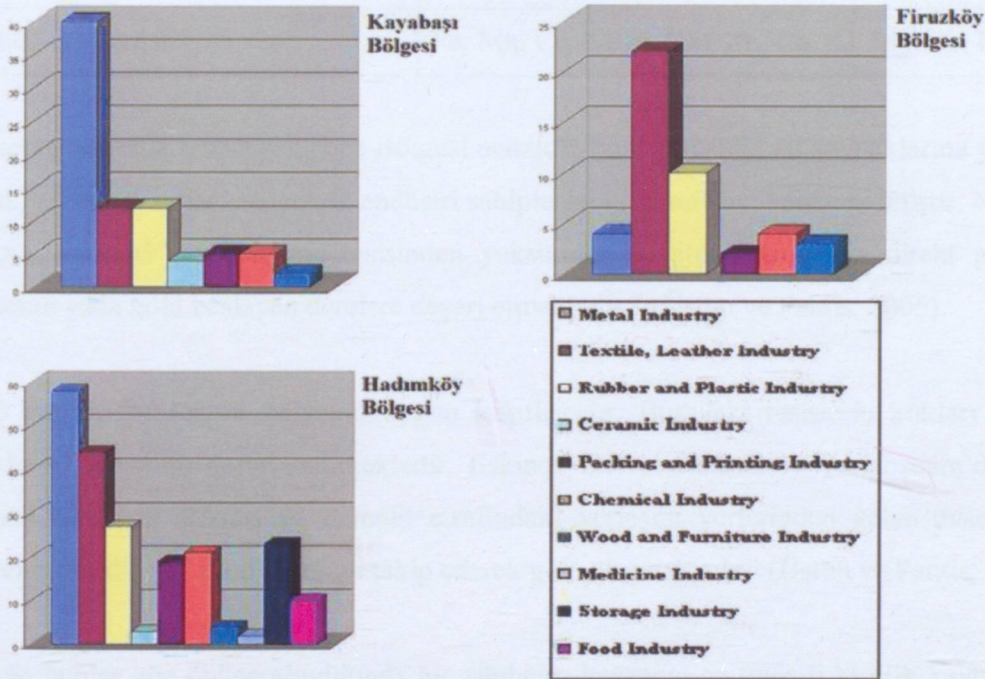
“Kıyıyı uzatmak, park inşa etmek yada herhangi başka bir amaçla gölün doldurulması nedeniyle Küçükçekmece Gölü giderek küçülmektedir. Bu gibi durumlar gölün doğal yapısını bozmakta ve çevresel problemleri arttırmaktadır” (Üstün ve Pantis, 2005).

2.1.6.8 Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Laboratuvarı

“Küçükçekmece Gölü’nün kirliliğinin diğer bir önemli nedeni de havzaya Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Laboratuvarı’ndan gelen sıvı atıkların aralıklarla deşarjıdır ki, bu deşarj 1997’de kontrol altına alınmıştır” (Üstün ve Pantis, 2005).

2.1.6.9 Endüstri

“Endüstrileşme göçlerin üçüncü periyodunda başlamıştır. Bu periyodun başında endüstri sayısı çok az olmakla beraber ilerleyen zamanlarda yüzey sulara yakın alanlarda hızla artmış ve Kayabaşı, Hadımköy, Firuzköy ve Hoşdere gibi alanlar endüstri zonu haline gelmiştir. Özellikle Firuzköy göle yakınlığından dolayı önemlidir” (Üstün ve Pantis, 2005). Eğer Şekil 2.3 incelenecek olursa Kayabaşı, Firuzköy’de en çok metal, tekstil ve plastik endüstrileri olduğu görülmektedir. “Kayabaşı bölgesindeki endüstrilerin atıkları genellikle Balıklıdereye deşarj edilmektedir. Buna ilaveten izinsiz çalışan kot yıkama fabrikaları dereyi atık sularıyla kirlletmektedir. Bu kirlilik yükü derelerle göle ulaşmaktadır. ” (Üstün ve Pantis, 2005). Hadımköy’de ise endüstri çeşitliliği daha fazladır. Metal, tekstil ve plastik sanayilerinin yanı sıra kâğıt, paketlenme ve kimya sanayide oldukça fazla sayıdadır.



Şekil 2.3 Kayabaşı, Firuzköy ve Hadımköy Bölgesindeki Endüstrilerin Karakterizasyonu (Üstün ve Pantis, 2005).

Metal sanayisinden Fe, Mn, Cr, Ni, Si, Mo, Zn, Cu, Al, Mg, Pb, B, Cd, Hg; tekstil sanayisinden Fe, Al, Cr, Zn; plastik sanayisinden ise Pb, Cd, Al, Zn, Fe bu yollarla göle gelmektedir. Sanayilerden çıkan metallerin listesi Çizelge 2.3’te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Küçükçekmece Havzasındaki Endüstri Tesislerinin Çeşitleri ve Prosesleri Sonucu Çıkan Metaller

Endüstri Tesisleri	Prosesler Sonucu Çıkan Metaller
Petrol, kauçuk ve plastik ürünleri imalatı	Pb, Cd, Al, Zn, Fe
Taş-toprağa dayalı ürünler imalatı	Al, Mg, Pb, Zn, Au, Cu, Cd, Si, U, Ti, Fe, Cr, Co, Ni
Tekstil giyim ve deri sanayi	Fe, Al, Cr, Zn
Kağıt, ambalaj, kağıt ürünler ve basım imalatı	Mg, Zn, Ni, Cr, Cu, Pb, Hg
Kimya endüstrisi	Co, Mn, Fe, Zn, Pb, Al, Cu, Ni, Cr, Cd
Metal endüstrisi	Fe, Mn, Cr, Ni, Si, Mo, Zn, Cu, Al, Mg, Pb, B, Cd, Hg

“Geçmiş yıllarda Küçükçekmece Bölgesi ucuzluk, kontrolsüzlük, su kaynaklarına yakınlık ve ucuz iş gücü fırsatları nedeniyle endüstri sahiplerinin ilgi noktası haline gelmiştir. Ne yazık ki birçok endüstri tesisi arıtma tesisinden yoksundur ve atık sularını ya direkt göle deşarj etmekte yada gölü besleyen derelere deşarj etmektedir.” (Üstün ve Pantis, 2005).

“Bu çeşitliliğin sebebi bölgenin uygun koşullarıdır. Buradaki tesislerin atıkları genellikle Eşkinöz Deresi’ne deşarj edilmektedir. Eşkinöz Deresi Hadımköy ve Hoşdere’de lokalize olmuş tesislerin atıkları ve derenin etrafındaki yerleşim yerlerinden gelen evsel atıklarla kirlenmektedir. Bu kirlilik dereyi takip ederek göle ulaşmaktadır” (Üstün ve Pantis, 2005).

Bütün bunlar göz önüne alındığında hiç şüphesiz havzanın en önemli kirlilik kaynağı arıtma tesisinden yoksun yada arıtma tesisini verimli olarak çalıştırmayan endüstrilerdir.

2.2 Metaller

Son yıllarda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve başdöndürücü bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir (Kahvecioğlu vd., 2003). Hızlı endüstrileşme ve evsel atıksuların, sulak alanlara deşarjı ile nehir, göl vb akuatik ortamlarda metal konsantrasyonları artmaktadır (Lin ve Chen, 1997). Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atıksularında ağır

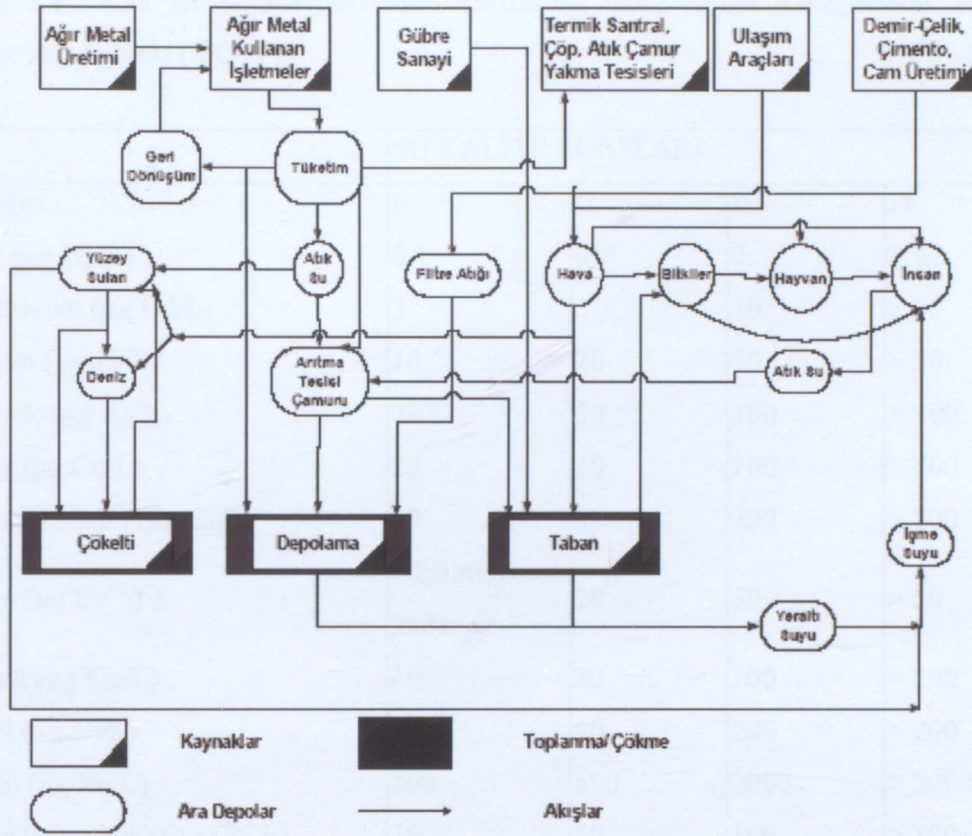
metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir (Sağlam ve Cihangir, 1995). Önemli kirleticiler arasında bulunan bu ağır metaller, organizmalarda birikerek zararlı seviyelere ulaşmakta ve canlı hayatını tehdit etmektedir (Kır vd., 2007).

Bu tez çalışmasında endüstriyel faaliyetler sonucu Küçükçekmece Gölü'ne deşarj edilmiş ve gölde metal kirliliğinin sebebi olan metallere ikisi, demir ve bakır metalleri, adsorpsiyon ve fraksiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Bu bölümde ise, demir ve bakır metallerinin genel özellikleri, bileşikler, reaksiyonları ve toksik etkilerini açıklayıcı bilgiler verilmiştir.

Antik çağlarda, metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb. çeşitli amaçlar için kullanmışlardır (Kahvecioğlu vd., 2003). 19.yy da başlayan ve halen devam eden bu akım sonucu endüstri deşarj sularındaki metallerin doğal su havzalarını kirlletmesi ve insan sağlığını tehdit etmesi küresel bir sorun haline almıştır (Gökağaçlı, 2007). Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren yakıtların yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan ilk tanımlanan zehirlenmeler Japonya'da ortaya çıkmıştır (Kahvecioğlu vd., 2003).

Ağır metallerin çevreye yayılımının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 2.4'de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.4 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları (Kahvecioğlu vd., 2003)

Metaller tür ve konsantrasyona bağlı olarak tehlikeli toksik etkiye sahiptirler. Eser miktarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında Pb, Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Mn, Hg, Ni, Fe, Se, U, V ve Zn gibi elementler vardır. Metaller tamamen dolmamış “d” yörüngelerinden ötürü çok kolay reaksiyona girerler (Gökağaçlı, 2007).

Bu nedenle gelişmiş ülkelerde tehlikeli madde yönetimi gibi çeşitli birimler endüstrilerin en son çıkış deşarjlarını kontrol altında tutmaktadır. Örneğin metal kirliliğini metal kaplama, madencilik ve boya işletmelerinden alan Güney Afrika’da tüm metal deşarjlarının 1mg/L’nin altında olması limiti getirilmiştir (Gökağaçlı, 2007).

Ancak yeni gelişmekte olan yada çevre bilinci düşük olan gelişmiş ülkelerde kontrolsüz deşarjlar halen yapılmaktadır. Türkiye’de ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğince kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri belirlenmiştir. Çizelge 2.4’te bu kriterler içersinde yer alan metaller ve limitleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.4 Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterlerinde Yer Alan Metaller ve Limitleri (SKKY)

	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
Metaller				
Civa ($\mu\text{g Hg/L}$)	0.1	0.5	2	> 2
Kadmiyum ($\mu\text{g Cd/L}$)	3	5	10	> 10
Kurşun ($\mu\text{g Pb/L}$)	10	20	50	> 50
Arsenik ($\mu\text{g As/L}$)	20	50	100	> 100
Bakır ($\mu\text{g Cu/L}$)	20	50	200	> 200
Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/L}$)	20	50	200	> 200
Krom ($\mu\text{g Cr}^{+6}/\text{L}$)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
Kobalt ($\mu\text{g Co/L}$)	10	20	200	> 200
Nikel ($\mu\text{g Ni/L}$)	20	50	200	> 200
Çinko ($\mu\text{g Zn/L}$)	200	500	2000	> 2000
Siyanür (toplam) ($\mu\text{g CN/L}$)	10	50	100	> 100
Demir ($\mu\text{g Fe/L}$)	300	1000	5000	> 5000
Mangan ($\mu\text{g Mn/L}$)	100	500	3000	> 3000
Bor ($\mu\text{g B/L}$)	1000	1000	1000	> 1000
Selenyum ($\mu\text{g Se/L}$)	10	10	20	> 20
Baryum ($\mu\text{g Ba/L}$)	1000	2000	2000	> 2000
Alüminyum (mg Al/L)	0.3	0.3	1	> 1

Ağır kirlilik yüklerinden ve toksik etkilerinden dolayı yurtdışındaki birçok kuruluş içme sularında bulunan metal konsantrasyonlarına belli sınırlamalar getirmişleridir. Bu sınırlamalar Çizelge 2.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Metal Konsantrasyonları (Demirel, 2006)

Metal	Maksimum Konsantrasyon (mg/L)		
	USPHS	WHO	EPA
Kadmiyum	0,01	0,01	0,01
Çinko	5,0	5,00	-
Arsenik	0,01	0,05	0,05
Krom	0,05	0,05	0,05
Bakır	1,00	0,05	-
Kurşun	0,05	0,10	0,05
Cıva	-	-	0,002
Selenyum	0,01	0,01	0,01
Gümüş	0,05	-	0,05
Baryum	1,00	1,00	1,00

USPHS: United States Public Health Service

WHO: World Health Organization

EPA: Environmental Protection Agency

Düşük konsantrasyonlarda olsalar bile cıva, arsenik, kurşun, bakır, çinko, nikel ve diğer metaller birçok yaşam formu için toksiktir. Metallerin çevreye geçişleri birçok yolla olur. “Başlıcaları: Kayaların ve toprakların aşınmasıyla, volkanik püskürmeyle ve endüstri proseslerinin ürünleri, madencilik, matbaacılık, kurşun arsenat gibi fungusitler, kurşunlu yakıtların yakılması, akımla kaplama, boya pigmentleri, gümüş kadmiyum piller, alaşım hazırlama, metalurjik prosesler gibi insan faaliyetleridir”.

Metaller çoğu zaman atık sularda; çözülebilen, çözilemeyen (tabii mineraller), inorganik, indirgenmiş, okside olmuş, çökelmiş, adsorbe olmuş, sülfür, karbonat, silikat mineralleri ya da serbest metal formlarında bulunurlar (Gökağaçlı, 2007).

Metal kirliliği toksik etkileri ve dolaylı da olsa besin zincirine katılmalarıyla oluşan etkileri açısından önemli bir çevre ve sağlık sorunudur (Gökağaçlı, 2007). “Özellikle Cd, Hg, Cr, ve Pb gibi metaller besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinden doğal fizyolojik yollarla

atılamadıklarından bünyede birikir ve belirli sınır konsantrasyonlarının geçilmesi halinde toksik etki yaparlar. Bu birikim, besin zinciri ile insanlara kadar ulaşabilir” (Singh vd., 2005).

Geçen on yıllarda Cd, Cu, Ni, Co, Zn ve Pb gibi metaller nehir su ve sedimentindeki varlığı açıkça kanıtlanmıştır . Üstelik bunlar genellikle 1000 ppm’i aşan konsantrasyonlardadır. Hatta bazı durumlarda 10.000 ppm’i bile geçebilmektedirler .

Metallerin canlı sağlığı üzerine çeşitli etkileri aşağıda sıralanmıştır:

- Omurgalıların sinir sistemlerini bloke ederler.
- Karaciğer gibi önemli görevleri olan iç organlara zarar verirler.
- Vital enzimlerin bağlanma gruplarını bloke ederler.
- Hücre içersindeki tiyol gruplarına bağlanarak hassas enzimlerin aktivitesini inhibe ederler.
- Gram negatif bakterilerde metal katyonları glutatyona bağlanarak, hidrojen peroksit oluşumuna ve oluşan bisglutatyonun redüklenmesi sonucunda hücre içi oksidatif strese neden olurlar.
- Kanserojen etkiye sahiptirler ve doğum kusurlarına yol açarlar.
- Canlıların hücrelerinde plazma sertleşmesine, şişme ve büzülmeye sebep olurlar.
- Atık sulardaki metaller proteinleri çöktürerek solunum yoğunluğuna ve buna bağlı olarak da oksijen tüketiminin azalmasına neden olurlar (Gökağaçlı, 2007)

Ancak K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Mo gibi birçok metalin düşük konsantrasyonu biyolojik fonksiyonlar için gereklidir. Diğer kirleticilere nazaran metallerin bu kadar önemli olmasının nedeni vücut içerisinde biyolojik olarak parçalanamadıklarındandır (Gökağaçlı, 2007).

Metallerin tüm bu etkileri göz önüne alındığında sulak alanlarda ne kadar büyük bir sorunla karşı karşıya olduğumuz daha açıkça görülmektedir. İlerleyen altbölümlerde tez konusunu teşkil eden Fe ve Cu elementleri özellikleri ve etkileri ile daha ayrıntılı olarak incelenmektedir.

2.2.1 Demir

Atom numarası 26 ve atom ağırlığı 55,845 g/mol olan Demir elementi, yerkabuğunda en çok bulunan metaldir [4].

“Demir oda sıcaklığında (25°C 298 K) grimsi parlak metalik katı halde bulunur. Bir d-blok elementidir. Demir metalinin keşfi tam olarak bilinmemekle beraber meteorların bileşiminde elementel halde bulunur. Demir dünyada en çok bulunan elementlerden birisi olup yer kabuğunda %5 oranında bulunur. Başlıca mineralleri pirit (FeS_2), siderit (FeCO_3), limonit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3)’dir. Yüksek fırınlarda (30-40m.) demirin oksit minerallerinin karbonla indirgenmesi gibi yöntemlerle ham demir elde edilir. Yüksek fırınlardan alınan bu ham demire “pik demir” denir. Yaklaşık % 95 demir, %4 karbon geri kalanı ise mangan, fosfor ve kükürttten oluşmaktadır. Pik demir hurda demirlerle beraber eritilerek karbon miktarı % 2’ ye düşürülür. Bu demire de “döküm demirleri” denir. Pik demir ve döküm demirleri işlenerek (karbon içeriği %0.1-1.7) kırılkan olmayan yumuşak demir yani “çelik” elde edilir. Elementel saf demir dövülebilir, ince demir ve tel haline getirebilir. Demirin ferromanyetik özelliği 769°C normal paramanyetizmaya dönüşür. Bu sıcaklığa manyetik dönüşüm noktası veya Curie noktası denir” [5].

2.2.1.1 Demirin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Demirin fiziksel ve kimyasal özellikleri, bulundukları ortama katıldıkları reaksiyonlarının anlaşılabilmesi açısından önemlidir. Bu yüzden Çizelge 2.6’da demirin fiziksel özellikleri Çizelge 2.7’da ise demirin kimyasal özellikleri sıralanmıştır.

Çizelge 2.6 Demirin Fiziksel Özellikleri [6]

Yoğunluğu:	7.874 g/ml
Erime noktası:	1538 °C (1811K)
Kaynama noktası:	2861°C (3134K)
Molar hacmi:	7.09 ml/mol
Mineral Sertliği:	4.00
Isı iletkenliği(300K):	0.80 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Özgül ısı:	0.440 J g ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaşma Entalpisi:	347 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi:	415 kJ mol ⁻¹

Çizelge 2.7 Demirin Kimyasal Özellikleri [3]

Elektronik konfigürasyonu:	[Ar].3d ⁶ .4s ²
Kabuk yapısı:	2.8.14.2
Elektronegatiflik:	1.83(Pauling birimine göre) 2.20(Sanderson elektronegatifliğine göre)
Elektron ilgisi :	15.7 kJmol ⁻¹
Atomik yarıçapı:	140 pm (156 pm hesaplama ile)
Oksidasyon sayısı:	2, 3 ,4, 6
İzotop / Yarılanma Süresi	⁵² Fe / 8.28 saat
	⁵³ Fe / 8.51 dakika
	⁵⁴ Fe / Kararlı
	⁵⁵ Fe / 2.73 yıl
	⁵⁶ Fe / Kararlı
	⁵⁷ Fe / Kararlı
	⁵⁸ Fe / Kararlı
	⁵⁹ Fe / 44.51 gün
	⁶⁰ Fe / 1.5x10 ⁶ yıl
	⁶¹ Fe / 6.0 dakika
	⁶² Fe / 68 saniye

2.2.1.2 Bileşikleri

Demirin yapmış olduğu bileşikler Çizelge 2.8'da gösterilmiştir. Bu bileşiklerin oluştuğu reaksiyonların detayları ise Bölüm 2.2.1.3'de anlatılmaktadır. Özellikle su ile reaksiyonu bu tezin konusu açısından önemlidir.

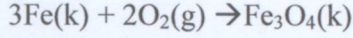
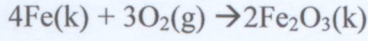
Çizelge 2.8 Demirin Bileşikleri [5]

FeF ₂	FeF ₃	FeCl ₂	FeCl ₂ .2H ₂ O	FeCl ₃ .6H ₂ O
FeF ₂ .4H ₂ O	FeF ₃ .3H ₂ O	FeCl ₂ .4H ₂ O	FeCl ₃	FeBr ₂
FeBr ₃	FeI ₂	FeI ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄	FeS	FeSe	FeTe	Fe ₂ N

2.2.1.3 Reaksiyonları

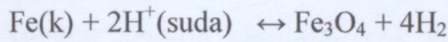
Hava ile Reaksiyonu

Demir nemli havada pas denilen korozyona uğrar. Pas, hidratize demir(III) oksittir. Isınmaya bağlı olarak Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 oksitlerini oluşturur [1].

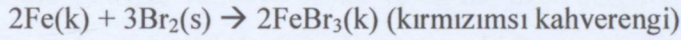
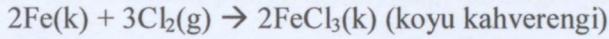
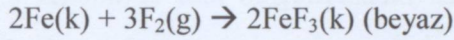


Su ile Reaksiyonu

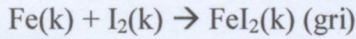
Su buharı ile tersinir bir reaksiyon meydana getirir [1].



Halojenler ile Reaksiyonu

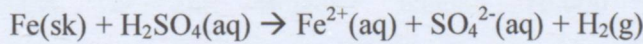


“İyodür ile termodinamik problemler nedeniyle reaksiyonları çok başarılı değildir. Fe(III) çok kuvvetli yükseltgen, iyodür ise çok kuvvetli indirgendir. Demir metalinin iyodür ile direk reaksiyonu sonucunda FeI_2 oluşur” [1].



Asit ile Reaksiyonu

“Seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile reaksiyonu sonucunda Fe^{+2} katyonu çözeltiye geçer. Pratikte bu Fe(II) katyonu $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksidir. Eğer ortamda oksijen varsa Fe(II), Fe(II)’e yükseltgenir” [1].



Baz ile Reaksiyonu

Kuvvetli bazik çözeltilerde kararlı $(\text{FeO}_4)^{2-}$ kompleksleri oluşturur. Bu kompleks nötral ve asidik ortamda bozunur [1].

2.2.1.4 Demirin Kullanım Alanları

Demir çok çeşitli ve yaygın kullanım alanına sahiptir. Kullanım alanları Küçükçekmece Bölgesi’ndeki sanayilerde de mevcuttur. Bunlar genellenecek olursa 5 ana başlık altında toplanabilir. “Demir;

- Çelik sanayinin ana hammaddesi olarak,

- İnsan ve hayvan yaşamının en önemli parçası olan hemoglobinin yapısında,
 - Demir oksitleri boya endüstrisinde pigment olarak,
 - Saf halde demir karbon ve diğer metallerle alaşımları halinde,
 - İnşaatlarda beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde,
- kullanılır” [2].

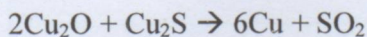
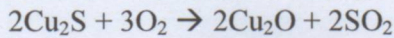
2.2.1.5 Toksisitesi

“Demirin fazlası insanlar için zehirleyicidir, çünkü aşırı miktarda alınan iki değerli demir (ferros demir) vücuttaki peroksitlerle reaksiyona girerek serbest radikaller yapar. İnsan vücudu demirin emilimini çok sıkı kontrol eden bir mekanizmaya sahipse de vücuttan atılmasına ilişkin fizyolojik bir yetisi yoktur. Dolayısıyla, alınan aşırı miktardaki demir, sindirim sisteminin tüm bölgelerindeki hücrelere zarar verebilir ve kan dolaşım sistemine girebilir. Kan dolaşımına giren demir, kalp, karaciğer (haemochromatosis) ve diğer organların hücrelerine de zarar vermeye başlar ve bu da, uzun süreli organ hasarları veya aşırı dozdan ölümlere kadar gidebilir. İnsanlarda demir zehirlenmesinin başlangıç değeri; vücut ağırlığının kilogramı başına alınacak 20 miligram demirdir. Kilogram başına 60 miligram demir, öldürücü dozdur” [4].

2.2.2 Bakır

1B geçiş grubu elementi olan bakırın atom numarası 26 ve atom ağırlığı 55,845(2) g/mol'dür [7].

“Bakır oda sıcaklığında (25°C 298 K) turuncu renkli yumuşak bir metaldir. Periyodik cetvelin d-bloğunda yer alır. Belgeler bundan 10.000 yıl önce bakırın varlığından bahsetmektedir. Bakır sülfür kavrularak bakır (I) okside indirgenir ve ortamdaki kükürt SO₂ şeklinde uzaklaştırılır. Elde edilen oksit fırınlanarak %99 saflıkta elementel bakır elde edilir.



Daha sonra bu elementel bakır daha da saflaştırılmak istenirse, elektrolitik yöntemlerle katot saf bakır ile kaplanarak saflaştırılır” [8].

2.2.2.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri reaksiyonlarının anlaşılabilmesi açısından önemlidir. Bu yüzden Çizelge 2.9'de bakırın fiziksel özellikleri Çizelge 2.10'de ise bakırın kimyasal özellikleri sıralanmıştır.

Çizelge 2.9 Bakırın Fiziksel Özellikleri [9]

Yoğunluğu:	8.920g/mL
Erime noktası:	1084.62°C (1357.77K)
Kaynama noktası:	2927 °C (3200K)
Molar hacmi:	7.11 ml/ mol
Mineral Sertliği:	3
Isı iletkenliği (300K):	4 W/cmK
Özgül ısı:	0.38 J g ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaşma Entalpisi:	300 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi:	338 kJ mol ⁻¹

Çizelge 2.10 Bakırın Kimyasal Özellikleri [10]

Elektronik konfigürasyonu:	[Ar].3d ¹⁰ .4s ¹
Kabuk yapısı:	2.8.18.1
Elektronegatiflik:	1.90(Pauling birimine göre) 1.98(Sanderson elektronegatifliğine göre)
Elektron ilgisi :	118.4kJ/mol
Atomik yarıçapı:	135 pm (hesaplanan 145 pm)
Oksidasyon sayısı:	2, 1
İzotop / Yarılanma Süresi	⁵⁹ Cu / 1.36 dakika
	⁶⁰ Cu / 23.7 dakika
	⁶¹ Cu / 3.4 saat
	⁶² Cu / 9.7 dakika
	⁶³ Cu / Kararlı
	⁶⁴ Cu / 12.7 saat
	⁶⁵ Cu / Kararlı
	⁶⁷ Cu / 2.6 gün

2.2.2.2 Bileşikleri

Bakırın oluşturduğu bileşikler Çizelge 2.11'de gösterilmiştir. Bu bileşiklerin meydana gelmesini sağlayan reaksiyonların detayları ise Bölüm 2.2.2.3'de anlatılmaktadır.

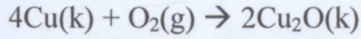
Çizelge 2.11 Bakırın Bileşikleri [8]

CuF	CuCl ₂ .2H ₂ O	CuO	CuCl ₂	CuSe	Cu ₂ Te
CuF ₂	CuBr	Cu ₂ O	CuI	Cu ₂ Se	
CuCl	CuBr ₂	CuS	Cu ₂ S	CuTe	

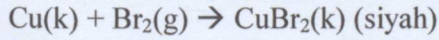
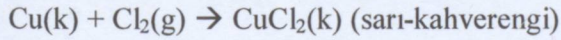
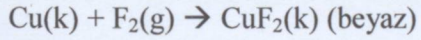
2.2.2.3 Reaksiyonları

Hava ile Reaksiyonu

Bakır metali normal koşullar altında havada kararlıdır. Isıtılarak oksijen ile reaksiyonu sonucunda Cu₂O oluşturur [11].

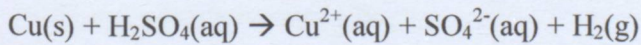


Halojenler ile Reaksiyonu



Asit ile Reaksiyonu

“Bakır metali sıcak derişik sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda Cu(II) çözeltisi oluşturur. Bu iyon aslında $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksidir. Aynı zamanda açığa hidrojen gazı çıkar. Bakır metali seyreltik ve derişik nitrik asit de çözünür” [11].



2.2.2.4 Bakırın Kullanım Alanları

“Bakır;

- Bakır tel yapımında
- Yüksek frekans hattı yapımında
- Bileşikleri şeker analizinde Fehling's çözeltisini hazırlanmasında
- Müzik enstrümanlarının yapımında
- Renkli cam yapımında
- Vakum tüpleri, katot ışık tüpleri , mikrodalga fırınlarda

- Kabartma metal olarak
- Elektrik endüstrisinde
- Bakır sülfat tarım zehri olarak ve suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır” (Filgueiras vd., 2004).
“Ayrıca bakır;
- Hemocyaninin anahtar komponentidir. Süperoksit dismutaz, sitokrom C oksidaz, katalaz, dopamin hidroksilaz, askorbik asit oksidaz gibi enzimlerin prostetik grubunun parçasıdır. Ağır molekül ağırlıklı oksidazlar %0,05-0,35 oranında bakır içerirler.
- Demirle birlikte hemoglobin oluşumunda rol oynar. Merkezi sinir sisteminin düzenli çalışmasında ve kollajen oluşumunda C vitamini ile birlikte iş görür.
- Bakırın azot fiksasyonunda, fotosentezde ve büyük ihtimalle klorofil üretiminde rol oynadığına dair kanıtlar bulunmaktadır” (Gökağaçlı, 2007).

2.2.2.5 Toksisitesi

“Canlılık için çok önemli olan bakır proteine bağlı olmadığı durumlarda ise toksik etki gösterir. En fazla beyin ve karaciğer olmak üzere tüm dokularda görülen bakır konsantrasyonundaki artış, kalıtsal nitelikte bir hastalık olan Wilson hastalığında görülür. Dihydropil hidrataz enzimini inhibe eder. Bakır zehirlenmesinin semptomları arsenik zehirlenmesiyle aynıdır. Sucul yaşam içinde önemli bir tehlikedir. Yüksek konsantrasyonda bakır balık ve diğer canlıların karaciğer, böbrek gibi organlarını etkiler, sinir sisteminde hasara yol açar.” [7].

2.3 Adsorpsiyon

Metallerin sedimentte fraksiyonlaşmasının temel mekanizması adsorbsiyon olayıdır. Bu bölümde, adsorbsiyon mekanizmasına dair genel bilgiler verilmiştir.

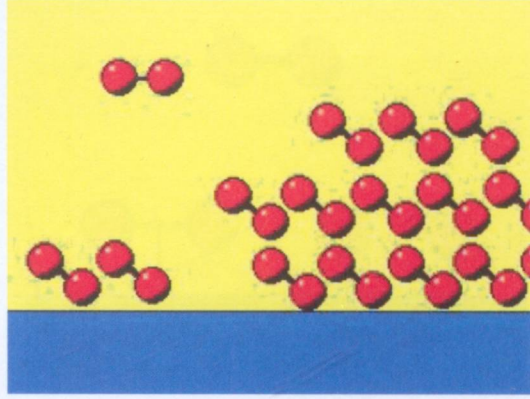
Adsorpsiyon, iki fazdan biri akışkan diğeri katı olduğunda akışkan fazda çözünmüş haldeki bazı bileşenlerin katı faz yüzeyine tutunmasına dayanan faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayı olarak ifade edilebilir (Gökağaçlı, 2007). Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve

moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorbsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan , gaz veya sıvı olabilir (Yıldız, 2004).

Adsorbe edici faza adsorbent, adsorbe edilen fazada adsorbat denir. Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Yıldız, 2004) :

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorpsiyon
- İyonik Adsorbsiyon

Fiziksel Adsorpsiyon: “Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon basamağıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir (Gökagaçlı, 2007). İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorbsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10 000 kalori gibi düşük bir adsorbsiyon ısısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorbsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorbsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır (Yıldız, 2004). Bu işlem “desorbsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorbsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorbsiyon” terimi ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Fizikokimyasal adsorpsiyona verilebilecek örneklerden biri, su ve atık sulardaki birçok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonudur. Fizikokimyasal adsorpsiyondaki bu zayıf bağlar neticesinde adsorbent yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Bu adsorpsiyon basamağında adsorplanmış tabaka birden fazla olabilir” (Demirel, 2006 ve Dilekoğlu, 2003).

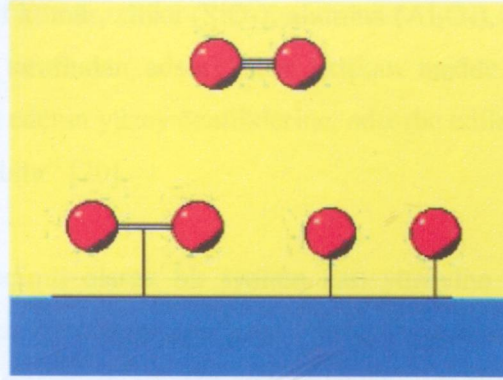


Şekil 2.5 Fiziksel Adsorbsiyon

Kimyasal Adsorpsiyon: “Adsorplanan moleküller ile adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bu kimyasal bağın uzunluğu değişebilir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorbsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Adsorpsiyon tersinir değildir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorbsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Adsorbsiyon enerjisi adsorbe edilenin molu başına 20 000 - 100 000 kalori arasındadır. Bu değer de olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir.

Kimyasal adsorpsiyon genelde katının bütün yüzeyinde değil sadece adsorbata karşı afiniteye sahip olan aktif merkezlerinde kendini gösterir. Bu tür adsorpsiyona örnek olarak oksijenin altın, gümüş, platin ve karbon tarafından adsorplanması verilebilir. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda düşük sıcaklıkta fizyokimyasal, yüksek sıcaklıktaysa kimyasal adsorpsiyon görülmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tabiatı sıkça görülürken kimyasal adsorpsiyon ise özel şartlarda sınırlı bir şekilde meydana gelir” (Demirel, 2006 ve Dilekoğlu, 2003).

Kimyasal adsorbsiyon “aktif adsorbsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim ile meydana gelir.



Şekil 2.6 Kimyasal Adsorbsiyon

“Kımyasal adsorbsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiğı halde, fiziksel adsorbsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorbsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değıştirilmesi ile desorbsiyon meydana gelirken kımyasal adsorbsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorbsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kımyasal adsorbsiyon, adsorbsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir” [20].

“Fiziksel adsorbsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliğı ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kımyasal adsorbsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır” [20].

“Adsorbsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorblama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorbsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorbsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorbsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Spesifik yüzey alanı 10 ile 1500 m²/g arasında değışen değışik gözenekli malzemeler adsorbent olarak kullanılabilir. Sıkça kullanılan

adsorbentler arasında aktif kömür, silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3), zeolit ve moleküler elekler yer almaktadır. Bir katı tarafından adsorblanan akışkan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, adsorbe edilenin yığın derişimine, işlem sıcaklığı ve basıncına bağlıdır” [20].

İyonik Adsorbsiyon : Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Genel olarak adsorpsiyon 3 basamakta incelenmektedir. Bu basamaklar, makrotransport, mikrotransport ve sorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Okumuş, 2007).

- Makrotransport difüzyon ve adveksiyon etkisiyle çözeltideki adsorbatın sıvı katı arasındaki kesişim yüzeyine taşınmasıdır. Ayrıca bu adsorsiyon basamağı film difüzyonu olarak nitelendirilmektedir.
- Mikrotransport adsorbatın makro boyuttaki yüzey boşluklarından daha küçük boyuttaki boşluklarına difüzyonudur. Adsorpsiyon adsorbentin yüzeyinde makro ve mikro boyuttaki yüzey boşluklarında olurken, makro boşlukların yüzey alanın mikro boşluklardan daha küçük olması nedeniyle makro yüzeydeki adsorpsiyon ihmal edilir. Bu adsorsiyon basamağı gözenek difüzyonu olarak nitelendirilmektedir.
- Sorpsiyon ise adsorbatın adsorbent bünyesine yerleşmesi olarak tanımlanmaktadır (Okumuş, 2007).

Adsorbsiyon verileri genellikle “adsorbsiyon izotermi” şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “adsorbsiyon izotermi” olarak bilinir.

2.3.1 Adsorbsiyon Modelleri

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Çakmak, 2003).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.). Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır (Çakmak, 2003).

Adsorbsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanırlar. Bu izotermi, birim kütle tutucu katıda biriken çözünmüş madde mol sayısı ve sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünmüş madde konsantrasyonu arasındaki ilişkidir [18]. Diğer bir deyişle, Adsorplanabilen madde miktarı, bu maddenin eriyik içindeki konsantrasyonu ve sıcaklığının bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona '*adsorpsiyon izotermi*' adı verilir (İleri vd., 1993). Izoterm, deneysel olarak, adsorblayıcının bilinen bir miktarının, başlangıçtaki çözünmüş madde konsantrasyonu bilinen bir sıvının belirli bir hacmine karıştırılması ile elde edilir. Sistemin belirlenen bir sıcaklıkta dengeye gelmesi sağlanır ve sıvı fazdaki çözünmüş madde konsantrasyonu ölçülür. Konsantrasyon değişimi, adsorbe edilen çözünmüş madde mol sayısını hesaplamak için kullanılır [19].

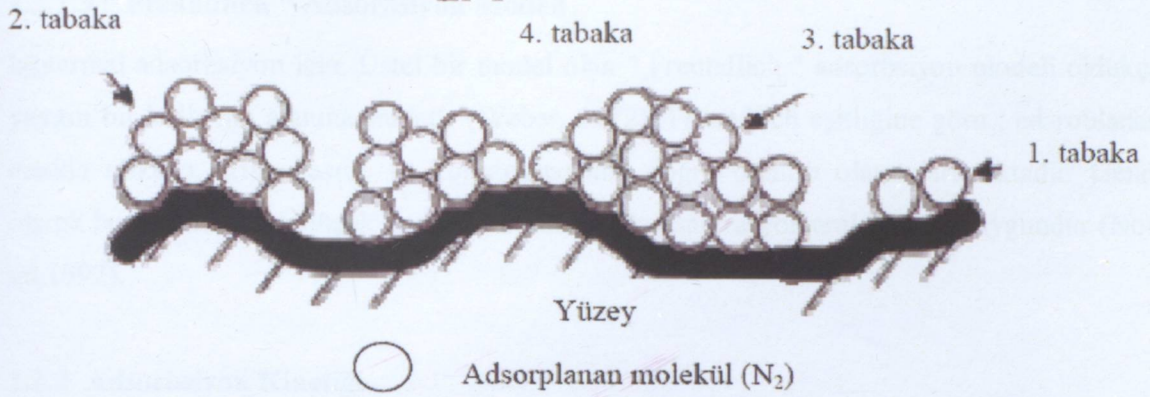
$$x = (C_I - C_E) (V) \quad (2.1)$$

Burada ; x : adsorbe edilen çözünmüş madde mol sayısı, C_I ve C_E : sırası ile, başlangıçta ve dengedeki çözünmüş madde molar konsantrasyonları ve V : sıvı hacmi.

Denge verileri günümüz tasarım evresinde en yaygın kullanılan üç modelden birisine uygulanır. Bunlar; Brunauer-Emmett-Teller (BET), Langmuir ve Freundlich izotermidir. BET ve Langmuir izotermi her ikisi de teorik gelişmeler bazındadır. Freundlich izotermi bir ampirik bağıntıdır. BET izotermi çok, Langmuir izotermi ise tek tabakalı adsorbsiyon bazındadır.

2.3.1.1 BET Adsorbsiyon Modeli

" BET " adsorbsiyon modeli, moleküllerin önceden adsorbe olan moleküllerin üzerine adsorbe olduklarını kabul eder. Her bir tabaka " Langmuir " modeline uygun olarak adsorbe olur. BET izoterm modeli, çok tabakalı adsorbsiyon için türetilmiştir.

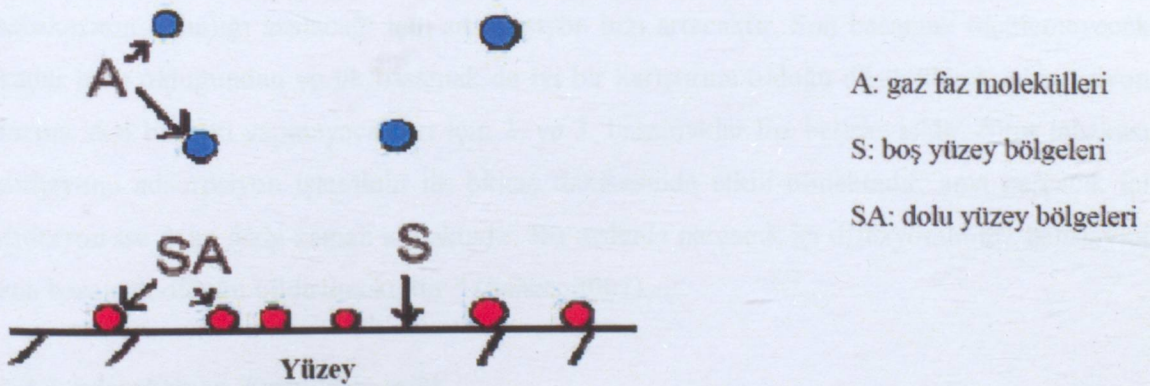


Şekil 2.7 BET izoterm modeli (Yıldız, 2004)

2.3.1.2 " Langmuir " Adsorbsiyon Modeli

" Langmuir " adsorbsiyon modeli, adsorbsiyonun dönüşebilir bir süreç olduğunu ve tutucu madde yüzeyinde sadece bir tabaka oluştuğunu kabul eder [19]. Homojen yüzeyler üzerinde adsorbsiyona uygulanır ve aşağıdaki varsayımlara dayanır (Yıldız, 2004) ;

1. Adsorblanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur,
2. Adsorbsiyon tersinirdir,
3. Adsorblayıcı yüzeyi homojendir ve adsorbsiyon enerjisi sabittir.
4. Katı yüzeyine adsorblanan moleküller tek tabaka şeklindedir.



Şekil 2.8 Langmuir izoterm modeli (Yıldız, 2004)

2.3.1.3 " Freundlich " Adsorbsiyon Modeli

İzotermal adsorbsiyon için, Üstel bir model olan " Freundlich " adsorbsiyon modeli oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Weber, 1972). Freundlich eşitliğine göre ; adsorblanan madde miktarı, artan basınç ve konsantrasyonla doğru orantılı olarak artmaktadır. Genel olarak bu izotermi, çok düşük ve yüksek olmayan konsantrasyon aralıklarında uygundur (Noll vd.1992).

2.3.2 Adsorbsiyon Kinetiği

“Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bir çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir “ (Şahan, 2007):

1. Yığın solüsyon difüzyonu (Bulk solution transport); bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion); adsorbat çözelti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.
3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon; adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır.

“Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir ” (Şahan, 2007).

2.3.3 Adsorbsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için eşitlik 2.2 ‘da ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Çakmak, 2003).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.2)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 2.3 yardımı ile hesaplanır.

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.3)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 2.4 yardımı ile bulunan K_c sabitinin başlangıç madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe dökülmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik 2.4'de yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (2.4)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (2.5)$$

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

Eşitlik 2.5 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmaktadır.

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

2.3.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen başlıca faktörler arasında pH, sıcaklık, karıştırma, adsorbentin özellikleri ve adsorbatın özellikleri sayılabilir. Bu faktörler üzerinde yapılan değişikliklerle adsorplanma kapasitesi artırılabilir.

2.3.4.1 pH

Ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonların bir fonksiyonudur. Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanır ve çözeltideki diğer iyonların adsorplanmasını engeller. Asidik pH'larda adsorbent yüzeyine pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonuna daha elverişli hale gelir. Bazik pH'larda ise bunun tam tersi göz önüne alındığında pozitif yüklü iyonların adsorplanması muhtemeldir. Organik asitler düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar bazik pH'da daha iyi adsorbe olurlar (Demirel, 2006 ; Dilekoğlu, 2003).

2.3.4.2 Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen bir diğer faktördür. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir. Sıcaklık artışıyla kimyasal adsorpsiyon artarken, fiziksel adsorpsiyon azalır (Demirel, 2006 ; 13).

2.3.4.3. Karıştırma

Adsorpsiyon işlemi sırasında yüzey alanı ile adsorbatın daha rahat bir şekilde buluşmasını sağlamaktadır.

2.3.4.4. Adsorbentin Özellikleri

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Bu yüzden adsorbent miktarı ne kadar fazla olursa adsorpsiyonda daha yüksek oranlarda gerçekleşecektir. Ayrıca adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorbentin yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin artırılması genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey, pozitif ya da negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif

hale getirilir. Bunlara ek olarak adsorbentin sulu çözeltilerde adsorpsiyonunda hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif ya da pozitif olarak etkiler (Dilekoğlu, 2003 ; 13).

2.3.4.5. Adsorbatın Özellikleri

Adsorpsiyonun olabilmesi için, bir molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorbentin üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Bu yüzden çözülemez bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşikte kolay kolay adsorbe olmazlar. Ancak, çok kolay çözünen bazı bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Demirel, 2006).

2.3.4.6 Temas Süresi

Adsorbent etrafını saran sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplamaktadır. Adsorbat ile adsorbentin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi uzadıkça adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyonun verimliliğinden bahsedilirken bu sürenin belirlenmesi önemlidir (Okumuş, 2007).

2.3.4.7 İyonik Sertlik ve Ortamdaki Diğer Maddeler

Çözeltinin iyonik sertliği çözeltideki tüm elementlerin varlığı ile ilişkilidir. Suyun iyonik sertliğindeki değişiklikler elementlerin sıvı ortamına bırakılması veya adsorbentte birikmesi şeklinde adsorpsiyon – desorpsiyon veya iyon değiştirme proseslerini etkilemektedir (Üstün ve Okumuş, 2006). Su ve atıksu içersindeki farklı maddeler, molekül yapılarıyla, konsantrasyonlarıyla, adsorpsiyon davranışlarıyla farklılıklar göstermektedirler. Çözelti içersinde tek iken daha hızlı adsorbe olabilecekleri gibi, adsorpsiyon hızı daha yüksek materyaller ile karsılaştıklarında yüzeyde birikme verimleri düşebilmektedir. Tersine de söz konusu olmaktadır; birlikte daha iyi adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilirler (Okumuş, 2007).

2.4. Organik Madde

Doğal sularda, organik madde ve metaller arasında güçlü bir etkileşim vardır. Çözülmemiş ve askıda organik maddeler, metaller için bir nevi toplayıcı gibi davranırlar ve toplanan metaller dip sedimenti ile de ilişkilendirilebilirler. Ağır metallerin, organometalik kompleksler oluşturmakta, organik maddeye olan ilgileri önemlidir. Bu ilgi, Irwing William serisi ile, $Hg > Cu > Pb > Zn > Cd > Fe$ şeklinde açıklanmıştır. Aynı zamanda, metallerin sedimentteki adsorblanma yetenekleri, artan organik madde içeriği ile de artmaktadır. Bundan dolayı,

sedimentteki organik madde içeriği, sedimentin kirlilik derecesini belirlemede önemli bir indekstir (Lin ve Chen 1997).

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, organik madde kaynağı olarak Bor yağı kullanılmıştır. Bu bölümün alt başlıklarında, Bor yağının fiziksel, kimyasal özellikleri kullanım alanları vb. konular incelenmiştir.

2.4.1 Bor Hakkında Genel Bilgiler

“Periyodik sistemin üçüncü grubun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Kimyasal sembolü (B) olup, periyodik cetvelin III A grubunun metal olmayan tek elementidir. Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil. Tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmaştan sonra en sert elementtir.

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5 – 9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,001-1,5 ppm aralığındadır.

Bor elmaştan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır fakat yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir. Proton ve elektron sayısı 5, nötron sayısı 6, atom çapı $1.78 \text{ \AA}$ dır. Bor’un nükleon başına bağlama enerjisi mega elektron volt cinsinden 6,9’ dur. Bor atomlarının yer kabuğunda çok fazla bulunmamasının yararı özellikle canlı hayat için çok önemli elementler olan karbon, azot ve oksijenin bolluk oranlarından daha az olması çok faydalı olmaktadır şöyle ki nükleon başına bağlama enerjisi düşük olan atomlar hidrojen ve helyumla daha kolay birleşme reaksiyonlarına girerler. Bor atom çekirdekleri yıldız kütleleri içinde bu tür reaksiyonlarla C, N ve oksijenin sentezlerine yol açarlar. Bor 2.33 gr/cm^3 yoğunluklu kristal ve 2.3 gr/cm^3 yoğunluklu amorf olmak üzere iki şekilde bulunur” (Yıldız, 2003).

2.4.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri reaksiyonlarının anlaşılabilmesi açısından önemlidir. Bu yüzden Çizelge 2.12’de borun kimyasal özellikleri, Çizelge 2.13’de ise borun fiziksel özellikleri sıralanmıştır.

Bor, yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan katı yakıt hücresi olarakta kullanılmaktadır. Bor mineralleri yapılarında bulunan Ca, Na ve Mg elementlerine göre sınıflandırılırlar. Na kökenli olanlara tinkal (boraks), Ca kökenli olanlara kolemanit ve Na-Ca kökenli olanlara üleksit denir .

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrat (BN) ve titanyum diyorit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve anarün olarak borik asit oluşur.

Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Doğada 250 'den fazla minerale bileşik halinde bulunmaktadır. Bu oluşan bor minerallerinden en önemlileri yapılarında (bünyelerinde) değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren bor minerallerinin en önemlileri tinkal, kalemonit ve üleksittir. Bor cevherinin yapısındaki kil bileşiklerinden arındırılması için uygulanan zenginleştirme işlemi ile elde edilen ürün, hamlar olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri piyasaya ham bor ve/veya öğütülmüş ham bor olarak da sunulmakta, fakat genel olarak rafine bor bileşiklerine dönüştürülerek kullanılabilir. Bor bileşikleri binlerce yıldır bilinmesine rağmen elementer borun keşfi 1808 yılında Sir Humphry ve Gay-Lussac tarafından keşfedilmiştir .

Çizelge 2.12 Borun Kimyasal Özellikleri [16]

Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344g/amp-hr
Elektronegativite	2.04
Füzyon Isısı	50.2kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli 1.	8.298
İyonizasyon potansiyeli 2.	26.154
İyonizasyon potansiyeli 3.	37.93
Valans elektron potansiyeli	190

Çizelge 2.13 Borun Fiziksel Özellikleri [16]

Atomik Kütlesi	10.811
Kaynama Noktası	4275 K 4002° C 7236° F
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083cm/cm/°C (0° C)
Elektriksel Kondüktivite	1.0E -12 10 6 /cm
Termal Kondüktivite	0.274 W/cmK
Yoğunluk	2.34g/cc 300K
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik Modülü:	320/GPa
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mole @ 25°C
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mole
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mole
Sertlik – Mohs	9.3
Sertlik – Vickers	49000 MN m -2
+ Buharlaşma Isısı	489.7kJ/mol
Ergime Noktası	2573 K 2300° C 4172° F
Molar Hacmi	4.68 cm 3 /mole
Fiziksel Durumu	(20°C & 1atm) Katı
Spesifik Isısı	1.02J/gK
Buhar Basıncı	0.348Pa 2300° C

Bor mineralleride kendi aralarında alt bileşiklere ayrılarak sınıflandırılabilir :

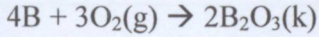
1. Kristal suyu içeren boratlar,
2. Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile),
3. Borik asit,
4. Susuz boratlar,
5. Borofluoritler,
6. Borosilikat mineralleri gibi alt gruplarada ayrılabilir .

2.4.3 Borun Reaksiyonları

Borun I. İyonlaşma enerjisi ve iyonlaşma entalpisi çok yüksek olduğundan bor katyonu oluşmaz.

Hava ile reaksiyonu

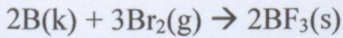
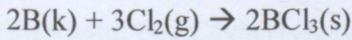
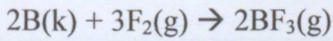
Borun hava ile reaksiyonu kristal yapısına , sıcaklığa, partikül büyüklüğüne, ve saflığına bağlıdır. Büyük boyuttaki bor oda sıcaklığında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda ise yanarak bor(III) oksit oluşturur [14].



Su ile Reaksiyonu

Normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez [14].

Halojenler ile Reaksiyonu



Asit ile Reaksiyonu

Kaynar HF ve HCl asitten etkilenmez. Bor iyice toz haline getirildiğinde sıcak derişik HNO₃ içerisinde çok yavaş yükseltgenir [14].

2.4.4 Borun Kullanıldığı Yerler

Bor mineralleri ve bileşikleri çeşitli endüstri dallarında çok farklı malzeme ve ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bor ve ürünlerinin kullanım alanlarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür (Çizelge 2.14).

Çizelge 2.14 Bor ürünlerinin kullanım alanları (Yıldız, 2003)

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor ve Kristalin Bor	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için kompozitler, spor malzemeleri için kompozitler
Bor Halojenürleri	İlaç sanayii, katalizörlere, elektronik parçalar, bor flamentleri ve fiber optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, "finishing" bileşikler, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübre ve zirai araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama çözeltileri, fluoborattuzlar, sodyum bor hidrürler
Trimetil Borat	Kaplama çözeltileri, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalizör, polimer stabilizörleri, yangın geciktiricileri
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, curuf yapıcı, nükleer atık muhafazası
Borik Asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır
Susuz Boraks	Gübre, cam, cam elyafı, metalürjik curuf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici
Sodyum Perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın geciktirici, gübre

2.4.5 Bor Yağı

Çeşitli metallerin işlenmesinde (kesme ve taşlama) su ile %5-10 oranında karıştırılarak kullanılan çok amaçlı bir metal işleme sıvısıdır (Yıldız, 2003).

Çizelge 2.15 Bor yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Yıldız, 2003)

Görünüş (Emülsiyon)	Süt Beyaz
Yoğunluk, 15°C gr/ml	0,892
Emülsiyon Stabilitesi %5, destile su, 24 saat	0/3
Emülsiyon Stabilitesi %6, 300 ppm sert su, 6gün	1/15
Emülsiyon pH, 20°C, 300ppm sert su, min.	8,5
Pas Testi (DIN 51360-2)	Geçer

2.4.5.1 Kullanım Yeri

Alüminyum ve bakır alaşımları, yumuşak çelik dökme demir gibi metallerin hafif ve ağır talaş kaldırma işlemlerinde (talaş imalat) yağlayıcı ve soğutucu olarak uygundur. Mükemmel soğutma sağlar. Emülsiyon hazırlanmasında suyun içerisine yağ eklemesi tanktaki su sirkülasyon halindeyken yavaşça yapılmalıdır. Asla yağa su eklenmemelidir. Yeni emülsiyon hazırlanmadan önce tank tamamen boşaltılıp temizlenmelidir. Emülsiyon eklemlerinde asla düz su kullanılmamalıdır, ayrı bir tankta hazırlanmış uygun konsantrasyondaki emülsiyon ile gerekli eklemeler yapılmalıdır.

Sağladığı Faydalar :

- Bakteri üremesini azaltarak servis ömrünü uzatır.
- Kesici takımların ömrünü uzatarak ıskarta miktarının azaltır.
- Ağır işlemlerde talaş kaynamasını kontrol altında tutar , işlenen yüzeyin düzgün, temiz olmasını sağlar.
- Oluşturduğu kararlı emülsiyon ile sert sularda bile performansını sürdürür.
- Duman ve koku yapmaz
- Paslanma ve korozyona karşı sistemi korur (Yıldız, 2003).

2.4.5.2 Bor Yağı Olarak Kullanılan Borik Asit

- Borik asit beyaz, parlak, altıgen pulcuklar halinde kristalleşen ve suda eriyen bir asittir.

- Suda erime nisbeti:

0°C'de 19,5 gr/lt, 20°C'de 49 gr/lt, 100°C'de 379 gr/lt'dir.

- Ergime derecesi 169°C'dir.
- Borik asit endüstride en çok kullanılan bor ürünlerinden biridir.
- Boraks'tan, kernitten, kolemanitten, üleksitten, borasitten ve boraks ihtiva eden göl sularından çeşitli metotlarla elde edilir, granule veya kristalize olarak pazarlanır.
- Borik asit yavaş yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik asite dönüşür . Meta borik asidin 3 ayrı kristal modifikasyonu vardır.

“Sıcaklık 150°C’ nin üzerine çıkmadığı sürece dehidrasyon HBO₂ formunda kalır. Daha yüksek sıcaklıklarda borik asit bünyesindeki tüm su uzaklaştırılarak susuz borik asit elde edilir. Kristal susuz borik asit 450°C’de erir. Amorf susuz borik asit belli bir ergime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325 °C’ de yumuşamaya başlar ve yaklaşık 500 °C’ de tamamen akışkan hale gelir. Borik asidin (H₃BO₃) tamamen ayrışması sonucunda bor oksit (B₂O₃) oluşur. TGA analizinde 50-350 °C arasında elde edilen ağırlık kaybı % 43.72 dir. Bu da borik asidin ağırlık kaybıdır” (Yıldız, 2003).

2.5 Sediment

Sediment, nehirlerin, göllerin, koyların, haliçlerin ve okyanusların tabanında yer alan yeryüzü katmanıdır. Yeryüzündeki birçok alan gibi, özellikle akarsu ve göllerin tabanındaki sediment, tortul kayalardan oluşmaktadır. Bu kütlelerin özellikleri kökenlerine ve taşınım yollarına bağlıdır. Sedimentin taşınımında rüzgar ve su önemli rol oynar. Sediment, organik madde ile karışık halde olan kil, silt ve kumu içeren çok ince, orta ve kaba daneli minerallerin karışımından oluşur (Filguerias vd., 2004).

“Sediment, adsorblama özelliğine bağlı olarak kalıcı veya geçici olarak madde biriktirme özelliği gösterir. Birikim halinde bulunan bu maddeler, sediment üzerindeki su sütünü ve sediment yüzeyi arasında meydana gelen bir takım fiziksel/fizikokimyasal süreçler neticesinde suya geri salınabilirler. Böylece sedimentte tutulmuş ağır metal, nütrient gibi kirleticiler canlılarla tekrar etkileşimde bulunurlar. Bu da su kalitesi ve sucul ortam karakteristiği açısından tahrip edici sonuçlar yaratır” (Okumuş, 2007).

Sedimentin su kalitesi ve sucul ortam karakteristiğine etkilerinin değerlendirilmesi açısından sediment özelliklerinin iyi tanımlanması gerekmektedir.

2.5.1 Sedimentin Fiziksel Özellikleri

Sediment farklı boyuttaki organik ve inorganik partiküllerin bir kompozisyonudur. En büyük'ten en küçüğe doğru sediment sınıflandırması, kaya, taş, çakıl taşı, kum, silt ve kil'dir.

Çizelge 2.16 Sedimenti oluşturan yapının dane boyutuna göre sınıflandırılması [15]

Sediment Sınıfı		Dane Boyutu (mm)	Yaklaşık Boyut
Kaya		>256	Voleybol topu büyüklüğünde
Taş		> 64	Tenis topu büyüklüğünde
Çakıl Taşı		> 2	Kibrit ucu büyüklüğünde
Kum	Kalın	1.5	
	Orta	0.375	
	İnce	0.094	
Silt	Kalın	0.047	
	Orta	0.0117	İnsan gözüyle görülemeyecek boyutta
	İnce	0.0049	
Kil		< 0.00195	

Sulak alanlardaki sediment yapı temel olarak iki ana grupta toplanabilir :

Yabancı sediment (allochthonous) : Taşınım kaynaklı olan bu sediment türü, karasal kayaların kimyasal ve mekanik yollarla tek mineralli veya orjinal kayadaki minerallerin bir dizisini barındıran danelere ayrışması sonucu oluşmaktadır.

Yerli sediment (autochthonous) : Yerel kaynaklı olan bu sediment türü, kıyı alanlarında yerel kayaların parçalanmasıyla ve daha yaygın olarak kıyı alanlarında yaşayan organizmaların vücut parçaları ve/veya suda çözünmüş minerallerin kimyasal çökmesiyle oluşmaktadır (Şenduran, 2007).

2.5.2 Sediment Taşınımı

Doğal bir ekosistemde sediment taşınımı, sucul yaşam, su kalitesi ve ekosistemin bütünündeki üretgenlik gibi konulardaki etkisi çok önemlidir.

Akarsu yatağındaki sediment yapı su hızı ile birlikte sığ kısımlarda aşınarak uzak mesafelere taşınabilirler. Bu taşınım 3 şekilde olabilir (Manahan, 1994) :

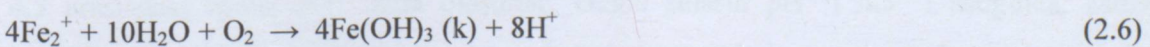
1. Çözünmüş madde taşınımı; sedimentin veya mineral yapının akışkan içinde taşınması,
2. Askıda madde taşınımı; sediment yapının süspansiyon şeklinde suyla taşınması,
3. Yatak taşınımı; akarsu uzunluğu boyunca dipten sürüklenerek sedimentin taşınması

Tüm akarsular bir miktar askıdaki sedimenti taşıyarak yatak boyunca sürüklerler. Taşınım dane ağırlığına bağlıdır. Spesifik ağırlıkları yaklaşık 2,65 olan katı maddeler kanal tabanına çökme eğilimi gösterirler. Ancak türbülanslı bir akım ile karıştırdıklarında çökmezler. Küçük boyutlu (spesifik ağırlığı 2,65'den küçük olan) partiküller süspansiyonda kalırlar (Linsley vd., 1992). Dolayısıyla sediment yapıda olan organik ya da inorganik maddeler, sedimentle taşınmakta ve su kütlesi içinde yer almaktadır.

2.5.3 Sedimentte Fizikokimyasal Süreçler

Sediment yapının davranışının doğru anlaşılabilmesi için sediment yapıya katkıda bulunan mekanizmaların iyi çözülmesi gerekmektedir. Sediment yapı kimyasal, biyolojik ve kirlilik oluşturan maddeler için depo görevi görmektedir. Kimyasal maddeler ile sediment üzerinde yaşayan canlılar, yaşam süreleri boyunca ilişki halindedirler. Bu maddeler sedimentten canlı bünyesine geçerek sucul ortamdaki besin döngüsüne katılır. Sedimentten canlı bünyesine kirlenici transferi su sediment arafazında gerçekleşir. Bu açıdan, suda çözünürlükleri nispeten düşük olan organik maddelere eğilimli canlıların tercihi olan kirlenicilerin taşınımı önem kazanmaktadır. Kirlenicilerin bir kısmı mikro gözenekler içeren boşluk suyunda birikmektedir, böylelikle sediment üzerindeki canlılara transferi kolaylaşmaktadır (Manahan, 1994). Yapılan bazı çalışmalarda sedimentin kendisi bir kirlenici kaynak olarak düşünülmektedir. Sediment yapının daha iyi anlaşılabilmesi için kapsamındaki toksik maddeyle üzerindeki yaşam döngüsünü irdeleyen pek çok model geliştirilmektedir (Chapra, 1997).

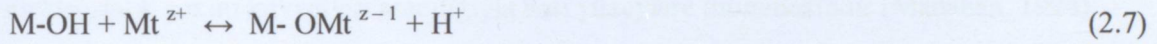
Akuatik sistemde bulunan organik yada inorganik maddelerin, sediment yapıya geçişi bazı temel çökme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Örneğin demir (II) demir (III)'e oksitlenir (Denklemler 2.6) ve suda çözünmeyen demir hidroksit olarak sedimentte çöker (Manahan, 1994).



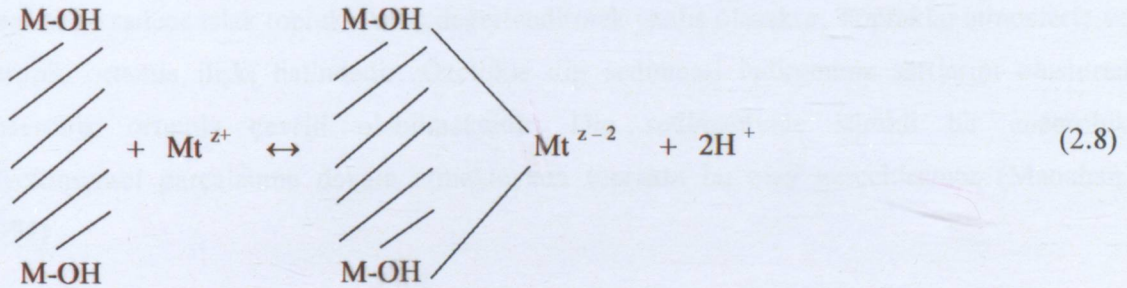
Sorpsiyon ve iyon değişimi de sediment yapıda gerçekleşen önemli prosesleri oluşturmaktadırlar. Bir akışkandan, akışkan içindeki maddelerin sediment yapıya geçişi sorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri ile kontrol edilmektedir. Sorpsiyon prosesi ile sıvı ortamdaki maddeler uygun koşullarda sedimentin yüzeyine tutunabilmektedirler. Sedimentte iyon değişimi ise genellikle katyonlar gibi iyonların sıvı ortamı içerisinde sediment yüzeyine geçiş prosesi olup katyon değiştirme kapasitesi ile ölçülerek ifade edilebilir.

2.5.3.1 Sorpsiyon

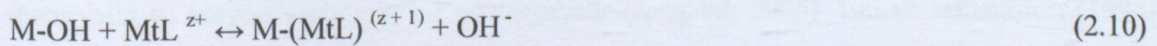
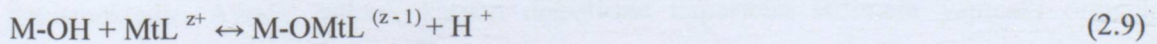
Suyun içindeki maddelerle sürekli ilişki içinde olan katı yüzeylerde, yüzeylerin özelliğine ve suyun kompozisyonuna bağlı olarak sorpsiyon prosesi gerçekleşebilmektedir. Yüzey ile ilişkide bulunan maddeler arasında metaller de bulunmaktadır ve bunun sonucunda metal oksit yüzeyler oluşmaktadır (Denklem 2.7) (Manahan, 1994). Mt^{z+} metali tanımlarken,



ya da metal iyonu ile şelatlar oluşturabilmektedir :

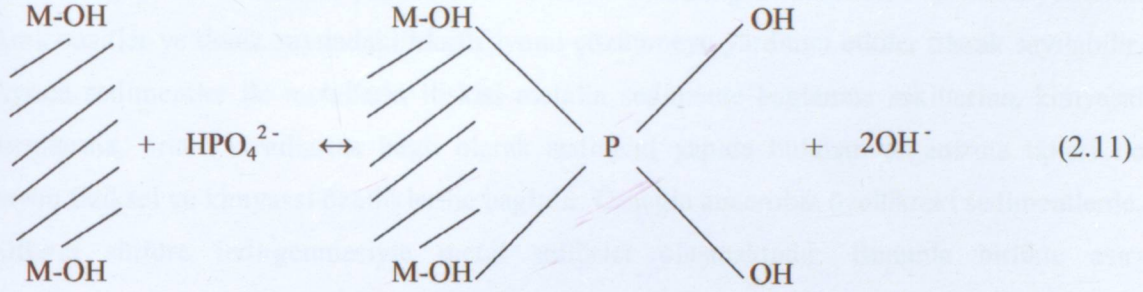


Ligandlarla bağlı olan metal bileşikleri ise H^+ iyonu ve OH^- iyonu ile yer değiştirebilirler :



Mangan(IV) oksit ve demir (III) oksit gibi metal hidroksitler, sulu çözeltiler içinde sorbe olma eğilimindedirler. Sorpsiyon yeteneği metal hidroksitler veya koloidal MnO_2 gibi hidroksitler ile ilişkilendirilmektedir. Hidroksitler, elektrik yüklerini kaybederek ve H^+ kazanarak 2,8 ile 4,5 arasındaki asidik pH' larda oluşurlar. Doğal suların pH' ı 4,5' i aştığında, MnO_2 kolloidleri negatif yüklerle yüklenirler. Anyonların katı yüzeylerle sorpsiyonu katyonlarınkinden

daha komplekstir. Fosfatlar hidroksil yüzeylere hidroksit iyonları ile yer değiştirerek tutunabilmektedirler (Denklemler 2.11).



Anyonların sorpsiyonu çeşitlilik göstermektedir. Fosfatlarda olduğu gibi, sülfatlar da pH 7' nin altında kimyasal bağlarla katı yüzeylere tutunabilmektedir. Klorür ve nitratlar ise elektrostatik çekim kuvvetleri aracılığıyla katı yüzeylere tutunmaktadır (Manahan, 1994).

2.5.3.2 İyon Değişimi

Dogal sulardaki inorganik ve organik maddeler açısından sediment önemli bir kaynaktır. Sedimenti sadece ıslak toprak olarak değerlendirmek yanlış olacaktır. Topraklar atmosferle ve aerobik ortamla ilişki halindedir. Özellikle dip sedimenti indirgenme şartlarını oluşturan anaerobik ortamla çevrili olabilmektedir. Dip sedimentinde sürekli bir anaerobik biyokimyasal parçalanma devam etmekteyken toprakta bu olay gerçekleşmez (Manahan, 1994).

Sedimentlerin en önemli özelliklerinden biri, etrafını çevreleyen su kütlesi içerisindeki katyonları değiştirme yeteneğidir. Katyon değiştirme kapasitesi sedimentin katyonları tutabilmesini ölçmektedir, katyon değiştirme kapasitesi, pH ve tuzluluğa bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, yüksek katyon değiştirme kapasitesi sediment yapıdaki organik materyalin ve katyon varlığının bir göstergesidir (Jang vd, 2005). Lin ve arkadaşları (1998) yüksek organik madde ve yüksek katyon miktarı ile ilişkilendirilen katyon değiştirme kapasitesinin artmasıyla ağır metallerin sedimentte adsorpsiyonunun, arttığını bildirmişlerdir. Temiz yüzeyli kaynaklarda sedimentin katyon değiştirme kapasitesi genellikle 20-30 meq katyon /100 g sediment' dir (Manahan, 1994).

Sediment ve askıdaki katı maddeler, krom, kadmiyum, bakır, nikel, kobalt gibi metal iyonları için önemli bir depo görevini görmektedirler. Bu metaller katyon değiştiren killerde

tutunabilmekte, demir mangan hidroksitlerle bağ yapabilmekte ve humik maddelerle şelatlar halinde bulunabilmektedirler (Manahan, 1994).

Sediment yapıdan metallerin çözünmesi ortamda bulunan diğer maddelerin bir fonksiyonudur. Aminoasitler ve deniz suyundaki klorür iyonu çözünmeye yardımcı etkiler olarak sayılabilir. Ayrıca sedimentler ile metallerin ilişkisi metalin sedimente bağlanma şekillerine, kimyasal formlarına, ortam kosullarına bağlı olarak sediment yapıda bulunan organizma tipleri ile suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin anaerobik özellikteki sedimentlerde, sülfatın sülfüre indirgenmesiyle metal sülfürler oluşmaktadır. Bununla birlikte asırı havalanma ile sülfür sülfata dönüşerek su kütesine önemli ölçüde ağır metal bırakabilmektedir (Üstün ve Okumuş, 2006).

2.5.4 Küçükçekmece Gölü Sedimenti

2002 yılından itibaren devam eden çalışmalar ile Küçükçekmece Gölü ve Havzası'nın kirlilik profili araştırılmaktadır (TUBİTAK – GSRT 102Y011; TUBİTAK 105Y116). Su kirliliği araştırmalarında sediment yapı kirletici kaynak özelliği göstermesi nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle sediment yapıda ve sediment arası boşluk suyunda ölçümler yapılmaktadır. Bu çalışmalar ile sediment yapının ağır metalleri tutabildiği ve uygun şartlarda tekrar suya bırakabildiği gözlemlenmiştir. “The Development of Environmental Model in Küçükçekmece Basin” (TUBİTAK – GSRT 102Y011) adlı projede Zn, Ni, Cr, Mn, Fe, Mg, Cu metallerinin su, sediment arası boşluk suyu ve sedimentteki konsantrasyonları araştırılmıştır. Aynı çalışmada, sediment yapıda konsantrasyonu en yüksek olan ağır metallerin Fe^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} olduğu belirlenmiştir. Ağır metallerin yanı sıra sediment yapıda ve sediment arası boşluk suyunda organik madde konsantrasyonu da kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) cinsinden ölçülmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan sediment örneği endüstriyel deşarjları taşıması nedeniyle Küçükçekmece Gölü ekosisteminde önemli olan Sazlıdere'nin göle döküldüğü noktadan alınmıştır .

Şenduran (2007)'nin “Küçükçekmece Lagününde Limnolojik Özellikler ve Sediment Taşınımı” ile ilgili yapmış olduğu araştırmada, 13 nolu numune alma noktasının sediment yapısı Sanscil (çamur) şeklinde tanımlanmıştır. Sanscil diye tanımlanan yapı kum, silt ve kil malzemelerinin karışımından oluşmaktadır.

3. SEDİMENT MATRİKSİNDE AĞIR METAL FRAKSİYONLARI

Tehlikeli atıklar kapsamındaki ağır metaller çevresel kirleticilerin başında gelmektedirler. Ağır metaller kontrolsüz endüstriyel atıksu desarjlarının direkt olarak alıcı ortamlara verilmesiyle önemli ölçüde su ortamına geçmektedirler. Bunun sonucu olarak ağır metaller su ya da dip çamurunda birikerek ya da taşınarak alıcı ortamların sürdürülebilirliğini tehdit etmektedirler.

Nehir suyu ve sedimentindeki metal konsantrasyonu, depolama ve remobilizasyon prosesleri ile değişmektedir (Chen vd., 2008). Ağır metal içerikli sedimentler, özellikle endüstrileşmiş birçok ülkede toksisitesi, kalıcılık ve biyoakümülatif doğasından dolayı önemli bir sorundur. Metaller ve metaloidler sedimentte birikirler ve zamanla akuatik ortama muhtemel metal transferiyle ortaya çıkan çevresel problemlere sebep olurlar (Arain vd., 2008).

Dip sedimentindeki ağır metal konsantrasyonu, hidrolojik sistem kirleticilerinin ortamdaki kalıcılıklarını anlayabilmek için hassas bir indikatördür (Singh vd., 2007). Ağır metal adsorpsiyonuna etki eden parametreler iyi anlaşılabilirse, izleme veya giderim safhaları sırasında izlenecek yöntemlerin oluşturulması kolaylaşacaktır.

Akuatik çevredeki ağır metal türleri, sediment fazı, askıda kolloitler ve suda çözülebilir türler arasında dağılım göstermektedir. Çözülmüş metal türleri, çözülmüş organik ve inorganik kompleksler kadar, hidrate edilmiş ve edilmemiş serbest metal iyonlarını içermektedir. Kolloidal olarak bağlı metaller ise, temel olarak amorf Fe ve Mn oksihidroksitleri yada hümitik maddelerle ilişkilidir. Partikül haldeki metal formları, farklı kimyasal formlar (çökme), hidroksi oksitlerin katı yüzeyine ve organik maddelere yada ara yüzeylere adsorbe olmuş halde bulunurlar (Landner ve Reuther, 2004).

Ağır metaller sucul ortamlarda redoks şartlarına bağlı olarak hareketlidirler. Ağır metaller indirgenebilir, sediment boşluk suyunda çözünebilir ve sediment yüzeyine geçerek oksihidroksitler oluşturacak şekilde çökebilirler. Her metalin fizikokimyasal ve termodinamik parametrelere bağlı olarak kendine özgü bir adsorpsiyon karakteristiği vardır. Ağır metal adsorpsiyonu; pH, sıcaklık, organik madde varlığı, katyon değiştirme kapasitesi, ortamdaki diğer metaller ile yarış gibi faktörlerce kontrol edilmektedir (Üstün ve Okumuş, 2006).

Sedimentin yüzeyindeki ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler metali taşıyan suyun fizikokimyasal yapısının yanı sıra sedimentin yüzey yapısı, metal iyonlarının çeşitliliğidir. Sediment partikülleri ile kirlenici arasındaki etkileşim, sediment üzerine kimyasal dağılımın karakteristiği ile ilgili olduğu kadar yüzey alanına da bağlıdır [40].

Sedimentte ağır metaller farklı bağlanma eğilimi ile kimyasal formlarda bulunmaktadır. Kirlenmemiş bir sedimentte, ağır metaller temel olarak, hareketsiz türlerdeki mineral formlara ve silikatlara bağlanırlar, kontamine olmuş sedimentlerde ise iz metaller genelde daha hareketlidir ve sediment fazına bağlanırlar (Rauret, 1998).

Kontamine olmuş bir sediment örneğinde, toplam metal içeriğinin incelenmesi, metallerin jeokimyasal (hareketlilik ve reaktivite) ve biyolojik (biyokullanım ve toksisite) davranışının belirlenmesi için zayıf bir indikatördür (Fuentes vd., 2004; Landner ve Reuther, 2004). Bu nedenle, doğru bir kirlilik analizi için, metallerin sedimentte hangi formlarda bulunduğu tespit edilerek, biyolojik ve kimyasal davranışları belirlenmelidir.

Aynı zamanda, toplam metal içeriğinin fraksiyonlaşmasının tespiti, metallerin kaynakları hakkında bilgiler vermektedir. Değişebilir, Asitle çözülebilir, ve kolayca idirgenebilir fraksiyonların yüksek seviyeleri antropojenik kaynaklı kirliliğin bulgusudur. Daha kararlı fraksiyonlardaki yüksek içerikler ise, artık faz hariç, uzun dönemlerde belirgindir (Tack ve Verloo, 1995).

Sedimentteki metal iyonları, organik madde, Fe, Al, Mn Oksit/hidroksitleri, silika mineralleri, karbonat ve sülfid gibi farklı fazlarda bulunmaktadır. Ek olarak, metal iyonları iyon değişimi, adsorbsiyon ve çökelme şeklinde farklı mekanizmalarda katı fazda tutunabilirler (Fuentes vd., 2004).

Farklı fraksiyonlardaki metallerin konsantrasyonlarının kil, organik madde vb. içeriklerin ve endüstriyel kaynaklardan metallerin girişine göre değiştiği bulunmuştur. Sedimentteki ağır metal konsantrasyonu nehir suyundan belirgin bir şekilde fazladır. Nehir suyunun nötral alkali yapısına bağlı olarak, bir çok ağır metal, karbonat, oksit ve hidroksit şeklinde çökelmiştir ve nehrin bentik biotasını yüksek risk oluşturacak şekilde etkilemiştir (Singh vd., 2007).

Sedimentte ağır metaller birkaç kimyasal formda bulunabilir ve genellikle kimyasal etkileşim, taşınma, biyokullanım ve potansiyel toksisite durumlarında farklı fiziksel ve kimyasal davranışlar sergileyebilirler. Sedimentte metallerin yükseltgenme seviyelerinin gerçek ve potansiyel etkilerinin tam olarak anlaşılması ve aşağı taşınım prosesini, depolamayı ve bunların değişen çevre şartlarında ki etkilerini değerlendirmek amaçlı, ağır metallerin sedimentteki formlarını belirlemek gereklidir.

Sedimentte ağır metallerin birikme mekanizması, suda çözülebilir, değişken, karbonata bağlı, yükseltgenebilir, oksitlenebilir ve artık fraksiyon olarak, 6 kategoride açıklanmıştır. Bu kategoriler, değişen çevre şartları altında taşınımı ile farklı davranışlar sergilerler.

Metallerin, sediment matriksinde oluşturdukları formlar, aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Suda Çözülebilir Fraksiyon

Bu faz, çözülebilir organik madde ve diğer içeriklerle iyon kompleksi oluşturmuş ve serbest iyonlardan meydana gelmiş türleri içermektedir. Taşınırılığı en fazla olan fazdır (Rao vd., 2008).

Değişebilir Fraksiyon (Spesifik olarak sorbe edilmemiş)

Sediment partiküllerinin üzerine, düşük elektrostatik etkileşimlerle, zayıfça adsorbe olmuş metalleri içeren fraksiyondur. Metal adsorbsiyonu, adsorbsiyon-desorpsiyon reaksiyonlarından suyun iyonik kompozisyonundaki değişimlerden yada pH'ın düşmesinden etkilenir. Ortam koşullarındaki bu değişimler, metallerin bu fraksiyondan remobilizasyonuna sebep olur (Filgueiras vd., 2004; Fuentes vd., 2004; Rao vd., 2008). Bu fazdaki metal miktarı su yataklarının çevresel koşullarını temsil eder. Değişebilir Fraksiyon, genel olarak akuatik organizmalar için anlık nütrient rezervuarı oluşturmaktadır (Filgueiras vd., 2004). Bu fraksiyonda temsil edilen metaller, sedimentteki toplam ağır metal içeriğinin küçük bir kısmını oluşturmaktadır ve nötral tuzlarla yer değiştirebilir. Bu nedenle, K, Ca ve Mg gibi bazı makro-elementler dışında, bu fraksiyon genelde toplam metal içeriğinin % 2'sinden az olarak hesaplanabilir (Rao vd., 2008).

Spesifik olarak adsorbe edilmeyen fraksiyon olarak da tanımlanan, değişebilir fraksiyon, organik yada inorganik maddelere zayıf elektrostatik etkileşimlerle bağlı metallerin, K, Ca, Mg yada (NH₄) gibi katyonlarla yer değiştirmesiyle serbest bırakılabilir. Bu katyonlar, genellikle yüksek konsantrasyonlarda, bu amaçla kullanılmaktadır. Kuvvetli asitlerin ve

bazıların nötral tuzlarının, değişim alanındaki pH'ı etkilememek ve silikat yada oksihidroksit fazlarla girişimde bulunmamak gibi avantajları vardır. Bununla birlikte, NH_4Cl yada NH_4NO_3 gibi kuvvetli asitlerin amonyum tuzları pH'ı düşürebilir ve killerin hidrolizini destekleyebilir. Asetatlar gibi zayıf asitlerin tuzları ise, tersine, pH ile birlikte muhtemel metal hidroksit çökeleklerini de arttırmaktadır, ancak metallerin asetatlarla kompleksleşmesi de dikkate alınmalıdır. Bu kompleksleşme, aynı zamanda, serbest kalan metallerin readsorbsiyonunu da inhibe etmektedir (Rao vd., 2008).

Karbonata Bağlı Fraksiyon (Asitle çözülebilir)

Bu fraksiyon karbonata bağlanarak çökelmiş ya da birlite çökelmiş metalleri içerir. Fe-Mn oksitleri ve organik maddenin akuatik sistemde az bulunduğu durumlarda birçok metal için önemli bir adsorbenttir (Rao vd., 2008). Bu faz pH değişimlerine karşı hassastır (Filgueiras vd., 2004). Karbonatların tam çözülebilmesi için gerekli zaman, partikül boyutu, numunedeki karbonat miktarı ve tipi gibi bazı faktörlere bağlıdır.

Karbonat fazında metallerin ekstraksiyonu için en sık kullanılan kimyasal sodyum asetattır. Karbonat fazı, etkili bir şekilde kalsiyum magnezyuma tutulur, fakat asetik asidin yapısı, özellikle, organik ve inorganik maddelere sorbe olmuş metallerin serbest kalmasına da sebep olmaktadır.

Bu fraksiyon, şartlar asidik olduğunda ortamda bulunan ağır metal miktarını vermektedir. Çevre için tehlikeli bir fraksiyondur (Long vd., 2008).

Fe ve Mn Oksitlerine Bağlı Fraksiyon (İndirgenebilir)

Fe ve Mn oksitleriyle bileşik oluşturmuş metalleri içeren fraksiyondur. Fe-Mn oksitleri sedimentte bir tutkal gibi davranırlar yada partiküller arasında bir nodül oluştururlar. Ağır metaller bu oksitlere kuvvetlice bağlanır. Fakat anoksik şartlarda termodinamik olarak stabil değildirler. Redoks potansiyelindeki değişimlerden etkilenir (Filgueiras vd., 2004; Fuentes vd., 2004).

Demir ve Mangan'ın amorf oksihidroksitleri, kuvvetli bir şekilde metallere tutulurlar. Başlangıçta değişebilir formda bulunur, fakat artan zamanla daha az hareketli forma geçerler. 0.1 M asitlendirilmiş hidroksilamin hidroklorit, amorf mangan oksit fazındaki metalleri serbest bırakır. 0.5 M artan konsantrasyonda ve azalan pH'da (2'den 1.5'e), mangan oksit fazındaki metaller hala serbestken, demir oksit fazına etkili bir girişim sağlar (Rao vd., 2008).

Organik Maddeye Bağlı Fraksiyon (Oksitlenebilir)

Bu fraksiyon, şartların oksidatif olduğu durumda, ortamda organik madde ve sülfüre bağlanmış metal miktarını göstermektedir (Long vd., 2008). Yaşayan organizmalar, çökeltiler yada mineral partiküllere bağlı organik maddelerin farklı türleriyle biyoakümülyasyon yada kompleksleşme prosesleri ile birleşmiştir. Bu fraksiyonda ki metaller, uzun periyotlarda sedimentte tutulabilir fakat dekompozisyon prosesleriyle mobilize de olabilirler.

Organik maddeler, tek değerlikli iyonlarla kıyaslandığında iki değerlikli iyonlar için yüksek seçicilik göstermektedir ve akuatik sistemlerde metal iyonlarının organik madde üzerine muhtemel bağlanma eğilimleri $Hg > Cu > Pb > Zn > Ni > Co$ sırasını izlemektedir. Oksitleme şartları altında organik maddenin parçalanması, bu maddeye bağlı çözülebilir metallerin serbest kalması ile sonuçlanır. Sülfütlere bağlı metal miktarı bu adım boyunca ekstrakte edilebilir.

En sık kullanılan prosedürde, organik maddenin oksidasyonu için Hidrojen peroksit ve ardından serbest kalan metallerin reabsorpsiyonu veya çökmesini engellemek için amonyum asetat kullanılır. Bazı durumlarda, hidrojen peroksitle oksidasyon süresince oksalat formları meydana gelebilir ve bu formlar Fe ve Mn oksihidroksitlerine tutulurlar ve serbest kalan metaller killer üzerine sorbe olurlar (Rao vd., 2008).

Artık Fraksiyon

Kil mineralleri üzerine sıkıca adsorbe olmuş metalleri içerir. Diğer bir deyişle, katı fraksiyonun kristal kafesine saplanmış metalleri temsil eder (Yusuf, 2007). Kimyasal olarak stabil ve biyolojik olarak inaktiftir (Filgueiras vd., 2004). Sadece çok ekstrem şartlarda remobilize olabilir (Yusuf, 2007).

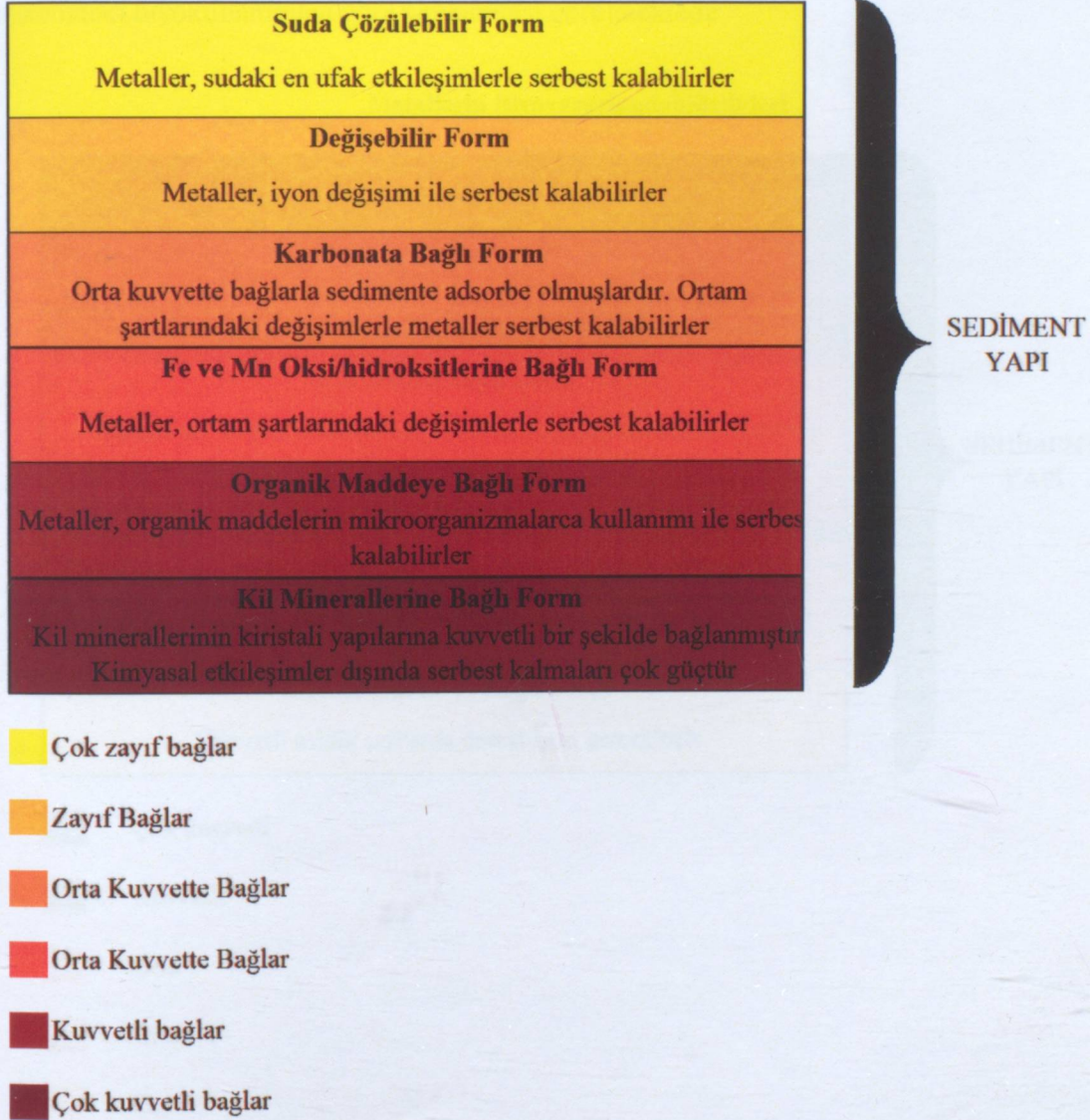
Nitrik asit, hidroklorik asit yada silikat matriksini çözmeyen aqua regia karışımı gibi kuvvetli asitlerle parçalama, değişen çevre şartlarıyla potansiyel taşınımı gerçekleştiren elementlerin maksimum miktarının yaklaşık bir sonucunu vermektedir. Biyosfere giren ağır metallerin uzun süreli potansiyel etkilerini belirlemede kullanışlıdır (Rao vd., 2008).

3.1 Sedimentteki Metal Formlarının Akuatik Sisteme Etkisi

Metallerin, sedimentte fiziksel, kimyasal, biyolojik etkileşimlerle desorbe olma eğilimleri, ortam şartları ile ilgili olduğu kadar metallerin oluşturdukları komplekslerin bağlarının şiddetiyle de ilgilidir. Buna göre, sedimentteki metal formlarını bağlanma şiddetine göre;

Suda Çözülebilir < Değişken < Karbonata Bağlı < Fe-Mn Oksitleri < Organik Madde < Artık Fraksiyon şeklinde bir sıralama yapabiliriz. Şekil 3.1’de metallerin, sediment matriksinde bağlanma formlarının dirençliliği şematiksel olarak gösterilmiştir.

Sediment Matriksinde Ağır Metal Bağlanması



Şekil 3.1 Metallerin, sediment matriksinde bağlanma formlarının dirençliliğinin şematiksel gösterimi

Akuatik sistemdeki , bir çok metal kompleksi ve formunun kendisi, biyolojik olarak kullanılabilir ve bununla ilişkili olarak toksik değildir (Waber, 1972). Bundan dolayı, metallerin, akuatik sistemdeki kimyasal ve biyolojik davranışları, sedimentte oluşturdıkları formların kolay parçalanabilir ve buna bağlı olarak metallerin akuatik ortamda serbest kalması

ile ilişkilendirilmektedir. Daha hareketli ve reaktif olan metallerin, daha biyoyararlanılabilir ve toksik olduğu bilinmektedir (Sekhar vd., 2003). Sedimentteki metal formları, en çok biyoyararlanılabilir formdan en az biyoyararlanılabilir forma göre; Suda çözülebilir > Değişken > Karbonata Bağlı > Fe/Mn Oksitlerine Bağlı > Organik Maddeye Bağlı > Artık Fraksiyon şeklinde sıralanabilir. Şekil 3.2'de sedimentteki metal formlarının, akuatik sistemdeki biyokullanımına göre sıralanması görülmektedir.

Metallerin Biyoyararlanılabilirlikleri

Suda Çözülebilir Form Hareketliliği, reaktivliği ve bunlara bağlı olarak biyoyararlanımı çok kuvvetlidir
Değişebilir Form Ortamda hareketli ve biyoyararlanılabilir forma geçişleri çok kolaydır
Karbonata Bağlı Form Değişen pH'la metallerin serbest kalması ve biyoyararlanımı kolaydır
Fe ve Mn Oksi/hidroksitlerine Bağlı Form Metaller, ortam şartlarındaki değişimlerle (anoksik şartlar) serbest kalabilirler
Organik Maddeye Bağlı Form Metaller, biyolojik aktivasyon neticesinde veya ortamda herhangi bir oksitleyici madde olması durumunda serbest kalabilirler
Kil Minerallerine Bağlı Form Kuvvetli asidik şartlarda desorbiyon gerçekleşir

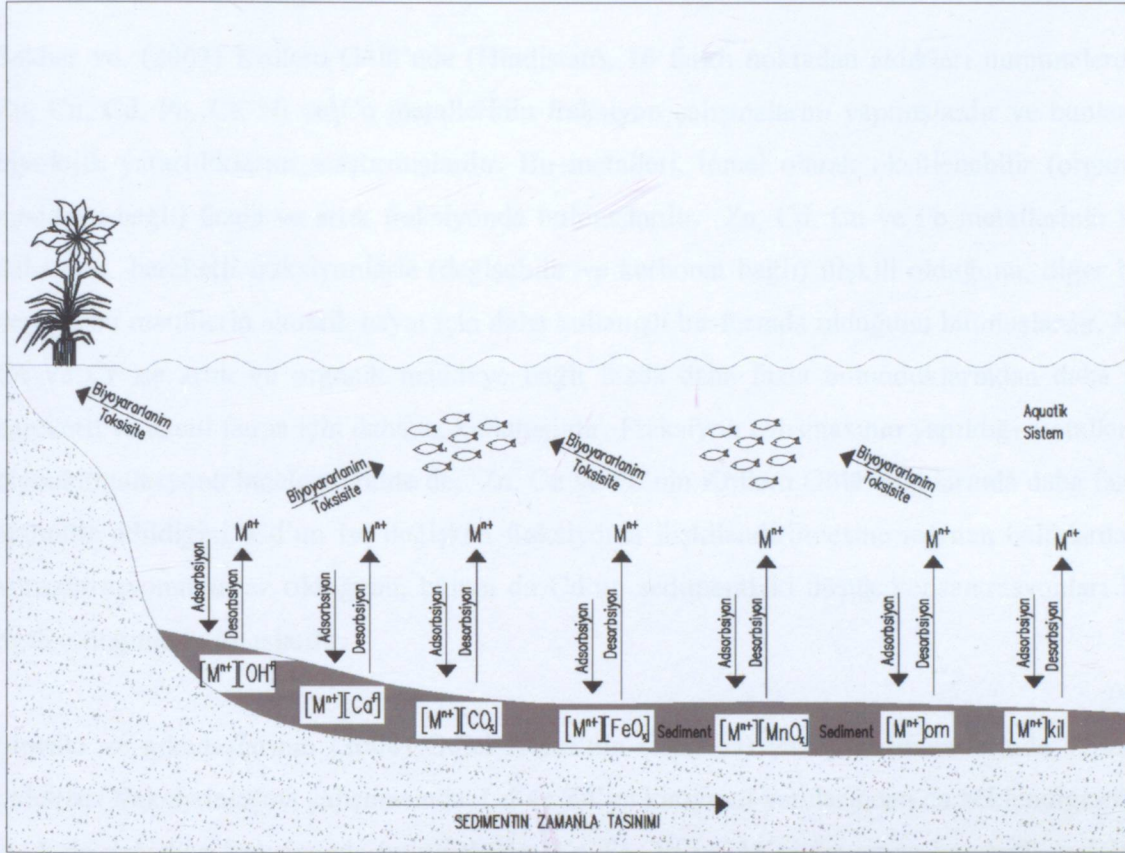
SEDİMENT
YAPI

- Çok kuvvetli
- Kuvvetli
- Orta
- Orta
- Zayıf
- Çok zayıf

Şekil 3.2 Metallerin sedimentteki formlarının akuatik sisteme tehlikelerine göre sıralanması

Şekil 3.1 ve 3.2'de de verildiği gibi, fizikokimyasal etkileşimler neticesinde sedimentte biriken metaller, çevresel şartların değişmesiyle zamanla desorbe olmakta ve su ortamına geçerek biyoyararlanılabilir formu oluşturmaktadırlar. Şekil 3.3'de metallerin, sedimentte

adsorbe olmuş metallerin desorbsiyonu ile su ortamına ve buna bağlı olarak besin zincirine geçişi gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Sedimentte metal adsorbsiyonu ve desorbsiyonunun akuatik sisteme etkisi

Metallerin sedimentteki formlarının, metallerin çeşitliliğine (bundan kaynaklı olarak rekabete), konsantrasyonuna, sediment ve su ortamının karakteristiğine, organik madde miktarına, kirlenici kaynağı çeşitliliğine vb. etmenlere bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle, metallerin sediment formlarının, kesinlikle, hangi fazlarda bulunacağını önceden söylemek doğru bir yaklaşım değildir. Literatürdeki bir çok çalışma da, ortam özelliklerine bağlı olarak, metal formlarının değişkenliği dikkat çekicidir.

Antropojenik kaynaklı ağır metaller, genel olarak çevrede inorganik kompleksler yada hidrat iyonları şeklinde bulunurlar, yani relatif olarak zayıf fiziksel ve kimyasal bağlarla, sediment partikülleri yüzeyine daha kolay bir şekilde adsorbe olurlar. Bundan dolayı, antropojenik kaynaklı ağır metaller, sedimentteki fraksiyon ekstrantlarında daha baskın olarak bulunmaktadır. Metallerin organik maddeyle ilişkileri, bu metallerin, özellikle Cu, Zn ve Pb, doğal organik maddenin bir fraksiyonu olan humik maddeye olan yüksek ilgisi ile

açıklanabilir. Diğer metallerin aksine, Ni, Co ve Cr daha az hareketli olduğundan sucul fauna için daha az kullanışlıdır yani insan besin zincirine girmekte daha az şansları vardır (Sekhar vd., 2003).

Sekhar vd. (2003) Kolleru Gölü'nde (Hindistan), 16 farklı noktadan aldıkları numunelerde, Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni ve Co metallerinin fraksiyon çalışmalarını yapmışlardır ve bunların biyolojik yararlılıklarını araştırmışlardır. Bu metalleri, temel olarak oksitlenebilir (organik maddeye bağlı) fazda ve artık fraksiyonda bulmuşlardır. Zn, Cd, Cu ve Pb metallerinin ise daha çok hareketli fraksiyonlarla (değişebilir ve karbonat bağlı) ilişkili olduğunu, diğer bir deyişle bu metallerin akuatik hayat için daha kullanışlı bir formda olduğunu bulmuşlardır. Ni, Co ve Cr ise artık ve organik maddeye bağlı fazda daha fazla bulunduklarından daha az hareketli ve sucul fauna için daha az kullanışlıdır. Fraksiyon çalışmasının yapıldığı metallerin biyoakümüülasyonu incelendiğinde de, Zn, Cu ve Pb'nin Kolleru Gölü balıklarında daha fazla akümüle edildiğini, Cd'un ise değişken fraksiyonla ilişkilendirilmesine rağmen balıklardaki konsantrasyonunun az olduğunu, bunun da Cd'un sedimentteki düşük konsantrasyonları ile ilgili olduğunu bulmuşlardır.

Morillo ve arkadaşlarının (2008) Odiel Nehri'nin (İspanya) yüzey sedimentlerinde yapmış oldukları fraksiyonlaşma çalışmasında; Cd ve Zn'yu kimyasal yapılarından da beklendiği gibi, en fazla değişken fraksiyonda bulmuşlardır. Cr, Fe, Ni ve As'yi ise en az hareketli metaller olarak bulmuşlardır. Fe'in artık fraksiyondaki akümüülasyonu fazladır, bunun nedeni çalışılan bölgede Fe konsantrasyonunun fazla olmasıdır. Fe en az oksitlenebilir ve asitle çözülebilir formda bulunmuştur. Bu çalışmada analiz edilen elementler arasında, Cu'nun oksitlenebilir fraksiyonda en fazla olduğu görülmüştür. Organik Bakır bileşiklerinin yüksek kararlılık sabitlerinden dolayı, bu metal organik madde ile kolayca kompleks oluşturabilir. Oksitlenme adımında serbest kalan organik fraksiyonun çok hareketli ve yararlanılabilir olduğu düşünülmez, çünkü metallerin çok az kısmının yavaşça serbest kaldığı, kararlı yüksek moleküler ağırlıklı hümik madde ile ilişkilendiği düşünülür. Oksitlenebilir fazdan sonra, Cu'nun en fazla indirgenebilir, daha sonra, artık ve asitle çözülebilir fazda bulunduğu gözlemlenmiştir. Kurşun ise en fazla Fe-Mn oksitleri halinde bulunmaktadır.

Guo Shu-hai vd. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, doğal yüzeyi kaplayan numuneler (NSCS) ve yüzey sedimenti (SS) numunelerinde, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb ve Cd metalleri için yapılan, 6 adımlı ardışık ekstraksiyon neticesinde, Fe'in en çok artık fazda (%76 NSCS ve

%80.88 SS) ve Fe-oksit fazında (%20.33 NSCS ve %16.15 SS), kalan fazlarda ise daha az bulunmuştur (%3.47 NSCS ve %2.97 SS). Cu'nun ise NSCS ve SS numunelerinde sırasıyla artık, organik madde, Mn oksidi, Fe oksidi, karbonata bağlı ve değişken fazda olduğu bulunmuştur.

K.A. Yusuf'un (2007), atık sahası toprağında yapmış olduğu çalışmada, antropojenik kaynaklı Cd'un öncelikle karbonat formunda bağlandığı, Zn ve Cu'un temel olarak oksit formlarında ve ek olarak Cu artık ve Zn'nun karbonat formunda olduğunu bulmuştur. Pb sırasıyla organik, oksit ve karbonat fraksiyonlarında gözlemlenmiştir. Çalışma neticesi, Cd'un en çok çözülebilir olduğu ve bu nedenle potansiyel biyoyararlanılabildiği ve besin zincirine transferinin kolay olduğunu göstermektedir.

Abollino vd. (2006), sediment numunelerinde uyguladıkları ekstraksiyon prosedürü neticesinde, değişebilir formdaki Cu'nun birçok numunede %1'den az değerler verdiğini, çoğunlukla karbonat ve Fe/Mn oksidi formlarında bulunduğunu belirtmişlerdir.

Li ve arkadaşları (2007), Dianchi gölünde yaptıkları çalışmada; metallerin toplam konsantrasyonu $Zn > Cu > Pb > Cr > Cd$ sırasını izlemektedir. Bu bölgedeki çalışmada, metallerin toplam konsantrasyonunun, organik madde ve indirgenebilir Fe'in, metal formlarının dağılımını etkileyen temel faktörler olduğu görülmüştür. Metal fraksiyonlaşmasında, Cd ve Zn'nun temel olarak artık olmayan fraksiyonda (değişken, organik madde, Fe/Mn oksidi) bulunduğu, Cr, Cu ve Pb'nin ise artık fraksiyonda baskın olarak bulunduğu gözlemlenmiştir. Artık olmayan fraksiyonda gözlemlenen metaller, biyoyararlanılabilir olmaya daha eğilimlidirler ve bu nedenle Dianchi gölünde Cd ve Zn'nun potansiyel tehlikesi çoğunlukla inert formda bulunan Cr, Pb ve Cu'dan daha fazladır.

Umeron ve arkadaşlarının (2007) yaptığı bir çalışmada, Bakır en fazla indirgenebilir (%53.4) ve artık (%33.3) fraksiyonda bulunmuştur. Oksitlenebilir ve değişken fazda ise sırasıyla, %11 ve %2.2 oranında bulunmuştur. Sediment formunda bakır genel olarak, hareketliliği dikkate alındığında : indirgenebilir > artık > oksitlenebilir > değişken fraksiyon sırasını takip etmektedir.

3.2 Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi

Sedimentte fraksiyonlaşmanın anlaşılabilmesi için 2 yaklaşım mevcuttur. İlki, henüz tanımlanmamış olan Termodinamik yaklaşım, bir diğeri ise Ardışık Ekstraksiyon Prosedürüne (AEP) dayalı deneysel belirleme yaklaşımıdır (Singh vd., 2005). Ağır metallerin farklı kimyasal formlarının tespiti zor olsada, Tessier tarafından önerilen (Çizelge 3.1), sediment matriksinin farklı fazlarına bağlı metal özelliklerini belirlemek için geliştirilmiş AEP önemli bir yaklaşımdır (Filgueiras vd., 2004). Bu metodun, akuatik ekosistemdeki biyota üzerinde, muhtemel metal etkisinin tahmininde elverişli olduğu belirlenmiştir (Singh vd., 2005).

Ardışık Ekstraksiyon Prosedürüne dair Tessier tarafından geliştirilmiş prosedür Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Tessier Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü (Harvey ve Juian, 2007)

	Kimyasal (Sedimentin her bir gramı için)	Hedeflenen Faz(lar)
1.Adım	8 ml 1.0 M $MgCl_2$ (pH=7) 1 saat karışım	Değişebilir
2.Adım	8 ml 1.0 M CH_3COOH (pH=5) 5 saat karışım	Karbonata Bağlı
3.Adım	20 ml 0.04 M $NH_2OH.HCl$ (%25 CH_3COOH içinde) 96°C'da 6 saat karışım	Fe/Mn Oksidine Bağlı
4.Adım	i) 3 ml 0.02 M HNO_3 + 5 ml %30 H_2O_2 (pH=2) 85°C'da 2 saat karışım ii) 3 ml %30 H_2O_2 (pH=2) 85°C'da 3 saat iii) 5 ml 3.2 M CH_3COONH_4 (%20 HNO_3 içinde) + 20ml'ye seyreltme+ 30 dk karışım	Organik Maddeye Bağlı
5.Adım	$HClO_4$ / HF	Artık

Son yıllarda, AEP farklı şekillerde geliştirilmiştir. Ancak bu prosedürler, bazıları çok sık kullanılmasına rağmen, bilimsel otoritelerce açıkça kabul edilmemiştir. Kullanılan prosedürlerden çok geniş aralıkta olması ve elde edilen sonuçların önemli farklılıklar göstermesi, bu farklı prosedürlerin kıyaslanabilirliğini azaltmaktadır. Bu nedenle, sedimentte metal miktarını belirlemek için kullanılan ekstraksiyon metodlarının harmonize edilemsi amacıyla, BCR (Community of Bureau Reference) tarafından 1987'de bir program başlatılmıştır.

Çizelge 7.2’de BCR tarafından harmonize edilmiş AEP basamakları verilmiştir. Bu prosedür, göl, lagün, liman sedimentleri, arıtma çamurları ve endüstriyel olarak kirlenmiş toprak örneklerinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Fuentes vd., 2004).

BCR tarafından geliştirilen bu metod 3 ardışık adımdan oluşmakta ve her bir ekstraksiyon basamağı 16 saat’lik bir karışım süresi gerektirmektedir. Bundan dolayı, AEP’ünün ana sınırlayıcısı zamandır. Son yıllarda, bu prosedürlerin zaman sınırlayıcılığını elimine etmek amacıyla farklı çalışmalar yapılmıştır. Literatürde, bu amaçla yayınlanmış bir çok farklı çalışma mevcuttur (Pazos Cepeans vd., 2005). Çizelge 3.3a/b’de Literatürde kullanılan bazı fraksiyon çalışmaları görülmektedir.

Çizelge 3.2 BCR Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü (Harvey ve Julian, 2007)

	Kimyasal (Sedimentin her bir gr)	İşlemsel Tanım	Hedeflenen Faz(lar)
1.Adım	40 ml 0.11 M CH_3COOH 16 saat karışım	Değişebilir, suda çözülebilir ve asit çözülebilir	Çözülebilir ve değişebilir katyonlar ve karbonatlar
2.Adım	40 ml 0.5 M $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ (pH=1.5 HNO_3 ile) 16 saat karışım	İndirgenme	Fe ve Mn oksihidroksitleri
3.Adım	i) 10 ml 8.8 M H_2O_2 ile 1 saat karışım ve sonra 85°C’da 1 saat ii) 10 ml 8.8 H_2O_2 85°C’da 1 saat iii) 50 ml 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 16 saat	Oksitlenebilir	Organik madde ve sülfid
4.Adım	Aqua regia(HCl/HNO_3 3:1)	Artık	

Çizelge 3.3a Farklı fraksiyon metodlarının kıyaslanması

Kaynak	Suda Çözülebilir Fraksiyon	Değişebilir Fraksiyon	Karbonat Bağlı Fraksiyon	Fe/Mn Oksitlerine Bağlı Fraksiyon	Organik Maddeye Bağlı Fraksiyon	Artık Fraksiyon
Guo vd., 2006; Li vd., 2006	-	20ml 1M MgCl ₂ (pH=7) 30dk karıştırma	20ml 1M NaOAc (pH=5) 5 h karıştırma	Mn :20ml 0.1M NH ₂ OH.HCl (0.1M HNO ₃ içinde) ile 30dk karıştırma ve Fe: 20ml 0.04M NH ₂ OH.HCl (%25 A.A içinde) ile 6h 95°C'da karıştırma	5ml 0.1M HNO ₃ ve 10ml %30H ₂ O ₂ ile 5h 85°C su banyosunda karıştırma, 15ml 3.2M NH ₄ OAc (%20 HNO ₃ içinde) ile 30dk karıştırma	5ml 1:3 HNO ₃ :HCl ısıtma+5ml HClO ₄ soğutma+2ml HClO ₄ digestion+25ml %25 HNO ₃ ile yıkama
Sekhar vd., 2003	-	1gr sediment + 20ml 1M MgCl ₂ (pH=7) 1h karıştırma	20ml 1M NaOAc (pH=5) 5 h karıştırma	0.04M NH ₂ OH.HCl %25CH ₃ COOH içinde 95°C'da 5 h karıştırma	%30H ₂ O ₂ %20HNO ₃ içinde 85°C'da 5h karıştırma+ 3.2M NH ₄ OAc ile 30dk karıştırma	HClO ₄ +HF (1:5) buharlaştırma+0.01M HNO ₃ ile çözme
Singh vd., 2005, 2007; Alvarez vd., 2008	-	1gr sediment + 10ml 1M MgCl ₂ (pH=7) 1h karıştırma	10ml 1M NaOAc (pH=5) ile 5 h karıştırma	20 ml 0.04M NH ₂ OH.HCl (in %25 A.A.) 6 h 100°C'da karıştırma	3ml 0.02M HNO ₃ +5ml %30H ₂ O ₂ pH2 2h 100°C'da karıştırma+3ml %30H ₂ O ₂ (pH=2) 3h 100°C'da karıştırma+3.2M NH ₄ OAc in %20 HNO ₃ 30dk karıştırma	10ml HF+2ml HClO ₄ ; 10ml HF+1ml HClO ₄ ; 1ml HClO ₄ 12N HCl içerisinde parçalama
Araın vd., 2008	-	5gr sediment + 50ml DDI su 24h karıştırma	20ml 0.11M CH ₃ COOH ile 10 h karıştırma	20 ml NH ₂ OH-HCl 0.5M pH1.5 ile 10 h karıştırma	5ml 8.8M H ₂ O ₂ ile 1h 85°C'da karıştırma+20ml 1M CH ₃ COONH ₃ pH=2 ile 10h karıştırma	4ml aqua regia (HCl/HNO ₃ 3:1)
Pagnanelli, 2004	-	2.5gr sediment + 45ml 1M NH ₄ OAc(pH=5) ile 24h karıştırma	22.5ml 1M NH ₂ OH.HCl+22.5ml CH ₃ COOH ile 24 h karıştırma	12.5ml 0.1M HCl ile 24 h karıştırma	12.5ml 0.5M NaOH ile 24h karıştırma+4ml HNO ₃ ile 60°C'da MW parçalama	12.5ml 8M HNO ₃ ile 3h 80°C'da parçalama
Araın vd., 2007	-	0,5gr sediment + 20ml 0,11M CH ₃ COOH 16h karıştırma	20ml 0.5M NH ₂ OH-HCl, pH1,5 ile 16 h karıştırma	5ml 8.8M H ₂ O ₂ 1h 85°C'da karıştırma	5ml H ₂ O ₂ (%30) 1h 85°C'da karıştırma	8ml aqua regia(HCl/HNO ₃ 3:1)
Cuong ve Obbard, 2006	-	-	0.5gr sediment+20ml 0.11M CH ₃ COOH ile 16 h karıştırma	20 ml 0.5M NH ₂ OH.HCl (pH=1.5) ile 16 h karıştırma	5ml 8.8M H ₂ O ₂ ile 1h 85°C'da karıştırma+5ml 8.8M H ₂ O ₂ pH=2 ile 1h karıştırma+25ml 1M NH ₄ OAc ile 16h karıştırma	9ml HNO ₃ +3ml HF ile 180°C'da 10dk MW parçalama

Çizelge 3.3b Farklı fraksiyon metodlarının kıyaslanması

Kaynak	Suda Çözülebilir Fraksiyon	Değişebilir Fraksiyon	Karbonat Bağlı Fraksiyon	Fe/Mn Oksitlerine Bağlı Fraksiyon	Organik Maddeye Bağlı Fraksiyon	Artık Fraksiyon
Filgueiras vd., 2003; Li vd., 2007	-	-	20ml 0,11M HOAc 16 h karıştırma	20ml 0.1M NH ₂ OH.HCl ile 16 h karıştırma	5ml %30H ₂ O ₂ , 1saat 25°C'de çalkalama+1saat 85°C'de buharlaştırma+25ml 1M NH ₄ OAc ile 16h karıştırma	Toplam metal içeriğinden ekstrakte edilen içerik çıkarılarak bulunur
Burt vd., 2003; Papassiopi vd., 2009	1gr sediment + 10ml DDI su ile 1h karıştırma	10ml 0.1M NaNO ile 1h karıştırma	10ml 1M CH ₃ COOHNa (pH=5) ile 5 h karıştırma	20ml 1M NH ₂ OH.HCl (%25CH ₃ COOH içerisinde) 4h karıştırma	2ml 0.02M HNO ₃ +5ml %30H ₂ O ₂ ile 2h 85°C'da karıştırma+3ml %30H ₂ O ₂ ile 2h 85°C'da karıştırma+5ml 3.2M NH ₄ OAc (%20 HNO ₃ içinde) 30dk karıştırma	9ml 16M HNO ₃ +3ml 12M HCl ile 10 dk 180°C'da MW ile parçalama
Tokalioglu vd., 2003	-	-	20ml 0,11M CH ₃ COOH 16 h karıştırma	20ml 0.5M NH ₂ OH.HCl ile 16 h karıştırma	5ml %30H ₂ O ₂ , 1saat 25°C'de çalkalama+1saat 85°C'de buharlaştırma+25ml 1M NH ₄ OAc ile 16h karıştırma	-
Ma ve Rao, 1997	1gr sediment + 15ml DDI su ile 2h karıştırma	8ml 1M MgCl ₂ (pH =7) 1h karıştırma	8ml 1M NaOAc (pH=5) 5 h karıştırma	0.04M NH ₂ OH.HCl %25CH ₃ COOH içinde 95°C'da 6 h karıştırma	3ml 0.02M HNO ₃ +5ml %30H ₂ O ₂ ile 2h 85°C'da karıştırma+3ml %30H ₂ O ₂ ile 3h 85°C'da karıştırma+5ml 3.2M NH ₄ OAc (%20 HNO ₃ içinde) +20ml ye seyreltme+30dk karıştırma	HF-HCl/HNO ₃ prosedürü
Tanga vd.2008; Ettler vd.2006; Schekel vd., Ma vd.,1997	-	-	1gr sediment + 40 ml of 0.11 mol/l acetic acid	40 ml of 0.1 mol/l hydroxylamine hydrochloride (pH 2)	10 ml 30% H ₂ O ₂ (pH 2) 1h+1 h at 85°C karıştırma+10 ml 30% H ₂ O ₂ (pH 2) 1h 85°C'de karıştırma +50 ml 1M NH ₄ OAc (pH 2) 16h karıştırma	HCl/HNO ₃ 3:1 oranında ilave edilip karıştırma
Umeron vd., 2007; Gismera vd., 2004	-	-	20ml 1M NH ₄ OAc(pH=5) ile 2h karıştırma	0.04M NH ₂ OH.HCl %25CH ₃ COOH içinde 60°C'da 6h karıştırma	15 ml 30% H ₂ O ₂ (pH 2) 5.5h at 85°C karıştırma+5ml 3.2M NH ₄ OAc(%20 HNO ₃ içinde) +20ml ye seyreltme+30dk karıştırma	10ml 7M HNO ₃ ile 6h parçalama+buharlaştırma+1ml 2M HNO ₃ +10ml'ye seyreltme
Yusuf, 2007	1gr sediment + 20ml DDI su ile 1h karıştırma	20ml 1M NH ₄ OAc(pH=7) ile 2 h karıştırma				

4. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kullanılan sediment örnekleri, kirletici yüklerini göle taşıyan Sazlıdere'nin göle etkisinin incelendiği 13 nolu numune alma noktasından alınmıştır.

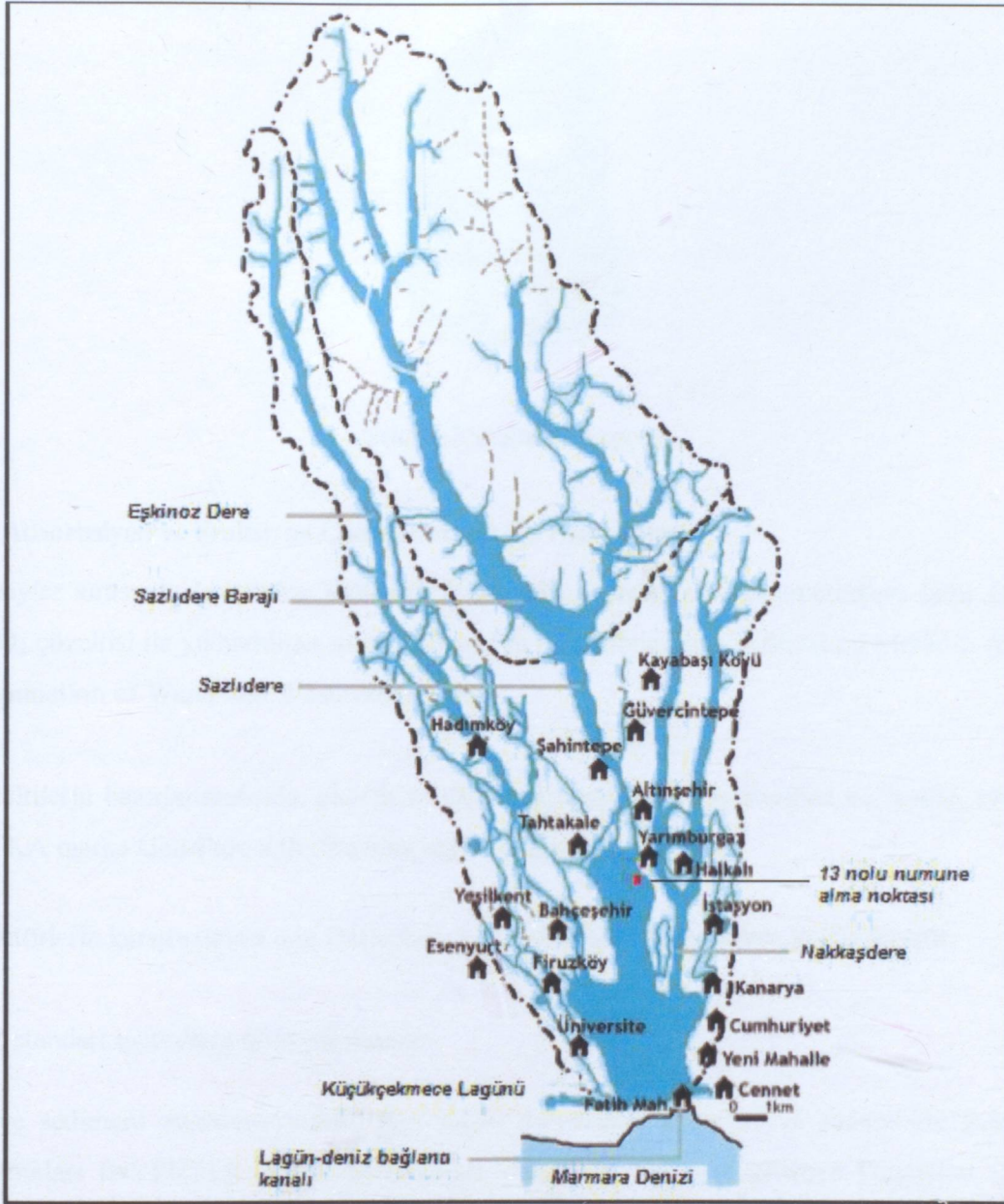
Araştırma kapsamında kullanılan materyallerin elde edilişi ve deneysel çalışma metodları şu aşamalardan oluşmaktadır ;

1. Numune alma noktasının belirlenmesi
2. Doğal ortamdan sediment numunesi temini
3. Adsorbsiyon ve fraksiyon çalışmalarının ön hazırlıkları
4. Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin dozlandığı kesikli reaktörlerin hazırlanması
5. 7 günlük periyotlarda alınan duru faz numunelerinde ağır metal davranışının incelenmesi
6. 30 günlük periyotlarda alınan sediment numunelerinde ağır metal fraksiyonlarının incelenmesi

4.1 Numune Alma Noktasının Belirlenmesi

Sazlıdere 40 km uzunluk ile bölgenin en uzun akarsuyudur. Sazlıdere Dursunköy'ün kuzeyindeki küçük kollarla beslenerek güneydoğu yönüne akar ve Küçükçekmece gölüne dökülür. Sazlıdere, Küçükçekmece gölünün içmesuyu olarak kullanıldığı dönemde göle tatlı su sağlayan en önemli kaynağı konumunda iken Sazlıdere barajının yapılması ile bu özelliğini kaybetmiştir (Başer, 2006).

13 nolu istasyon, Sazlıdere'nin bir kolu olan Balıklıdere ve Sazlıdere barajından sızan suların Küçükçekmece gölü ile birleştiği noktadır. Kayabaşı sanayisi bölgesinden çıkan endüstriyel atıksular Balıklıdere vasıtasıyla Küçükçekmece gölüne ulaşmaktadır. Kayabaşı sanayi bölgesinden gelen endüstriyel atıksuların yanısıra Kayabaşı ve Şahintepe mahallelerinden halkın kendi imkanları ile döşediği kanalizasyon sistemi vasıtasıyla taşınan evsel atıksularda Sazlıdere ile Küçükçekmece gölüne ulaşmaktadır. Kayabaşı mahallesinde yaşayan halkın %80'i tarım ve hayvancılıkla uğraşmaktadır. Şahintepe mahallesinde de Kayabaşı mahallesindeki kadar olmasa da tarım ve hayvancılık faaliyetleri yaygındır. Bu alanlardan gelen drenaj sularının evsel ve endüstriyel atıksularla birlikte 13 nolu istasyondaki ağır metal kirliliğini etkilediği düşünülmektedir (Başer, 2006).



Şekil 4.1 Numune Alma Noktası (Taner, 2007)

4.2 Doğal Ortamdan Sediment Numunesi Temini ve Muafazası

Sediment numuneleri, Sazlıdere'nin Küçükçekmece gölüne döküldüğü 13 nolu istasyondan Temmuz, Eylül ve Ekim 2008 aylarında alınmıştır. Numune alma noktasının maksimum derinliği 2 m'dir. Numuneler sediment kepçesi (Şekil 4.2) ile alınmış ve 5 lt'lik polietilen şişelerde saklanmıştır. Laboratuara taşınan numuneler +4°C'da muafaza edilmiştir.



Şekil 4.2 Sediment Kepçesi

4.3 Adsorbsiyon ve Fraksiyon Çalışmalarının Ön Hazırlıkları

Deneyler sırasında kullanılan tüm plastik ve cam gereçler standart metodlara göre 1+1'lik HNO_3 çözeltisi ile yıkandıktan sonra ultra saf su ile temizlenmiştir (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 1995).

Çözeltilerin hazırlanmasında, plastik ve cam malzemelerin yıkanmasında kullanılan ultra saf su TKA marka Gen-Pure adlı cihazdan sağlanmıştır.

Reaktörlerin karıştırılması için Gallenkamp marka orbital inkübatörde kullanılmıştır.

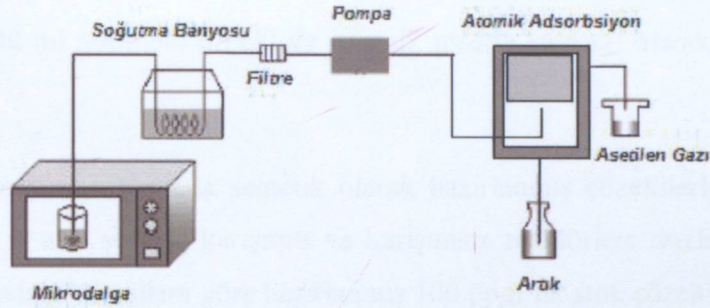
KOI standart metodlara göre yapılmıştır.

Su ve sediment numunelerindeki, ağır metal parçalama deneyleri ve sedimentte fraksiyon çalışmaları INVERTER marka Mikrodalga cihazında “EPA-Microwave Digestion Closed Vessel System” metoduna göre hazırlanmış yöntemlerle yapılmış ve GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü, İnorganik Analitik laboratuvarındaki PERKIN ELMER marka, AAS 1100 model Atomik Adsorpsiyon Spektrometre ve PERKIN ELMER marka, SIMAA (Simultaneous Multielement AA) 6000 model Grafit Fırınlı Atomik Adsorpsiyon Spektrometre cihazı ile metal okumaları yapılmıştır.

GYTE İnorganik Analitik Laboratuvarı'ndaki yapılan tüm analizlerde kullanılan ultrasaf su Milli-Q marka, Ultrapure Organex Catridge QuantumTM Ex model ultra saf su cihazından temin edilmiştir.

Çalışmanın önemli bir kısmını oluşturan Ağır metal parçalama deneyleri ve Ekstraksiyon çalışmalarının belirli prosedürleri, Statik MAE (Microwave Assisted Extraction) hazırlama ve uygulama tekniğine göre yürütülmüştür (Chen vd., 2008). Şekil 4.3’de Statik Mikrodalga Temelli Parçalama tekniğinin şematik diagramı verilmiştir.

Fraksiyon çalışmalarında CLIFTON marka su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 4.3 Mikrodalgada, statik hazırlama tekniğine dayalı ağır metal parçalanması

4.3.1 Adsorbsiyon Çalışmalarında Kullanılacak Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan metal çözeltileri, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasalları ile standart metodlara göre hazırlanan 100 ppm’lik stok çözeltiden seyreltme yapılarak hazırlanmıştır. Seyreltmeler için eser miktarda dahi metal içermeyen ultra saf su kullanılmıştır. Stok çözeltilerin hazırlanışı aşağıda anlatılmıştır.

Demir çözeltisi: Merck markalı demir tozu “Standart Methods’un 3111 Flame Atomic Absorbion Spectrometry bölümü gereğince 3111 B 3j11 maddesine göre hazırlanmıştır. Bu metoda göre 0,100 g demir tozu ilk önce 10 ml. 1+1 HCl ve 3 ml konsantre HNO_3 ile muamele edilmiştir. Daha sonra 5 ml. konsantre HNO_3 daha ilave edilmiştir. Son olarak da ultra saf su ile 1000 ml. ye tamamlanmıştır (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 1995).

$$7.00 \text{ ml} = 100 \mu\text{g Cd}$$

Bakır çözeltisi: Merck markalı bakır tozu “Standart Methods’un 3111 Flame Atomic Absorbion Spectrometry bölümü gereğince 3111 B 3j8 maddesine göre hazırlanmıştır. Bu metoda göre 0,100 g bakır tozu ilk önce 2 ml. HNO_3 ile muamele edilmiştir. Daha sonra 10 ml. konsantre HNO_3 daha ilave edilmiştir. Son olarak da ultra saf su ile 1000 ml. ye tamamlanmıştır (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 1995).

$$7.00 \text{ ml} = 100 \mu\text{g Cu}$$

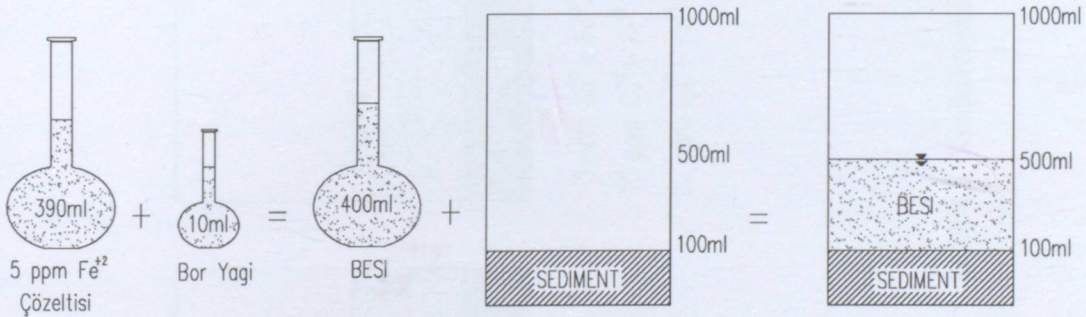
4.6 Reaktörlerin Kurulumu

13 nolu istasyondan alınan sediment örnekleri ile laboratuvar ortamında 3 adet karıştırmalı ve 3 adet karıştırmaz olarak toplamda 6 adet reaktör hazırlanmıştır.

Karıştırmalı reaktörler, orbital inkübatörde 26°C'de 100 rpm çalkalama hızında günde 4 saatlik periyotlarda karıştırılmıştır.

Her bir reaktöre 100 ml sediment örneği ve organik madde kaynağı olarak 10 ml Bor yağı konulmuştur.

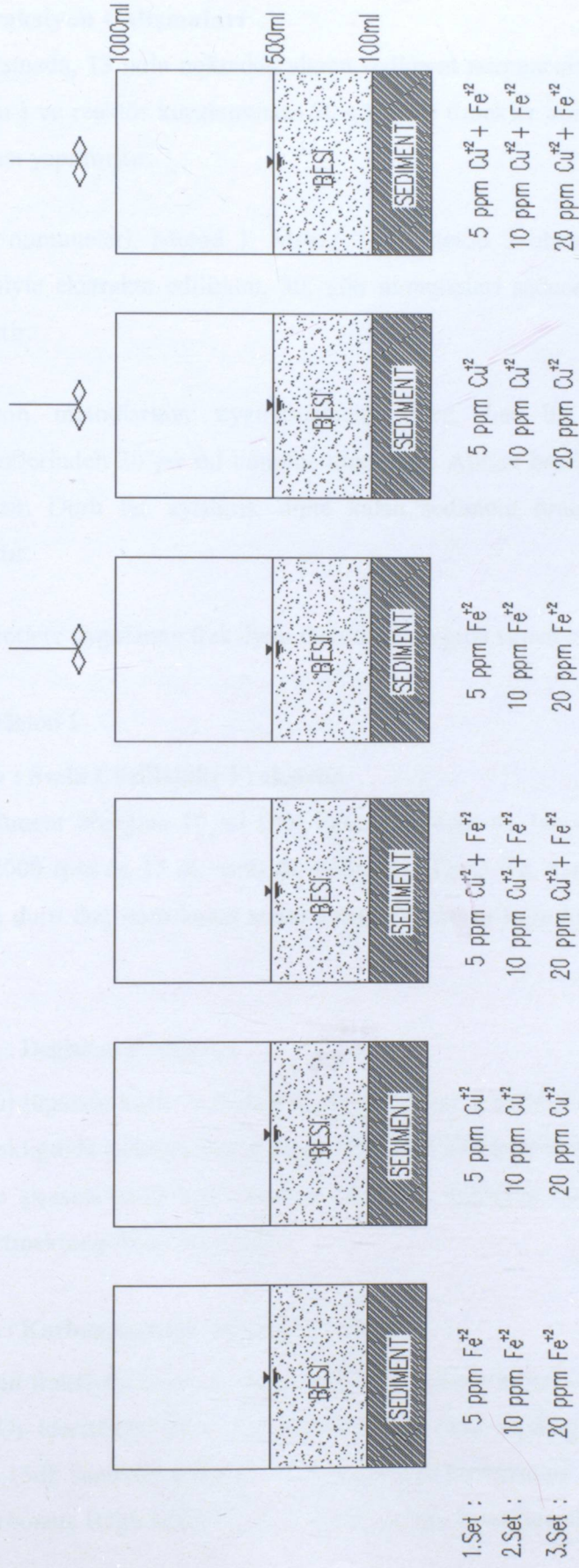
Ağır metaller, laboratuvar ortamında sentetik olarak hazırlanmış çözeltilerle, Fe^{+2} , Cu^{+2} ve ($\text{Fe}^{+2}+\text{Cu}^{+2}$) olarak 3 ayrı şekilde karışım ve karışım dışı reaktörlere dozlanmıştır. Her bir metal çözeltisi, Standart Metotlara göre hazırlanmış 100 ppm'lik stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar süresince, reaktörlere 5, 10 ve 20 ppm ağır metal dozlanmıştır. Her bir set 30 gün süresince işletilmiştir. 5 ppm Fe^{+2} metalinin çalışıldığı reaktörün kurulumunun şematik diagramı Şekil 4.4 de ve farklı ağır metal dozajlarında hazırlanan reaktörlerin çalıştırılma sistemi Şekil 4.5 de görülmektedir.



Şekil 4.4 5 ppm Fe^{+2} için reaktör kurulumu şematik diagramı

4.5 Duru Fazda Ağır Metal ve Organik Madde Davraşının İncelenmesi

Sucul ortamda ağır metal davranışının incelenmesi amacıyla, Reaktör kurulumundan önce sedimentten (0.gün) ve reaktör kurulumun 1, 7, 15, 27. ve 30. günlerinde duru fazdan numuneler alınmıştır. Alınan su örneklerinde KOI ve Ağır metal parçalama deneyleri yapılmıştır.



Şekil 4.5 Kesikli reaktörlerin çalıştırılma sistemi

4.6 Fraksiyon Çalışmaları

Bu çalışmada, 13 nolu noktadan alınan sediment numunesinden, reaktör kurulumundan önce (0. gün) ve reaktör kurulumunun 30.gününde örnekler alınarak 3 farklı yöntemle fraksiyon çalışması yapılmıştır.

0. gün numuneleri, Metod 1, Metod 2 ve Metod 3 olarak 3 farklı Ardışık Ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilirken, 30. gün numuneleri sadece Metod 3 kullanılarak ekstrakte edilmiştir.

Fraksiyon metodlarının uygulanışından önce, her bir metod için 0. ve 30. gün sedimentlerinden 20'şer ml numune alınmıştır. Alınan örnekler 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrılmış, dipte kalan sediment örneğinden her bir metod için 5gr alınmıştır.

Sedimentlere uygulanan fraksiyon metodları aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

4.6.1 Metod 1

1.Adım : Suda Çözülebilir Fraksiyon

5gr sediment örneğine 10 ml DDI ilave edilmiştir ve 1saat oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz, ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, suda kalan metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

2.Adım : Değişken Fraksiyon

Santrifüj tüpünde kalan sediment örneğine 20 ml 1 M $MgCl_2$ (pH=7) ilave edilmiş ve 30 dk oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, değişken metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Guo vd., 2006).

3.Adım : Karbonata Bağlı Metal Fraksiyonu

Değişken fraksiyon çalışmasından Santrifüj tüpünde kalan sedimente 20 ml 1M NaOAc (0,1 M HNO_3 içerisinde) ilave edilmiş ve 5 saat oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm'de 15dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, Karbonata Bağlı Metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Guo vd.,2006).

4.Adım : Fe/Mn Hidroksitlerine Bağlı Metal Fraksiyonu

Santrifüj tüpünde kalan sedimente 20 ml 1 M $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ (%25 CH_3COOH içerisinde) ilave edilmiş ve 100°C 'da 6 saat çalkalandıktan sonra 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, Fe/Mn Hidroksitlerine bağlı metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Kunwar vd., 2005).

5.Adım : Organik Madde ve Sülfid'e Bağlı Metal Fraksiyonu

4. adımdan sonra santrifüj tüpünde kalan sedimente 5 ml 0,1 M HNO_3 ve 10 ml %30 H_2O_2 ilave edilmiş ve 5 saat 96°C Su banyosunda çalkalandıktan sonra 15 ml 3,2M NH_4OAc (%25 HNO_3 içinde) ilave edilip, 30 dk oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından 2000 rpm'de 15dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, organik madde ve sülfid'e bağlı metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Guo vd., 2006).

6.Adım : Artık Metal Fraksiyonu

5.Adımdan Santrifüj tüpünde kalan sedimente 9 ml 16 M HNO_3 ve 3 ml 12 M HCl ilave edilmiş ve sıcaklık kademeli olarak arttırılarak 10 dk 180°C 'da MW (Microwave)'de işleme tabi tutulmuştur. Ardından 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, artık metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

4.6.2 Metod 2

1.Adım : Suda Çözülebilir Fraksiyon

5gr sediment örneğine 10 ml DDI ilave edilmiştir ve 1saat oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz, ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, suda kalan metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

2.Adım : Değişken Fraksiyon

Santrifüj tüpünde kalan sediment örneğine 10 ml 0,11 M CH_3COOH ilave edilmiş ve 60-90 sn maksimum 50°C 'de MW (Microwave)'de işleme tabi tutulmuştur. 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edildikten sonra duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, değişken metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Arain vd., 2008).

3.Adım : Karbonata Bağlı Metal Fraksiyonu

Değişken fraksiyon çalışmasından Santrifüj tüpünde kalan sedimente 10 ml 1 M NaOAc (pH=5) ilave edilmiş ve 30 dk oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, karbonata bağlı metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Kunwar vd., 2005).

4.Adım : Fe/Mn Bağlı Metal Fraksiyonu

3.adımdan kalan sedimentten 0.25 gr alınır ve 10 ml 0,5 M $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ (pH=1,5) ilave edilip 90-120 sn maksimum 50°C 'de MW (Microwave)'de parçalanır. Ardından 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, Fe/Mn hidroksitlerine bağlı metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Arain vd., 2008).

5.Adım : Organik Sülfid Bağlı Metal Fraksiyonu

Santrifüj tüpünde kalan sedimente 3 ml 0,02 M HNO_3 ve 5 ml %30'luk H_2O_2 (pH=2) ilave edilip 2 saat 100°C 'de karıştırılmıştır. Ardından 3 ml %30'luk H_2O_2 (pH=2) ilave edilip 3 saat 100°C 'de çalkalanmış, 3,2 M NH_4OAc (%20 HNO_3 içerisinde) ilave edilip 30 dk oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, organik madde ve sülfid'e bağlı metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Singh vd., 2007).

6.Adım : Artık Metal Fraksiyonu

5.Adımdan Santrifüj tüpünde kalan sedimente 9 ml 16 M HNO_3 ve 3 ml 12 M HCl ilave edilmiş ve 10 dk 180°C 'da MW (Microwave)'de işleme tabi tutulmuştur. Ardından 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, artık metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

4.6.3 Metod 3

1.Adım : Suda Çözülebilir Fraksiyon

5gr sediment örneğine 10 ml DDI ilave edilmiştir ve 1 saat oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz, ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, suda kalan metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

2.Adım : Değişken Fraksiyon

Santrifüj tüpünde kalan sediment örneğine 10 ml 0,1 M NaNO ilave edilmiş ve 1 saat oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, değişken metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

3.Adım : Karbonata Bağlı Metal Fraksiyonu

Değişken fraksiyon çalışmasından Santrifüj tüpünde kalan sedimente 10 ml 1 M CH₃COONa ilave edilip CH₃COOH ile pH=5 e ayarlanıp 5 saat oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Daha sonra 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, karbonata bağlı metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

4.Adım : Fe/Mn Bağlı Metal Fraksiyonu

3.Adımdan kalan sedimente 20 ml 1 M NH₂OH.HCl (%25 CH₃COOH içerisinde) ilave edilmiş v 4 saat oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, Fe/Mn Hidroksitlerine bağlı metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

5.Adım : Organik Madde ve Sülfid'e Bağlı Metal Fraksiyonu

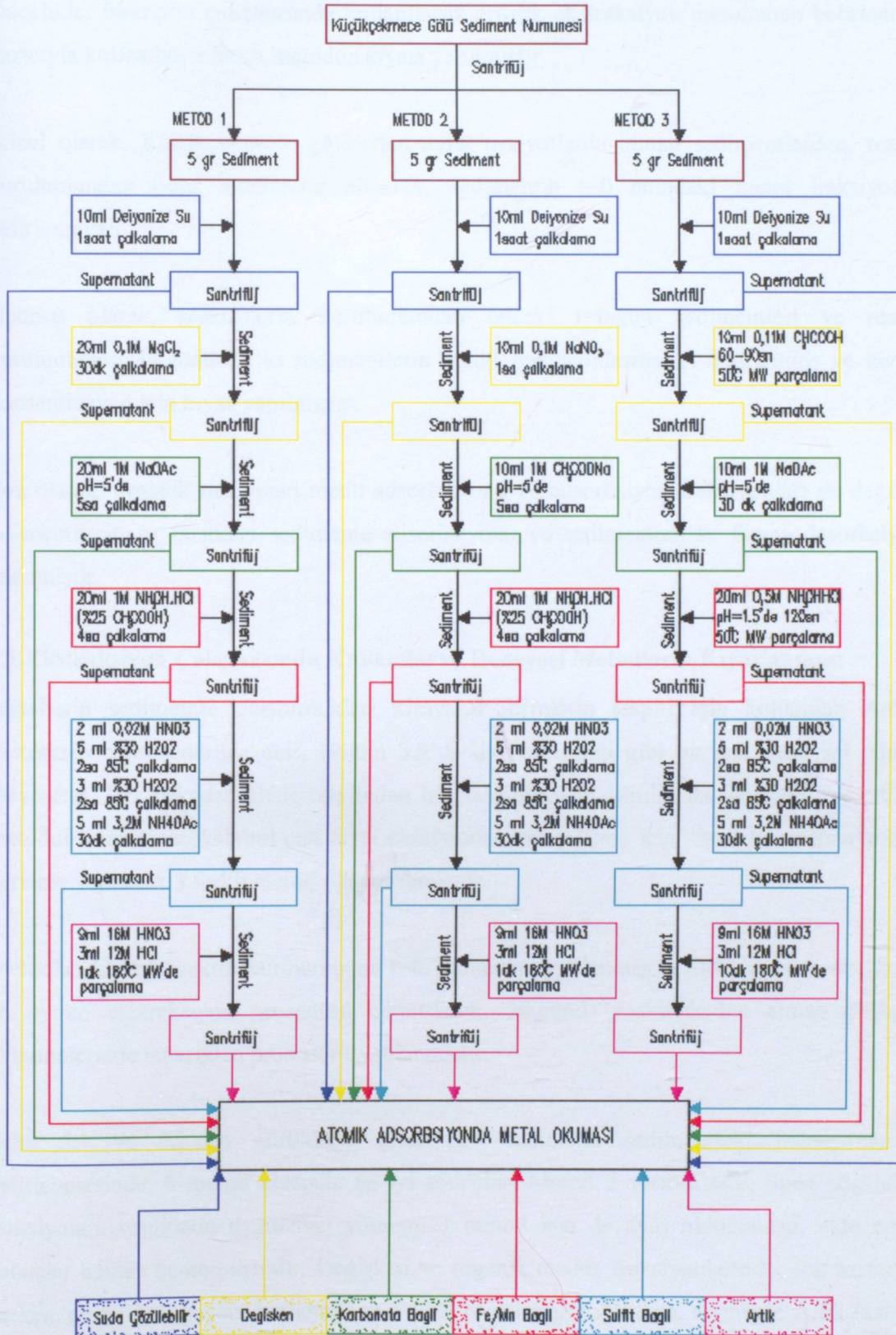
Santrifüj tüpünde kalan sedimente 2 ml 0,02 M HNO₃ ve 5 ml %30'luk H₂O₂ (konsantre HNO₃ ile pH=2 ye ayarlanmıştır) ilave edilip 2 saat 85°C'de karıştırılmıştır. Ardından 3 ml %30'luk H₂O₂ (pH=2) ilave edilip 2saat 85°C'de çalkalanmış, 5 ml 3,2 M NH₄OAc (%20 HNO₃ içerisinde) ilave edilip 30 dk oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, organik maddeye ve sülfid'e bağlı metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

6.Adım : Artık Metal Fraksiyonu

Santrifüj tüpünde kalan sedimente 9 ml 16 M HNO₃ ve 3 ml 12 M HCl ilave edilmiş ve 10 dk 180°C'da MW (Microwave)'de işleme tabi tutulmuştur. Ardından 2000 rpm'de 15 dk santrifüj edilmiştir. Duru faz ayrı bir numune şişesine alınmıştır. Ayrılan duru faz, artık metal miktarının bulunduğu kısmı temsil etmektedir (Burt vd., 2003).

Fraksiyon Metodlarına Ait Şematik Diagram Şekil 4.6' de verilmiştir.

Şekil 4.6 Fraksiyon Metodları Şematik Diagramı



5. BULGULAR ve YORUMLAR

Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar, genel olarak, 4 aşamada incelenmiştir. Öncelikle, fraksiyon çalışmasında kullanılacak ardışık ekstraksiyon metodunun belirlenmesi amacıyla kullanılan 3 farklı metodun kıyası yapılmıştır.

İkinci olarak, Küçükçekmece gölü'nden aylık periyotlarda alınan sedimentlerden, reaktör kurulumundan önce numuneler alınarak, sedimentin $t=0$ anındaki metal fraksiyonları belirlenmiştir.

Üçüncü olarak, reaktörlerin kurulumundan önceki $t=0$.gün sedimentleri ve reaktör kurulumunun 30.gününde ki sedimentlerin metal fraksiyonlaşmaları belirlenmiş ve her bir konsantrasyon için kıyas yapılmıştır.

Son olarak, organik maddenin metal adsorbsiyonu ve adsorbsiyon fraksiyonları ile değişimi ve metallerin su fazından sedimente adsorbsiyonu ve sedimentten su fazına desorbsiyonu izlenmiştir.

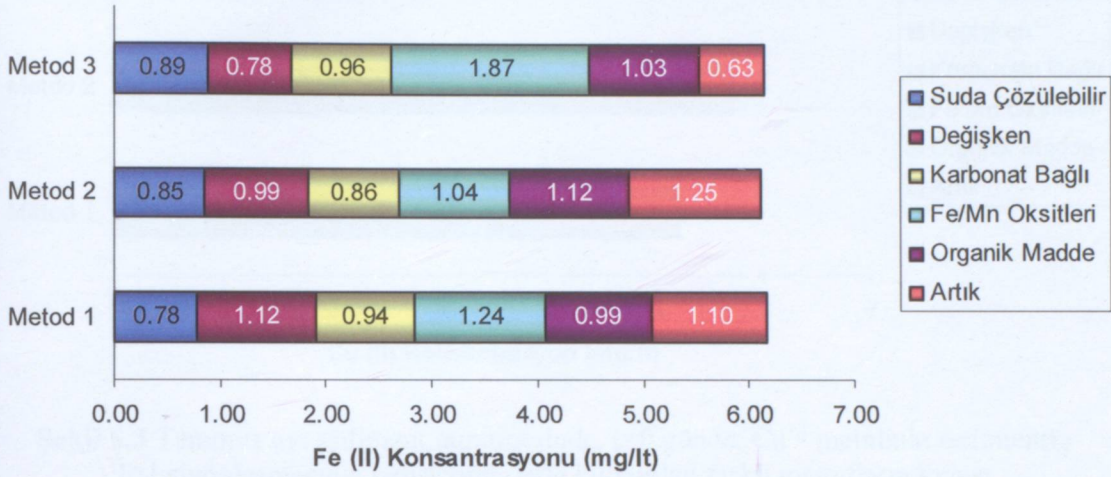
5.1 Ekstraksiyon Çalışmasında Kullanılacak Deneysel Metodların Kıyaslanması

Metallerin sedimentte oluşturdukları kimyasal formların tespiti için kullanılan Ardışık ekstraksiyon prosedürüne dair, Bölüm 3.2'de de belirtildiği gibi bir çok deneysel yöntem mevcuttur. Her ne kadar, BCR tarafından bir modifikasyon yapılsa da, bu modifiye edilmiş metodun zaman gereksinimi çok fazla olduğundan, bu çalışma için, literatür çalışmalarından derleme yapılarak 3 farklı metod oluşturulmuştur.

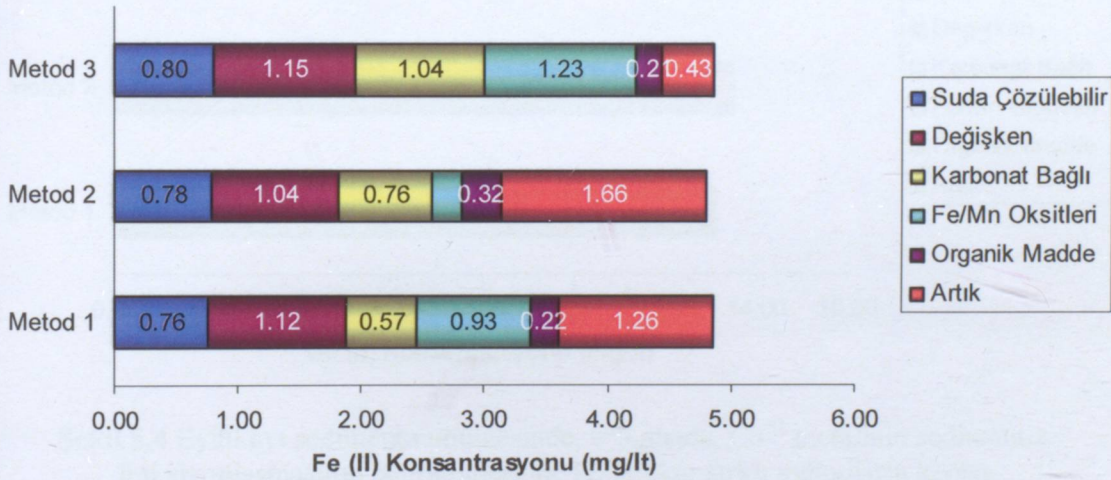
Metodlar, her bir reaktör kurulumunun $t=0$. gününde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, en uygun ekstraksiyon prosedürü çıkartılarak, 30.günde reaktörlerden alınan sediment numunelerinde bu seçilen prosedür uygulanmıştır.

Şekil 5.1 ve 5.2'den görüldüğü gibi, Fe^{+2} metalinin sedimentteki fraksiyonlarının belirlenmesinde, 3 metod arasında en iyi sonuçları Metod 3 vermektedir. Suda çözülebilir fraksiyonun tespitinde uygulanan yöntem, 3 metod için de aynı olduğundan, elde edilen sonuçlar hemen hemen aynıdır. Değişken ve organik madde fraksiyonlarında, çok az farklar varken, en farklı sonuçları karbonata ve Fe/Mn oksitlerine bağlı form vermiştir. Artık fazlarda

ki miktarlar ise, ekstraksiyon aşamalarında tam olarak parçalanmamış fraksiyonların miktarını da içerdiklerinden, yöntem kıyaslarında dikkate alınmamıştır.

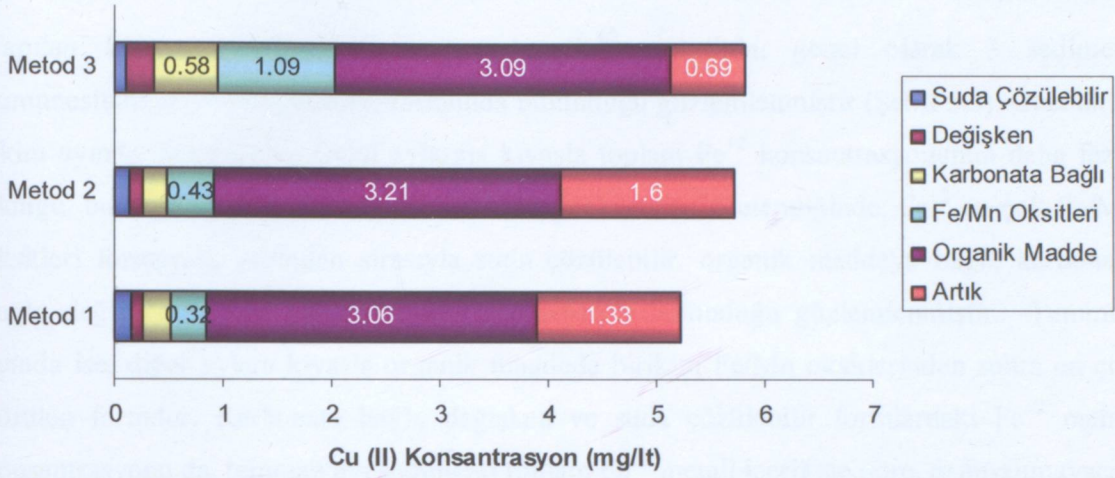


Şekil 5.1 Temmuz ayı sediment numunesinde, t=0.günde, Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının belirlenmesinde kullanılan farklı metodların kıyası

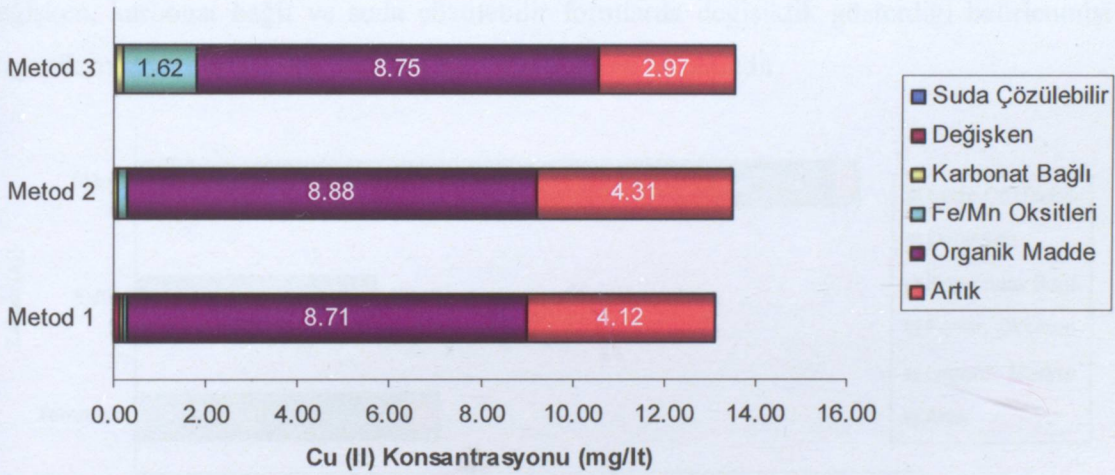


Şekil 5.2 Eylül ayı sediment numunesinde, t=0.günde, Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının belirlenmesinde kullanılan farklı metodların kıyası

Cu'nin farklı metodlarla ekstraksiyonu incelendiğinde, Şekil 5.3 ve 5.4'ten de görüldüğü gibi, Fe metalinde olduğu gibi en iyi sonuçları 3 nolu metod vermektedir. Fe/Mn oksitlerine ve karbonata bağlı fraksiyon, metod 1 ve 2 ile neredeyse çok az ayrıştırılırken, 3 nolu metod ta belirgin bir farklılık vardır. Organik maddeye bağlı fraksiyonların tespitinde ise, Metod 1 ve 3'ün bu adımı aynı ekstraktantlar ve ortam şartlarında gerçekleştirildiğinden, benzer sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.3 Temmuz ayı sediment numunesinde, t=0.günde, Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının belirlenmesinde kullanılan farklı metodların kıyası



Şekil 5.4 Eylül ayı sediment numunesinde, t=0.günde, Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının belirlenmesinde kullanılan farklı metodların kıyası

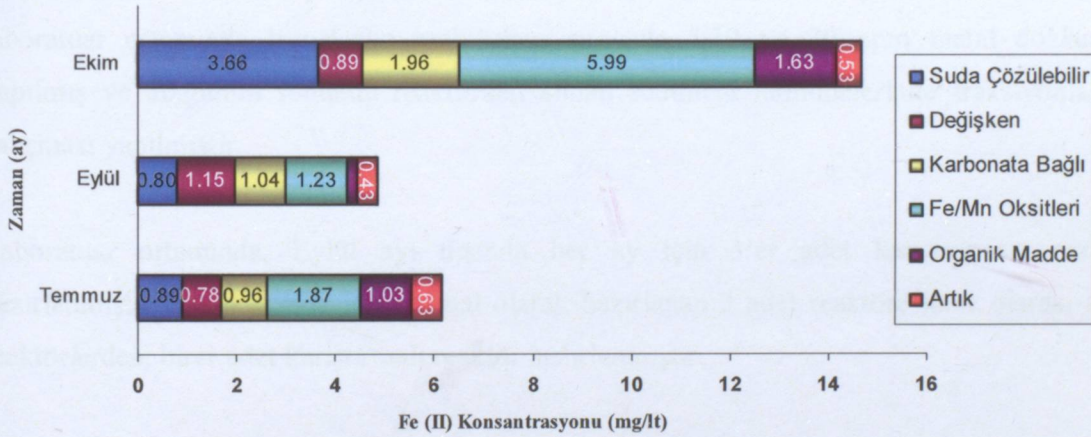
Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi Metod 3, her iki metal içinde en iyi fraksiyon sonuçlarını vermektedir. Bu nedenle, fraksiyon çalışmaları, Metod 3'teki yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir.

5.2 Küçükçekmece Gölü Sedimentinde Metal Fraksiyonlarının Aylara Göre Değişimi

Fraksiyonlaşma çalışmalarında, Küçükçekmece Gölü'nden Temmuz, Eylül ve Ekim aylarında alınan sediment numuneleri kullanılmıştır. Her bir sediment numunesinde Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin sedimentte hangi formlarda bulunduğu araştırılmıştır.

Yapılan fraksiyon çalışmaları sonucunda, Fe^{+2} metalinin, genel olarak 3 sediment numunesinde de Fe/Mn oksitleri formunda bulunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.5). Öncelikle, Ekim ayında Temmuz ve Eylül aylarına kıyasla toplam Fe^{+2} konsantrasyonunun daha fazla olduğu, bununla birlikte Fe^{+2} metalinin fraksiyonlaşması incelendiğinde, Fe^{+2} en çok Fe/Mn oksitleri formunda, ardından sırasıyla suda çözülebilir, organik maddeye bağlı, karbonata bağlı, değişken ve son olarak da artık fraksiyonda bulunduğu gözlemlenmiştir. Temmuz ayında ise, diğer aylara kıyasla organik maddede birikim Fe/Mn oksitlerinden sonra en çok görülen formdur. Karbonata bağlı, değişken ve suda çözülebilir formlardaki Fe^{+2} metali konsantrasyonu da, temmuz ayı sedimenti toplam Fe^{+2} metali içeriğine göre, azımsanmayacak miktarlardadır.

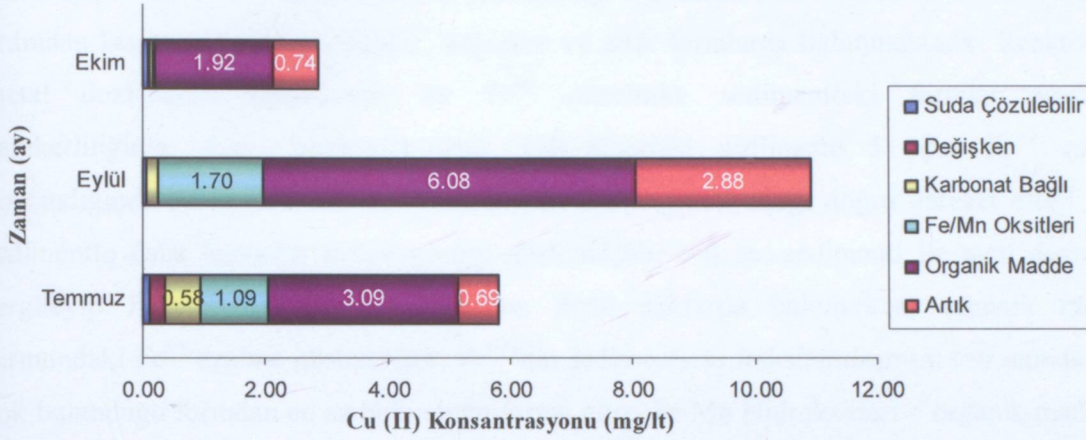
Eylül ayı sediment numuneleri incelendiğinde; Fe^{+2} konsantrasyonunun Fe/Mn oksitleri, değişken, karbonat bağlı ve suda çözülebilir formlarda değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Organik maddeye bağlı Fe^{+2} miktarı ise 3 aya göre en az olanıdır.



Şekil 5.5 Küçükçekmece Gölü'nden alınan numunelerde, $t=0$.günde, Fe metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının aylara göre değişimi

Aynı numunelerde Cu^{+2} metalinin fraksiyonlaşması incelendiğinde, Cu^{+2} 'nin baskın bir şekilde organik maddeye bağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.6). Fe^{+2} metali toplam konsantrasyonuna kıyasla, Cu^{+2} metali konsantrasyonu en fazla Eylül ayındadır. Temmuz ayı fraksiyonlarında Cu^{+2} sırasıyla organik madde, Fe/Mn oksitleri, artık, karbonat bağlı, değişken ve suda çözülebilir formlarda bulunmaktadır. Temmuz ayına kıyasla, Eylül ayında karbonata bağlı, değişken ve suda çözülebilir formlar azalma gösterirken artık fraksiyonda artış gözlenmiştir. Ekim ayı Cu^{+2} konsantrasyonu ise, toplam metal konsantrasyonu verilerine göre,

Cu^{+2} içeriği bakımından en düşük aydır. Bu numunede, organik madde ve artık fraksiyon belirgin bir şekilde gözlenirken, diğer fraksiyonlar önemsizmeyecek kadar azdır.



Şekil 5.6 Küçükçekmece Gölü'nden alınan numunelerde, $t=0$.günde, Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının aylara göre değişimi

5.3 Metal Yükünün Sedimentteki Fraksiyonlaşmaya Etkisi

Farklı metal konsantrasyonlarının sedimentte fraksiyonlaşmasını incelemek amacıyla, laboratuvar ortamında hazırlanan reaktörlere sırasıyla 5,10 ve 20 ppm metal dozlaması yapılmış ve 30.günün sonunda reaktörden alınan sediment numunelerinde fraksiyonlaşma çalışması yapılmıştır.

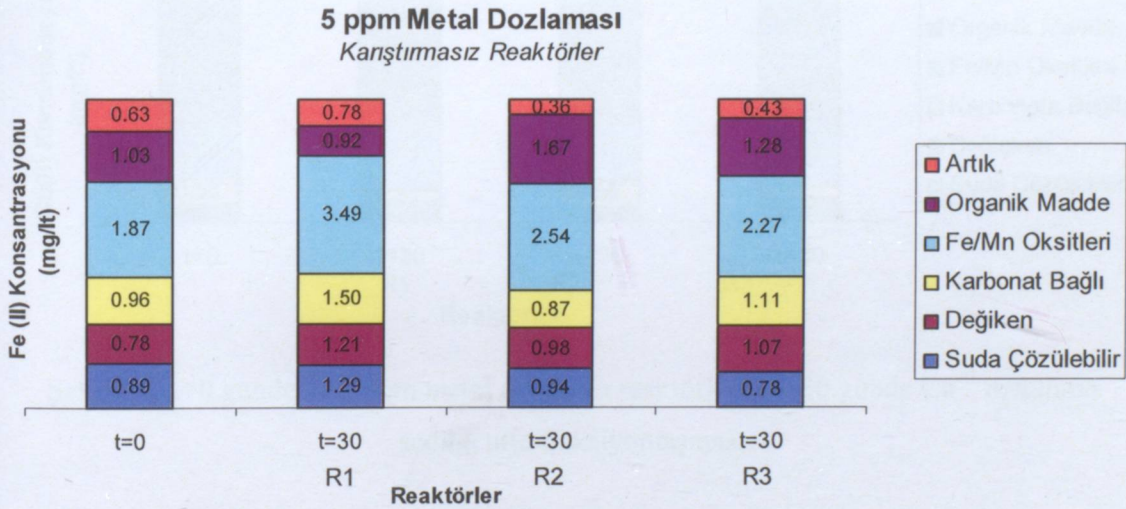
Laboratuvar ortamında, Eylül ayı dışında her ay için 3'er adet karıştırmaz reaktör hazırlanmıştır. Eylül ayında ise, normal olarak hazırlanan 3 adet reaktöre ilave olarak, aynı reaktörlerden, birer adet karıştırmalı reaktör hazırlanmıştır.

Her ay için, 1. reaktöre (R1) Fe^{+2} dozlaması, 2. reaktöre Cu^{+2} dozlaması, 3. reaktöre $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlaması yapılmıştır. Eylül ayında ise bu 3 reaktöre ilave olarak, Fe^{+2} dozlamasının yapıldığı karıştırmalı reaktör (R4), Cu^{+2} dozlamasının yapıldığı karıştırmalı reaktör (R5) ve $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlamasının yapıldığı karıştırmalı reaktör (R6) şeklinde 3 adet karıştırmalı reaktör hazırlanmıştır.

Temmuz ayı sedimentleriyle hazırlanan reaktörlere 5 ppm, Eylül ayı reaktörlerinde 10 ppm ve Ekim ayı reaktörlerinde de 20 ppm metal dozlaması yapılmıştır.

5.3.1 5 ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi

5 ppm metal dozajının yapıldığı reaktörlerde Fe^{+2} fraksiyonlaşmasının sonuçları şekil 5.7’de verilmiştir. Metal dozlamasının henüz yapılmadığı $t=0$ anında, Fe^{+2} en fazla Fe/Mn oksitleri ardından karbonat, suda çözülebilir, değişken ve artık formlarda bulunmaktadır. Reaktörlere metal dozlaması yapıldığında ise Fe^{+2} metalinin, sedimentteki formlar arasında, hareketliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. $t=0$ anındaki sedimente 5 ppm Fe^{+2} metali dozlandığında (R1), Fe^{+2} ’nin, grafiksel olarak bakıldığında, aşağı doğru hareket ettiği yani sedimentte daha hareketli forma geçtiği görülmüştür. $t=0$ anı sedimenti ile aynı davranışı sergileyip Fe/Mn oksitleri formunda en fazla miktarda bulunurken, organik madde formundaki Fe^{+2} azalma göstermiştir. Fe^{+2} ’nin sedimentteki fraksiyonlaşması $t=0$ anında ; en çok bulunduğu formdan en az bulunduğu forma göre, Fe/Mn Hidroksitleri > organik madde > karbonat bağlı > suda çözülebilir > değişken > artık fraksiyon şeklinde değişirken, 1 nolu reaktörde (R1) $t=30$ anında Fe/Mn Hidroksitleri > karbonat bağlı > suda çözülebilir > değişken > organik madde > artık fraksiyon şeklinde değişmektedir.

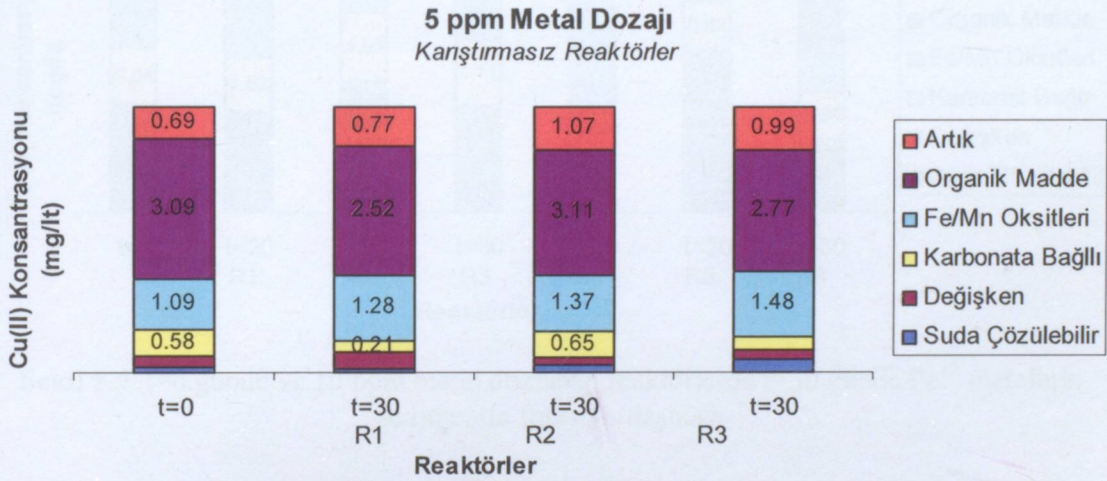


Şekil 5.7 $t=0$.günde ve 5 ppm metal dozlanan reaktörlerde $t=30$.günde Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

5 ppm Cu^{+2} dozlamasının yapıldığı 2. reaktörde (R2) Fe konsantrasyonu incelendiğinde, $t=0$ anına ve R1 reaktörüne kıyasla Fe^{+2} ’in Cu^{+2} ile rekabete girerek organik maddeye bağlanma eğiliminin arttığı ve farklı bir iyon etkisinde dahi, hareketliliğinin suda serbest kalmaya daha eğilimli formlara doğru arttığı gözlemlenmiştir. Eşit konsantrasyonda Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin ilave edildiği 3. reaktörde (R3), Fe^{+2} metali Fe/Mn oksitlerine bağlanma eğilimini, $t=0$ anına göre artan bir şiddette, R1 ve R2 nolu reaktörlere göre de azalan bir

şiddette yinelemektedir. Kendisi de dahil çift iyon etkisinde, demir'in organik maddeye bağlanma eğilimi azalırken, değişken ve karbonat bağlı formlara ilgisi de artmaktadır. Fe^{+2} metalinin artık fazdaki davranışı incelendiğinde ise, her 3 reaktörde ve $t=0$ anında, diğer formlara göre birikimi en az form olduğu gözlenmiştir.

Hazırlanan reaktörlerde Bakır metalinin davranışı incelendiğinde, $t=0$ ve $t=30$. günde alınan sediment örneklerinde, Cu^{+2} 'ın belirgin bir şekilde organik maddeye ve Fe/Mn oksitlerine bağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.8). Genel olarak, organik maddeyle kuvvetli bağlar oluşturma eğilimi gösteren Cu^{+2} , oluşturdıkları zayıf bağlarla, sedimentten kolayca desorbe olabilen değişken, karbonat ve suda çözülebilir formlara ilgisinin diğer formlara göre çok az olduğu belirlenmiştir.



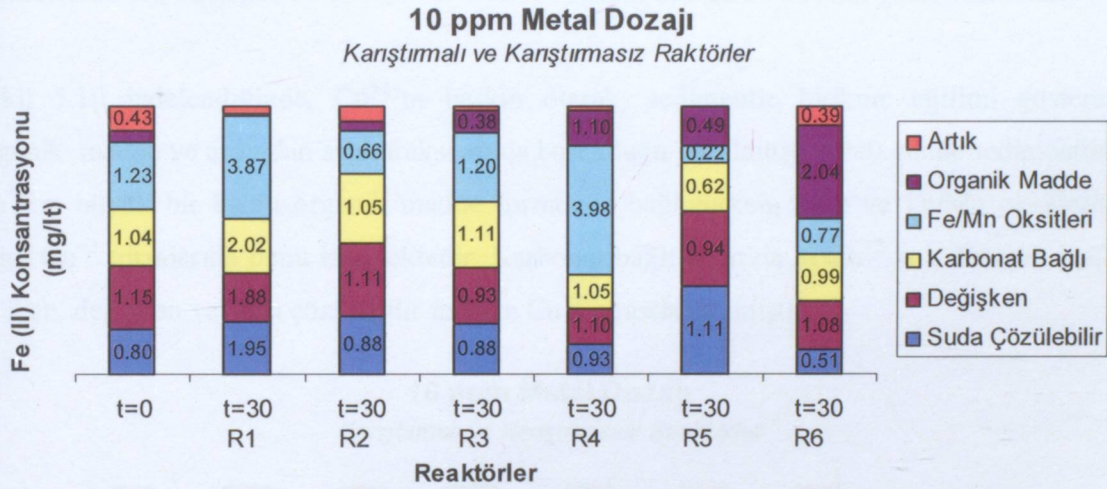
Şekil 5.8 $t=0$.günde ve 5 ppm metal dozlanan reaktörlerde $t=30$.günde Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

5 ppm Fe^{+2} dozlanan 1.reaktörde, $t=0$ anında büyük oranda organik maddeye bağlı Cu^{+2} 'ın bir kısmının artık fazda ve Fe/Mn oksitleri formunda biriktiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde, $t=0$ anına kıyasla, karbonata bağlı Cu^{+2} 'da çok azda olsa azalma olurken değişken formdaki Cu^{+2} da artış olmuştur. Sistme Cu^{+2} dozlaması yapıldığında ise, Cu^{+2} artık ve Fe/Mn oksitleri formuna doğru hareketlilik eğilimi göstermiştir. Suda çözülebilir ve değişken formdaki bakır miktarıda azalarak karbonat bağlı formda birikme gözlenmiştir. Her iki metalin dozlandığı 3 nolu reaktörde (3), Bakır-Demir rekabetinden Fe/Mn oksitlerinde artış olmuştur. Ancak her 4 durumda da, Cu^{+2} sırasıyla ; organik madde > Fe/Mn oksitleri > artık faz > karbonat bağlı faz > değişken > suda çözülebilir faz şeklinde bir davranış sergilemektedir.

5.3.2 10 ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi

10 ppm metal dozajının yapıldığı reaktörlerde Fe^{+2} fraksiyonlaşmasının sonuçları şekil 5.9'de verilmiştir. Metal dozlamasının henüz yapılmadığı $t=0$ anında, Fe^{+2} en fazla Fe/Mn oksitleri değişken ve karbonata bağlı formda bulunmaktadır.

10 ppm Fe^{+2} dozlamasının yapıldığı R1'de, Fe^{+2} metali, organik madde ve artık fraksiyon dışında diğer 4 faz arasında hareketlilik göstermektedir. Metal konsantrasyonunun artışıyla demir'in sedimentte hareketliliği artarak zayıf bağlar oluşturan formlara eğilim göstermiştir.



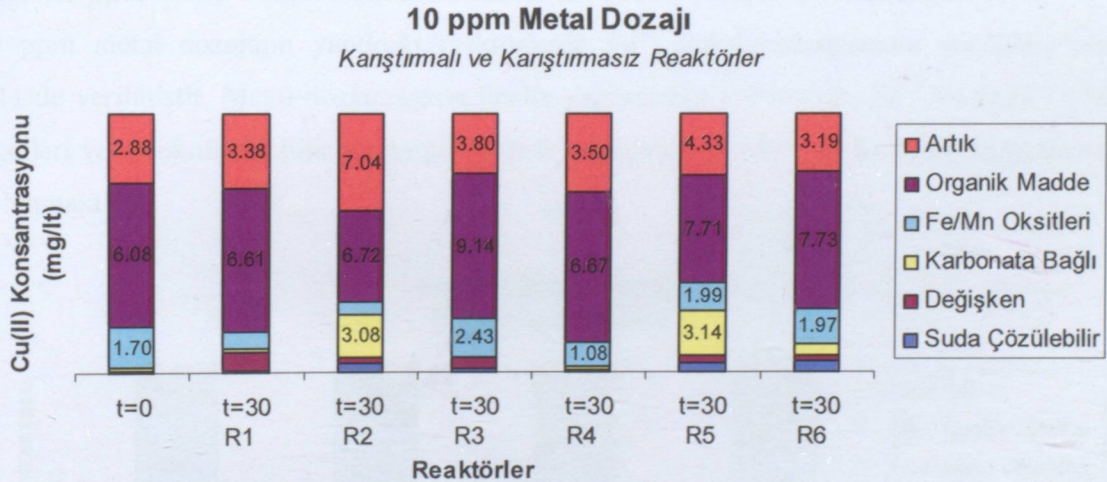
Şekil 5.9 $t=0$.günde ve 10 ppm metal dozlanan reaktörlerde $t=30$.günde Fe^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

Fe, 10 ppm Cu^{+2} 'in dozlandığı 2 nolu reaktörde fazlar arası hareketliliğini arttırarak, zayıf bağlarla bağlandığı formlarda birikme eğilimi göstermiştir. Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin ikisinde dozlandığı 3 nolu reaktörde, Fe^{+2} 'nin suda çözülebilir, değişken ve karbonat bağlı formları $t=0$ ve R1, R2 ile kıyaslandığında benzer birikme eğilimini göstermiştir. Ancak, Fe/Mn oksitleri formunda, sadece Cu^{+2} metalinin dozlandığı reaktöre kıyasla bir miktar artış olmuştur. Benzer şekilde, diğer reaktörlere kıyasla organik madde formunda da, az da olsa, birikim mevcuttur. Artık formda Fe^{+2} 'nin davranışı ise, genel olarak kendinden beklendiği üzere, diğer formlara kıyasla önemsizmeyecek kadar düşüktür.

Çalışmanın bu bölümünde, fraksiyonlaşmaya karıştırmanın etkisinin anlaşılabilmesi için, R1, R2 ve R3 reaktörlerinden birer eş reaktör hazırlanarak karıştırmalı sistem oluşturulmuştur.

Şekil 5.8'de gösterilen, Fe^{+2} dozlamasının yapıldığı karıştırmasız reaktör (R1) ve karıştırmalı reaktör (R4) sonuçları incelendiğinde; Fe^{+2} metali, zayıf bağlar oluşturan formlardan kuvvetli bağlar oluşturan formlara harekete meyilli olduğu görülmüştür. Cu^{+2} dozlamasının yapıldığı karıştırmasız (R2) ve karıştırmalı (R5) reaktörlerde ise, Fe^{+2} metalinin bir kısmı karbonat ve değişken formdan suda çözülebilir forma geçiş yaparken, artık fazda ki Fe^{+2} metalleri de, grafiksel olarak, aşağı doğru hareket eğilimi göstererek (sedimentten kolayca serbest kalabilen forma doğru), artık fraksiyona göre daha kolay desorbe olan formlara geçiş yapmaktadır. Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin her ikisinin de dozlandığı karıştırmasız (R3) ve karıştırmalı (R6) reaktörlerde ise, Fe yukarı doğru hareket ederek organik madde de birikim göstermektedir.

Şekil 5.10 incelendiğinde, Cu^{+2} 'ın baskın olarak, sedimentte birikme eğilimi gösteren, organik madde ve ardından artık fraksiyonda bulunduğu görülmüştür. $t=0$.günde sedimentteki Cu^{+2} 'ın büyük bir kısmı organik madde formunda bağlanırken, artık ve Fe/Mn oksitlerine bağlı Cu^{+2} formlarında bunu izlemektedir. Karbonat bağlı form'da ki Cu^{+2} yok denecek kadar az iken, değişken ve suda çözülebilir formda Cu^{+2} 'a rastlanmamıştır.



Şekil 5.10 $t=0$.günde ve 10 ppm metal dozlanan reaktörlerde $t=30$.günde Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

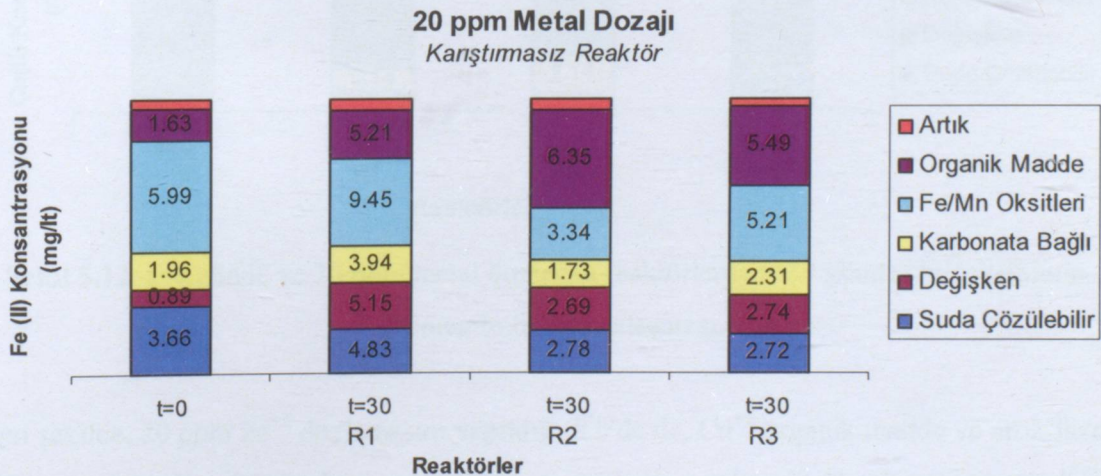
$T=30$. günde Fe^{+2} dozlamasının yapıldığı 1 nolu reaktörde, Cu^{+2} 'ın Fe/Mn oksidi formunda azalıp, değişken, organik ve özellikle artık formda da artarak sedimentte kolay parçalanamayan formlarda bulunduğu gözlenmiştir. Cu^{+2} dozlamasının yapıldığı R2'de ise, konsantrasyon artışıyla Cu^{+2} 'ın artık fraksiyondaki miktarının artmıştır. Organik maddeye bağlı metal formu hemen hemen aynı miktarlarda iken, karbonata ve suda çözülebilir forma bağlı Cu^{+2} miktarının arttığı tespit edilmiştir. Her iki metalinde dozlandığı 3 nolu reaktörde,

$t=0$, R1 ve R2 nolu reaktörlere göre, metaller arası rekabetten kaynaklı olarak, organik madde ve Fe/Mn oksitleri formlarında belirgin bir artış olmuştur.

Cu^{+2} fraksiyonlarının, karıştırmalı reaktörlerde değişimine bakıldığında; 10 ppm Fe^{+2} 'nin dozlandığı karıştırmalı reaktörde (R4) karıştırmaz reaktöre (R1) göre organik maddeye bağlı ve artık fazda biriken Cu^{+2} miktarında çok az bir artış olduğu, ancak Cu^{+2} 'in, karıştırmalı etkisiyle, Fe/Mn oksitleri formunda tutulduğu görülmüştür. Cu^{+2} dozlamasının yapıldığı karıştırmalı reaktörde (R5) ise Cu^{+2} 'in sedimentte kalıcı olmaya eğilimli olduğu, yani çok kuvvetli asitlerle veya ortam şartlarındaki ekstrem değişikliklerle serbest kalabilen, organik maddeye bağlı ve artık fraksiyonda bulunduğu belirlenmiştir. R5 nolu reaktörde, R2 nolu reaktöre kıyasla, karbonata bağlı formda pek değişiklik gözlenmemekle birlikte, Fe/Mn oksitlerine bağlı Cu^{+2} miktarında artış olmuştur. Her iki metalin eşit oranda dozlandığı karıştırmalı reaktörde (R6), R3 nolu karıştırmaz reaktöre kıyasla, kalıcı fraksiyonlarda azalma olduğu ve Cu^{+2} 'in, grafiksel olarak aşağı doğru hareket ettiği gözlenmiştir.

5.3.3 20 ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi

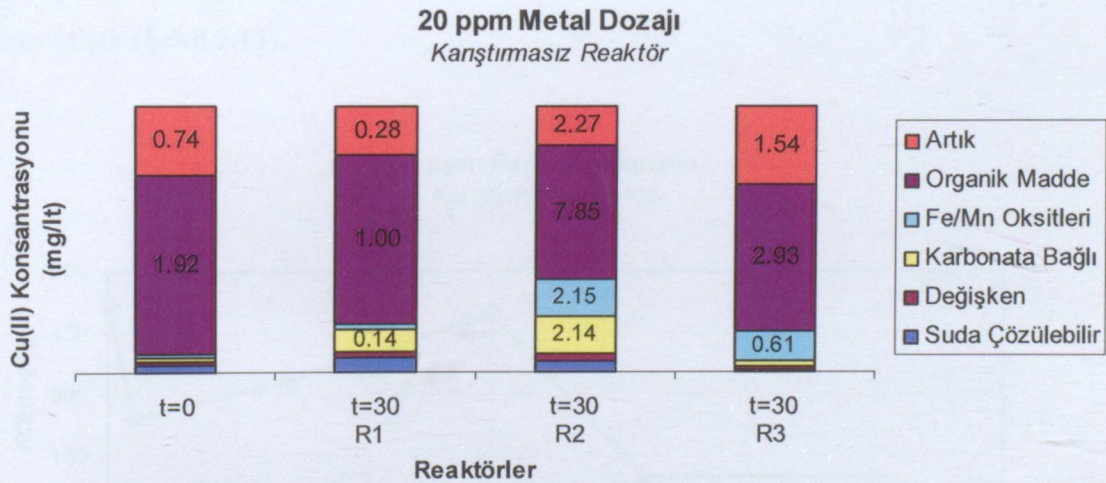
20 ppm metal dozajının yapıldığı reaktörlerde Fe^{+2} fraksiyonlaşmasının sonuçları şekil 5.11'de verilmiştir. Metal dozlamasının henüz yapılmadığı $t=0$ anında, Fe^{+2} en fazla Fe/Mn oksitleri ve biyokullanılabilir forma geçişi kolay olan suda çözülebilir, karbonat bağlı formda bulunmaktadır.



Şekil 5.11 $t=0$.günde ve 20 ppm metal dozlanan reaktörlerde $t=30$.günde Fe metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

20 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1), Fe^{+2} in fraksiyonlaşması incelendiğinde, metalin Fe/Mn oksitleri, organik madde ve zayıf bağlı formlar arasında hareketli olduğu görülmüştür. 20 ppm Cu^{+2} dozlanan 2 nolu reaktörde ise, Cu^{+2} ile rekabete giren Fe^{+2} 'in organik madde formunda bağlandığı, bununla birlikte, grafiksel olarak, aşağı doğru yani kolayca serbest kalabilen formlara doğru hareketliliğe eğimli olduğu da görülmüştür. Her iki metalin dozlandığı 3 nolu reaktörde, $t=0$ anına kıyasla, organik maddeye bağlı form artış gösterirken, Fe/Mn oksitlerine bağlı formda az da olsa azalma olmuştur. Yüksek konsantrasyonlarda, Fe^{+2} 'in kuvvetli bağ oluşturan formlarda bulunduğu gözlemlense dahi, zayıf bağlı formlarda birikmeye eğilimi de fazladır. Bunların yanında, bütün fraksiyonlar içerisinde, Fe^{+2} 'in artık fraksiyonda ki miktarı önemsizmeyecek kadar azdır.

20 ppm metal dozlamasının yapıldığı reaktörlerde ve $t=0$ anında, Cu^{+2} konsantrasyonu incelendiğinde; bakırın genel olarak organik madde ve artık fraksiyonda bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 12). $T=0$ anında, organik madde ve artık form dışındaki formlarda Cu^{+2} miktarı çok düşüktür.



Şekil 5.12 $t=0$.günde ve 20 ppm metal dozlanan reaktörlerde $t=30$.günde Cu^{+2} metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

Aynı şekilde, 20 ppm Fe^{+2} dozlamasını yapıldığı R1'de de, Cu^{+2} organik madde ve artık fazda birikme eğilimi göstermekte ve diğer formlarda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. 20 ppm Cu^{+2} dozlamasının yapıldığı 3 nolu reaktörde ise, Cu^{+2} 'in diğer fraksiyonlara oranla organik madde de çok yüksek miktarda adsorblandığı, artık fraksiyon, Fe/Mn oksitleri ve karbonat bağlı formlarda ise hemen hemen aynı miktarlarda bulunduğu,

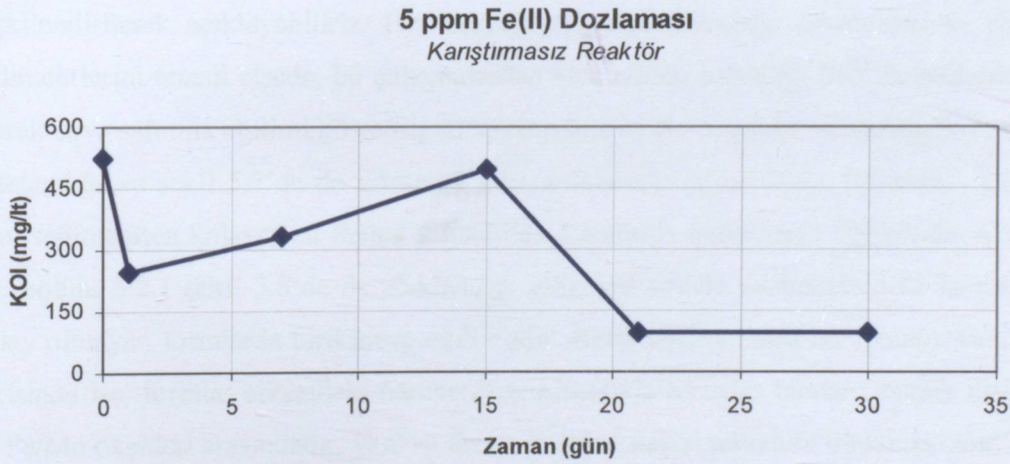
suda çözülebilir ve değişken formlarda ise, $t=0$ anı ve R1 sedimentine kıyasla daha fazla miktarda olsa dahi, düşük konsantrasyonlarda bulunduğu belirlenmiştir. 2 metalinden 10'ar ppm olarak dozlandığı R3'de, Cu^{+2} temel olarak, organik maddde, artık form ve Fe/Mn oksitleri şeklinde, 3 formda görünmektedir.

5.4 Su Fazında Organik Madde ve Ağır Metal Davranışının İncelenmesi

Bu bölümde, sedimentte metal adsorblanması ve buna bağlı olarak fraksiyonlaşmasına etkisi olduğunu bildiğimiz organik maddenin ve farklı konsantrasyondaki metallerin su fazındaki davranışı incelenmiştir.

5.4.1 5 ppm Metal Dozlanan Reaktörler

5 ppm metal dozlamalarının yapıldığı reaktörlerde, organik madde ve ağır metallerin su fazındaki değişimleri, reaktör kurulumunun 1, 7, 15, 21 ve 30. günlerinde izlenmiştir. 5 ppm Fe^{+2} dozlamasının yapıldığı 1 nolu reaktörde, organik maddenin 1.günün sonunda % 50 oranında azaldığı, 7 ve 15.günlerde suya tekrar salınarak 15.günde pik noktasına ulaşır, başlangıç konsantrasyonundan yaklaşık % 85 oranında azalarak 21. günde sabitlendiği gözlenmiştir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13 5 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazında organik madde değişimi

Aynı reaktörde Fe^{+2} ve Cu^{+2} konsantrasyonunun su fazındaki değişimi incelendiğinde; suya dozlanan Fe^{+2} 'in, 7.güne kadar, hızlı bir şekilde sedimentte adsorblandığı 7.günden sonra sedimentten desorbe olarak, $t=0$ anında sediment ve sediment arası bünyesindeki Fe^{+2}

metallerinde serbest kalmasını sağlayarak 21. günde maksimum konsantrasyonuna ulaşmıştır. 21.günden sonra su fazında azalmaya başlayan Fe^{+2} konsantrasyonu 30.günde denge konsantrasyonuna ulaşmıştır (Şekil 5.14). Aynı reaktörde, $t=0$ anında sedimentte belirli bir miktarda bulunan Cu^{+2} konsantrasyonunda ise hiçbir hareketlilik görülmemiştir.

5 ppm Fe(II) Dozlaması
Karşıtımsız Reaktör



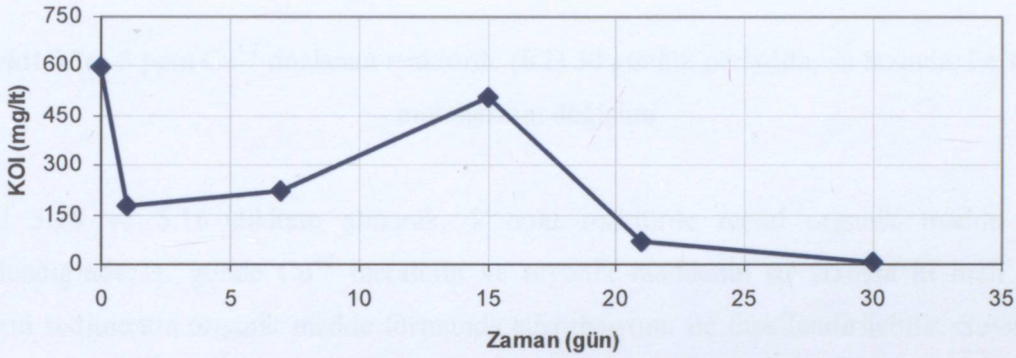
Şekil 5.14 5 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi

Fe^{+2} metalinin su fazındaki bu hareketliliğini, sedimentte fraksiyone olduğu formlarla ilişkilendirilerek açıklayabiliriz. Her ne kadar, yapılan fraksiyon denemeleri 0. ve 30. gün sedimentlerini temsil etsede, bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, Fe^{+2} 'in sedimentte genel olarak suya salınma eğilimi gösterdiğini söyleyebiliriz. Bu bilgilere istinaden; bölüm 5.2.1 de açıklandığı ve şekil 5.7'de de görüldüğü gibi sedimentte adsorblanan Fe metali, zayıf bağlı, yani sedimentten kolayca su fazına salınabilen formlarda bulunmaya eğilimlidir. Cu^{+2} metali ise, bölüm 5.2.1 şekil 5.8'de de açıklandığı gibi, $t=0$ anında sedimentten su fazına salınımı kolay olmayan formlarda birikmeye eğilimlidir. Kendisinden farklı bir iyonun, yani Fe^{+2} 'nin etkisinde ise, formlar arasındaki hareketliliği olmasıyla birlikte, bunlar organik madde, artık ve Fe/Mn oksitleri arasındadır, yani su fazına kolayca geçişi mümkün olmamaktadır.

Su fazındaki organik madde miktarında 15 ve 21. günlerdeki artışta, Cu^{+2} metalinin fazlar arasındaki geçişi ile açıklanabilir. $t=0$ anında, büyük bir miktarı organik maddeye bağlı formda bulunan Cu^{+2} , Fe^{+2} ile rekabete girerek, Fe/Mn oksiti formunda ve artık formunda artış göstermiştir. Organik maddeden salınan Cu^{+2} , sedimentte kendisinin bağladığı organik maddenin serbest kalmasını ve su fazında artmasını sağlamıştır.

5 ppm Cu^{+2} 'in dozlandığı 2. reaktörde, organik madde, 1.reaktörle aynı davranışı sergilemekte, ancak 2.reaktörde sedimentin organik maddeyi adsorblayıcılığı daha güçlü olmaktadır. Şekil 5.15'de görüldüğü gibi, su fazındaki organik madde 1. günün sonunda yaklaşık % 80 oranında azalmakta, ardından 15. güne kadar artan bir ivmeyle pike ulaşmakta ve 15.günden 21.güne hızlı bir şekilde azalma gösterip 30.günün sonunda %100'e yakın bir değerde sedimentte adsorblanma gerçekleşmektedir.

5 ppm Cu(II) Dozlaması
Karşıtımsız Reaktör



Şekil 5.15 5 ppm Fe^{+2} dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazındaki organik madde değişimi

5 ppm Cu^{+2} 'in dozlandığı reaktörde, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} konsantrasyonu incelendiğinde, bakırın sistemde hızlı bir şekilde adsorblandığı ve 15.günden itibaren denge konsantrasyonuna geldiği görülmüştür (Şekil 5.16). $t=0$ anında sediment ve sediment arasında mevcut olan Fe^{+2} ise, 1.günün sonuna kadar çok az konsantrasyonlarda su fazına serbest bırakılmış ve 1. günden sonra azalışa geçerek denge konsantrasyonuna ulaşmıştır. Genel olarak, su fazında, Fe^{+2} konsantrasyonunda ki bu artış, bölüm 5.2.1 Şekil 5.7'de, Cu^{+2} ilave edilen reaktörde, 30 günlük periyodun sonunda Fe^{+2} 'in sediment fraksiyonlaşmasındaki suda çözülebilir ve değişken formdaki artışları ile açıklanabilir.

5 ppm Cu(II) Dozlaması
Karıştırmaz Reaktör

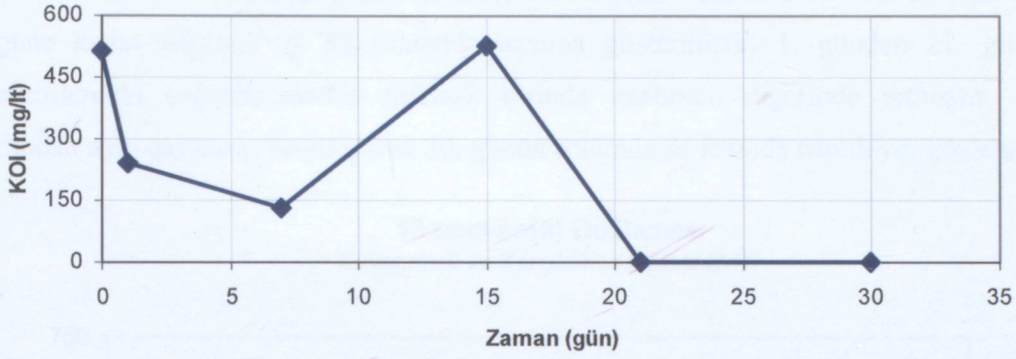


Şekil 5.16 5 ppm Cu^{+2} dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazında, Fe ve Cu metallerinin değişimi

Şekil 5.15 ve 5.16 dikkate alınarak, 2 nolu reaktörde metal organik madde ilişkisi incelendiğinde; 1. günde Cu^{+2} metalinin ve organik maddenin su fazında ki hızlı azalışı, bakırın sedimentte organik madde formunda adsorbsiyonu ile ilişkilendirilebilir. Suyun Cu^{+2} içeriği 1. günün ardından yavaş bir ivmeyle azalırken, bunun aksine, organik maddenin su fazında artış sergilemesi, Cu^{+2} 'ın sedimentte fazlar arası hareketliliğe başlaması şeklinde yorumlanabilir.

Her iki metalin eşit miktarda dozlandığı 3 nolu reaktörde organik madde ve metal konsantrasyonu incelendiğinde; organik maddenin diğer reaktörlerle benzer bir davranış sergilediği ve 7. güne kadar sedimentte adsorblanma eğilimi göstererek azaldığı, 7.günden sonra artış göstererek 15. günde maksimum konsantrasyona ulaşp, ardından tekrar konsantrasyonunda azalma göstererek 21. günde minimum konsantrasyonuna ulaşp denge haline geçtiği gözlenmiştir (Şekil 5.17).

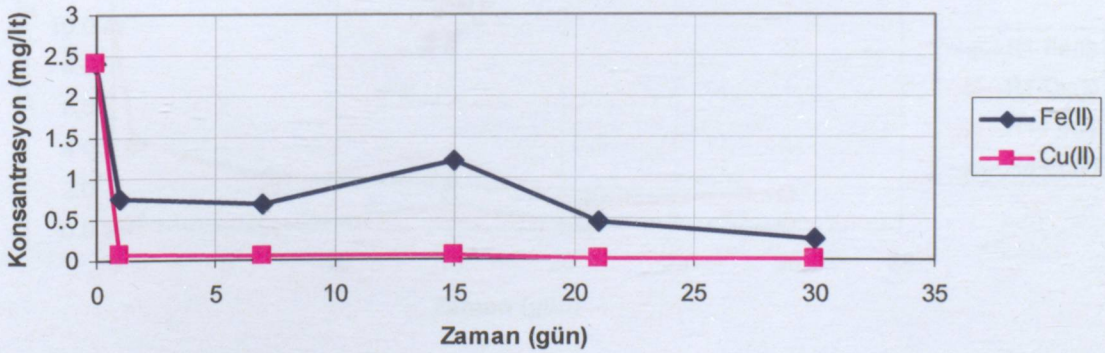
5 ppm Fe(II) + Cu(II) Dozlaması
Karıştırmasız Reaktör



Şekil 5.17 5 ppm $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazında organik maddenin değişimi

Şekil 5.18'de aynı reaktörde metal davranışına bakıldığında; Demir ve Bakır metallerinin 1.güne kadar hızla adsorblandığı görülmüştür. Fe^{+2} 'e kıyasla Cu^{+2} 'ın, su fazından daha fazla miktarda sediment fazına geçtiği ve 1.günün ardından denge konsantrasyonuna geçerek su fazında gözlenmediği belirlenmiştir. Fe^{+2} metali ise, 7. günün ardından farklı bir davranış sergileyerek 15.güne kadar artışa geçmiş ve pik konsantrasyonuna ulaşarak, 30.güne kadar tekrar azalma eğilimi göstermiştir.

5 ppm Fe(II) + Cu(II) Dozlaması
Karıştırmasız Reaktör

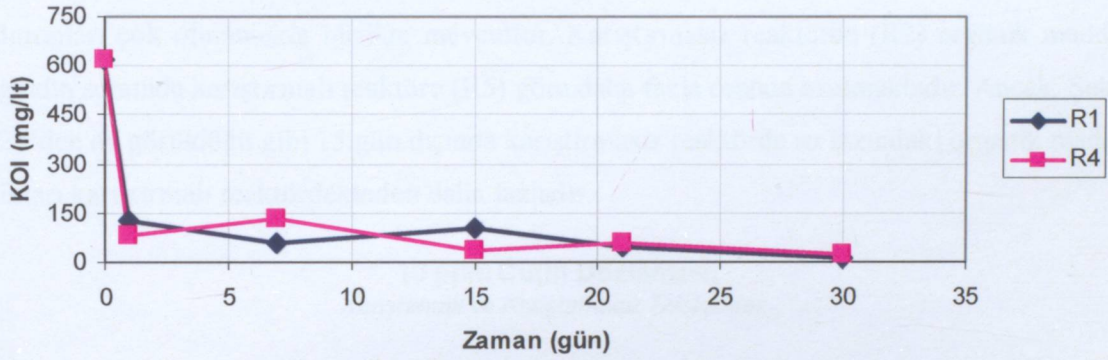


Şekil 5.18 5 ppm $\text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+2}$ dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazında Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi

5.3.2 10 ppm Metal Dozlanan Reaktörler

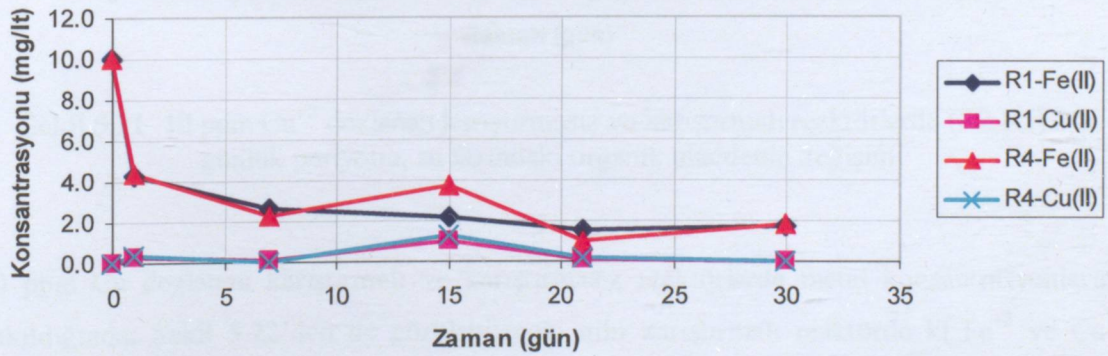
10 ppm Fe^{+2} metalinin dozlandığı karıştırmalı ve karıştırmaz reaktörlerde (R1,R4) organik maddenin zamanla değişimi şekil 5.19'de görülmektedir. Her iki reaktörde de organik madde 1.güne kadar yaklaşık % 85 oranında azalma göstermiştir. 1. günden 21. güne kadar reaktörlerdeki organik madde miktarı, birinde azalırken diğerinde artmıştır. 21.günün ardından aynı davranışı sergileyerek 30. günün sonunda su fazında neredeyse gözlenmemiştir.

10 ppm Fe(II) Dozlaması
Karıştırmalı ve Karıştırmaz Reaktörler



Şekil 5.19 10 ppm Fe^{+2} dozlanan karıştırmaz ve karıştırmalı reaktörlerde (R1,R4) 30 günlük periyotta, su fazında organik maddenin değişimi

10 ppm Fe(II) Dozlaması
Karıştırmalı ve Karıştırmaz Reaktörler



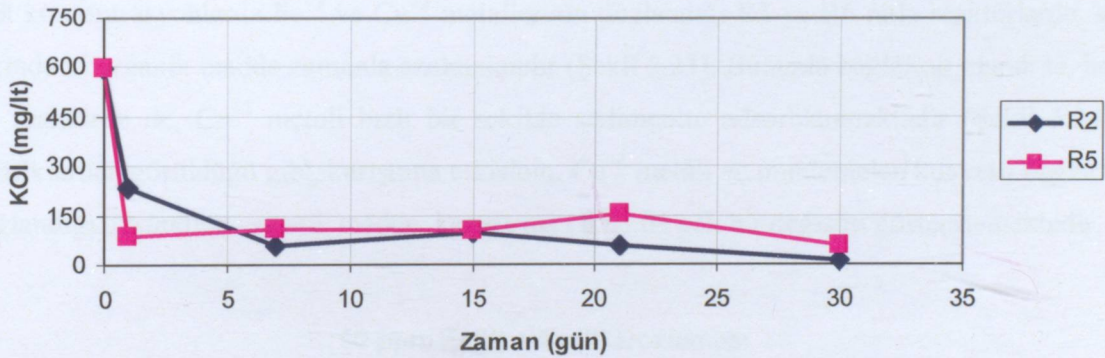
Şekil 5.20 10 ppm Fe dozlanan karıştırmaz ve karıştırmalı reaktörlerde (R1,R4) 30 günlük periyotta, su fazındaki Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi

Aynı reaktörlerde Fe^{+2} ve Cu^{+2} metalinin davranışlarına bakıldığında, Şekil 5.20'den de görüldüğü gibi Fe^{+2} her iki reaktörde de 7.güne kadar azalarak ilerlerken, 7.günün sonunda,

kariştirmalı reaktördeki Fe konsantrasyonu artış göstererek 15.günde pike ulaşmıştır ve tekrar azalma göstermiştir. Sedimentte mevcut Cu^{+2} 'nin ise 15. günde su fazına salındığı ve sonra tekrar sedimentte adsorblandığı görülmüştür. Demir ve bakır da, 15.gündeki bu suya salınımın, kariştirmalı reaktörlerde kariştirmasız reaktörlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan hareketle, sistemde kariştıma etkisinin, sedimentte zayıf bağlarla form oluşturmuş metallerin (suda çözülebilir metal formları gibi) sedimentten su fazına geçişini kolaylaştırdığı söylenebilir.

10 ppm bakır dozlamasının yapıldığı R2 ve R5 nolu reaktörlerde, su fazında organik madde salınımları çok olmamakla birlikte mevcuttur. Kariştirmasız reaktörde (R2) organik madde, 1.günün sonunda kariştirmalı reaktöre (R5) göre daha fazla oranda azalmaktadır. Ancak, Şekil 5.21'den de görüldüğü gibi 15.gün dışında kariştirmasız reaktörde su fazındaki organik madde miktarı kariştirmalı reaktördekinden daha fazladır.

10 ppm Cu(II) Dozlaması
Kariştirmalı ve Kariştirmasız Reaktörler

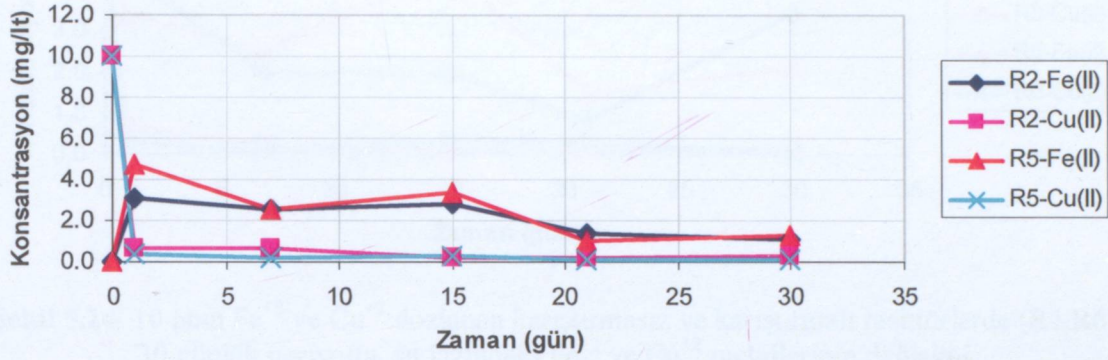


Şekil 5.21 10 ppm Cu^{+2} dozlanan kariştirmasız ve kariştirmalı reaktörlerde (R2,R5) 30 günlük periyotta, su fazındaki organik maddenin değışimi

10 ppm Cu dozlanan kariştirmalı ve kariştirmasız reaktörlerde metal konsantrasyonlarına bakıldığında; Şekil 5.22'den de görülebileceği gibi kariştirmalı reaktörde ki Fe^{+2} ve Cu^{+2} metalleri, 1.günün sonunda neredeyse sıfırlanarak denge konsantrasyonuna ulaşmışlardır. Kariştirmasız reaktörde ise, metallerin su fazındaki davranışları, 1. gün dışında benzerlik göstermektedir. Kariştirmalı reaktörlerde, kariştirmasız reaktörlere kıyasla 1.güne kadar, su fazındaki metal konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. Daha sonra azalan bir eğri ile 21.günden itibaren denge konsantrasyonuna ulaşmışlardır. R5 nolu reaktör sonuçlarına

bakıldığında, R4 nolu reaktörlerle benzer olarak, karıştırma etkisinde Fe^{+2} 'nin su fazına salınımı daha fazladır.

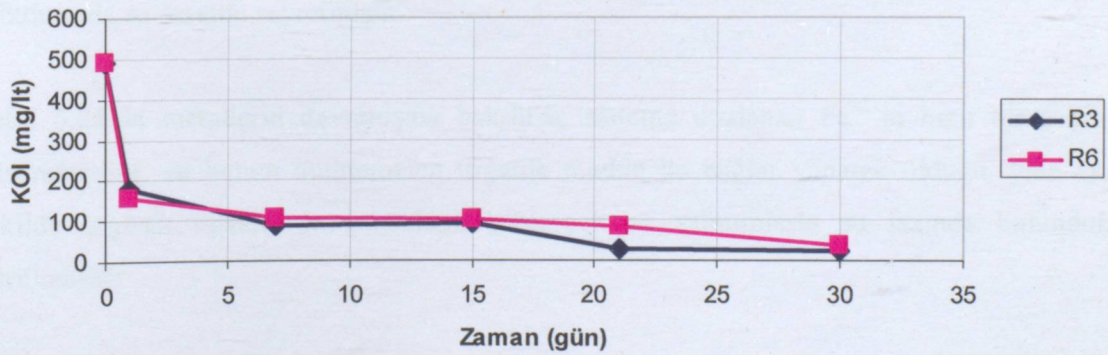
10 ppm Cu(II) Dozlaması
Karıştırmalı ve Karıştırmazsız Reaktörler



Şekil 5.22 10 ppm Cu^{+2} dozlanan karıştırmazsız ve karıştırmalı reaktörlerde (R2,R5) 30 günlük periyotta, su fazındaki Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi

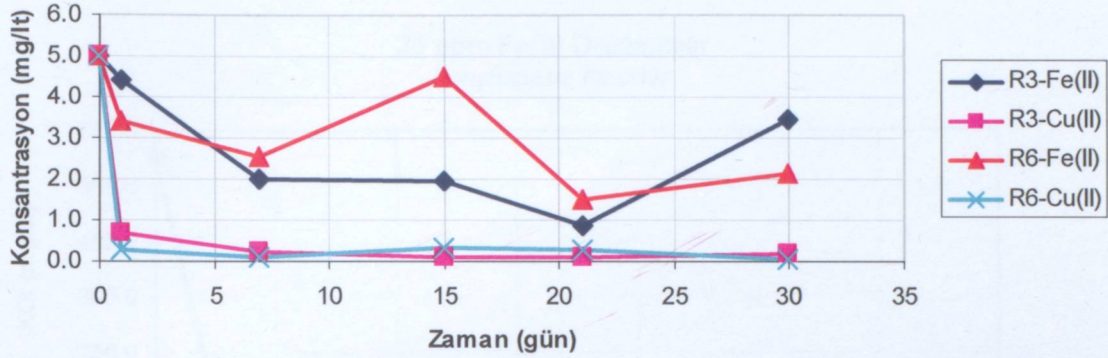
Eşit konsantrasyonlarda Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin dozlandığı R3 ve R6 nolu reaktörlerde, su fazında ki organik madde zamanla azalmaktadır (Şekil 5.23). Bununla bağlantılı olarak ta, her iki reaktörde de, Cu^{+2} metali hızlı bir şekilde sedimentte adsorblanmaktadır (Şekil 5.24). Grafiklerden görüldüğü gibi, karışıma etkisinin, Cu^{+2} metali ve muhtemelen kuvvetli bağlarla bağlandığı düşünülen organik madde, karıştırma etkisi ile pek bir değişim göstermemektedir.

10 ppm Fe(II) + Cu(II) Dozlaması
Karıştırmalı ve Karıştırmazsız Reaktörler



Şekil 5.23 10 ppm Fe^{+2} ve Cu^{+2} dozlanan karıştırmazsız ve karıştırmalı reaktörlerde (R3,R6) 30 günlük periyotta, su fazındaki organik maddenin değişimi

10 ppm Fe(II) + Cu(II) Dozlaması
Karıştırmalı ve Karıştırmazsız Reaktörler



Şekil 5.24 10 ppm Fe⁺² ve Cu⁺² dozlanan karıştırmazsız ve karıştırmalı reaktörlerde (R3,R6) 30 günlük periyotta, su fazındaki Fe⁺² ve Cu⁺² metallerinin değişimi

R3 ve R6 reaktörlerinde, Fe⁺² konsantrasyonu incelendiğinde ise; 30 günlük periyot boyunca sediment ve su fazları arasında sürekli bir salınım olgusu görülmüştür (Şekil 5.24). Bu Fe'in zayıf bağlarla bağlı formlara ilgisinin fazla olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, karışıma etkisi ile Fe⁺² daha kolay suya salınır hale geldiğinden, çok zayıf etkileşimlerle, oluşturduğu bağlardan koparak faz değiştirebilen formlarda (suda çözülebilir form) olduğu söylenebilir.

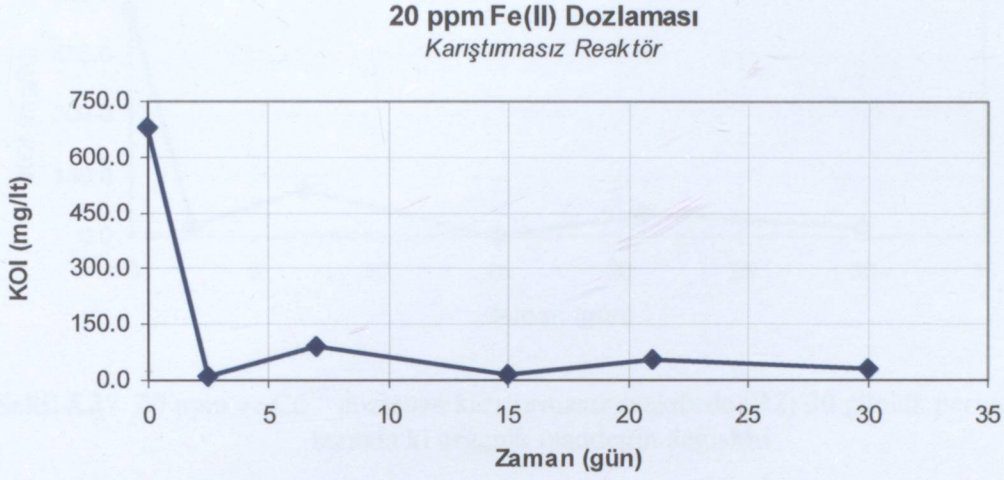
5.3.3 20 ppm Metal Dozlanan Reaktörler

20 ppm Fe⁺² dozlamasının yapıldığı 1 nolu reaktörde, organik madde ve metallerin su fazındaki davranışına bakıldığında, Şekil 5.25'ten de görüldüğü gibi, organik madde 1. günün sonunda sistemde tamamen adsorblanmış ve ilerleyen günlerde ufak salınımlarla, düşük miktarlarda su fazında seyretmiştir.

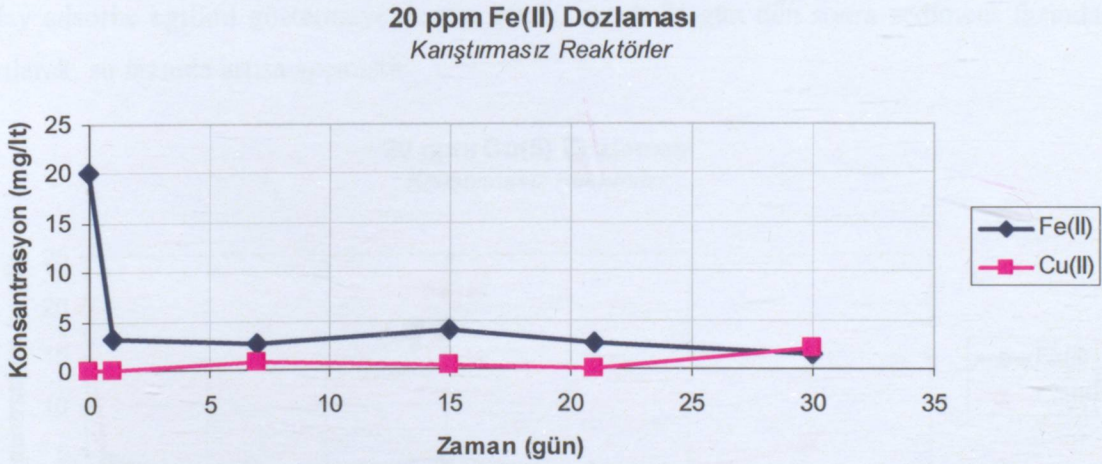
Şekil 5.26'da metallerin davranışına bakılırsa, sisteme dozlanan Fe⁺²'in hızlı bir şekilde adsorblandığı, ve bunun muhtemelen organik madde ile bağlar yaparak olduğu, yine aynı şekilde organik madde de görüldüğü gibi, çok az salınımlarla su fazında bulunduğu görülmüştür.

Sedimentte mevcut Cu⁺² ise, çok az miktarlarda sedimentten suya serbet bırakılmakta, ancak konsantrasyon iniş çıkışları gözlenerek, 30.günün sonunda su fazında artış göstermektedir. Şekil 5.12'de, Cu⁺²'in fraksiyon sonuçlarına bakılırsa, bu noktadaki artış, organik maddeye ve

artık formlara bağlı demirin $t=0$. güne kıyasla $t=30$.günde azaldığı yani, Cu^{+2} ,nin sedimentte oluşturduğu formlardan koparak su fazına geçtiği şeklinde yorumlanabilir.



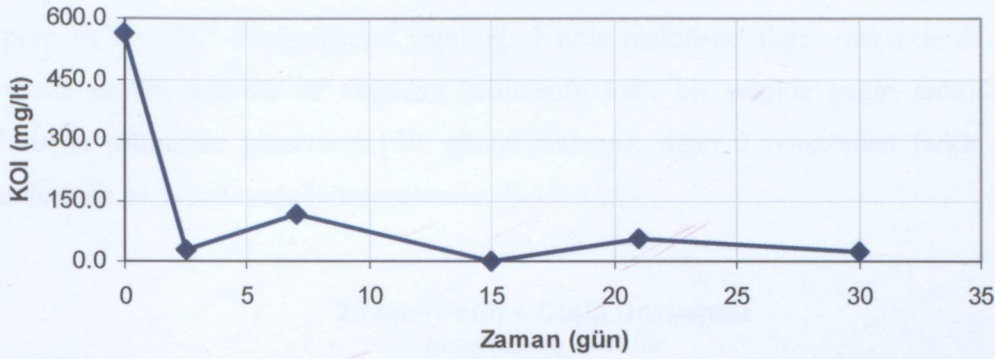
Şekil 5.25 20 ppm Fe^{+2} dozlanan karıştırmasız reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazındaki organik maddenin değişimi



Şekil 5.26 10 ppm Fe^{+2} dozlanan karıştırmasız reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, su fazındaki Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi

20 ppm Cu^{+2} dozlanan reaktörlerde ki, organik madde ve metal değişimi incelendiğinde; organik maddenin R1 reaktörü ile benzer bir davranış göstererek, 1. günün sonunda neredeyse tamamen adsorbe olup, diğer günlerde iniş çıkışlar yaptığı görülmektedir (Şekil 5.27).

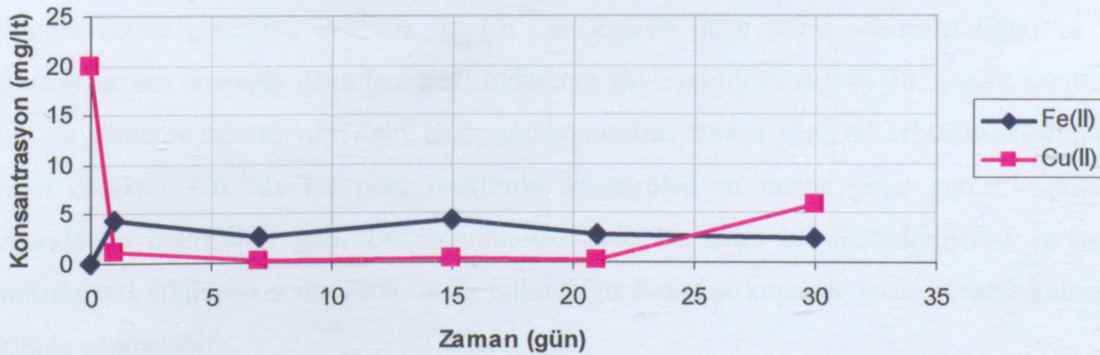
20 ppm Cu(II) Dozlaması
Karıştırmasız Reaktör



Şekil 5.27 20 ppm ve Cu^{+2} dozlanan karıştırmasız reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazında ki organik maddenin değişimi

Şekil 5.28'de metallerin su fazındaki davranışına bakıldığında, Cu^{+2} her zaman ki gibi çok hızlı bir şekilde sediment fazında adsorblandığı, Fe^{+2} 'nin ise sedimentten su fazına salındığı görülmektedir. Fe^{+2} bu reaktörde de, kendinden beklendiği (fazlar arası geçişliliği ve dolayısı ile su fazına kolayca serbets kalması) gibi hareket ederken, Cu^{+2} 'da 21. güne kadar, sedimente kolay adsorbe eğilimi göstermeye devam etmiş, ancak 21.gün den sonra sediment fazından ayrılarak, su fazında artışa geçmiştir.

20 ppm Cu(II) Dozlaması
Karıştırmasız Reaktörler



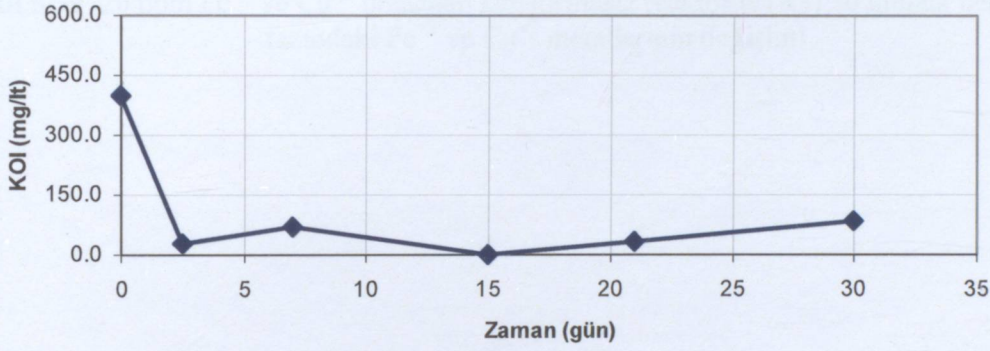
Şekil 5.28 20 ppm Cu^{+2} dozlanan karıştırmasız reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, su fazındaki Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin değişimi

Benzer bir şekilde, Cu^{+2} 'nin bu davranışı 20 ppm Fe^{+2} + Cu^{+2} dozlanan reaktörde de (Şekil 5.30) gözlenmektedir. Bu salınım, Cu^{+2} 'nin herhangi bir fizikokimyasal ve/veya biyokimyasal

etkileşim sonucunda, bağlı bulunduğu formdan koparak su da serbest kalması şeklinde açıklanabilir.

20 ppm $\text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ dozlamasının yapıldığı 3 nolu reaktörde, diğer reaktörlerde gösterdiği davranışla devam ederek, su fazından sedimente hızlı bir şekilde geçip ardından, belirli aralıklarda salınımlar göstererek, 30. günün sonunda, diğer 2 reaktörden farklı olarak, su fazında daha fazla miktarda bulunmaktadır (Şekil 5.29).

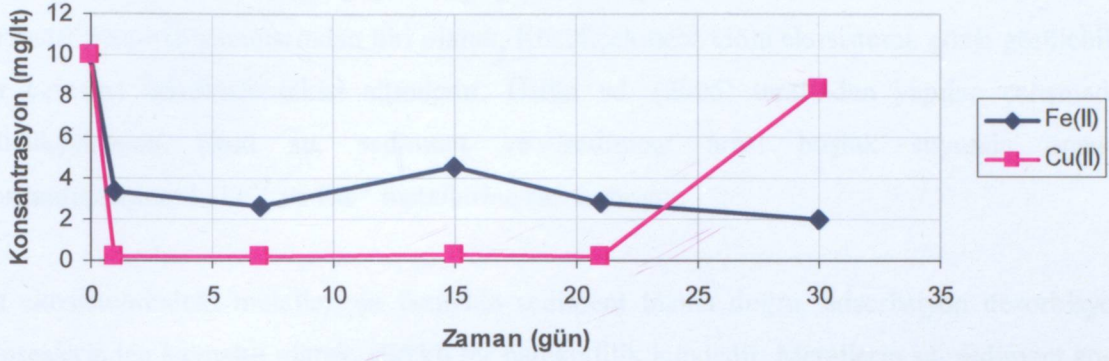
20 ppm Fe(II) + Cu(II) Dozlaması
Karıştırmasız Reaktör



Şekil 5.29 20 ppm Fe^{+2} ve Cu^{+2} dozlanan karıştırmasız reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazındaki organik maddenin değişimi

Aynı reaktörde, metallerin davranışı incelediğinde, Cu^{+2} 'nin hızlı bir şekilde adsorbe olup sediment fazına geçtiğini, Fe^{+2} 'nin ise Cu^{+2} 'ye kıyasla daha yavaş adsorblandığını ve su sediment fazları arasında daha hareketli olduğunu söyleyebiliriz. Ancak 30. günün sonunda Fe^{+2} , ara günlerde salınım olsa dahi, başlangıç konsantrasyonuna göre, adsorblanma eğilimine devam ederken, Cu^{+2} 'de R2 nolu reaktörde de görülen su fazına geçiş gerçekleşmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi, Bu salınım, Cu^{+2} 'nin herhangi bir fizikokimyasal ve/veya biyokimyasal etkileşim sonucunda, bağlı bulunduğu formdan koparak su da serbest kalması şeklinde açıklanabilir.

20 ppm Fe(II) + Cu(II) Dozlaması
Karıştırmasız Reaktörler



Şekil 5.30 20 ppm Fe⁺² ve Cu⁺² dozlanan karıştırmasız reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, su fazındaki Fe⁺² ve Cu⁺² metallerinin değişimi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Küçükçekmece Gölü, bir çok endemik türü bünyesinde barındıran, doğal lagün göllerinden birisidir. İstanbul kentinde yaşanan çarpık kentleşme, hızlı nüfus artışı ve kontrolsüz endüstrileşmenin sonuçlarından biri olarak, Küçükçekmece Gölü ekosistemi, gözle görülebilir bir çevresel tahribatın etkisi altındadır. Üstün vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada, Küçükçekmece Gölü su, sediment ve sediment arası boşluk suyunda önemli konsantrasyonlarda Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerine rastlanmıştır.

Su ekosistemindeki metaller, su fazından sediment fazına doğru, adsorbsiyon desorbsiyon proseslerinden kaynaklı olarak, sürekli bir hareketlilik içindedir. Metallerin su, sediment arası ve sediment fazları arasındaki hareketliliği, sedimentte adsorbsiyon mekanizması neticesinde oluşturdukları kimyasal formlarla ilişkilidir. Bu çalışma kapsamında, Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin, Küçükçekmece Gölü sedimentlerinde oluşturdukları kimyasal formların belirlenmesi hedeflenmiştir.

Çalışmada, Temmuz, Eylül ve Ekim aylarında Küçükçekmece Gölü Sazlıdere Bağlantı noktasından alınan numunelerde yapılan metal ekstraksiyonu çalışmaları neticesinde ; Küçükçekmece Gölü sedimentlerinde, Cu^{+2} metalinin, genel olarak, organik madde ve artık formda birikme eğilimi gösterdiği bulunmuştur. Bölüm 3, Şekil 3.1 ve 3.2'de belirtildiği gibi, organik madde ve artık formda bulunan metaller, sediment yapıya kuvvetli bir şekilde bağlanmakta ve bu nedenle sedimentteki diğer metal formlarına göre, biyokullanılabilir forma geçişleri zor olmaktadır. Buna göre, Cu^{+2} metalinin, Küçükçekmece Gölü sediment matriksinde kuvvetli bağlar oluşturan kimyasal formlarda bulunduğu ve sediment fazından su fazına geçişinin, yani hareketliliğinin, kolay bir şekilde mümkün olmadığı söylenebilir. Diğer bir deyişle, su ekosisteminde canlılar tarafından kullanılabilir forma geçişi zordur. Ancak, Cu^{+2} organik madde ve artık fraksiyonlar arasında birikme eğilimi göstermesine rağmen, sedimentteki fraksiyonlar arasındaki hareketliliği de fazladır. Yani herhangi bir metal iyonu ve/veya organik madde etkisinde, bir fraksiyondan koparak diğer fraksiyona geçiş yapabilir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi, Fe metali ile karşılaşan Cu^{+2} , organik madde ve artık fraksiyonda ki birikimine devam ettiği gibi, Fe^{+2} ile rekabete girerek, Fe^{+2} 'nin en çok bulunduğu Fe/Mn oksitleri, karbonat bağlı fraksiyonlar da gözlenmiştir ve bu sayede su fazına salınarak biyolojik olarak kullanılabilir forma geçişleri kolaylaşmıştır. Sediment yapıda oluşturduğu kuvvetli bağlarla depolanan Cu^{+2} 'ların ise, su ekosisteminde anlık olarak salınımlar göstermese de, sedimentin taşıyıcılık özelliğinden

dolayı, herhangi bir yerde herhangi bir zaman da, sedimetteki fraksiyonlar arasında hareketliliğini ve dolayısıyla su fazına geçişini kolaylaştıracak uygun şartları bulduğunda, biyokullanılabilir forma ve böylece besin zincirine katılımı gerçekleşebilir. Küçükçekmece gölü sedimentinde ki Cu^{+2} metalinin de, organik madde ve artık fraksiyonda yapmış olduğu kimyasal formlarla, zamanla benzer etkiyi göstermesi beklenmektedir.

Küçükçekmece Gölü sedimentinde ki fraksiyonları araştırılan diğer bir metal olan Fe^{+2} ise, Cu^{+2} 'in aksine, sediment yapıda zayıf bağlarla bağlanmış formlara ilgi göstermektedir. Genel olarak Fe/Mn oksitlerine bağlanma eğilimi olan Fe^{+2} , karbonat, değişken ve suda çözülebilir formlarda da yüksek miktarlarda görülmüştür. Fe^{+2} 'in zayıf bağlara olan eğilimi, sedimentten kolay bir şekilde serbest kalarak su fazına geçişine ve dolayısıyla biyokullanımına neden olmaktadır. Demir, kendisi de dahil herhangi bir iyon etkisinde olduğunda, sedimetteki fraksiyonlar arasındaki hareketliliğini arttırmakta ve bütün fraksiyonlarda, az da olsa gözlenebilmektedir. Bu da Fe^{+2} metalinin, suya anlık geçişler ve sedimentte taşınarak, zamanla su fazına geçişi şeklinde çift yönlü bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Cu^{+2} ile sürekli bir rekabet halinde olan Fe^{+2} , ortamda Cu^{+2} ile karşılaştığında, bakırın en fazla bulunma eğilimi olan organik maddeye bağlı fraksiyonda ki miktarını arttırmakta ve bu şekilde sedimette birikim özelliğide gösterebilmektedir. Ancak, yapılan çalışmalar da, Fe^{+2} 'in Cu^{+2} 'a kıyasla birikime daha az meyilli olduğu ve ortam şartlarındaki değişimlerle kolayca serbest kalarak suya salınabilecekleri görülmüştür.

Genel olarak, ağır metallerin su ekosistemine, uzun süreli etkilerinin doğru bir analizinin yapılabilmesinde, metallerin sedimentteki kimyasal formlarının belirlenmesi önemli bir adımı oluşturmaktadır. Metaller, sedimentte herhangi bir formda depolanabilmekte ve bu formlardan, çevresel koşulların değişimi ile herhangi bir zamanda, su fazına salınarak biyolojik olarak kullanılabilir hale gelebilmektedir.

Küçükçekmece Gölü sedimentinde yüksek konsantrasyonlarda bulunan Fe^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin, Küçükçekmece Gölü sediment matriksinde fraksiyonlaşması ile ilgili yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; Fe^{+2} metalini, sırasıyla en çok bulunduğu formdan en az bulunduğu forma göre; Fe/Mn oksitleri > Karbonat bağlı form > Değişken form > Suda çözülebilir form > Organik maddeye bağlı form > artık form şeklinde sıralarken; Cu^{+2} metalini, en çok bulunduğu formdan en az bulunduğu forma göre; Organik madde > Artık > Fe/Mn oksitleri > Karbonat > Değişken > Suda çözülebilir şeklinde sıralayabiliriz. Bu

sonuçlara göre, Fe^{+2} , Cu^{+2} 'ye göre daha hareketli ve reaktif yani daha biyokullanılabilir ve dolayısı ile daha toksit olarak nitelendirilebilir. Ancak, daha önce de belirtildiği gibi, Küçükçekmece Gölü sedimentinde birikim yapmaya meyilli olan Cu^{+2} , fizikokimyasal ve özellikle biyokimyasal süreçlerin etkisi altında, sedimentteki kimyasal fraksiyonlar arasında yer değiştirerek daha hareketli ve dolayısı ile akuatik ortamda daha toksik etkiler yaratabilir.

Bu araştırmanın sonucunda:

- Küçükçekmece Gölü'nde bulunan diğer metallerle fraksiyon çalışmalarının yapılması,
- Çoklu iyon etkisinin metal fraksiyonuna etkisinin araştırılması,
- Sedimentte adsorbsiyon – desorbsiyon ve dolayısıyla fraksiyonu etkileyen çevresel şartların değiştirilerek fraksiyonlaşmanın belirlenmesi,
- Biyokimyasal süreçlerin, sedimentte metal fraksiyonlaşmasına etkisinin araştırılması,
- Organik madde yokluğunda veya farklı bir çok organik madde kaynağının bir arada bulunduğu sistemlerde fraksiyonlaşmanın tespiti,
- Reaktörlerin daha uzun sürelerde işletilerek, metallerin sedimentte birikmeye eğilimli formlarının davranışının incelenmesi,
- Kesikli reaktörlerin yanı sıra sürekli reaktörlerle çalışılması,
- Cu ve Fe metallerinin, sedimentte oluşturdıkları formların kimyasal yapılarının tespiti önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino M., Mentastı E., Aceto M., Barberis, R., (2006), "Assessment of Metal Availability in a Contaminated Soil by Sequential Extraction", *Water, Air and Soil Pollution* 137: 315–338 DOI: 10.1007/s11270-005-9006-9.
- Ağcıoğlu, B., (2004), "Küçükçekmece Gölü ve Havzası'nın Çevre Sorunları ile Çevre Yönetim Biriminin Gerekliiliği", Küçükçekmece Gölü ve Havzası için Çevre Yönetim Biriminin Oluşturulma Süreci ve Bölgeye Katkıları Çalıştayı.
- Akyapı, A. (2005), "Küçükçekmece Gölü'nde Su ve Sediment Kalitesinin İzlenmesi ve Önemi", Lisans Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniv. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Alvarez M.B., Garrido M., Lista A.G., Fernandez Band B.S., (2008), "Three-way multivariate Analysis of Metal Fractionation Results From Sediment Samples Obtained by Different Sequential Extraction Procedures and ICP-OES" *Analytica Chimica Acta* 620: 34–43.
- Arain, M.B., Kazi, J.A., Jamali, M.K., Afridi, H.I., Jalbani, N., Sarfraz, R.A., Baig, J.A., Kandhro, G.A., Memon, M.A., (2008), "Time Saving Modified BCR Sequential Extraction Procedure Fourth the Fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Sediment Samples of Polluted Lake", *Journal of Hazardous Materials*.
- Arain, M.A., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Jalbani, N., Afridi, H.I., Baig, J.A., (2007), "Speciation of Heavy Metals in Sediments by Conventional, Ultrasound and Microwave Assisted Single Extraction Methods: A Comparison with Modified Sequential Extraction Procedure", *Journal of Hazardous Materials*.
- Başer, K. (2006), "Sazlıdere'nin Azot ve Fosfor Kirliliğinin İncelenmesi ve Etkisinin İrdelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Butt, D., Dowling, K., Vinden, P., (2008), "Assessment of Cadmium Distribution in Some Australian Krasnozems by Sequential Extraction", *Water Air Soil Pollut* (2008) 190:157–169 DOI 10.1007/s11270-007-9588-5.
- Burt, R., Wilson, M.A., Keck, T.J., Dougherty, B.D., Strom, D.E., Lindahl, J.A., (2003). "Trace Element Speciation in Selected Smelter-Contaminated Soils in Anaconda and Deer Lodge Valley", Montana, USA.
- Chen L., Song D., Tian Y., Ding L., Yu A., Zhang H., (2008), "Application of On-line Microwave Sample-Preparation Techniques", *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 27, No. 2.
- Çakmak, M.E., (2003) "Adsorbsiyon Teorisi", Balıkesir Üniversitesi.
- Cuong, D.T., Obbard, J.P., (2006), "Metal Speciation in Coastal Marine Sediments from Singapore Using a Modified BCR-Sequential Extraction Procedure", *Applied Geochemistry* 21 (2006) 1335–1346.

Demirel, S. (2006), "Antep Fıstığı Kabuğu ile Kurşun (II)'nin Adsorplanma Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, Türkiye.

Dilekoğlu, F. (2003) "Beyaz Urfa Taşının Sulu Ortamda Cd^{+2} ve Zn^{+2} Ağır Metallerini Adsorplama Kinetiğinin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ettler, V., Matura, M., Mihaljevic, M., Bezdzicka, B., (2006), "Metal Speciation and Attenuation in Stream Waters and Sediments Contaminated by Landfill Leachate", *Environmental Geology* (2006) 49: 610–619 DOI 10.1007/s00254-005-0110-3.

Feng-me L., Xiao-li W., Yu L., Shu-hail G., Ai-ping Z., (2006), "Selective Extraction and Separation of Fe, Mn Oxides and Organic Materials in River Surficial Sediments", *Journal of Environmental Sciences* Vol. 18, No. 6, pp. 1233-1240.

Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., (2004), "Evaluation of Distribution, Mobility and Binding Behavior of Heavy Metals in Surficial Sediments of Louro River (Galicia, Spain) Using Chemometric Analysis: a Case Study", *Science of the Total Environment* 330 (2004) 115–129.

Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., (2002), "Comparison of Conventional and Fast Thermal Programme Approaches for Determination of Total and Extractable Cd in Sediments by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Following Sequential Extraction", *Analytica Chimica Acta* 466: 3003-309.

Förstner, U., Wittman, G.T.W., (1983), "Metal Pollution in the Aquatic Environment", Berlin: Springer Verlag.

Förstner U., Wittman, G.T.W., (1979), "Metal Pollution in the Aquatic Environment", Berlin: Springer.

Fuentes A., Llorens M., Saez J., Soler A., Aguilar I., Ortuno J.F., Meseguer V.F., (2004), "Simple and Sequential Extractions of Heavy Metals from Different Sewage Sludges", *Chemosphere* 54 (2004) 1039–1047.

Guo, S., Wang, X., Li, Y., Chen, J., Yang, J., (2006), "Investigation on Fe, Mn, Zn, Cu, Pb ve Cd Fractions in the Natural Surface Coating Samples and Surficial Sediments in the Songhua River, China", *Journal of Enviromental Sciences*, Volume 18, No. 6, pp. 1193-1 198,2006.

Gökağaçlı, N.G. (2007), "Microcystis Sp. İle Demir, Bakır Ve Çinko Metallerinin Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Harvey, D., Julian, P.L., (2007), "Evaluating the BCR Sequential Extraction Procedure for Carbonate-Rich Sediments and Soils", *Chemistry & Biochemistry De Pauw University Greencastle, IN* 46135.

İleri R., Sümer B., Şengörür B., (1993), "Biyosorpsiyon Kinetiği ve İzotermlerinin Araştırılması", *Çevre Dergisi*, 7:39-45.

Gismera M.J., Lacal J., Silva P., Garcia R., Sevilla M.T., Procopio J.R., (2004), "Study of Metal Fractionation in River Sediments. A Comparison Between Kinetic and Sequential Extraction Procedures", *Environmental Pollution* 127 (2004) 175–182.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., (2003), "Metallerin Çevresel Etkileri –I", *İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*.

Kır, İ., Tekin Özcan, S., Tuncay Y., (2007), "Kovada Gölü'nün Su ve Sedimentindeki Bazı Ağır Metallerin Mevsimsel Değişimi", *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, Cilt 24 Sayı (1-2):155-158.

Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., (2005), "Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments—a Tributary of the Ganges, India", *Journal of Hydrology* 312 (2005) 14–27.

Landner, L., Reuther, R., (2004), "Metals in Society and in the Environment, A Critical Review of Current Knowledge on Fluxes, Speciation, Bioavailability and Risk for Adverse Effects of Copper, Chromium, Nickel and Zinc", 2004, 407 p. 11 illus., Hardcover , ISBN: 978-1-4020-2740-6.

Li Rei-Ying, Yaxg Hao, Zhou Zhi-Gaol , Lu Jun-Jiel , Shao Xiao-Hua' and Jin Fengl (2007), "Fractionation of Heavy Metals in Sediments from Dianchi Lake, China" *Pedosphere* 17(2): 265-272. ISSN 1002-0150/CN 32-1315/P.

Lin, J.G. ve Chen, S.Y., (1997), "The Relationship Between Adsorption of Heavy Metal and Organic Matter in River Sediments", *Environment International*, 24, 345-352.

Long, Y., Hu, L., Fang, C., Wu, Y., Shen, D., (2008), "An Evaluation of the Modified BCR Sequential Extraction Procedure to Assess The potential Mobility of Copper and Zinc in MSW ", *Microchemical Journal* 91 (2009) 1–5.

Ma L.Q. ve Rao G.N., (1997), "Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Contaminated Soils", Reprinted from the *Journal of Environmental Quality* Volume 26, no. 1.

Morillo, J. Usero, J. Rojas, R., (2008), "Fractionation of Metals and As in Sediments from a Biosphere Reserve (Odiel salt marshes) Affected by Acidic Mine Drainage", *Environmental Monitoring Assessment* 139:329–337 DOI 10.1007/s10661-007-9839-3.

Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W.S., (1992), *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, Inc., Michigan.

Novotny, V. (2003), *Water Quality-Diffuse Pollution and Watershed Management*, John Wiley & Sons, New York.

Okumuş, E. (2007), "Küçükçekmece Gölü Sedimentinde Ağır Metal (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) Adsorbsiyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Papassiopi, N., Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K., Xenidis, A., (2009), "Assessment Of Chromium Biostabilization in Contaminated Soils Using Standard Leaching And Sequential Extraction Techniques", *Science of the Total Environment* 407: 925–936.

Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., 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 (2004) 189–201.

Pazos-Capeans, P., Barciela-Alonso, M.C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, P., (2005), "Chromium Available Fractions in a Rouse Sediments Using a Modified Microwave BCR Protocol Based on Microwave Assisted Extraction".

Pagnanellia, F., Moscardinia, E., Giulianob, V., 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.

Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez Sanchez J.F., (2008), "A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials", *Water Air Soil Pollut* 189:291–333 DOI 10.1007/s11270-007-9564-0.

Rauret, G., (1998), "Extraction Procedures for The Determination of Heavy Metals in Contaminated Soil and Sediment", *Talanta*, 46: 449–455.

Sağlam, N., Cihangir, N., (1995), "Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları", *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi* 11: 157-161 .

Scheckel, K.G., Impellitteri, C.A., Ryan, J.A., "Assessment of a Sequential Extraction Procedure for Perturbed Lead Contaminated Samples with and Without Phosphorus Amendments", *National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH* 45224.

Sekhar, K.C., Chary, N.S., Kamala, C.T., Raj, D.S.S, Rao, A.S., (2003), "Fractionation Studies and Bioaccumulation of Sediment-Bound Heavy Metals in Kolleru Lake By Edible Fish", *Environment International* 29 (2003) 1001– 1008.

Singh, K.P., Malik, A., Basant, N., Singh, V.K., Basant, A., (2007), "Multi-way data modeling of heavy metal fractionation in sediments from Gomti River (India)", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 87: 185–193.

Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, 19th Edition, 1995.

Su Kirliliği Kontrolü yönetmeliği, Resmi Gazete (10.03.1995) Sayı: 22223.

Şahan, A. (2007), "Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.

Şenduran, C., (2007), "Küçükçekmece Lagününde Limnolojik Özellikler ve Sediment Taşınımının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı Kıyı ve Liman Mühendisliği Programı.

Tack, F.M. ve Verloo, M.G., (1995), "Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review", International Journal of Environmental Analytical Chemistry 59, 225-238.

Taner, M.Ü., (2007), "Development of Water Quality Index As A Sustainability Indicator in Küçükçekmece Watershed, İstanbul", Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Teknolojileri Ana Bilim Dalı

Tanga, X., Cuia, Y., Duana, J., Tang, L., (2008), "Pilot Study of Temporal Variations in Lead Bioaccessibility and Chemical Fractionation in Some Chinese Soils" Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 29-36.

Tokalioglu S., Kartal S., 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.

Umoren, I.U., Udoh, A.P., Udousoro, I.I., (2007), "Concentration and Chemical Speciation for The Determination of Cu, Zn, Ni, Pb and Cd from Refuse Dump Soils Using The Optimized BCR Sequential Extraction Procedure", Environmentalist 27:241-252 DOI 10.1007/s10669-007-9001-3.

Ustun, B., ve Okumus, E., (2006) "Orchestration Conditions in Heavy Metal Adsorption onto Sediment", Sixth International Conference on Coastal Environmental 2006, Wessex Institute of Technology, 5-7 Haziran 2006, Rodos – Yunanistan.

Üstün, B.; Pantis, J. (2005), "Development of an Environmental Management Model in the Basin of Küçükçekmece", TÜBİTAK GSRT Final Report, 102Y011, İstanbul.

Yıldız, N., (2004), "Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu", Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu .

Yıldız, E. (2003), "Borik Asit'in Atıksulardaki Toksik Etkilerinin Araştırılması", Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

Yılğör, S., ve Avcı, M., " Fethiye Limanı Sedimentlerinde Ağır Metal Birikimleri ", DEÜ Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü, İzmir.

Yusuf, K.A, (2007), "Sequential Extraction of Lead, Copper, Cadmium and Zinc in Soils near Ojota Waste Site", Journal of Agronomy 6(2):331-337.

Weber, W.J. (1972), Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley & Sons, New York.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.kimyaevi.org/elementler/demir/reaksiyon.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [2] <http://www.kimyaevi.org/elementler/demir/alan.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [3] <http://www.kimyaevi.org/elementler/demir/kimyasal.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [4] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [5] <http://www.kimyaevi.org/elementler/demir/demir.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [6] <http://www.kimyaevi.org/elementler/demir/fiziksel.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [7] http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r_madeni (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [8] <http://www.kimyaevi.org/elementler/bakir/bakir.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [9] <http://www.kimyaevi.org/elementler/bakir/fiziksel.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [10] <http://www.kimyaevi.org/elementler/bakir/kimyasal.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [11] <http://www.kimyaevi.org/elementler/bakir/reaksiyon.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [12] <http://www.kimyaevi.org/elementler/bakir/alan.asp> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [13] <http://www.yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/tez/adsorpsiyon.htm> - 16k -(Erişim Tarihi: Aralık 2008)
- [14] <http://www.kimyaevi.org/elementler/bor/reaksiyon.asp> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
- [15] <http://www.water.ncsu.edu/watershedss/info/sediment.html> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
- [16] <http://www.kimyaevi.org/elementler/bor/bor.asp> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
- [17] <http://www.kucukcekmece.bel.tr/icerik.asp?tur=8> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- [18] <http://www.w3.balikesir.edu.tr/~ozkan/ads/adsorpsiyon01.pps> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
- [19] <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/terti5.html> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
- [20] <http://w3.gazi.edu.tr/~syasyerli/KM380/4b.pdf> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
- [21] <http://www.dmi.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=ISTANBUL>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 07.06.1981

Doğum yeri Rize

Lise 1995-1999

Yabancı Dil Ağırlıklı Fındıklı Lisesi

Lisans 1999-2003

Trakya Üniversitesi Mühendislik Fak.
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2007-2009

Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fak.
Çevre Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurumlar

2004-2005

SDS Mühendislik Ltd.San.Tic.Şti.

2005-2006

Gelişim İnşaat Ltd.San.Tic.Şti.

2007-2008

Tempo Mühendislik Müşavirlik Ltd.San.Tic.Şti.

2008-2008

Hidrotek Mühendislik Ltd.San.Tic.Şti.

