

**TEKKEKÖY VE KUTLUKENT ÇEVRESİ
TOPRAKLARINDA BAKIR (Cu)
ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN
BELİRLENMESİ
FİLİZ UYSAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKKEKÖY VE KUTLUKENT ÇEVRESİ TOPRAKLARINDA BAKIR (Cu)
ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

FİLİZ UYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Fethi BAYRAKLI

SAMSUN – 2010

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 24/09/2010 tarihinde yapılan sınav ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Fethi BAYRAKLI

Üye : Doç. Dr. Rıdvan KIZILKAYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emre Burcu GÜNGÖR

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ /2010
Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEKKEKÖY VE KUTLUKENT ÇEVRESİ TOPRAKLARINDA BAKIR (Cu) ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada Samsun ilinin Tekkeköy ve Kutlukent çevresinin 13 farklı yerinden alınan toprak örneklerinin bakır adsorpsiyonu kapasiteleri belirlenmiştir. Bakırın 13 toprakta tutunması Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygulanmış ve Langmuir parametreleri olan a (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) ve b (adsorpsiyon enerjisi değişimi) değerleri ile Freundlich parametreleri olan K_F (adsorpsiyon kapasite faktörü) ve $1/n$ (adsorpsiyon güç faktörü) belirlenmiştir.

Toprak örneklerinin hepsinde bakırın düşük konsantrasyonlarda hemen hemen tamamının tutulmuş olduğu saptanmış yüksek ilave bakır konsantrasyonlarında ise tutunma oransal olarak (%) azalmaya başlamıştır ve toprakların bakır adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farklılıklar daha belirginleşmiştir.

Toprakların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin toprakların bakır adsorpsiyonu üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Özellikle pH'sı, kireç ve organik madde içeriği yüksek olan topraklarda tutunmanın daha fazla olduğu saptanmıştır.

Toprakların bakır adsorpsiyonuna ilişkin langmuir izoterm parametreleri olan a (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) ve b (adsorpsiyon enerjisi değişkeni) değerleri ortalama olarak sırasıyla 1352.25 mg/kg ve 0.027 L/mg, Freundlich izoterm parametreleri olan K_F (adsorpsiyon kapasite indeksi) ve $1/n$ (adsorpsiyon güç faktörü) değerleri ise ortalama olarak sırasıyla 201.28 mg/kg ve 0.273 olarak bulunmuştur. Bulunan bu ortalama değerlerden 13 toprağın bakır adsorpsiyonuna ilişkin aşağıda verilen Langmuir ve Freundlich denklemleri elde edilmiştir.

$$C_e/(X/M) = 1/36.51 + C_e/1352.25 \quad (\text{Langmuir Eşitliği})$$

$$X/M = 201.28 C_e^{0.273} \quad (\text{Freundlich Eşitliği})$$

Bu denklemler 13 farklı toprağın bakır adsorpsiyonu ile ilgili davranışlarını ifade eden ve deneysel sonuçlara dayanan denklemlerdir.

Anahtar kelimeler : Toprak, Bakır Adsorpsiyonu, Langmuir ve Freundlich Parametreleri

DETERMINATION OF COPPER (Cu) ADSORPTION CAPACITY OF SOILS AROUND FROM TEKKEKÖY AND KUTLUKENT

ABSTRACT

In this study, the capacity of copper adsorption is determined in soil samples taken from 13 different sampling sites around Tekkeköy and Kutlukent regions of Samsun city. The copper adsorption was practised the Langmuir and Freundlich adsorption models and isotherm parameters, the a (maximum adsorption capacity) and b (variation of adsorption energy) of the Langmuir expression and K_F (adsorption capacity factor) and $1/n$ (adsorption intensity factor) of the Freundlich equation were determined.

For all soil samples, copper was almost completely taken at lower copper concentrations, but the copper adsorption began to decrease relatively (%) at elevated copper concentrations reflecting the difference between soil adsorption capacities.

The physical and chemical soil characteristics were effective on copper adsorption at soils. Especially, adsorption was very high at high pH, high carbonate and organic matter content of soil.

The average values of Langmuir parameters of the soil copper adsorption, a (maximum adsorption capacity) and b (variation of adsorption energy), were determined as 1352.25 mg/kg ve 0.027 L/mg, respectively and average values of Freundlich parameters, K_F (adsorption capacity factor) and $1/n$ (adsorption intensity factor) as 201.28 mg/kg ve 0.273, respectively. Langmuir and Freundlich equations were obtained from the average values of copper adsorption of 13 different soil. The equalities are shown bellow;

$$C_e/(X/M) = 1/36.51 + C_e/1352.25 \quad (\text{Langmuir Equality})$$

$$X/M = 201.28 C_e^{0.273} \quad (\text{Freundlich Equality})$$

The equations are relying from experimental studies and are representing the copper adsorption behavior of 13 different soils.

Key Words: *Soil, Copper Adsorption, Langmuir and Freundlich Isotherm Parameters*

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Fethi BAYRAKLI 'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Atomik adsorpsiyon cihazı ölçümlerinde ve laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını eksik etmeyen Araştırma Görevlisi Özcan ÇOLUK'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen tüm aile bireylerime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Toprağın Tanımı ve Genel Yapısı.....	3
2.2. Toprağın Özellikleri.....	5
2.2.1. Toprağın Fiziksel Özellikleri.....	5
2.2.1.1. Toprağın Tekstürü.....	5
2.2.1.2. Toprağın Strüktürü	5
2.2.1.3. Toprağın Gözenekliliği.....	6
2.2.1.4. Toprak Suyu.....	6
2.2.2. Toprağın Kimyasal Özellikleri.....	6
2.2.2.1. Toprağın İyon Tutma Özelliği.....	6
2.2.2.2. Toprakta Katyon Değişimi.....	7
2.2.2.3. Toprakta Anyon Değişimi.....	7
2.2.2.4. Toprak Reaksiyonu.....	7
2.3. Toprak Kirliliği.....	8
2.4. Toprak Kirleticileri ve Kaynakları.....	9
2.4.1. Toprak Kirleticileri.....	9
2.4.2. Toprak Kirliliğinin Kaynakları.....	9
2.4.2.1. Tarımsal Kaynaklı Kirleticiler.....	10
2.4.2.2. Kentsel Kaynaklı Kirleticiler.....	11
2.4.2.3. Enerji Üretim Emisyonları.....	11
2.4.2.4. Taşımacılık ve Ulaşım Kaynaklı Toprak Kirliliği.....	11
2.4.2.5. Atık Madde ve Atık Çamuru ile Oluşan Toprak Kirliliği.....	12
2.4.2.6. Kirlilik Yaratıcı Maddeler.....	12
2.5. Ağır Metaller.....	14
2.5.1. Bakır.....	15
2.6. Toprakta Ağır Metal Kirliliği.....	18
2.7. Adsorpsiyon.....	23

İÇİNDEKİLER (Devam)

2.7.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	23
2.7.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	24
2.7.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	25
2.7.1.3. Değişim Adsorpsiyonu.....	26
2.7.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	26
2.7.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	28
2.7.3.1. Langmuir Eşitliği.....	28
2.7.3.2. Freundlich Eşitliği.....	30
2.8. Toprakta Adsorpsiyon Mekanizması.....	32
2.8.1. Toprak – İyon Etkileşimi.....	35
2.8.2. İyonik Kirleticilerin Adsorpsiyonu.....	36
2.8.3. Kolloidlerin Katyon ve Anyon Değişim Kapasitesi.....	38
2.8.3.1. Katyon Değişim Kapasitesi.....	38
2.8.3.2. Kil ve Organik Kolloidleri Üzerinde Negatif Yükün Kaynakları.....	39
2.8.3.3. Katyon Değişimi Mekanizması.....	41
2.8.3.4. Katyon Değişimine Etki Eden Faktörler.....	42
2.9. Toprak Materyalinde Bakır Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	44
3. MATERYAL ve METOT.....	48
3.1. Araştırma Toprağının Tanıtımı.....	48
3.2. Toprak Örneklerinin Alınması ve Analize Hazırlanması.....	48
3.3. Toprak Örneklerine Yapılan Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analizler.....	48
3.3.1. Mekanik Analiz.....	49
3.3.2. Toprak Reaksiyonu	49
3.3.3. Kireç İçeriği.....	49
3.3.4. Organik Madde.....	49
3.3.5. Katyon Değişim Kapasitesi	49
3.4. Bakır Adsorpsiyonu Deneyleri	49
3.4.1. Bakır Çözeltilisinin Hazırlanması.....	49
3.4.2. Bakır Adsorpsiyonu İçin Uygulanan İşlemler.....	50

İÇİNDEKİLER (Devam)

3.5. Bakır Adsorpsiyon İzotermlerinin Çıkarılması.....	50
3.5.1. Langmuir İzotermlerinin Çıkarılması ve İlgili Parametrelerin Bulunması.....	50
3.5.2. Freundlich İzotermlerinin Çıkarılması ve İlgili Parametrelerin Bulunması.....	51
3.5.3. Adsorbe Edilen Bakır Oranlarının Hesaplanması.....	51
4. DENEYSEL BULGULAR ve DEĞERLENDİRME	53
4.1. Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	53
4.2. Toprakta Bakır Adsorpsiyonu.....	54
4.3. Bakır Adsorpsiyonu İzotermi.....	54
4.3.1. Langmuir İzotermi ve Langmuir Parametrelerinin İrdelenmesi.....	87
4.3.2. Freundlich İzotermi ve Freundlich Parametrelerinin İrdelenmesi.....	93
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Toprağın genel yapısı	4
Şekil 2.2. Kirlilik Kaynakları.....	10
Şekil 2.3. Asit Yağmurlarının Oluşumu	12
Şekil 2.4. Şematik Olarak Ağır Metallerin Doğaya Yayınimleri.....	21
Şekil 2.5. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi.	24
Şekil 2.6. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi	25
Şekil 2.7. Kolloid Yüzeyleri Elektrik Yükünün pH'ya Bağımlılığı	27
Şekil 2.8. Langmuir İzoterminin Lineerize Şekli	29
Şekil 2.9. Freundlich İzoterminin Lineerize Şekli.....	31
Şekil 2.10. Kolloid yüzeyinde elektriki yük dağılımı.....	34
Şekil 2.11. Kolloid-Çözelti ara yüzeyinde elektriki yük ve enerji dağılımı	35
Şekil 4.1. 1 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	60
Şekil 4.2. 2 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	61
Şekil 4.3. 3 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	62
Şekil 4.4. 4 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	63
Şekil 4.5. 5 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	64
Şekil 4.6. 6 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	65
Şekil 4.7. 7 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	66
Şekil 4.8. 8 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	67
Şekil 4.9. 9 Numaralı Toprağın Linear ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	68

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devamı)

Şekil 4.10. 10 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	69
Şekil 4.11. 11 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	70
Şekil 4.12. 12 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	71
Şekil 4.13. 13 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	72
Şekil 4.14. 1 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	73
Şekil 4.15. 2 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	74
Şekil 4.16. 3 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	75
Şekil 4.17. 4 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	76
Şekil 4.18. 5 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	77
Şekil 4.19. 6 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	78
Şekil 4.20. 7 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	79
Şekil 4.21. 8 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	80
Şekil 4.22. 9 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	81
Şekil 4.23. 10 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	82
Şekil 4.24. 11 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	83

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devamı)

Şekil 4.25. 12 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	84
Şekil 4.26. 13 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri.....	85
Şekil 4.27. 1, 2 ve 3 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi	88
Şekil 4.28. 4, 5 ve 6 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi	89
Şekil 4.29. 7, 8 ve 9 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi	90
Şekil 4.30. 10, 11 ve 12 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi	91
Şekil 4.31. 13 Numaralı Toprağın Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi	92
Şekil 4.32. 1, 2 ve 3 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi	94
Şekil 4.33. 4, 5 ve 6 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi	95
Şekil 4.34. 7, 8 ve 9 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi	96
Şekil 4.35. 10, 11 ve 12 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi	97
Şekil 4.36. 13 Numaralı Toprağın Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi	98

ÇİZELGELER LİSTESİ**Sayfa No**

Çizelge 2.1. Toprakların Kirlenmesine Neden Olan Çeşitli Kimyasal Element Kaynakları.....	13
Çizelge 2.2. Yerkabuğu Tabakası ve Sedimentlerin Element Bileşimleri.....	18
Çizelge 2.3. Tarım Topraklarında Bazı Ağır Metallerin Dağılımı Ve Bu Metallerin Topraklar Tarafından Tolere Edilebilir Miktarları	19
Çizelge 2.4. Ağır Metal Kaynakları.....	20
Çizelge 2.5. Bazı toprak bileşenlerinin katyon değişim kapasiteleri ve bazı özellikleri ..	37
Çizelge 3.1. Toprak Örneklerinin Alındığı Yerler.....	48
Çizelge 4.1. Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	53
Çizelge 4.2. 5 Günlük Temas Süresi Sonunda Çözültide Kalan Cu^{+2} Topraklar Tarafından Adsorbe Edilen Cu^{+2} ve Adsorpsiyon Oranları (%).....	57
Çizelge 4.3. Toprak Örneklerinin Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Parametreleri	87
Çizelge 4.4. Toprak Örneklerinin Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Parametreleri	93

1.GİRİŞ

Toprak, dünyadaki karasal ortamların yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayan, çeşitli kayaç ve minerallerin çevresel faktörlerin etkisiyle ayrışması sonucu oluşan, içerisinde inorganik ve organik materyaller ile birlikte belirli oranlarda hava ve su bulunduran, bitkilere tutunma yeri ve besin kaynağı olan üç boyutlu ve canlı bir doğal varlıktır (Karasuloğlu, 2007).

Topraklardaki ağır metal kirliliği, günümüzde evrensel bir sorun haline gelmiştir. Ağır metal kirliliği tarımsal alanları giderek tehdit etmekte ve besin zinciri ile insan sağlığına önemli düzeyde zarar vermektedir. Topraklar, modern toprak kullanım teknolojileri, pestisitler ve besin elementleri gibi maddelerle kirletilmektedir. Kirli sulama sularının tarımda kullanımı, herbisit uygulaması, kanalizasyon atığı, endüstriyel aktiviteler, benzin ve otomobil lastikleri ile trafikten kaynaklanan atıklar ağır metal kirliliğine neden olmaktadır (Güzel, 2006).

Topraklardaki bakır birikimine ise genellikle endüstri kuruluşlarının atık suları Cu madeni işleyen işletmeler, fosil yakıtların kullanımı, bitki koruma ilaçları ve gübreleme neden olmaktadır.

Toprakların ağır metallerce kirlenmesinde özel bir tehlike vardır. Çünkü, bu elementlerin topraklara bulaşması ve birikmesi geri dönüşümsüz niteliktedir. Tarım topraklarına giren ağır metaller hem insanlar üzerinde hem de ekolojik çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahiptir (Kızılkaya ve Korkmaz, 1998).

Topraktaki ağır metaller, düşük düzeyde bitkiler ve mikroorganizmalar için besin özelliği gösterirken, yüksek düzeylerde toksik etki gösterirler. Ağır metallerin çevredeki potansiyel kirliliği topraktaki konsantrasyonlarına ve onların hareketliliğine ve biyolojik alınabilirliğine bağlıdır. Topraktaki ağır metallerin ekolojik risklerini belirlemek için toplam metal miktarı ve toprak çözücü ekstraktında metal miktarının ölçümü gereklidir (Şahmetlioğlu, 2004).

Toprak çözeltisine serbest bırakılan ağır metaller toprak organizmaları tarafından, toprak fraksiyonlarınca veya bitki kökleri tarafından tutularak alınır veya yıkanarak yüzey ve yeraltı sularına geçerler ve bu su kaynaklarının kirlenmesine yol açabilirler. Bu yüzden toprakların ağır metal tutma kapasitelerinin yüksek veya düşük olması ağır metalin ne kadarının toprak çözeltisinde kaldığının ne kadarının toprakta tutulduğunun belirlenmesinde önemlidir.

Bu alışmada Samsun ilinin Tekkeköy ve Kutlukent çevresinden alınan toprakların bakır adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş, toprakların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin adsorpsiyona olan etkileri araştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre bakırın toprakta adsorpsiyonunu en uygun ifade eden adsorpsiyon izotermi seçilmiştir. Sonuç olarak anılan topraklarda bakır adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich ve Langmuir sabit parametreleri tespit edilmiştir. Böylece bu topraklara dışarıdan ilave edilecek bakır konsantrasyonu bilindiği takdirde gerek toprak çözeltisinde dolayısıyla ilgili içme ve kullanma sularındaki aktif bakır konsantrasyonu ile toprağın muhtelif fraksiyonlarında tutulan bakır miktarı bu denklemler yoluyla kolaylıkla tahmin edilebilecektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Toprağın Tanımı ve Genel Yapısı

Toprak, dünyadaki karasal ortamların yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayan, çeşitli kayaç ve minerallerin çevresel faktörlerin etkisiyle ayrışması sonucu oluşan, içerisinde inorganik ve organik materyaller ile birlikte belirli oranlarda hava ve su bulunduran, bitkilere tutunma yeri ve besin kaynağı olan üç boyutlu ve canlı bir doğal varlıktır (Karasuloğlu, 2007).

Bir miktar toprak alınıp incelendiğinde, bunun katı maddeler ve boşluklarla, bu boşlukları dolduran su ve havadan ibaret olduğu görülür. Toprağın hacimce yaklaşık olarak %50'si katı madde ve %50'si de boşluklardan oluşmaktadır. Mineral orijinli inorganik maddeler bütün hacmin yaklaşık %45'ini, organik maddeler %5'ini oluştururlar. Geriye kalan %50'lik kısmındaki boşluklar değişen oranlarda su ve hava ile doludur (Akalın, 1982). Toprağın genel yapısı Şekil 2.1.' de görülmektedir.

Toprağın yapısı genel olarak 5 ana bölümde incelenmektedir.

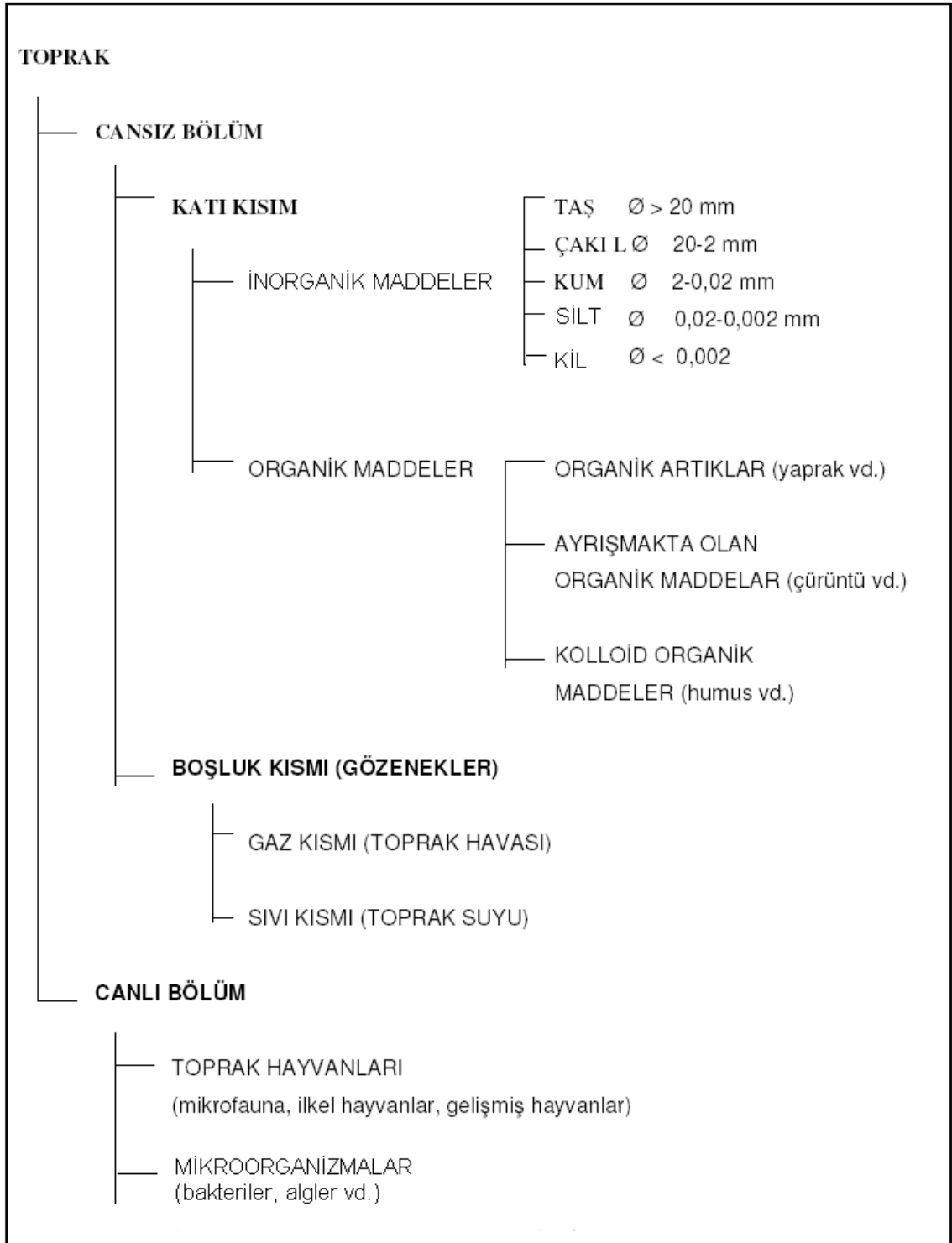
1. Mineral parçacıklar: Kayaların ve ana materyallerin parçalanarak aşınmaları sonucu meydana gelirler ve büyük taş, çakıl, kum, silt ve çözünebilen tuzları içerirler.

2. Toprağın organik maddesi: Toprağın su tutma ve geçirgenlik özellikleri üzerinde düzenleyici etki yapan organik madde ise çeşitli organik asitleri, yağları ve organik maddeleri içerir.

3. Su: Toprakta serbest veya toprak zerrelerine yüzey kuvvetiyle bağlı bulunan, yapısında az veya çok çözünmüş tuzları ve organik maddeleri içeren kısımdır. Birçok organik asitte suda çözülmüş halde bulunur.

4. Hava: Toprak zerreleri arasındaki boşlukları ve bu zerreler içindeki gözenekleri doldururlar. Atmosferdeki havaya göre yapısında karbondioksiti oldukça fazla, azotu ise belirli bakterilerin reaksiyonu sonucu olduğu oranda içerir. Topraktaki fazla organik madde porozitenin yüksek olmasına ve bunun sonucu toprak havasının artmasına neden olmaktadır.

5. Toprağın canlı kısmı: Toprağa düşen bütün organik maddeleri parçalama ve mineralize etme fonksiyonunu yerine getiren bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, insektler, toprak solucanları, larflar ve yüksek bitki kökleri canlı kısmını oluşturur.



Şekil 2.1. Toprağın genel yapısı (Kantarıcı, 2000)

2.2. Toprağın Özellikleri

Toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri genellikle laboratuvar analizleri ile elde edilebilmektedir. Çeşitli cihazlar ve analiz metotları kullanılarak belirlenen fiziksel toprak özelliklerden bazıları “toprak tekstürünün oransal bileşimi (%kum, silt ve kil miktarları), strüktür (kümeli yapı) özellikleri, hacim ağırlığı, özgül ağırlık, su tutma kapasitesi, gözeneklilik, infiltrasyon kapasitesi” dir. Toprakların kimyasal özelliklerinden bazıları ise “toprak reaksiyonu (pH), organik madde miktarı, tuzluluk ve alkalilik (çoraklık) derecesi, toprağın besin elementlerini absorbe edebilme ve salıverme düzeyi (katyon değişim kapasitesi), toprak tarafından absorbe edilen katyonların cinsi ve miktarı (değişebilir katyonlar), topraktaki anyonların (absorbe edilemezler) cinsi ve miktarı, kireç miktarı” gibi özelliklerdir.

2.2.1. Toprağın Fiziksel Özellikleri

2.2.1.1. Toprağın Tekstürü

Toprağın katı fazını kil, mil ve kum boyutundaki malzemeler oluşturmaktadır. Bu boyuttaki malzemelerin toprak içindeki nispi miktarları ve bunların birbirlerine göre oranları toprağın tekstürünü ifade etmektedir. Toprağın tekstür sınıflarına ayırımında toprağın kimyasal bileşimi, renk, ağırlık ve diğer özellikleri gözetilmeksizin sadece farklı boyuttaki parçaların toprakta bulunan parçaları esas alınmaktadır.

2.2.1.2. Toprağın Strüktürü

Toprağın katı kısmı serbest veya birbirine yapışık tanecikler şeklinde bulunur. Bu taneciklerin toprağın özelliklerine ve horizonlarına bağlı düzenlenme şekillerine toprağın strüktürü yani iç yapısı denir. Toprak tanecikleri bir yapıştırıcı madde tarafından bir araya getirilmemişse bu duruma tek tane yapısı denir. Eğer yapıştırıcı bir maddeyle birbirine yapıştırılmışsa birleşik yapı denir. Bileşik yapı ise kendi arasında; kırıntılı, topaklı, prizmalı ve levhamsı olarak dörde ayrılır. Toprak taneciklerinin birbirine yapışıp ufak parçacıklar halinde bir iç yapı kazanmalarına toprağın kırıntılanması; birbirine yapışarak oluşturdukları ve eni, boyu, derinliği yakın ölçülerde, kırıntudan daha iri olan yapıya topaklı yapı; birbirine yapışarak boyu eninden fazla olan

yapıya prizma yapı; basınç veya asit ortam etkisiyle birbirine yapışarak eni boyundan daha uzun olan yapıya da levhalı yapı denir.

Toprak strüktürü, topraktaki boşlukların şekillenmesi açısından son derece önemli olup, toprakta su ve havanın dolaşımını ve hareketini tayin etmektedir.

2.2.1.3. Toprağın Gözenekliliği

Toprağın tanecikleri arasında kalan gözenekleri, toprak tanelerinin veya parçacıklarının çaplarına göre çeşitli boyutlardadır. Toprakların gözenek hacmi % 30-70 arasında değişmektedir.

2.2.1.4. Toprak Suyu

Toprağa giren ve toprakta tutunan, gözeneklerde biriken veya sızan veya buharlaşan su toprak suyu adını alır. Toprak suyu; toprakta tutulabilir, hareket edebilir ve toprağa girdikten sonraki kazandığı kimyasal özellikleri açısından önem kazanmaktadır. Toprak suyu çeşitleri; higroskopik su, kapillar su, sızıntı suyu, taban suyu ve durgun su olarak bilinmektedir. Çevre Mühendisliği açısından bakıldığında, toprakta bulunan kirliliğin taşınması ve var olan kirliliğin giderimi konularında oldukça önemli etkisi bulunmaktadır (Kantarcı, 2000).

2.2.2. Toprağın Kimyasal Özellikleri

2.2.2.1. Toprağın İyon Tutma Özelliği

Toprakta bulunan kil ve organik maddelerle, oksitlerin iyonları tutma özellikleri vardır. Toprağın iyonları tutması geniş yüzeylerde ve elektriksel güçlerin etkisi ile mümkün olur. Toprakta iyonları tutan kil, oksitler ve organik maddenin birliği toprağın kolloid kompleksi olarak tanımlanır. Toprakta iyonlar toprak suyu ile toprağın kolloid kompleksi arasında değiştirilir. Bu değişimin beş temel kaidesi vardır:

- Toprak en çok katyonları tutar.
- Toprak bir çözüldüden bir katyon alıp bağladığında o çözüldüye eşdeğer miktarda başka bir katyon verir.
- İyon değişim olayı kısa zamanda olur.
- İyon değişim olayları topraktaki kolloid maddelerin cinsine ve miktarına bağlıdır.

- İyon değişim olayları tersinir reaksiyonlardır.

2.2.2.2. Toprakta Katyon Değişimi

Toprak birçok katı, gaz veya çözünmüş haldeki maddeyi tutma yeteneğine sahiptir. Toprakta yaygın olan tutma şekli katyonların, negatif yüklü toprak öğeleri tarafından tutulmalarıdır. Bu olay sırasında daima, tutunmuş olan diğer katyonlar, ekivalan miktarda bırakılarak toprak çözeltilisine geçerler. Bu olaya katyonların değişimi denir ve toprağın en önemli kimyasal özelliklerindedir.

Toprağın katyon tutma kapasitesi, toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Birçok toprakta pH yükseldikçe katyon değişim kapasitesi artar. Bu tutma olayı, sızıntı suyu ile katyonların yıkanıp, ortam dışına çıkmasını engeller.

2.2.2.3. Toprakta Anyon Değişimi

Toprağın tutabildiği anyon çeşidi çok azdır. Sülfat, klor ve nitrat toprak kolloidlerinde tutunmamaya yatkınken, buna karşılık fosfat anyonu en çok tutulan amonyum

2.2.2.4. Toprak Reaksiyonu

Toprak reaksiyonu, toprak çözeltilisinin asit veya baz reaksiyonda oluşudur ve pH ile ifade edilir. Toprak reaksiyonu, toprak suyundaki hidrojen iyonlarının yoğunluğu ile belirlenir. Toprak pH'sı; bitkiler, toprak suyu, mevsim değişiklikleri gibi birçok etkenden etkilenmektedir (Kantarıcı, 2000).

2.3. Toprak Kirliliği

Toprak kirliliği, insan faaliyetleri sonucunda toprağın doğal yapısının bozulması, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin değişmesi ve toprak verimliliğinin dūřmesi olarak tanımlanabilir (Karpuzcu, 1996).

Tarımsal üretimin miktar ve kalitesini arttırmak amacıyla ticari gübreler, pestisidler, toprak düzenleyiciler ve hormonların kullanılması katı ve sıvı atıkların deşarjı, atık çamur uygulamaları, kirli suların tarımsal sulamada kullanılması, atmosferik çökelmeler ve radyoaktif serpintiler gibi girişimler sonucu topraklar kirlenmektedir. Bunun sonucu toprakların verimli ve sorunsuz kullanılabilme yeteneklerinin limitleri daralmakta ve her geçen gün sorun artarak devam etmektedir. Diğer taraftan toprakların doğal yapıları içinde bulunan asbest vb serbest kirleticiler toprak kirliliğinin başka bir sorunudur.

Toprak kirliliğinin çevre sağlığı açısından en önemli etkisi; topraktaki kirleticilerin bitki bünyesine geçerek bu bitkilerin ya doğrudan ya da bu bitkilerle beslenen hayvanların besin olarak tüketilmesi sonucu insan bünyesine geçmesidir. Bundan başka özellikle çiftçi (üretici) sağlığı açısından kirlenmiş toprakla derinin temas etmesi, kirlenmiş toprak tozlarının yutulması, toprakta özellikle kuruma esnasında buharlaşan cıva vb kirleticilerin teneffüs edilmesi gibi tam olarak boyutları ve sonuçları yeterince araştırılmamış birçok muhtemel sağlık sorunu vardır.

Toprak kirliliğinin diğer önemli bir yönü sekonder olup özellikle su kirliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Topraktaki kirleticiler sızarak yer altı sularını, yüzey akışları ve erozyonla da yüzey su kaynaklarına taşınarak önemli ve ciddi sorunlara neden olmaktadır (Türkoğlu, 2006).

2.4. Toprak Kirleticileri ve Kaynakları

2.4.1. Toprak Kirleticileri

Doğal ve insan aktivitelerine bağlı olarak toprak kirliliğine sebep olan kirleticileri genel olarak üç ana grupta toplayabiliriz (Karasuloğlu, 2007).

Organik Bileşikler:

Endüstriyel: TCE, PCE, BTEX, PAHs, PCBs, vs.

Askeri: Özel yakıtlar, patlayıcılar (TNT vs.)

Evsel: Pestisitler, yakıtlar, temizlik ürünleri, boya incelticileri vs.

Şehir atıkları: Petrol hidrokarbonları, pestisitler, solventler vs.

Tarımsal: Pestisitler, bitki ilaçları

İnorganik (ağır metaller vb.) Bileşikler:

Endüstriyel: Ağır metaller, ve diğer inorganik kirleticiler

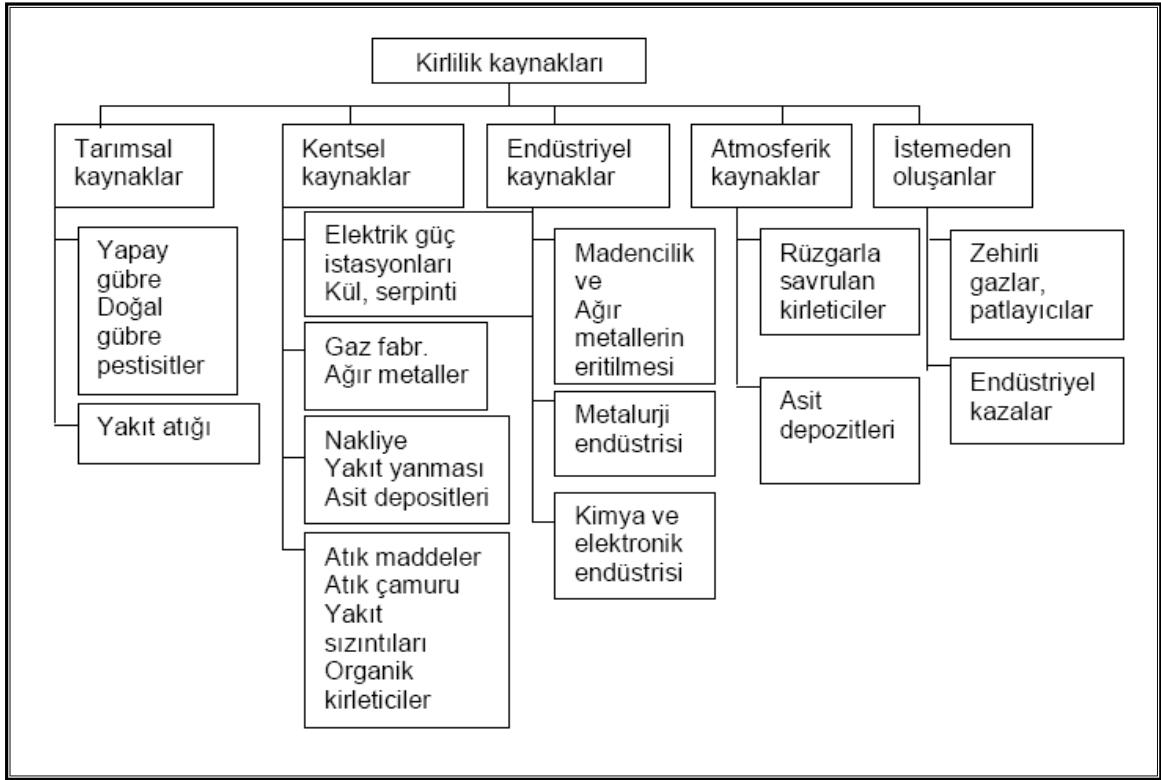
Tarımsal: Nutrientler (azot ve fosfor)

Radyoaktif Atıklar:

Bu maddeler bir takım nükleer reaksiyonlar sonucu doğal ya da teknik olarak meydana gelirler. Endüstrilerdeki çimento üretimi ve metal işleme gibi endüstriyel faaliyetler, en üst toprak tabakasına ve atmosfere serbest radyoaktif maddelerin katılmasına neden olurlar. Bununla birlikte savaşta ve endüstride nükleer materyallerin kullanılması, taşınması, test edilmesi ve temas edilmesinden dolayı ve suni olarak ortaya çıkan radyoaktiviteden dolayı toprak kirliliği meydana gelmektedir (Çoluk, 2009).

2.4.2. Toprak Kirliliğinin Kaynakları

Toprak kirliliğinin kaynakları tarımsal kaynaklı, kentsel kaynaklı, endüstriyel kaynaklı, atmosferik kaynaklı ve bunların dışında istenmeden oluşan patlamalar ve endüstriyel kazlar olarak sayılabilir. Şekil 2.2.'de kirlilik kaynakları aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.



Şekil 2.2. Kirlilik Kaynakları (Türkoğlu, 2006; Mirsal, 2004)

2.4.2.1 Tarımsal Kaynaklı Kirleticiler

Tarımsal kaynaklı kirleticiler, kimyasal gübreler, diğer gübre çeşitleri ve pestisitleri içine alır. Bunlara tarım makinelerinde yakıt olarak kullanılan ve istenmeden topraklara dökülen hidrokarbonları da ekleyebiliriz. Kimyasal gübreler ve gübrelemeden kaynaklanan ana kirleticiler, ağır metallerin ve bileşiklerinin topraklara katılmasıyla gerçekleşmektedir. Bunlara örnek olarak kümes hayvanlarına ait gübre materyalleri kullanıldığında Zn, As, ve Cu ile toprak kirlenmesi meydana gelirken, bazı fosfatlı gübreler kullanıldığında da As, Cd, Mn, U, V ve Zn topraklara katılmaktadır. Pestisit olarak kullanılan organik bileşikler toprak ekolojisi üzerinde çok daha fazla zararlı etkiye neden olmaktadır. Toprakta yaşayan zararlı organizmalara ya da bitkilere uygulanan pestisitler aşağı toprak katmanlarına doğru hareket edebilirler. Bunun sonucunda da bu zararlı bileşikler toprak suyuna veya toprağın gaz fazına katılırlar.

2.4.2.2. Kentsel Kaynaklı Kirleticiler

Kentsel kaynaklı materyaller ile oluşan toprak kirliliği kentleşmenin kendisi kadar eski bir problemdir. Geçmişte insanoğlunun gerek kendi aktiviteleri sonucu gerekse diğer aktiviteler (inşaat, yıkım vb.)sonucunda topraklarda kirlenmeler olmuştur. Endüstri devriminin başlangıcından önce topraklarda meydana gelen zararlar kontrol edilebilir düzeyde iken, zamanımızda artık çok daha zorlaşmıştır. Bridges (1991)'e göre, inşaat materyallerinin (beton, jips, asbest vb.) önemli miktarları eninde sonunda toprak suyuna karışmakta ve toprak sularının kimyasında değişikliğe neden olabilmektedirler. Bununla beraber kentsel kirliliğin ana kaynakları, enerji üretim emisyonları, taşıma araçlarından kaynaklanan kirlilik ve atık kullanımınıdır.

2.4.2.3. Enerji Üretim Emisyonları

Enerji üretim tesislerindeki emisyonlar; CO_x, NO_x, SO_x, UO_x ve kömürle çalışan enerji istasyonlarından kaynaklanan poli aromatik hidrokarbonlar ve de nükleer enerji istasyonlarındaki radyoaktif maddelerdir. Organik ve inorganik toprak kirleticilerinin içeriğinin bir kısmı olan demir oksitler, Cd, As, Pb, Cu, sülfatlar ve sülfidler terk edilmiş gaz istasyon alanlarından serbest kalıp topraklara katılabilmektedirler. Topraklarda en çok bulunan radyoaktif maddeler, nükleer enerji üretiminden kaynaklanan ¹³⁷Cs ve ¹³⁴Cs'dir.

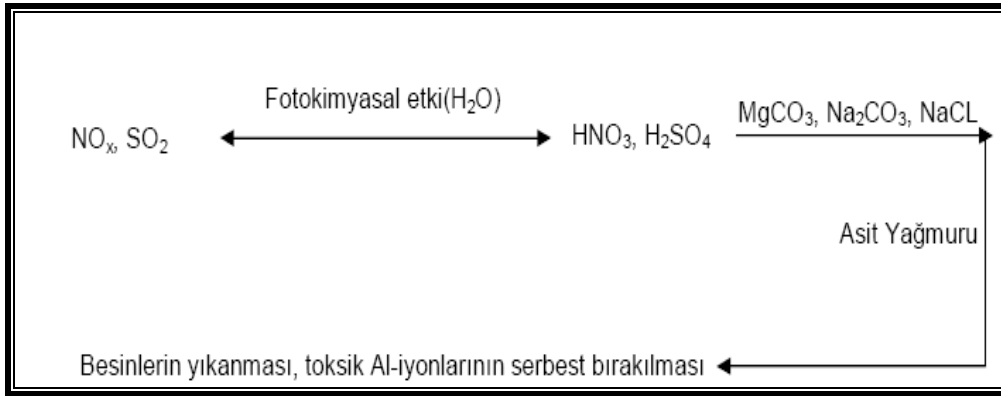
2.4.2.4. Taşımacılık ve Ulaşım Kaynaklı Toprak Kirliliği

Şehir merkezleri ve yakınlarında yapılan nakliye aktiviteleri toprak kirliliğinin ana kaynaklarından birini oluşturur. Ayrıca dünya genelinde otoban inşaat projeleri hızla yayılmakta ve otoban kenarlarına alışveriş merkezleri, benzin istasyonları ve otoparklar yapılmaktadır. Daha inşaat çalışmalarının başlangıcında kirlilik oluşmakta, yapım sonrası da içten yanmalı motorlara sahip arabaların egzoz gazlarının oluşturduğu kirlilik daha da tehlikeli bir hal almaktadır.

Motorlu taşıtlar ve hava taşıtlarından (özellikle süpersonik olanlar) çıkan gazlar toprak kirliliğinde etkili olmaktadır. Bu gazlar karbon, nitrojen ve sülfür ile bazı ağır metalleri içerirler. Bu kirleticiler partikül olarak direkt veya atmosferden yağmurlarla topraklara katılırlar.

Atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlar ile oksidasyon halinde olan kükürt ve azot oksitler HNO₃ ve H₂SO₄ gibi güçlü asitleri meydana getirmek için havadaki su

damlacıkları ile reaksiyona girerler. Reaksiyonlar sonucu oluşan bu asitler topraklarda ve bitkiler üzerinde büyük zararlara neden olurlar bu temel maddeler toprağın kimyasal çevre dengesinde de büyük oranda değişiklikler meydana getirirler; toprak asiditesinin artması ve pH'nın düşmesi gibi. Toprağın üst tabakalarında bulunan besin elementlerinin alt tabakalara yıkanmasıyla beraber kil minerallerindeki alüminyum iyonlarının serbest kalmasıyla topraklarda toksik elementlerin yoğunluğu artmaktadır. Bu durum Şekil 2.3. 'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Asit Yağmurlarının Oluşumu (Türkoğlu, 2006; Mirsal, 2004)

2.4.2.5. Atık Madde ve Atık Çamuruyla Oluşan Toprak Kirliliği

Atık madde ve atık çamuru gibi toprak kirliliğini oluşturan tüm kentsel kaynaklı kirlleticiler bu çevresel problemde ana rol oynar. Bu kentsel atıklar içerdikleri Cd, Cu, Pb, Sn ve Zn gibi ağır metallerin topraklara ve yeraltı sularına geçmesiyle de önemli bir kirlilik boyutu ortaya çıkarırlar. Daha öncede değindiğimiz gibi hem doğal toprak ortamını hem de su kalitesini bozup tehlikeli durumların ortaya çıkmasına neden olurlar (Türkoğlu, 2006).

2.4.2.6. Kirlilik Yaratan Maddeler

Toprak ortamında kirlilik oluşturan temel maddeler başlıklar halinde aşağıda sıralanmıştır;

- Organik bileşikler
- Gübreler
- Radyoaktif atıklar
- Petrol atıkları

- Pestisitler
- Ağır metaller

olarak sayılabilir (Çoluk, 2009). Çizelge 2.1’de toprak kirliliğine neden çeşitli kimyasalların kaynakları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Toprakların Kirlenmesine Neden Olan Çeşitli Kimyasal Element Kaynakları (mg/kg kuru toprak) (Mikayilov ve Acar, 1998)

Elementler	Sembol	Organik Gübreler	Azotlu Gübreler	Fosforlu Gübreler	Pestisitler	Akar Sularla Sulama	Kireçleyici Maddeler
Arsenik	As	3 - 25	22 - 120	2 - 1200	22 - 60	2- 26	0.1 - 24
Brom	Br	16 - 41	185 - 716	3 - 5	20 - 85	20 –165	-
Kadmiyum	Cd	0.3 – 0.8	0.05–8.5	0.1-170	-	20-1500	0.04-0.1
Sezyum	Cs	-	-	20	-	20	12
Kobalt	Co	0.3- 24	5.4-12	1-1.2	-	2-260	0.4-3
Krom	Cr	5.2-55	3.2-19	66-245	-	20-40600	10-15
Bakır	Cu	2-60	1-15	1-300	12-50	50-3300	2-125
Flor	F	7	-	8500-38000	18-45	2-740	300
Cıva	Hg	0.09-0.2	0.3-2.9	0.01-1.2	0.8-42	0.1-55	0.05
Magnezyum	Mg	30-350	-	40-2000	-	60-3100	40-1200
Molibden	Mo	0.05	1-7	0.1-60	60	1-40	0.1-15
Nikel	Ni	7.8-30	7-34	7-38	-	16-5300	10-20
Kurşun	Pb	6.6-15	2-27	7-225	60	50-3000	20-1250
Kalay	Sn	3.8	1.4-16	3-19	-	40-700	0.5-4
Stronsiyum	Sr	80	-	25-500	-	40-360	610
Tellür	Te	0.2	-	20-23	-	-	-
Uranyum	U	-	-	30-300	-	-	-
Çinko	Zn	15-250	1-42	50-1450	1.3-25	70-49000	10-450
Vanadin	V	-	-	2-1600	45	20-400	20
Baryum	Ba	270	-	200	-	150-4000	120-250
Bor	B	0.3-0.6	-	5-115	-	15-100	10

2.5. Ağır Metaller

Ağır metal” periyodik cetvelin “geçiş elementleri” adı verilen geniş bir bölümünde yer alan, atom kütlesi nispeten büyük, kendine özgü fiziksel yapıları olan ve özgül ağırlıkları 5 g/cm^3 daha fazla olan elementler olarak tanımlanır (Akgüç, 2007). Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60’dan fazla metal dâhildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu $3,65 \text{ g/cm}^3$ olan baryumun veya $4,51 \text{ g/cm}^3$ olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum ($8,65 \text{ g/cm}^3$), kurşun ($11,34 \text{ g/cm}^3$) veya lantanit grubu metallerden ($5,25\text{--}9,84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır.

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın sebep olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımlarının söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken, insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3kat) daha fazladır (Dikmen, 2008).

Doğal dolanım mekanizmalarına giren ağır metaller, insan eliyle veya doğal kaynaklardan çevreye katılırlar. Bu ayırımı yapabilmek üzere yer kabuğu, deniz ortamı ve atmosferde en yaygın olarak bulunan sodyum elementini referans kabul ederek herhangi bir metalin ortamdaki sodyum konsantrasyonlarına göre oranlarını karşılaştırarak bulunan zenginleştirme faktörleri yardımıyla, ortamlarda biriken metallerin kaynakları araştırılabilmektedir (Şengül, 1997).

Ağır metallerden bazıları canlılar için gerekli mikro besin elementi iken bazılarının hiçbir gerekliliği yoktur. Ancak her iki grup da yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptir.

Toksik etki gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar vermekte, hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu, Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, T, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur (Boysan, 2008).

2.5.1. Bakır (Cu)

Bakır; atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,546 olan ($^{29}\text{Cu}_{63,546}$) bir I B grubu elementidir. Kırmızımtırak renkli bir metal olan bakır canlılar için gereklidir.

Bakır, önemli fizyolojik olaylarda yer alması nedeniyle bitkiler için önemli bir elementtir. Çoğunlukla molekül ağırlığı düşük olan organik maddelerle ve vitaminlerle bileşik yapar. Bakıra, hem işlevi henüz tam olarak çözülememiş bileşiklerde, hem de hayati önem taşıyan enzimlerin yapısında rastlanmıştır. Fotosentez, solunum, karbonhidrat parçalanması, azot kullanımı ve depolanması, hücre duvarı metabolizması gibi fizyolojik olaylarda önemli rol oynar. Ksilem borularının faaliyetlerini düzenler. Bakır, DNA ve RNA' nın üretimini kontrol eder. Eksikliği durumunda bitki üremesi yavaşlar. Hastalıklara karşı, direnç mekanizmasında rolü vardır. Normal bitki büyümesi için gereklidir. Fakat çevrede fazla miktarlarda bulunursa toksik olabilir. Bitkinin büyümesi ve metal homeostazisinin (belli sayıda biyolojik parametreyi dengede tutma eğilimi) devamı için gerekli olan bakır, bitkiye fazla alımlarda, redoks reaksiyonlarında, aktif bir element olduğundan, oksidatif tahribata neden olmaktadır. Buna göre bitkiye alımı, iletilmesi ve dağılımı büyük ölçüde kontrollü olarak yapılmalıdır.

Bakırın insan vücudundaki miktarı çok düşük de olsa, bu değer normal vücut işlevleri için son derece önemlidir. Organizmaya, bakır birçok yönden gereklidir. Öncelikle bu element birçok önemli enzimin bileşimine girer. Bu sayede kanın, damarların, kırıların ve kemiklerin yapımında görev alır. Bakırdan yoksun bir beslenme, zayıflık ve kan damarları ile kemiklerde narinliğe yol açar. Bundan başka, sinirleri saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır. Bakır eksikliği halinde, sinir sisteminde sinir impulslarının gerektiği şekilde iletilmemesine

yol açan bozukluklar ortaya çıkar. Aynı şekilde gereğinden yüksek düzeylerde bakır da zehirleyici etki göstermektedir (Akgüç, 2007). Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler, tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir.

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır (Özmert, 2005).

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları, çok çeşitli olup endüstride değişik amaçlı (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) kullanılmaktadır. Bakır, genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılır; bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir (Küchler ve ark., 1986).

Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1'i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökelir. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 - 50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çökelir ve doğal yeraltı tatlı suların çökeltilerinde yaklaşık 16-5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2-740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir (Tok, 2009).

Endüstriyel kullanım sonrasında bakır içeren atıklar direkt olarak toprağa verildiğinde ve dolaylı olarak ta havaya ve suya verildiğinde çevreyi kirleterek toprak kirliliğine neden olmaktadır. Ağır metallere biri olan bakırın topraktaki konsantrasyonlarının artması sonucunda bitki gelişimi ve kalitesi bozulmakta ve topraktan alınan verim azalmaktadır (Ölmezoğlu, 2009).

Topraklarda bakır birikimine;

- Endüstri kuruluşlarının atık suları
- Cu madeni işleyen işletmeler
- Bitki koruma ilaçları (göz taşı, CuSO_4 çözeltisi)
- Gübreleme (mikro element gübreleri, yapraktan püskürtülerek verilen gübreler)

neden olmaktadır (Elmacı, 2005).

2. 6. Toprakta Ağır Metal (Cu) Kirliliği

Ağır metaller kayaçların ve dolayısıyla toprakların doğal bileşenleridir ve topraklar bileşimlerine bağlı olarak farklı oranlarda ve formlarda ağır metal içerirler (Başkaya ve Teksoy, 1997). Yerkabuğu, bazı sedimentler ve genellikle topraklarda bulunan bazı ağır metallerin ortalama konsantrasyonları Çizelge 2.2.'de gösterilmiştir.

Topraklarda genel olarak ağır metallerin dağılım aralığı ile topraklar tarafından bu elementlerin tolere edilebilir miktarları Çizelge 2.3.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Yerkabuğu tabakası ve sedimentlerin element bileşimleri. % değerlerin dışındakiler ppm olarak alınmıştır (Türkoğlu, 2006)

Element	Ana Kabuk	Ana Sediment	Ortalama Ayrışma	Deniz Dibi Kil	Sığ su Sediment	Nehir suyu Sediment	Kum Taşı	Kireç Taşı	Toprak
Demir	4.1%	4.1%	4.7%	6.5%	6.5%	4.8%	2.9%	1.7%	3.2%
Titanyum	0.6%	0.4%	0.5%	0.5%	0.5%	0.6%	0.4%	0.03%	0.5%
Vanadyum	160	105	130	120	145	170	20	45	108
Krom	100	72	90	90	60	100	35	11	84
Nikel	80	52	68	250	35	90	9	7	34
Çinko	75	95	95	165	92	350	30	20	60
Bakır	50	33	45	250	56	100	30	5.1	26
Kobalt	20	14	19	74	13	20	0.3	0.1	12
Kurşun	14	19	20	80	22	150	10	5.7	29
Kalay	2.2	4.6	6.0	1.5	2	-	0.5	0.5	5.8
Kadmiyum	0.11	0.17	0.22	0.42	-	1	0.05	0.03	0.6
Cıva	0.05	0.19	0.18	0.08	-	-	0.29	16	0.1

Ağır metallerin çevredeki jeolojik nedenlerle oluşan doğal dağılımı son yıllarda antropojen etki ile önemli ölçüde değişmeye başlamıştır (Başkaya ve Teksoy, 1997). Topraklardaki ağır metal kirliliği, endüstrinin ve madencilik aktivitelerinin gelişmesiyle ve atıksuyla yapılan sulamaların ve arıtma çamuru uygulamalarının yaygınlaşmasıyla küresel bir problem haline almaktadır (Başkaya ve Kocaer, 2003). Çizelge 2.4.' de belli başlı antropojenik kökenli ağır metal kaynakları topluca verilmiştir.

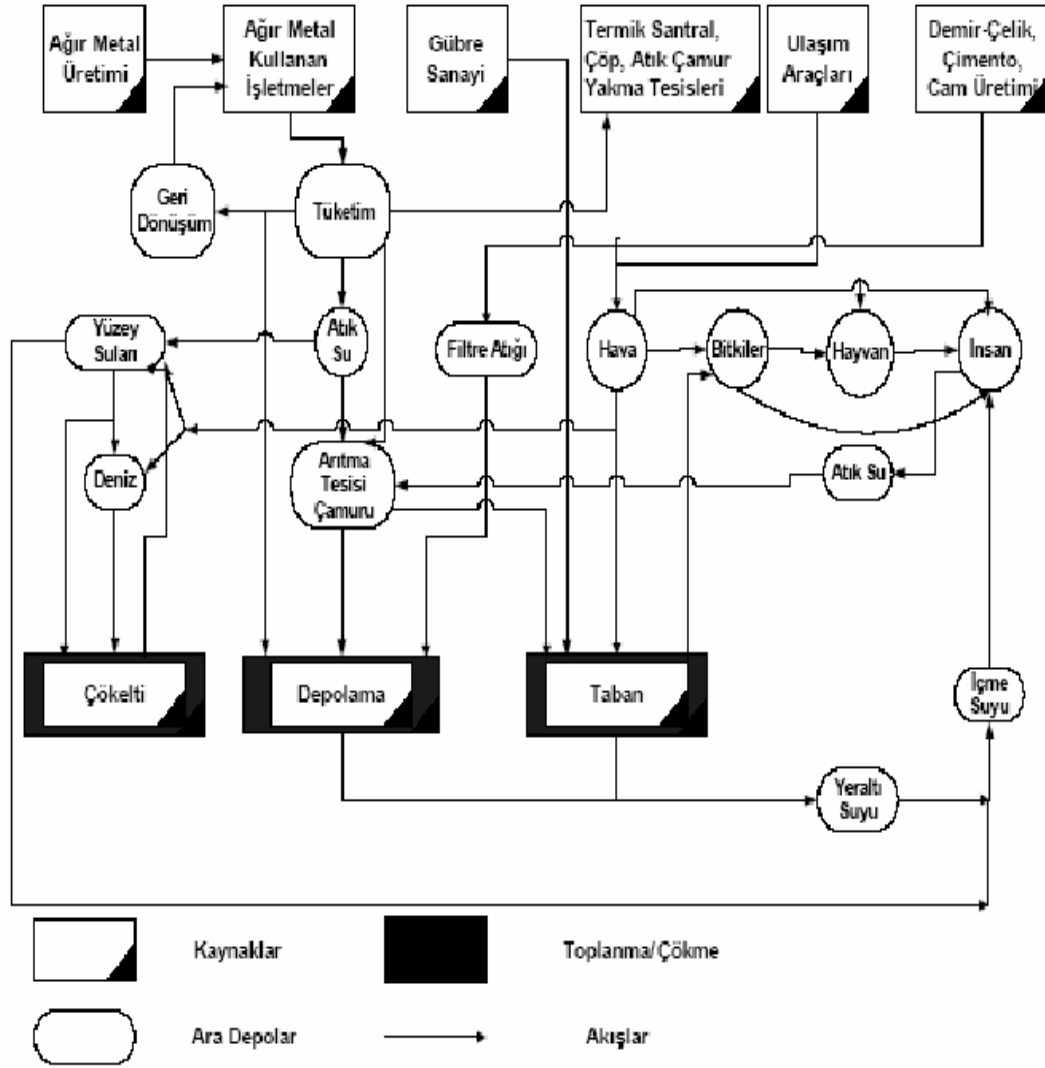
Toprak- bitki sistemi jeosfer ve biyosferin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle toprakta meydana gelen ağır metal kirliliği sadece verim ve ürün kalitesi üzerinde değil aynı zamanda atmosferik ve sucul çevre kalitesi hatta besin zinciri yoluyla insan sağlığı üzerinde de çok önemli etkiler yaratmaktadır (Başkaya ve Kocaer, 2003). Şekil 2.4. de şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar (Dikmen, 2008).

Çizelge 2.3. Tarım Topraklarında Bazı Ağır Metallerin Dağılımı ve Bu Metallerin Topraklar Tarafından Tolere Edilebilir Miktarları (Kızılkaya ve Aşkın, 2000)

Element	Dağılım Aralığı, mg/kg	Toprak Tarafından Tolere Edilebilir Miktar, mg/kg
Arsenik	2-20	20
Kadmiyum	0.1-1	3
Kobalt	1-10	50
Krom	2-50	100
Bakır	1-20	100
Cıva	0.1-11	2
Nikel	2-50	50
Kurşun	0.1-20	100
Kalay	1-20	50
Uranyum	<0.1-1	5
Vanadyum	10-100	50
Çinko	3-50	300
Zirkon	<10-300	300

Çizelge 2.4. Ağır Metal Kaynakları (Markert, 1993)

Biyosferdeki Partikül ve Dumanlar	Taşıtlar (Cd, Pb, Mo) Fosil Yakıtlar (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V, U, Pb, Zn, Ti) Şehir, Fabrika (Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V)
Endüstri	Plastikler (Co, Cr, Cd, Hg) Tekstil (Zn, Al, Ti, Sn) Ağaç İşletmeciliği (Cu, Cr, As) Rafineri (Pb, Ni, Cr) Ev Aletleri Üretimi (Cu, Ni, Cd, Zn, Sb)
Metal ve Maden Sanayi	Demir ve Çelik Endüstrisi (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd) Metal İşletmeciliği (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Hg, Pb, As) Metallerin Eritilmesi (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se)
Tarım	Sulama (Cd, Pb, Zn) Kimyasal ve Hayvansal Gübreler (As, Cd, Cu, Mn, Zn, V) Kireçler (As, Pb) Metal Aşınması (Fe, Pb, Zn)
Atıklar	Lağım (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Hg, Pb, Hg, Mn, Mo, V, U) Kazma ve Delmeler (As, Cd, Fe, Pb) Küller (Cu, Pb)



Şekil 2.4. Şematik Olarak Ağır Metallerin Doğaya Yayınımı (Dikmen, 2008)

Toprak ortamına ulaşmış metaller, toprağın veriminin azalmasına ve bu topraklarda yetişen bitkiler yoluyla biyobirikime neden olmaktadır. Biyobirikim sonucunda bu kirleticiler, besin zincirinin en düşük halkasından en yüksek halkasına kadar taşınabilmektedir. Ayrıca bu kirleticiler belli oranlarda çözülerek, yer altı ve yüzeysel sularını kirletebilmektedir (Başkaya ve Kocaer, 2003). Kirlenme açısından düşünüldüğünde ise ortamlarda ve oradan geçtikleri canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu elementler etkili dozlara ulaştıklarında ciddi hastalık, hatta ölümlere yol açabilen zehirli maddelerdir.

Toprak metal iyonlarının durağanlaştırılması için büyük bir kapasiteye sahiptir ve toprağın organik kısmı metalleri sabitleştirmeden sorumludur. Metal transferi sadece

metalin fizikokimyasal özelliklerine bağlı değildir, daha çok toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine (toprağın organik madde içeriği, kil kısmının miktarına, mineralojik bileşim ve pH) bağlıdır ve bu özellikler toprağın bağ yapabilme özelliğini tanımlar. Mineral partiküller, organik maddeler ve organik-mineral partiküller toprağın adsorplama, değişim, oksitleme, indirgeme, katalizleme ve kimyasalları ve metal iyonları çöktürme özelliklerine sahip olmasında büyük rol oynar (Ulupınar, 2007).

Toprakta ağır metallerin riskleri onların yeraltı sularına taşınmaları ya da besin zincirine katılmaları ile ilgilidir. Ağır metallerle ilgili bir başka önemli risk bu maddelerin uzun vadede toprakta birikim yapmasıdır. Ağır metallerin toprakta birikimini etkileyen en önemli faktörler ise bu maddelerin toprakta adsorbe olma kapasiteleri kimyasal reaksiyona uğramaları ve iyon değiştirme kapasiteleridir.

2. 7. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Başka bir deyişle; bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması işlemi olarak tanımlanabilir (Ulupınar, 2007). Adsorpsiyon olayında adsorbe eden (yüzeyinde tutan) unsura veya materyale adsorbant (katı yüzeyler, katı maddeler) , buna karşı bu yüzeyler üzerinde konsantre olan (yoğunlaşan) materyale de adsorbat (tutulan) denir. Daha açık bir ifade ile adsorbent yüzeyinde başka bir maddeyi tutan, adsorbat ise bu yüzeye tutunandır (Bayraklı, 2008). İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi adsorbat ve adsorbanın etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlı olmaktadır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedirler (Boysan, 2008).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Katı yüzeyinde adsorpsiyon söz konusu olduğunda olay şöyle açıklanabilir; Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekmekte ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olmaktadır. Bu şekilde çözültideki maddelerin katı yüzeyinde adsorplanması gerçekleşmiş olmaktadır (Boysan, 2008).

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. İlk aşamada kirletici, çözülti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) taşınır. İkinci aşamada yüzeydeki bağlanma noktalarına difüzyon ile taşınır. Üçüncü aşamada da sorpsiyon yani bağlanma olur (Ulupınar, 2007).

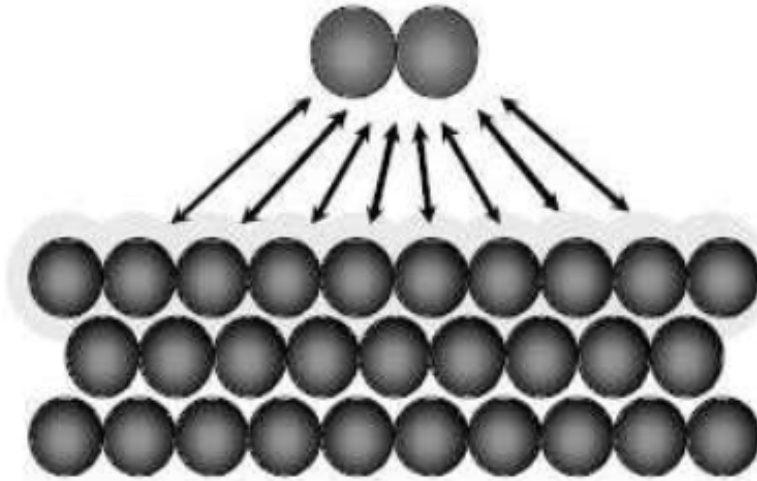
2.7.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorblayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon' dur (Çırakoğlu, 2008).

2.7.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası zayıf çekim kuvvetleri veya Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan ve genel olarak özel karakteristikler taşımayan bir tutulma şeklidir (Bayraklı, 2008). Bu tip adsorpsiyonda adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır ancak yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte yüzey üzerinde yoğunlaşan materyal birbirine girmiş tabakalar oluşturabilirler. Adsorbat iyonları, adsorbent yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbentlerin yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorbent yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez.

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir (Çırakoğlu, 2008). Şekil 2.5. de fiziksel adsorpsiyon temsili olarak gösterilmiştir.

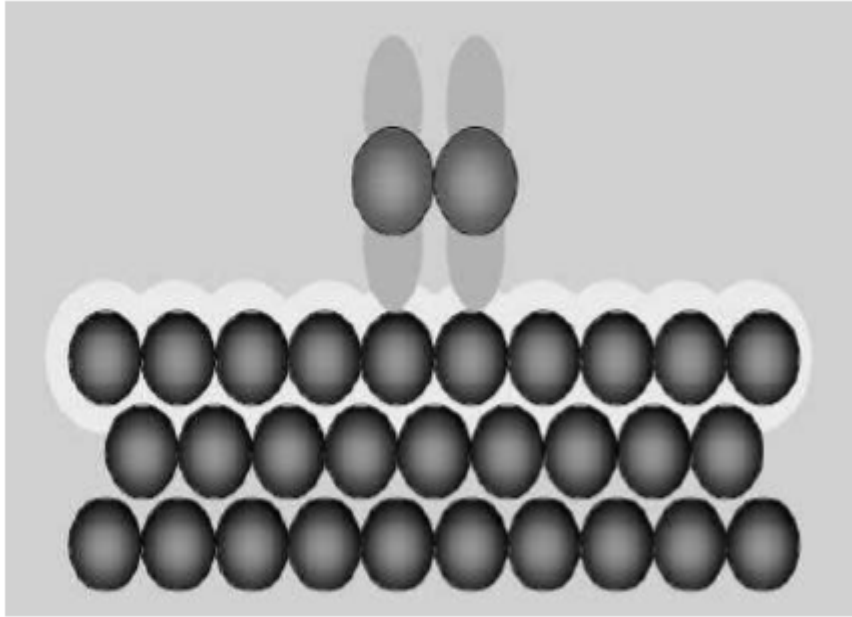


Şekil 2.5. Moleküllerin Katı Yüzey Üzerine Fiziksel Adsorpsiyonunun Temsili Gösterimi (Zayıf, Uzun Sıralı Bağlanma Van Der Waals Etkileşimleri) (Çırakoğlu, 2008)

2.7.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyona sebep olan kuvvetler oldukça güçlü olup bazı kimyasal bileşiklerin oluşmasına sebep olurlar. Yüzey üzerinde adsorbe olmuş materyal genellikle 1 molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve bu tabaka içerisinde yer alan materyal veya onun oluşturduğu bileşikler yüzeyin bir yerinden başka bir yerine hareket edemezler. Adsorbent yüzeyi 1 mol kalınlığında adsorban ile kaplandığında adsorbentin kimyasal adsorpsiyon kapasitesi doymuş demektir (Bayraklı, 2008).

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir (>10 kcal/mol). Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir (Çırakoğlu, 2008). Şekil 2.6. de kimyasal adsorpsiyon temsili olarak gösterilmiştir.



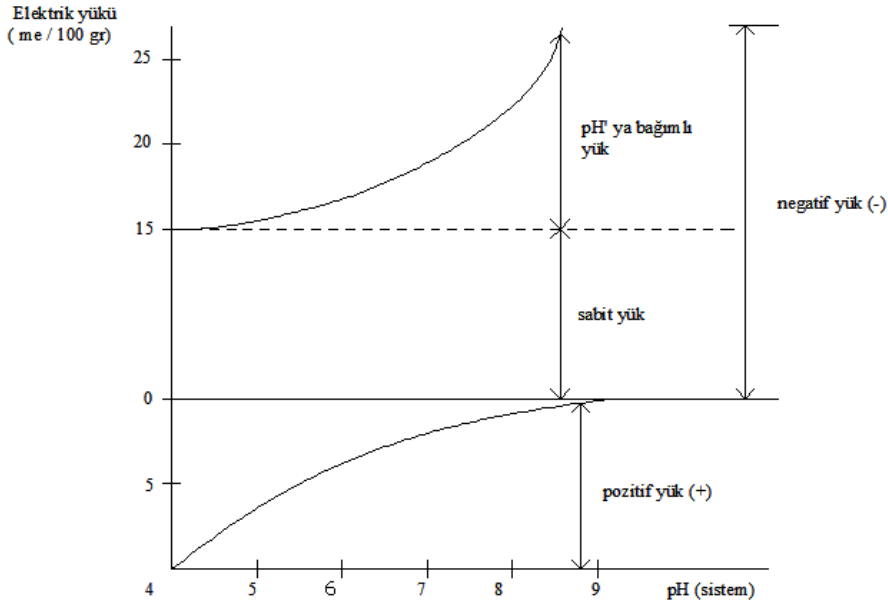
Şekil 2.6. Moleküllerin Katı Yüzey Üzerine Kimyasal Adsorpsiyonunun Temsili Gösterimi (Güçlü Kısa Sıralı Bağlanma - Kimyasal Bağlar) (Çırakoğlu, 2008)

2.7.1.3. Değişim Adsorpsiyonu

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka deyişle, adsorbent üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorbent parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Çırakoğlu, 2008).

2.7.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon derecesi ve hızına etki eden en önemli iki faktör adsorplayan ve adsorbe edilenin özellikleridir. Diğer taraftan ortamın pH'sı adsorplanan molekülün yüksüz, pozitif veya negatif yüklü oluşu adsorplayanın yüzey elektrik yükünün pozitif veya negatif veya yüksüz oluşu, yüzey alanı v.b özellikleridir. Genel olarak ortam pH'sı arttıkça negatif yük oranı (adsorplayan üzerinde) artar. Nötral pH'larda H^+ 'nın etkisi yoktur. Örneğin kil ve alüminyum demir hidroksi komplekslerinin yüzey yüklerinin çeşit ve miktarı önemli ölçüde pH'ya bağlıdır. Bu, çoğu organikler için de geçerlidir. Başka bir faktör de moleküllerin suyu sevip sevmeme durumudur. Bazı moleküller molekül içerisinde sudan hoşlanan ve elektrostatik olarak su moleküllerine bağlanma eğilimi gösteren veya göstermeyen grupları içerebilirler. Bunlara hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (suyu sevmeyen) gruplar denir. Örneğin bir molekül (organik) zincirinin sonunda suyu sevmeyen bir grup varsa bu molekül adsorpsiyon yüzeyine daha fazla bağlanma eğilimi gösterir (Bayraklı, 2008).

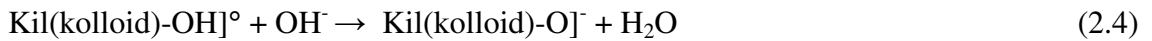


Şekil 2.7. Kolloid Yüzeyleri Elektrik Yükünün pH'ya Bağımlılığı (Bayraklı, 2008)

Diğer taraftan molekülün büyüklüğü önemli bir faktördür. Molekül adsorbe edici materyal ara yüzeylerine komşu olan boşluklara sığmak ve böylece yüzey tarafından adsorbe edilme durumunda olduğu için bu boşluk çapları ile molekül çapı uyumlu olmalıdır. Değişim adsorpsiyonları hariç iyonlar nötral moleküllere kıyasla daha az adsorplanma isteği gösterirler. Organik moleküllerin çoğu yüksek pH değerlerinde daha çok negatif yük taşırlar. Bu durum organik moleküllerin aktif gruplarının protonlaşması ile ilgilidir:



Diğer taraftan örneğin killer üzerindeki yüzeye bağlı -OH grupları da pH arttıkça aynı davranışı göstererek yüzeydeki negatif yükü artırır:



Sulu bir sistemde kolloid (organik veya inorganik) yüzey yükünün pH'ya bağımlılığı Şekil 2.7.'de şematik olarak gösterilmiştir. Sistem pH'sı asit tarafa doğru geliştikçe (pH azaldıkça) pozitif yük miktarı artmaktadır (özellikle demir ve alüminyum oksit/hidroksitler, kil ve organik kolloidler) (Bayraklı, 2008).

2.7.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denmektedir. Adsorpsiyon, adsorblanan madde ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge durumu oluşuncaya kadar devam etmektedir. Kurulan adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak açıklamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır (Boysan, 2008).

Metal iyonlarının giderilmesi için kurulacak adsorpsiyon sisteminin tasarımında izoterm eşitlik eğrilerinin uygun korelasyonlar oluşturması önemlidir (Arıca ve ark., 2004).

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan izoterm; Langmuir, Freundlich eşitlikleridir. Bunlara ilaveten BET (Brunauer-Emmett-Teller), Sips, Temkin ve Redlich-Peterson izoterm modelleri de mevcuttur.

2.7.3.1. Langmuir Eşitliği

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak oldukça mantıklı bir adsorpsiyondur. Bu kabuller:

- Adsorpsiyonda adsorbent yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez.
- Adsorbentın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur.
- Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır.

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır (Çırakoğlu, 2008).

Langmuir denklemi (Büyükgüngör, 2003);

$$q_e = X/M = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (2.5)$$

Şeklinde ifade edilir.

Bu eşitlik şu şekilde doğrusallaştırılabilir:

$$\frac{C}{q_e} = \frac{C}{X/M} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{a} \quad (2.6)$$

Bu denklemde;

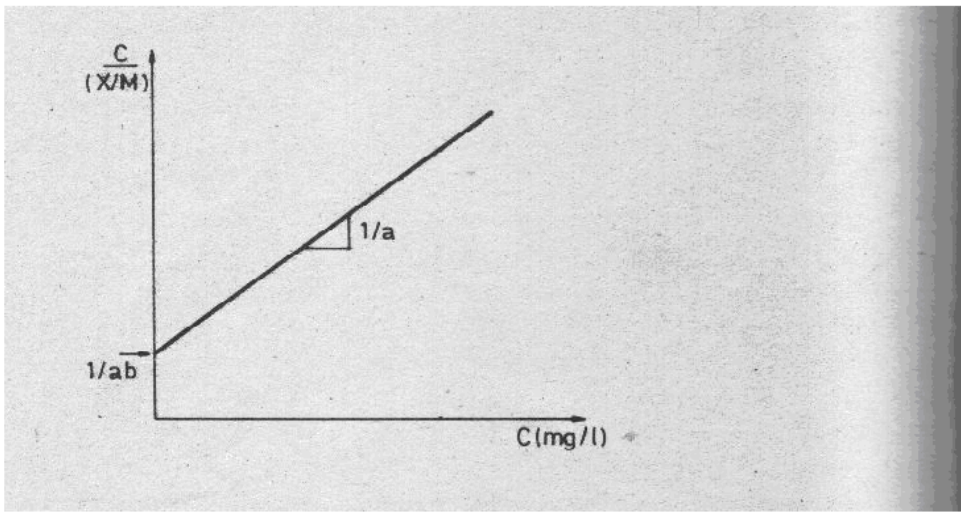
$q_e = X/M$: Denge halinde birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonu (mg/kg)

C : Denge halinde sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

a : Adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili sabit

b : Adsorbe olan maddenin bağlanma enerjisi ile ilgili sabit

C 'ye karşı $C/(X/M)$ değerleri grafiğe geçirilerek aşağıdaki grafik elde edilir ve bu grafik yardımıyla a ve b sabitleri hesaplanabilir.



Şekil.2.8. Langmuir İzoterminin Lineerize şekli (Büyükgüngör, 2003)

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbent başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbent miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izoterimde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbent konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbent miktarı ile doğru orantılıdır (Çırakoğlu, 2008).

2.7.3.2. Freundlich Eşitliği

Freundlich izotermini heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarı çözültideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz (Çırakoğlu, 2008).

Freundlich denklemi (Büyükgüngör, 2003);

$$q_e = \frac{X}{M} = K_F \cdot C^{1/n} \quad (2.7)$$

Bu denklemim lineerize edilmesi ile aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C \quad (2.8)$$

Burada;

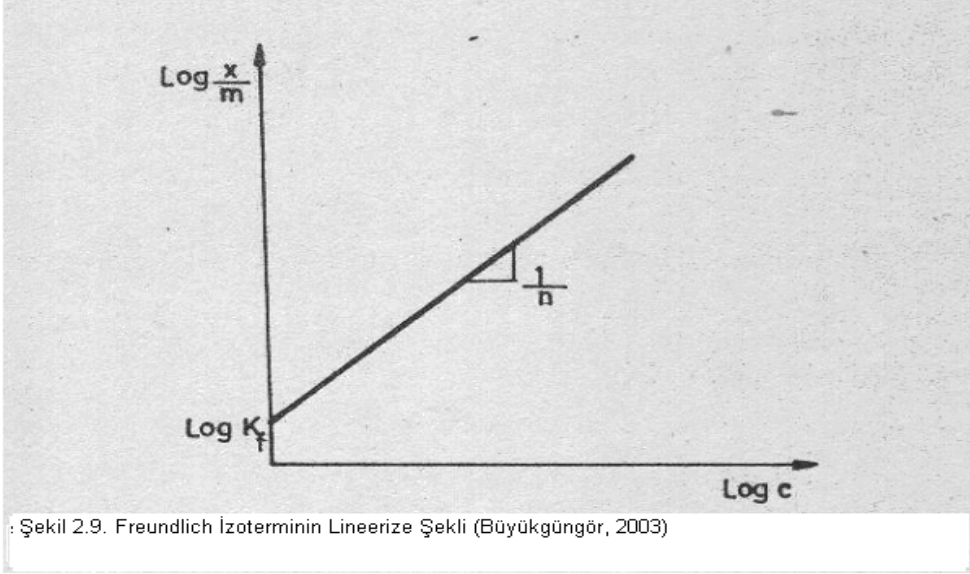
$q_e = X/M$: Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg/kg)

C : Denge de sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti (adsorban kapasitesini gösterir)

n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti ($1/n$ heterojenlik faktörünü ifade eder, 0-1 arasında yer almaktadır, sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır).

$\log x/m$ ile $\log C$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n'$ i ve ordinatı kestiği nokta ise $\log K_F'$ i verir.



2.8. Toprakta Adsorpsiyon Mekanizması

Toprak taneciklerinin yüzeyine kirleticilerin tutunmasında göz önünde bulundurulması gereken en önemli fiziksel ve kimyasal mekanizma Adsorpsiyon dur. Adsorpsiyon, toprak-katı ara yüzünde kirleticilerin aşırı konsantrasyonu olarak tanımlanır (Yaron ve ark., 1996). Kirleticilerin toprak tanecikleri üzerinde tutulması parçacıkların kirleticiyi adsorbe etmesi veya kirleticilerin parçacıklar üzerinde birikmesi şeklinde olabilir (Karpuzcu, 1994).

Kirleticiler toprak taneciklerine iki yolla tutunur;

Fizikosoprpsiyon, fiziksel adsorpsiyon; kirleticiler toprak tanelerinin yüzeylerine van der wals kuvvetleriyle bağlanırlar, bu bağlar uzundur ve zayıf kuvvetler olarak bilinir. Bu şekilde bağlanmanın içerdiği enerji miktarı düşüktür. Böylece; toprak yüzeyine yapışan kirleticiler kendi kimyasal özellikleriyle tutunurlar

Kemisorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon; kirleticiler bir kimyasal bağ oluşumu sonucunda kendilerini toprak tanelerinin yüzeyine bağlarlar. Bu bağ genelde kovalenttir. Bu durumda bağ enerjisi fiziksel adsorpsiyondakinden çok daha büyüktür. Böylece, kemisorpsiyona uğrayan bir molekül yüzey atomlarıyla birlikteki bağ formasyonundan değerlilik faktörlerini tamamlamak için kopabilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayrımı yapmak çok zor olsa da, genellikle fiziksel olarak adsorblanan materyal miktarı artan sıcaklıkla artar. Bu ilişki kemisorpsiyonda tam tersidir (Yaron ve ark., 1996).

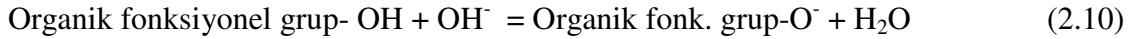
Normal olarak toprak ortamında birçok adsorbent vardır. Bunlara; kalay mineralleri, zeolitler, demir ve manganez hidroksitleri, aliminyum hidroksit, humik maddeler, bakteriyal mukus maddeleri ve bitki atıkları verilebilir. Birçok kaya formunda mineraller; mikalar, feldispatlar, bazı piroksenler ve bazı amfiboller kirletici moleküller için oldukça iyi birer adsorbent olarak dikkate alınır.

Genelde kil minerallerinin yabancı molekülleri yüzeylerinde tutma yetenekleri özellikle yüksek yüzey enerjilerine ve bazı fonksiyonel gruplar vasıtasıyla oluşan net bir yüzey yükü mevcudiyetine bağlıdır. Bu sahip olunan yüklerin büyüklüğü ve işareti yüzeyin yapısının yanı sıra toprak sıvı faz ortamının bileşimine bağlıdır. Böyle net yükler adsorbent materyalin yüzeylerindeki iyonik kirleticileri elektrostatik olarak tutar. Bunun yanında, iyonik olmayan kirleticiler toprak tanecikleri vasıtasıyla adsorbe edilmiş olabilirler, bu olaylar prensip olarak elektrostatik kuvvetler ile gerçekleşir.

Yüzey adsorpsiyonu elektriksel yüklere ve mineral ve organik bileşiklerin üzerinde iyonlaşmamış fonksiyonel gruplara bağlıdır (Yaron ve ark., 1996).

Kolloidler çok geniş yüzey alanları ve bu yüzeylerdeki dengelenmemiş elektrik yükleri nedeniyle iyonları, özellikle katyonları, iyonun özelliklerine de bağlı olarak, yüzeylerinde adsorbe ederler. Adsorpsiyon potansiyeli yüzey alanının büyüklüğüne ve birim yüzeyin elektrik yükü yoğunluğuna bağlıdır.

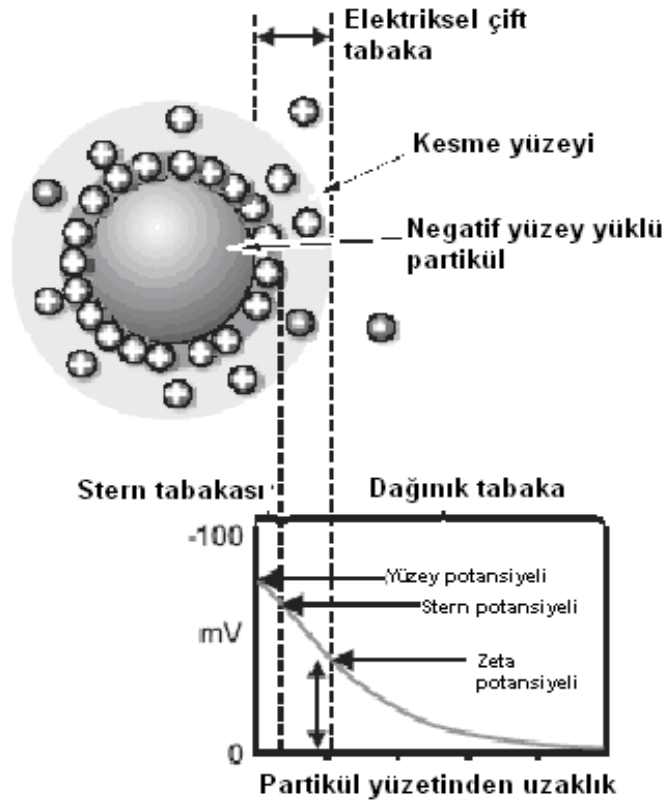
Kolloidlerin cinsi, ortamın pH'sı ve ortamın genel iyon kompozisyonu kolloidler üzerindeki elektrik yükünün negatif veya pozitif olması ile bunların derecesini etkilemektedir. Örneğin pH'ya bağlı olarak pH yükseldikçe (ortam bazikleştikçe) kolloid yüzeyindeki negatif yük oranı artmakta buna karşın pH düştükçe (ortam asitleştikçe) pozitif yük oranı artmaktadır. Ancak sularda nötr pH ortamında daha çok negatif yük içeren kolloidlerin (kil ve organik kolloidler) hakim olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni kolloidal yüzeyler üzerindeki hidroksil gruplarının çözelti hidroksil grupları ile etkileşimidir. Şematik olarak gösterilecek olursa (Bayraklı, 2008);



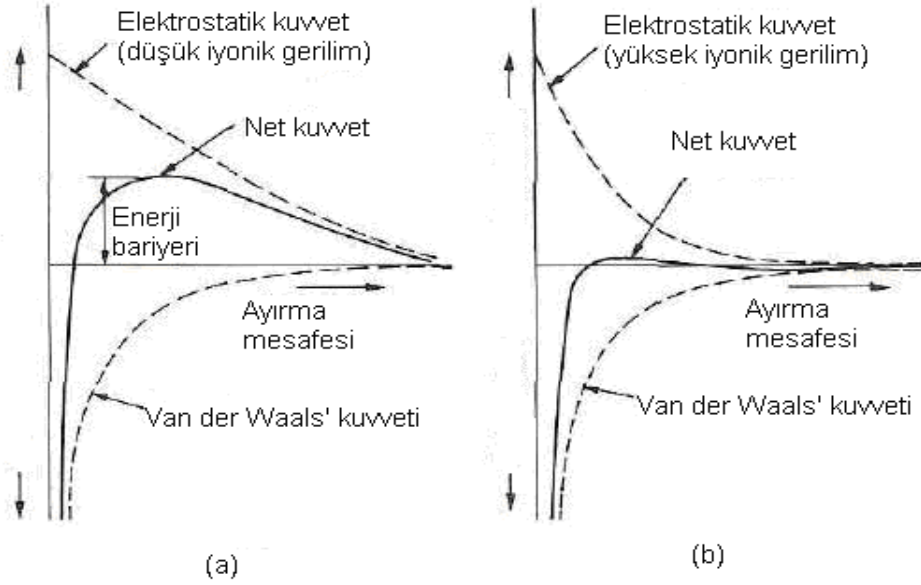
Su içerisindeki veya daha doğru bir ifade ile çözelti içerisindeki kolloidin süspansiyon içerisinde kalabilme kararlılığı kolloid yüzeyindeki elektrik yüküne ve çözelti içerisinde bu yükü saran anyon ve katyonların durumuna bağlıdır. Kolloid yüzeyindeki negatif elektrik yükünü saran pozitif yüklü iyonlar (katyonlar) elektriki çift tabaka denilen ve çözelti ile kolloid yüzeyi arasında kalan sabit bir elektrik yükü tabakası ile (Stern tabakası) katyon ve anyonların yoğunlaştığı difüzyon tabakasından oluşmaktadır. Sabit tabaka kolloid yüzeyini saran ve katyon pozitif yükünün en yoğun olduğu tabakadır. Bu tabakanın üzerini saran çözelti ile difüzyon yoluyla temasta bulunan tabakada ise katyon pozitif yükü stern tabakası kadar yoğun değildir. Bu dış tabaka çözeltinin katyon veya tuz konsantrasyonuna karşı duyarlıdır ve kalınlığı tuz konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır.

Stern tabakası yüzeyindeki elektrik potansiyeline Zeta Potansiyeli denir. Zeta potansiyeli kolloid toplam elektrik potansiyelinden daha küçük bir değer olup kolloidin elektromobilliği hakkında bilgi sağlamak ve kalınlığı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır: Zeta Potansiyeli (mvolt) = $12.9 \text{ v} / V_f$ eşitliği yardımı ile tahmin

edilmektedir. Bu eşitlikte v = kolloidin ölçülebilir hızı ($\mu\text{m/sn}$), V_f ise sisteme uygulanan elektrik alan gücünü (volt/cm) göstermektedir. Zeta Potansiyeli değerleri kolloidin çökmeye karşı koyan enerji bariyeri veya net elektrik yükü hakkında bilgi sağlayarak kolloidin enerji engelini aşmak ve kolloidin çökmesini sağlayabilmek için ortama ilave edilecek elektrolitlerin etkinliğini değerlendirmelerde araştırmacılara yardımcı olmaktadır (şekil 2.10. ve şekil 2.11.).



Şekil 2.10. Kolloid Yüzeyinde Elektriksel Yük Dağılımı (Bayraklı, 2008)



Şekil 2.11. Kolloid - Çözelti Ara Yüzeyinde Elektrikî Yük ve Enerji Dağılımı (Bayraklı, 2008)

Kolloid üzerindeki elektrik yükünün nötrleştiği noktadaki ortam şartları 'sıfır elektrik yük noktası' terimi ile ifade edilmekte ve bu nokta izoelektrik noktası olarak gösterilmektedir. Yüzey yükünü etkileyen veya belirleyen en önemli faktör ortamın pH'sı olduğu için yüzey elektrik yükünün sıfır olduğu pH değerine pH_{syn} (syn= pzc =yüzey elektrik yükünün sıfır(nötr) olduğu nokta) veya pH_{pzc} denmektedir. Bu noktanın veya bu noktadaki ortam pH'sının önemi elektrik yükünün sıfırlanması ile kolloid stabilitesinin ortadan kalkacağı böylece kolloidlerin çökelmeye başlayacağı pH olmasından kaynaklanmaktadır. Bu değer aynı zamanda kolloidler ve metal oksitler üzerinde metallerin, iyonların ve diğer moleküllerin adsorpsiyonlarına ışık tutan önemli bir göstergedir (Bayraklı, 2008).

2.8.1. Toprak-İyon Etkileşimi

Toprak kolloidleri ve toprağın diğer katı unsurları ile toprak çözeltisinde bulunan iyonların karşılıklı etkileşimleri sonunda bu iyonlar belirli bir kimyasal denge sağlamak için şartlara bağlı olarak ya toprak çözeltisinden katı faz kolloidleri yüzeylerine doğru hareket ederek bu yüzeyler üzerinde değişebilir durumda adsorbe edilirler, ya da toprak katı fazı üzerinden serbest bırakılarak toprak çözeltisine geçerler veya çözelti içerisinde çözünürlüğü az olan yeni bileşikler oluşturarak çökebilirler.

Toprakta doğal olarak çözültideki iyon konsantrasyonunu ve iyon dengesini kontrol eden fraksiyon toprak kolloidleri üzerinde değişebilir durumda tutulmuş olan iyonlardır. Belli bir iyonun çözültideki miktarı her ne sebeple olursa olsun azaldığında kolloidler üzerindeki bu iyon çözültideki konsantrasyon azalışını dengelemek üzere kolloid üzerinden ayrılarak çözültiye geçer. Topraktaki minerallerin kimyasal olarak ayrışma ve parçalanma hızları, bitkilerin iyon alım hızlarına kıyasla daha yavaştır. Organik maddenin ayrışma ve parçalanma hızı mineral maddelerden daha yüksek olmasına rağmen ortaya çıkan iyonların büyük bir kısmı bitki alımından önce toprak kolloidlerince tutulur, çözülti içerisinde bazı çökelme tepkimelerine katılırlar. Böylece toprak çözültisi ve dolayısı ile doğal suların iyon konsantrasyonu minerallerin ve organik maddenin kimyasal değişiminden çok toprak kolloid fazı üzerinde adsorbe edilmiş durumdaki iyon fraksiyonu tarafından kontrol edilir. Dışarıdan çözünür durumda toprak çözültisine katılan iyonlar ise çözültideki konsantrasyonu artırdıkları için, dengenin sağlanabilmesi yönünden bir kısım iyon toprak kolloid fazı üzerine hareket ederek orada değişebilir durumda tutulur.

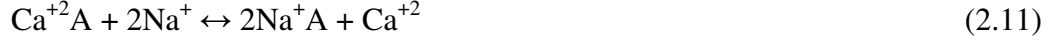
Toprak kolloidleri dediğimiz kil ve organik kolloidler iyonları üzerlerinde tutarak özellikle yıkanmaya karşı korurlar. Ancak iyonun bu kolloidlere bağlanma kuvveti zayıf ise toprağa sızan su bu çeşit iyonları topraktan yıkayarak uzaklaştırır. Bu durum topraktan besin maddesi kaybına sebep olur. Bu iyonlar doğal sulara geçerek su kalitesini etkiler.

Toprak kolloidlerince iyonların tutulması toprakta besin elementlerinin bir sigortası ve toksik iyonların, organik kökenli kirletici kimyasalların içme sularına karışmasını önleyen en önemli doğal süreç şeklinde değerlendirilebilir (Bayraklı, 2008).

2.8.2. İyonik Kirleticilerin Adsorpsiyonu

Gaz ya da sıvı ortamla çevrili bulunan toprak tanecikleri bir veya daha fazla zıt yüklü ya da benzer yüklü iyon tabakalarıyla karşı karşıya geleceklerdir. Çoğu toprak bileşeni (kil mineralleri gibi) kendi iyonlarını ortamdaki benzer türlerle değiştirme eğilimine sahiptirler. Alınan ya da verilen türler katyonlar olduğu zaman olay katyon değişimi olarak adlandırılır, aksi takdirde anyon değişiminden bahsedilir. Toprak ortamında katyon değişimi anyon değişimi nadir görülmekle birlikte katyon değişimi baskın bir rol oynar. Bunun nedeni; asit radikalleri gibi anyonların hidrojen varlığında kil mineralleri gibi adsorbent materyallerinin ayrışmasına neden olması olabilir.

Adsorbent ile toprak çözeltisi arasındaki katyon değişimi tersinir bir süreçtir. Tutulmuş bir iyonun çözeltideki bir iyonla değişim tepkimesi basit şekilde aşağıdaki gibi gösterilebilir.



İstenilen katyon değişim davranışını gösteren toprak bileşenlerine tipik olarak kil mineralleri verilebilir; özellikle montmorillonit ve illitler. Bunlar tekrarlayıcı negatif yüklü yapıya sahiptirler. İyon değişim kapasitesi pH=7' de her 100g iyon değiştirici için değişebilir katyonların ekivalent miktarıdır (Yaron ve ark., 1996).

Aşağıdaki çizelgede (Çizelge 2.5.'de) bazı toprak bileşenlerinin katyon değişim kapasiteleri verilmiştir. Buradan kil mineralleri ve zeolitlerin katyon değişim kapasitelerinin diğerlerine oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.5. Bazı Toprak Bileşenlerinin Katyon Değişim Kapasiteleri ve Bazı Özellikleri (Bayraklı, 2008)

Kolloidin cinsi	KDK(me/100g)	Yüze yalanı (m ² /g)	pH' a bağlı yük	Elektrik yükü (me/m ²)
Kaolinit	1 - 10	10 - 20	Yüksek	(2 - 6)* 10 ⁻³
Montmorillonit	80- 120	600 - 800	Çok az	(1 - 2)* 10 ⁻³
Vermikülit	120 - 150	600 - 800	Çok az	3* 10 ⁻³
İllit	10 - 40	100 - 200	Orta	(1 - 2)* 10 ⁻³
Klorit	20 - 40	70 - 150	Yüksek	Değişken
Allofan	10 - 150	70 - 300	Yüksek	Değişken
Humus kollaidleri	100 - 300	800 - 900	Yüksek	Değişken

Bu çizelgedeki ortalama değerler kullanılarak özellikle katyonik formlarda doğaya atılan kimyasalların toprak materyali içerisinde adsorplanmasına ilişkin teorik değerlendirmeler ve hesaplamalar yapılabilir.

Materyal üzerindeki negatif yükün miktarı ortamın pH'sı ve materyalin hidrasyon derecesi ile ilgilidir. Bu materyal üzerinde tutulan katyonlar allofan yüzeylerine zayıf bir şekilde bağlanmışlardır. Bu bakımdan kolayca toprak çözeltisine geçerek hidrate olabilirler.

Killer çok geniş yüzey alanına sahiptir, ancak bu alan kristalleşme derecesi ve ortamın pH'sına bağlı olarak büyük değişimler göstermektedir. Killerin oluşumu sırasında, segonder karakterli bir kısım silisyum, alüminyum, demir ve manganez oksit ve hidroksitler de meydana gelir. Bu bileşikler amorf, yarı kristalin veya zamanla kristalin yapıları mineraller olarak toprakta primer minerallerin, silt ve kum fraksiyonlarının yüzeylerini örtbildikleri gibi, toprak fraksiyonları arasında çimento ödevi üstlenerek agregatların (toprak kümeleri, kesek) oluşmasına da yardım ederler (Bayraklı, 2008).

2.8.3. Kolloidlerin Katyon ve Anyon Değişim Kapasitesi

2.8.3.1. Katyon Değiştirme Kapasitesi

Toprakların oluşumu sırasında cereyan eden birçok kimyasal, biyokimyasal ve fiziko-kimyasal olaylar sonunda primer minerallerin ayrışıp-parçalanmasıyla toprak çözeltisine birçok katyon bırakılmış olur. Toprak çözeltisi azda olsa organik maddenin parçalanmasıyla da katyon kazanır. Alkalın ve asit reaksiyonlu topraklarda toprağın kil ve organik kolloidleri üzerinde değişebilir durumda tutulan ve toprak çözeltisiyle dinamik denge halinde olan katyonların büyük çoğunluğunu sırasıyla; Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} ve K^{+} ile özellikle kuvvetli asit topraklarda H^{+} ve Al^{+3} meydana getirmektedir. Bunlardan başka çok az miktarda da olsa NH_4^{+} , Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Zn^{+2} gibi katyonlar kolloidler etrafından kolloid yüzeylerinde değişebilir pozisyonda tutulurlar.

Kil kolloidleri izomorfik yer değiştirme (daimi negatif yük), kil kenarlarındaki bağlı iyonların hidrolizi, kırılma ve pH'nın artmasına bağlı olarak negatif yük kazanmakta ve bu büyük kil yüzeylerine değişebilir durumda tutulan katyonlarca doyurulmaktadır. Bu bakımdan toprakların katyon değiştirme kapasiteleri toprağın negatif yük kapasitesinin me/100 gr toprak olarak ifadesidir. Değişebilir katyonlar sadece kil kolloidleri üzerinde değil, organik kolloidler üzerinde de değişebilir durumda tutulmaktadır. Organik kolloidlerde negatif yük kaynağı ise fenol, enol karboksil ve imid gruplarıdır. Katyonların kil kolloidlerine tutulma kuvveti genellikle

Al > Ca > Mg > K > Na şeklinde alüminyum'dan sodyum'a doğru azalmaktadır. Hidrojeni ise hidrasyon özelliklerindeki bazı belirsizlikler nedeniyle yukarıdaki sıra içerisine sokmak zordur. Ancak çoğu topraklarda en zor değişebilir katyon genellikle H^+ 'dir.

Katyon değiştirme kapasitesi 100 gram fırın kurusu toprağının içermiş olduğu değişebilir katyonların milieşdeğer miktarlarının toplamıdır. Alkalin ve kalkerli topraklarda değişebilir Ca, Mg, K ve Na katyonlarının toplamı genel olarak katyon değiştirme kapasitesine eşittir. Ancak kireçli topraklarda kireç'in ($CaCO_3$) erimesinden kaynaklanan bir miktar Ca söz konusudur. Asit reaksiyonlu topraklarda ise Ca, Mg, K ve Na toplamı katyon değiştirme kapasitesinden daha azdır. Asit topraklarda KDK ile değişebilir Ca, Mg, K ve Na toplamı arasındaki fark değişebilir H^+ 'e atfedilebilir. Buradan hareketle KDK içerisinde bazik katyonlar toplamının % payı toprağın baz doygunluk derecesi, $(H+Al)$ 'un KDK içerisindeki % payı ise hidrojen doygunluk derecesi terimleriyle ifade edilir.

Özellikle 2:1 tipi killeri içeren toprakların katyon değiştirme kapasiteleri yüksektir. Ayrıca hümüfiye olmuş organik maddenin çok yüksek katyon değiştirme kapasitesi vardır. Bu verilerden de anlaşılacağı gibi kil miktarı ve tipi ile organik kolloidlerin varlığı katı faz ile çözelti fazı arasındaki katyon alış verişi ile ilgili dengeyi tayin etmekte, katyonların yıkanması veya toprak kolloidlerince yıkanmaya karşı tutularak korunmaları bu fraksiyonlara bağlı bulunmaktadır (Bayraklı, 2008).

2.8.3.2. Kil ve Organik Kolloidleri Üzerinde Negatif Yükün Kaynakları

a) Kil Kolloidleri

Silisyum tetrahedron ünitesindeki merkezi (+4) değerlikli silisyum ve alüminyum ektahedron ünitesinde merkezi Al^{+3} 'ün bir kısmının daha az pozitif değerlikli katyonlarla, örneğin Si^{+4} yerine Al^{+3} , Fe^{+2} veya Al^{+3} yerine Fe^{+2} , Mg^{+2} iyonlarının geçmesi gibi, yer değiştirmesi sonunda kil mineralinde ortaya dengelenmemiş negatif yük fazlalığı çıkmaktadır. İzomorfik yer değiştirme diye adlandırılan bu olay sonunda ortaya çıkan negatif yük kilin iç kısımlarında K^+ iyonu dış ve iç yüzeylerinde ise Ca, Mg, K, Na gibi katyonlarca doyurulmaktadır. Katyonların kil üzerindeki negatif yüklere tutunması elektrostatik çekim kuvvetinin bir sonucudur. Bu şekilde kile tutunan katyonlar çözeltideki hem cinsleri veya diğer katyonlarla yer

değiştirebilmektedirler. Kil üzerinde oluşan bu daimi negatif yük açığına ek olarak kırılmış kil kenarlarında da değişken pozitif veya negatif yük ortaya çıkmaktadır. Bu yük açığı ortamın pH'sına bağlıdır. Kil kenarlarındaki Si-O-Si-OH ve Al-O-Al-OH yapısı ortamın pH'sına bağlı olarak yüksek pH'larda

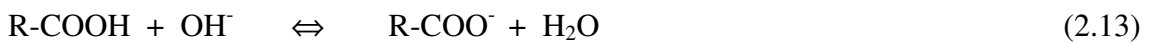


şeklinde bağlı H'nin dissosiyasyonu ile, düşük pH değerlerinde Al - OH grubundan daha fazla OH'ın dissosiyasyonu ile sırasıyla kation değişim kapasitesi ve anyon değişim kapasiteleri artmaktadır. Kilin spesifik yüzey alanı ne kadar fazla olursa o oranda kırılmış kil kenar yüzeyleri ortaya çıkacağı için kation değişim kapasitesi ve anyon değişim kapasiteleri artmaktadır. Başka bir deyişle daha fazla değişebilir negatif yük açığı çıkar. Killerde spesifik yüzey hem iç yüzeyleri hemde kil dış yüzeylerini ifade eder. Genişleyen tip killerde toplam spesifik yüzeyin % 80-90'ını iç yüzeyler oluşturur.

Genişlemeyen kaolinit tipi killerde ise kil toplam spesifik yüzeyini çoğunlukla dış yüzeyler oluşturur. Bu bakımdan genişleyen tip killerde spesifik yüzey alanı 600-800 m²/g olduğu halde bu değer kaolinit tipi killerde 10-30 m²/g kadardır. Buna paralel olarak 2:1 tipi killerin kation değiştirme kapasiteleri 1:1 tipi killere kıyasla çok daha yüksektir. KDK kil toplam elektrik yükünün bir ölçüsü değildir. Sadece dış ve kation kabul edilebilir iç yüzeylerin negatif yük kapasitesinin bir ölçüsüdür (Bayraklı, 2008).

b) Organik Kolloidler

Organik kolloidler'in negatif yük kapasitesi dolayısıyla KDK üzerine etkileri özellikle humik bileşiklerinin taşımış olduğu -COOH ve fenolik -OH grupları sayesinde olmaktadır. Bu gruplar üzerindeki H⁺ 'nin dissosiyasyonu ile ortaya değişebilir negatif yük çıkmaktadır. pH arttıkça karboksil ve fenolik -OH gruplarındaki hidrojenin dissosiyasyonu da artar başka bir deyimle KDK yükselir.



Diğer taraftan organik kolloidlerin spesifik yüzey alanları ve yük yoğunlukları killere kıyasla daha yüksek olduğu için ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) KDK'ları da genişleyebilen killerden daha yüksektir (200-500 me/100 gr).

2.8.3.3. Katyon Değişimi Mekanizması

Çeşitli iyonları (katyon) değişebilir durumda üzerinde tutan toprak kolloidleri bu iyonların bulunmadığı fakat diğer katyonların yer aldığı bir çözelti içerisinde konulduğunda çözelti fazı ile katı faz arasında belirli bir kimyasal denge sağlanıncaya kırılmış kil kenarlarında da değişken pozitif veya negatif yük ortaya çıkmaktadır. Bu kadar çözeltideki katyonlar değişim kolloidlerine, kolloidler üzerindeki katyonlarda belirli oranlarda çözeltiye geçme hareketini sürdürürler. İki yönlü cereyan eden bu değişim olayı çözeltiye doğru iyon akış hızı, çözeltiden kolloide doğru olan iyon akış hızına erişinceye, başka bir deyimle dinamik bir denge oluşuncaya kadar devam eder.

Çözeltideki katyon konsantrasyonu herhangi bir nedenle değişecek olursa, toprak kendi kolloid fazı ile çözelti fazı arasındaki kimyasal dengeyi tekrar sağlayana kadar çözelti ile kolloidler arasındaki katyon alış verişi devam eder şayet çözeltideki katyonların bitki köklerine alınması veya yıkanması gibi çözelti konsantrasyonunu azaltan bir durum varsa iyon akışı kolloid fazdan toprak çözeltisine doğru, gübreleme, kireçleme ve bunlara benzer çözelti katyon konsantrasyonunu artıran bir uygulama varsa katyon akışı kimyasal denge sağlanıncaya kadar çözeltiden kolloid'e doğru cereyan eder.

Toprak çözeltisi ile toprağın katyon tutucu bileşenleri üzerinde katyonların dağılışı ve miktarları; kolloidin cinsine, katyonun çeşidine, katyonların çözeltideki konsantrasyonu arasındaki orana bağlıdır. Denge durumunda değişebilir durumda tutulmuş katyonlar arasındaki konsantrasyon oranı, aynı katyonların toprak çözeltisi içerisindeki konsantrasyon oranından farklıdır. Bazı katyonlar toprak kolloidlerince tercih edilir ve kuvvetli bir şekilde tutulur, böylece bu tip katyonların toprak çözeltisine geçişleri çözeltiden kolloide geçişleri kadar kolay değildir. Toprak kolloidleri, kil tipinde bağlı olarak, katyonları tutma açısından seçicilik gösterir. Bu seçicilik veya tutma tercihi (k) seçicilik faktörüyle gösterilmektedir. Toprak katı fazı ile çözelti fazı arasında katyon değişimi ile ilgili olarak birçok kuramsal model ortaya konulmuştur. Bu eşitliklerden en yaygın olanı Gapon eşitliğidir. Farklı değerlikli ve aynı değerlikli iyonların katı ve çözelti fazı arasındaki değişimle ilgili Gapon eşitlikleri;

$$\frac{Na_K^+}{K_K^+} = k_{Na-K} \frac{(Na^+)}{(K^+)}, \frac{K_K^+}{Ca_K^{+2}} = k_{K-Ca} \frac{(K^+)^2}{Ca^{+2}}, \frac{Na_K^+}{Al_K^{+3}} = k_{Na-Al} \frac{(Na^+)^3}{(Al^{+3})} \quad (2.15)$$

Bu eşitliklerde eşitliğin sol tarafındaki terim kolloid üzerinde değişebilir durumda olan ilgili katyon miktarını (me/100 gr), eşitliğin sağ tarafı ilgili katyonların çözelti fazındaki aktivitelerini ve (k) ise gapon tercih faktörünü göstermektedir (Bayraklı, 2008).

2.8.3.4. Katyon Değişimine Etki Eden Faktörler

Toprakta katyon değişimi olayını etkileyen faktörlerin başında; a) değişecek katyonların özellikleri ve b) kolloid (kil ve organik) kompleksinin özellikleri gelmektedir. Katyon değişimi ve tutulması negatif elektrikle yüklü toprak kil ve organik kolloidleri ile pozitif elektrikle yüklü katyonlar arasında cereyan ettiği için pozitif yükü fazla olan katyonlar kolloidler tarafından daha kuvvetli tutulur. Bu duruma göre örneğin $Al^{+3} > Ca^{+2} > Na^+$ tutulma sırası yazılabilir. Diğer taraftan toprak çözeltisindeki tüm katyonların etrafında katyonun cinsine göre kalınlığı değişen bir su zarfı tabakası bulunur. Buna katyon hidrasyonu denir. Katyon ne kadar küçük olursa hidrasyon zarfının kalınlığı o kadar fazladır. Hidrasyon zarfının kalın oluşu pozitif yükü perdelediği için bu tür katyon su zarfı ince olana kıyasla toprak kolloidi üzerinde daha zayıf bir şekilde tutulur. Örneğin; Mg, Ca'a kıyasla Na ise K'a kıyasla iyon yüzeyine daha fazla su bağladığı için kolloid Ca'u Mg'a K'u ise Na'a kıyasla daha kuvvetli tutar.

H^+ 1 molekül su bağlayınca H_3O^+ formuna döner ve K^+ iyonuna benzer bir davranış gösterir. Çünkü iyon çapı aşağı yukarı K^+ iyonu kadardır. Yüzey yük yoğunluğu yüksek olan kolloidler çok değerli iyonları (katyonları), tek değerli iyonlara kıyasla daha kuvvetli bir şekilde tutar. Diğer taraftan tetrahedra tabakasında daimi negatif yükü oktahedral tabakada ortaya çıkan kolloidlere kıyasla katyonları daha kuvvetli tutar. Örneğin, vermukulit kil mineralinde daimi negatif yük kilin tetrahedral tabakasında daha yüksek olduğundan, izomorfik yer değiştirmenin oktahedral tabakada yoğunlaştığı montmorillonite göre vermukulit katyonları daha sıkı bir şekilde adsorbe etmektedir. Kil iç yüzeylerindeki elektrostatik kuvvetler, kil dış yüzeyleri ve kırılmış kil kenarlarında oluşan elektrostatik kuvvetlerden daha güçlü olduğundan iyonlar kil iç yüzeylerinde daha kuvvetli tutulur. Tetrahedral tabakada yük açığı bulunan 2:1:1 tipi

genişleyen (mika killeri), geçiş killeri vermukulit ve illit'te kil kristalleri arasında oluşan altıgen boşluklarda K^+ ve NH_4 iyonlarını fiske ederek çok kuvvetli bir Şekilde tutarlar.

Herhangi bir katyonun toprak çözeltisindeki konsantrasyonu artacak olursa, diğer katyonların konsantrasyonunda bir artış olmaması kaydıyla bu katyonun değişim kompleksi üzerinde adsorbe olan miktarı da artar. Toprak özeltisi seyredilecek, başka bir deyimle çözeltideki iyon konsantrasyonları aynı oranda azalacak olursa, kolloidler çok değerlikli katyonları tek değerliklere tercih ederler. Böylece kolloidler üzerinde tek değerlikli katyonların oranında azalma, toprak çözeltisinde ise bu iyonların miktarında artış görülür (Bayraklı, 2008).

2.9. Toprak Materyalinde Cu Adsorpsiyonu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Shuman (1979), killi ve organik madde kapsamı yüksek olan topraklarda Zn, Cu ve Mn'ın, kumlu ve düşük katyon değişim kapasitesine sahip topraklara göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu, killi topraklarda çinko ve bakırın büyük bir kısmının toprağın kil fraksiyonunda bulunurken, kumlu topraklarda mikro elementlerin daha çok organik madde tarafından tutulduğunu belirtmiştir.

Minlin (1985), iyonların kil minerallerine aslında kimyasal olarak bağlandıklarını; bu bağın yüzeyin yapısına ve bunun iyonla olan etkileşimine bağlı olduğunu ayrıca elektrostatik bağlanmada çok değişik davranışlar gösterebildiğini belirtmiştir. Araştırmacı solüsyonun pH'sının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli etkileri olduğunu saptamıştır.

McBride (1989), topraklardaki Cd, Cu, Ni ve Zn'un sorpsiyon davranışlarının topraktan toprağa değiştiğini ve pH, organik madde, katyon değişim kapasitesi ve kil miktarı gibi toprak özellikleri tarafından etkilendiğini ortaya koymuştur.

Karathanasis (1999), montmorillonit, illit, kaolinit ve karışık kil minerallerinden oluşan topraklarda Cu ve Zn adsorpsiyonu üzerine çalışmış; Zn'nin Cu'ya göre daha hareketli olduğunu ve organik karbon içeriği ve negatif yüzey yükleri yüksek olan toprakların adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu bulmuştur.

Hongping ve ark. (2000), kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında Ca-montmorillonit, illit ve kaolinitin Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarını adsorplamasını araştırmışlar ve Cr^{+3} 'un her üç kil minerali içinde en çok adsorplanan element olduğunu saptamışlardır. Bunun yanında araştırma ile Pb^{+2} 'nin illit ve kaolinite büyük bir eğilim gösterdiğini ve Cu^{+2} 'ninde aynı düzeyde bir eğilimi montmorillonite karşı gösterdiğini, aynı zamanda solüsyon pH'sının yükseldiği durumlarda minerallerin adsorpsiyonunun da yükseldiğini saptamışlardır.

Türer ve ark. (2000), yol kenarında farklı yerlerden ve farklı derinliklerden aldıkları 58 adet toprak örneğini X-ray fluorescence, C-S analizi, atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde ve X-ray difraksiyonunda incelemişlerdir. Çalışmada 0-15 cm'den alınan toprak örneklerinde ağır metal konsantrasyonunun, diğer katmanlarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu ve ağır metal varlığının derinlik ve organik karbon miktarı arttıkça azaldığı belirlenmiştir.

De Matos ve ark. (2001) tarafından yapılan araştırmada kadmiyum, çinko, bakır ve kurşun elementlerinin yavaşlatma (Rf) faktörleri ile adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş, Rf'lerin $Rf, Zn < Rf, Cu < Rf, Cu < Rf, Pb$ olduğu bulunmuştur. Bunun anlamı bakır ve kurşunun düşük hareketliliğe ve dolayısıyla yüksek adsorpsiyona sahip olduğudur. Kireçli topraklarda Rf artmakta bu da ağır metallerin hareketliliğini artan pH ile birlikte azaltmaktadır. Sonuç olarak; metallerin Rf değerleri toprak tiplerine ve katmanlarına bağlıdır. Ayrıca toprak pH'ı ağır metal adsorpsiyonunu, ağır metallerin toprak içinde tutunmasını ve hareketini etkilemektedir.

Zhang ve ark. (2003), yaptıkları çalışmada, 1.00'den 0.053 mm'ye değişen boyutlarda 5 agregatı kumlu topraklardan kuru eleme metodu ile ayırmış ve her bir agregat fraksiyonunu fosfor ve ağır metalle işleme sokmuşlardır. Kil, silt ve kum fraksiyonlarındaki boyut farklılıklarının özellikle ağır metallerin tutulma kuvvetlerinde ve miktarlarında farklılıklar gösterdiğini ve agregat boyutlarının küçülmesiyle, tutulmada artış gösterdiğini bildirmişlerdir.

Freibach ve Hadar (2004), yaptıkları çalışmada montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesini kaolinitten daha yüksek bulmuşlardır. Araştırmacılar bu durumun montmorillonitin yüzey alanının kaolinite göre daha yüksek olmasından dolayı olduğunu belirtmişlerdir.

Bradl (2004) tarafından yapılan çalışmada kadmiyum, krom, kurşun, bakır, mangan, çinko ve kobaltın toprak ve toprak yapısı üzerindeki adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Ayrıca pH, metal iyonu ve toprak tiplerinin de adsorpsiyona olan etkileri araştırılmıştır. Azalan pH ile adsorpsiyonun da azaldığı seçicilik katsayısı olan K_d 'nin azalmasıyla da adsorpsiyonun arttığı görülürken artan partikül

boyutunun adsorpsiyonu azalttığı saptanmıştır. Araştırmaya göre kadmiyum adsorpsiyonu iki değerlikli kalsiyum ve çinko gibi yarışan katyonların ortama girmesinden çok etkilenmektedir. Çünkü bu katyonlar kadmiyumu topraktan desorplamaya çalışmakta veya kadmiyum ile sorpsiyon alanında yarışa girmektedir. Bakır sorpsiyonunun ise topraktaki organik madde miktarının kuvvetli bir fonksiyonu olduğu gözlenmiştir.

Covelo ve ark.. (2006), Eutric Regosol (RE) ve Distric Regosol (RD) topraklarının ağır metal adsorbsiyon ve desorbsiyon kapasitelerini araştırmış ve her iki toprakta düşük organik madde içeriğinden dolayı adsorbsiyon ve desorbsiyon sonrası tutunmanın en az olduğu ağır metalin Cu olduğunu tespit etmiştir. Her iki toprakta adsorpsiyonun en fazla olduğu ağır metalin Pb ve olduğunu gözlemlemişlerdir.

Jalali ve Moharrami (2007), çalışmalarında Batı Iranda bulunan 10 adet kalkerli toprak üzerinde karşılaştırmalı adsorpsiyon kapasitelerini araştırmışlardır. Sorbsiyon izotermini linear Freundlich ve Langmuir denklemleriyle açıklamışlar ve çoğu sorbsiyon değerlerinin Langmuir denklemleriyle en iyi bir şekilde tanımlanabileceğini ortaya koymuşlardır. 25 ppm lik metal konsantrasyonun dağılım katsayı değerleri ve her bir ağır metal ve toprağın maksimum tutunma kapasitesi temelinde seçicilik sırası elde etmişler. Bulunan üç büyük adsorbsiyon sırası $Cu > Zn > Cd > Ni > Mn$, $Cu > Ni > Zn > Cd > Mn$ ve $Cu > Cd > Zn > Ni > Mn$ olduğu ortaya çıkmış. Karşılaştırmalı durumda Mn ve Cd en zayıf tutulurken, Cu, Zn ve Ni en güçlü tutunan ağır metaller olduğunu bulmuşlardır.

Covelo ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada 11 farklı asit toprağa Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ağır metallerinin hepsini bir solüsyonda ekleyerek, bu topraklardaki ağır metallerin sorbsiyonunu ve desorbsiyon koşulları altında muhafazasını, farklı perspektiften aynı verileri analiz ederek her bir ağır metal için toprak solüsyonundaki dağılım katsayısı (K_d) ve Kaplan'ın bileşik ölçüm katsayısı K_d . yardımıyla sıraya koymuşlardır. İnceledikleri toprakların sorpsiyon ve tutma kapasiteleri organik madde, kaolinit ve Fe oksit içerikleriyle pozitif, katyon değişim kapasitesi, vermükülit ve hematit içerikleriyle negatif ilişki sergilediklerini ortaya koymuşlardır.

Turan ve Ergun (2009), tarafından doğal kil minerali (bentonit) kullanılarak sızıntı suyundan bakır giderimi çalışmaları yapılmış ve adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Doğal zeolit miktarının artması ile adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovic ve partikül içi difüzyon kinetik hesapları yapılarak bakır adsorpsiyonu için en iyi modelin yalancı ikinci mertebe kinetik modeli olduğu bulunmuştur. Sonuçlara göre, yüksek giderim kapasitesi ve kolay bulunabilirliği özelliğinden dolayı sızıntı sularından bakır giderimi için bentonitin iyi bir materyal olduğu söylenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Araştırma Toprağının Tanıtımı

Araştırmada Samsun ilinin Tekkeköy ve Kutlukent ilçesi çevresinden alınan 13 farklı toprak örneği kullanılmıştır. Çizelge 3.1.'de toprakların alındığı yerler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Toprak Örneklerinin Alındığı Yerler

Toprak Numarası	Alındığı Yer
1	Organize Sanayi Sınırı
2	Kerimbey Yol Altı Tarım Arazisi
3	Erçal Arkası Dere Kenarı
4	Denizcilik Lisesi Arkası Yol Altı Dere Yatağı
5	Mobil Santral Kenarı
6	Eti Bakır Tesis İçi (Yol Kenarı)
7	Dumlupınar Cumhuriyet Poelsan Arkası
8	Kömür Tesisi Yanı
9	Yeşilyurt Dere Yatağı
10	Gelemen Karadeniz Tarımsal Arazisi Araştırma Sahası
11	Gelemen Karadeniz Tarımsal Arazisi Araştırma Sahası
12	Gelemen Karadeniz Tarımsal Arazisi Araştırma Sahası
13	Gelemen Karadeniz Tarımsal Arazisi Araştırma Sahası

3.2 Toprak Örneklerinin Alınması ve Analize Hazırlanması

Toprak örnekleri Jackson (1962) tarafından bildirildiği şekilde yüzeyden 0-15 cm toprak derinliğinden alınarak polietilen torbalarda laboratuara getirilmiştir. Laboratuara getirilen toprak örnekleri gölgede kurutulmuş, dövülmüş ve 2 mm'lik bir elekten geçirilerek analize hazır hale getirilmiştir.

3.3. Toprak Örneklerinde Yapılan Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analizler

Toprak örneklerinin dane dağılımları pH'ları, organik madde içerikleri, katyon değişim kapasiteleri ve CaCO_3 içerikleri belirtilen yöntemlerle saptanmıştır.

3.3.1. Mekanik Analiz (Tekstür)

Toprak örneklerinin kum, silt ve kil oranları (%) olarak hidrometre yöntemi ile belirlenmiştir (Bouyoucos, 1951).

3.3.2. Toprak Reaksiyonu

Toprak saturasyon çamurunda pH metre kullanılarak potansiyometrik yöntemle belirlenmiştir (Richards, 1954).

3.3.3. Kireç İçeriği (CaCO₃)

Toprakların kireç içerikleri, Scheibler kalsimetresi ile volümetrik olarak belirlenen korbondiyoksit gazı hacminden hesaplanmıştır (Hızalan ve Ünal, 1966).

3.3.4. Organik Madde

Toprakların organik madde içerikleri, "Walkey-Black" yaş yakma yöntemi izlenerek belirlenmiş ve organik madde kapsamı ağırlık oranı (%) olarak ifade edilmiştir (Bayraklı,1987).

3.3.5. Katyon Değişim Kapasitesi

5 gr toprak 0.5 M amonyum asetat çözeltisi ile yıkanmıştır. NH₄⁺ iyonu ile reaksiyona sokularak değişebilir katyonlarla yer değiştirmesi sağlanmıştır. Daha sonra toprak tarafından tutulan amonyum miktarı destilasyon yöntemi ile tayin edilmiştir ve bu değer KDK ve toprakta fiske olmuş diğer katyonların miktarı olarak değerlendirilmiştir (Bayraklı, 1987).

3.4. Bakır Adsorpsiyon Deneyleri

3.4.1. Bakır Çözeltilerinin Hazırlanması

25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 1200 ppm ve 2400 ppm Cu⁺² içeren çözeltiler analitik saflıktaki CuCl₂'den hazırlanmıştır.

3.4.2. Bakır Adsorpsiyonu İçin Uygulanan İşlemler

Adsorpsiyon çalışmaları için 2 mm elekten geçirilmiş toprak örneklerinden 5'er gram tartılarak ağzı kapaklı şişelere konulmuştur. Tartılan toprak örnekleri üzerine 25, 50, 100, 200, 400, 600, 1200 ve 2400 ppm Cu^{+2} içeren çözeltilerden 50'şer ml (1/10 oranında) eklenerek elle çalkalama işlemi yapıldıktan sonra oda sıcaklığında 5 gün bekletilmiştir. Bekleme süresi boyunca süspansiyonlar ara ara tekrar elle çalkalanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bakır çözeltilerinin toprak ile temasa geçtiği süre başlangıç olarak kabul edilmiş ve adsorpsiyon-desorpsiyon olaylarının gerçekleşebilmesi için yeterli bir süre olabileceği düşünülen 5 günün sonunda süzme işlemi yapılmıştır. Elde edilen süzükteki bakır miktarı, atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde ölçülmüştür. Başlangıçta toprağa verilen bakır konsantrasyonuna göre toprak çözeltisinde eksilen bakır miktarı toprak tarafından adsorbe edilmiş bakır olarak kabul edilmiştir (Bayraklı, 1987).

3.5. Bakır Adsorpsiyon İzotermlerinin Çıkarılması

5 günlük temas süresi sonunda toprak çözeltisinde kalan bakır miktarları esas alınarak toprak katı fazı ile çözelti Cu^{+2} denge konsantrasyonları arasındaki matematiksel ilişkiler Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin doğrusal şekli kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.5.1. Langmuir İzotermlerinin Çıkarılması ve İlgili Parametrelerin Belirlenmesi

Adsorbe edilen Cu^{+2} ile toprak çözeltisinde kalan Cu^{+2} denge konsantrasyonu arasındaki ilişkinin değerlendirilmesinde kullanılan Langmuir eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{(X/M)} = \frac{1}{(ab)} + \frac{C_e}{a} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

C_e = Denge sonrası çözeltide kalan Cu^{+2} konsantrasyonu (mg L^{-1})

X/M = Toprağın birim ağırlığına adsorbe edilen Cu^{+2} miktarı (mg kg^{-1})

a = Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/kg)

b = Adsorpsiyon enerjisi değişkeni (L/mg)'dir.

Toprağın birim ağırlığına adsorbe edilen Cu^{+2} değerleri (X/M) ve toprak çözeltisi Cu^{+2} denge konsantrasyonu (Ce) değerleri çözeltinin Cu^{+2} tayini sonunda belirlenir. Ce 'nin Ce/(X/M)'e karşı grafiklenmesinden elde edilen lineer doğrunun eğiminden 1/a, doğrunun y eksenini kesim noktasından ise 1/(ab) değerleri bulunur. Elde edilen a ve b değerleri toprakların adsorbsiyon özelliklerini yansıtan Langmuir parametreleridir.

3.5.2. Freundlich İzotermilerinin Çıkarılması ve İlgili Parametrelerin Belirlenmesi

Freundlich eşitliği $X/M = K_F C_e^{1/n}$ şeklinde ifade edilmektedir. Ancak uygulamalarda bu eşitliğin parabolik formu yerine aşağıda gösterilen logaritmik şekli kullanılarak Freundlich parametreleri hesaplanabilmektedir.

$$\log(X/M) = (1/n) \log C_e + \log K_F \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

X/M = Toprağın birim ağırlığına adsorbe edilen Cu^{+2} miktarı (mg kg^{-1})

C_e = Denge çözeltisi Cu^{+2} konsantrasyonu (mg L^{-1})

K_F = Sorpsiyon kapasite indeksi (mg/kg)

$1/n$ = Sorpsiyon güç faktörünü ifade etmektedir.

Toprağın birim ağırlığına adsorbe edilen Cu^{+2} değerleri (X/M) ve toprak çözeltisi Cu^{+2} denge konsantrasyonu (Ce) değerleri çözeltinin Cu^{+2} tayini sonunda belirlenir. $\log(X/M)$ 'in $\log(C_e)$ 'ye karşı grafiklenmesinden elde edilen lineer doğrunun eğiminden (1/n) ve kesim noktasından ise $\log K_F$ değerleri bulunur. Elde edilen (1/n) ve $\log K_F$ değerleri toprakların adsorbsiyon özelliklerini yansıtan Freundlich parametreleridir

3.5.3. Adsorbe Edilen Bakır Oranlarının Hesaplanması

Toprakların ilave edilen bakırın oransal olarak ne kadarını adsorbe ettiği aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Bayraklı, 1987).

$$P_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

P_{ads} = Adsorbe edilen Cu^{+2} (%)

C_0 = Sisteme ilave edilen Cu^{+2} konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e = Sistem dengeye ulaştıktan sonraki Cu^{+2} konsantrasyonu (mg L^{-1})
göstermektedir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, ağır metallerden bakırın Samsun ilinin Tekkeköy ve Kutlukent çevresinden alınan toprak örneklerinde tutunma kapasitesi incelenmiştir.

4.1. Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Toprak örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Toprak No	CaCO ₃ (%)	pH	KDK ve Fikse Katyonlar (me/100gr)	Kum (%)	Silt (%)	Kil (%)	Org. Madde (%)
1	9.85	7.68	15.48	65.01	34.99	0.00	1.21
2	0.25	7.47	80.43	63.01	26.00	10.99	2.12
3	1.00	7.33	40.47	81.10	16.00	2.90	0.21
4	1.83	7.30	37.44	84.10	14.00	1.90	2.21
5	2.64	7.38	35.45	77.10	19.00	3.90	2.60
6	4.98	7.21	47.49	88.10	10.41	1.49	0.23
7	2.96	7.18	50.44	88.51	9.50	1.99	2.06
8	1.43	6.90	34.48	88.10	6.00	5.90	0.82
9	6.37	6.31	39.47	81.10	18.90	0.00	1.47
10	0.18	6.60	78.82	62.01	12.00	25.99	1.88
11	0.27	6.67	76.40	50.01	10.00	39.99	1.77
12	0.25	6.78	78.86	50.01	10.00	39.99	2.00
13	0.22	6.61	81.74	52.01	6.00	41.99	2.04

Yapılan analizler sonucunda kum oranı en yüksek topraklar 5, 6, 7 ve 8 numaralı en düşük topraklar ise 11, 12 ve 13 numaralı topraklardır. Silt oranı en yüksek topraklar 1 ve 2 numaralı en düşük topraklar ise 8 ve 13 numaralı topraklardır. Kil oranı en yüksek topraklar 10, 11, 12 ve 13 numaralı en düşük topraklar ise 3, 4, ve 5 numaralı topraklardır ve 1 ve 9 numaralı topraklarda hiç kil yoktur.

Toprak örneklerinin pH değerleri 6.31 ile 7.68 arasında değişmektedir. Bunlar içerisinde 9 numaralı toprak hafif asit, 1, 2 ve 5 numaralı topraklar hafif alkali, diğer topraklar ise nötr reaksiyonludur (Sezen ve Aydın, 1995).

Toprak örneklerinden 1 ve 9 numaralı topraklar orta kireçli, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 numaralı topraklar kireçli, 2, 10, 11, 12 ve 13 numaralı topraklar ise az kireçlidir (Ülgen, 1974).

Toprak örneklerinden 2, 4, 5, 7, 12 ve 13 numaralı topraklar orta değerde, 1, 9, 10 ve 11 numaralı topraklar az değerde ve 3, 6, ve 8 numaralı topraklar ise çok az değerde organik madde içermektedir (Ülgen, 1974).

Toprak örneklerinden 2, 7, 10, 11, 12 ve 13 numaralı toprakların KDK değerleri oldukça yüksektir. 3, 4, 5, 6, 8 ve 9 numaralı toprakların KDK değerleri orta seviyededir 1 numaralı toprağın ise en düşüktür.

4.2. Toprakta Bakır Adsorpsiyonu

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlardaki bakır çözeltileri farklı özelliklerdeki topraklara verilmiş 5 günlük temas süresi sonunda toprakların artan konsantrasyonlardaki bakır tutma kapasiteleri belirlenmiştir.

Denge durumuna gelen bakır konsantrasyonları ile toprakların adsorbe ettiği bakır değerleri arasındaki ilişkiler Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri kullanılarak değerlendirilmiş ve yüksek korelasyon katsayılarını veren lineer denklemlerden toprakların Langmuir ve Freundlich parametreleri bulunmuş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.3. Bakır Adsorpsiyon İzotermi

Beş günlük temas süresi sonunda toprağa eklenen farklı konsantrasyonlardaki bakırın çözeltide kalan miktarları, topraklar tarafından adsorbe edilen miktarları ve % oranları Çizelge 4.2 verilmiştir.

Adsorpsiyon başlangıç konsantrasyonları olarak 25, 50, 100, 200, 400, 600, 1200 ve 2400 ppm Cu^{+2} seçilmiş ancak yapılan değerlendirmede Çizelge 4.2. ve Şekil 4.1., 4.2., 4.3., 4.4., 4.5., 4.6., 4.7., 4.8., 4.9., 4.10., 4.11., 4.12. ve 4.13.' den anlaşılacağı gibi 25, 50, 100 ve 200 ppm Cu^{+2} başlangıç konsantrasyonlarında verilen bakırın hemen hemen tamamına yakını adsorbe edilmiştir. Bu bakımdan değerlendirmede yaşanan belirsizlikler nedeniyle başlangıç konsantrasyonu 200 ppm'den başlayarak 2400 ppm Cu^{+2} e kadar olan 5 denge konsantrasyonu değerlendirilmiştir (Şekil 4.13., 4.14., 4.15., 4.16., 4.17., 4.18., 4.19., 4.20., 4.21., 4.22., 4.23., 4.24., 4.25. ve 4.26.). Freundlich ve Langmuir parametreleri de bu 5 denge konsantrasyonu değerlerinden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2' de de görüldüğü gibi 1 numaralı toprakta 25 ppm'den 1200 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiş, 1200 ppm Cu^{+2} , de ise bu tutunma %85'düşmüştür.

2 numaralı toprakta 25 ppm'den 400 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutunma 400 ppm Cu^{+2} , de, %90'a, 600 ppm Cu^{+2} , de %82'ye, 1200 ppm Cu^{+2} , de %61'e ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 42'ye düşmüştür.

3 numaralı toprakta 25 ppm'den 600 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutunma 600 ppm Cu^{+2} , de, %90'a, % 1200 ppm Cu^{+2} , de %65'e ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 49'a düşmüştür.

4 numaralı toprakta 25 ppm'den 1200 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutunma 1200 ppm Cu^{+2} , de, %76'ya ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 50'ye düşmüştür.

5 numaralı toprakta 25 ppm'den 1200 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutunma 1200 ppm ve 2400ppm Cu^{+2} , de ise % 85'e düşmüştür.

6 numaralı toprakta 25 ppm'den 1200 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutnma 1200 ppm Cu^{+2} , de, %80'e ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 65'e düşmüştür.

7 numaralı toprakta 25 ppm'den 600 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutnma 600 ppm Cu^{+2} , de, %95'e, 1200 ppm Cu^{+2} , de %78'e ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 61'e düşmüştür.

8 numaralı toprakta 25 ppm'den 400 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutnma 400 ppm Cu^{+2} , de, %95'e, 600 ppm Cu^{+2} , de %86'ya, 1200 ppm Cu^{+2} , de %64'e ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 36'ya düşmüştür.

9 numaralı toprakta 25 ppm'den 400 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutnma 400 ppm Cu^{+2} , de, %95'e, 600 ppm Cu^{+2} , de %91'e, 1200 ppm Cu^{+2} , de %68'e ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 65'e düşmüştür.

10 numaralı toprakta 25 ppm'den 600 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutnma 600 ppm Cu^{+2} , de, %89'a, % 1200 ppm Cu^{+2} , de %73'e ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 53'e düşmüştür.

11 numaralı toprakta 25 ppm'den 600 ppm Cu^{+2} , ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutnma 600 ppm Cu^{+2} , de, %90'a, % 1200 ppm Cu^{+2} , de %74'e ve 2400 ppm Cu^{+2} , de ise % 56'ya düşmüştür.

12 numaralı toprakta 25 ppm'den 400 ppm Cu^{+2} 'ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutunma 400 ppm Cu^{+2} 'de, %95'e, 600 ppm Cu^{+2} 'de %90'a, 1200 ppm Cu^{+2} 'de %74'e ve 2400 ppm Cu^{+2} 'de ise % 55'e düşmüştür.

13 numaralı toprakta 25 ppm'den 600 ppm Cu^{+2} 'ye kadar %100'e yakın bir tutunma meydana gelmiştir. Bu tutunma 600 ppm Cu^{+2} 'de, %90'a, % 1200 ppm Cu^{+2} 'de %75'e ve 2400 ppm Cu^{+2} 'de ise % 59'a düşmüştür.

Çizelge 4.2. ve Şekil 4.1., 4.2., 4.3., 4.4., 4.5., 4.6., 4.7., 4.8., 4.9., 4.10., 4.11., 4.12. ve 4.13.' den anlaşıldığı gibi bakır konsantrasyonu 600, 1200 ve 2400 ppm'e çıkartıldığında toprakların bakır adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farklılıklar daha belirgin olarak görülmektedir.

Çizelge 4.2. 5 Günlük Temas Süresi Sonunda Çözeltilerde Kalan Cu^{+2} Topraklar Tarafından Adsorbe Edilen Cu^{+2} ve Adsorpsiyon Oranları (%)

Toprak No	İlave Cu^{+2} (ppm)	Çözeltilerde Kalan Cu^{+2} (ppm)	Adsorbe Edilen Cu^{+2} (ppm)	Adsorbe Edilen Cu^{+2} (%)
1	25	0.10	24.89	99.58
	50	0.13	49.86	99.72
	100	0.95	99.04	99.04
	200	1.91	198.08	99.04
	400	4.34	395.65	98.91
	600	7.12	592.87	98.81
	1200	175.08	1024.92	85.41
2	25	0.20	24.79	99.17
	50	0.32	49.68	99.36
	100	0.99	99.00	99.00
	200	2.12	197.87	98.93
	400	36.13	363.86	90.90
	600	106.55	493.45	82.24
	1200	464.90	735.10	61.25
	2400	1232.50	1167.50	48.64
3	25	0.34	24.65	98.61
	50	0.66	49.33	98.67
	100	1.38	98.61	98.61
	200	1.44	198.55	99.27
	400	11.64	388.35	97.08
	600	65.75	534.25	89.04
	1200	428.40	771.60	64.30
	2400	1384.25	1015.75	42.32
4	25	0.16	24.83	99.34
	50	0.86	49.13	98.26
	100	0.23	99.76	99.76
	200	2.21	197.78	98.89
	400	5.87	394.12	98.53
	600	15.91	584.09	97.34
	1200	284.30	915.70	76.30
	2400	1210.50	1189.50	49.56

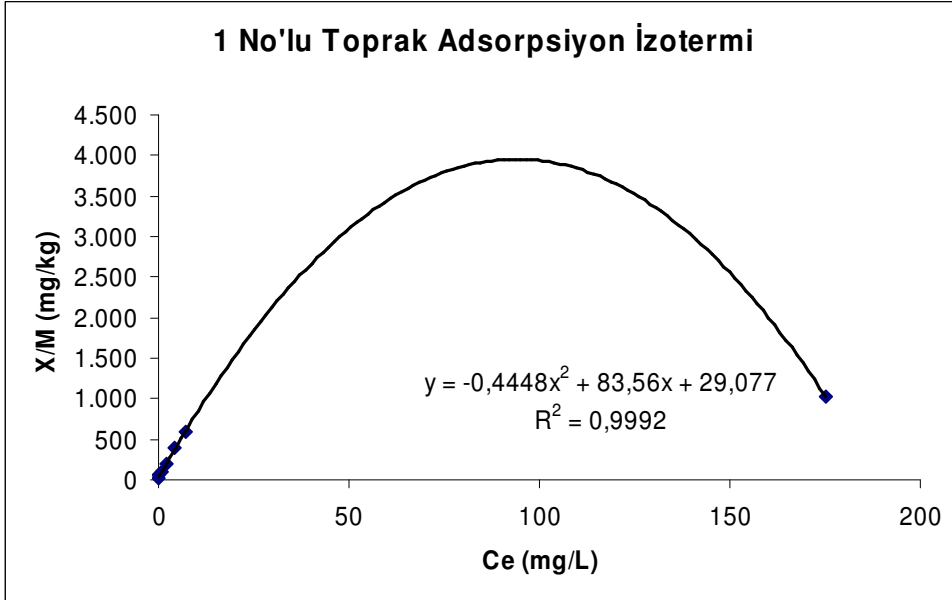
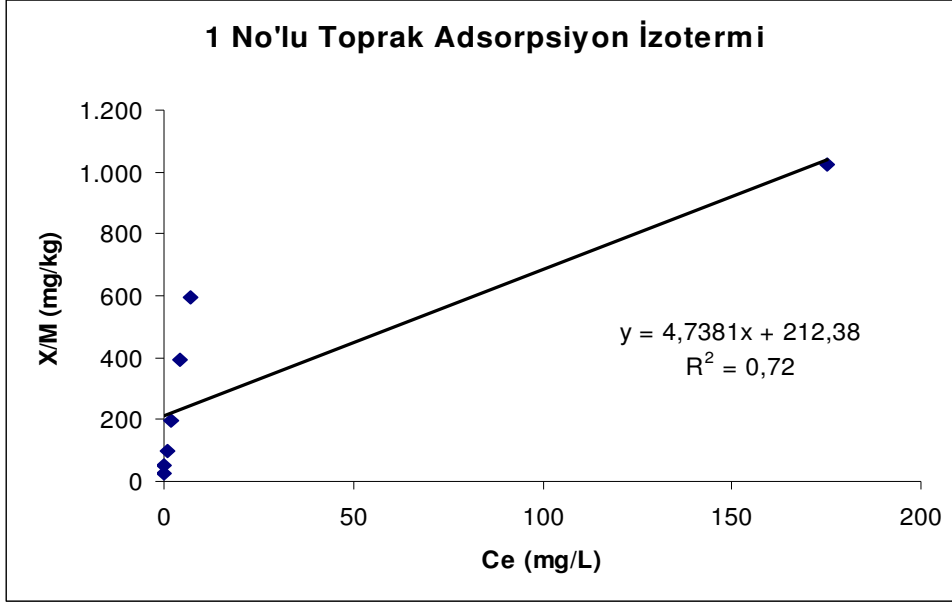
Çizelge 4.2. (Devamı)

5	25	0.13	24.86	99.44
	50	0.87	49.12	98.24
	100	0.28	99.71	99.71
	200	1.64	198.35	99.17
	400	2.11	397.88	99.47
	600	3.20	596.79	99.46
	1200	178.22	1021.80	85.15
	2400	365.27	2034.73	84.78
6	25	0.41	24.58	98.35
	50	1.52	48.47	96.94
	100	0.69	99.30	99.30
	200	2.32	197.68	98.84
	400	5.30	394.69	98.67
	600	16.63	583.37	97.22
	1200	230.80	969.20	80.76
	2400	820.75	1579.25	65.80
7	25	0.17	24.82	99.29
	50	0.13	49.86	99.73
	100	0.42	99.57	99.57
	200	1.25	198.74	99.37
	400	2.77	397.22	99.30
	600	25.35	574.65	95.77
	1200	265.50	934.50	77.87
	2400	925.25	1474.75	61.44
8	25	0.71	24.28	97.14
	50	0.80	49.19	98.38
	100	0.85	99.14	99.14
	200	2.79	197.2	98.60
	400	16.79	383.21	95.80
	600	82.52	517.48	86.24
	1200	434.10	765.90	63.82
	2400	1536.25	863.75	35.98
9	25	0.05	24.94	99.78
	50	0.72	49.27	98.55
	100	1.29	98.70	98.70
	200	2.15	197.85	98.92
	400	18.88	381.12	95.28
	600	52.48	547.52	91.25
	1200	384.00	816.00	68.00
	2400	853.75	1546.25	64.42

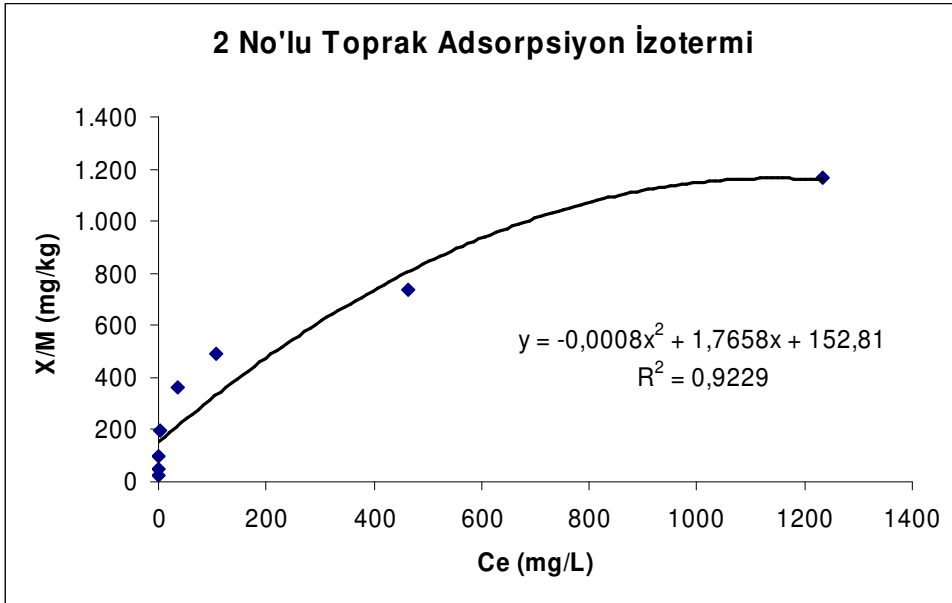
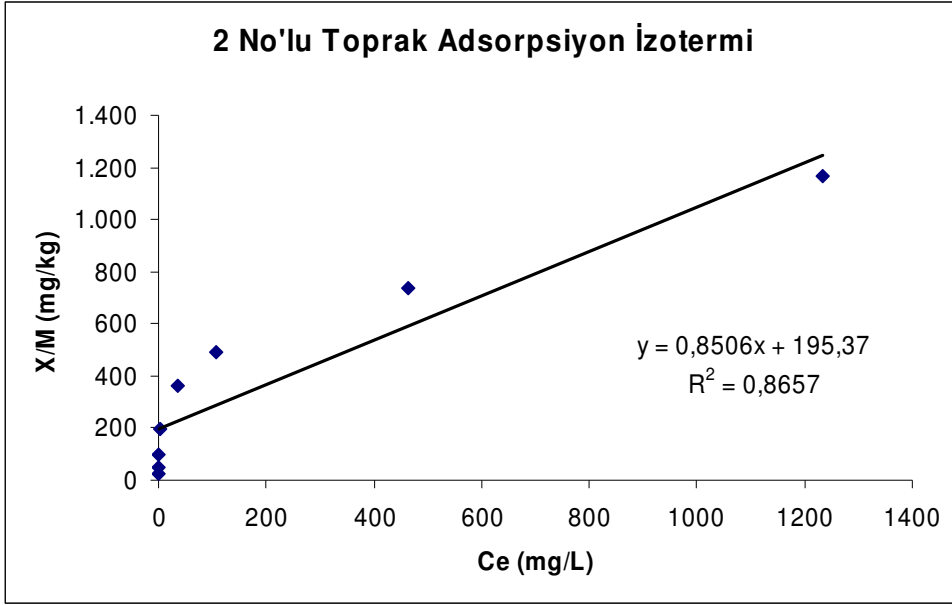
Çizelge 4.2. (Devamı)

10	25	0.37	24.62	98.48
	50	0.22	49.77	99.55
	100	0.19	99.80	99.80
	200	1.09	198.90	99.45
	400	14.98	385.02	96.25
	600	66.47	533.53	88.92
	1200	328.80	871.20	72.60
	2400	1129.00	1271.00	52.95
11	25	0.32	24.67	98.70
	50	0.21	49.78	99.57
	100	0.17	99.82	99.82
	200	0.51	199.48	99.74
	400	14.24	385.76	96.44
	600	58.51	541.49	90.24
	1200	311.50	888.50	74.04
	2400	1045.00	1355.00	56.45
12	25	0.33	24.66	98.66
	50	0.28	49.71	99.42
	100	0.17	99.82	99.82
	200	0.78	199.21	99.60
	400	16.14	383.16	95.96
	600	65.49	534.51	89.08
	1200	314.10	885.90	73.82
	2400	1079.00	1321.00	55.04
13	25	0.29	24.70	98.81
	50	0.34	49.65	99.31
	100	0.23	99.76	99.76
	200	0.90	199.09	99.54
	400	13.21	386.79	96.69
	600	62.92	537.08	89.51
	1200	298.80	901.20	75.10
	2400	985.00	1415.00	58.95

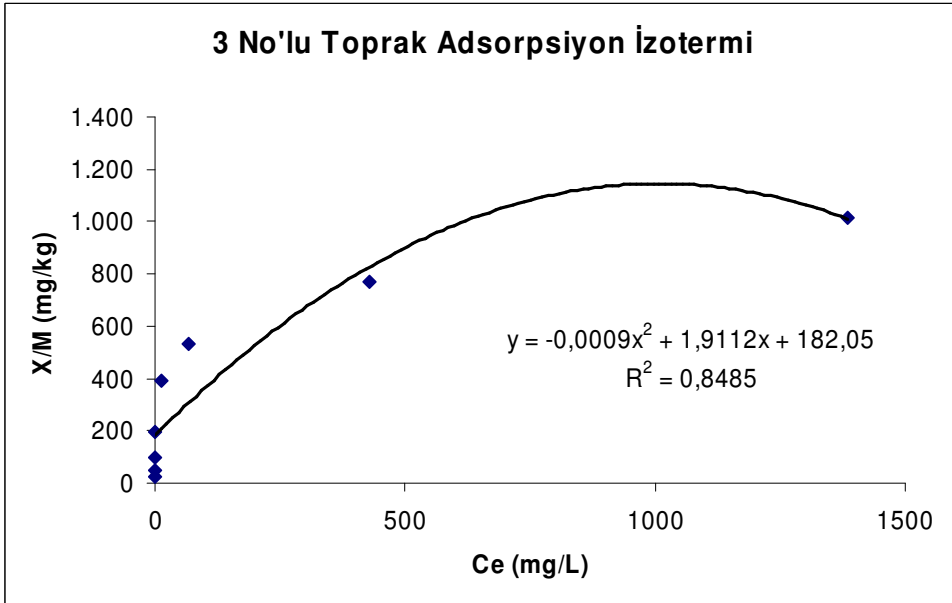
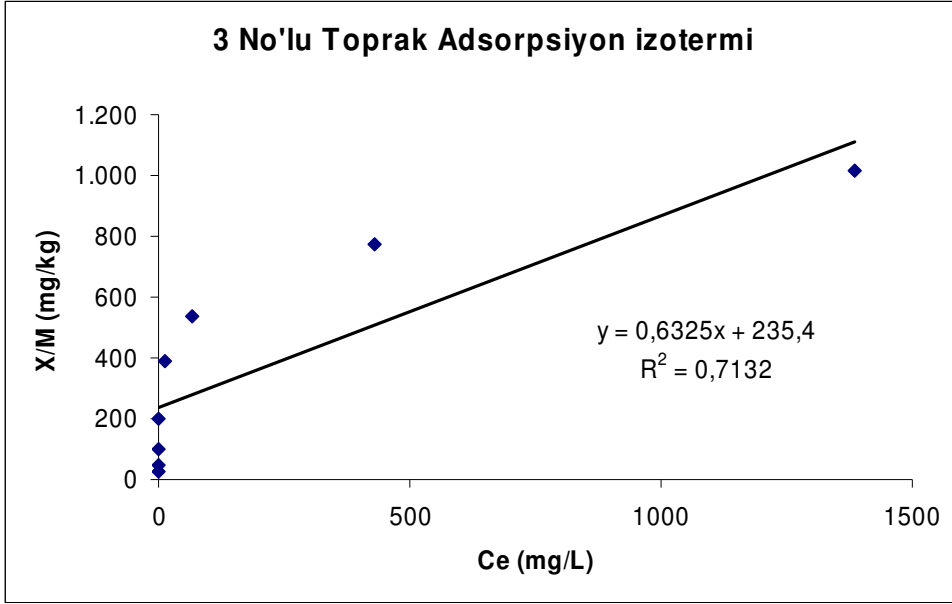
25 ppm' den 2400 ppm Cu^{+2} , e kadar verilen başlangıç konsantrasyonlarında toprakların bakır adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi aşağıda verilen grafiklerdeki gibidir.



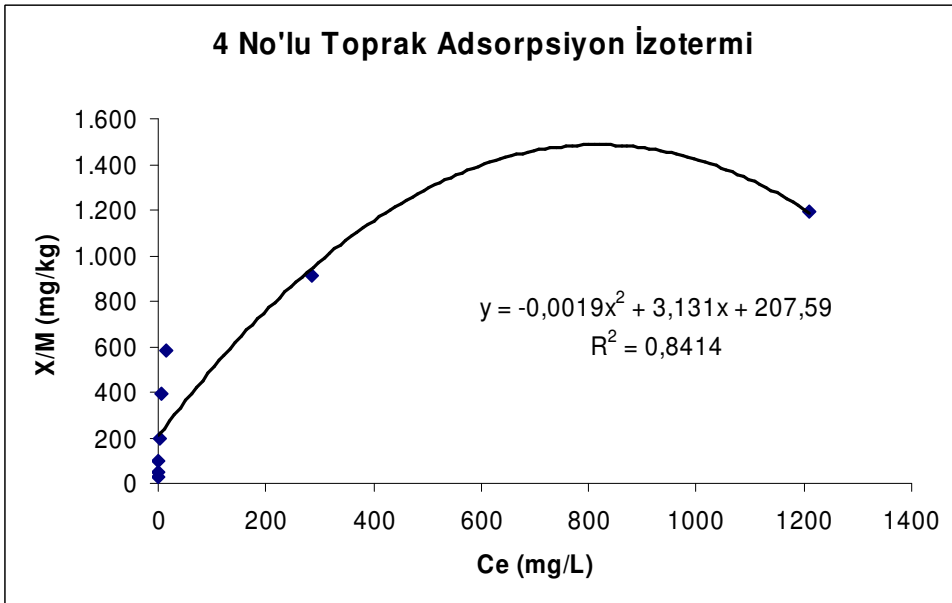
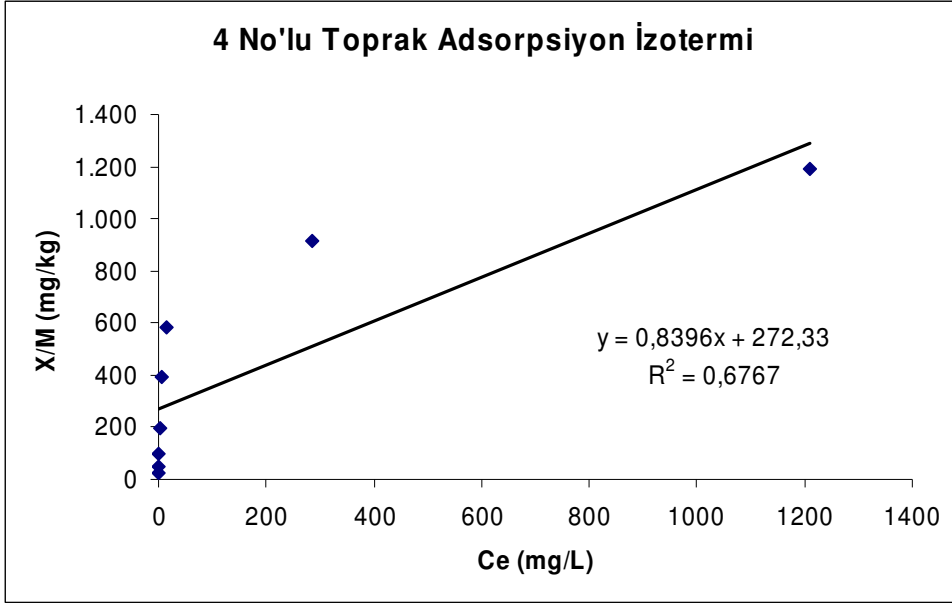
Şekil 4.1. 1 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



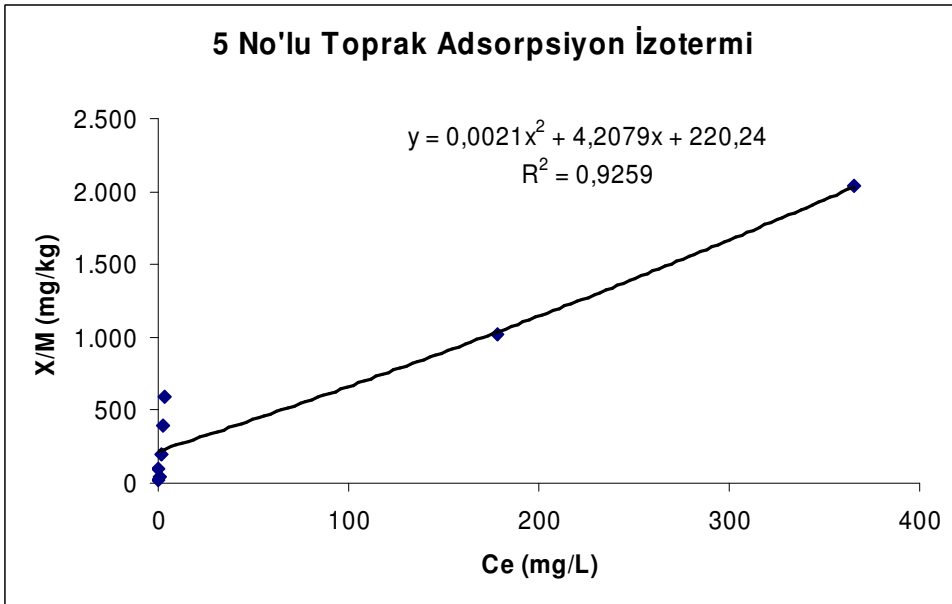
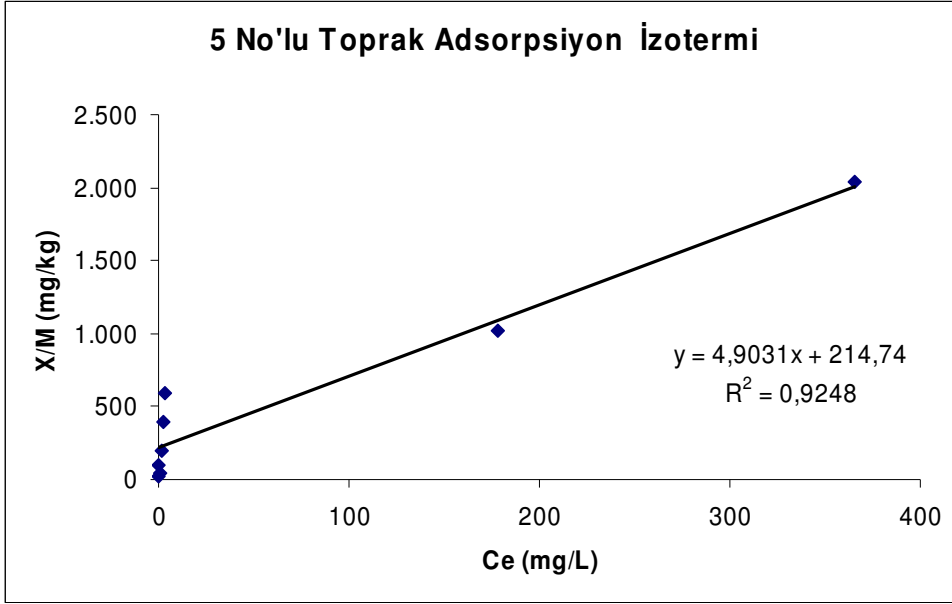
Şekil 4.2. 2 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



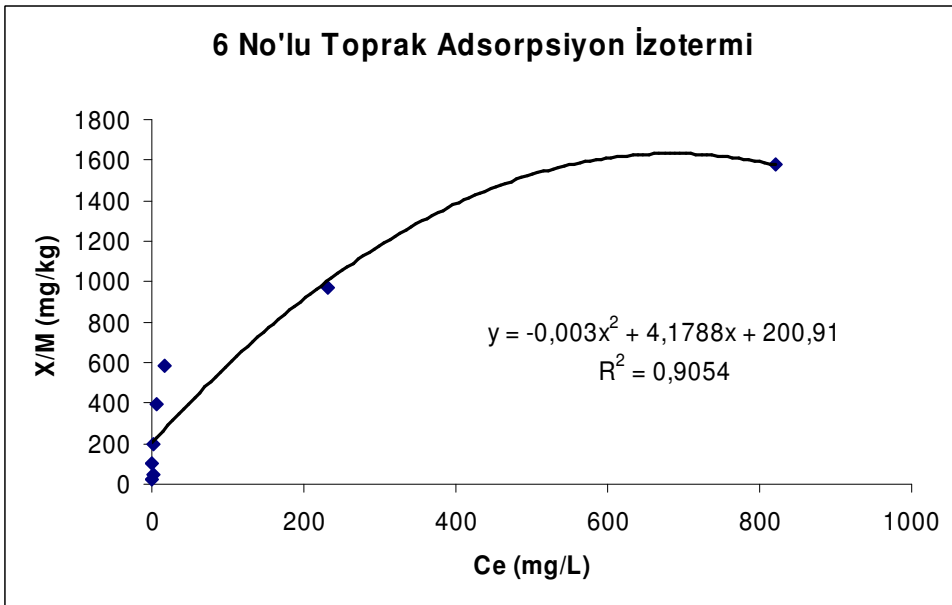
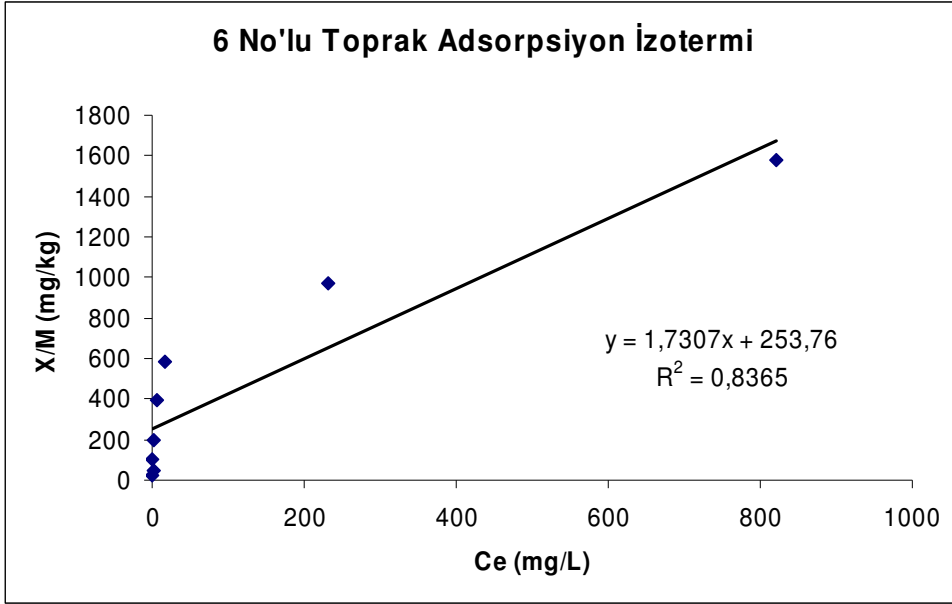
Şekil 4.3. 3 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



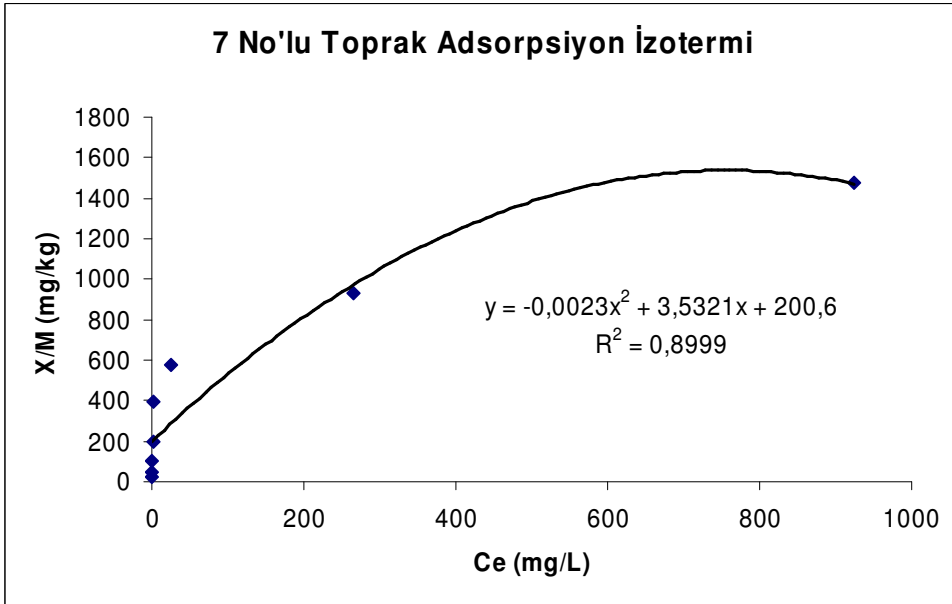
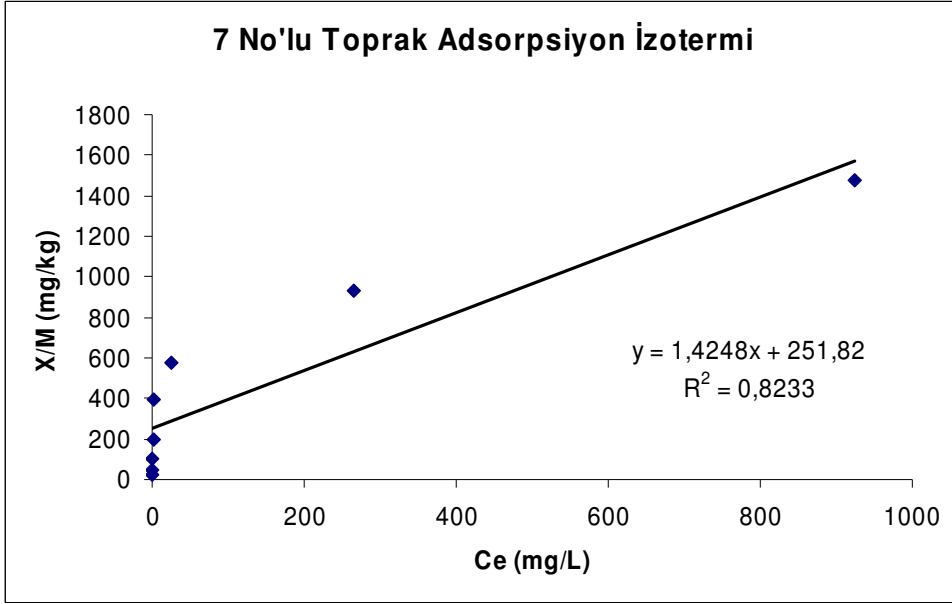
Şekil 4.4. 4 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



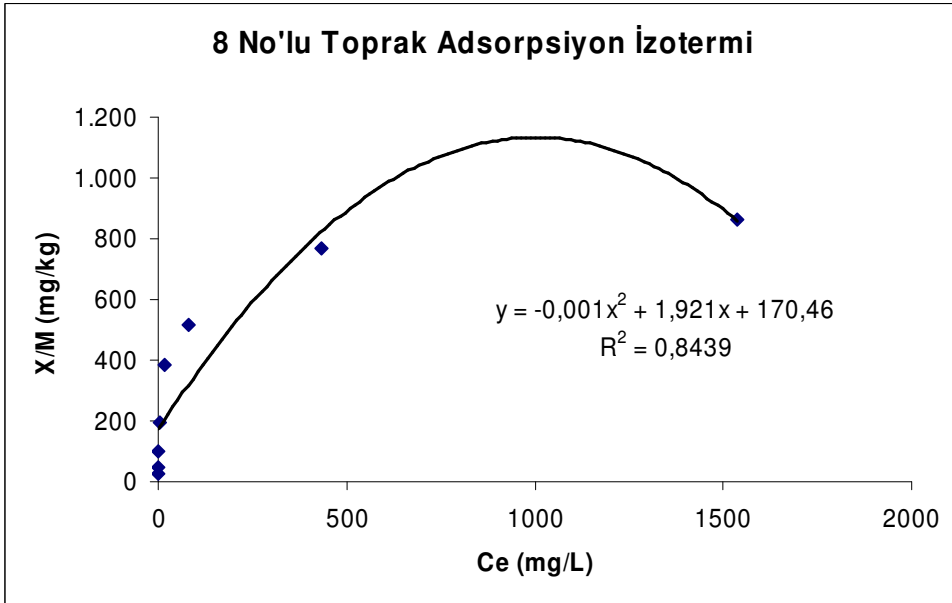
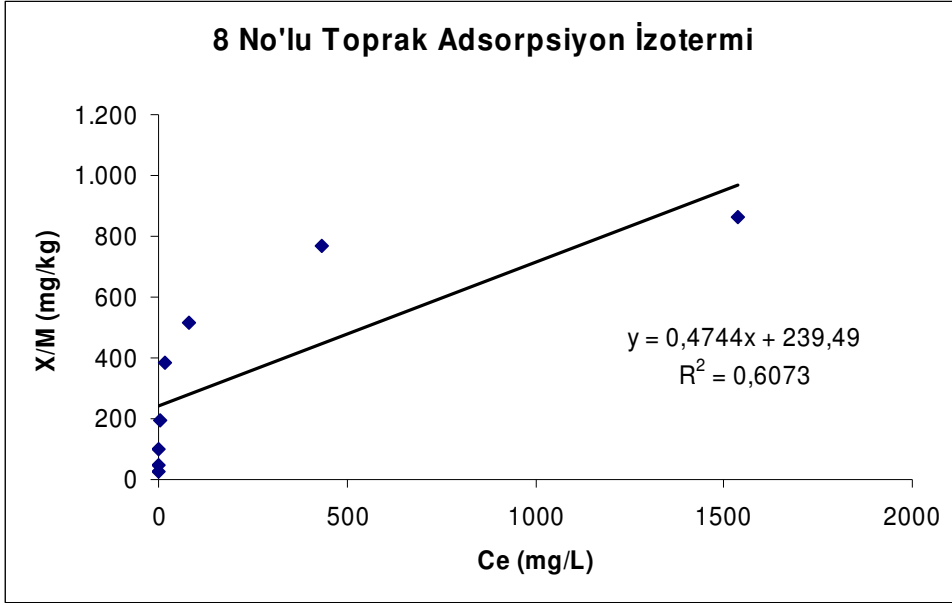
Şekil 4.5. 5 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



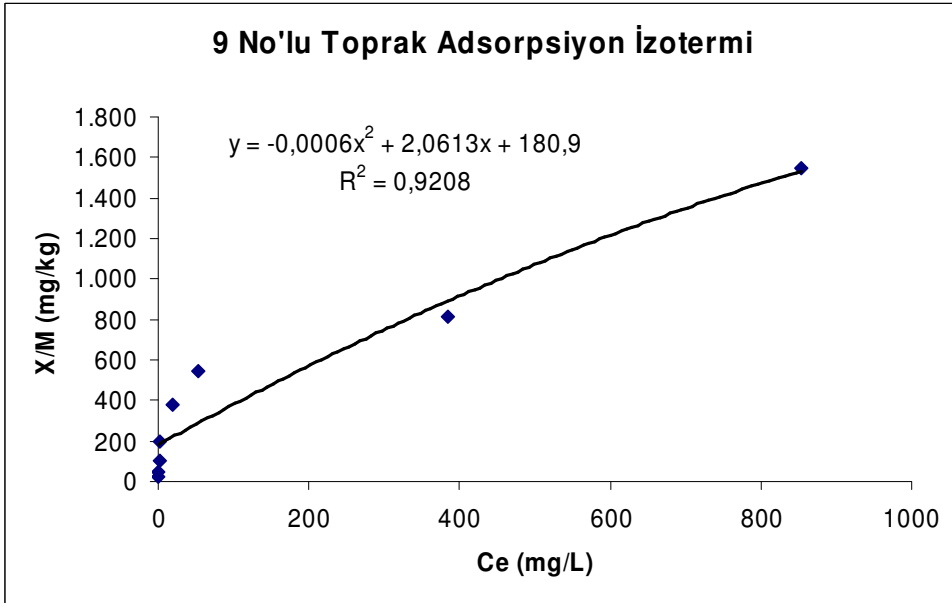
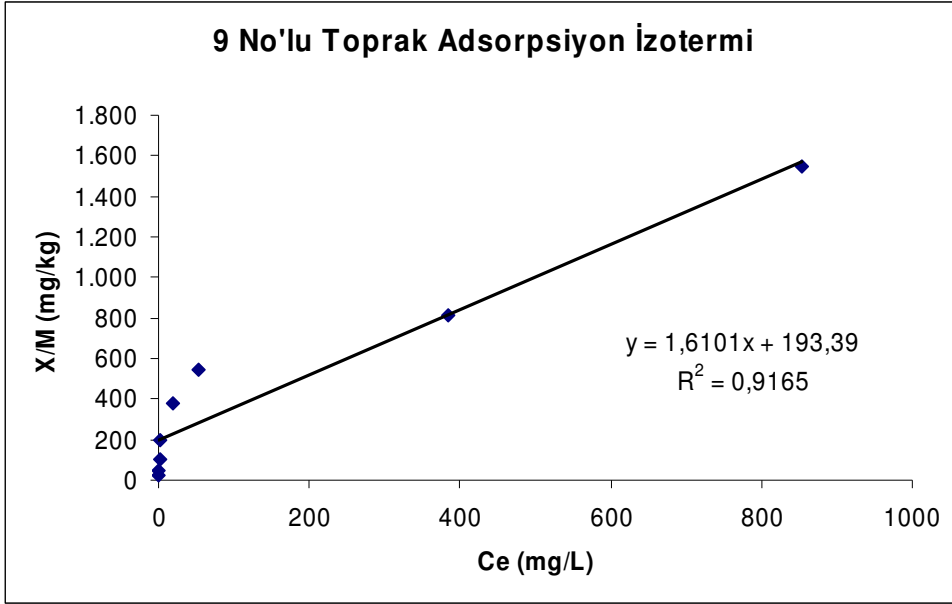
Şekil 4.6. 6 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



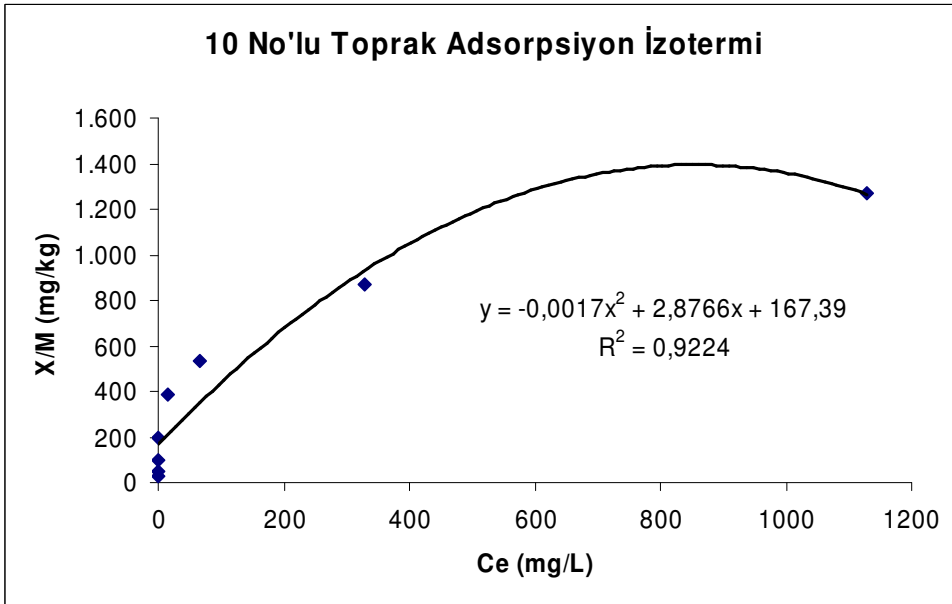
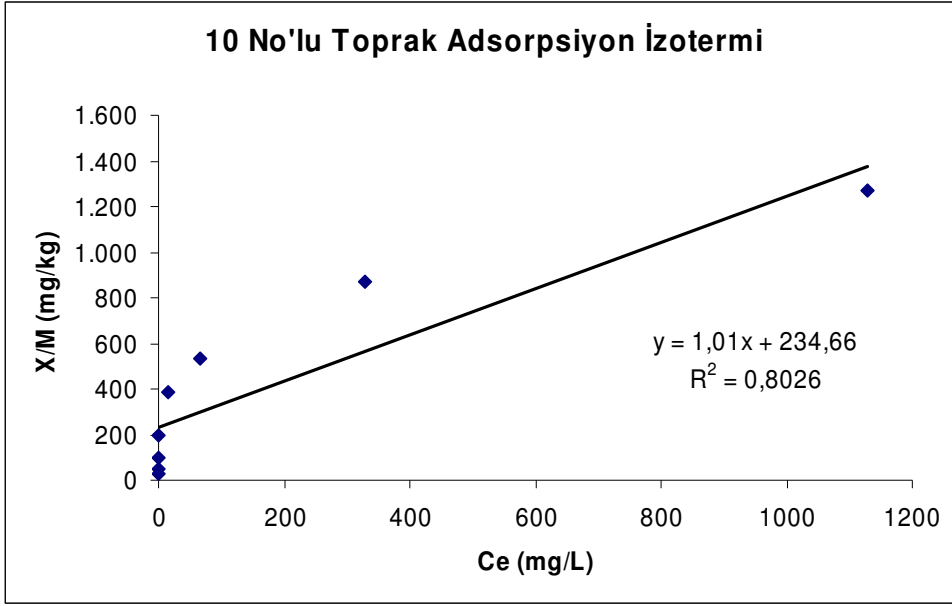
Şekil 4.7. 7 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



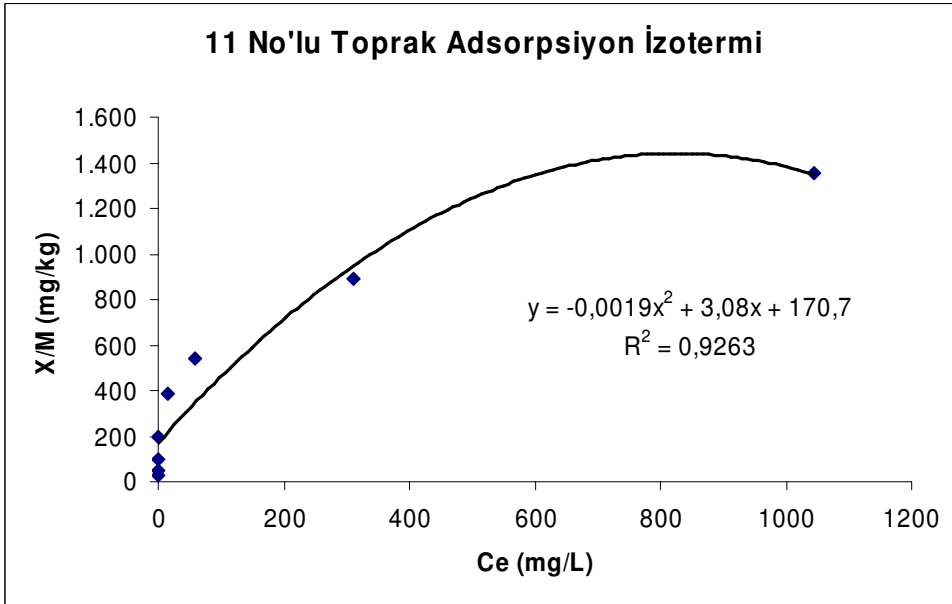
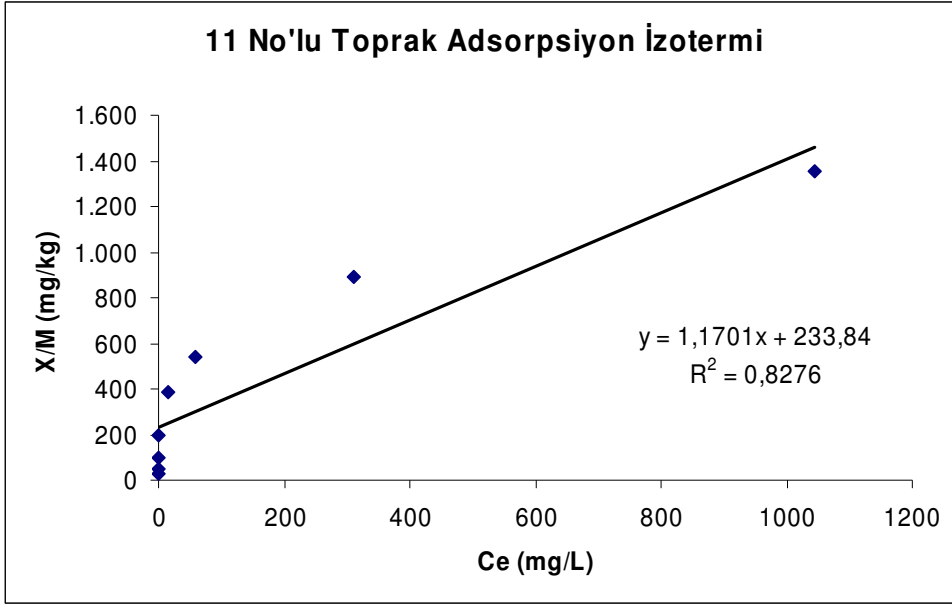
Şekil 4.8. 8 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



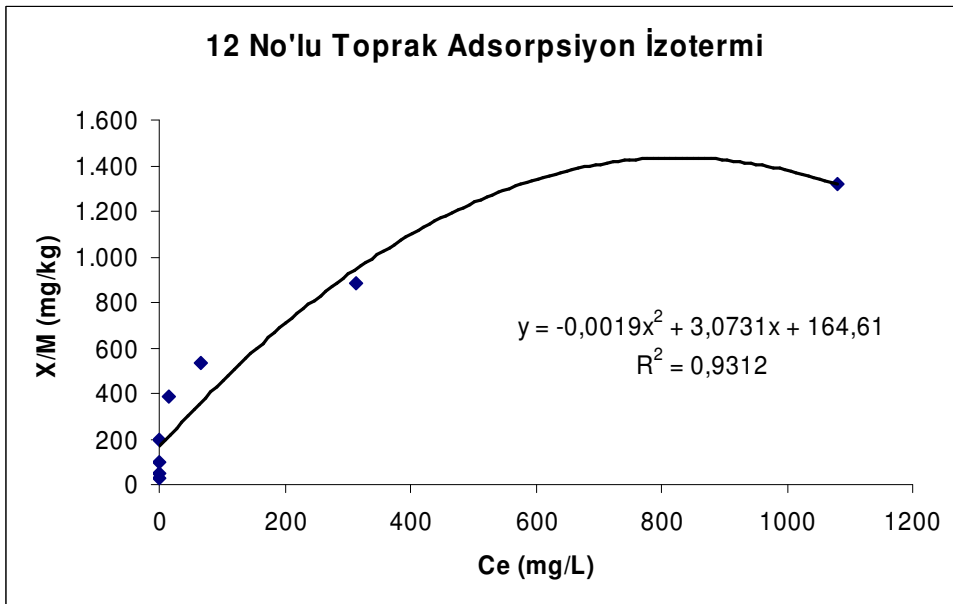
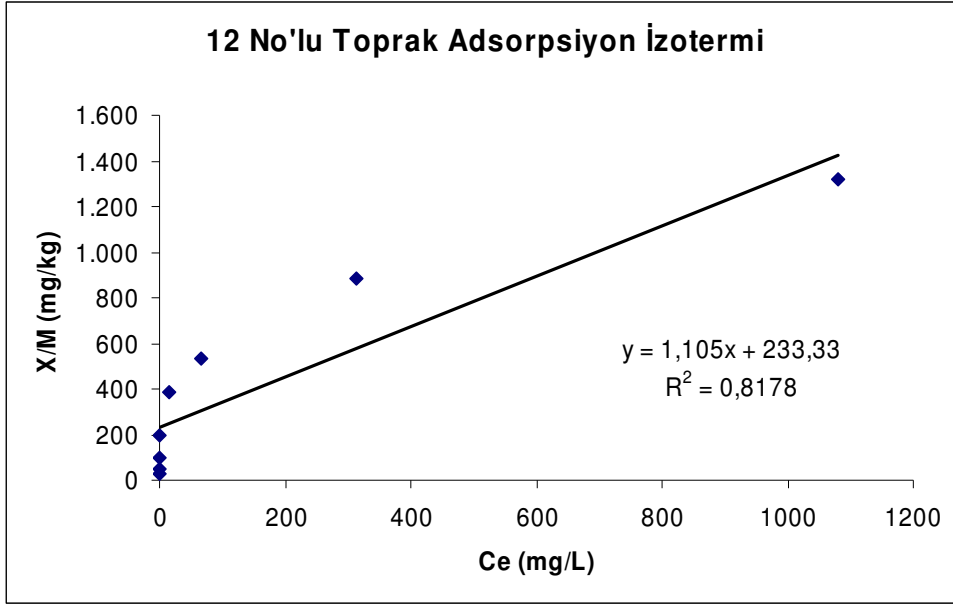
Şekil 4.9. 9 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



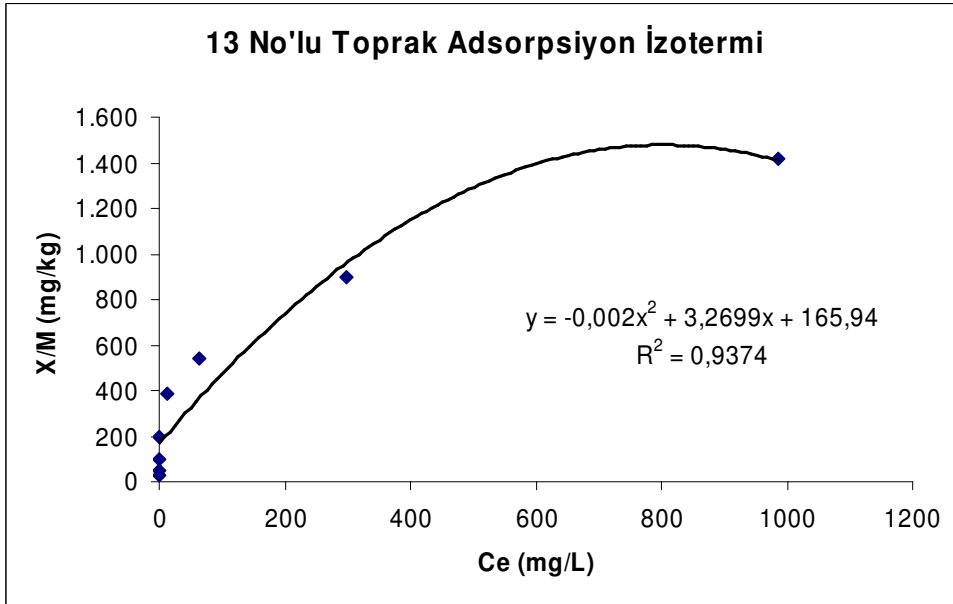
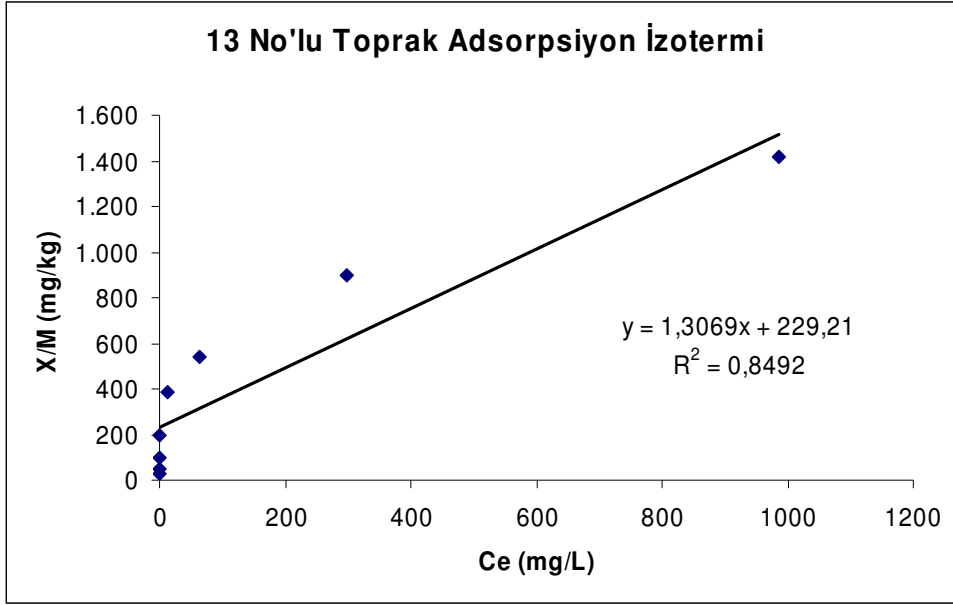
Şekil 4.10. 10 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



Şekil 4.11. 11 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri

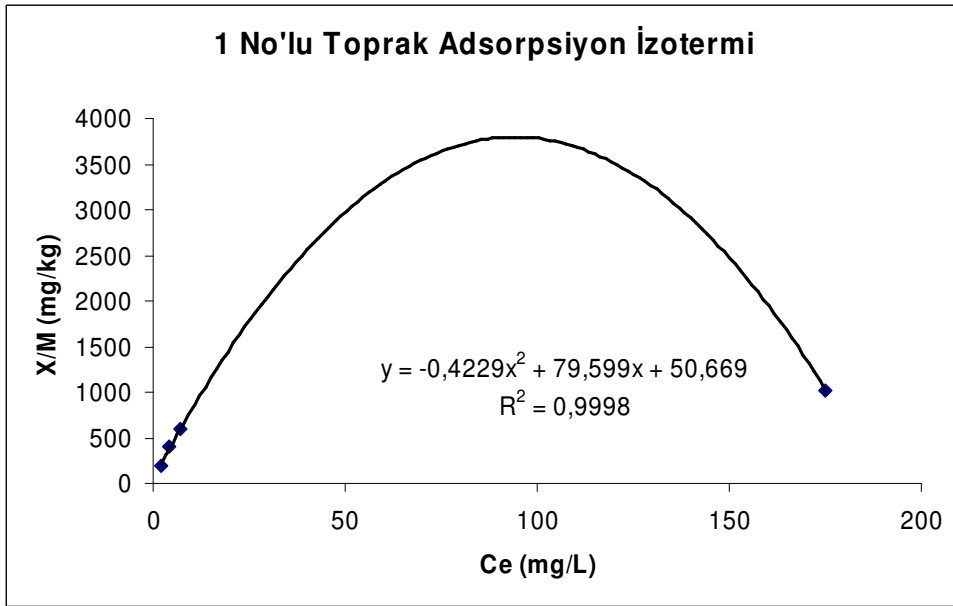
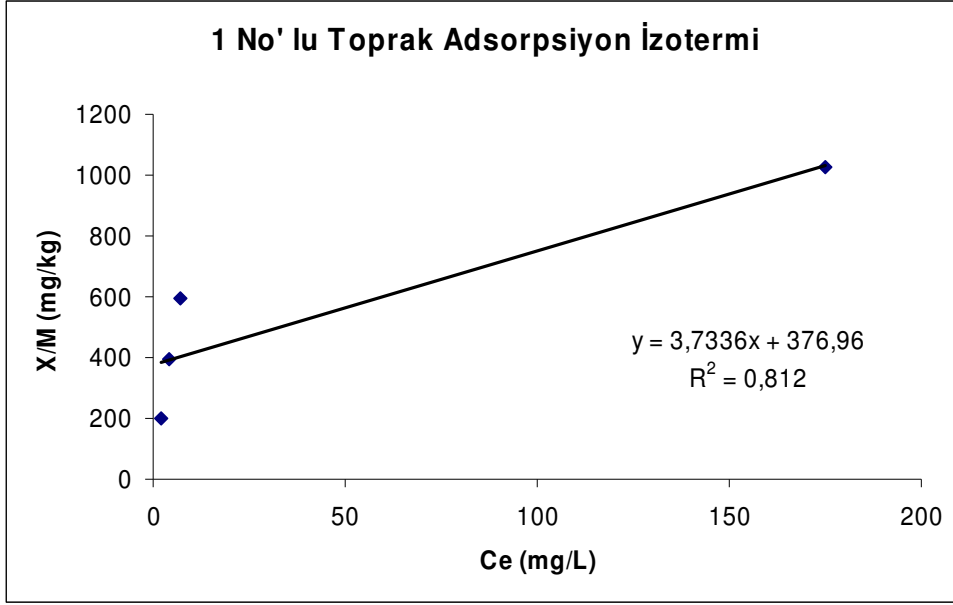


Şekil 4.12. 12 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri

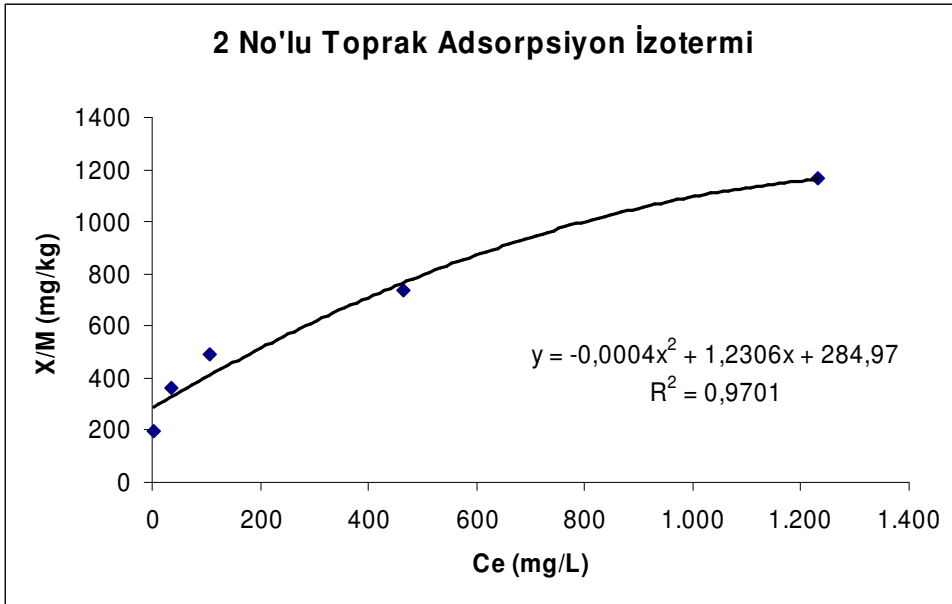
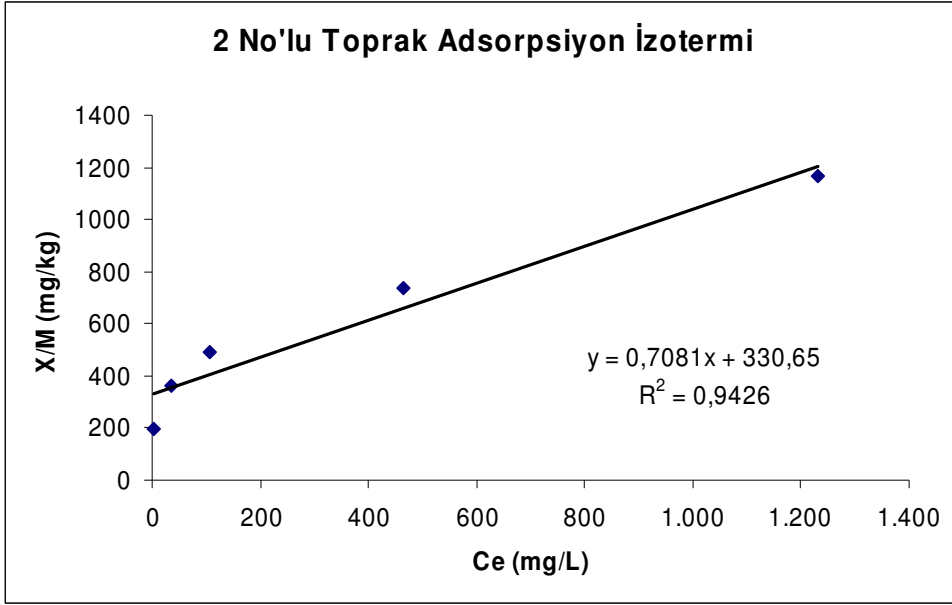


Şekil 4.13. 13 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri

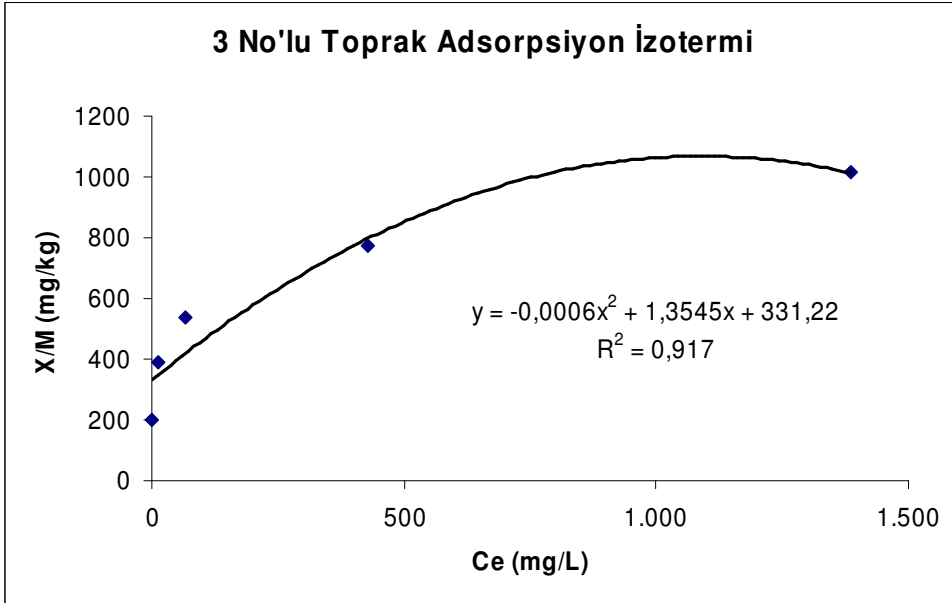
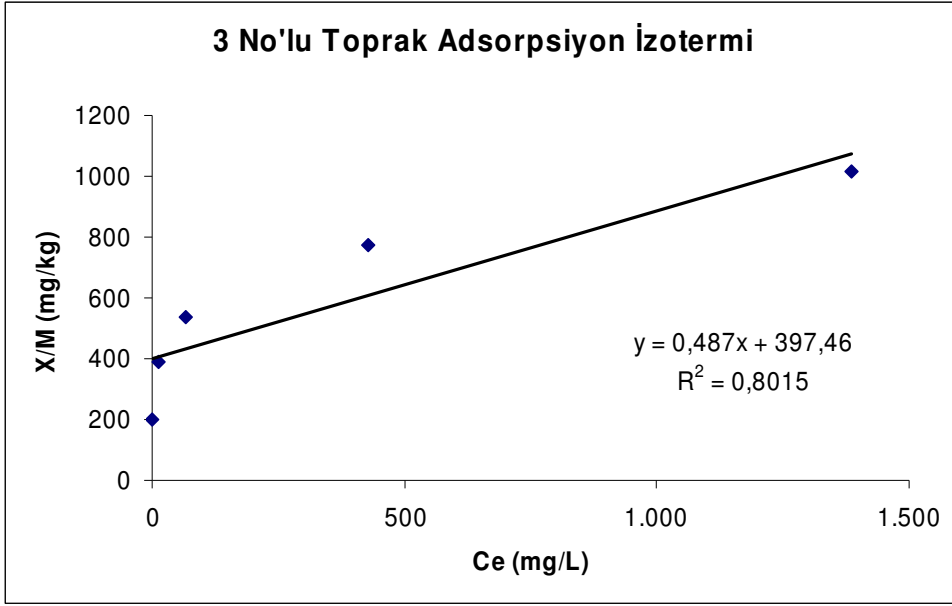
200 ppm' den 2400 ppm Cu^{+2} , e kadar verilen başlangıç konsantrasyonlarında toprakların bakır adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi aşağıda verilen grafiklerdeki gibidir.



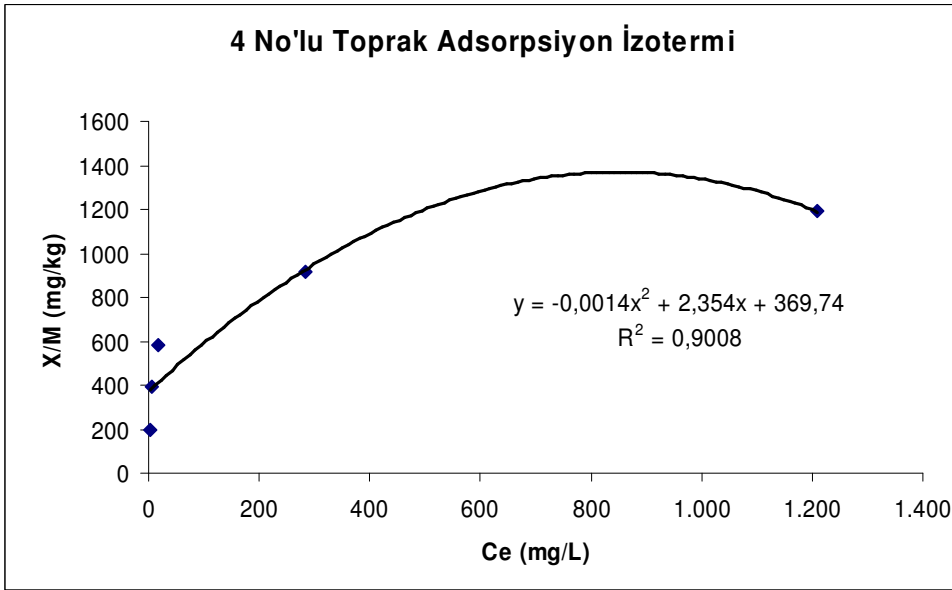
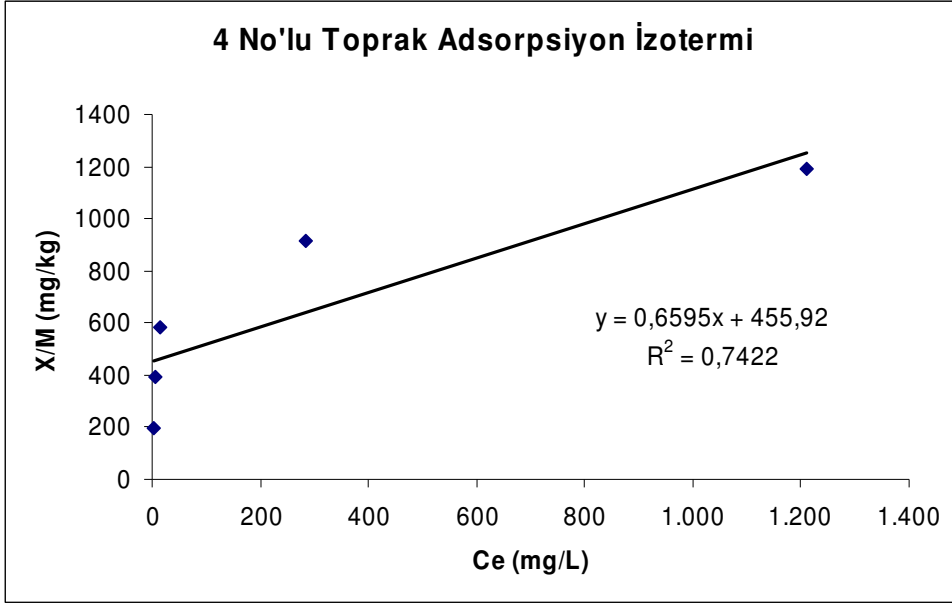
Şekil 4.14. 1 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



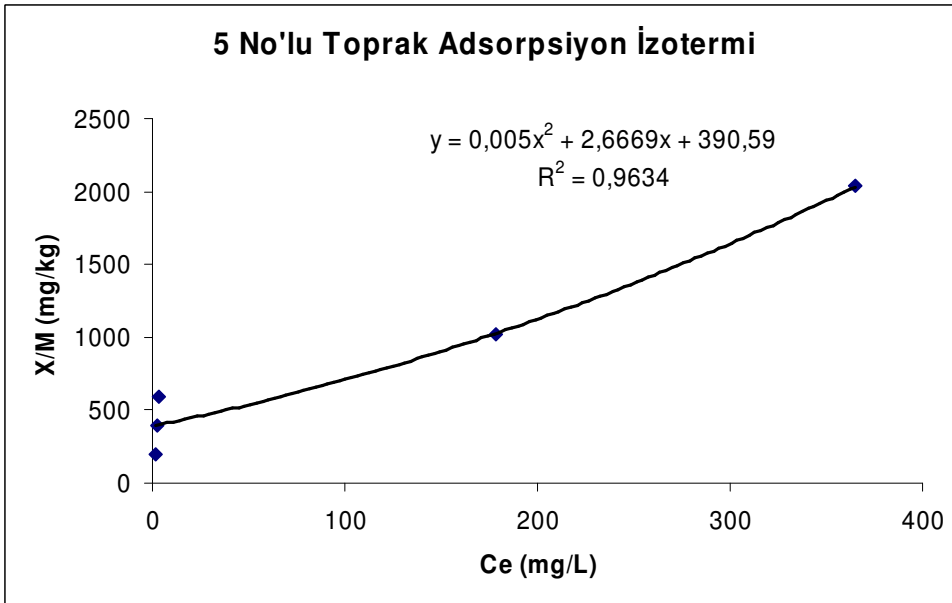
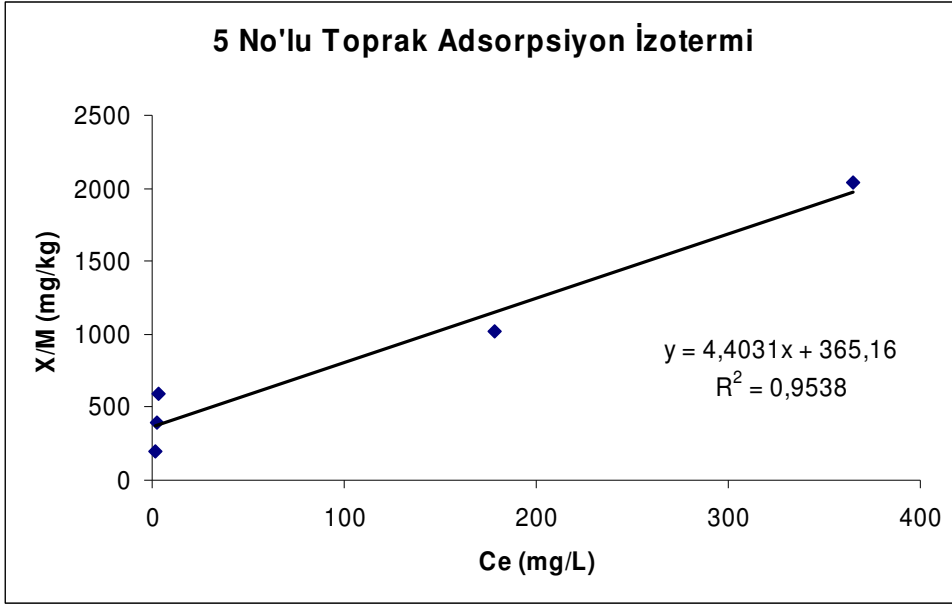
Şekil 4.15. 2 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



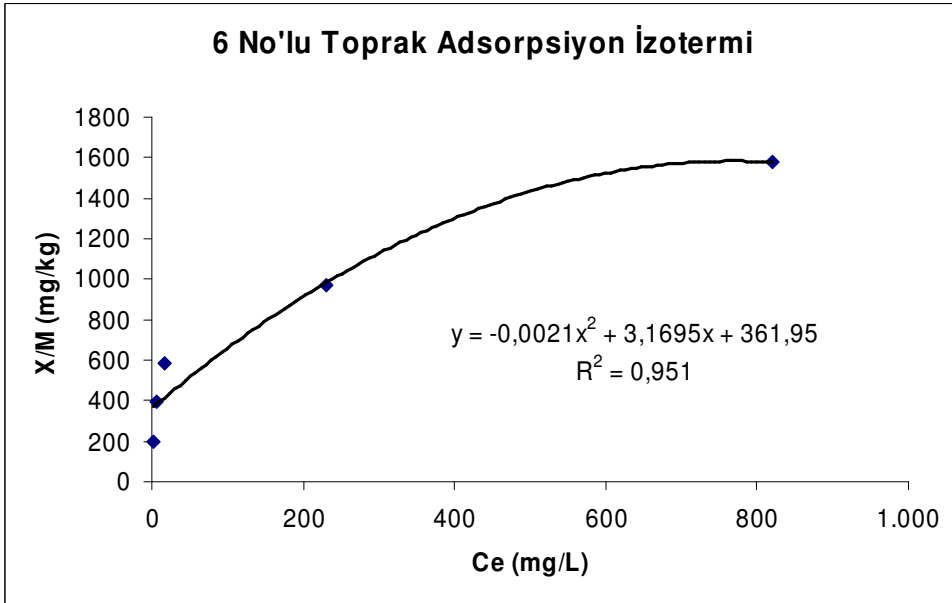
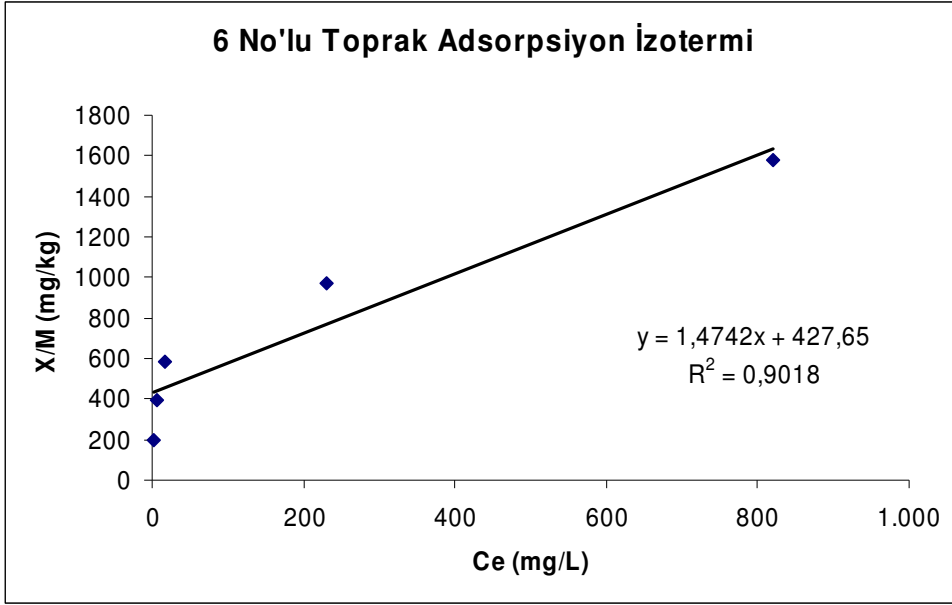
Şekil 4.16. 3 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



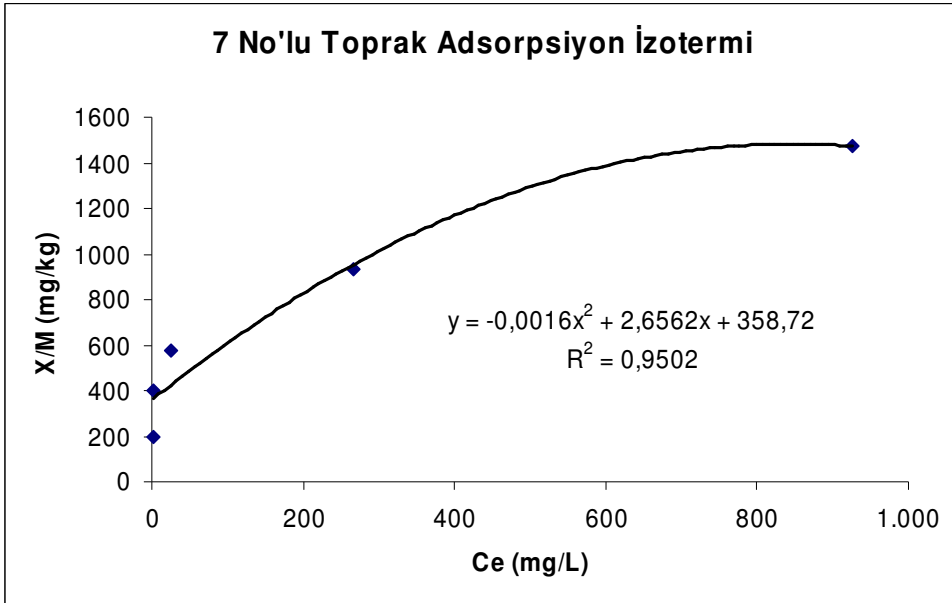
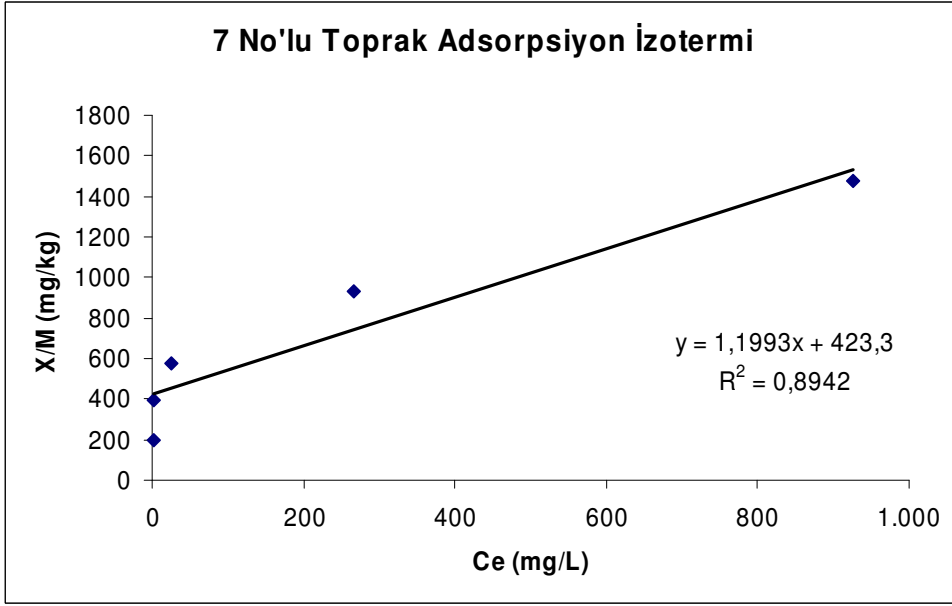
Şekil 4.17. 4 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



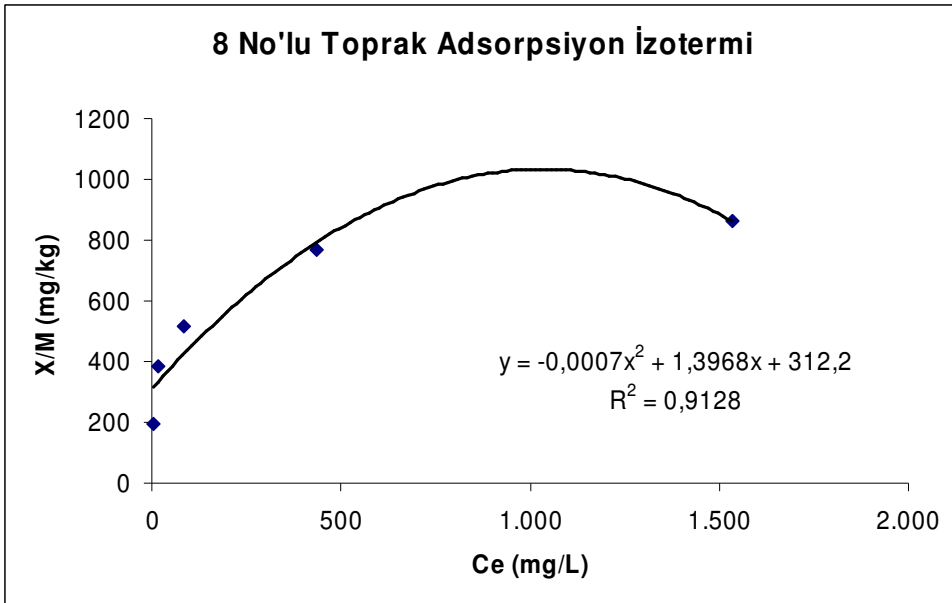
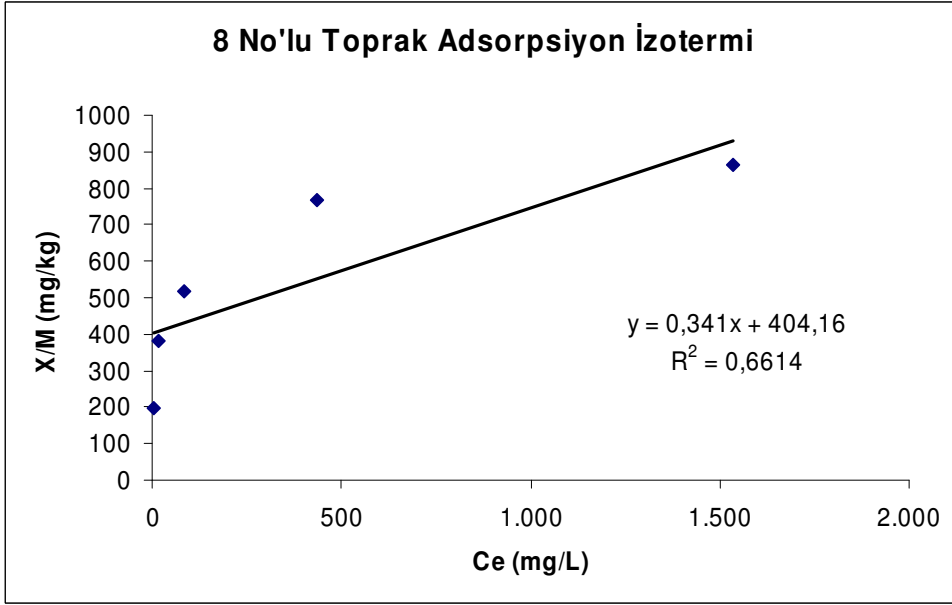
Şekil 4.18. 5 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



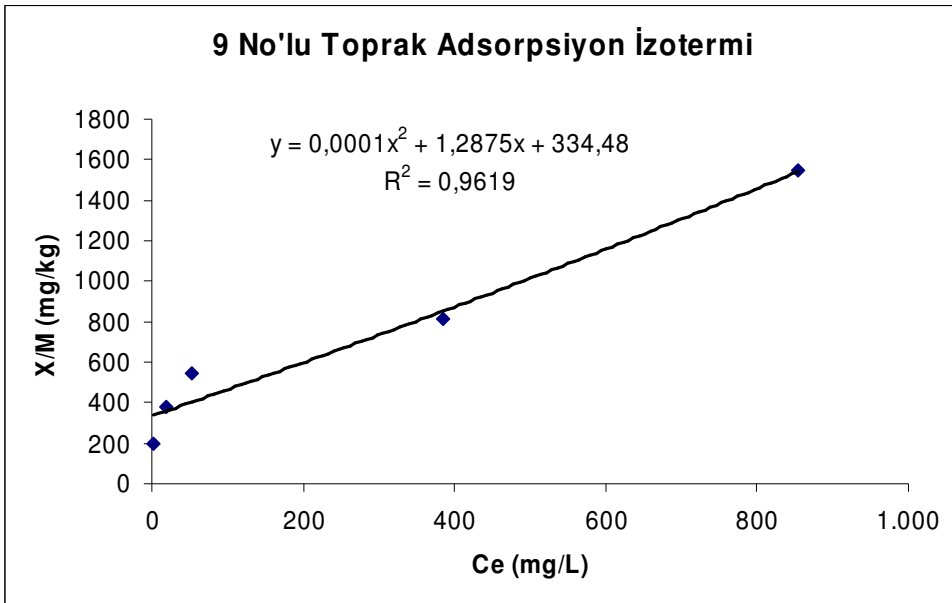
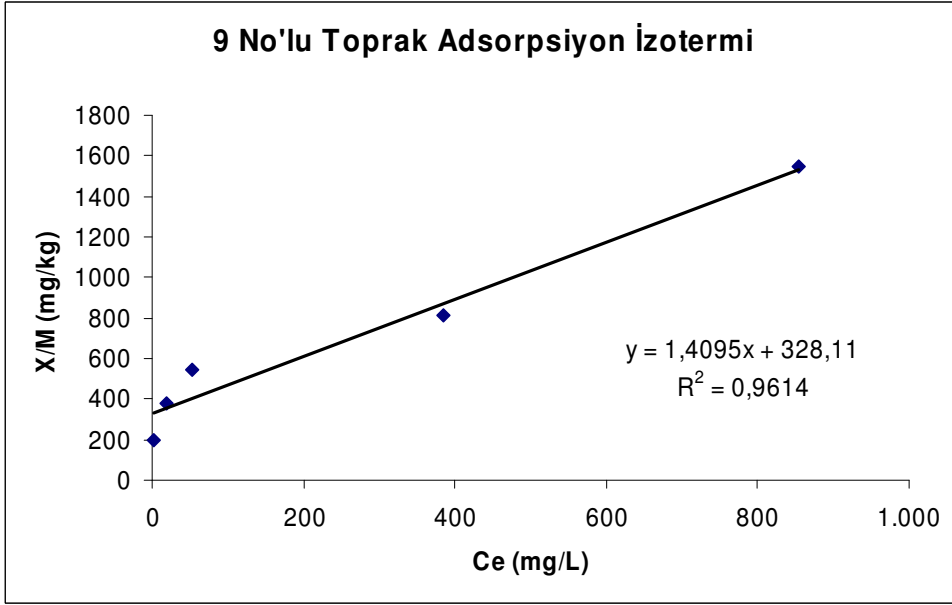
Şekil 4.19. 6 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



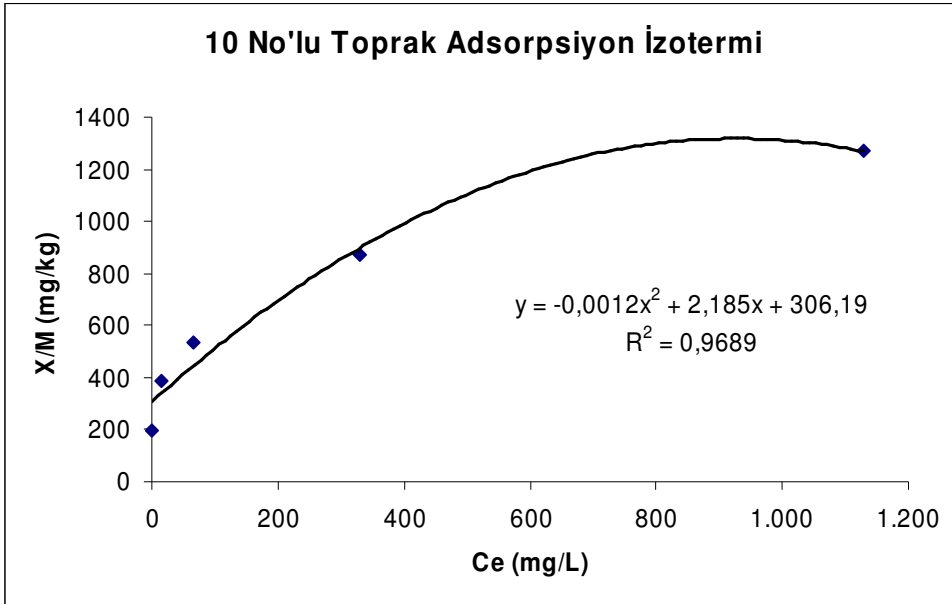
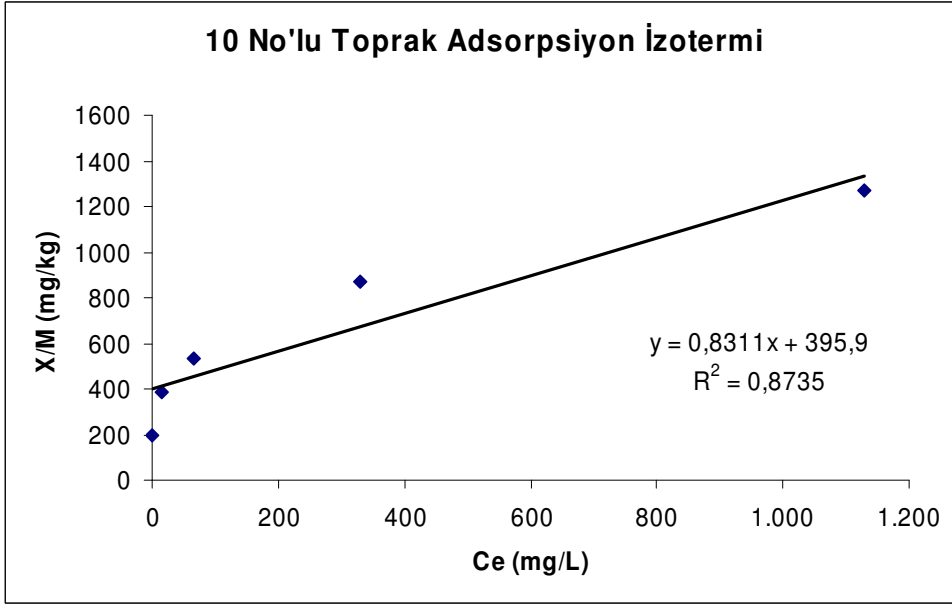
Şekil 4.20. 7 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



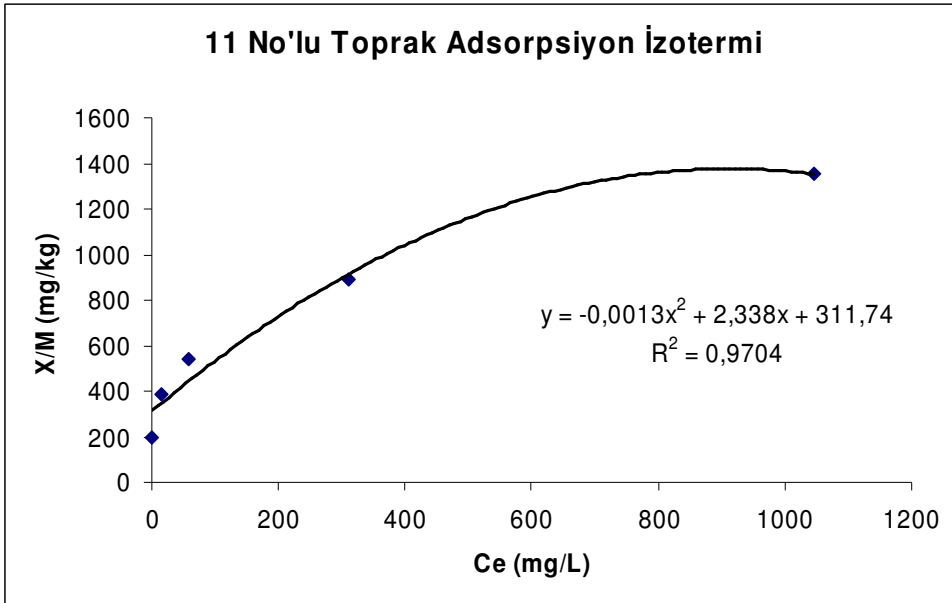
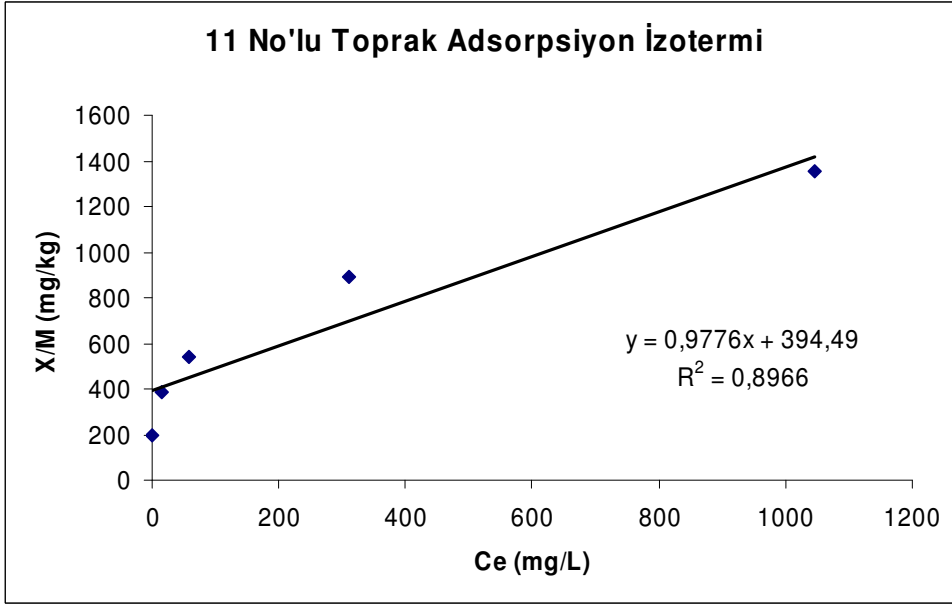
Şekil 4.21. 8 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



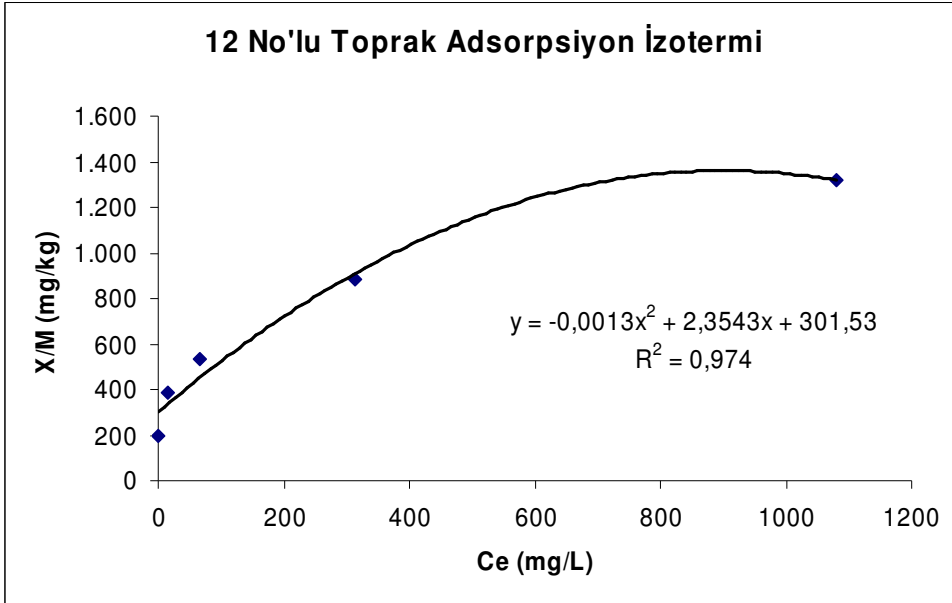
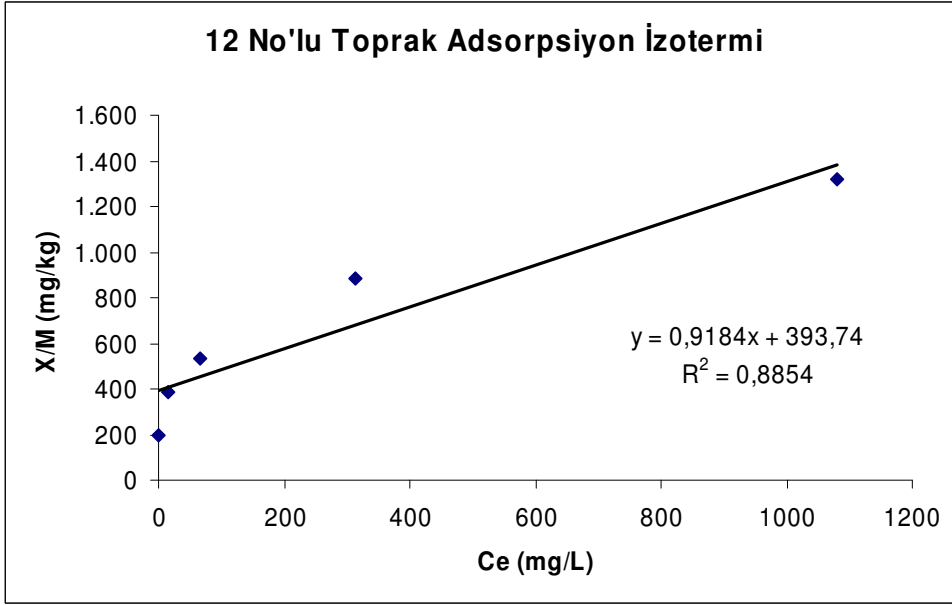
Şekil 4.22. 9 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



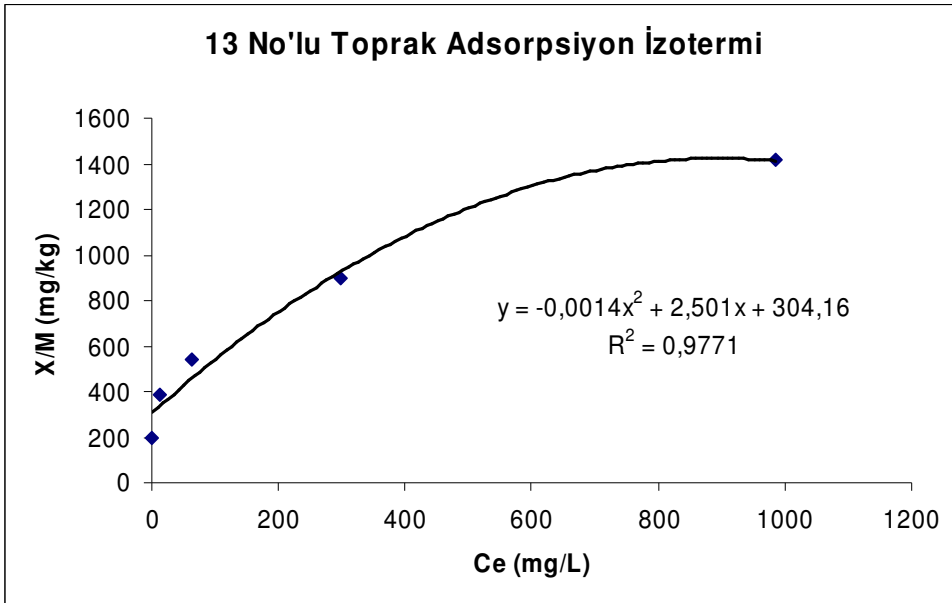
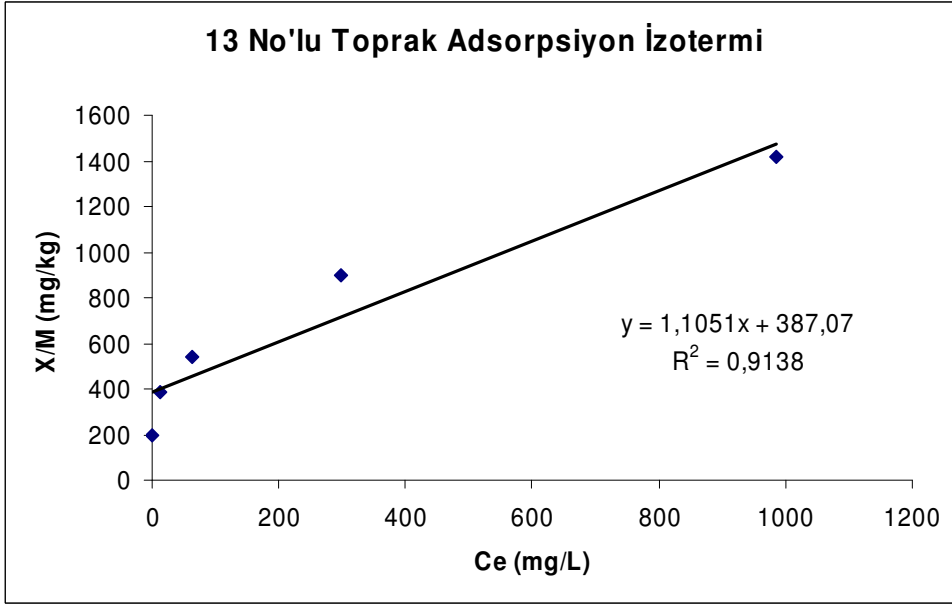
Şekil 4.23. 10 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



Şekil 4.24. 11 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



Şekil 4.25. 12 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri



Şekil 4.26. 13 Numaralı Toprağın Lineer ve Parabolik Bakır Adsorpsiyon İzoterm Grafikleri

Şekil 4.14., 4.15., 4.16., 4.17., 4.18., 4.19., 4.20., 4.21., 4.22., 4.23., 4.24., 4.25. ve 4.26.' da toprakların bakır adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi ve R^2 değerleri verilmiştir. Adsorpsiyon izotermi ve determinasyon katsayısı (R^2) değerlerinden görüldüğü gibi topraklara verilen bakır konsantrasyonu arttıkça tutulan bakır miktarı da artmaktadır. Ancak ilave edilen bakır konsantrasyonu miktarı arttıkça tutulan bakırın yüzde oranı azalmaktadır.

Topraklar kendi aralarında kıyaslandığında, ilave edilen başlangıç konsantrasyonu en yüksek değer olan 2400 ppm olduğunda bakır adsorpsiyon kapasitesi en yüksek yaklaşık %85 oranı 5 numaralı toprakta görülmüştür. Bu toprakları sırasıyla 6, 9, 7, 13, 11, 12, 10, 4, 2, 3 ve 8 numaralı topraklar takip etmektedir. Toprak parametrelerinden kum oranı oldukça yüksek buna karşın kil ve silt oranları oldukça düşük olduğu için 8 numaralı toprak % 36 oranla en düşük bakır adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu sonuçlar çizelge 4.1'de verilen toprak özellikleri ile birlikte irdelendiğinde ise 5 numaralı toprağın yüksek tutma kapasitesi organik maddesinin (%2.60) diğer topraklara göre en fazla olmasıyla ve hafif alkali olması ile açıklanabilir.

Şekil 4.4. ve 4.5.'de görüldüğü gibi 10, 11, 12 ve 13 numaralı toprakların korelasyon katsayılarından da (R^2) anlaşıldığı gibi adsorpsiyon kapasiteleri birbirine çok yakındır bunun nedeni aynı saha içinde farklı noktalardan alınması nedeniyle KDK, organik madde ve pH değerlerinin birbirine çok yakın olmasıyla açıklanabilir. Başka bir deyimle bakır adsorpsiyonunda etkin olan toprak özellikleri anılan topraklarda anlamlı olarak birbirinden farklı değildir (Çizelge 4.1.).

Şekil 4.1., 4.2., 4.3., 4.4., 4.5., 4.6., 4.7., 4.8., 4.9., 4.10., 4.11., 4.12., 4.13., 4.14., 4.15., 4.16., 4.17., 4.18., 4.19., 4.20., 4.21., 4.22., 4.23., 4.24., 4.25. ve 4.26.' da görüldüğü gibi adsorpsiyon izotermi $y = ax^2 + bx + c$ formuna göre çıkarılan grafikler $y = ax + b$ formuna göre çıkarılan grafiklerden hesaplanan R^2 değerlerinden de görüldüğü üzere deneysel noktaları daha iyi temsil etmektedir. Ancak Langmuir ve Freundlich izotermi parametrelerinin hesaplanabilmesi için ilgili grafiğin lineer kısmı kullanılacağı için bu değerlere ilişkin sonuçlar lineer grafiklerden elde edilmiştir.

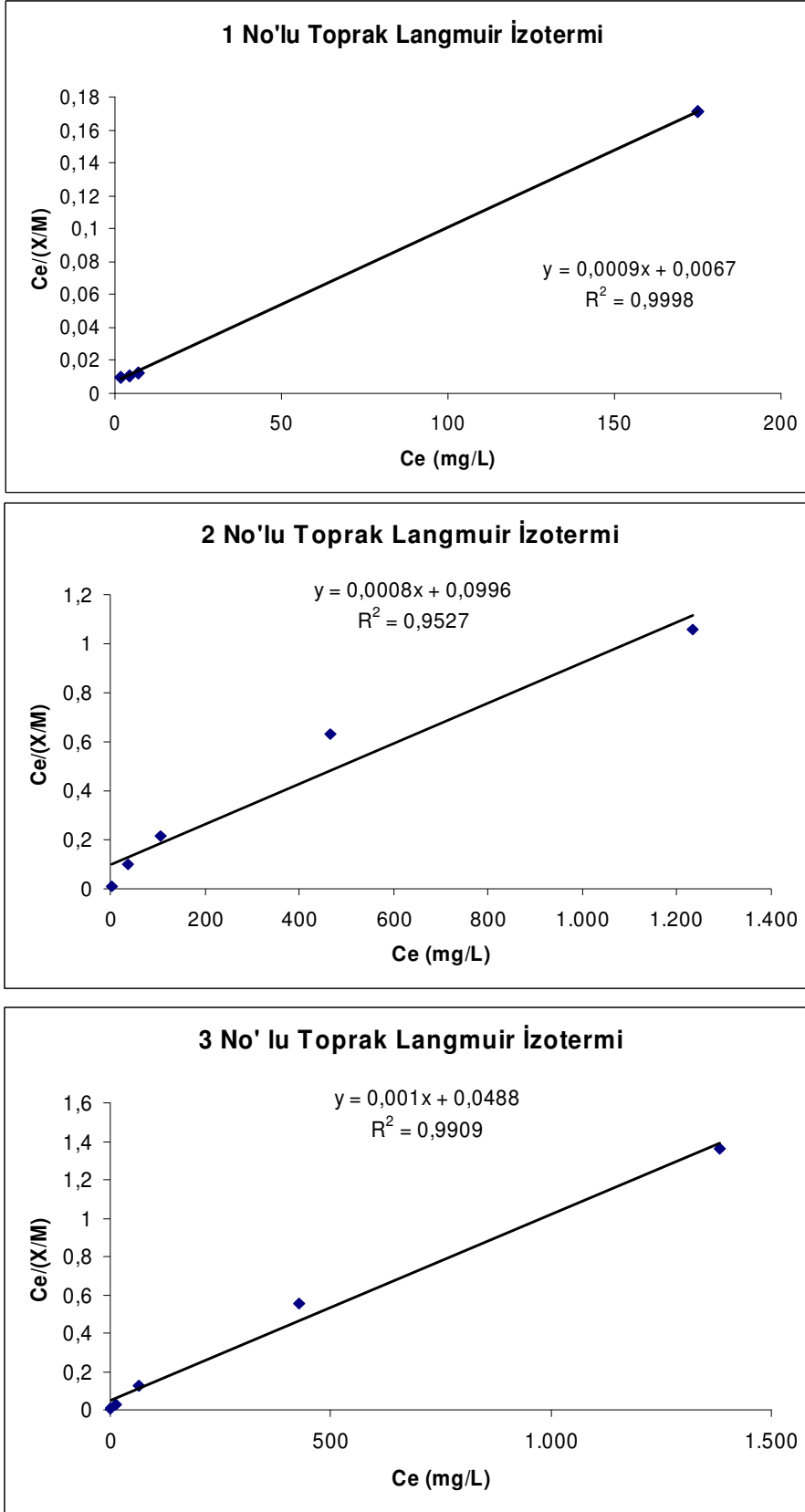
4.3.1. Lagmuir İzotermi ve Langmuir Parametrelerinin İrdelenmesi

Bakırın tutunma verilerini Langmuir izoterminin lineerize edilmiş haline $(C_e / (X/M) = 1 / a.b + C_e / a)$ uygulandığımızda topraklar için elde edilen grafikler Şekil 4.27., 4.28., 4.29., 4.30. ve 4.31.'de görülmektedir. Çizelge 4.3.'de ise langmuir izoterminin ait a (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) ve b (adsorpsiyon enerjisi değişkeni) parametreleri ve korelasyon katsayıları (R^2) verilmiştir.

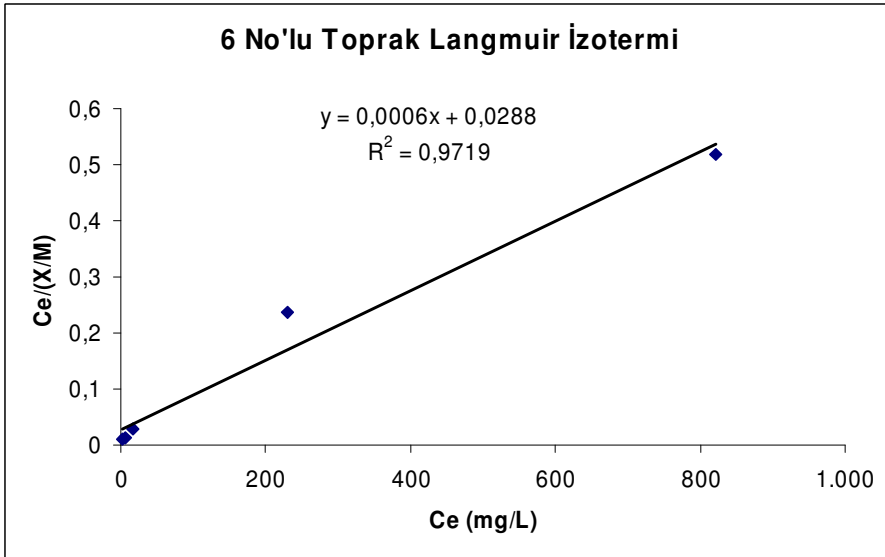
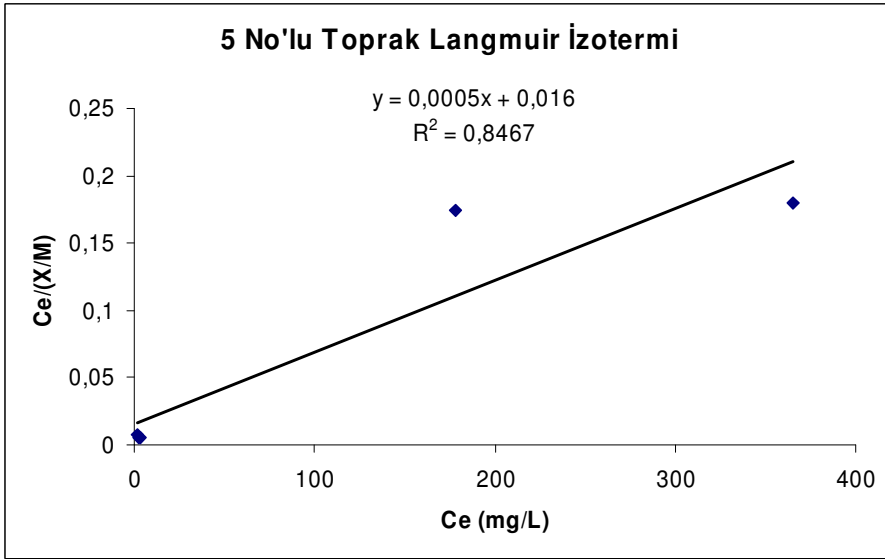
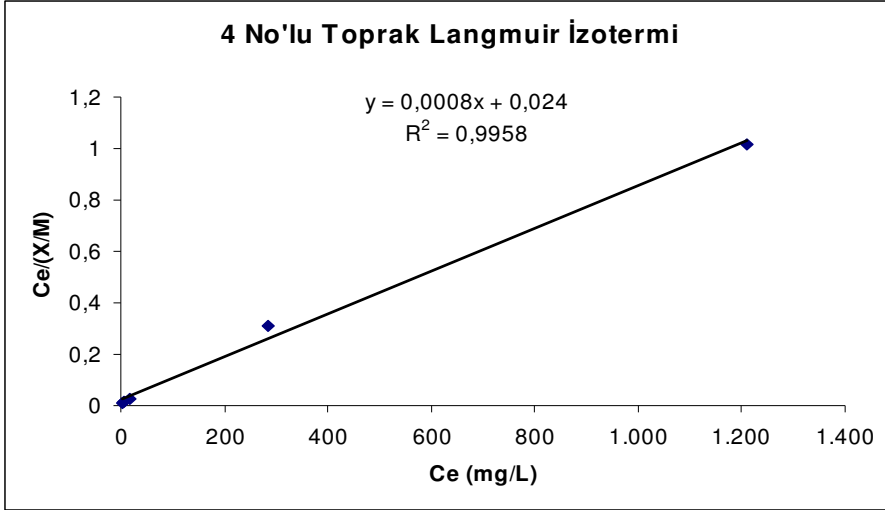
Çizelge 4.3. Toprak Örneklerinin Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Parametreleri

Toprak no	a	b	R^2
1	1111.10	0.134	0.9998
2	1250.00	0,008	0.9527
3	1000.00	0.020	0.9909
4	1250.00	0,033	0.9958
5	2000.00	0.031	0.8467
6	1666.60	0.020	0.9719
7	1428.50	0.022	0.9738
8	909.09	0.026	0.9987
9	1428.50	0.010	0.8740
10	1250.00	0.015	0.9823
11	1428.50	0.014	0.9760
12	1428.50	0.013	0.9795
13	1428.50	0.013	0.9696
Ortalama	1352.25	0.027	0.9624

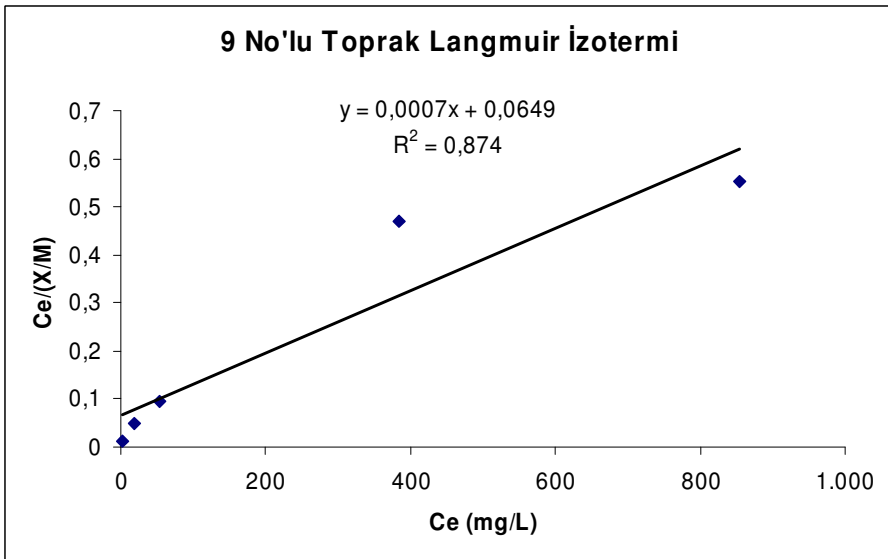
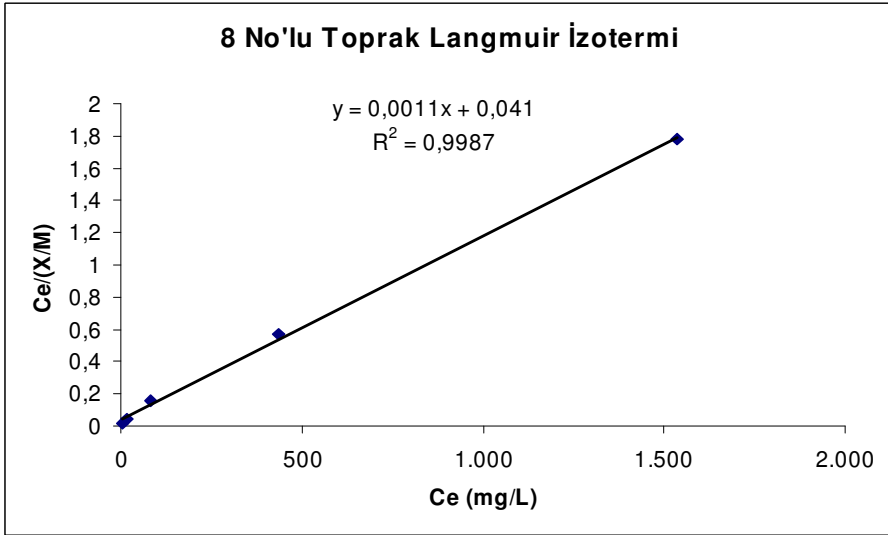
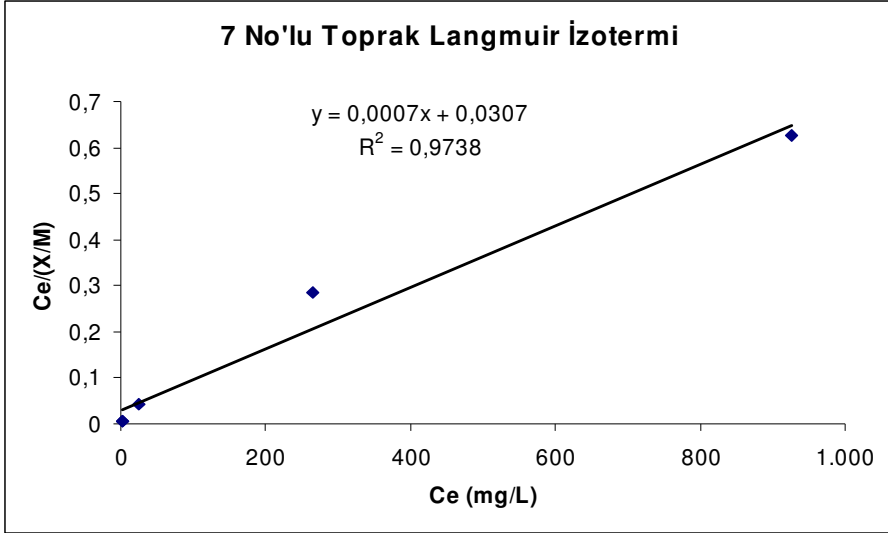
Çizelge 4.3.' de verilen ortalama a ve b değerleri esas alınarak bu topraklar için Langmuir eşitliği $C_e/(X/M) = 1/36.51 + C_e/1352.25$ olarak bulunmuştur.



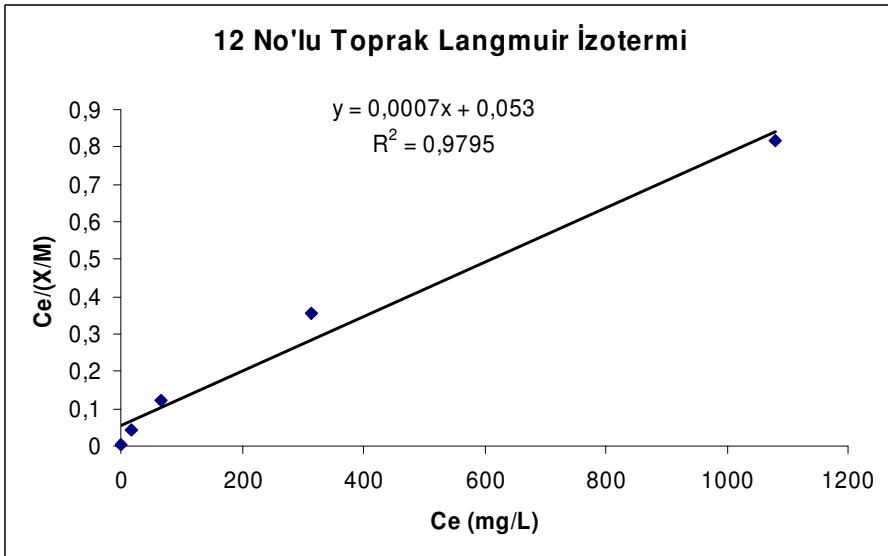
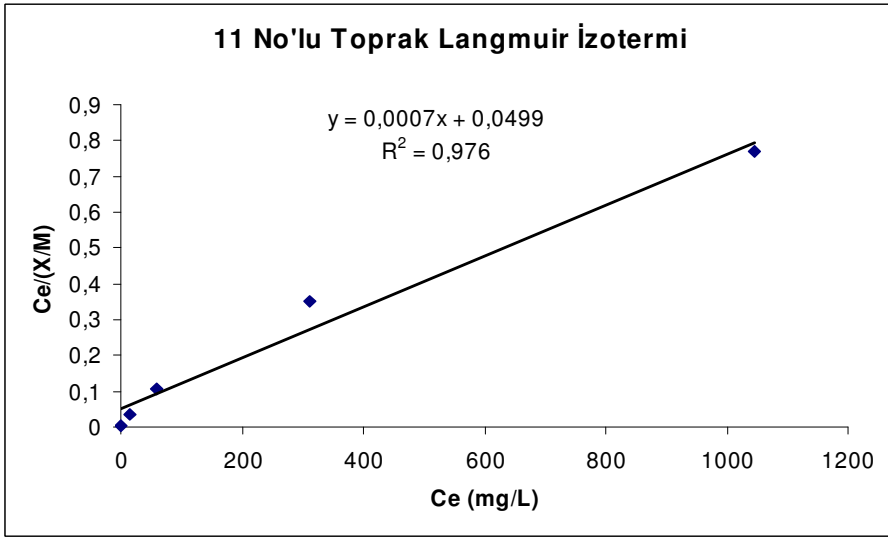
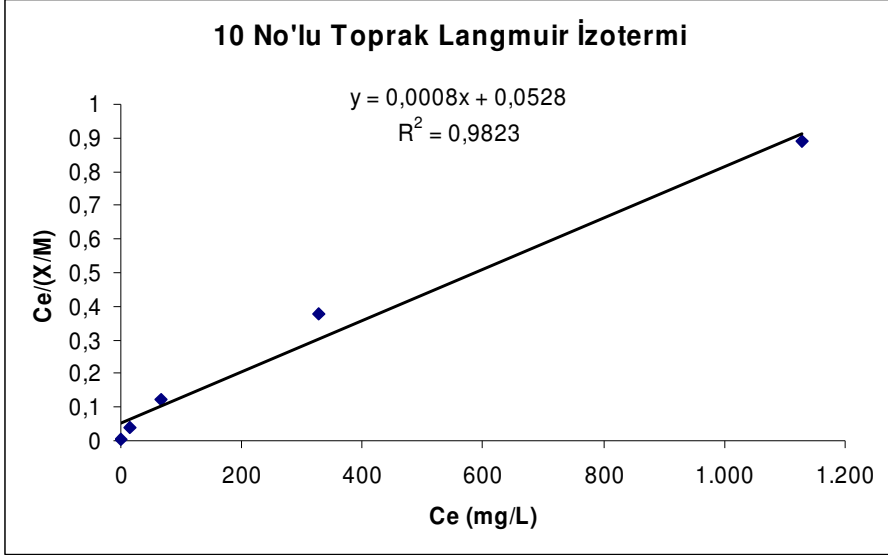
Şekil 4.27. 1, 2 ve 3 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi



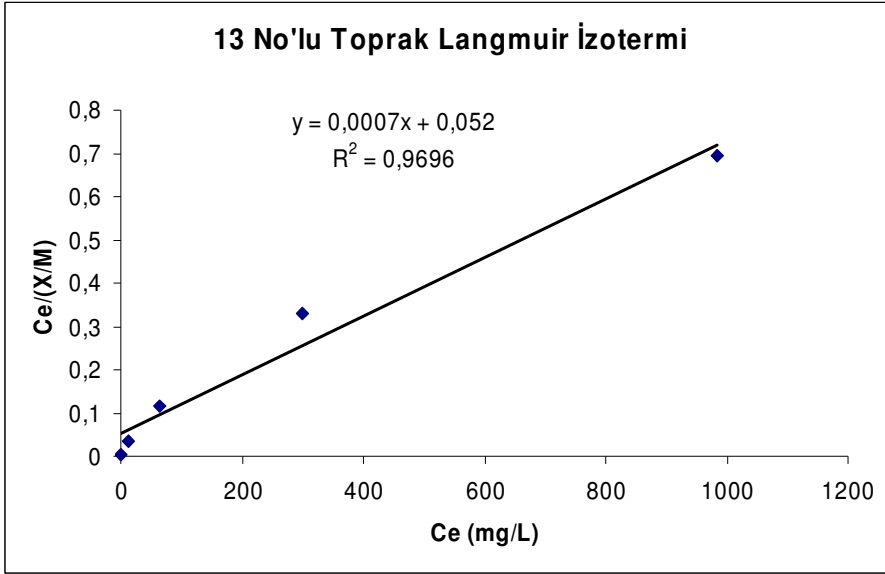
Şekil 4.28. 4, 5 ve 6 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermleri



Şekil 4.29. 7, 8 ve 9 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermleri



Şekil 4.30. 10, 11 ve 12 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi



Şekil 4.31 13 Numaralı Toprağın Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir İzotermi

Çizelge 4.3.'de verilen R^2 değerlerinden de anlaşılacağı gibi toprakların hepsi Langmuir izotermine uyum göstermiştir. Toprakların çizelge 4.3.'de verilen a değerlerine bakacak olursak maksimum adsorpsiyon kapasitesi yönünden en yüksek değerlere 2000 mg/kg ile 5 numaralı toprak ve 1666.6 mg/kg ile 6 numaralı toprak sahiptir. 7, 9, 11, 12 ve 13 numaralı topraklar 1428.5 mg/kg ile 2, 4 ve 10 numaralı topraklar ise 1250 mg/kg ile aynı a değerine sahiptir. En düşük a değerlerine ise 1111.5 mg/kg ile 1 numaralı toprak 1000 mg/kg ile 3 numaralı toprak ve 909.09 mg/kg ile de 8 numaralı toprak sahiptir.

Beş numaralı toprağın yüksek tutma kapasitesine sahip olması organik madde ve CaCO_3 oranlarının ve pH'sını yüksek olması ile açıklanabilir. 6 numaralı toprak ise organik madde ve kil oranının düşük olmasına rağmen CaCO_3 oranının ve pH'sını yüksek olması nedeniyle yüksek tutma kapasitesi göstermiştir. 3 ve 8 numaralı toprakların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olması ise kil oranlarının ve buna bağlı olarak KDK'larının düşük olması ve düşük oranlarda organik madde ve CaCO_3 içermesi ile açıklanabilir.

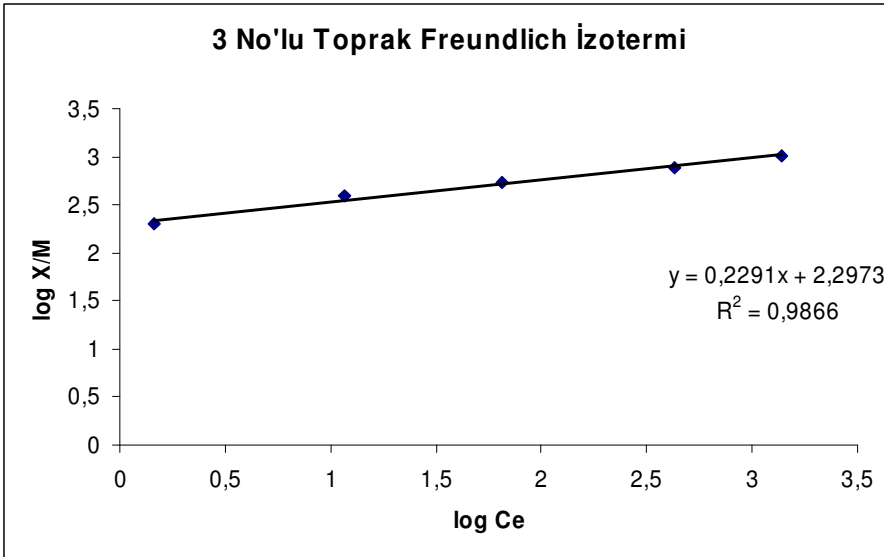
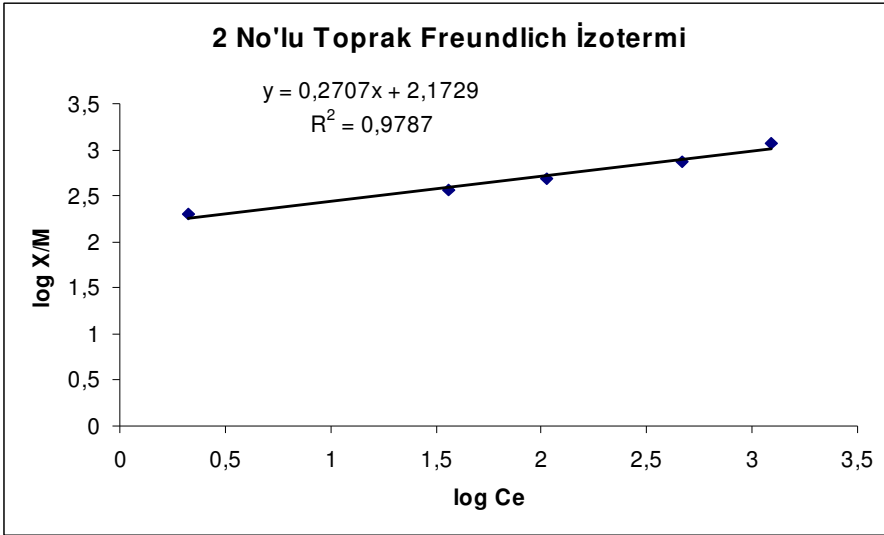
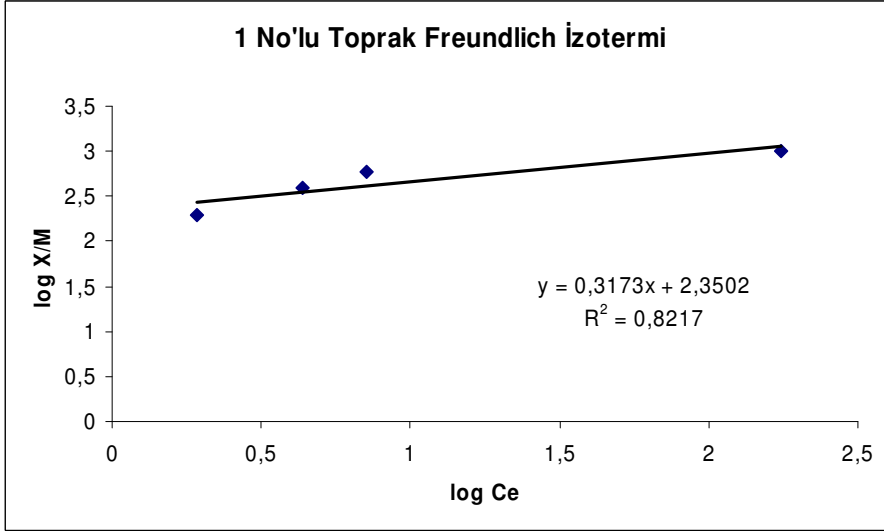
4.3.2. Freundlich İzotermi ve Freundlich Parametrelerinin İrdelenmesi

Bakırın tutunma verilerini Freundlich izoterminin lineerize edilmiş haline ($\log q_e = \log K_F + 1/n \cdot \log C_e$) uygulandığımızda topraklar için elde edilen grafikler Şekil 4.32., 4.33., 4.34., 4.35. ve 4.36.'da görülmektedir. Çizelge 4.4.'de ise Freundlich izoterminin ait K_F (sorpsiyon kapasite indeksi) ve $1/n$ (adsorpsiyon güç faktörü) parametreleri ve korelasyon katsayıları (R^2) verilmiştir.

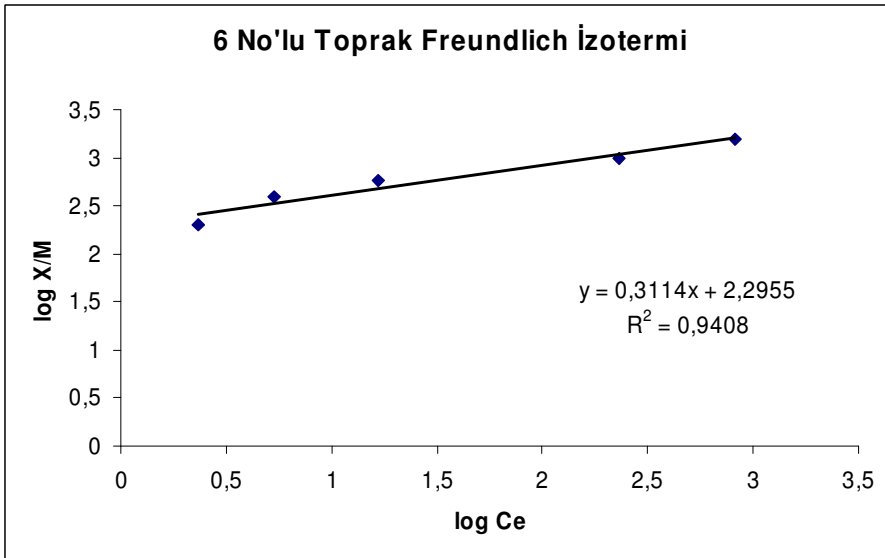
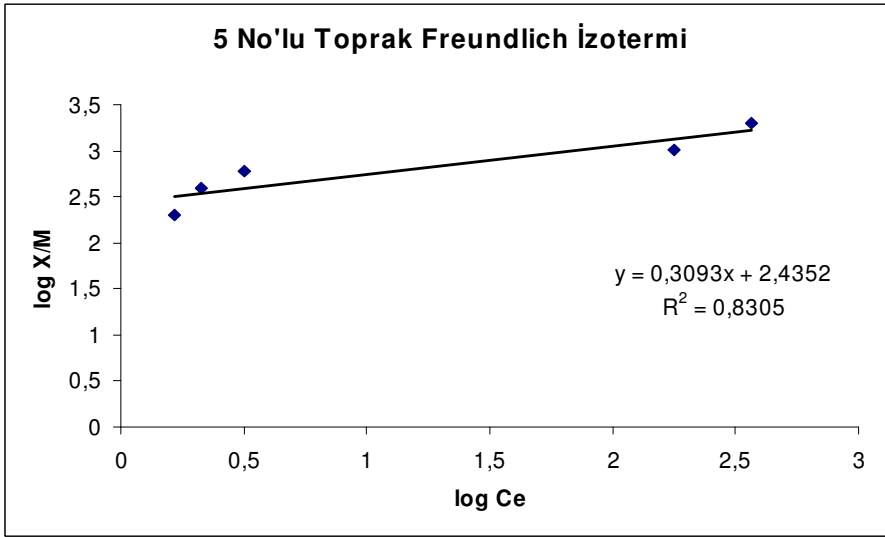
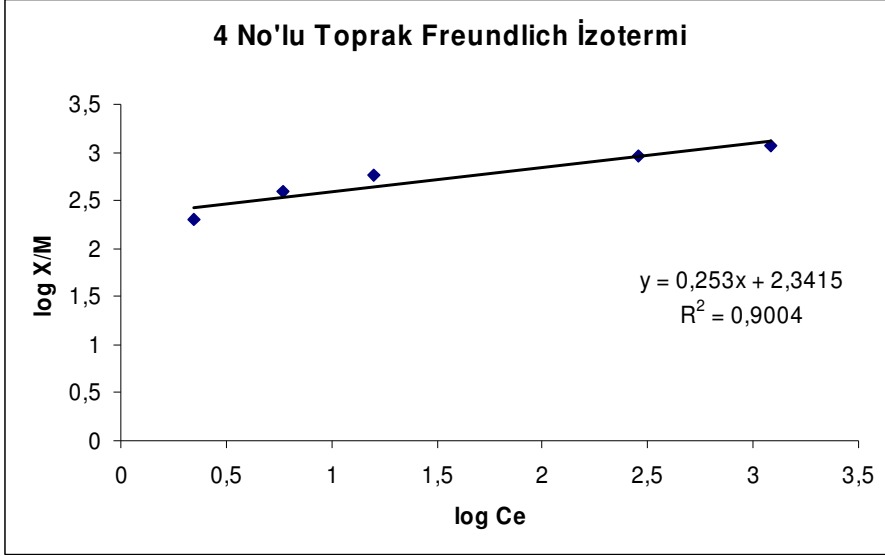
Çizelge 4.4. Toprak Örneklerinin Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Parametreleri

Toprak No	K_F	$1/n$	R^2
1	223,97	0,317	0.8217
2	148.90	0,270	0.9787
3	198.28	0,229	0.9866
4	219.53	0,253	0.9004
5	272.39	0,309	0.8305
6	197.46	0,311	0.9408
7	234.90	0,264	0.9459
8	175.79	0,232	0.9646
9	151.25	0,318	0.9682
10	187.93	0,265	0.9961
11	216.12	0,248	0.9846
12	197.24	0,260	0.9888
13	192.97	0,274	0.9883
ortalama	201.28	0.273	0.9457

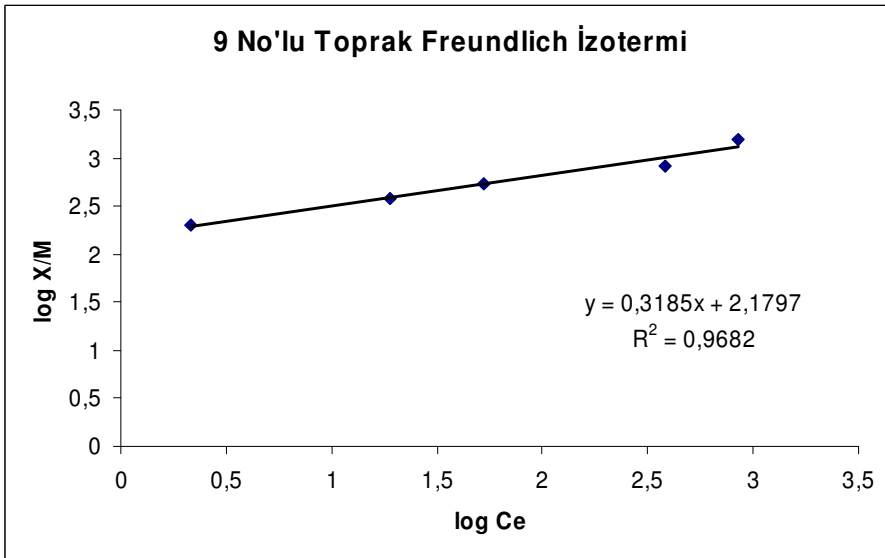
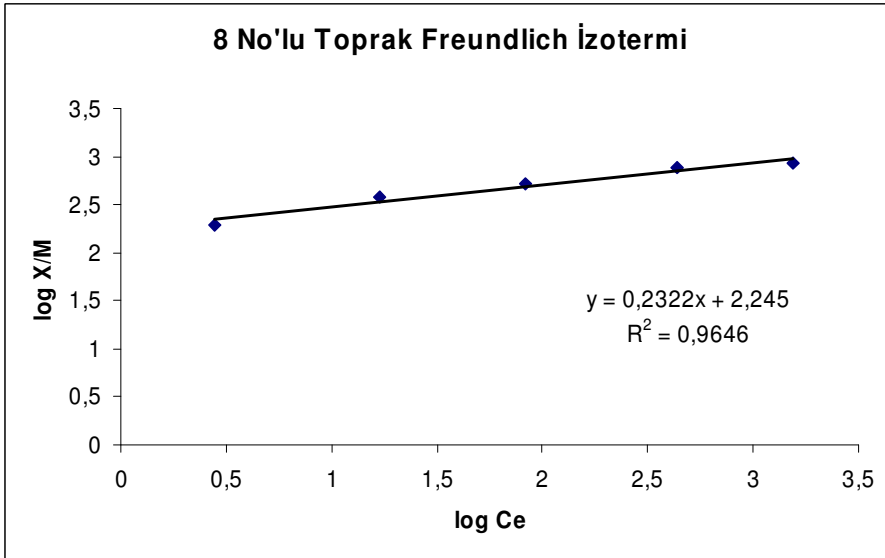
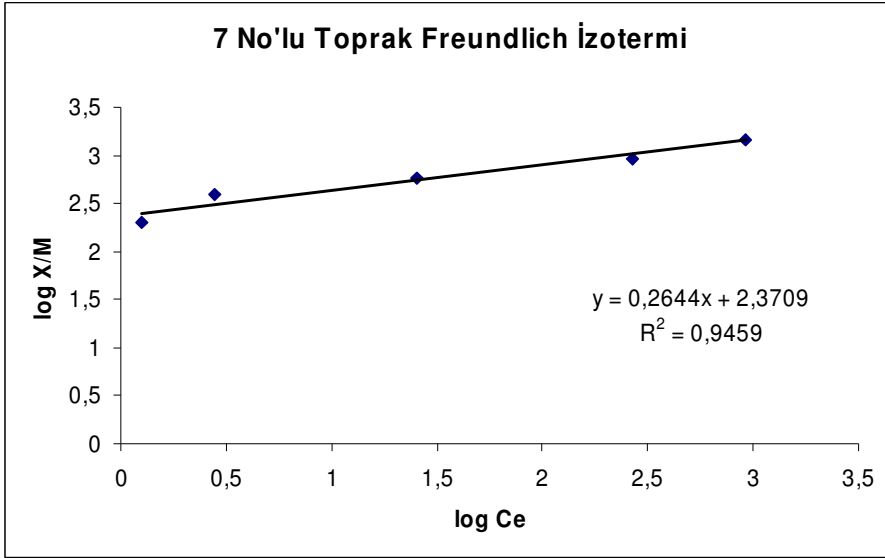
Çizelge 4.4.'de verilen ortalama K_F ve $1/n$ değerleri esas alınarak bu topraklar için Freundlich eşitliği $X/M = 201.28 C_e^{0.273}$ olarak bulunmuştur.



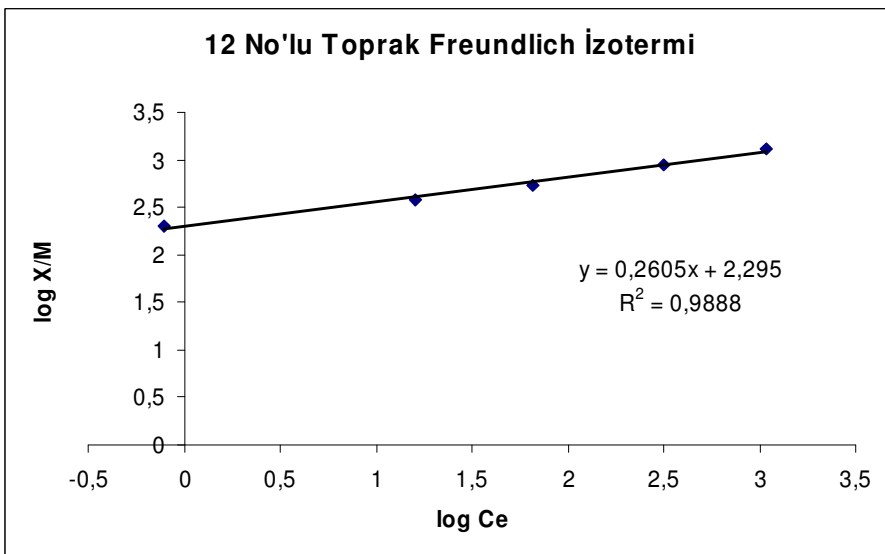
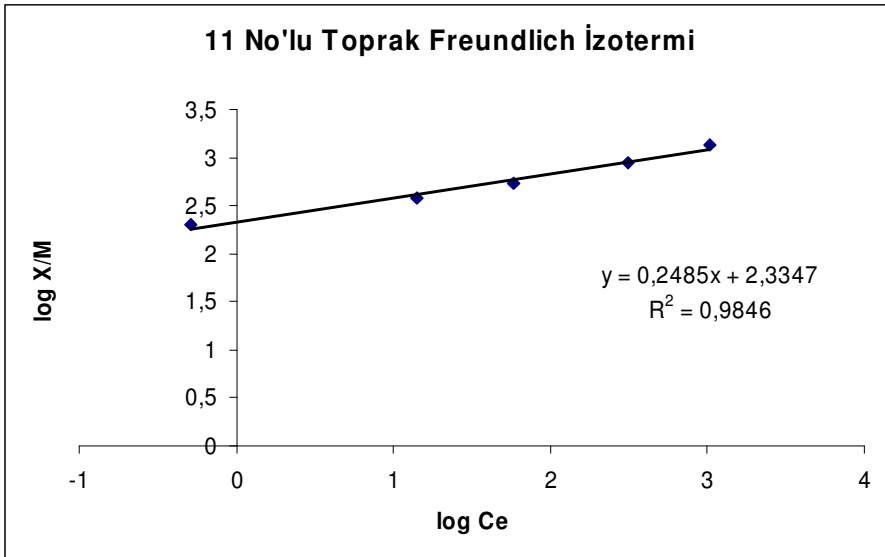
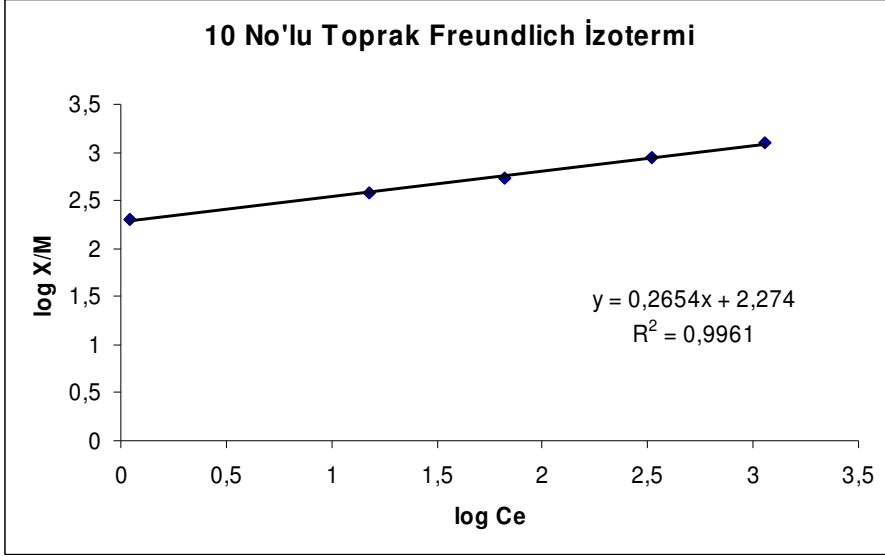
Şekil 4.32. 1, 2 ve 3 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi



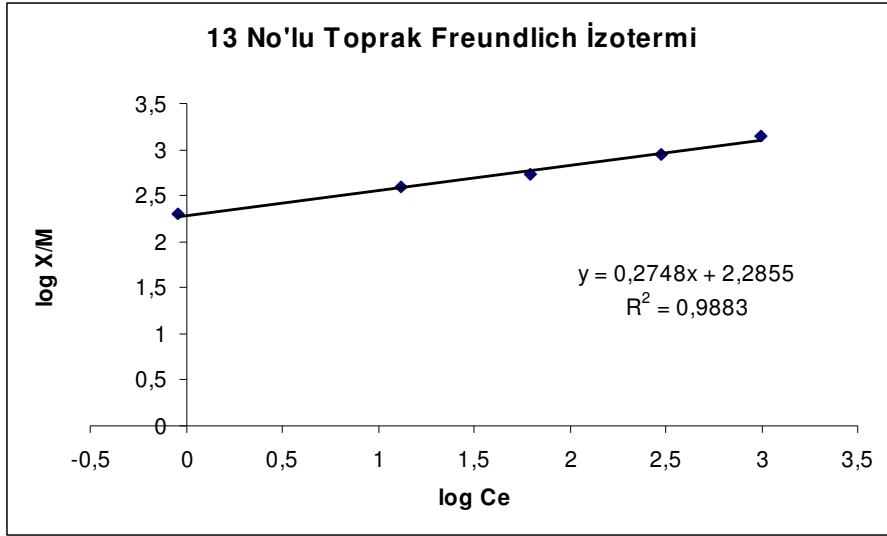
Şekil 4.33. 4, 5 ve 6 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi



Şekil 4.34. 7, 8 ve 9 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi



Şekil 4.35. 10, 11 ve 12 Numaralı Toprakların Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermleri



Şekil 4.36. 13 Numaralı Toprakın Bakır Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich İzotermi

Çizelge 4.4.'de verilen R^2 değerlerinden de anlaşılacağı gibi toprakların hepsi Freundlich izoterminde de uyum göstermiştir. Toprakların Çizelge 4.4.' de verilen K_F değerlerine baktığımızda en yüksek değerlere düşük kil oranlarına sahip olmalarına rağmen organik madde $CaCO_3$ oranlarının ve pH'larının yüksek olması nedeniyle 5 ve 7 numaralı topraklar sahiptir. En düşük değere ise organik maddesi, KDK ve pH'sı yüksek olmasına rağmen nispi olarak $CaCO_3$ içeriğinin çok düşük olması nedeniyle 2 numaralı toprak sahiptir.

Toprakların bakır adsorpsiyonunda Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.'de verilen R^2 değerlerinden de görüldüğü gibi Langmuir ve Freundlich izotermelerinin ikisine de uygunluk gösterdiği ancak ortalama R^2 değerlerine baktığımızda ise Langmuir izoterminde daha fazla uygunluk gösterdiği anlaşılmaktadır. Toprakta bakır için yapılan benzer çalışmalarda bakır adsorpsiyonunu Langmuir denkleminin Freundlich denklemine göre daha iyi ifade ettiği belirtilmiştir (Covelo 2006).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Toprakta ağır metal adsorpsiyonu üzerine yapılan araştırmalar çevre açısından büyük önem taşımaktadır. Çünkü topraktaki ağır metal birikimi arttıkça yüzey ve yeraltı su kaynaklarında ağır metal birikimi artmaktadır ve dolayısıyla bu durum canlı sağlığı için bir tehdit oluşturmaktadır. Bu yüzden toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri ve türüne göre değişen ağır metal tutma kapasitelerinin yüksek veya düşük olması ağır metalin ne kadarının toprak çözeltisinde kaldığının ne kadarının toprakta tutulduğunun belirlenmesinde önemlidir.

Bakır ağır metali ile yapılan bu çalışmada farklı başlangıç bakır konsantrasyonları için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre farklı başlangıç bakır konsantrasyonları için denge durumunda toprak tarafından adsorplanmış bakır miktarı (X/M) bulunmuştur. Başlangıç bakır konsantrasyonlarının adsorpsiyon üzerine olan etkisi 8 farklı başlangıç bakır konsantrasyonlarında (25, 50, 100, 200 400, 600, 1200 ve 2400 ppm) yapılan deneylerle araştırılmıştır ve sonuçlar Langmuir ve Freundlich İzotermlerine uygulanmış ve bu izotermlere uygunluğu araştırılmıştır.

Langmuir izotermlerinin aktif bakır iyonunun (Cu^{+2}) toprakta adsorpsiyonu yönünden maksimum adsorpsiyon kapasiteleri hakkında sayısal bilgiler sağlayan ve bu toprakların birbirleri ile karşılaştırılmasına imkan veren adsorpsiyon maksimumu (a) ve adsorpsiyon enerjisi değişkeni (b) parametreleri ve Freundlich izotermlerinin toprakların diğer bir çok özelliklerini analiz etmeksizin toprakların bakır adsorpsiyon karakteristiklerini yansıtan K_F ve $1/n$ parametreleri belirlenmiştir.

Bu araştırmadan elde edilen sonuçlara göre düşük bakır konsantrasyonlarında (25, 50, 100 ve 200 ppm Cu^{+2}) topraklar tarafından bakırın hemen hemen tamamının adsorbe edildiği, çözünmez bakır bileşikleri şeklinde çökeldiği veya fiske edildiği yüksek konsantrasyonlarda (400, 600, 1200 ve 2400 ppm Cu^{+2}) ise bu süreçlerin neden olduğu bakırın tutulan yüzdesinin azaldığı belirlenmiştir. Toprak çözeltisindeki aktif ve çözünür bakır iyonlarının katı faz üzerinde tutunma, fiksasyon ve çökeltme gibi çeşitli mekanizmalarla inaktif hale dönüşmesi toprağın fiziksel ve kimyasal ve biyolojik özellikleriyle ilgilidir. Nitekim yüksek tutunma, pH'sı ve organik madde içeriği yüksek olan 5 numaralı toprakta, en az tutunma ise kum oranının oldukça yüksek ve organik madde içeriğinin düşük olması nedeniyle 8 numaralı toprakta gerçekleşmiştir.

Verilerin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanması sonucunda, elde

edilen istatistiksel sonuçlardan (R^2 ve grafik çözümlenmeleri) anlaşılacağı gibi bakır adsorpsiyonuna ilişkin değerlendirmelerde anılan bu iki matematiksel eşitliğin başarıyla kullanılabilmesi ancak ilgili grafiklerden anlaşıldığına göre Langmuir izotermi ile yapılacak değerlendirmenin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Bakır adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izotermi parametrelerinden a (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) değeri ortalama olarak 1352.25 mg/kg, b (adsorpsiyon enerjisi değişkeni) değeri de ortalama olarak 0.027 L/mg olarak bulunmuştur. Bu ortalama değerlerden anılan topraklar için $C_e/(X/M) = 1/36.51 + C_e/1352.25$ Langmuir eşitliği elde edilmiştir.

Bakır adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi parametrelerinden K_F (adsorpsiyon kapasite indeksi) değeri ortalama olarak 201.28 mg/kg, $1/n$ (adsorpsiyon güç faktörü) değeri de ortalama olarak 0.273 olarak bulunmuştur. Bu ortalama değerlerden anılan topraklar için $X/M = 201.28 C_e^{0.273}$ Freundlich eşitliği elde edilmiştir.

Ortalama değerler esas alınarak elde edilen yukarıda verilen Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden yararlanılarak bu topraklar için genel bir değerlendirme yapılabilir. Örneğin herhangi bir atıktaki ve ya gübre ve pestisit uygulamalarındaki çözünebilir bakır miktarları biliniyorsa bu toprakların bu aktif bakır konsantrasyonunu adsorpsiyon yolu ile ne oranda düşüreceği ve toprak suyuna dolayısıyla içme ve kullanma sularına aktif olarak ne kadar bakır iyonunun karışacağı değerlendirilebilir.

Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen veriler bu topraklar üzerinde yapılacak olan bu tür bir adsorpsiyon çalışmasında kaynak veri olarak kullanılabilir ve diğer kirletici ağır metallerin toprak, su ve bitki kirliliği açısından yine referans değerler olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Akalan, İ., 1982. *Toprak Bilgisi*. Karınca Maatbası, İzmir, s. 56-90
- Akgüç, N., 2007. Muğla İli'nde Ağır Metal Kirliliğinin Tespiti İçin *Pyracantha Coccinea* Roem (Rosaceae)'nın Biyomonitör Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 94 s.
- Arca, M.Y., Bayramoğlu, G., Yılmaz, M., Bektaş, S., Genç, Ö., 2004. Biosorption of Hg^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} By Ca-Alginate And Immobilized Wood-Rotting Fungus *Funalia Trogii*, *Journal of Hazardous Materials*, 109(1-3), 191-199.
- Başkaya, H.S., ve Teksoy, A., 1997. Topraklarda Ağır Metaller ve Ağır Metal Kirliliği, I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu, Bursa, s. 763-771
- Başkaya H. S., Kocaer F.O., 2003. Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Uygulanan Teknolojiler. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 8(1), 121 – 130.
- Bayraklı, F., 1987. *Toprak ve Bitki Analizleri* O.M.Ü. Yayınları No.17. Samsun.
- Bayraklı, F., 2008. Çevre Kimyası – Su Kalitesi ve Türkiye Suları. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notları (Basılmamış), Samsun.
- Boysan, F., 2008. Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 109 s.
- Bouyoukos, G.J., 1951. A Recalibration of Hidrometer Method For Making Mechanical Analysis of Soil. *Agronomy Journal*, 143(9), 434-437.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18.
- Bridges, E. M. (1991). Waste Materials in Urban Soils. in P. Bullock and P.J. Gregory (ads.) *Soils in The Urban Environment*. Blackwell, Oxford, s. 28 – 46
- Büyükgüngör, H., 2003. *Atıksu Arıtma Yöntemleri*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notları, Samsun, 194 s.
- Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M. L. 2007. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *Journal of Hazardous Materials*. 147, 862-870.
- Covelo E. F., Vega F. A. , Andrade M. L. 2006. Heavy metal adsorption and desorption

- by a Eutric Reegosol and a Distric Regosol. Geophysical Research Abstracts. Vol. 8,04553.
- Çırakoğlu, S., 2008. Zn⁺²'nin Valeks Tanin Reçinesiyle Adsorpsiyonu ve Geri Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 121 s.
- Çoluk, Ö., 2009. Ağır Metallerin Alıcı Ortamdaki Davranışları ve Ağır Metal Giderim Yöntemleri. Doktora Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 64 s.
- De Matos, A.T., Fontes, M.P.F., Da Costa, L.M., Martinez, M.A., 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils, *Enironmental Pollution*, 111, 429–435.
- Dikmen, U.A., 2008. Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolit Çinko, Kurşun ve Kadmiyum İçin İyon Değişim Kapasitesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 107 s.
- Elmacı, L.Ö., 1995. Güney Marmara Bölgesi Sanayi Domates Alanlarındaki Toprak, Sulama Suyu ve Domates (*Lycopersicum Esculentum*) Meyvelerinde Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 144 s.
- Freibach, H. S., Hadar, Y., 2004. Interaction of Iron Chelating Agents with Clay Minerals. *Soil Science Society American Journal*, 68(2), 470–481.
- Güzel, E., 2006. Ağır Metallerin Kil Mineralleri tarafından Tutulması ve Bitkilerce Alımı. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş , 55 s.
- Hızalan, E., Ünal, H., 1966. Topraklarda Önemli Kimyasal Analizler. A.Ü. Zir. Fak. Yayınları. No:278 Yrd Ders Kitabı. No:97. Ankara.
- Hongping, H., Jiugau, G., Xiande, X., Jinlian, P. 2000. Experimental Study of the Selective Adsorption of Heavy Metals onto Clay Minerals. *Chinese Journal of Geochemistry*, 19(2), 105–109.
- Jackson M.C. 1962. Soil Cjhemical Analysis. Prencite Hall. Inc. Eng. Cliff. USA.
- Jalali M., ve Moharrami S., 2007. Competitive adsorption of trece elements in calcareous soil of western Iran. *Geoderma* 140, 156-163.

- Kantarcı, M. D., 2000. Toprak ilmi, istanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayını, İstanbul, s 51-220.
- Karasuloğlu, G., 2007. Organik Kirleticilerin Yüzey Aktif Maddelerin Varlığında Elektrokinetik Yöntemlerle Toprakta Giderilmesinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 96 s.
- Karathanasis, A.D., 1999. Subsurface Migration and Zinc Mediated by Soil Colloids. Soil Science Society American Journal, 63(4), 733–1038.
- Karpuzcu, M., 1994. *Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü*. Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, Kubbealtı Neşriyatı Yayıncılık 4. Baskı, İstanbul, 318 s.
- Kızılkaya, R., Korkmaz, A., 1998. Çevresel Toprak Sorunları ve Gübrelerin Çevre Kirliliğine Katkısı. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 13(1), 147-164.
- Kızılkaya, R., Aşkın, T., 2000. Tarım Topraklarında Ağır Metal Kirliliği ve Çevre Sağlığı Üzerine Etkileri. Tarımsal Çevre ve Su Kirliliği Seminer Kitabı, Samsun, s.165-190.
- Küchler, W., Verlag C. H., 1986. Chemische Technology, Band 4, Wien, p. 3-446-13182-5.
- Markert, B., 1993. Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in Terrestrial Environment. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 182, 159-168.
- McBride M. B., 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Advances Soil Sciences, 10, 1-56.
- Mikayilov, F.D., Acar B., 1998. Toprak Ekosistemlerinde Kirleticilerin Taşınım Mekanizmasının İncelenmesi ve Modellenmesi. Ekoloji, 28(7), 20-23.
- Minlin, N. 1985. Specific Sorption of Changeable Charge Surface of Minerals in Soil to Heavy Metals. Bulletin of Soils, 16, 138–141.
- Mirsal, I.A., 2004. Soil pollution: origin, Monitoring and Remediation. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, p. 283-284.
- Richards, L.A., 1954. Diagnosis and Improvement of saline and alkali soils. U.S. Dept Agr. Handbook. No:60, p. 110-118.
- Ölmezoğlu, E., 2009. Toprakta İzole Edilmiş Mikroorganizmalar İle Farklı Koşullarda Bakır Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya , 78s.

- Özmert, S., 2005. Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) Metallerini Sulu Çözeltilerinden Pomza ve Kompozit Kullanarak Uzaklaştırma. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 56 s.
- Sezen, Y., Aydın, A. 1995. Toprak Kimyası Laboratuvar Kitabı. Atatürk Ün. Zir. Fak. Ders Yayınları. No : 174. Erzurum.
- Shuman, L. M., 1999. Effect of Organic Waste Amendments on Zinc Adsorption by Two Soil. *Soil Science*, 164(3), 197–205.
- Şahmetlioğlu, N., 2004. Asit Özellikteki Topraklarda Kireçlenmenin Topraktaki Ağır Metal (Cd, Cr, Ni, Pb, Cu) Konsantrasyonuna Ve Yulaf Bitkisinin Verimine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş , 86 s.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 1993. *Çevre Kimyası*. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Yayınları, Yayın No 228, İzmir, 243 s.
- Tok, S., 2009. Doğal Zeolit (Klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 72 s.
- Turan, N. G., Ergun, O. N., 2009. Removal of Cu (II) from Leachate Using Natural Zeolite as a Landfill Liner Material. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3), 696-700.
- Türer, D., Maynard, B., Sansalone, J.J., 2000. Heavy Metal Contamination in Soils of Urban Highways: Comparison Between Runoff and Soil Concentrations at Cincinnati, Ohio. *Water, Air and Soil Pollution*, 132, 293–314.
- Türkoğlu, B., 2006. Toprak Kirlenmesi ve Kirlenmiş Toprakların Islahı. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 145 s.
- Ulupınar, E., 2007. Kurşunun Toprakta Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 64 s.
- Ülgen, N., 1974. Türkiye Gübre ve Gübreleme Rehberi. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Teknik Yayın, Ankara.
- Yaron B., Calvet R., Prost R., 1996. *Soil Pollution*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 313 p.
- Zhang, M.K., He, Z.L., Calvert, D.V., Stoffella, P.J., Yang, X. E., Li, Y.C., 2003. Phosphorus and Heavy Metal Attachment and Release in Sandy Soil Aggregate Fractions, *Journal of Environmental Quality*, 67(4), 1158–1167.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Samsun'da doğdum. Liseyi İstanbul Rauf Denktaş Lisesi'nde tamamladım. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre mühendisliği Bölümü'nde lisans öğretimine başladım. 2006 yılında lisans eğitimimi tamamladım. 2006 yılının ekim ayında O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladım.