

**GÖZENEK BÜYÜKLÜĞÜ VE SUYUN YÜZEY GERİLİMİ
ETKİLEŞİMİNİN, BROMUN GÖZENEKLİ
ORTAMLARDA TAŞINMASINA ETKİSİ
SEVAL SÜNAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI**

**T.C.
ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖZENEK BÜYÜKLÜĞÜ VE SUYUN YÜZEY GERİLİMİ ETKİLEŞİMİNİN,
BROMUN GÖZENEKLİ
ORTAMLARDA TAŞINMASINA ETKİSİ**

SEVAL SÜNAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI**

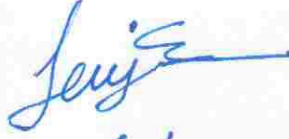
**AKADEMİK DANIŞMAN
PROF. DR. SABİT ERŞAHİN**

ORDU – 2011

T.C.
ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 10./01./2011 tarihinde yapılan sınav ile Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Sabit ERŞAHİN




Danışman: Prof. Dr. Sabit ERŞAHİN



Üye: Doç. Dr. Tayfun AŞKIN



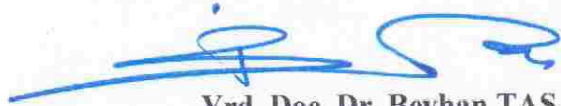
Üye: Doç. Dr. Faruk ÖZKUTLU



ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

10./02./2011



Yrd. Doç. Dr. Beyhan TAŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Çözünmüşlerin gözenekli ortamda taşınma karakteristikleri; gözenekli ortamın, taşıyıcı akışkanın ve taşınan çözünmüşün özellikleri tarafından tayin edilir. Daha önce gözenekli ortam ve çözünmüşlerin özellikleri laboratuvar ve arazi şartlarında yaygın olarak çalışılmıştır. Ancak, bir taşıyıcı olarak suyun yüzey geriliminin gözenekli ortamda taşınan bir çözünmüşün taşınmasını nasıl etkileyeceği üzerine henüz bir çalışma yapılmamıştır. Bu tez çalışması, suyun yüzey geriliminin toprak ve benzeri doğal gözenekli ortamlarda çözünmüşlerinin taşınması üzerine etkilerinin ortaya konmasını amaçlamaktadır. Bu amaçla, 2, 1, 0.5 ve 0.25 mm'lik eleklerden elenmiş kum 30 cm boyunda ve 8,5 cm çapındaki plastik kolonlara paketlenmiş ve bu kolonlarda yüzey gerilimi 72.8, 64, 53.5 ve 42 dyne/cm² su ile hazırlanan KBr çözeltisi ile bromun birebir yer değiştirme (miscible displacement) testleri yürütülmüştür. Elde edilen hamle eğrileri (breakthrough curves) denge Konveksiyon Dispersiyon Eşitliği (Equilibrium Convection Dispersion Equation: CDE) ve İki-Bölge Fiziksel Dengesizlik (two-region physical nonequilibrium) modeli ile modellendi. Sonuçlar CDE modeli ile tahmin edilen dispersiyon katsayısı (D) ve hareketli su içeriğinin (β) nın paketlenen kumun parçacık büyüklüğüne bağlı olarak azaldığını, ancak hareketli ve hareketsiz bölge arasında madde alışverişini kontrol eden bir parametre olan ω 'nın paketlenen kum boyutuna karşı belirli eğilim göstermediğini ortaya koymuştur. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan suyun yüzey gerilimi ile D, β ve ω arasında belirli bir eğilim belirlenmemiştir. Ancak, 64 dyn/cm² lik yüzey gerilimine sahip çözeltilerle yürütülen testlerden elde edilen β değerleri genelde yüksek ve ω değerlerinin düşük olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hamle eğrisi, hidrodinamik dispersiyon, hareketli su, denge Konveksiyon Dispersiyon Eşitliği, fiziksel dengesizlik, gözenek akı hızı.

ABSTRACT

Transport of a solute in porous medium is controlled by characteristics of porous medium, solute being transported, and transporting fluid. Numerous of studies have been conducted on effect of porous medium and solutes on the transport characteristics while to our knowledge; no studies have been conducted on influence of water surface tension. This study targeted to determine surface tension of transporting water on transport characteristics of chloride in inert porous media such as sand columns. Plastic columns with 30 cm length and 8.5 cm id were repacked with sand sieved through 2, 1, 0.5, and 0.25 cm openings. Miscible displacement of KBr solutions prepared with distilled water of which surface tension was adjusted to 72.8, 64, 53.5, and 42 dyn/cm² was conducted on the repacked columns. The resulting breakthrough curves (BTCs) were modeled with an equilibrium convection dispersion equation (CDE) and a two-region physical non-equilibrium model. Hydrodynamic dispersion coefficient (D) increased and mobile water partitioning coefficient (β) decreased gradually with decreasing particle size while no obvious relation occurred between particle size and parameter ω controlling mass exchange between mobile and immobile water region in the columns. The parameter D, β , and ω showed no obvious trend against changing surface tension of solution used. However, the parameter β increased and ω decreased considerably in surface tension of 64 dyne/cm².

Key Words: Breakthrough curve, hydrodynamic dispersion, mobile water, equilibrium convection dispersion equation, physical non-equilibrium, pore water velocity.

TEŐEKKÖR

Bu araştırma için beni ynlendiren, karşılaştığım zorlukları engin bilgi ve tecrbesi ile aşmamda yardım eden, yoğun çalışma temposuna rağmen literatür ve araştırma imkanları için yardımını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman örnek aldığım değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Sabit Erşahin'e, aramızda olmayan fakat varlığını her zaman hissettiğim değerli Hocam Prof. Dr. Selahattin İptaş'a, bilgisayar ve STANMOD konusunda büyük yardımını gördüğüm değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Turgut Kutlu'ya ve tez yazımında büyük bir sabırla bilgilerini benimle paylaşan değerli arkadaşım Araştırma Görevlisi lk Dikmen'e teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman ve her koşulda benden gerek maddi, gerek manevi desteklerini esirgemeyen aileme teŐekkr ederim.

SEVAL SNAL

ORDU-2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa no

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER (LİTERATÜR ÖZETLERİ)	4
2.1. Gözenekli ortam	4
2.2. Flux (akı hızı), Akış Hızı ve Tortuosity (Dolambaçlılık)	6
2.3. Hidrolik İletkenlik (Kondaktivite), Geçirgenlik (Permabilite) ve Akıcılık (Fluidity)	7
2.4. İletkenlik ve Geçirgenliğin Gözenek Geometrisi İle İlişkisi.....	10
2.5. Darcy Yasası.....	11
2.6. Yüzey Gerilimi	13
2.6.1. Çözeltilerin Yüzey Gerilimi	16
2.6.2. Yüzey Aktif Maddeler	20
2.7. Gözenekli Ortamlarda Kimyasal Taşıma.....	22
2.8. Çözünmüş Maddelerin Hareketi.....	23
2.9. Gözenekli ortamda Görülmesi Muhtemel Akı Tipleri.....	23
2.9.1. Tercih Akı	23
2.9.2. Makropor Akı	24
2.9.3. Matriks Akı.....	25
2.9.4. Piston Akı.....	25
2.10. Gözenekli Ortamda Çözünmüş Kimyasalların Taşınmasında Etkili Başlıca Süreçler	25

2.10.1. Adsorpsiyon.....	25
2.10.1.1.Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	26
2.10.2. Difüzyon.....	28
2.10. 3 Mikroskobik Dispersiyon	29
2.10.4. Makroskobik Dispersiyon	30
2.10. 5. Dispersiyon Katsayısı.....	32
2.10.6. Hareket Halindeki Bir Akışkan Tarafından Taşınma (Konveksiyon)	33
2.11. Konveksiyon-Dispersiyon Eşitliği.....	33
2.12. CDE Eşitliğinin Analitik Çözümü	34
2.13. İki-Bölge Fiziksel Dengesizlik (nonequilibrium) Modeli.....	37
2.14. Miscible Displacement (Birebir Yer Değiştirme) Testleri.....	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM	49
3.1. Materyal	49
3.2. Yöntem	49
3.2.1. Kumun Kolonlara Paketlenmesi	49
3.2.2. Yüzey Geriliminin Değiştirilmesi.....	50
3.2.3. Deneme Deseni.....	51
3.2.4. Birebir Yer Değiştirme Testleri.....	51
3.2.5. Kolonlarda Kimyasal Taşınmaya İlişkin Parametrelerin Belirlenmesi	52
3.2.6. STANMOD	52
4. BULGULAR	54
4.1. Çalışmada Kullanılan Kolonlara İlişkin Hamle Eğrileri.....	54
4.1.1. 2-1 mm'lik Kum ile Yapılan Testler.....	55
4.1. 1-0,5 mm'lik Kum ile Yapılan Testler	60
4.1.3. 0,5-0,25 mm'lik Kum ile Yapılan Testler	65
4.1.4. < 0,25 mm'lik Kum ile Yapılan Testler	70

5. TARTIŞMA	75
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	79
7. KAYNAKLAR	80
8. EKLER	87
9. ÖZGEÇMİŞ	101

SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

- ε : Gözeneklilik (-)
 λ : Dolambaçlılık (-)
K: Hidrolik iletkenlik (LT^{-1})
 ρ : Özgül ağırlık (g/cm^3)
g: Yer çekimi ivmesi (cm/sn^2)
r: Yarıçap (cm)
L: Uzunluk (cm)
 η : Viskozite katsayısı ($dyne\ sn/cm^2$)
q: Suyun akış hızı (LT^{-1})
 θ : Hacimsel su içeriği ($L^{-3}L^{-3}$)
 ϕ : Toplam gözeneklilik (-)
t: Zaman (sn)
d: Etkili gözenek çapı
f: Sıvının akıcılığı ($L^{-1}T^{-1}$)
k: Gerçek permeabilite (cm^2)
c: Konsantrasyon (ML^{-1})
x: Uzaklık
 D_h : Hidrodinamik dispersiyon katsayısı ($cm^2/gün$)
 j_c : Konveksiyon (-)
a: Dispersivite (cm)
R: Geciktirme katsayısı (-)
P: Boyutsuz Peclet numarası (-)
V: Ortalama gözenek akı hızı ($cm/gün$)
 ρ_b : Hacim ağırlığı (g/cm^3)
 K_d : Dağılım katsayısı (-)
 γ : Yüzey gerilimi ($dyne/cm^2$)
 θ_m : Hareketli bölgenin su içeriği
 θ_{im} : Hareketsiz bölgenin su içeriği
 c_m : Hareketli bölgenin konsantrasyonu

c_{im} : Hareketsiz bölgenin konsantrasyonu

α : Hareketli ve hareketsiz bölgeler arasında madde alışverişini kontrol eden katsayı

C_0 : Stok çözeltideki taracer konsantrasyonu

β : Ortamdaki mobil su içeriği

ω : Hareketsiz ve hareketli bölgeler arasındaki madde alışverişi

t_0 : Gözenek hacmi

mm: Milimetre

M: Molarite

N: Normalite

Cl: Klor

Br: Brom

KBr: Potasyum bromür

CaCl₂: Kalsiyum klorür

MgCl₂: Magnezyum klorür

T veya ³H₂O: Tritiyum

AgNO₃: Gümüş nitrat

CDE: Konveksiyon-dispersiyon eşitliği

BTC: Hamle eğrisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Toprakta akışın izlediği yol.....	6
Şekil 2.2. Akı hızı ile hidrolik eğim arasındaki doğrusal ilişki.....	7
Şekil 2.3. Akışı engelleyen bir sıkışmış hava kabarcığı.....	8
Şekil 2.4. Hidrofobik ve hidrofilik maddeleri içeren toprak yüzeyindeki su damlalarının görünümü.....	14
Şekil 2.5. Sıvı-buhar ara yüzeyi.....	15
Şekil 2.6. Sembolik olarak yüzey aktif madde.....	17
Şekil 2.7. Yüzey aktif maddenin yüzeye yerleşmesi.....	17
Şekil 2.8. Saf suyun yüzey geriliminin sıcaklık ile değişimi.....	20
Şekil 2.9. Dispersiyon.....	30
Şekil 2.10. Boyuna dispersiyon.....	31
Şekil 2.11. Bireysel ölçekte gözeneklerde boyuna dispersiyona sebep olan faktörler....	31
Şekil 2.12. Farklı Boyutlarda Dispersiyon.....	32
Şekil 2.13. Yolo tınından alınan süzükteki klor konsantrasyonunun kolondan toplanan çözelti hacmine karşı değişimi.....	41
Şekil 2.14. Yolo tını ve Kolombia siltli tını için elde edilen eğri çiftleri.....	42
Şekil 2.15. Dört doygun gözenekli ortamda hamle eğrileri.....	43
Şekil 2.16. Eşit akı hızlarında çözelti ve topraktaki klor konsantrasyonu.....	44
Şekil 2.17. Üç farklı su içeriğinde Qakley kumu için hamle eğrileri.....	45

Şekil 2.18. Klor ve tritiumun hamle eğrisi.....	46
Şekil 2.19. Kolombia siltli tınının klor ve tritium hamle eğrileri.....	47
Şekil 4.1. 2 mm-72,8 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	55
Şekil 4.2. 2 mm-72,8 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	55
Şekil 4.3. 2 mm-64 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	56
Şekil 4.4. 2 mm-64 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	56
Şekil 4.5. 2 mm-53,5 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	57
Şekil 4.6. 2 mm-53,5 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	57
Şekil 4.7. 2 mm-42 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	58
Şekil 4.8. 2 mm-42 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	58
Şekil 4.9. 1 mm-72,8 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	60
Şekil 4.10. 1 mm-72,8 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	60
Şekil 4.11. 1 mm-64 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	61

Şekil 4.12. 1 mm-64 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	61
Şekil 4.13. 1 mm-53,5 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	62
Şekil 4.14. 1 mm-53,5 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	62
Şekil 4.15. 1 mm-42 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	63
Şekil 4.16. 1 mm-42 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	63
Şekil 4.17. 0,5 mm-72,8 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler	65
Şekil 4.18. 0,5 mm-64 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	66
Şekil 4.19. 0,5 mm-64 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	66
Şekil 4.20. 0,5 mm-53,5 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	67
Şekil 4.21. 0,5 mm-53,5 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	67
Şekil 4.22. 0,5 mm-42 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	68
Şekil 4.23. 0,5 mm-42 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	68
Şekil 4.24. 0,25 mm-72,8 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	70

Şekil 4.25. 0,25 mm-72,8 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	70
Şekil 4.26. 0,25 mm-64 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	71
Şekil 4.27. 0,25 mm-64 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	71
Şekil 4.28. 0,25 mm-53,5 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	72
Şekil 4.29. 0,25 mm-53,5 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	72
Şekil 4.30. 0,25 mm-42 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür).....	73
Şekil 4.31. 0,25 mm-42 dyne/cm ² 'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür).....	73

TABLÖLAR LİSTESİ

- TABLO 1.** Farklı sıcaklıklarda suyun yüzey gerilimi (dyne/cm²) 19
- TABLO 2.** Yüzey aktif maddeler22
- TABLO 3.** Birebir yer değiştirme testlerinde kullanılan yüzey geriliminin ayarlanmasında kullanılan Timsen'in saf sudaki içeriği ile suyun yüzey gerilimi arasındaki ilişki50
- TABLO 4.** Çalışmada 2–1 mm kum ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak farklı yüzey gerilimli su ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerine ilişkin modelleme sonuçları 59
- TABLO 5.** Çalışmada 1–0.5 mm kum ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak farklı yüzey gerilimli su ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerine ilişkin modelleme sonuçları64
- TABLO 6.** Çalışmada 0.5–0.25 mm kum ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak farklı yüzey gerilimli su ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerine ilişkin modelleme sonuçları 69
- TABLO 7.** Çalışmada < 0.25 mm kum ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak farklı yüzey gerilimli su ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerine ilişkin modelleme sonuçları 74

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artmasına rağmen su kaynaklarının sabit olması, bu kaynakların korunmasını ve çok iyi kullanılmasını gerektirmektedir. Bilinçli su kullanımıyla, yaşam kalitemizi bozmadan alacağımız basit tedbirlerle su kaynaklarımızın kirlenmesini ve tükenmesini önleyebiliriz. Bununla birlikte; üç tarafı denizlerle çevrili olan ve çok sayıda yerüstü ve yeraltı su kaynaklarının bulunduğu ülkemizde sular, evsel ve endüstriyel atıklarla kirlenmektedir. Bu atıkların arıtılmadan su yataklarına verilmesi, katı atıkların düzensiz olarak alıcı ortama bırakılması, ayrıca bilinçsizce yapılan tarımsal ilaçlama ve gübrelemeden dolayı sular kirlenmektedir (Anonim, 2010).

Erşahin (2001)'e göre, toprak ve su kaynaklarının kirlenmesi ve bu kirlenmelerin çevresel etkisinde '*vadoz bölge*' olarak tarif edilen bitki kök bölgesi ile yeraltı suyu tablası arasındaki yarı-doygun bölgenin özellikleri ve bu özellikler ile dinamik haldeki toprak suyu arasındaki etkileşim son derece önemlidir.

Yer altı ve yer üstü su kaynaklarının toprakta tercihi akı (preferential flow) ile taşınan agro kimyasallar ile beklenmedik bir şekilde kirlenmeleri dünyanın birçok yerinde sık sık rapor edilmiştir. İleride ortaya çıkabilecek diğer kirlenmelerin önlenmesi için, kirlenme unsurlarının sulara taşınmasından sorumlu mekanizma ve nedenlerin çok iyi anlaşılması gerekmektedir.

Su kaynaklarının kirlenmesinde, kirlenme unsurlarının verici kaynaktan alıcı kaynağa ulaşmaya kadar etkisinde kaldığı süreçlerin bilinmesi kirlenmenin önlenmesinde önemli bir aşamadır. Bu süreçlerin anlaşılması için farklı ölçeklerde (laboratuvar, arazi, lizimetreler, vb) birçok çalışma yapılmış ve halen yapılmaktadır. Laboratuvar kolon denemeleri bu amaçla uzunca bir süredir çalışılmaktadır (Toride ve ark., 1995, 1999).

Birebir yer değiştirme (miscible displacement) testleri laboratuvar koşullarında bozulmuş ve bozulmamış toprak kolonlarında, kimyasal taşınmayı nitel ve nicel olarak değerlendirmek için uzun zamandır kullanılmaktadır (Nielsen ve Biggar, 1961, 1962; van Genuchten, 1977; Erşahin ve ark., 2002). Bu testler sadece toprakta yer alan makroporların kimyasal taşınma üzerine olan etkilerini açıklamakla kalmaz, aynı zamanda, toprak fiziksel karakteristiklerinden

olan hidrodinamik dispersiyon, difüzyon ve iyon değişimi ve adsorpsiyon hakkında fikirler verir. Örneğin, birebir yer değiştirme sonucunda elde edilen asimetric bir hamle eğrisi (breakthrough curve) tercihi akının neden olduğu bir fiziksel dengesizliğin veya söz konusu kimyasal ile toprak arasındaki şiddetli adsorpsiyonun neden olduğu bir kimyasal dengesizliğin olduğunu gösterir. Bu eğrilerin sayısal analizi ise dengesizliğin derecesini verir (Erşahin ve Er, 1999).

Gözenekli ortamda herhangi bir çözünmüş kimyasalın taşınması başlıca beş süreç tarafından kontrol edilmekte olup bunlar; dispersiyon, konveksiyon, difüzyon, adsorpsiyon ve eksklusiondur (van Genuchten, 1981; Toride ve ark., 1999). Bu süreçlerin tamamının aynı anda etkili olması imkansızdır. Örneğin, potasyum benzeri reaktif bir kimyasalın taşınmasında adsorpsiyon, dispersiyon, difüzyon ve konveksiyon etkili olurken; nitrat benzeri reaktif olmayan bir kimyasalın taşınmasında diğer üç sürecin yanında adsorpsiyonun yerini, iyonun kil yüzeylerinden uzaklaştırılması anlamına gelen eksklusion (itilme) alır. Bu durumda, potasyumun tersine nitratın taşınması negatif yüklü kil yüzeyleri tarafından yavaşlatılmaz, aksine hızlandırılır. (Parker ve van Genuchten, 1984). Gözenekli ortam, taşınan çözünmüş ve taşıyıcı sıvının özelliklerine bağlı olarak bu süreçlerin taşınmadaki nispi ağlılıkları değişebilir.

Toprağa karışan kimyasal maddeler ve özellikle yüzey aktif maddelerce zengin evsel atıkların karışıkları yerdeki suların yüzey gerilimini az da olsa değiştirmesi beklenir. Suyun yüzey gerilimi, suyun gözenekli ortamda tutulmasını ve hareketini etkiler. Yüzey gerilimi sayesinde su, toprak gözeneklerine tutulur. Gözenek çapı ve yüzey gerilim katsayısı suyun gözeneklerdeki tutunma ve hareket etmesini etkileyen iki önemli faktördür (Erşahin, 2010). Suyun yüzey gerilim katsayısı azaldıkça, su toprakta daha zayıf tutulacağından, çözünmüşlerin toprakta taşınma ve hareket hızlarının da artması beklenir. Günümüze kadar bir taşıyıcı olarak suyun yüzey gerilimdeki değişmenin toprak benzeri doğal gözenekli ortamlarda çözünmüşlerin taşınmasını nasıl etkilediği üzerine henüz bir çalışma yapılmamıştır.

Bu tez çalışması ile toprak benzeri doğal gözenekli ortamlarda reaktif olmayan kimyasalları (nitrat, klor, vb.) temsilen kullanılan bromun taşınmasında suyun yüzey geriliminin etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Denemede; kil benzeri parçacıklardan kaynaklanacak bromu itme etkisinin neden olacağı belirsizliğin olabildiğince azaltılması ve gözenek büyüklüğünün kontrol edilebilmesi için farklı parçacık büyüklüğündeki kum ile paketlenmiş kolonlar kullanılmıştır. Ayrıca, hem reaktif olmayan bir kimyasal olması, hem de

doğadaki kalıntı (residual) miktarının son derece düşük olması nedeniyle çalışmada brom (Br) tercih edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER (LİTERATÜR BİLGİLERİ)

Gözenekli ortamlar, günlük hayatımızda her sahada karşımıza çıkmaktadır. Doğal gözenekli ortam olarak, deniz kumu, kireçtaşı, odun, çavdar ekmeği, akciğer ve dokuları örnek verebiliriz (Baytas, 2000). Bağımsız toprak taneleri ile toprak agregatları; şekillerine, küçüklük veya büyüklük derecelerine ve doğal toprak hacmi içerisindeki dağılış durumlarına göre, gözenekli boşluklar oluştururlar. Arazide birim toprak hacmi içerisinde bu gözenekli boşlukların gerek toplam hacimleri ve gerekse özelliği, başka bir deyişle, hacim içerisinde büyüklüklerine göre dağılış durumları ile birbirlerine olan bağlantı dereceleri ve şekilleri, topraktan toprağa olduğu kadar, toprak profili boyunca da büyük değişmeler göstermektedir (Baytas, 2000).

Gözenekli ortamlarda ısı geçişi ve akışkan akışı, akciğerlerde kanın mikroskobik düzeyde akışından, daha büyük ölçeklerde jeotermal kaynaklarda tuzlu suyun dolaşımına kadar çok geniş bir mühendislik ve teknik uygulaması sebebi ile son yıllarda oldukça önem arz etmektedir. Taşınım ile akışkan akışı konusundaki bu konu makine, nükleer, inşaat, kimya, ziraat, hava-uzay mühendislikleri ve bio-mühendisliği, gıda bilimi ve jeotermal mühendisliği gibi çok geniş bir sahada çalışan mühendis ve bilim insanlarının ilgisini çekmektedir (Baytas, 2000).

2.1. Gözenekli ortam

Bir malzemeye gözenekli ortam denilebilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir (Dullien, 1992). Malzeme kendi boyutları ile karşılaştırıldığında içerisinde çok küçük ve birbiri ile irtibatlı boşluklar içerir. Bir katı matris içinde oluşan bu boşluklar, hava, su vb. akışkanlar veya farklı akışkanlardan oluşan karışımlar bulundurur. Akışkan katı malzemenin bir ucundan girip öbür ucundan çıkabilmelidir. Doğal bir gözenekli ortam içinde bulunan boşlukların büyüklüğü ve şekli düzensizdir. Gözenekli ortamın bütün makroskobik özellikleri bu düzensizlik ve rasgelelikten etkilenir. Bu durumda, makroskobik gözenek yapısı değişkenleri gözenekli malzemenin ortalama özelliklerini temsil eder. En önemli gözenek yapısı değişkenleri; gözeneklilik, geçirgenlik ve akış yatağı olarak bilinir. Gözeneklilik ve akış yatağı yapısı gözenekli ortama has özelliklerdir, fakat geçirgenlik gözenekli ortamın

kütle geçiş özelliğini temsil eder. Gözeneklilik (ε) malzeme içindeki toplam boşluk hacminin malzemenin toplam hacmine oranı şeklinde tanımlanır ve gözeneklilik sıfıra yakın veya hemen hemen 1'e yakın bir değer alabilir. Gözenekliliğin tanımı aşağıdaki denklemle açıklanabilir:

$$\varepsilon = \frac{Va}{Va + Vk} \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'de Va katı içindeki akışkan veya boşluk hacmi ve Vk ise yalnızca katı hacmini göstermektedir. Gözenekliliğin mikroskopik olarak ölçülmesi veya farklı malzeme bileşenlerinden oluşan bir ortamda gözenek dağılımının bulunması çok zordur. Gerçek gözeneklilik ölçümü, ışığın veya elektromanyetik gama ışınlarının malzeme içinden geçerken zayıflamasının tespiti ile gerçekleştirilebilir. Kaviani (1995), Baytaş ve Akbal (2002) ve İshakoğlu ve Baytaş (2002) tarafından gözeneklilik, içinde özel bir kum bulunan bir deney kolonundan geçen gama ışınlarının zayıflamasının ölçülmesi ile bulunmuştur.

Gözeneklilik gözenekli bir malzemenin en önemli özelliğidir, çünkü malzemenin tüm fiziksel özellikleri gözeneklilikten etkilenir. Türdeş bir gözenekli ortamda, gözeneklilik sabit olabilir fakat genelde mekana bağlı olarak değişir.

Akış yatağı (λ) yapısı (tortuosity), gözenekli ortam çalışmalarında gereklidir. Akış yatağı yapısı fiziksel olarak bir sabite eşit değildir ve gözenekliliğe, boşluklar arasındaki küçük akış kanallarının şekline ve tanecik çapına bağlı olarak değişir. Akış yatağı yapısının deneysel olarak tespiti çok zordur. Liu ve Masliyah (1999), akış yatağını gözenekliliğe bağlı olarak eşitlik (2.2)'deki gibi tanımlamışlardır.

$$\lambda = \sqrt{\varepsilon} \quad (2.2)$$

Geçirgenlik, gözenekli ortamın hidrolik iletkenliğinin bir ölçüsüdür veya malzeme içinden akışkanın geçme kolaylığının bir ölçüsüdür. Geçirgenlik akışkanın değil gözenekli malzemenin bir özelliğidir.

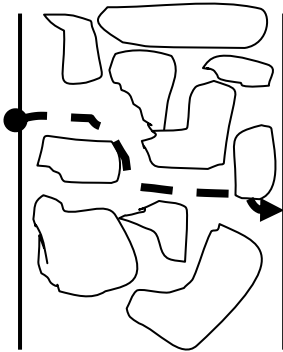
2.2. Flux (Akı hızı), Akış Hızı ve Tortuosity (Dolambaçlılık)

Akı hızı, akış yönüne dik birim kesit alandan birim zamanda geçen suyun hacmini ifade eder. Akı hızının birimi CGS birimleri ile LT^{-1} dir.

Toprak gözenekleri şekil, genişlik ve yönü çok değişiklik gösterdiğinden, topraktaki gerçek akış hızı çok değişkendir. Örneğin, daha geniş gözenekler suyu daha hızlı iletir ve her gözeneğin merkezindeki sıvı, zerreler yakın olan sıvıdan daha hızlı hareket eder. Kesin olarak belirtmek gerekirse, sıvı akışı için tek bir hızdan ziyade ortalama bir hız vermek daha gerçekçi olur. Tanımdan da anlaşılacağı gibi, akan sıvının ortalama hızı, aslında akı hızından farklıdır.

Toprakta su zerrelerinin ortalama hızına '*ilerleme hızı*' denir ve bu suyun içerisinde aktığı gözenekli ortamın gözenekliliğini de göz önüne alır. Akım yönüne dik bir düzlem ele alınırsa, açık gözeneklerin alanı, gözeneklilik (p) ile kesit alanı A çarpımına eşit olacaktır.

Akış tüm kesit alanından meydana gelmez çünkü kesitin bir kısmı zerreler ile kapatılmış olup, sadece porozite fraksiyonu akım için uygundur. Hatta gerçek akış yolunun dolambaçlı olması nedeniyle, toprak kolonunun boyu L 'den daha büyüktür (Şekil 2.1)



Şekil 2.1. Toprakta akışın izlediği yol (Tortuosity) (Munsuz, 1985'den düzenlenmiştir).

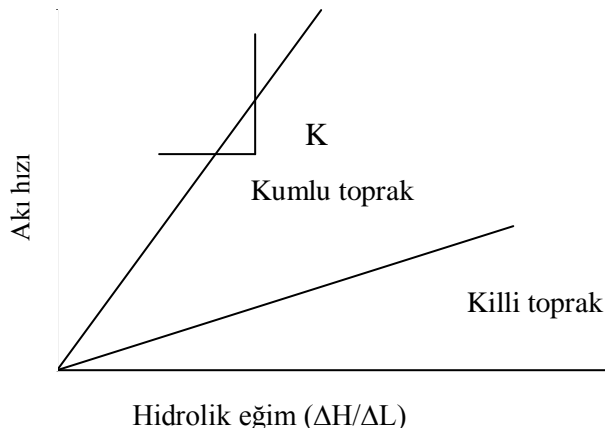
Dolambaçlılık (tortuosity), izlenen gerçek dolambaçlı yolun '*zahiri*' veya '*doğrudan*' akış yoluna ortalama '*oranıdır*'. Örneğin, bir toprak örneğindeki gözenekler boyunca akan bir miktar suyun gittiği '*ortalama*' uzaklığın, o örneğin uzunluğuna oranıdır. Scheidegger

(1957)'e göre bu durum, dolambaçlılık gözenekli ortamın boyutsuz olan geometrik bir parametresidir ve hassas olarak ölçülmesi oldukça zordur. Bu değer, daima 1'den büyüktür ve bazı hallerde 2'yi geçebilir (Munsuz, 1985).

2.3. Hidrolik İletkenlik (Kondaktivite), Geçirgenlik (Permeabilite) ve Akıcılık (Fluidity)

Hidrolik iletkenlik, akı hızı (flux)'nın hidrolik eğime oranına veya akı hızı-hidrolik eğim doğrusunun eğimine eşittir (Şekil 2.2). Akı hızının boyutları LT^{-1} 'dir ve hidrolik iletkenliğin boyutları ile aynıdır. Potansiyel eğimi belirtmek için en uygun yol ise, uzunluk veya yük birimlerinin kullanılmasıdır (Munsuz, 1985).

Hidrolik yük eğimi ($\Delta H/L$) uzunluğun uzunluğa oranı olduğundan boyutsuzdur. Benzer şekilde hidrolik iletkenliğin boyutları, akı hızı boyutları ile aynı boyutlara sahip olan LT^{-1} dir.



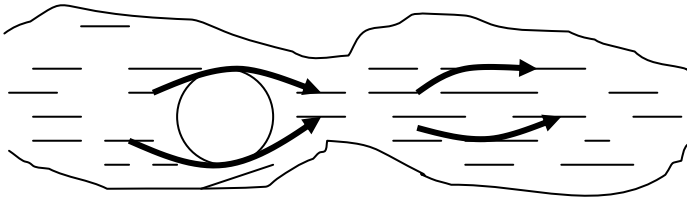
Şekil 2.2. Akı hızı ile hidrolik eğim arasındaki doğrusal ilişki. Hidrolik iletkenlik doğrunun eğimine eşittir (Erşahin, 2008).

Kum taşı gibi katı, sabit strüktürlü, gözenekli ve aynı zamanda doymuş bir ortamda hidrolik iletkenlik karakteristik olarak sabittir. Hidrolik iletkenlik kumlu bir toprakta 10^{-2} – 10^{-7} cm/sn ve killi bir toprakta ise, 10^{-4} – 10^{-7} cm/sn gibi değerler alabilir.

Hidrolik iletkenlik, tekstürün olduğu kadar strüktürün de etkisi altındadır. Gözenekli veya iyi agregatlaşmış bir toprak, sıkışmış ve yoğun olana nazaran daha yüksek bir hidrolik iletkenliğe sahiptir. İletkenlik yalnızca toplam gözenekliliğe bağlı olmayıp, birinci derecede iletkenliği sağlayan gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Örneğin büyük gözeneklere sahip çakıllı veya kumlu bir toprak, küçük gözeneklere sahip killi topraktan daha fazla bir

iletkenliğe sahiptir. Aslında kilin toplam gözenekleri kumlu toprağinkinden daha fazladır. Tarla koşullarında, çatlaklar, solucan delikleri, parçalanmış kök kanalları bulunmakta olup; akış koşullarına ve yönüne bağlı olarak, akışı muhtelif yollarda etkilemektedir. Eğer basınç yükü artı ise, bu geçitler suyu iletir iletkenliği önemli ölçüde etkiler. Eğer sudaki basınç yükü eksi ise, yani toprak suyu eksi basınç altında ise, büyük gözenekler genellikle drene olur ve su iletiminde etkili olamazlar.

Birçok toprakta hidrolik iletkenlik sabit değildir. Çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik olaylar nedeniyle, hidrolik iletkenlik toprakta suyun hareketine bağlı olarak değişir. Topraktaki değişebilir iyonların bileşimi hidrolik geçirgenliği önemli ölçüde etkiler. Genellikle elektrolitlerin konsantrasyonu azaldıkça, iletkenlik azalır (mevcut katyon etkisi ile dispersiyon ve genişleme-şişme-olayı bunda da etkilidir). Akışın uzaması halinde kil zerrelere sistemden ayrılması ve hareket etmesi ile gözenekler tıkanabilir. Pratikte, bir toprağı sıkışmış olan havayı uzaklaştırmadan tamamen sature etmek çok zordur. Sıkışmış hava kabarcıkları Şekil (2.3)'de görüldüğü gibi gözenek geçişlerini tıkamış olabilirler (Munsuz, 1985).



Şekil 2.3. Akışı engelleyen bir sıkışmış hava kabarcığı (Munsuz, 1985'den düzenlenmiştir).

Sıcaklık değişimleri, gazın erimesi veya çıkışı ve aynı zamanda gaz fazın hacminin değişmesi sonucu suyun akışına ve iletkenliğe etkili olabilirler. Hidrolik iletkenlik K , toprağın çok önemli bir özelliğidir. K 'ya etki eden toprak özellikleri; toplam gözenek, gözenek büyüklük dağılımı, toprağın gözenek geometrisidir. İletkenliğe etki eden sıvı özellikleri ise sıvı yoğunluğu ve viskozitedir (Munsuz, 1985).

Teorik ve bazı durumlarda pratik olarak K 'yı iki ayrı faktöre ayırmak mümkündür. Bunlar toprağın '*gerçek (intrinsik) geçirgenliği*, (k) ve sıvının '*akıcılığı (fluidity)*, f olup ikisi birlikte aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$K = k.f \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3)'de; K cm/sn (LT^{-1}), k cm² (L^2) ve f ise ($L^{-1}T^{-1}$) şeklinde belirtilmektedir. Akıcılık viskozite ile ters orantılıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$k = \frac{K\eta}{\rho g} \quad (2.4)$$

Burada, η viskozite poise (dyne sn/cm²), ρ sıvı yoğunluğu (g/cm³) ve g yer çekimi ivmesi (cm/sn²) dir.

Normal bir sıvıda yoğunluk yaklaşık olarak sabittir ve sıvıdaki değişimler, esas olarak viskozitenin değişmesi sonucu meydana gelir. Sıkışabilen akışkanlarda (gazlar gibi) basınç ve sıcaklık nedeniyle yoğunlukta değişimler meydana gelebilir.

'Geçirgenlik (permeabilite)' teriminin kullanılması, bazı karışıklıklara neden olmuştur ve genellikle hidrolik iletkenlik ile eş anlamda kullanılmıştır. Bazı durumlarda ise, gözenekli ortamın su veya diğer akışkanlara karşı kalitatif olarak göstermiş olduğu kolaylığı belirtmekte kullanılmıştır. Bu nedenle, permeabilite anlamını kantitatif anlamda ve boyutları ile kullanmak mümkündür ve bu durumlarda da bazı sıfatların '*gerçek (intrinsik)*' (Richards, 1954) veya '*Özgül (spesifik) geçirgenlik*' (Scherdegger, 1957) gibi kullanılması gerekir (Munsuz, 1985).

Yapılan açıklamalardan, akışkanlığın sıcaklık ve akışkanın bileşimi ile ilgili olduğu ve bu nedenle geçirgenliğin gözenekli ortam ve onun gözenek geometrisi için ideal bir özelliği olduğunu göstermektedir. Tamamen sabit bir gözenekli sistemde; su, hava veya yağ gibi çeşitli akışkanlar ile aynı geçirgenliğin elde edilmesi gerekir. Birçok toprakta ise, matriks ile su arasındaki ilişkiler öyle boyutlara ulaşır ki, iletkenlik değerini, toprak ve su ile ilgili unsurlara ayırmak olanağı doğmaz ve bu eşitlik geçersiz kalır.

2.4. İletkenlik ve Geçirgenliğin Gözenek Geometrisi İle İlişkisi

Geçirgenlik (permeabilite), gözenekli bir ortamın fiziksel karakteristiği olduğundan, toprak gözenek geometrisinin bazı ölçülebilen özellikleri (örneğin gözeneklilik, gözenek büyüklüğü dağılımı, iç yüzey alanı vb) ile tahmin edilebilir (Munsuz, 1985).

Permeabilite ve gözeneklilik arasında bir korelasyon bulmak belki en basit yoldur. Şimdiye kadarki gözlemler, akış hızının; iletim yapan kanalcıkların, dolambaçlılık, şekil,

devamlılık ve genişliği ile yakından ilgili olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, çok fazla küçük gözeneklerden oluşan yüksek gözenekli bir ortam, daha az gözenekli, fakat daha büyük gözenekleri içeren ortama nazaran daha düşük doymuş iletkenlik gösterir (Munsuz, 1985).

Permeabilite ve tane büyüklüğü dağılımı arasındaki ilişki ile ilgili olarak da birçok çalışma yapılmıştır. Benzer materyaller için benzer ilişkiler bulunmasına karşın, çeşitli tane şekli ve agregasyon gösteren taneler için böyle bir ilişki bulunamamıştır (örneğin kum-kil arasında). Gözenekli ortamı teorik modeller ile göstermek ve matematiksel olarak belirtmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bu modellerin bazıları çok teorik olup, her bir materyal için deneylerin yapılması ve sistemi temsil edip etmediği kontrol edilmelidir (Munsuz, 1985).

Scheidegger (1957) bu tip modeller üzerinde yaptığı çalışmada, '*doğrusal*' '*kapılar*', '*paralel*', '*seri*' ve '*dallı*' gibi birtakım tipler tanımlamıştır. Gözenekli ortamın geometrik özellikleri ile permeabilite arasındaki ilişkileri gösteren teorilerin en fazla ve geniş bir şekilde kullanılanı, Kozeny teorisi ve özellikle bu teorinin Carman (1934) tarafından yapılan değiştirilmiş şeklidir. Bu teori '*hidrolik yarıçap*' kavramına dayanmaktadır. Bu kavram, gözenekli ortama eş değer olarak düşünülen teorik bazı kanallar topluluğundan ibarettir.

Hidrolik yarıçapın ölçülmesi, hacmin gözenek boşluğunun yüzeyine oranı veya gözeneklerin kesit alanlarının, çevrelerine oranını verir. *Kozeny-Carman eşitliği* eşitlik (2.5)'de verilmiştir.

$$k = \frac{p^3}{C \cdot a^2} (1 - p)^2 \quad (2.5)$$

burada, p gözeneklilik, a sıvının temas ettiği özgül yüzey ve C sabite olup, taneyi temsil eden ise şekil faktörüdür (Munsuz, 1985).

Toprak bir kapillar borular demeti olarak kabul edilebilir. Bu tanım, toprağın gerçek özelliklerine kaba bir yaklaşım olup, bu varsayım ile pek çok şey kolaylıkla açıklanabilir. Kapillar borulardaki su akımının yasaları uzun süredir bilinmekte olup, bu akımı inceleyerek gözenekli ortamda sıvı akışına ilişkin bazı kavramlar saptanabilir. Pek çok araştırmacının gözlemleri, boru veya kapillar borularda su akımının iki yolla olabileceğini göstermiştir. Hareketin hızı yeteri kadar düşük olduğu zaman, parçacıklar paralel elemanlar halinde hareket

ederler. Her elemanın hızı bir sonraki elemanın hızından pek az farklıdır. Bu tip akıma ‘Laminar’, ‘Streamline’ veya ‘Viskoz’ akım denir. Hızın yeteri kadar fazla olması halinde akımın karakteri tamamen değişir. ‘Streamline’ akımın muntazam laminar halinin yerini, karma karışık dönen ‘edy’ler ve ‘vortex’ler alır ve buna ‘Turbulant’ akım denir (Munsuz, 1985).

2.5. Darcy Yasası

Gözenekli ortamlarda akış ile ilgili ilk rastlanan çalışma Henry Philibert Gaspard Darcy tarafından 1856 yılında Fransa’nın Dijon kentine temiz su getirme projesi kapsamında yapılan bir deneysel çalışmadır. Bu ilginç deneysel çalışmanın (Darcy, 1856) sonuçları daha sonraları gözenekli ortamlarda akış problemlerine uygulanabilecek güncel bir matematik model haline getirilmiştir ve halen kullanılmaktadır. Darcy’nin deney düzeneği, içinde kum bulunan A kesitli silindirik bir borudan ibarettir. Akış çok yavaştır ve silindirin üst kısmından giren su aşağı doğru kum taneleri arasından süzülerek iner. Akış daimi, gözenekli ortam özdeş ve akış tek yönlüdür. Darcy, deney sırasında akışkanın kum ile dolu kısmına girdiği sütunun üst ve çıktığı alt seviyelerindeki basınç farkı ile akışkan akışı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu bulmuştur. Bugünkü düzenlenmiş hali ile Darcy yasası eşitlik (2.6)’deki gibi ifade edilebilir (Baytaş, 2006):

Buna göre herhangi bir gözenekli ortamdaki suyun hareket hızı;

$$q = K \frac{\Delta H}{\Delta L} \quad (2.6)$$

q =suyun akış hızı (L/T)

$\Delta H/\Delta L$ =hidrolik eğim (birimsiz)

K = ortamın hidrolik iletkenliği (L/T)’ dir.

Burada iki husus ön plana çıkmaktadır, a) ortamın hidrolik iletkenliği (K) q ile doğru orantılıdır, b) hidrolik eğim ΔH ile q doğru orantılıdır (Erşahin, 2008).

Bugünkü düzenlenmiş hali ile Darcy yasası doygun akış için aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Baytaş, 2006):

$$J = \frac{Q}{A} = -K_s \frac{\Delta H}{L} \quad (2.7)$$

Eşitlikte J; akışkanın akı hızı, L kum filtresinin kalınlığı, A kesit alanı, $\Delta H/L$ hidrolik eğim ve K_s hidrolik iletkenlik sabitidir. Eşitlik (2.7)'in Kısmi diferansiyeli alındığında;

$$J = -K_s \frac{\partial H}{\partial z} \quad (2.8)$$

Darcy eşitliği 2 ve 3 boyutlu akışlarda kullanıldığında;

$$J = J_x + J_y + J_z \quad (2.9)$$

$$= -K_s \left(\frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial z} \right) \quad (2.10)$$

2.6. Yüzey Gerilimi

İster katı, ister sıvı isterse gaz hali olsun bir maddenin atomları arasında birbirlerine karşı kuvvet etkileşimleri vardır. Aralarında uygun bir mesafe bulunan iki atom arasında çekme kuvveti etkilidir. Eğer iki atom bu çekme kuvvetinin tesiri ile birbirine aşırı yaklaşırsa bu defa birbirlerini itmeye başlarlar. İtme ve çekme kuvvetlerinin dengelendiği mesafede atomlar en kararlı konumlarında bulunur. Bir atomu kararlı konumundan ayırmak, yani diğer atoma yaklaştırmak için enerjiye ihtiyaç vardır (Anonim, 2004).

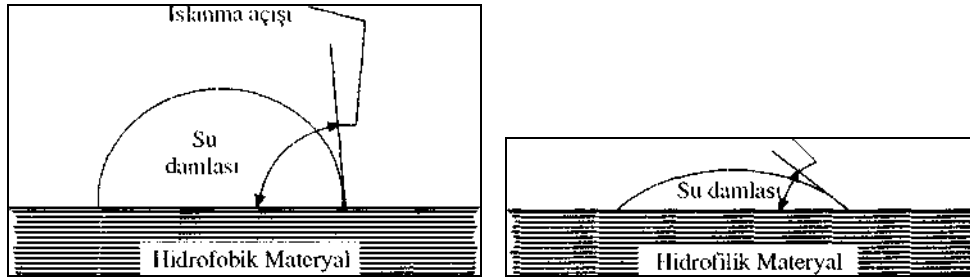
Gereken bu enerji miktarı katı madde atomları için büyük, sıvılar için küçük, gazlar için ise ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Böylece katı madde katılığını muhafaza eder, sıvılar ise moleküller arası kuvvetlerin yeterince büyük olması sebebiyle, katılar gibi hacimlerini muhafaza eder, fakat akışkan bir özellik kazanırlar. Bir maddenin atomları arasındaki bu çekme kuvvetlerine '*kohezyon*' denir (Anonim, 2004).

Atomlar arası kuvvetler sadece aynı madde içerisinde görünmezler. Bir maddenin atomu ile diğer bir maddenin atomu arasında da çekme kuvvetleri mevcuttur ve buna da '*adhezyon*' denir. Bir bardak içerisindeki suyu ele aldığımızda; su moleküllerinin kendi aralarındaki çekme kuvvetleri kohezyon, bardak molekülleri ile su molekülleri arasındaki çekim kuvveti ise adhezyon'dur (Anonim, 2004).

Sıvının iç kısmındaki bir taneciğe etki eden kohezyon kuvveti her yöne olmasına rağmen, yüzeyindeki bir taneciğe yukarı doğru kuvvet etki etmez. Bunun bir sonucu olarak, 'yüzey gerilimi', bir sıvının yüzey katmanının esnek bir tabakaya benzer özellikler göstermesinden kaynaklanan etkiye verilen addır (Anonim, 2004).

Yüzeydeki bir taneciğe altındaki tanecikler tarafından uygulanan çekme kuvveti, yüzey üzerindeki gaz ortamın tanecikleri tarafından dengelenemez. Bunun sonucunda yüzeydeki tanecikler ile içerideki komşu tanecikler arasındaki mesafe azalır ve sıvıların serbest yüzeylerinde bir bakıma tıpkı gerilmiş bir zar gibi daima büzölmek ve mümkün olan en küçük yüzeyi almak isteyen bir molekül kalınlığında çok ince bir sıvı zarı meydana gelir. Böylece dengelenmemiş kuvvetlerden doğan bir enerji fazlalığı ortaya çıkar. Bu zarı gergin tutan kuvvetlere 'yüzey gerilimi kuvvetleri' denir. Bu olaya 'yüzey gerilmesi' adı verilir ve bu gerilme dengelenmemiş kuvvetlerin bileşkesine eşittir (Anonim, 2004).

Bir toprağın su ile ıslanabilmesi, toprak parçacıklarının yani katı yüzeyin su moleküllerini çekme kuvvetine, diğere bir deyimle adhezyon kuvvetine bağlıdır. Eğer adhezyon, kohezyondan daha fazla ise bu durumda su toprak içinde yayılarak katı yüzey tarafından adsorbe edilir (Şekil 2.4). Bu durumun aksi olması halinde su damlası toprak yüzeyinde bir yarım küre şeklinde kalmakta ve adsorpsiyon olmamaktadır (Şengönöl, 1984).



Şekil 2.4. Hidroforik ve hidrofilik maddeleri içeren toprak yüzeyindeki su damlalarının görünümü (De Bano ve ark., 1967).

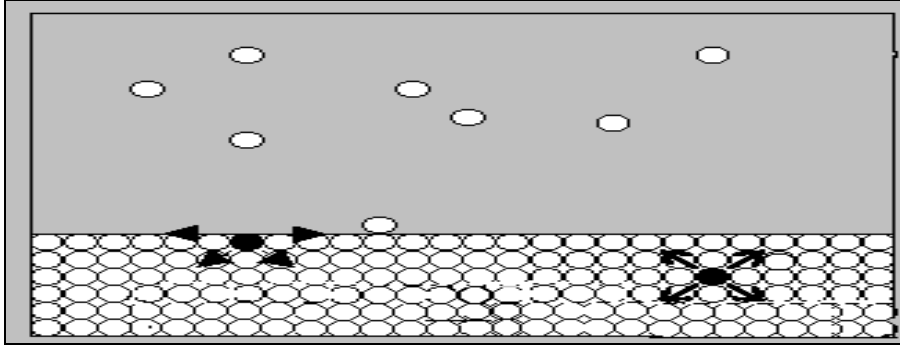
Hidroforik maddelerin bulunduğu ıslanmaya dirençli topraklarda ıslanma açısı (ıslanmazlık göstergesi) hidrofilik madde içeren topraklardaki ıslanmazlık açısından daha büyüktür. Toprak parçacıklarının adhezyon kuvveti ile ıslanma açısı arasında önemli bir negatif korelasyon vardır. Diğere bir deyimle adhezyon kuvveti küçükse ıslanma açısı büyüktür (Şengönöl, 1984).

Kâinattaki tüm maddeler minimum enerji serbest seviyesinde bulunmak ister. Bu sebeple katılar ve sıvılar buldukları ilk fırsatta yüzey alanını küçülterek, yüzey geriliminden doğan enerji fazlalığını minimuma indirmek isterler. Sabit bir hacmi minimum yüzey alanı ile kaplayan şekil küre olduğundan sıvılar, buldukları ilk serbest ortamda hemen küre şeklini alarak yüzeylerini minimuma indirirler. Musluktan damlayan veya yer çekimsiz ortamda bulunan suyun küre şeklini alması bu yüzdendir. Dünyanın küre şeklinde olması da ilk oluşumu sırasında sıvı halde bulunduğunun ispatıdır (Anonim, 2004).

Fizikokimyada yüzey gerilimi ise, bir sıvının yüzey katmanının esnek bir tabakaya benzer özellikler göstermesinden kaynaklanan etkiye verilen addır. Bu etki böceklerin su üzerinde yürütmesine olanak verir. Bir gazla bir sıvının ya da birbirleriyle karışmayan iki sıvının temas yüzeyleri gerilmiş esnek bir zara benzer. Bu gerilim sıvının serbest yüzüne ait ise buna yüzey gerilimi; iki sıvının sınır yüzeyine ait ise '*ara yüzey gerilimi (yüzeyler arası gerilim)*' adını alır (Anonim, 2007).

Bu olay, kinetik teori yardımıyla açıklanır. Sıvı içerisindeki bir molekül kendini çevreleyen öteki moleküllerin etkisine maruz kalmasının neden olduğu bu kuvvetlerin bileşkesi sıfırdır. Bunun sonucu karşılıklı kuvvetler birbirilerini yok ederler ve molekül üzerine etkiyen net kuvvet sıfır olur. Ancak sıvının yüzündeki bir molekül ele alınırsa, buhar fazdaki birim hacme düşen molekül sayısı, sıvı fazdakinden çok daha az olduğundan sıvı yüzeyinde denkleşmemiş kuvvet alanları bulunur ve molekül sıvının içerisine doğru çekilir ve sıvının yüzü gergin bir zar biçimini alır. Yüzey geriliminin etkisi altındaki sıvı yüzeyi, sıvının öteki kısımlarından farklı özellikler taşır (Anonim, 2007).

Tanımlamak gerekirse; *sıvı yüzeyinde birim uzunluğu gergin tutan kuvvete 'yüzey gerilimi'* denir. Dar tüplerde gözlenen sıvı yükselme ve alçalması olan kapilarite olayının nedeni de yüzey gerilimidir (Anonim, 2007).



Şekil 2.5. Sıvı-buhar ara yüzeyi. Molekülleri sıvının iç kısmında yüzeye getirerek yüzeyi genişletmek için, sistemin üzerine iş yapılması gereklidir (Anonim, 2004).

Sıvının iç kısmındaki molekülleri yüzeye çıkararak sıvının serbest yüzeyini artırmak için, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerine karşı iş yapılmalıdır (Şekil 2.5). Bunun sonucu olarak sıvının yüzey bölgesinin molar serbest enerjisi, sıvının diğer kısmının molar serbest enerjisinden yüksektir. Thomas Young (1805), sıvı yüzeyinin mekanik özelliklerinin, yüzey üzerine gerilmiş hayali bir zarın mekanik özellikleri ile ilişkilendirilebileceğini göstermiştir. Böylece sıvı yüzeyi moleküller arasında mevcut olan kohezyon kuvvetlerinin sonucu olarak, bir bakımdan gerilmiş hayali bir zar gibi daima büzülme isteyen ve mümkün olan en küçük yüzeyi almak isteyen 1 molekül kalınlığında çok ince bir zar gibi düşünülebilir (Anonim, 2004).

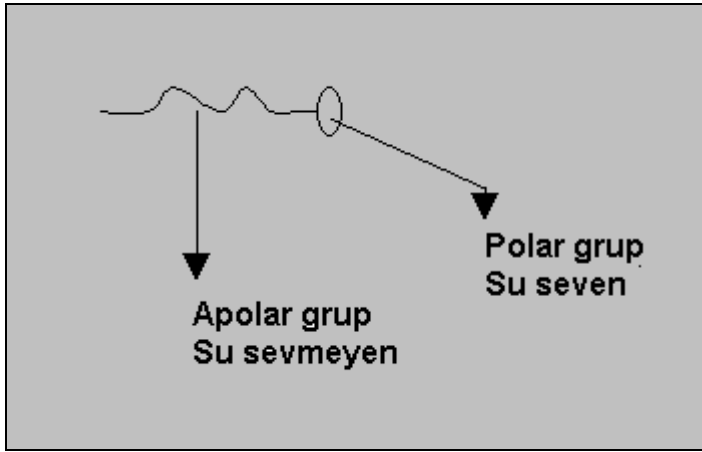
Bir sıvının yüzey gerilimi (γ); yüzey üzerinde sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına kuvvettir. Yüzey gerilimi, yüzeye paralel olarak etkir. Yüzey geriliminin SI sistemindeki birimi metre başına Newton (Nm^{-1}) veya Jm^{-2} ($1 \text{ J} = \text{N m}$ olduğundan) dir. CGS sistemindeki birimi ise dyne/cm ya da erg/cm^2 dir. Örneğin suyun yüzey gerilimi 20°C 'de $72,8 \text{ dyne/cm}$ veya $72,8 \text{ erg/cm}^2$ olduğundan, suyun yüzeyini 20°C 'de 1 cm^2 genişletebilmek için $72,8 \text{ erg}$ 'lik bir enerjiye veya 1 cm boyunca sıvı yüzeyinde yer alan moleküller arası ilişkileri kesebilmek için $72,8 \text{ dyne}$ 'lik bir kuvvete ihtiyaç var demektir (Anonim, 2004).

2.6.1. Çözeltilerin Yüzey Gerilimi

Çözünen tanecikler içindeki çözücü moleküllerinin yüzeydeki çözücü moleküllerini içe doğru çekmesini belli ölçüde engellediğinden çözeltilerin yüzey gerilimi saf çözücüye göre genellikle düşüktür. Çözücünün yüzey gerilimini düşüren maddeler '*yüzey aktif*', değiştirmeyenler ise '*yüzey inaktif*' olarak isimlendirilmektedir. Sulu çözeltiler için yüzey

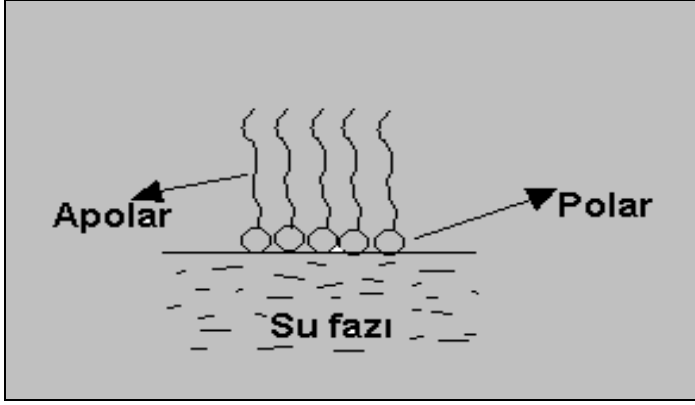
aktif maddeleri; organik asitler, alkoller, esterler, eterler, aminler ve ketonlar şeklinde; yüzey inaktif maddeleri ise inorganik elektrolitler, organik asitlerin tuzları, molar kütleleri küçük olan bazlar yanında şeker ve gliserin gibi uçucu ve elektrolit olmayan maddeler şeklinde sıralayabiliriz (Anonim, 2004).

Yağ asitleri gibi suyun yüzey gerilimini önemli ölçüde düşüren maddeler, hem polar hidrofilik (su seven) grup hem de apolar hidrofobik (su sevmeyen) grup ihtiva ederler. Yağ asitlerindeki $-COOH$ grubu gibi hidrofilik gruplar, eğer molekülün kalan apolar kısmı çok büyük değilse, molekülün çözünürlüğünü artırır. Yağ asitlerinin hidrokarbon kısımları bir sulu çözeltinin iç kısımlarında rahatsızlık duyarlar (yani yüksek bir serbest enerjiye sahiptirler) ve onlar sıvının iç kısmından yüzeye getirmek çok az iş gerektirir. Bu sebeple yüzey gerilimini düşüren bir çözünen (yüzey aktif madde), çözeltinin yüzey tabakalarında birikir. Böyle çözünenlerin ara yüzeyde "*pozitif adsorblandığı*" söylenir (Anonim, 2004).



Şekil 2.6. Sembolik olarak yüzey aktif madde (Anonim, 2004).

Şekil 2.6 sembolik olarak bir yüzey aktif maddeyi göstermektedir. Yüzey aktif bir madde sulu bir çözeltiye konduğunda aşağıdaki gibi polar kısmı suda apolar kısmı dışarıda olacak şekilde yüzeye yerleşir (Anonim, 2004).



Şekil 2.7. Yüzey aktif maddenin yüzeye yerleşmesi (Anonim, 2004).

Bu maddelerin son derece az bir miktarı suyun yüzeyini bir tek katmanla bütünüyle örtmeye yeter. Yaklaşık 2 miligram'ı suda 1 metrekarelik bir alanı kaplamak için yeterlidir. Bu moleküller yüzeyde daha rahattırlar, bu da yüzey enerjisinin azaldığı (yaklaşık 10 kat) anlamına gelir. Diğer bir ifadeyle bir yüzey aktif madde molekülünü sıvı fazdan yüzeye çıkarmak, su molekülünü bulk fazdan yüzeye çıkarmaktan daha kolay olması (yani daha az enerji gerektirmesi) sebebiyle yüzey aktif maddeler buldukları çözeltinin yüzey gerilimini düşürürler denilebilir (Şekil 2.7) (Anonim, 2004).

Bu maddelerin geniş bir uygulama alanı vardır. Örneğin; evlerimizde temizlik maddesi olarak kullandığımız çeşitli bulaşık ve çamaşır deterjanları (sıvı veya toz halde) şampuanlar ve sabunlar aktif madde olarak yüzey aktif madde ihtiva ederler (Anonim, 2004).

Bir sıvı üzerindeki gaz yoğunluğu çok fazla arttırıldığında veya bu sıvı üzerine bu sıvıda çözünmeyen bir başka sıvı ilave edildiğinde sıvının yüzey gerilimi karşı fazdaki moleküllerle gireceği moleküller etkileşmeler sonucu bir miktar azalacaktır (Anonim, 2004).

Çoğu sıvıların yüzey gerilimleri artan sıcaklıkla doğrusal bir şekilde azalır (bazı erimiş metaller hariç) ve moleküller arası kohezyon kuvvetlerinin sıfıra yaklaştığı kritik sıcaklık civarında çok küçük bir değer olur (Anonim, 2004).

Saf bir madde içerisinde bir madde çözünüyorsa çözünen maddenin ve çözücünün karakterine bağlı olarak yüzey geriliminin değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca yapılan incelemelerle çözünen maddenin sıvının iç kısımlarındaki konsantrasyonun birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir ki bu beklenen bir olaydır.

Suyun yüzey gerilimi, suyun gözenekli ortamda tutulmasını ve hareketini oldukça etkiler. Yüzey gerilimi sayesinde su, toprak gözeneklerine tutulur. Gözenek çapı ve yüzey gerilim katsayısı suyun gözeneklerdeki tutunma ve hareket etmesini etkileyen iki önemli unsurdur (Erşahin, 2010).

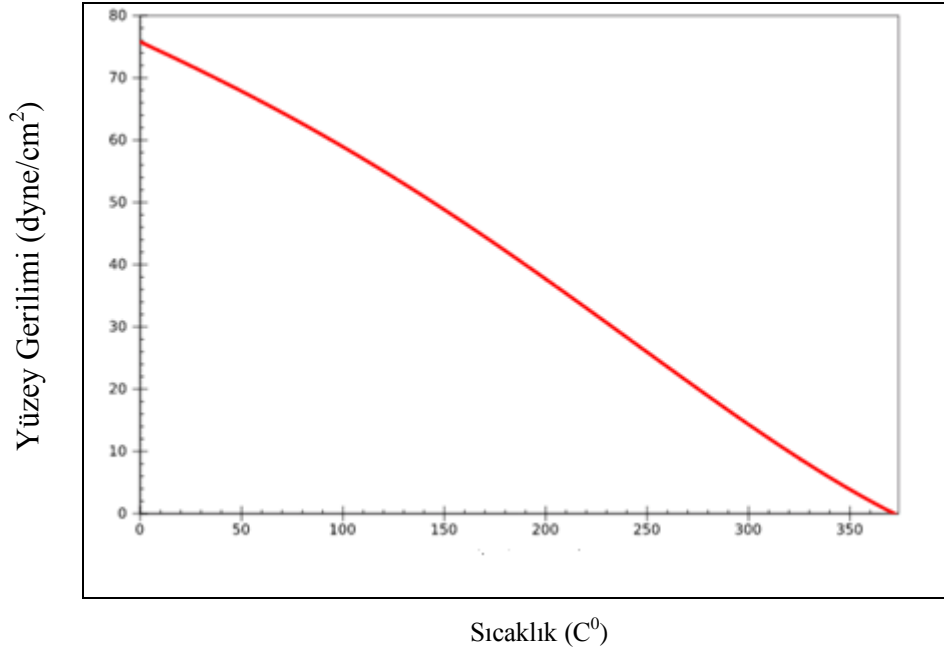
Yüzey gerilimi azalan suyun yüzey alanı artar. Çünkü suyun yüzey geriliminin fazla olması, yüzeydeki su moleküllerinin birbirini daha fazla çekmesi ve (net kuvvet sıfır olacağı için) daha kompakt bir yapıda bulunma eğilimi doğurur. Böylece su olabildiğince minimum yüzey alanına sahip olur. Zaten su damlacıklarının da yuvarlak olmasının sebebi de budur. Belirli bir hacme sahip bir maddenin kaplayabileceği en küçük alan kürede gerçekleşir. Yüzey gerilimi düşürülen su, fazla miktarda e^- kazanır. Su molekülleri parçalanarak yüzey gerilimi azalır oval yapı bozulur ve yüzeyi genişleyen su gözenekler içerisinde daha hızlı hareket eder (Anonim, 2004).

Çoğu sıvıların yüzey gerilimleri artan sıcaklıkla doğrusal bir şekilde azalır (bazı erimiş metaller hariç) ve moleküller-arası kohezyon kuvvetlerinin sıfıra yaklaştığı kritik sıcaklık civarında çok küçük bir değer alır. Suyun farklı sıcaklıklardaki yüzey gerilimi değişimi Tablo 1'de verilmiştir (Anonim, 2004).

Tablo 1. Farklı sıcaklıklarda suyun yüzey gerilimi (dyne/cm^2) (Anonim, 2004).

Su	0°C	75,64
Su	25°C	71,97
Su	50°C	67,91
Su	100°C	58,85

Yüzey gerilimi sıcaklıkla değiştiği için sıcaklık açıkça ifade edilmelidir. Sıcaklık artışı ile yüzey gerilimi azalmakta, kinetik sıcaklık olarak sıfır değerine ulaşmaktadır (Şekil 2.8) (Klimas, 1994).



Şekil 2.8. Saf suyun yüzey geriliminin sıcaklık ile değişimi (Klimas, 1994).

Suyun yüzey gerilim katsayısı azaldıkça, su toprakta daha zayıf tutulması beklenir. Petrol gibi kimyasallar suya karıştığında suyun yüzey gerilimi bundan etkilenir. Toprak suyunun yüzey gerilimi azaldıkça kimyasalların toprakta taşınma ve hareket hızlarının da artması beklenir. Suyun yüzey gerilimini azaltmak için yağ ve deterjanlar kullanılır. Bunun yanı sıra suyun yüzey gerilimini azaltmak için çeşitli aerosoller de kullanılabilir (Anonim, 2004).

2.6.2. Yüzey Aktif Maddeler

İngilizcede 'yüzey' anlamına gelen 'surface' kelimesinden türemiş '*surfactant*' olarak kullanılan bu terim, dilimize de 'sümfaktan' olarak geçmiştir. Anlaşılacağı üzere yüzeye tutunan, yüzeyde bulunan, yüzeyi kaplayan, saran gibi bir anlam taşımaktadır. Sümfaktan maddeler en basit tanımı ile bir sıvının yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyruktan oluşan sümfaktan molekülleri, hava ile suyun birleştiği yerde yoğunlaşırlar. Suyun içinde iken bu moleküllerin hidrofobik kısımları hava kabarcığı tarafından çekilir ve hava kabarcığının etrafını sararlar. Suyun dışında ise bunun tersi olur. Saf suyun yüzey gerilimi yüksek olduğu için su içerisindeki bir hava kabarcığı yüzeye gelince hemen patlar. Sümfaktan maddeler ise yüzey gerilimini düşürdükleri için oluşan hava kabarcıkları yüzeye çıktığında uzun süre patlamadan kalırlar (Anonim, 2007).

Yüzey aktivitesi, dinamik bir olgudur. Çünkü yüzey ya da ara yüzeyin son durumu, adsorpsiyona doğru bir eğilim ve moleküllerin termal hareketi nedeniyle tam karışmaya doğru bir eğilim arasında denge gösterir.

Yüzey aktif moleküllerin, ara yüzeye istiflenme eğilimi ara yüzeyin genişlemesini desteklemekte, bu nedenle normal yüzey gerilimi kuvvetleri altında, bu genişlemenin ara yüzeyin daralma eğilimine karşı dengelenmesi gerekmektedir. Eğer π , adsorplanmış sürfaktant tabakasının yüzey basıncı ise, o halde yüzey (ya da ara yüzey) gerilimi düşer (Anonim, 2007).

Yüzey aktif maddelerin bu özelliğinden elbiselerimizin deterjan ile temizlenmesinden faydalanırız. Sürfaktan molekülünün hidrofobik kısmı kumaş üzerindeki yağ tarafından çekilir ve yağın etrafı hidrofilik kısım ile kaplanır. Böylece yağ molekülü yuvarlanarak atılır. Deterjanlar ve sabunlar suni olarak imal edilen yüzey aktif maddelerdir. Tabiatıta ise çürümüş bitki artıklarının parçalanma ürünleri olarak birçok doğal yüzey aktif madde suya salınır. Bu yüzey aktif maddelere en iyi örnek humic asittir. Bir şelalede gördüğümüz köpüklenmede bu tabii yüzey aktif maddeler sayesinde (Anonim, 2007).

Su içersinde kendi kendine" oto-organize " olabilen yüzey aktif maddeler suyu seven (hidrofilik) ve suyu sevmeyen (hidrofobik) kısımlardan oluşur. Bu maddeler, suda veya sulu bir çözültide çözüldükleri zaman, yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) herhangi bir bileşiktir. Aynı şekilde, iki sıvı arasındaki yüzeylerarası gerilimi de etkilerler. Pek çok maddede hidrofobik kısım, 8–12 karbondan oluşan, düz veya çok az dallanmış bir hidrokarbondur. $C_{12}H_{25}$, $C_9H_{19}C_6H_4$ örneğinde olduğu gibi, belirli bazı bileşiklerde karbon atomlarının bir kısmının yerini, bir benzen halkası alabilir. Hidrofilik fonksiyonel grup çok değişik olabilir. CSO_3^- veya SO_3^- örneklerinde olduğu gibi anyonik, $N(CH_3)^+$ veya $C_5H_5N^+$ örneğinde olduğu gibi katyonik, $N(CH_3)(CH_2)_2COO^-$ örneğinde olduğu gibi anyonik ve katyonik, $N(CH_3)O$ örneğinde olduğu gibi semipolar veya $(OCH_2CH)OH$ örneğinde olduğu gibi iyonik olmayan (noniyonik) bir yapıda olabilir. Petrolden elde edilen lineer alkil benzen sulfonatlar ile hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen sülfatların oluşturduğu anyonik sınıf, en yaygın kullanılan bileşiklerdir (Tablo 2).

Tablo 2. Yüzeysel Aktif Maddeler (Anonim, 2004).

Anyonik	Katyonik
Sodyum stearat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$	Dodesilamin hidroklorür $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
Sodyum dodesil sülfat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	Heksadesiltrimetil amonyum bromür $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$
Sodyum dodesil benzen sülfat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	

Tez çalışmasında hidrojen bağlarını kırarak suyun yüzey gerilimini düşüren bir yüzey aktif maddesi olan '*TimsenTM*', kimyasalı kullanılmıştır. Timsen hakkında detaylı bilgi materyal ve yöntem kısmında verilecektir.

Sıvılar arasındaki ara yüzey gerilimi, yüzey aktif maddenin katılmasıyla yeteri derecede düşerse, emülsiyeye olma kendiliğinden gerçekleşir. Çünkü sistemin yüzey serbest enerjisinde sadece kısmen küçük bir artışa gerek vardır. Eğer $\pi > \gamma_0$ ise, sıvılar ya fenol-su sistemi gibi olur ya da kendiliğinden emülsiyeye olur. Elektrolit ve şeker çözeltilerinin yüzey geriliminde negatif adsorpsiyon nedeniyle küçük artışlar görülür. Burada çözücü-çözünen çekim kuvvetleri çözücü-çözücü çekim kuvvetlerinden daha büyük olduğu için, çözünen molekülleri yüzeyden sıvının içine doğru göç etmeye eğilimlidir.

2.7. Gözenekli Ortamlarda Kimyasal Taşınma

Toprak profilinde denge koşulunun değişmesini izleyen sürekli bir değişme vardır. Bu da bir taşınmaya (nakle) sebep olur. Aynı anda toprak, atmosfer yahut bitki kökleri ile madde değişimi yapılabilir. Kuvvetler dengeye gelinceye kadar, topraktaki suyun hareketi sürer. Homojen olan topraklarda, toprak tanelerinin çevresindeki su filmleri de yeknesak olacağından, suyun hareketi de yeknesak olur. Buna karşılık toprak heterojen ise, suyun hareketi yeknesaklık göstermez ve küçük gözeneklerde su daha fazla kuvvetle tutulur. Topraktaki gözeneklerin çapında meydana gelebilecek olan değişmeler, suyun akış miktarını büyük ölçüde etkiler (Yeşilsoy, 1984).

Yeşilsoy (1984)'a göre bir ögenin taşınması genellikle toprağın diğer kısımlarında bu ögenin konsantrasyonunda bir artma yahut eksilmeyi de beraber getirir. Bu olay (negatif yahut pozitif olsun) toplanma-birikme olarak bilinir. Taşınma ve toplanmanın birlikte oluşumu akı olarak belirtilir.

2.8. Çözünmüş Maddelerin Hareketi

Toprak suyu bir çözelti olup, su fazı ile birlikte veya suyun içinde bağımsız olarak hareket eden çeşitli çözünebilir maddeleri içerir. Çözünebilir maddelerin bir kısmı değişim kompleksine girer veya oradan çıkar (adsorbe faz), bir kısmı çöker veya tekrar çözünür, bir kısmı buharlaşarak atmosfere geçer, bir kısmı biyolojik aktivite sonucu dönüşüme uğrar (bitkiler tarafından alınanlar, organik maddenin mikroorganizmalar yardımıyla mineralizasyonu) ve diğer bir kısmı ise, drenaj ve sızma devamınca uzaklaşırlar. Bu tip iki yönlü olaylar, bitki gelişmesi için yararlı besin maddeleri ile mevcut besin maddelerinin durumu, tuzluluk düzeyi ve toprağın değişim kompleksinin durumunu tayin eder. Toprak kitlesi ve özellikle kil fraksiyonu, içerisinde hareket eden çözeltinin konsantrasyon ve bileşimindeki değişikliklere çok hassastır. Bu nedenle, toprak-su ilişkilerine ait çalışmalarda, çözülmüş maddelerin durum ve hareketinin de göz önüne alınması gerekir (Munsuz, 1985).

2.9. Gözenekli ortamda Görülmesi Muhtemel Akı Tipleri

2.9.1. Tercih Akı

Toprakta genellikle iki türlü akı tanımlanmıştır. 1. Darcy eşitliği ile tanımlanan toprağın dokusunda nispeten yavaş ve kararlı matriks akı 2. Poisuille Eşitliği ile tanımlanan makro gözenekler içerisinde kararsız ve hızlı tercihi akıdır.

Tercih akı, toprakta, toprağın dokusu (matriksi) ile fazla etkileşmeden bazı yolları kullanarak hızlı bir şekilde ilerleyen su hareketini ifade eden bir terimdir. Tercih akı, genellikle A ve B horizonlarında yer alan ve çapları 0,1 mm'den daha büyük yapılar olarak tanımlanan makroporlarda hızlı hareket eden akı (makropor akı), funneling ve fingering süreçlerinin bir veya bir kaç tarafından oluşturulabilir (Helling ve Gish 1991). Bu sayılanlar içerisinde en önemlisi makroporlar ve bu porların neden olduğu makropor akıdır.

2.9.2. Makropor Akı

Çoğu kez makropor akı terimi yanlışlıkla tercihi akının yerine kullanılır. Ancak makropor akı tercihi akının başlıca tipi olup, tercihi akıyı tek başına tanımlamakta yetersizdir (Warner ve Nieber, 1991). Makropor terimi toprakta biyolojik veya diğer yollarla oluşmuş, çapları 0,1 mm'den daha büyük olan yapıları belirtmek için kullanılır (Ahuja ve ark., 1991, Beven ve German 1982) makroporları kapsamlı bir şekilde tanımlayan bir derleme yayınladılar. Bu derlemede; makroporların orjinleri, sınıflandırılmaları, şekilleri ve tipleri detaylı olarak tartışılmıştır. Makroporlar, toprakta buldukları yer itibarıyla farklı orijinlerden gelebilirler. Örneğin, organik maddece zengin bir A horizonunda daha çok biyolojik olarak oluşmuş tüp şeklindeki makroporlar (solucan kanalı, kök kanalı, vs.) yer alırken aynı toprağın B horizonunda daha çok fiziksel olarak oluşmuş yarık ve çatlaklar bulunur (Bouma, 1991; Erşahin ve ark., 2002). Makroporların sayısı, sürekliliği, büyüklüğü ve şekilleri bu yapıların yer altı sularının kirlenmesine olan etkilerinin tahmin edilmesinde önemli kriterlerdir.

Makroporların kimyasalların taşınmasına etkisi özellikle toprak su ile doymun olduğunda veya toprak üzerinde su göllendiğinde son derece önemlidir. Makroporlar toprak hacminin çok az bir kısmını teşkil etmelerine rağmen kimyasal taşınmanın önemli bir kısmı bu yapılar içerisinde cereyan etmektedir. Makroporların yer altı suları üzerine olumsuz etkileri bu porlarda hızla hareket etmekte olan kimyasalların beklenenden daha kısa sürede yer altı suyuna ulaşması ve bu kaynakları kirletmeleri şeklinde kendini gösterir. Bazı durumlarda toprağa uygulanan kimyasalların %70-90 gibi büyük bir kısmının makroporlar içerisinde tercihi akı ile yer altı suyuna doğru hareket ettiği yapılan çalışmalar sonucunda rapor edilmiştir (Ahuja ve ark., 1991). Makroporların bu etkilerinin ve fonksiyonlarının anlaşılması çevre sağlığı bakımından iyi bir amenajman seçiminde son derece önemlidir (Jarvis, 2007; Clothier ve ark., 2008).

2.9.3. Matriks Akı

Matriks akı; toprak matriksi içerisinde belli bir ıslaklık cephesi halinde yavaş ilerleyen Darcy tipi akıyı tanımlar. Darcy akışında, kolondaki gözeneklerin tamamı kullanılmaktadır ve kimyasal madde belli bir cephe halinde ilerlemektedir.

2.9.4. Piston Akı

Birebir yer değiştirme testine konu olan bir çözeltili ile tamamen doygun bir toprak kolonu olsun. Kolonu işgal eden ve kolonu terk eden çözeltilerin arasındaki sınır bölgesindeki difüzyon ve hidrodinamik dispersiyon faktörlerinden hiç birisi yer almadığında, iki çözeltili arasındaki sınır bölgesi kolondaki çözeltilinin hareket hızına eşit bir hızla kolonun çıkış noktasına doğru hareket edecektir. Eğer hareket boyunca kolonun çıkış noktasına ulaşan çözeltilinin sürekli olarak konsantrasyonu belirlenirse, üstten kolona uygulanan çözeltilinin ön cephesi kolonun çıkış noktasına ulaştığında ölçülen kimyasal (tracer) konsantrasyonun aniden arttığı ve üstten uygulanan çözeltilinin konsantrasyonuna eşit olduğu gözlenir. Sınır bölgesinde iki çözeltili arasında herhangi bir karışma olmaksızın ortaya çıkan böylesi bir yer değiştirmeye piston akı denir. Ancak, böylesi bir yer değiştirmeyi pratikte görmek hemen hemen hiç mümkün değildir.

2.10. Gözenekli Ortamda Çözünmüş Kimyasalların Taşınmasında Etkili Başlıca Süreçler

2.10.1. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına ‘adsorpsiyon’, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ‘desorpsiyon’, katıya ‘adsorplayıcı’ (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise ‘adsorblanan’ (adsorben) madde denir (Anonim, 2008).

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekteştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir (Anonim, 2008).

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorblama gücüne sahiptirler. Adsorblama gücü yüksek olan bazı doğal katılara ise kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel

seramikler örnek verilebilir. Çözümlenenden bir katı yüzeye olan adsorpsiyon, belirli bir çözümlenende çözümlenen katı sistemi için iki belirgin özelliğinin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar; adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözümlenene göre çözümlenenin hidrofobik özelliğinin ve katı için çözümlenenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır(Anonim, 2008).

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana faktörün her biri değışen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda ana sürücü güç katı maddenin çözümlenene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözümlenenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Van Der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanmaktadır (Anonim, 2008).

2.10.1.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından, diğere iyonların adsorpsiyonunun da çözümleneni pH sı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşenlerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon süreci genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyonun şiddeti artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey süreci olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Çözümlenen maddenin türü ve özellikleri: Çözümlenen maddenin çözümlenirliği, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözümlenen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözümlenirliği arasında ters bir ilişki olup bu, 'Lendelius' kuralıdır. Çözümlenirlik arttıkça çözümlenene-çözümlenen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşenin zincir uzunluğu arttıkça suda çözümlenirliği azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu çözümlenen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözümlenenin hidrofobiklik özelliğinin artar. Hidrofobik maddeler tercihen adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur. Adsorpsiyon süreçleri, adsorbentler ile çözümlenilerin birbirini nasıl

etkilediklerini ve adsorbentlerin çözümsel optimizasyonunda kullanımının önemini tarif eder. Teorik ve deneysel eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda istenir.

Bir maddenin gözenekli bir ortama alınıp tutulmasına ise '*absorpsiyon*' denir adsorbsiyon ve absorpsiyonun birleşimi ise '*sorpsiyon*'dur (Anonim, 2008)..

2.10.2. Difüzyon

Difüzyon; Toprak çözeltisinde çözünmüş olan maddeler, çözelti içerisindeki konsantrasyon eğimine bağlı olarak moleküler, '*iyonik difüzyon*' veya toprak çözeltisinin kitle akışı nedeniyle '*konveksiyon*' yoluyla hareket ederler.

Difüzyon; fiziksel kimyada moleküllerin kinetik enerjilerine bağlı olarak rastgele hareketlerine denir. Difüzyon, maddenin bütün hallerinde farklı hızda ve özellikte görülür. Difüzyonun temel düşüncelerinden birini oluşturan rastgele hareket Brown Hareketi olarak bilinir. Rastgele hareket için en iyi örnek, bir futbol sahasına doldurulan coşkulu insanların üzerlerine gönderilen bir topu elleriyle havaya doğru atmalarıdır. Topun yapacağı hareket tamamen rastgele ve çeşitli yönlerde olacaktır.

Difüzyon ve konveksiyon olayı beraberce, aynı yönde veya zıt yönde meydana gelebilir. İyonların hareketi aynı zamanda kil yüzeylerinin etkisi altındadır. Bu nedenle, kuvvetli bir şekilde tutulmuş katyonlar ve anyonlar, zayıf tutulanlara oranla daha zorlukla hareket ederler.

Topraklarda difüzyon olayı incelenirken, difüzyon sadece toprağın su ile dolu (veya buhar difüzyonu için hava dolu) fazında meydana geldiğini düşünmemek gerekir. Buna göre, bir boyutlu sistem için *Fick*'in birinci yasası yazılırsa;

$$q_d = -D\theta \frac{dC}{dx} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte q_d toprağın birim alanında difüzyona uğrayan maddenin akışı, D etkili difüzyon, θ ortamın hacimsel su içeriği, C toprak suyunda difüzyona uğrayan maddenin konsantrasyonu ve x uzaklık değişkenidir. Adsorbe suyun etkisi ve dolambaçlık nedeniyle, topraktaki D değeri genellikle sudakinden daha düşüktür. Doymuş toprak durumunda θ değeri

teorik olarak gözenekliliğe eşittir. Bu eşitliğe göre, molekül hareketi iki bölge arasında derişim eğimi 'sıfır' oluncaya kadar devam eder. Bu kanun, difüzyonun denge durumu koşullarında gerçekleşmesi durumunda geçerlidir. dC/dx , derişim eğimi (concentration gradient) olup, zamandan bağımsız bir değerdir. Bu, difüzyonun gerçekleştiği bölgedeki her birim mesafede az yoğun bölge ile çok yoğun bölge arasındaki derişim farkının zamanla değişmediği anlamına gelir. D değeri, molekülün bulunduğu ortamda birim zamanda ne kadarlık bir alanı geçebildiğini veya ortamdaki uzaklaşma yeteneğini gösterir. Eşitlikteki '-' işareti, molekül hareketinin daha az yoğun bölgeye doğru olduğunu, yoğun bölgeden uzaklaştıkça derişimin azaldığını ve bu nedenle akı değerinin her zaman '+' olacağını ifade eder. Bir molekülün D değeri sabit olmayıp, sıcaklık, basınç ve molekülün hareket ettiği (difüzlendiği) ortamın özelliklerine bağılı olarak değişir. Sonuç olarak D değeri sıcaklık veya ortam viskozitesine göre değişebilen bir değer olması nedeniyle, difüzyon sabiti olarak değil, difüzyon katsayısı olarak belirtilir. 'Stokes-Einstein' veya 'Sutherland-Einstein eşitliği' olarak bilinen eşitlik, çözelti ortamında bulunan küresel bir molekülün veya parçacığın difüzyon katsayısı ile sıcaklık, ortam viskozitesi ve parçacığın yarıçapı arasındaki ilişkiyi vermektedir.

Fick'in birinci kanununa göre derişimin mesafe ile değişimi zamandan bağımsız iken, Fick'in 2. Kanununa göre ise, derişim ve akı hem zaman, hem de mesafeye bağılıdır. Kısaca derişim ve akı, zaman ve mesafenin bir fonksiyonudur.

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{dJ}{dx} \quad (2.12)$$

Eşitlik (2.12)' in ikinci dereceden kısmi diferansiyeli alınarak,

$$- \frac{dJ}{dx} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (2.13)$$

elde edilir. Bu eşitlikte, $- dJ/dx$ ifadesi yerine dC/dt ifadesi konduğunda, Fick'in 2. Kanunu olarak bilinen eşitlik elde edilir.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte molekül hareketinin sadece tek yöne doğru olduğu kabul edilir. Difüzyon bölgesinde, zamanla derişimin değişim hızı (dC/dt), alınan mesafedeki derişim farkının

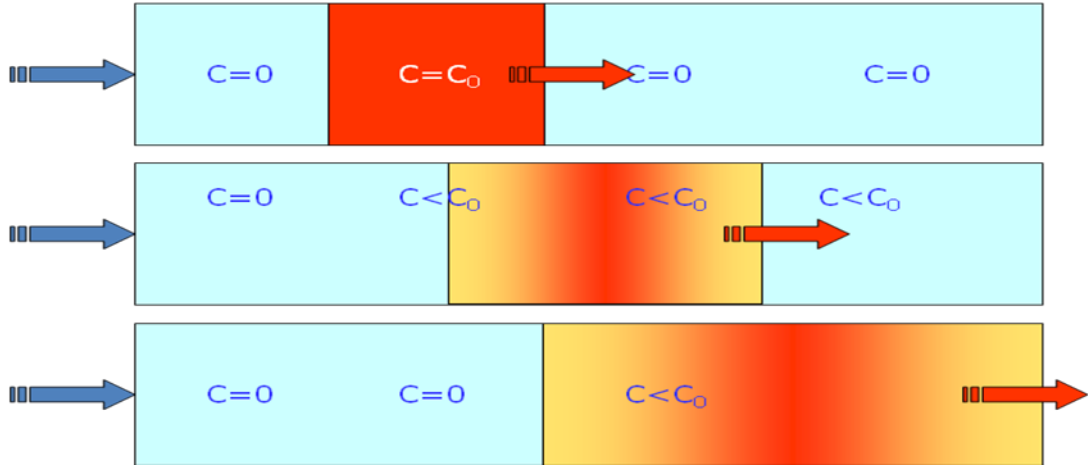
değişim hızı ile orantılıdır. Çalışılan koşullarda bu iki hız arasındaki oran sabit olup, difüzyon katsayısı kadardır.

2.10.3. Mikroskobik Dispersiyon

Mikroskobik sıklıkta üzerinde dispersiyon; a- konsantrasyon eğimleri boyunca moleküler difüzyon; b- viskozite ya da yoğunluk eğimleri boyunca taşınma ya da c- gözenek geometrisi değişiminden doğan taşınma meydana gelebilir. Difüzyon yoluyla taşınma katı, sıvı ve gaz formlarının hepsinde meydana gelmektedir. Komşu bölgelerde jeokimyasal eğime katılmaya devam edecek olan toprak suyunda çözünebilir bir kirletici, gözenek sahasının belirli bir kısmında aynı konsantrasyona ulaşan sıvıdaki konsantrasyon eğimleri boyunca yayılabilir. Yakıt döküntüleri gibi kirleticilerin uçucu bileşenlerinden doğan toprak havasındaki gazlar gözenek sistemi boyunca yayılacaklardır. Difüzyon oranı (madde taşınması) konsantrasyon eğimleri ile doğru orantılı olarak bulunmuştur. Bu oranlarda matematiksel işlemlere dayanmaktadır (Türkoğlu, 2006).

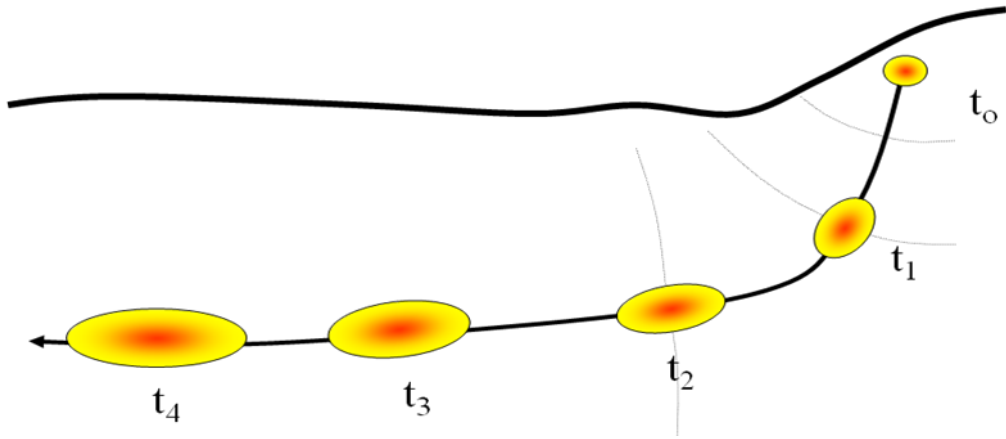
2.10.4. Makroskobik Dispersiyon

Topraktaki kirletici taşınımı için klasik adveksiyon / dispersiyon modeli sadece göz önüne alınan toprağın gözenek sistemiyle ilişkili bir mikro oluşum üzerindeki dispersiyon için geçerlidir. Partiküllerin bir araya geldiği (agregasyon) ya da çatlakların genişlediği topraklarda farklı bir fiziksel durumla karşılaşılır. Bu oluşumlar hidrolik geçirgenliği bir hayli değiştirir. Toprak yapısındaki sıkışma, genleşme, ıslanma ve kuruma dönüşümlerinin birbirini takip ettiği kil minerallerince zengin topraklardaki oluşumlar buna örnek olarak verilebilir. Böylece çatlaklar ve geniş gözenekler arasında vuku bulan taşınma esnasında toprak yüzeylerindeki tutunma minimuma indirgenir (Türkoğlu, 2006).

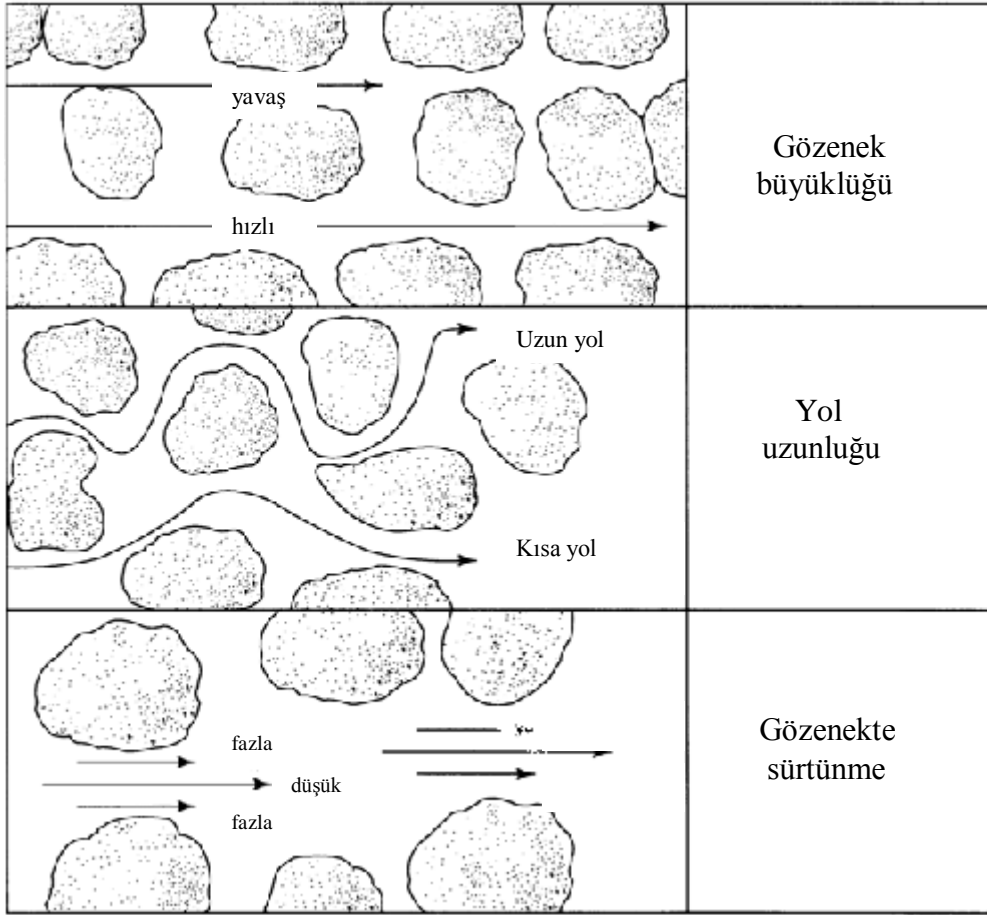


Şekil 2.9. Dispersiyon (Anonim, 2004)

Boyuna dispersiyonda ise; akım yönünde yayılma akım yolu boyunca giderek artar.



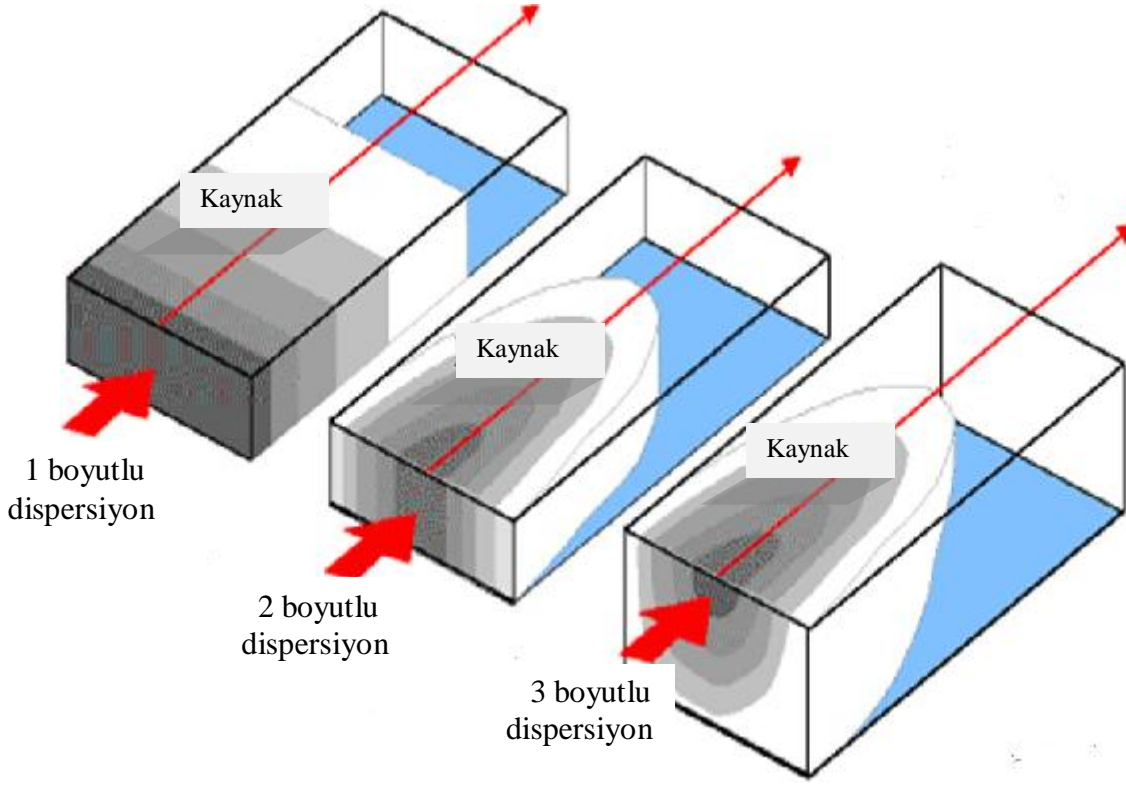
Şekil.2.10. Boyuna dispersiyon (Anonim, 2004)



Şekil 2.11. Bireysel ölçekte gözeneklerde boyuna dispersiyona sebep olan faktörler (Fetter, 1988).

Aynı gözenek içerisindeki hız farkı dispersiyonla taşınmayı etkiler. Hız, kenarlara doğru azalır. Kenarlardaki hız sıfır'dır ve bu farklılık taşınmada geciktirmeye yol açar (Şekil 2.11) (Erşahin, 2009).

Dispersiyonun 1, 2 ve 3 boyutlu görünümü Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12. Farklı boyutlarda dispersiyon (Van Genuchten ve ark., 2001).

2.10.5. Dispersiyon Katsayısı

Dispersiyon katsayısı matematiksel olarak eşitlik (2.15)'de gösterilmiştir.

$$J_h = -D_h \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.15)$$

Eşitlikte D_h hidrodinamik dispersiyon katsayısını göstermektedir. $\partial c/\partial x$ konsantrasyonun mesafeye bağlı değişimini ifade etmektedir. Dispersivite (a),

$$D_h = a \cdot V \quad (2.16)$$

Burada a , dispersivitedir ve $10^{-3} \text{cm} - 10^{-1} \text{cm}$ arasında değişir. Hidrodinamik dispersiyon katsayısı ise, $10^{-4} - 10^{-1} \text{cm}^2/\text{sn}$ arasında değişmektedir (Erşahin, 2009).

2.10.6. Hareket Halindeki Bir Akışkan Tarafından Taşınma (Konveksiyon)

Eğer toprak çözeltisi toprak içerisinde akıyorsa, onun içerisindeki çözülmüş maddelerin de beraber taşınacağı şüphesizdir. Taşınma şiddeti, taşıyıcı akışkanın hızı ve

maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılı olup, matematiksel olarak eşitlik (2.17)'deki gibi ifade edilebilir:

$$j_c = q\theta_c \quad (2.17)$$

Eşitlik (2.17)'de q taşıyıcı akışkanın akı hızı, θ ortamın hacimsel su içeriği ve C ise taşınan çözünmüşün ortamdaki konsantrasyonudur.

2.11. Konveksiyon-Dispersiyon Eşitliği

Kolonun çıkışından toplanan örneklere ilişkin verilerin matematiksel analizinin daha kolay yapılabilmesi için aşağıdaki boyutsuz parametreler türetilmiştir (Van Genuchten, 1981; Parker ve Van Genuchten, 1984).

P , Boyutsuz Peclet numarası olup,

$$P = \frac{V \cdot C}{D} \quad (2.18)$$

şeklinde hesaplanır.

T , Boyutsuz zaman olup,

$$T = \frac{Vt}{L} \quad (2.19)$$

şeklinde hesaplanır.

Eşitlik (2.19)'de V ortalama gözenek akı hızı, t başlangıçtan itibaren birikimli zaman L ise kolondaki toprağın derinliğidir.

R ise Boyutsuz geciktirme katsayısı olup,

$$R = 1 + \frac{q_b K_d}{\theta} \quad (2.20)$$

Eşitlik (2.20)'de qb kolondaki toprağın hacim ağırlığıdır. Kd dağılım katsayısı ve θ ortamın su içeriğini göstermektedir.

$$R \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \right) - v \left(\frac{\partial C_1}{\partial t} \right) \quad (2.21)$$

Yukarıdaki eşitlikte c söz konusu iyonun (tracer) sıvı fazdaki konsantrasyonu (ML^{-1}), x mesafe (L), t zaman (T), D hidrodinamik dispersiyon katsayısıdır (L^2T^{-1}) (van Genuchten, 1981; Toride ve ark., 1995).

2.12. CDE Eşitliğinin Analitik Çözümü

CDE'nin çözümlenebilmesi için bazı sınır koşulları gerekmektedir. Bunlar irdelenecek olursa,

a) Üst sınır koşulları

Toprak yüzeyine sabit konsantrasyon uygulaması gerekmektedir.

$$C(0, t) = C_0$$

b) Alt sınır koşulları

$$\frac{\partial c}{\partial t} (\infty, t) = 0$$

Sonsuz derinlikte t anında, konsantrasyonun zamana göre değişimini ifade eder. Bu koşulda toprağın en alt kısmına kimyasalın ulaşmadığı kabul edilir.

c) Başlangıç koşulu

Herhangi bir x derinliğinde başlangıç anında c konsantrasyonu c_i 'ye eşittir.

$$c(x, 0) = c_i$$

Yukarıda bahsedilen koşullar için 1.çözüm

$$c_e = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{P}{4RT} \right)^{1/2} (R - T) \right] + \frac{1}{2} \exp(P) \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{P}{4RT} \right)^{1/2} (R - T) \right] \quad (2.22)$$

2.çözüm

$$c_e = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{P}{4RT} \right)^{\frac{1}{2}} (R - T) \right] + \left(\frac{PT}{\pi R} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\left(\frac{P}{4RT} \right)^{\frac{1}{2}} (R - T) \right)^2 \right] - \frac{1}{2} \left(1 + P + \frac{PT}{R} \right) \exp(P) \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{P}{4RT} \right)^{\frac{1}{2}} (R + T) \right] \quad (2.23)$$

Eşitlikler (2.22) ve (2.23)'de c_e kolonun herhangi bir derinliğinde (örneğin kolonun çıkışında) izci kimyasalın konsantrasyonudur. Bu eşitliklerin kullanılabilmesi için P, T, R bilinmelidir (Erşahin, 2009).

Bir boyutlu (one-dimensional) Konveksiyon-Dispersiyon eşitliği CDE gözenekli ortamlarda kimyasal taşınmanın değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir modeldir (van Genuchten, 1981).

Misibıl yer değiştirme testlerinin sonuçlarının sayısal olarak değerlendirilmesinde Lapidus ve Amundson (1952) tarafından verilen *Konveksiyon-Dispersiyon Eşitliği (CDE)* uzun zamandır kullanılmaktadır. Ancak, CDE eşitliği sadece simetrik, yani, tercihi taşınmadan arı sistemlerin değerlendirilmesinde uygun sonuçlar vermekte olup, gerek fiziksel gerekse kimyasal dengesizliğin olduğu sistemlerin değerlendirilmesinde bu model başarısız kalmaktadır. Çünkü CDE eşitliği gözenekli ortamı tamamen homojen kabul etmektedir. Özellikle tercihi akının neden olduğu fiziksel dengesizliğin hakim olduğu sistemlerin analizi için daha sonra İki-Bölge Fiziksel Dengesizlik Modeli (Two-Region Physical Nonequilibrium Model) oluşturulmuştur (Van Genuchten, 1981; Toride ve ark., 1995). İki bölge modeli toprak kolonundaki suyun bir kısmının ya hareketsiz veya çok az hareketli olduğunu, diğer kısmının ise hareketli olduğunu varsaymakta, kimyasal taşınmanın sadece hareketli bölgede cereyan ettiğini, fakat taşınma süresince hareketli bölge ile hareketsiz bölge arasında madde alış verişinin olduğunu kabul etmektedir (Erşahin ve Er, 2001).

Nikedi-Kizza ve ark., (1983) bozulmuş ve bozulmamış toprak kolonlarında klor (Cl) ve tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$) taşınmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada bozulmuş toprak kolonlardaki taşınma CDE modeli ile kolayca analiz edebilirken bozulmamış kolonlardaki taşınmanın analizinde CDE modelinin yetersiz kalması nedeniyle İki-bölge Fiziksel Dengesizlik Modeli kullanılmıştır.

Anomasa ve ark., (1990) İki-Bölge Fiziksel Dengesizlik Modeli'ni kullanarak makroporlar içeren toprak kolonlarında tercihi akının kimyasal hareketine etkisini belirlemişlerdir. Bu çalışmada İki-Bölge Modeli makroporlarca zengin kolonlarda kimyasal taşınmasını başarı ile tanımlamıştır. Çalışmada, kolon içerisindeki suyun yaklaşık %50'sinin hareketsiz veya çok yavaş hareket eden su, geri kalanının ise hızlı hareket eden su olduğu belirlenmiştir.

Tokat'ta yapılan bir çalışmada; Tokat Havaalanı yanında buğday/nadas rotasyonu altındaki bir tarladan ve bunun hemen bitişiğindeki mera sahasından alınan bozulmuş ve bozulmamış toprak kolonları ile birebir yer değiştirme testleri yürütülmüş ve elde edilen hamle eğrilerinin nicel ve nitel analizleri yapılmıştır (Erşahin ve ark., 2002). Kolonlardan elde edilen hamle eğrilerinin önemli derecede asimetrik olması bu kolonlarda potasyum taşınmasının kimyasal düzensizlikten önemli derecede etkilendiğini göstermiştir (Erşahin ve ark., 2002). Bozulmamış toprak kolonlarında makro gözeneklerin neden olduğu bypass akı nedeniyle erken belirmenin olduğu; ancak, bozulmuş toprak kolonlarında makro gözeneklerin tahrip olması nedeniyle bu erken belirmenin tamamen ortadan kalktığı gözlenmiştir. Bu çalışmada, Konversiyon- Dispersiyon Eşitliği (CDE) bozulmuş ve bozulmamış kolonlardan elde edilen asimetrik hamle eğrilerinin analizinde yetersiz kaldığı rapor edilmiştir. Ancak İki-Saha Kimyasal Dengesizlik Modeli (Chemical Nonequilibrium Model) bu asimetrik hamle eğrilerini başarılı bir şekilde tanımlayabildiği sonucuna varılmıştır (Erşahin ve ark., 2002).

Dengeli taşınma koşullarında konveksiyon-dispersiyon eşitliği (CDE), konveksiyonla taşınma, dispersiyon etkisi, difüzyon etkisi, adsorbsiyon etkisini hesaba katar. Eşitlikte geçen R geciktirme katsayısı olarak bilinir. R pozitif yüklü kimyasallar için 1'den fazladır. Anyonlar için ise, 1'e eşittir.

CDE eşitliğinde verilen katsayılar ve sonuçlarından çıkarılan yorumlar kimyasal taşınması ve misibil yer değiştirme hakkında önemli bilgiler vermektedir. Örneğin R yükseldikçe kimyasal önemli şekilde taşınmayı geciktirir. Kumlu topraklarda R oldukça düşüktür (Erşahin, 2009).

2.13. İki-Bölge Fiziksel Dengesizlik (nonequilibrium) Modeli

Fiziksel dengesizlik, toprak kolonunun değişik bölgelerinde hareket etmekte olan kimyasalların hızları arasında aşırı farklılıklar olduğunda ortaya çıkar (Van Genuchten 1981). Örneğin, makro gözeneklerce zengin topraklarda iki türlü hareket eden su vardır. Makro gözeneklerde hızlı hareket eden su ve toprağın iskeletinde yavaş hareket eden su. Makro gözeneklerdeki suyun akı hızı ile karşılaştırıldığında toprak iskeletinde hareket etmekte olan suyun akı hızı ihmal edilebilir ve dolayısıyla hareketsiz (stagnant) kabul edilebilir. Bu görüşten hareketle, iki-bölge fiziksel dengesizlik modeli topraktaki suyu iki bölgeye ayırmakta ve taşınmanın sadece hareketli olan bölgede cereyan ettiğini varsaymaktadır. Buna ilaveten, model taşınma esnasında hareketli (mobil) ve hareketsiz (immobil) bölgeler arasında madde alışverişinin olduğunu ve bunun bir katsayı tarafından kontrol edildiğini varsaymaktadır (Van Genuchten, 1981; Parker ve Van Genuchten, 1984; Toride ve ark, 1995).

İki-bölge fiziksel dengesizlik modeli için eşitlik;

$$\begin{aligned} (\theta_m + prfk)(\partial c_m/\partial t) + [\theta_{im} + (1-f)pk](\partial c_{im}/\partial t) \\ = \theta_m D_m (\partial^2 c_1/\partial x^2) - q(\partial c_m/\partial x) \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$[\theta_{im} + (1-f)pk] (\partial c_{im}/\partial t) = \alpha(c_m - c_{im}) \quad (2.25)$$

şeklindedir. Yukarıdaki eşitlikler (2.24 ve 2.25)'de θ_m ve θ_{im} sırasıyla hareketli ve hareketsiz bölgelerin su içerikleri, c_m ve c_{im} hareketli ve hareketsiz bölgelerdeki tracer kimyasalın konsantrasyonu, D_m hareketli bölgenin hidrodinamik dispersiyon katsayısı, f hareketli bölgedeki sorpsiyon alanlarının kolondaki toplam sorpsiyon alanlarına oranı ve α (T^{-1}) ise hareketli ve hareketsiz bölgeler arasında madde alışverişini kontrol eden bir katsayıdır.

Parametre β kolondaki hareketli su içeriğinin kolonun su toplam içeriğine oranı olup 0-1 arasında değerler alabilir, C_0 stok çözeltideki taracer konsantrasyonu, D_m hareketli bölgenin dispersiyon katsayısı, P_m mobil bölgenin Pecklet numarası, parametre ω hareketsiz ve hareketli bölgeler arasındaki madde alışverişidir. Yukarıdaki boyutsuz parametreler yerine yazılırsa,

$$\beta R \left(\frac{\partial c_1}{\partial t} \right) + \left[(1 - \beta) R \left(\frac{\partial c_2}{\partial t} \right) \right] = \frac{1}{P \left[\left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \right) - \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right) \right]} \quad (2.26)$$

$$[(1 - \beta) R (\partial c_1 / \partial t)] = c_0 (c_1 - c_2) \quad (2.27)$$

elde edilir. Eşitlik (2.26) ve (2.27)'de ilişkin başlangıç ve sınır değerleri ve bu eşitliklerden analitik çözümleri literatürde detaylı olarak anlatılmıştır (Van Genuchten, 1981; Parker ve Van Genuchten, 1984; Toride ve ark., 1995, 1999).

2.14. Miscible Displacement (Birebir Yer Değiştirme) Testleri

Esasları Nielsen ve Biggar (1961, 1962) tarafından belirlenen miscible displacement testleri (birebir yer değiştirme testleri) reaktif ve reaktif olmayan kimyasalların toprak gibi gözenekli ortamlarda taşınması çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Nielsen ve Biggar (1961, 1962) tarafından belirtildiği gibi, su ile tamamen doygun dikey bir toprak kolonuna üstten verilen stok çözeltisi (örneğin 0,05 M KCl) kolon içerisinde bir cephe halinde yavaş yavaş ilerlerken kolondaki suyu yer değiştirir ve aynı miktar su kolonun çıkışından kolonu terk eder.

Eğer stok çözelti ile kolon içerisindeki sıvı iyice karışıyorsa (KCl çözeltisi ve suda olduğu gibi) bu süreç '*birebir yer değiştirme*' olarak adlandırılır. İzci kimyasalın (Cl, Br) örneklerdeki konsantrasyonu y-ekseninde ve her bir örneğin alındığı birikimli zaman ise x-ekseninde gösterildiğinde elde edilen grafik hamle eğrisi?! (breakthrough curve) olarak adlandırılır. Hamle eğrilerine, zamanın ve izci element konsantrasyonunun boyutsuz değerlerinin yerleştirilmesi, bu eğrilerin analizinde oldukça kolaylık sağlar. Hamle eğrisi?! tanımsal ve sayısal olarak analiz edilerek kolon içerisindeki gözenekli ortamın taşıma (transport) özellikleri belirlenebilir.

Çözelti içerisinde bir tracer (örneğin Cl) içeren bir sıvı, aynı sıvıyı ancak kimyasal içermeyen başka bir sıvı (örneğin 0,01 M KBr) ile gözenekli bir ortamda yer değiştirildiğinde, bu birebir yer değişiminde mikroskobik akış hızları, kimyasal maddenin difüzyon oranı ve diğer fiziksel ve kimyasal işlemlere bağlı olarak kimyasal maddenin konsantrasyonun

dağılımını belirler. Birebir yer değişimi, ortalama akış hızlarının farklı olduğu doymuş ve doymamış koşullar altında çeşitli gözenekli materyallerde çalışılmıştır.

Birebir yer değiştirme testlerinde kolonun çıkışında kimyasal maddenin konsantrasyonundaki değişimin birikimli zaman ya da toplanan çözeltilerin birikimli hacmine karşı grafiklenmesi ile '*breakthrough curve*' (hamle eğrisi?!) elde edilir. Bu eğriler kantitatif ve kalitatif olarak analiz edilerek gerek gözenekli ortam gerekse bu ortamda taşınan kimyasal ve taşınmanın özellikleri hakkında önemli bilgi ve yorumlara ulaşılır.

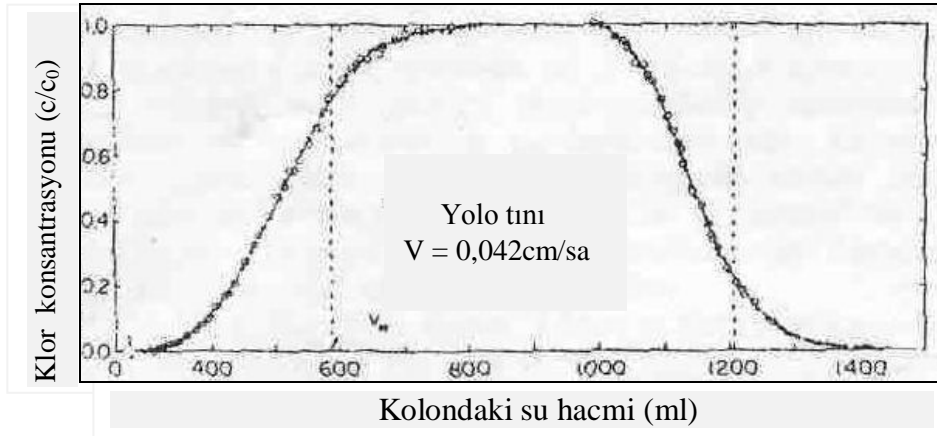
Hamle eğrilerinin nitel analizinde bu eğrilerin şekillerindeki çarpıklığa dikkat çekilir. Örneğin, makroporlarca zengin bir kolondan reaktif olmayan (nonreaktive) bir kimyasal, örneğin nitrat, için elde edilen bir hamle eğrisi çarpık bir görünüm sergiler ve erken belirme (early appearance) gösterir. Bu olay fiziksel dengesizlik (physical nonequilibrium) olarak adlandırılır. Erken belirme ve çarpıklığın derecesi ile tercihi taşınmanın şiddeti arasında pozitif bir ilişki vardır. Diğer taraftan, reaktif bir kimyasal, örneğin kadmiyum, için elde edilen bir hamle eğrisi ise yine çarpık bir yapı sergiler ve bu sefer geç belirme gösterir. Bu olay ise kimyasal dengesizlik (chemical nonequilibrium) olarak adlandırılır. Geç belirmenin ve çarpıklığın şiddeti ile kimyasal ile toprak dokusu arasındaki reaksiyonun şiddeti arasında yine pozitif bir ilişki vardır.

Bu alanda yapılan ilk çalışmalar günümüzden yaklaşık 50 yıl öncesine kadar gitmektedir. Biggar ve Nielsen (1962) bozulmuş toprak kolonlarıyla laboratuvar şartlarında yürütmüş oldukları çalışmalar sonucunda kimyasalların taşınmasında gözenek geometrisi, difüzyon hızı, adsorbsiyon ve iyon değişiminin belirleyici faktörler olduğunu rapor etmişlerdir. Toprak dokusu ile reaksiyona girmeleri nedeniyle katyonların toprakta çok az hareket ettiklerine inanılır. Ancak Biggar ve Nielsen (1963) bozulmuş ve bozulmamış toprak kolonları ile yaptıkları çalışmalar sonucunda, makroporlar içerisinde taşınmakta olan bir miktar magnezyumun kolondaki toprağın önemli bir kısmını bypass geçerek hızla kolonun çıkışına ulaştığını rapor etmişlerdir.

Kimyasalın toprakta konveksiyon ile taşınmasında, yukarıda da belirtildiği gibi, toprağın tekstürü ve strüktürünün bir fonksiyonu olan gözenek geometrisi ve toprak suyunun bu toprak gözenekleri ile etkileşimi başlıca rol oynar. Toprak suyunun topraktaki hareket hızı suyun gözeneklerle olan etkileşimine büyük oranda bağlıdır. Bu etkileşim ise başlıca iki

faktör tarafından kontrol edilir: gözeneklerin çapı, taşınan kimyasalın reaktif olup olmadığı ve toprak suyunun özellikleri (örneğin yüzey gerilimi).

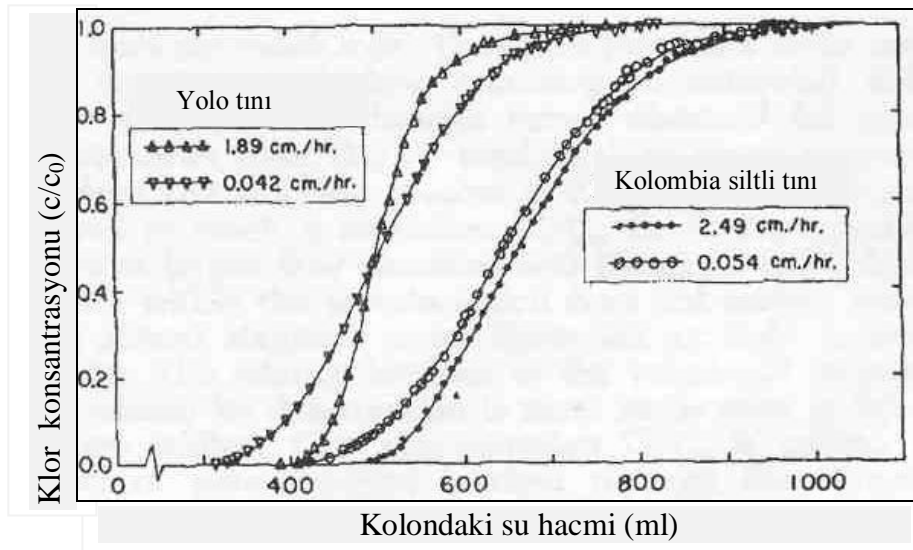
Kolon denemeleri ile toprak ve toprağın hidroik özellikleri arasındaki ilişkileri konu alan çalışmalar yapılmıştır. Nitekim Nielsen ve Biggar (1961), yaptıkları bir çalışmada, Yolo tını, Qakley kumu ve Kolombia siltli tınıni kullanmışlardır. Bunun yanında 200 μ ve 390 μ cam bilyeler kullanmışlardır. Nielsen ve Biggar (1961) örneklerini 2 mm'lik elekten geçirmişler ve 30 cm'lik plastik kolonlarda paketlemişlerdir. İzci kimyasal (tracer) içermeyen suyun, tracer içeren bir çözelti ile yer değiştirmesi esnasında ortamda sabit akı koşulları ve su içeriğini sağlayabilecek bir düzenek tasarlanmıştır. Su içeriği ve akış yoğunluğu vakumlu hava basıncı kullanılarak kontrol edilmiştir. Başta karışımın olmaması istenmiş, aynı zamanda toprak ve toprağın içerisinde bulunduğu kap arasındaki sınırdaki oluşacak akış ta engellenmiştir. Önce 620 ml klor tracer içeren su, ardından da 588 ml 0,01 N CaSO₄ çözeltisinin kolondan geçişi sağlanmıştır. Klor analizi AgNO₃ ile titre edilmek suretiyle yapılmıştır. Çalışmada tekrardan çökelme ve mikrobiyal aktivite gibi problemler ihmal edilmiştir.



Şekil 2.13. Yolo tınından alınan süzükteki klor konsantrasyonunun kolondan toplanan çözelti hacmine karşı değişimi (Nielsen ve Biggar 1961'den uyarlanmıştır).

Nielsen ve Biggar (1961), yaptıkları çalışmada başta 620 ml klor tracer içeren su, ardından da toprak kolonlarından 588 ml tracer içermeyen su toplamışlardır. 620 ml klor içeren tracer suyun konsantrasyonu C_0 olarak ifade edilmiştir. Araştırmacılar burada piston akının olmadığını, eğer olsaydı C/C_0 dağılım eğrisinin bir dikey çizgi ile gösterileceğini belirtmişlerdir. Eğer akış hızı her yerde 0 olursa ve eğer difüzyon sadece tracer'ın kolon içinde hareket ettiği uç kısımda olursa, ortaya çıkan simetrik sigmoid C/C_0 dağılım eğrisinin $C/C_0 = 0,5$ noktasını keseceği belirtilmiştir. Şekil (2.13)'de eğri eğik ve sigmoiddir ancak

$C/C_0 = 0,5$ 'de kesmemektedir. Araştırmacılar bunun nedenini, ölçülen süzüğün hacmine etki etmeyen toplam gözenek hacminin önemli bir parçasının neden olduğu belirtmiştir.

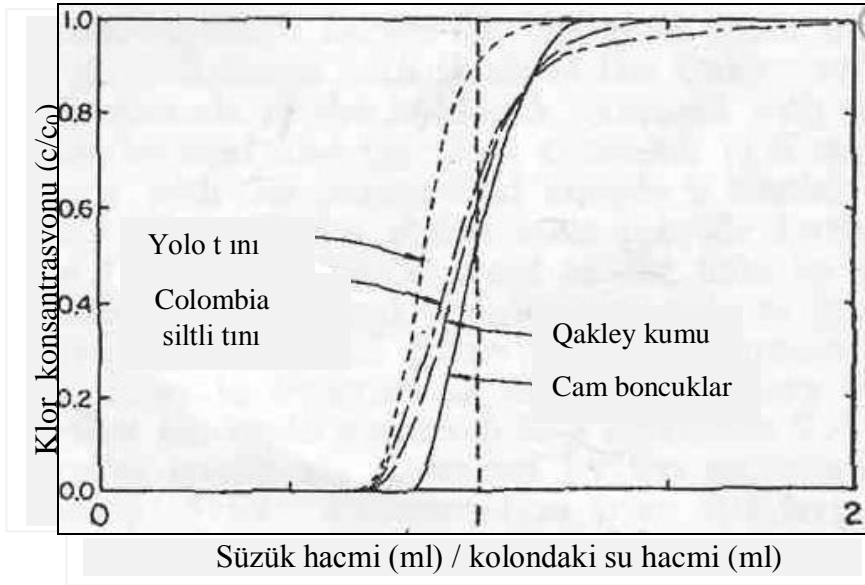


Şekil 2.14. Yolo tını ve Kolombia siltli tını için elde edilen eğri çiftleri (Nielsen ve Biggar 1961'den uyarlanmıştır)

Nielsen ve Biggar (1961) Colombia siltli tını için (ortalama akış hızının 0,054 cm/sa olduğu) elde edilen eğriyi daha hızlı akışı olan (2,49 cm/sa) bir eğri ile karşılaştırmışlardır. Her iki akış hızı için aynı toprak kolonu kullanılmıştır. Küçük hızlarda meydana gelen sola kayma ile beraber saat yönündeki dönüşe, bire bir yer değişimi olduğunda gerçekleşen iyonik difüzyon ile hidrodinamik dispersiyonun neden olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar burada, düşük akış hızlarında elde edilen eğrilerin yüksek akış hızında elde edilen eğrileri kestiği sonucuna varmışlardır.

Nielsen ve Biggar (1961) bununla birlikte küçük gözeneklerde meydana gelen akışın bu etkinin ortadan kaldırılmasına yettiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, Şekil (2.14)'de gösterilen Yolo tını için bu durumun geçerli olmadığını belirtmişlerdir. Yolo ve Kolombia topraklarından elde edilen eğrilerin birbirlerini kesmelerinde topraklar arasında önemli derecede fark olduğuna işaret edilmiştir. Araştırmacılar, eğriden de anlaşılacağı üzere, Yolo toprağındaki küçük gözeneklerin çok büyük çoğunluğunun klor difüzyonunda statik bir alıcı gibi hareket ettiklerini belirtmişlerdir. Bu sonuçlara göre, Yolo toprağındaki büyük porlarda Cl^- konsantrasyonunun küçük porlara göre daha fazla olduğu, hızlı akış hızı için hamle eğrisinin (breakthrough curve) daha hızlı yükseldiği ve maksimum $C/C_0 = 1$ 'e ulaşmadan önce

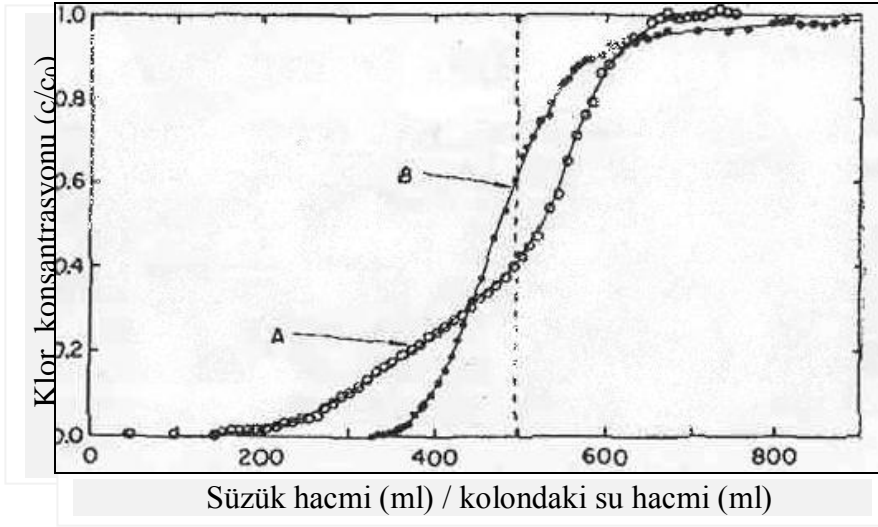
daha büyük bir taşınma hacminin olduğu gösterilmiştir. Araştırmacılar, diğer bir ifade de ise, Kolombia toprağında daha küçük olan gözeneklerin aktif bir şekilde sıvı iletimi yaparak oluşan difüzyonu maskeleydiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2.15. Dört doygun gözenekli ortamda hamle eğrileri (Nielsen ve Biggar 1961'den uyarlanmıştır)

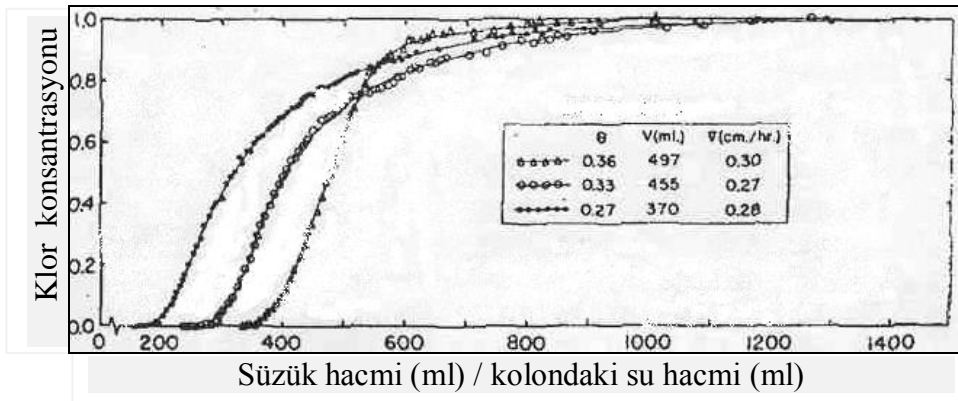
Nielsen ve Biggar (1961) Şekil (2.15)'de kolonlardan hızlı bir şekilde toplanan süzüklerde yapılan ölçümlerle oluşturulan eğrilerin şeklini, piston akı sonucunda oluşturulmuş eğriler ile karşılaştırarak açıklamışlardır. Yolo tını ve Colombia siltli tınında izci kimyasal daha erken belirirken, Qakley kumu ve cam boncukların diğerlerine göre daha geç belirmediğini gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar eğrilerin kırılma noktalarına dikkat çekmişlerdir.

Şekil (2.15)'de dört farklı doygun gözenekli materyal için Yolo tını-Kolombia siltli tını-Qakley kumu ve cam bilyelerin akış hızı sırasıyla 1,89, 2,49, 0,3 ve 1,77 cm/sa'tir. Cam boncukların (cam yünü) ve Qakley kumunun daha ileride belirmediği buna rağmen, Yolo tını ve Colombia siltli tını daha geride belirmediği bildirilmiştir. Fakat Yolo tını ve Colombia siltli tını bir noktadan sonra ayrılmıştır, araştırmacılar bunun nedenini erken belirme olarak bildirmişlerdir. Burada kırılma noktasının kaymasında iyonik difüzyonun etkisinin çok küçük olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.16. Eşit akı hızlarında çözelti ve topraktaki klor konsantrasyonu (A: hafif pozitif basınç, B: hafif negatif basınç) (Nielsen ve Biggar 1961'den uyarlanmıştır).

Şekil (2.16)'de A eğrisi hafif pozitif basınç, B eğrisi hafif negatif basınç altında aynı Qakley kumu örneğindeki gibi eğrinin kırılma noktalarının oluşumunu göstermektedir. Nielsen ve Biggar 1961 her iki durumda da akış hızları ve su içeriklerinin benzer olduğunu bildirmişlerdir. Pozitif basınç, toprak ile kabın kesiştiği bölgede meydana gelecek akış ile eğrilerin şeklinin farklı olmasına neden olmuştur. Araştırmacılar bu olayın dikey toprak kolonlarında yıkanma işlemlerini içeren deneylerde göz önünde bulundurulması gerektiği bildirmiştir.

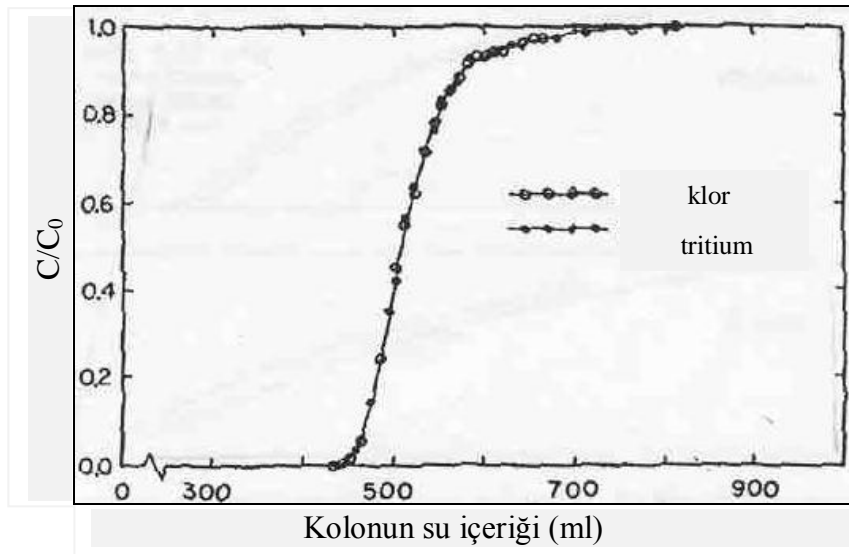


Şekil 2.17. Üç farklı su içeriğinde Qakley kumu için hamle eğrileri (Nielsen ve Biggar 1961'den uyarlanmıştır).

Nielsen ve Biggar (1961), Şekil 2.17'de $C/C_0 = 1$ olabilmesi için daha fazla miktarda süzük gerektiğini gözlemlemiştir. Desaturasyonun (kuruma), akışın gerçekleştiği daha büyük kanalları ortadan kaldırdığını ve kolonda yavaş hareket eden su miktarını artırdığını rapor etmişlerdir.

Nielsen ve Biggar (1961), yaptıkları bu çalışmada kolonların alt kısmında beklenenden daha önce görülen izci kimyasal içeren ve içermeyen suların sınırında karışımın olmadığını bildirmişlerdir. Eğrilerin şekli ve kırılma noktaları yerinin aynı zamanda iyon adsorbsiyonu ve değişimine bağlı olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar çözülmüş materyallerin taşınmasında difüzyonun oynadığı rol toprak-su işlemleri ile ilgili olan teorilerin bir çoğuna dahil edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır.

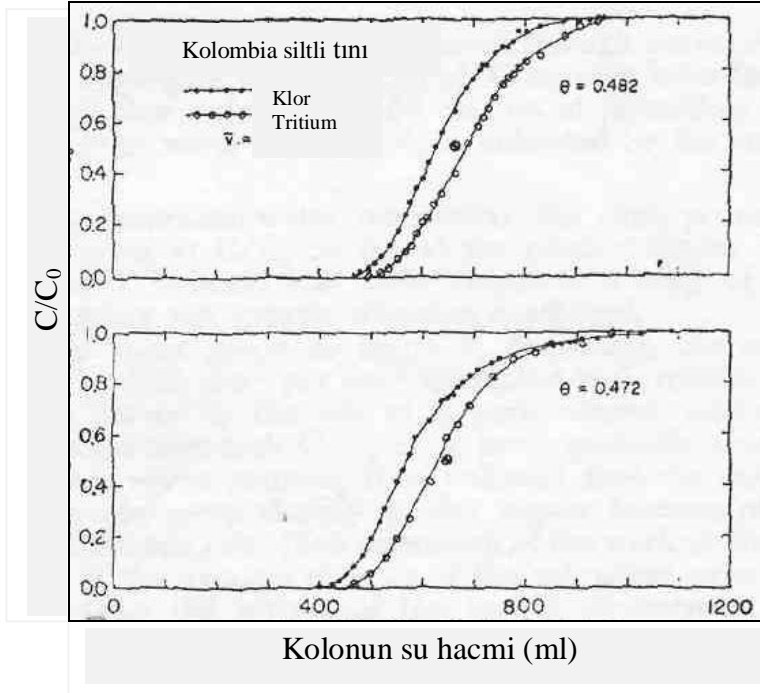
Nielsen ve Biggar (1962), yaptıkları bir diğer çalışmada ise, Kolombia siltli tını 2 mm'lik elekten elemişler, Aiken killi tını ise, 3 agregat büyüklüğüne (2–1 mm, 1–0,5 mm, 0,5–0,25 mm) ayırmışlardır. Araştırmacılar 0,01 N CaSO₄ tracersız su ve 0,1 N CaCl₂ ile 0,01 me/l tritium eklemiştir. Su içeriği ve hacim akışını vakumlu hava basıncı ile kontrol etmişlerdir. Bu çalışmada hamle eğrilerinin karşılaştırılmasını sadece farklı ortalama akı hızları için değil farklı su içeriklerinde yapmışlardır. Nielsen ve Biggar (1962) yapılan bu çalışmada toprakta mikroskobik akı hız dağılımını belirlemeye çalışmışlardır.



Şekil 2.18. Klor ve Tritium'un hamle eğrisi (Nielsen ve Biggar 1962'den uyarlanmıştır).

Nielsen ve Biggar (1962) Şekil (2.18)'de Cl⁻ ve trityum eğrilerini 2 su içeriğinde ve 0,2 cm/sa akışta göstermişlerdir. 0,482 cm³/cm³ doymuş su içeriğinde eğri sigmoid şeklini almıştır. Araştırmacılar orta noktadaki yer değiştirmenin adsorbsiyon ve toprakta trityumun yer değiştirmesinden dolayı olduğunu bildirmişlerdir. Nielsen ve Biggar (1962) Cl⁻'un 1 gözenek hacmi sola geçmesinin nedenini, toprak ve Cl⁻ iyon etkileşiminden veya difüzyon-hidrokinamik dispersiyon etkileşiminden dolayı olduğunu belirtmişlerdir. Tritium için

difüzyon katsayısı çözeltideki Cl^- 'den daha büyüktür. Eğrinin $C/C_0 = 1$ 'e ulaşması difüzyonla cam boncukların yüzeyinde yer alan karışmayı işaret etmekte olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 2.19. Kolombia siltli tınının klor ve tritium hamle eğirileri (Nielsen ve Biggar 1961'den uyarlanmıştır).

Nielsen ve Biggar (1964) cam boncuklar (cam yünü denilmektedir) içindeki sabit ve sabit olmayan akış boyunca difüzyon değişimini incelemiştir (Şekil 2.19). 30 cm'lik kolona 390 μ cam boncuklar paketlemiştir. Burada kolonun hacimsel su içeriğini 475 ml ve su dolu gözeneklerin hacmini 0,347 cm^3 olarak bildirmiştir. Bütün çözeltiler 0,01 N, 0,1 N veya 4 N NaCl olarak verilmiştir. Yaptıkları önceki çalışmalarda da Cl^{36} 'ın yüzeydeki cam boncuklar ile etkileşiminin minimal olduğu rapor etmişlerdir.

Nielsen ve Biggar (1963) yaptıkları diğer bir çalışmada, Ca^{+2} ile doyurulmuş Qakley kumunu asetat çözeltisi ile yıkamışlardır. Araştırmacılar Qakley kumunun kullanılmasının nedenini, bir dereceye kadar çözelti karışımının sonucu büyük mikroskopik akış hızının dağılım göstermesine bağlamışlardır. Sabit akış koşullarında 0,05 N ve 0,01 N Ca asetat çözeltisi hazırlamışlardır. 0,05 N asetat çözeltisi ile $MgCl_2$ çözeltisinden sonra 0,1N asetat ile 0,1 N klor çözeltisi vermişlerdir. Toplanan örneklerde süzükteki Cl^- ve Mg^+ iyonlarını titre ederek flame fotometrede ölçmüşlerdir.

Nielsen ve Biggar (1963) alışmada piston akının gözlenmediğini bildirmişlerdir. Mg^{+} ve Cl^{-} iyonlarının hamle eğrilerinin genellikle aynı olduğunu bildirmişlerdir. Hamle eğrilerinde meydana gelen değişimleri Mg^{+} ve Ca 'un hızının etkileşimleri, farklı değişim karakteristikleri, difuzyon ve değişimin kontrol ettiğini bildirmişlerdir. Nielsen ve Biggar bu çalışmada, Mg^{+} 'un erken belirme gösterdiğini, fakat bu erken belirme olayının katyon değişim kapasitesine bağlı olmadığını bildirmişlerdir. Araştırcılar kolondaki Mg^{+} 'un değişimi için 2,72 ml yeterli olduğunu, aksi takdirde bir kısım Mg^{+} kolonda hiç değişmeden kolondan taşınabileceğini bildirmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Laboratuarda yürütülen bu çalışmada; 2, 1, 0.5 ve 0.25 mm'lik eleklerden elenmiş kum kullanılmıştır. Kum, çapları 0.05 ve 2 mm arasında değişen toprak tanecikleridir. Esas yapısı kuvarstır (SiO₂). Tane büyüklüğü bakımından silt ve kilden daha büyüktür. Yüzeylerinde elektriki yük olmadığı için kum tanecikleri, fizikokimyasal özelliğe sahip değildir.

Çalışmada reaktif olmayan çözünmüşleri temsilen brom kullanılmıştır. Brom, tabiatta serbest halde bulunmaz. Elektron ilgisinden dolayı daima bileşik halinde bulunur. Bromun en belirgin özelliği, brom atomunun kolayca bir elektron alarak Br-iyonunu oluşturmasıdır. Bununla birlikte, oksijen gibi çok kuvvetli elektronegatif bir elementle birleşmek koşuluyla ikili bileşiklerde pozitif bir yükseltgenme derecesi göstererek BrO⁻ ile BrO⁻³ iyonlarını verir. Klorun tersine organik moleküllerin yapısal bozunmasına yol açan tepkimelere girmez, ancak bu moleküllerle tepkimeler doğurur. Bromlu su denilen çözelti, klorlu su gibi yükseltgen özellikler gösterir (Anonim, 2011).

Yaklaşık 30 cm boyunda ve 8,5 cm çapındaki plastik kolonlar, tercihen PVC kullanılmıştır. Her bir kum boyutu için 4 farklı yüzey gerilimine (72.8, 64, 53.5 ve 42 dyn/cm²) ayarlanmış su ile çalışılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kumun Kolonlara Paketlenmesi

Kolonların yan çeperlerinden tercihi akışa mani olmak ve çeperlere kumun yapışmasını sağlamak için silikon sürüldükten sonra, istenilen boyuttaki kum kolona yavaşça doldurulmuştur. Doldurma esnasında kolondaki kumun iyice oturmasını sağlamak için paketleme esnasında tabanı sert, düz bir zemine yavaşça vurulmuştur. Daha sonra kolonların alt kısmı hidrolik iletkenliği yüksek gözenekli özel bir kumaş ile gergin vaziyette kapatılmıştır (Kutlu, sözlü görüşme 2009).

3.2.2. Yüzey Geriliminin Değiştirilmesi

Bu çalışmada birebir yer değiştirme testlerinde kullanılan suyun yüzey gerilimini değiştirebilmek için Timsen™ maddesi kullanılmıştır. Timsen™ lipofilik ve hidrofilik gruplar içeren bir maddedir. İçerisinde katyonik ve anyonik elementler barındırır. Timsen™ kuru, granül şeklinde, uçucu olmayan, renksiz, kokusuz, çevreye zarar vermeyen bir maddedir. Timsen™'in plastik ve metalde aşındırıcı etkisi yoktur, mikrobiyolojik ve kimyasal olaylarda kullanılmaktadır. Timsen bazı yerlerde temizlik maddesi olarak da kullanılabilir. Timsen™ 3–11 pH aralığında çalışabilir, düşük ve yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla çözünebilirler.

Timsen™ diğer biyositlerin ulaşamadığı ceplere daha etkili ve hızlı nüfuz etme özelliğine sahiptir. Suyun molekülleri içindeki hidrojen köprülerini kırarak yüzey gerilimini düşürürler.

Çalışmada 4 mg/L Timsen™'i 10 lt suda çözerek suyun yüzey gerilimi 64 dyne/cm²'e düşürülmüştür. Daha sonra bu çözeltilerden seyreltilerek suyun sırasıyla yüzey gerilimi, 53.5 ve 42 dyne/cm² olan su örnekleri elde edilmiştir. (Tablo 3.).

Tablo 3. Birebir yer değiştirme testlerinde kullanılan suyun yüzey geriliminin ayarlanmasında kullanılan Timsen™'nin saf sudaki içeriği ile suyun yüzey gerilimi arasındaki ilişki (Timsen™'in kullanım kılavuzundan alınmıştır)

Timsen içeriği (ppm)	Yüzey Gerilimi (Dyne/cm ²)
0	72,8
4	64
40	53,5
400	42

3.2.3. Deneme Deseni

Çalışmada 2, 1, 0.5 ve 0.25 mm'lik eleklerden elenmiş kum kolonlarında yüzey gerilimi 72.8, 64, 53.5, 42 dyn/cm² 'e ayarlanmış su kullanılarak hazırlanmış çözeltiler ile

birebir yer değiştirme testleri iki tekerrürlü olarak yapılmıştır. Dolayısıyla, laboratuarda yürütölen toplam birebir yer değiştirme testi sayısı $4 \times 4 \times 2 = 32$ olmuştur.

3.2.4. Birebir Yer Değiştirme Testleri

Çalışmamızda, yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanan kum kolonları ile birebir yer değiştirme testleri Erşahin ve ark. (2002) tarafından açıklandığı şekilde yapılmıştır. Kolonlar aşağıdan yukarıya doğru yavaş yavaş 0,01 M CaCl_2 çözeltilisi ile 48 saat doyurulmuştur (van Genuchten ve Wierenga, 1977; Seyfried ve Rao, 1987). Burada saf suyun yerine 0,01 M KBr çözeltilisinin kullanılmasının nedeni kolonda işlem süresince iyonik gücün belli bir düzeyde kalmasının sağlanması içindir (Seyfried ve Rao, 1987). Çünkü aşağıda açıklanacağı üzere kolona izci kimyasal (brom) verildiğinde iyonik güçteki ani değişme hidrolik iletkenliğin değişmesine neden olmaktadır. Doyurma işlemi tamamlandıktan sonra, kolonlar taşıyıcı desteklere dikey olarak yerleştirildi, kolona akı hızı sabitleşinceye kadar üstten sıfıra ayarlanmış bir tansiyon infiltrometresi ile önce 0,05 N CaCl_2 çözeltilisi uygulanmıştır. Burada Mariotte düzeneği yerine tansiyon infiltrometresinin kullanılmasının sebebi, bu düzeneğin kontrolünün daha kolay olmasıdır. Kolondaki akı hızı dengeye geldikten sonra her kolona önce 3 gözenek hacmi (bir gözenek hacmi = işlem esnasında kolonda bulunan su miktarı) 0,05 M KBr çözeltilisi (stok çözeltilisi) uygulandı ve bu işlem başlar başlamaz kolonun çıkış noktasından bir otomatik örnekleyci (fraction collector) yardımıyla kısa aralıklarla örnekler alınmaya başlandı (Nielsen ve Biggar, 1961, 1962). KBr çözeltilisini takiben hiç ara vermeden kolona yaklaşık 6 gözenek hacmi kadar 0,01 N CaCl_2 çözeltilisi uygulandı ve bu işlem boyunca yine örneklemeye devam edilmiştir. İşlem süresince kolonlardaki akı hızının aynı kalmasına dikkat edildi ve bu amaçla akı hızı sık sık kontrol edildi. Alınan örneklerde brom tayini '*brom spesifik elektrot*' ile yapıldı. İşlem bittikten sonra kolonlar sistemden sökülerek tartıldı, kurutma fırınında 105°C sabit sıcaklıkta 48 saat bekletildikten sonra tekrar tartılarak işlem esnasında kolonun su içeriğinden ve kuru hacim ağırlığından toplam gözenek hacmi V_0 hesaplanmıştır.

Toplanan örneklerde brom tayini yapıldı ve sonuçlar C_i olarak adlandırılmıştır. Aynı şekilde üstten verilen stok brom çözeltilisi de aynı düzenekle analiz edildi ve bu değer ise C_0 olarak adlandırılmıştır. C_i değerleri C_0 değerlerine bölünerek boyutsuz konsatrayon değerleri (C_i/C_0) elde edilmiştir. Toplanan örneklerin birikimli hacimleri (V_i) ise gözenek hacmi (V_0) ile bölünerek boyutsuz gözenek (por) hacmi (V_i/V_0) değerleri elde edilmiştir.

V_i/V_0 (x-ekseninde) ve C_i/C_0 (y-ekseninde) karşılıklı grafiklenerek hamle eğrileri (breakthrough curves) elde edilmiştir. Bu işlem bütün kum kolonları için yapılmıştır.

3.2.5. Kolonlarda Kimyasal Taşınmaya İlişkin Parametrelerin Belirlenmesi

Laboratuvar koşullarında yürütülen birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerinin (breakthrough curve) analizlerinde birçok model kullanılmakta olup bunlar içerisinde en yaygın olanı bir boyutlu (one dimensional) Konveksiyon-Dispersiyon Eşitliği (CDE) modelidir (Van Genuchten 1981).

3.2.6. STANMOD

STANMOD, gözenekli ortam içinde çözelti taşınımını konveksiyon-dispersiyon eşitliğini (CDE) kullanarak değerlendirebilmek için oluşturulmuş Windows tabanlı bir yazılım paketidir. *STANMOD* içinde yer alan *CXTFIT* modülü doğrusal olmayan, en küçük kareler yöntemini kullanarak taşınım süreçlerini tahmin etmek için güncelleştirilmiş bir sürümdür (Toride ve ark., 1999)

Program gereği bir değer sabit tutularak-ki bu genellikle gözenek akı hızı (v) 'dır diğer katsayıların tahmini yapılır. Çalışmamızda, öncelikle laboratuvar ortamında ölçülen v (gözenek akı hızı) sabit tutularak D katsayısı deterministik denge modeli (CDE) (deterministic equilibrium CDE) ile tahmin edilmiştir. Gözenek akı hızının (v) sabit tutulmasının nedeni bu değişkenin laboratuvar ortamına diğerlerine nazaran daha kolay elde edilebilir olmasıdır. Bu modülde zaman boyutsuz, mekan ise boyutlu (gün) alınmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken husus, aşamaların hep aynı birimde yapılıyor olmasıdır. Bizim çalışmamızda zaman birimi olarak gün kullanılmıştır. Veri yapısı olarak ise $C(I)$, $Z(I)$ ve $T(I)$ '*CXTFIT I*' veri formatı sürümü kullanılmıştır. CDE modeli ile bulunan D katsayısı ve laboratuvar ortamında ölçtüğümüz v (gözenek akı hızı) iki bölge fiziksel dengesizlik modeli kullanılarak işleme devam edilmiştir. İki –bölge dengesizlik modelinde, D (daha önce CDE ile hesaplandı) ve v değerleri sabit tutularak β ve ω değerleri tahmin edilmiştir. Ayrıca hem CDE de hem de iki bölge dengesizlik modelinde 'pulse input at application time T' seçilmiştir. Programa girilen değerlerde yakınsaklık (convergence) elde edilene kadar modelleme yapılmıştır. Global yakınsaklık elde edildiği an modellemeye son verilmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen değerler MS Excel'e taşınarak, ölçülen ve tahmin edilen değerler arasında korelasyon analizi yapılmış ve değerler karşılıklı grafiklenmiştir. *STANMOD*'un kullanımı hakkında detaylı bilgiler Ek I'de verilmiştir.

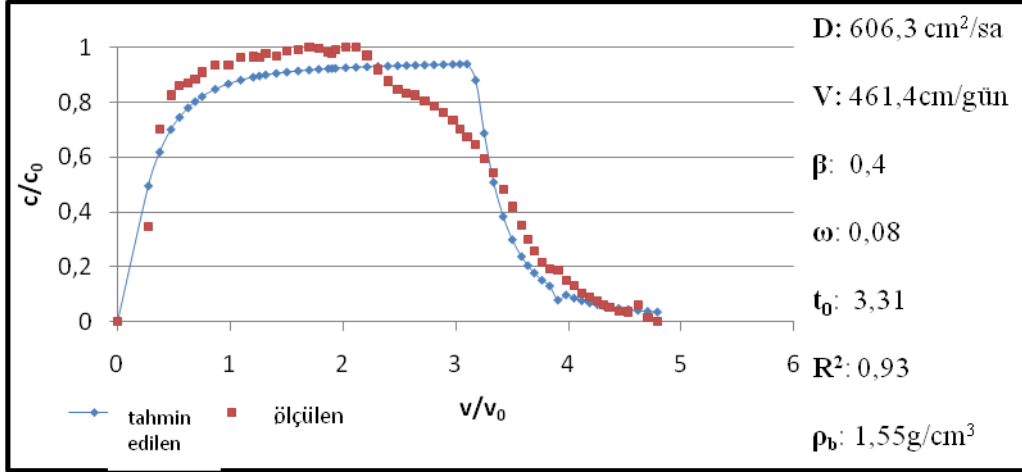
4. BULGULAR

4.1. Çalışmada kullanılan Kolonlara İlişkin Hamle Eğrileri

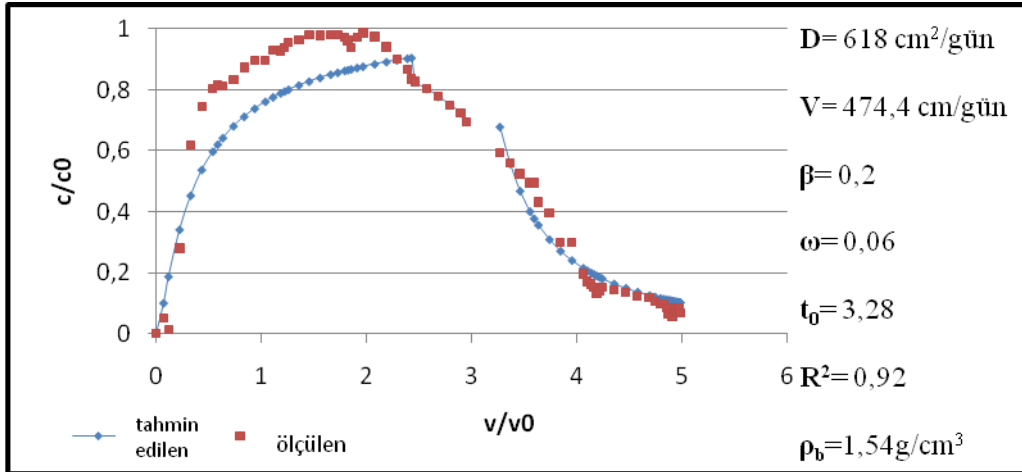
Çalışmada kullanılan kolonlarla yürütülen birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrileri ve *STANMOD* içinde yer alan *CXTFIT* modelindeki iki-bölge modülü ile yapılan modelleme sonuçları takip eden grafiklerde verilmiştir. Grafiklerde; ν : gözenek akı hızı (cm/saat), D : hidrodinamik dispersiyon katsayısı (cm²/saat), R : geciktirme katsayısı (boyutsuz), t_0 : pulse uzunluğu (por hacmi), β : hareketli (mobil) su fraksiyonu, (boyutsuz), ω : hareketli ve hareketsiz bölge arasında madde alış-verişini kontrol eden bir katsayıdır (boyutsuz). Parametre ν ölçülmüş, $R=1$ olarak sabit kabul edilmiş ve diğer parametreler ise tahmin edilmiştir.

4.1.1. 2–1 mm'lik kum ile yapılan testler

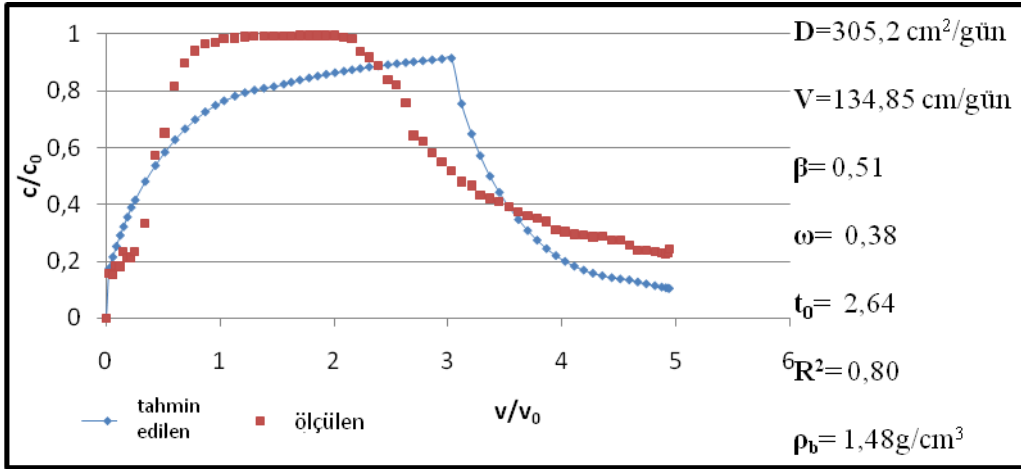
2–1 mm'lik elekten elenmiş kum ve 72.8, 64, 53.5 ve 42 dyne/cm² yüzey gerilimli su ile hazırlanmış Br çözeltisi için hamle eğrileri ve CXTFIT ile elde edilen sonuçlar Şekil (4.1–4.8) 'de verilmiştir.



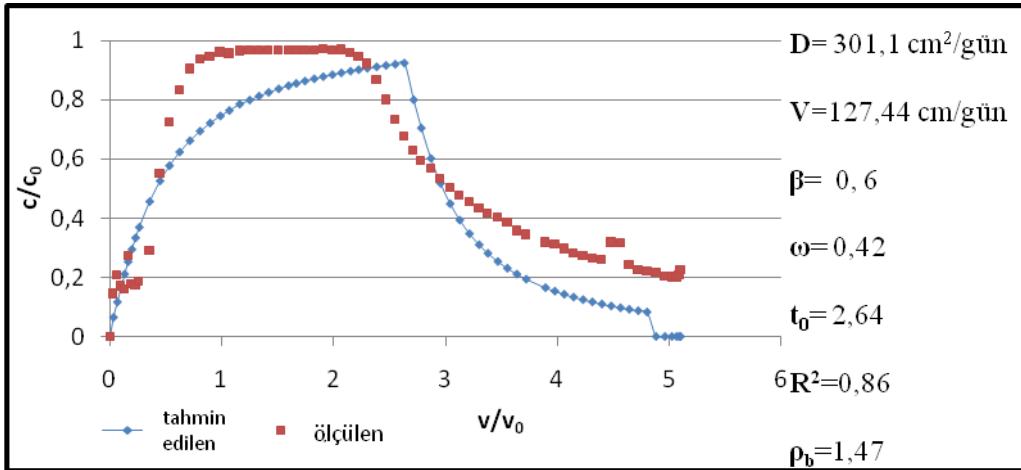
Şekil 4.1. 2 mm–72,8 dyne/cm² ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



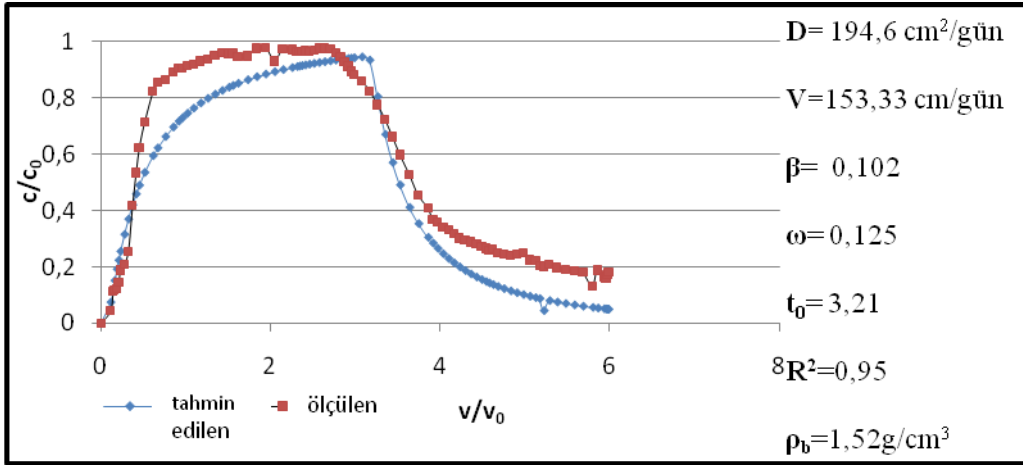
Şekil 4.2. 2 mm–72,8 dyne/cm² ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



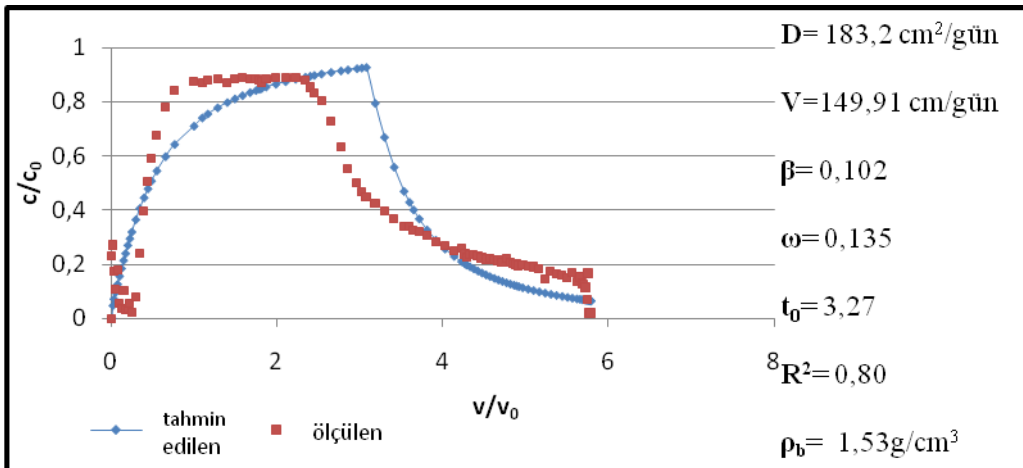
Şekil 4.3. 2 mm–64 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



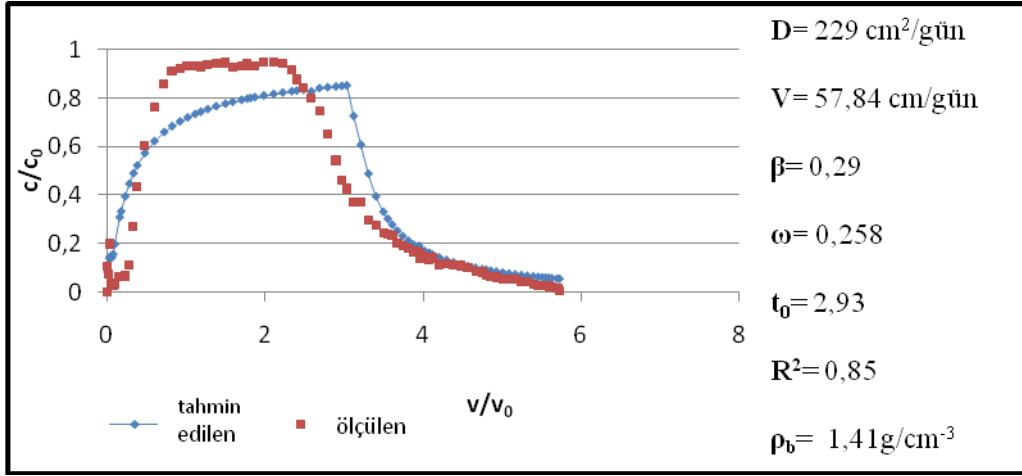
Şekil 4.4. 2 mm–64 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



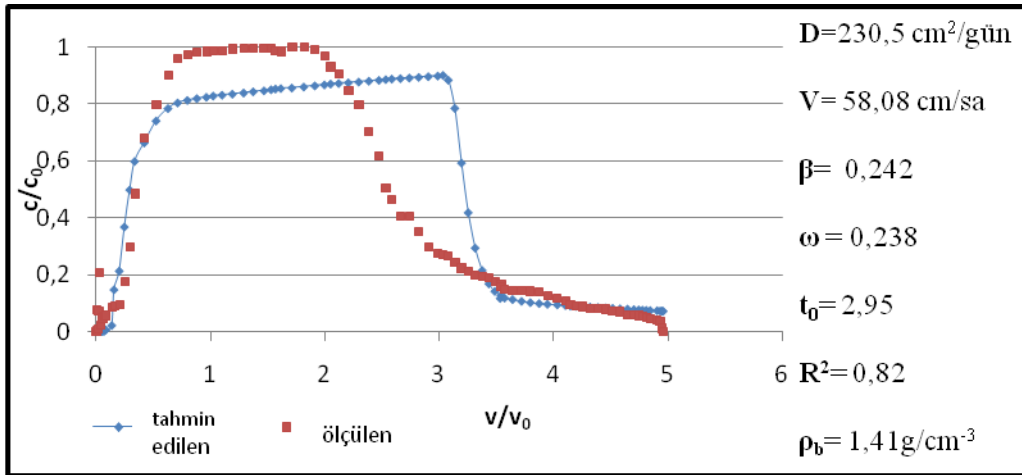
Şekil 4.5. 2 mm–53,5 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



Şekil 4.6. 2 mm–53,5 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



Şekil 4.7. 2 mm–42 dyne/cm²’ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



Şekil 4.8. 2 mm–42 dyne/cm²’ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)

Şekiller 4.1 ve 4.8’de verilen parametreler toplu olarak Tablo 4’de verilmiştir. Tablodan, suyun yüzey gerilimindeki azalmaya paralel olarak gözenek akı hızı azalırken, dispersivite (λ) nin arttığı görülmektedir. Dispersivitedeki artış bromun farklı büyüklükteki gözeneklerdeki taşınmasında düzensizliğin azalan yüzey gerilimi ile arttığının bir göstergesidir. Bu durumda, suyun yüzey gerilimindeki azalmanın her ne kadar gözenek içi akı hızını düşürdüğü söylene de, bromun taşınmasındaki düzensizliği artırdığı sonucuna varılabilir. Şekiller 4.1–4.8 birlikte incelendiğinde, hamle eğrilerinin simetrikliğinin suyun yüzey gerilimindeki azalma ile birlikte arttığı görülmektedir.

Tablo 4. Çalışmada 2–1 mm kum ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak farklı yüzey gerilimli su ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerine ilişkin modelleme sonuçları

Yüzey Gerilimi Dyne/cm²	Hİ (cm/gün)	V (cm/gün)	D (cm²/gün)	λ (-)	t_0 (-)	β (-)	ω (-)
72,8	101,9	461,4	606,3	0,65	3,29	0,3	0,07
64	62,53	131,14	303,1	2,31	2,64	0,55	0,8
53,5	82,06	151,6	188,9	1,24	3,24	0,102	0,13
42	7,27	57,96	229,7	3,95	2,94	0,26	0,24

Hİ: Hidrolik iletkenlik (cm/gün)

V: Gözenek Akı hızı (cm/gün)

D: Hidrodinamik Dispersiyon Katsayısı (cm²/gün)

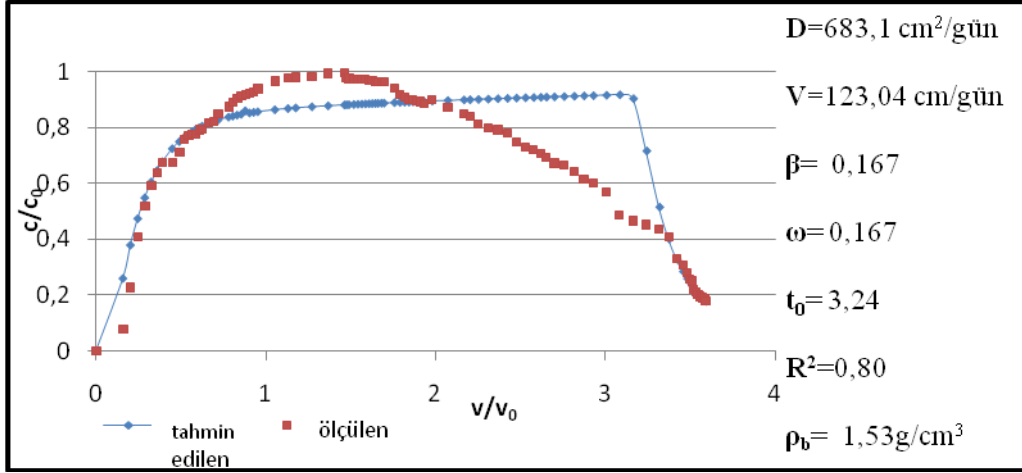
λ : Dispersivite (-)

β : Mobil su fraksiyonu (-)

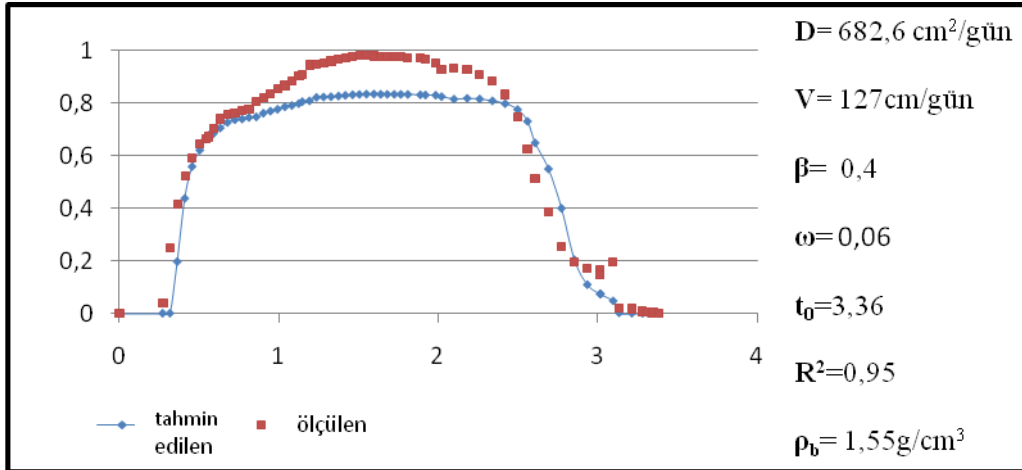
ω : Hareketli ve hareketsiz bölge arasında madde alış-verişini kontrol eden katsayı (-)

4.1.2. 1–0,5 mm'lik kum ile yapılan testler

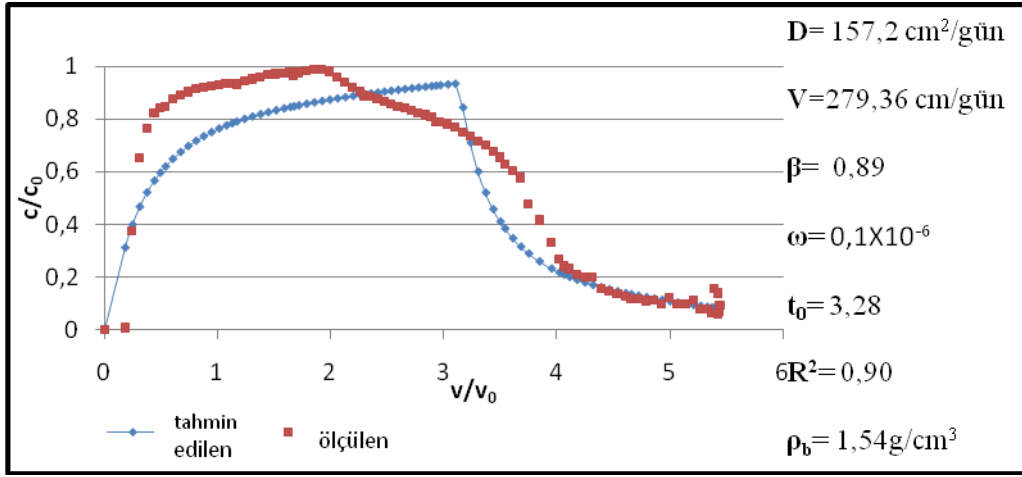
1–0,5 mm'lik elekten elenmiş kum ve 72,8, 64, 53,5 ve 42 dyne/cm² yüzey gerilimli su ile hazırlanmış Br çözeltisi için hamle eğrileri ve CXTFIT ile elde edilen sonuçlar Şekil (4.9–4.16) 'de verilmiştir.



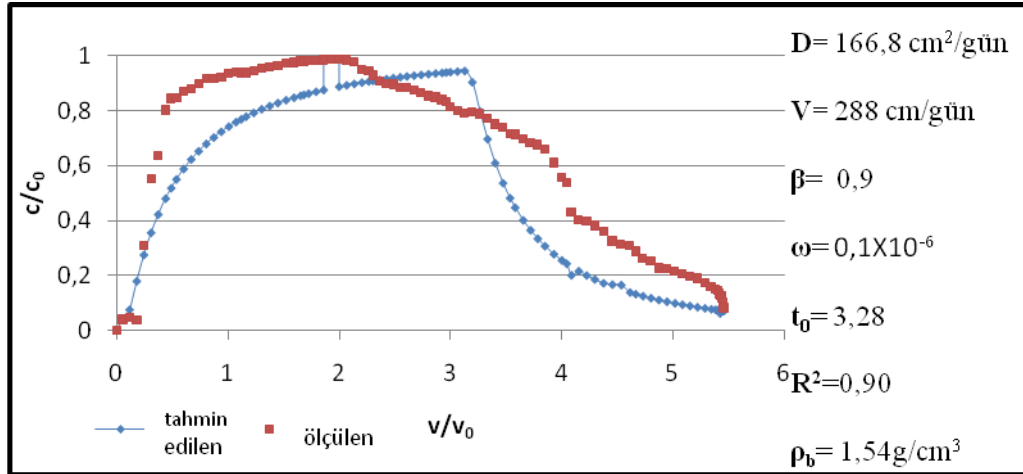
Şekil 4.9. 1 mm–72,8 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



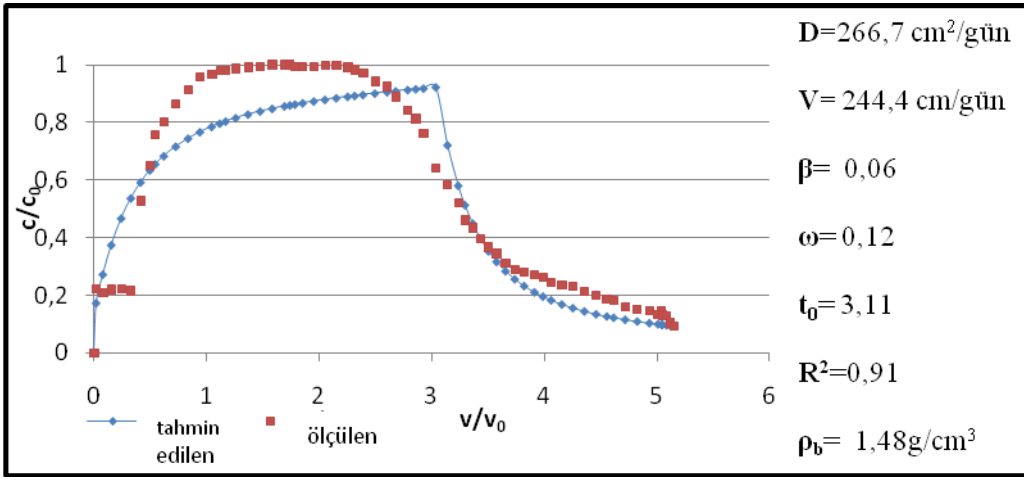
Şekil 4.10. 1 mm–72,8 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



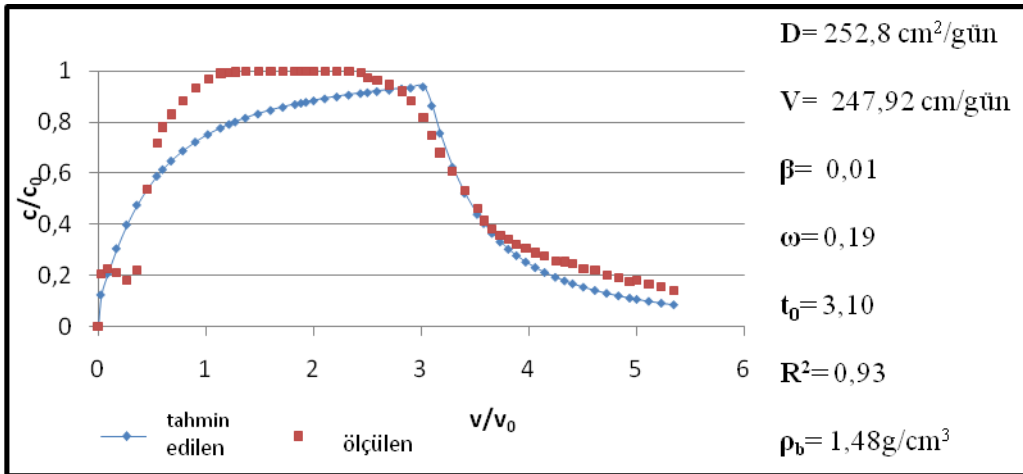
Şekil 4.11. 1 mm–64 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



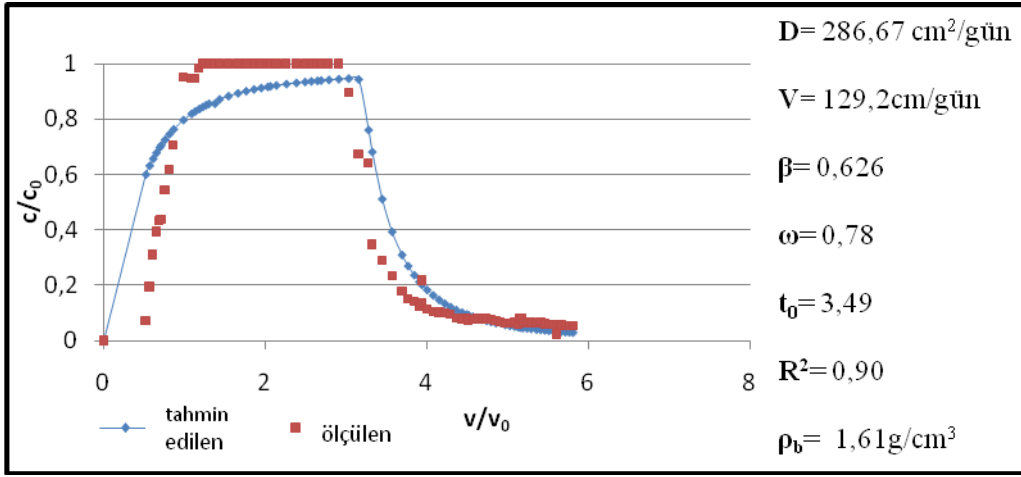
Şekil 4.12. 1 mm–64 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



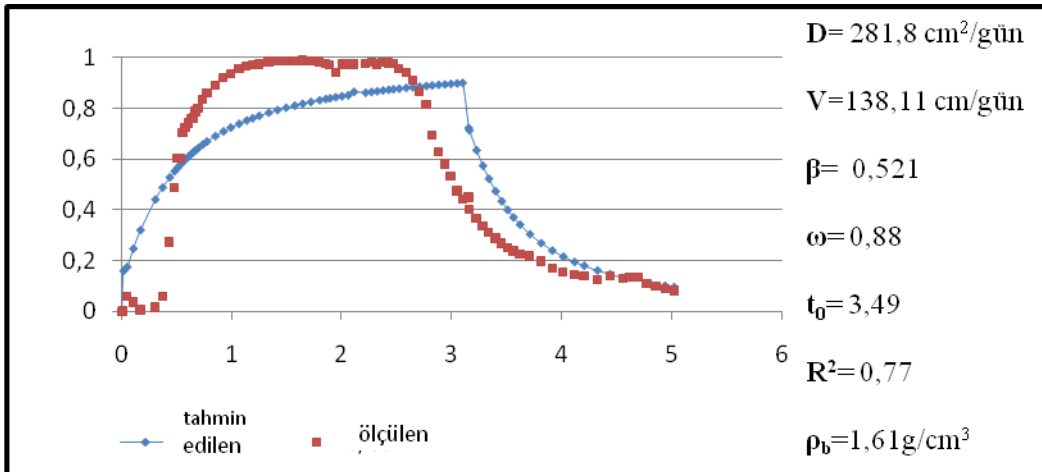
Şekil 4.13. 1 mm–53,5 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



Şekil 4.14. 1 mm–53,5 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



Şekil 4.15. 1 mm–42 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1.Tekerrür)



Şekil 4.16. 1 mm–42 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)

Şekiller 4.9–4.16 de verilen parametreler Tablo 5’de toplu olarak verilmiştir. Tablodan, gözenek akı hızının azalan yüzey gerilimi ile genelde azaldığı, ancak dispersivitenin ise arttığı gözlenmektedir. Parametre β taşınma esnasında kolondaki hareketli suyun kolondaki toplam suya (hareketli su+hareketsiz su) oranını bildirir ve 0–1 arasında değişen değerler alabilir. Parametre ω ise hareketli ve hareketsiz bölgeler arasında madde alışverişini kontrol eder ve 0- ∞ arasında değişen değerler alabilir. Her iki parametrenin de suyun yüzey gerilimindeki düşmeye paralel olarak düzenli bir tepki vermediği görülmektedir. Şekiller 4.9 ve 4.16 birlikte incelendiğinde ise tıpkı 2–1 mm kum boyutunda olduğu gibi azalan yüzey gerilimi ile şekillerin giderek daha simetrik bir hal aldığı söylenebilir.

Tablo 5. Çalışmada 1–0,5 mm kum ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak farklı yüzey gerilimli su ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerine ilişkin modelleme sonuçları

Yüzey Gerilimi Dyne/cm²	Hİ (cm/gün)	V (cm/gün)	D (cm²/gün)	λ (-)	t_0 (-)	β (-)	ω (-)
72,8	25,05	203,52	683,1	5,46	3,30	0,28	0,11
64	93,56	283,6	162	0,56	3,28	0,89	0,1*10 ⁻⁶
53,5	119,71	246,26	257,31	1,08	3,1	0,03	0,15
42	28,41	133,65	284,23	2,12	3,49	0,57	0,83

Hİ: Hidrolik İletkenlik (cm/gün)

V: Gözenek Akı hızı (cm/gün)

D: Hidrodinamik Dispersiyon Katsayısı (cm²/gün)

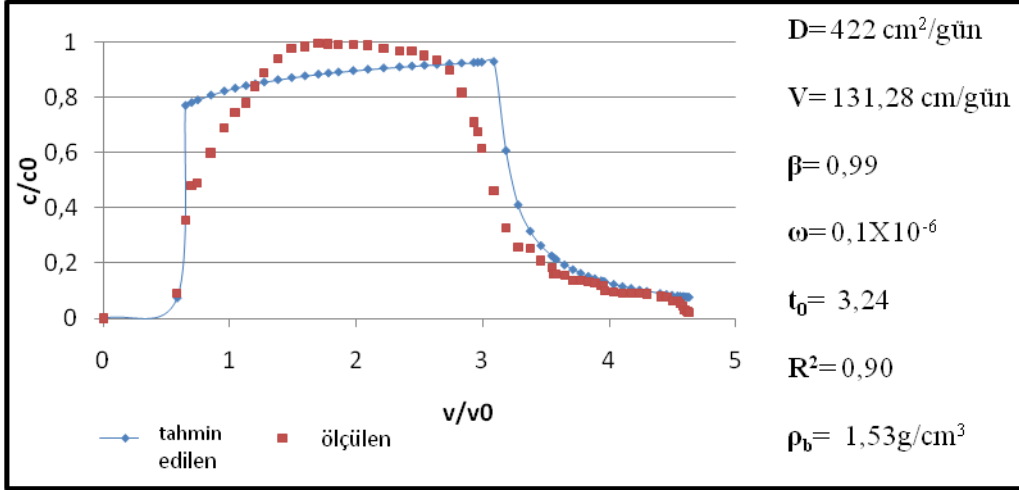
λ : Dispersivite (-)

β : Mobil su fraksiyonu (-)

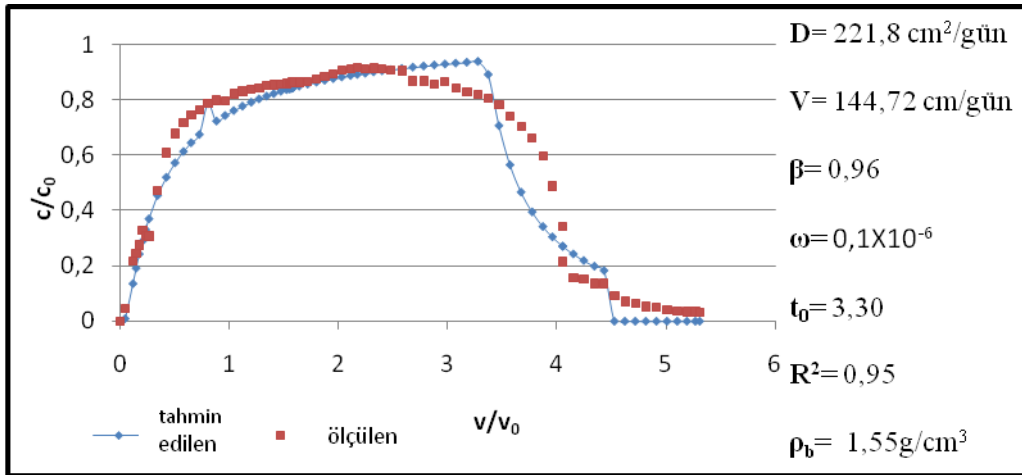
ω : Hareketli ve hareketsiz bölge arasında madde alış-verişini kontrol eden katsayı (-)

4.1.3. 0,5–0,25 mm'lik kum ile yapılan testler

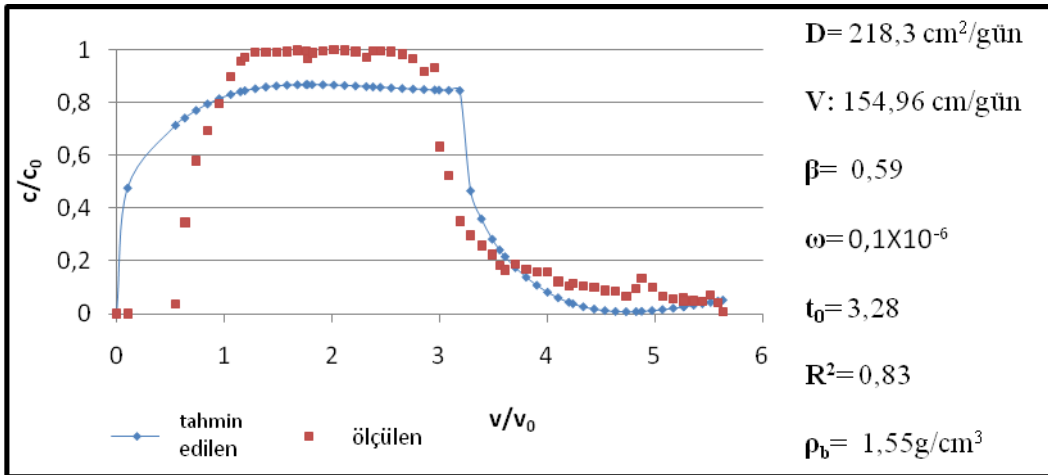
0,5–0,25 mm'lik elekten elenmiş kum ve 72.8, 64, 53.5 ve 42 dyne/cm² yüzey gerilimli su ile hazırlanmış Br çözeltisi için hamle eğrileri ve CXTFIT ile elde edilen sonuçlar Şekil (4.17–4.24) 'de verilmiştir.



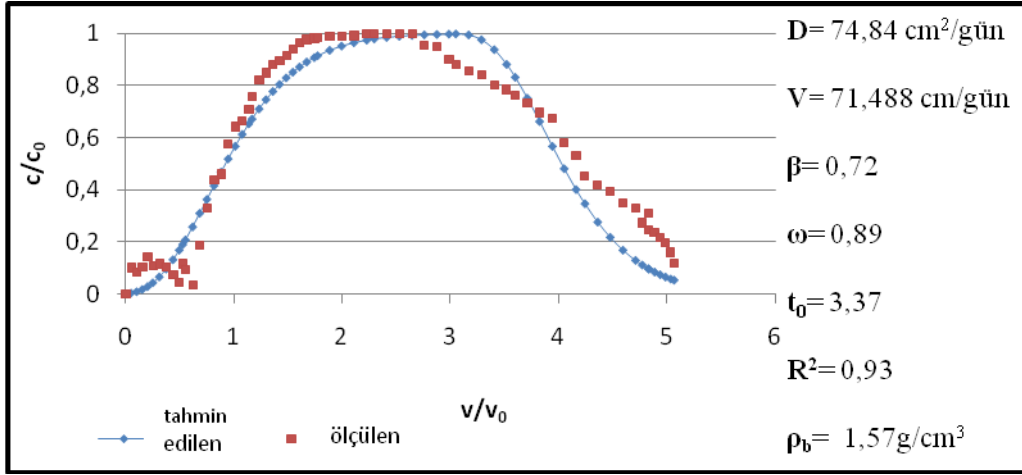
Şekil 4.17. 0,5 mm–72,8 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler



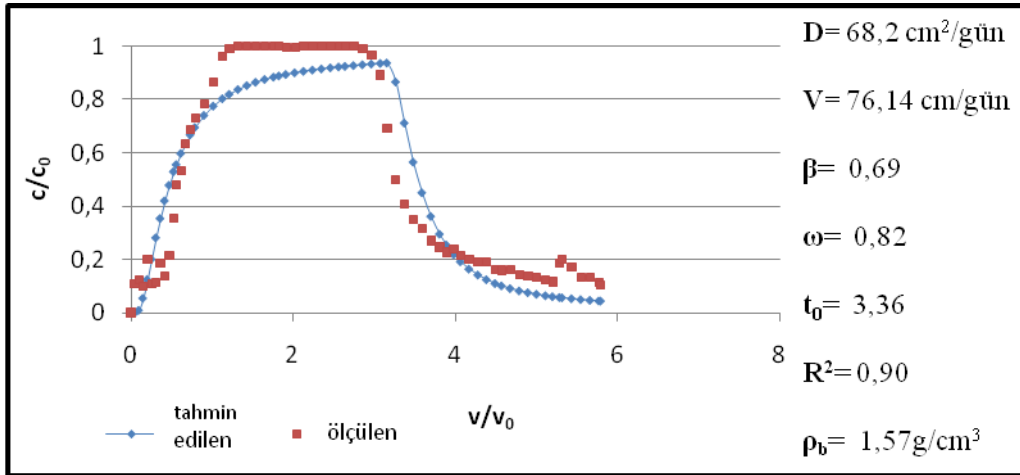
Şekil 4.18. 0,5 mm–64 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



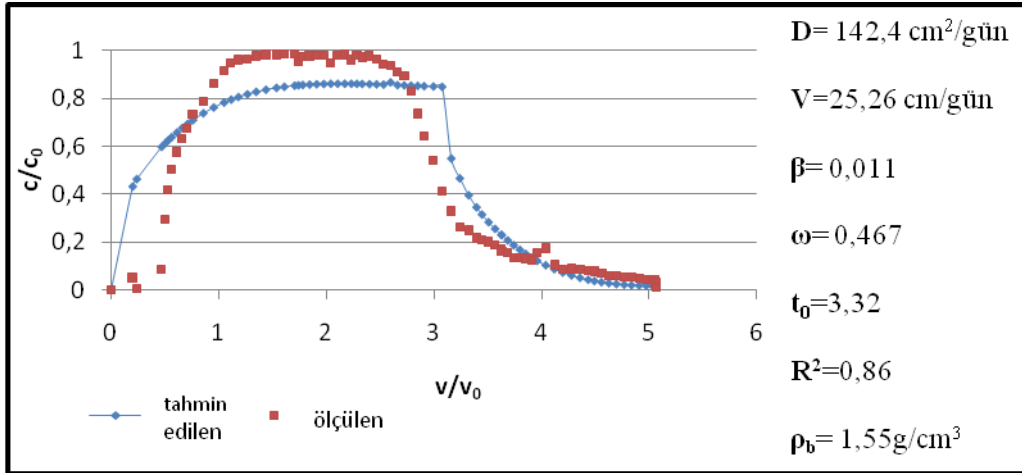
Şekil 4.19. 0,5 mm–64 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



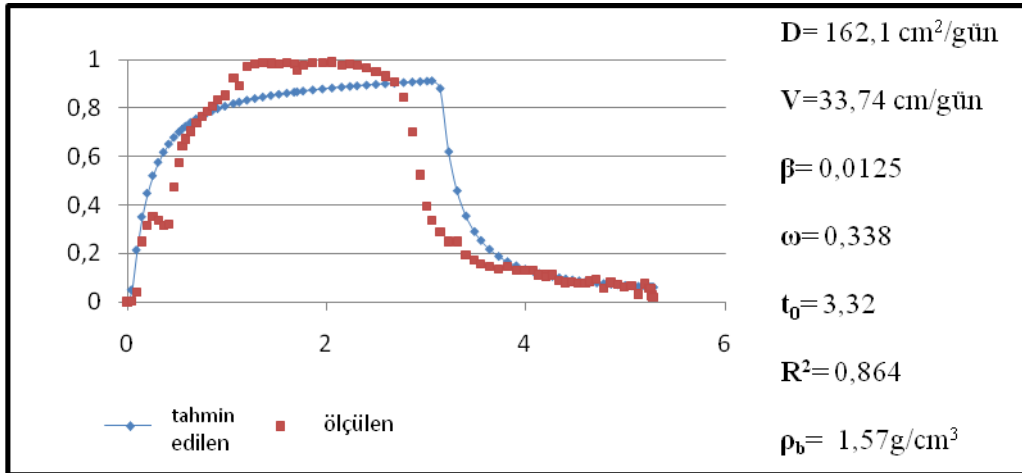
Şekil 4.20. 0,5 mm–53,5 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1.Tekerrür)



Şekil 4.21. 0,5 mm–53,5 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. tekerrür)



Şekil 4.22. 0,5 mm–42 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



Şekil 4.23. 0,5 mm–42 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)

Tablo 6. Çalışmada 0,5–0,25 mm kum ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak farklı yüzey gerilimli su ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerine ilişkin modelleme sonuçları

Yüzey Gerilimi Dyne/cm²	Hİ cm/gün	V cm/gün	D cm²/gün	λ (-)	t₀ (-)	β (-)	ω (-)
72,8	29,1	131,2	422	3,21	3,24	0,99	0,1*10 ⁻⁶
64	69,71	149,84	220,05	1,45	3,29	0,77	0,1*10 ⁻⁶
53,5	69,33	73,81	71,5	0,96	3,36	0,7	0,85
42	13,39	29,5	152,2	5,12	3,32	0,01	0,4

Hİ: Hidrolik İletkenlik (cm/gün)

V: Gözenek Akı hızı (cm/gün)

D: Hidrodinamik Dispersiyon Katsayısı (cm²/gün)

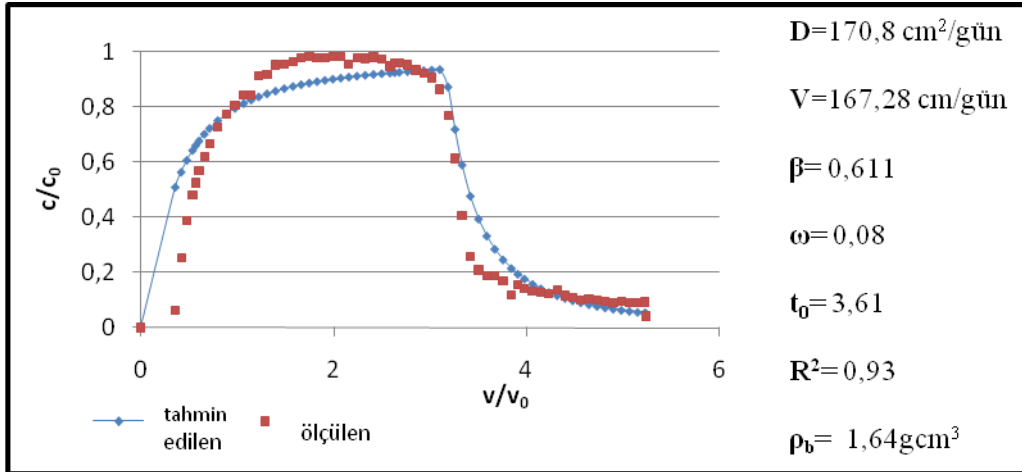
λ: Dispersivite (-)

β: Mobil su fraksiyonu (-)

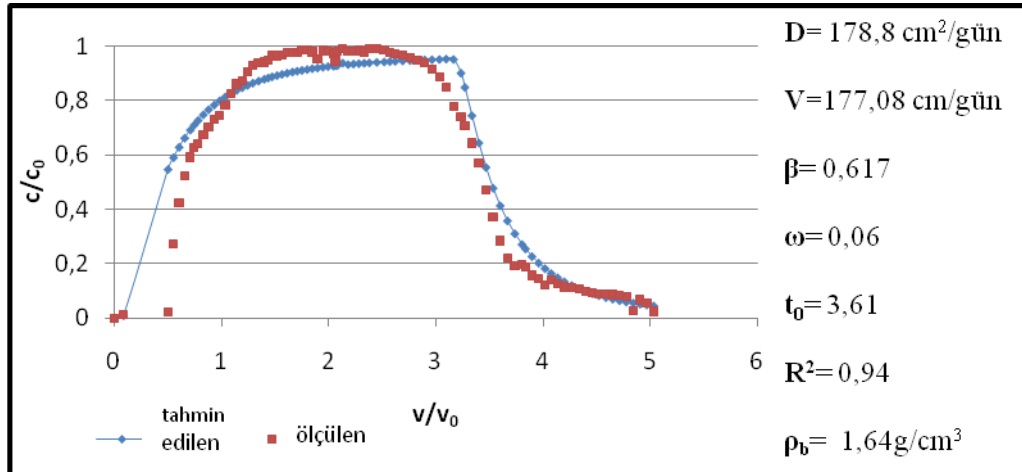
ω: Hareketli ve hareketsiz bölge arasında madde alış-verişini kontrol eden katsayı (-)

4.1.4. < 0,25 mm'lik elekten elenmiş kum ile yapılan testler

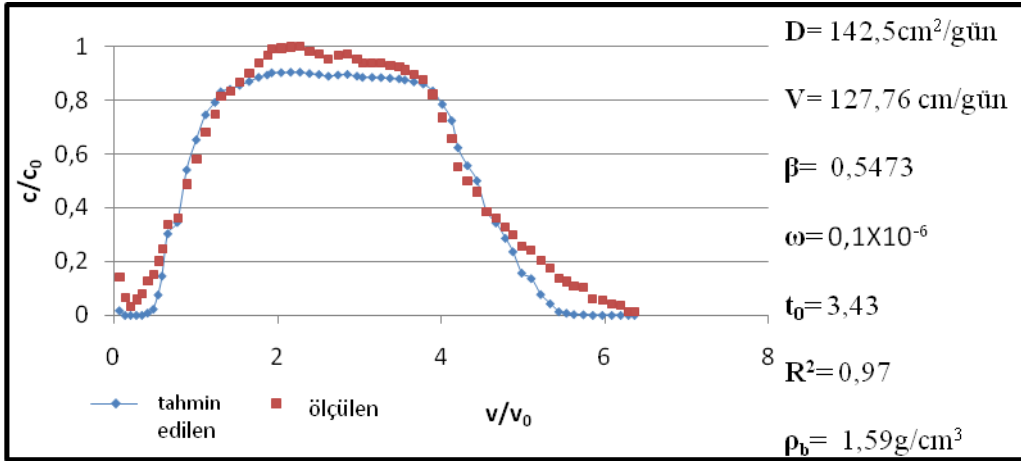
< 0,25 mm'lik elekten elenmiş kum ve 72,8, 64, 53,5 ve 42 dyne/cm² yüzey gerilimli su ile hazırlanmış Br çözeltisi için hamle eğrileri ve CXTFIT ile elde edilen sonuçlar Şekil (4.25–4.31) 'de verilmiştir.



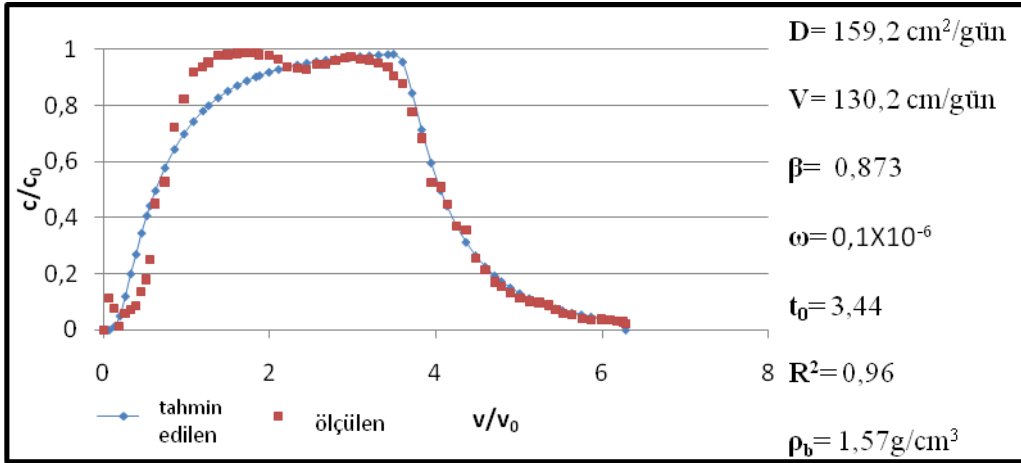
Şekil 4.24. 0,25 mm–72,8 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



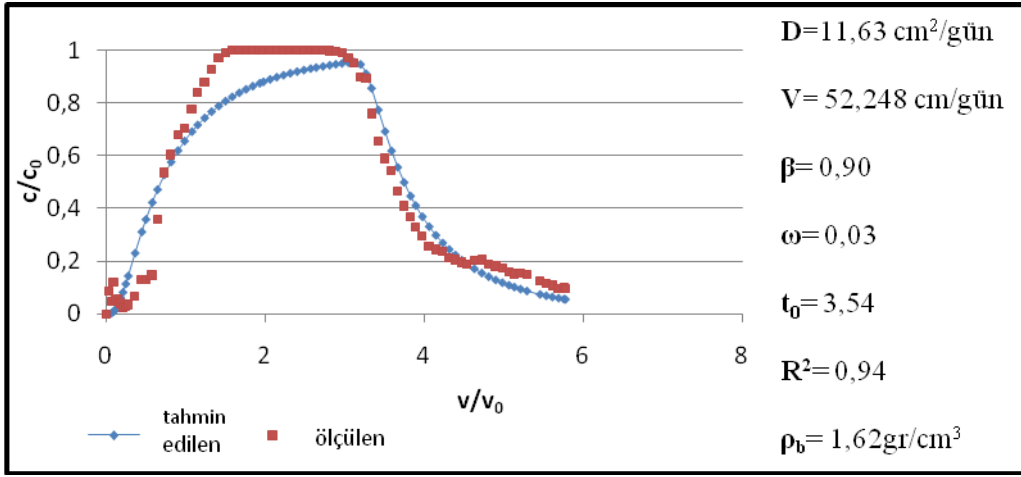
Şekil 4.25. 0,25 mm–72,8 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



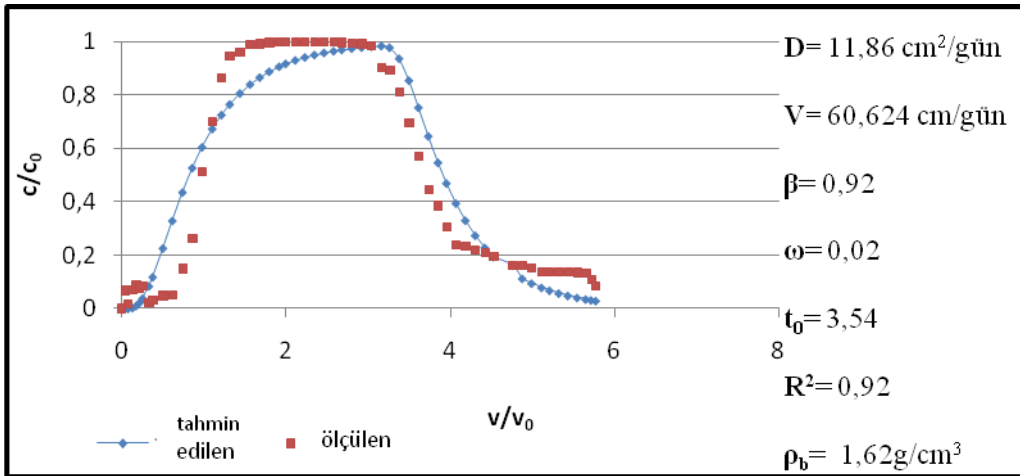
Şekil 4.26. 0,25 mm–64 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



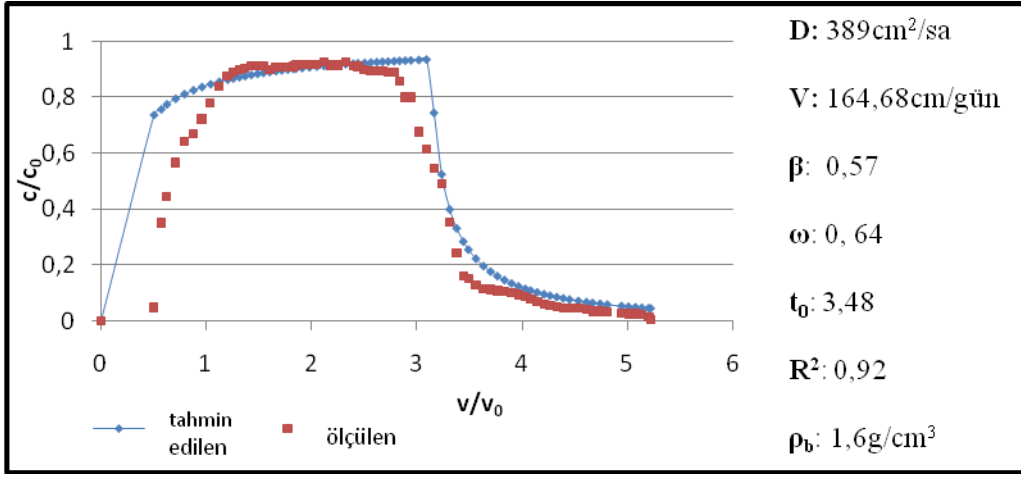
Şekil 4.27. 0,25 mm–64 dyne/cm²'ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



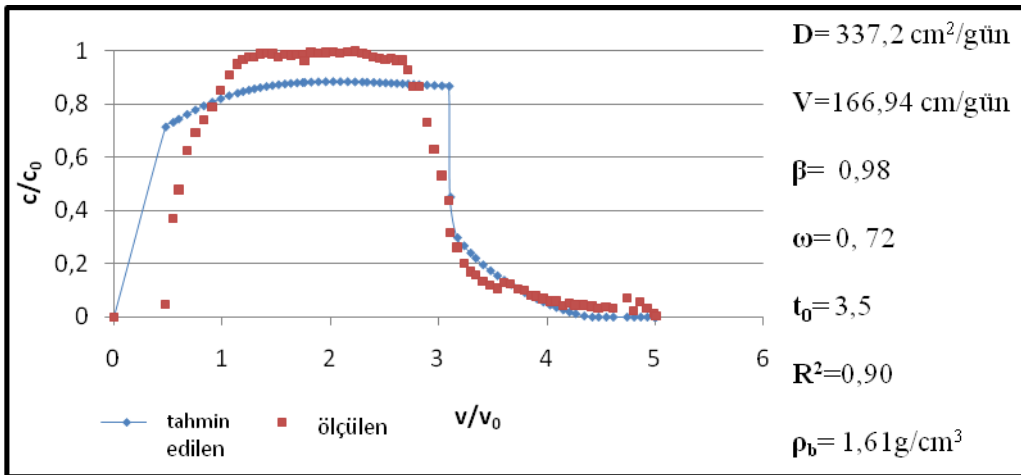
Şekil 4.28. 0,25 mm–53,5 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



Şekil 4.29. 0,25 mm–53,5 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)



Şekil 4.30. 0,25 mm–42 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (1. Tekerrür)



Şekil 4.31. 0,25 mm–42 dyne/cm²,ye ait hamle eğrisi ve CXTFIT ile tahmin edilen parametreler (2. Tekerrür)

Çalışmada 0.25 mm'lik elekten elenmiş kum kolonları ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen sonuçlar toplu olarak Tablo 7'de verilmiştir. Tablodan, testlerde kullanılan suyun yüzey gerilimindeki düşmeye paralel olarak CXTFIT ile tahmin edilen parametrelerde düzenli bir değişimin olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, gözenek akı hızının genelde azaldığı söylenebilir. Tıpkı diğer kum boyutlarında olduğu gibi, hamle eğrilerindeki simetrikliğin ise azalan yüzey gerilimi ile arttığı gözlenmektedir (Şekiller 4.25–4.31).

Tablo 7. Çalışmada < 0,25 mm kum ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak farklı yüzey gerilimli su ile yapılan birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrilerine ilişkin modelleme sonuçları

Yüzey Gerilimi Dyne/cm²	Hİ cm/gün	V cm/gün	D cm²/gün	λ (-)	t₀ (-)	β (-)	ω (-)
72,8	44,76	172,1	174,8	1,1	3,61	0,61	0,07
64	79,64	128,9	150,8	1,16	3,43	0,71	0,1*10 ⁻⁶
53,5	46,17	56,43	11,74	0,2	3,54	0,91	0,025
42	6,097	165,8	363,1	2,18	3,5	0,77	0,68

Hİ: Hidrolik İletkenlik (cm/gün)

V: Gözenek Akı hızı (cm/gün)

D: Hidrodinamik Dispersiyon Katsayısı (cm²/gün)

λ: Dispersivite (-)

β: Mobil su fraksiyonu (-)

ω: Hareketli ve hareketsiz bölge arasında madde alış-verişini kontrol eden katsayı (-)

5. TARTIŞMA

Tercihli akının, reaktif olmayan (Cl, Br, NO₃, vb) kimyasalların taşınması üzerine etkileri detaylı olarak çalışılmıştır (van Genuchten ve Wierenga, 1977; Nikedi- Kizza ve ark., 1983; Syfried ve Rao, 1987; Anamosa ve ark., 1989; Brusseau ve ark., 1989). Gözenekli ortamda çözülmüş kimyasal maddelerin (solute) ortamda taşınmasında tercihi akı (preferential flow) önemli bir etkiye sahiptir. Tercihli akı, toprak suyu içeriği, gözenek içi akı hızı, hacim ağırlığı, gözenek-büyüklik dağılımı, toprak tekstürü ve strüktür özelliklerinin homojen olmadığı zaman ortaya çıkar (van Genuchten, 1981; Brusseau ve Rao, 1990).

Reaktif olmayan bir kimyasalın taşınmasını karakterize eden bir hamle eğrisi gözenek geometrisindeki farklılıkların bir sonucudur (gözenek büyüklik dağılımı, iletkenlik, şekil). Diğer etkili faktörler ile karşılaştırıldığında, gözenek büyüklüğünün etkisi en önemlisidir, çünkü büyük gözeneklerdeki iletkenlik BTC'nin şekillenmesinde belirleyicidir. Konvektif taşınmanın gözenek büyüklik dağılımının bir fonksiyonu olduğu düşünüldüğünde, sistemdeki etkin gözeneklerin büyüklik dağılımı BTC ile ilgili olabilir. Hamle eğrilerine, zamanın ve izci element konsantrasyonunun boyutsuz değerlerinin yerleştirilmesi, bu eğrilerin analizinde oldukça kolaylık sağlar. Hamle eğrisi tanımsal ve sayısal olarak analiz edilerek kolon içerisindeki gözenekli ortamın taşıma (transport) özellikleri belirlenebilir. Birebir yer değiştirme testlerinde kolonun çıkışında kimyasal maddenin konsantrasyonundaki değişimin birikimli zaman ya da toplanan çözeltinin birikimli hacmine karşı grafiklenmesi ile *breakthrough curve* (hamle eğrisi) elde edilir. Bu eğriler kantitatif ve kalitatif olarak analiz edilerek gerek gözenekli ortam gerekse bu ortamda taşınan kimyasal ve taşınmanın özellikleri hakkında önemli bilgi ve yorumlara ulaşılır.

Çalışmada kullanılan kolonlarla yürütülen birebir yer değiştirme testlerinden elde edilen hamle eğrileri ve CXTFIT modelindeki iki-bölge modülü ile yapılan modelleme sonuçları grafiklerde verilmiştir (Şekiller 4.1–4.31). Grafiklerde; v : gözenek akı hızı (cm/gün), D : hidrodinamik dispersiyon katsayısı (cm²/gün), R : geciktirme katsayısı (boyutsuz), To : pulse uzunluğu (por hacmi olarak), β : hareketli (mobil) su içeriği, (boyutsuz), ω : hareketli ve hareketsiz bölge arasında madde alış-verişini kontrol eden bir katsayıdır (boyutsuz). Bu çalışmada parametre v ölçülmüş, diğer parametreler ise tahmin edilmiştir.

Çalışmamızda, gözenek akı hızının hem azalan kum boyutu hem de testte kullanılan suyun yüzey gerilimine bağlı olarak genelde azaldığı görülmüştür. Özellikle, suyun yüzey geriliminin 42 dyne/cm^2 olduğu testlerde gözenek akı hızının bariz olarak düştüğü gözlenmiştir.

D, hidrodinamik dispersiyon katsayısıdır. Hidrodinamik dispersiyon, dispersiyon ve difüzyon süreçlerinin ortak etkisinin bir sonucudur. Birebir yer değişimde mikroskobik akış hızları, kimyasal maddenin difüzyon oranı ve diğer fiziksel ve kimyasal süreçlere bağlı olarak kimyasal maddenin konsantrasyonun dağılımını belirler. Yapılan çalışmada *D* değeri genelde beklenenden yüksek çıkmıştır. *D*'nin artması hamle eğrilerinde çarpıklığa neden olmuştur. Çarpıklık arttıkça *D* ve *V* değeri artmakta, β değeri ise düşmektedir. Dispersiyon kum boyutuna ve gözenek geometrisine göre değişmekte artan kum boyutu ile artmaktadır. Benzer sonuçlara başaka çalışmalarda da ulaşılmıştır (van Genuchten ve Wierenga, 1977; Nikedi-Kizza ve ark., 1983; Seyfried ve Rao, 1987; Anamosa ve ark., 1989; Brusseau ve ark., 1989).

Hamle eğrilerinin sağa doğru kuyruk oluşturması genelde taşınmada kimyasal düzensizliğin (chemical nonequilibrium) bir göstergesi olarak kabul edilir. Bu kuyruk ne kadar kalın ve uzun olursa taşınmadaki düzensizlik de o derece şiddetli demektir. Birebir yer değişiminde, kimyasalların taşınmasında kimyasalların kendi özellikleri yanı sıra gözenekli ortamın özelliklerine de bağlı olup, gözenekli ortam yüzeylerinin adsorbsiyon özellikleri tarafından fazlaca etkilenir (Sposito, 1984, 1989). Brom negatif yüklü bir iyon olup yüksüz kum yüzeylerine adsorbe olması söz konusu değildir. Dolayısıyla, buradaki düzensizliğin tek nedeninin yüzey gerilimi düşürülmüş su ile gözenekler arasındaki etkileşimin dolaylı etkisi olduğu düşünülmektedir.

Gözenek akı hızı (*v*), akış yönüne dik birim kesit alanından birim zamanda gözenekler içerisinde geçen suyun hacmini ifade eder. Gözenek akı hızı, gözeneklerin sürekliliği, gözenek geometrisi, gözenek şekil ve büyüklüklerinden etkilenmektedir. Beklenildiği üzere, kolonların hacim ağırlığı parçacık boyutu ile artmıştır. Kolondaki kum tane boyutu azaldığı zaman gözenek su hacminde yavaş yavaş azaldığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla kum kolonundaki partiküllerin farklı olması, hamle eğrilerinde farklılıklar olmasını sonuçlamıştır. BTC'lerin yavaş yavaş sağa kaymasının nedeni kolonun paketlenmesinde kullanılan kumun gözenek büyüklüğünün azalması ve gözenek akı hızının azalmasıdır. Aynı zamanda taşıyıcı suyun düşürülen yüzey geriliminin de burada etkili olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey gerilimi düşürüldükçe asimetrikliğin genelde arttığı gözlemlenmiştir. Asimetrikliğin artması

düzensizliğin de artması olarak yorumlanabilir. Düzensizliğin artmasının birçok nedenleri olabilmektedir. Bunların bir tanesi makropor akıdır.

Toprakta makropor (makro gözenek) olarak tanımlanan kök kanalı, solucan kanalı ve çatlaklar gibi yapılarda hızlı hareket eden su tarafından taşınan kimyasalların kolonun çıkışına beklenenden daha erken ulaşmasına (early appearance) neden olur. Bu olay fiziksel dengesizlik (physical nonequilibrium) olarak adlandırılır. Erken belirme ve hamle eğrilerinin asimetrik olması tercihi taşınmanın şiddeti arasında pozitif bir ilişki vardır. Reaktif bir kimyasal, örneğin kadmiyum, için elde edilen bir hamle eğrisi ise yine asimetrik bir yapı sergiler ve bu sefer geç belirme gösterir. Bu olay ise kimyasal dengesizlik (chemical nonequilibrium) olarak adlandırılır. Geç belirmenin ve asimetrikliğin şiddeti ile kimyasal ile toprak dokusu arasındaki reaksiyonun şiddeti arasında yine pozitif bir ilişki vardır. Topraklarda, kararsız akının söz konusu olduğu durumlarda makro gözenekler içerisinde hareket etmekte olan su ve kimyasallar toprak dokusunun önemli bir kısmı ile temas etmeden toprağın derinliklerine doğru hareket eder. Bu şekilde ortaya çıkan bir akı '*bypass akı*' olarak adlandırılır (Corwin, 1991).

Bu çalışmada kum kullanıldığı için erken belirmenin gözlenmesi kaçınılmazdır. Genelde hamle eğrilerinin asimetrik olmasının nedeni, erken belirme olarak tanımlanan makropor ya da daha geniş anlamıyla tercihi akı etkisidir. Makro gözenek ya da tercihi akı etkisi tarafından oluşturulan dengesiz koşullar fiziksel dengesizlik olarak bilinir. Şayet bir hamle eğrisinde $C/Co = 0,5$ için $V/Vo = 1 <$ ise fiziksel dengesizlik koşullarından bahsedilebilir. Şekiller 4.1- 4.31 incelendiğinde erken belirmenin genelde şiddetli olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin ise kolonlardaki tercihi akının olduğu düşünülmektedir.

İki bölge fiziksel dengesizlik modeli gözenekli ortamdaki suyu hareketli ve hareketsiz olmak üzere ikiye ayırır ve kimyasal taşınmasının hareketli ortamda gerçekleştiğini varsayar. Parametre β , kolondaki suyun ne kadarının hareketli (mobil) olduğunu belirler ve 0–1 aralığında değişir. Gözenek akı hızının ve D 'nin artması ile β azalmıştır. Benzer sonuçlar daha önce yapılmış birçok çalışmada rapor edilmiştir (van Genuchten ve Wierenga, 1977; Nikedi- Kizza ve ark., 1983; Seyfried ve Rao, 1987; Anamosa ve ark., 1989; Brusseau ve ark., 1989; Ersahin et al., 2002) Burada, 2 mm lik elekten elenmiş kumun kullanıldığı kolonlarda suyu büyük gözeneklerden hızla aktığı, daha küçük gözeneklerde yavaş hareket eden suyun ise model tarafından hareketsiz kabul edildiği sonucuna varılmıştır. β değeri düştükçe tercihi akı fazla olmaktadır çünkü su büyük gözeneklerde hızla hareket etmektedir.

2 mm ve 1 mm'lik kolonlara ait eğrilere bakıldığında (Şekil 4.1–4.16) yüzey geriliminin düşürülmesiyle hemen hemen aynı durum gözlenmiştir. Hareketli su içeriği önce artmış sonra azalmış daha sonra tekrar artma göstermiştir. Ancak, 0,5 mm'lik kolonlara bakıldığında (Şekil 4.17–4.23) ise yüzey geriliminin düşürülmesi ile hareketli su içeriği düşmüştür. 2 ve 1 mm lik kum boyutuna benzer şekilde, 0,25 mm'lik kolonlarda ise (Şekil 4.24–4.31) durum daha farklı bir seyir takip etmiştir. Yüzey geriliminin düşürülmesi ile hareketli su içeriği önce düşmüş sonra artmış daha sonra tekrar düşmüştür.

Parametre ω ; gözenekli ortamdan madde alışverişini kontrol eden bir katsayıdır. İki bölge fiziksel dengesizlik modeli hareketli ve hareketsiz ortamda madde alış verışı olduğunu varsayar. Bu madde değişiminin hızı gözenekli ortam ve kimyasalın özellikleri tarafından kontrol edilir. Gözeneklerin sürekliliği madde değişimi açısından önemlidir. Kimyasal hareketli bölgede taşınırken bir taraftan da difüzyon farkıyla hareketsiz bölgeye geçiş yapmaktadır. Bu geçişin hızı ise ω tarafından kontrol edilir. Çalışmamızda ω değeri bazı durumlarda çok düşük tahmin edilmiştir. ω 'nin düşük çıkması kumda olasıdır. Burada dikkati çeken bir husus, tüm kum boyutlarının özellikle 64 dyne/cm²'lik muamelelerinde ω 'nın çok düşük çıkmış olmasıdır. Burada yüzey değişimindeki hafif değişimin, hareketli ve harekesiz bölge arasındaki kimyasal değişiminin neden bu derece azalttığı henüz anlaşılamamıştır.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma ile suyun yüzey gerilimindeki değişimin gözenekli ortamda reaktif olmayan kimyasal maddelerin taşınmasına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı parçacık büyüklüğüne sahip kum kolonlarında yüzey gerilimi değiştirilmiş su kullanılarak laboratuvar ortamında 2 tekerrürlü birebir yer değiştirme testleri uygulanmıştır. Yapılan misıbl yer değiştirme testleri sonucunda hem gözenek büyüklüğünün değiştirilmesi hem de yüzey geriliminin değiştirilmesi farklı yapıdaki hamle eğrilerini (BTC) sonuçlamıştır. Sonuçlar, yüzey geriliminin değiştirilmesinin kimyasal maddelerin taşınmasına etkisinin olduğunu göstermektedir.

Misıbl yer değiştirme testlerini değerlendirebilmek için non-linear (doğrusal olmayan) bir bilgisayar programı olan STANMOD programının CXTFIT modülü kullanılmıştır. Bu program ile laboratuvar ortamında ölçülen gözenek hızı sabit tutularak D katsayısı dengeli CDE modelinde tahmin edilmiştir. Daha sonra v ve D değeri iki bölge fiziksel dengesizlik modelinde sabit tutularak parametreler β ve ω tahmin edilmiştir. Buradaki zorluk modelleme esnasında iki bölge fiziksel dengesizlik modelinde değerlerde hemen yakınsaklık elde edilememesidir. Global yakınsaklık elde edilene kadar dikkatli bir şekilde modelleme yapılması gerekmektedir, fakat dengeli CDE modelinde bu sorun ile karşılaşılmamıştır.

Sonuç olarak, yüzey aktif maddeler suyun yüzey gerilimini belirli ölçüde düşürürler ve kimyasal taşınmayı etkilerler. Yüzey aktif maddelerin yanısıra gözenek büyüklüğünün değişimi de taşınmanın değişmesine neden olmaktadır. Kimyasalların gözenekli ortamlarda taşınmasına yönelik çalışmalarda, ortama bulaşmış olan yüzey aktif maddelerin etkisinin dikkate alınması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Ahuja, L. R., D. G. DeCoursey., B. B. Barnes., and K. W. Rojas., 1991. Characteristics and Importance of Preferential Macropore Transport Studied with the ARS Root Zone Water Quality Models. p. 32-49. *In* T. J. Gish and A. Shirmohammadi (ed.) Proc. Natl. Symp. on Preferential Flow, Chicago. 16-17 Dec. 1991. ASAE Publ. 9. ASAE, St. Joseph, MI.

Alazmi, B. ve Vafai, K., (2000). Analysis of Variants Within The Porous Media Transport Models, *Journal of Heat Transfer*, 122, 303–326.

Anamosa, P. R., P. Nikedi-Kizza., W. G. Blue., and J. B. Sartain .,1990. Water Movement Through an Aggregated, Gravelly Oxisol from Cameron. *Geoderma*. 46: (263-281)s.

Anonim, 2004, Yüzey gerilimi. www.balikesir.edu.tr/~sedacan/yuzey.html 15.04.2009

Anonim, 2004, Yüzey gerilimi. yunus.hacettepe.edu.tr/ 05.10.2010

Anonim, 2007, Yüzey gerilimi. http://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCzey_gerilimi 22.11.2010

Anonim, 2010, Akademik Forumlar, Yeraltı Suları ve Kaynaklar. <http://www.msxlabs.org/forum/cografya/21112-yeralti-sulari-ve-kaynaklar.html>, 06.08.2010.

Anonim, 2011, Brom ve Özellikleri, <http://www.main-board.eu/kimya/396636-brom-ve-ozellikleri.html> 21.01.2011.

Baytas, A.C., (2000). Entropy Generation For Natural Convection In An Inclined Porous Cavity, *International Journal Of Heat Mass Transfer*, 43, 2089–2099.

Biggar J.W., and Nielsen, D.R 1960. Diffusion Effects in Miscible Displacement Occuring in Saturated and Unsaturated Porous Materials. *J. Geophys. Research* 65:2887–2895

- Biggar, J.W., and Nielsen, D.R 1962. Miscible Displacement: II. Behavior of Tracers. Soil Sci. Am. Proc. 25: 1–25.
- Biggar J.W., and Nielsen, DR. 1963. Miscible Displacement: V. Exchange Processes. Soil Sci. Soc. Proc. 27: 623 -627.
- Brooks, R.H., Corey, A.T. 1964. Hydraulic Properties of Porous Media. Colorado State University Hydrology Paper No. 3, 27 S.
- Bouma, J., 1991. Influence of Soil Macroporosity on Environmental Quality. Advances in Agronomy, 46 (1-33)s.
- Bozkır A., Karataş A., Hasçıçek C., 2004. Modern Farmasötik Teknoloji. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, S. 115 Ankara.
- Carman, P. C., 1934. Some physical aspects of water flow in porous media. Discuss. Faraday Soc. 3:72-77
- Clothier, B.E. Gren, S.R., Deurer, M. 2008. Preferential Flow and Transport in Soil: Progress And Prognosis. Europ. J. Soil Sci. 59:2-13
- Corey, J. C. Nielsen, D. R., and Biggar 1963. Miscible Displacement in Saturated and Unsaturated Sandstone. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 27:258–262
- De Bano, L F., J. F., Osborn, J. S., Krammer. ve J. Latey., 1967. Soil Wettability and Wetting Agents .USDA Forest Service Research Paper,Psw-4.3.USA.
- Dullien, F.A.L., 1992. Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure, Academic Press, San Diego.
- Erşahin S., F Er., 1999. Topraklarda tercihi akı ile kimyasal taşınması. S. Ü. Ziraat Fak. Derg. 13(19):25–33
- Erşahin, S., 2001. Toprak Amenajmanı Ders Kitabı. G.O.P. Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:56, Ders Notları Serisi No:21 . (45-47) s.

- Erşahin, S., A.R. Papendick, J.L. Smith, C.K. Keller, and V.S Manoranjan. 2002. Macropore transport of bromide as influenced by soil structure differences. *Geoderma*. 108/3–4, 207–233.
- Erşahin, S., 2008. Yayınlanmamış Toprak Fiziği Ders Notları, Tokat
- Erşahin, S., 2009. Yayınlanmamış Kimyasal Taşınma Ders Notları, Ordu
- Gardner, W, H., 1986. Water Content. *Methods of Soil Analysis Particle Size Analysis Part 2nd Ed. Agronomy 9. Am. Soc. Agron 493-54* Madison.
- Handy, L. L. 1959 An Evaluation of Diffusion Effects in Miscible Displacement *Trans. Am. Inst. Mech. Eng.* 216:61–63
- Helling, C. S., and Gish, T. J. 1991. Physical and Chemical Processes Affecting Preferential Flow. P. 77–86. In T. J. Gish and A. Shirmohammadi (ed.) *Proc. Natl. Symp. On Preferential Flow*, Chicago. 16–17 Dec. 1991. ASAE Publ. 9. ASAE, St. Joseph, MI.
- Ishakoglu, A. ve Baytas, A.F. 2002. Measurement and evaluation of saturations for water, ethanol and a light non-aqueous phase liquid in a porous medium by gamma attenuation, *Applied Radiation and Isotopes*, 56, 601–606.
- Jarvis, N. J. 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequence for water quality. *Europ. J. Soil. Sci.* 58: 523–546
- Kaviany, M., 1995. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, Springer-Verlag, New York.
- Khaled, A.R.A., Vafai, K., (2003). The role of porous media in modelling flow and heat transfer in biological tissues, *International Journal of Heat Mass Transfer*, 46, 4989- 5003.
- Khaled, A.R.A., Vafai, K., 2003. The role of porous media in modelling flow and heat transfer in biological tissues, *International Journal of Heat Mass Transfer*, 46, 4989-5003.

- Klimas, S. J., 1994. Data Based IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance, International Association for the Properties of Water and Steam 53,
- Lapidus, L., and N.R. Amundson. 1952. Mathematics of Adsorption in Beds. *J. Physical Chem.* 56. 984–988.
- Liu, S. ve Masliyah, J.H., 1999. Non-linear flows in porous media, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 86, 229-252.
- Munsuz, N., 1985. *Toprak Mekaniği ve Teknolojisi*, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları: 922 Ders Kitabı : 260. s: 216-260, A. Ü. Basımevi, Ankara.
- Nielsen, D.R., Van Genuchten, M.Th., Biggar, J.W. 1986. Water Flow and Solute Transport Processes in the Unsaturated Zone. *Water Resources Research*, 22(9): 89S-108S.
- Nielsen, D., R., J. W. Biggar. 1961. Miscible displacement in soil I: Experimental information. *Soil. Sci. Soc. Am. J. Proc.* 25: 1–5.
- Nielsen. D. R., and J. W. Biggar., 1962. Miscible displacement in soil: III. Theoretical considerations. *Soil. Sci.* 13: 484–494.
- Nielsen. D. R., and J. W. Biggar., 1963. Miscible displacement in soil: IV. Mixing in glass beads. *Soil. Sci. Soc. Am. J. Proc.* 27: 10–13.
- Nikedi Kizza, P., Biggar., J. W., van. Genuchten, M. Th., Wierenga., P. J., Selim,H. M.,Davidson. J. M., and Nielsen, D. R. 1983. Modeling Tritium and Chloride Transport Through an Aggregated Oxisol. *Water Resour. Res.* 19: 691 -700.
- Parker J. C., and M Th van Genuchten., 1984. Determining Transport Parameters From Laboratory and Field Tracer Experiments. *Bul. 84-3. Va. Agric. Exp. St. Blacksburg.*
- Richards, L.A., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils (moistureretention curve). Dept of Agri. Handbook 60.US of Saturated Hydraulic Conductivity. *Soil Sci. Soc Am J*, 64: (478–484)s.

Seyfried, M. S., and Rao, P. S. C., 1987. Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: Preferential flow effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1434-1444.

Simunek, J., K. Huang, M. Sejna, and M. Th. van Genuchten, The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. Version 1.0, *IGWMC - TPS – 70* International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 186pp., 1998.

Scheidegger, A.E., 1954. Statistical Hydrodynamics in Porous Media. *Journal Of Applied Physics*, 25, 8

Şengönül, K., 1984. Marmara Bölgesi Koşullarında Güç İslanan Toprakların Oluşumuna Etki Eden Faktörler. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No:363, İstanbul.

Toride, N., F. J. Leij, and M. Th. van Genuchten, 1993. A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production, *Water Resour. Res.*, 29, 2167-2182,

Toride, N., F. J. Leij, and M. Th. van Genuchten, 1995. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0, *Research Report No. 137*, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA,

Toride, N., Leich.F. J. and van Genuchten., M. Th. 1999. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments. Res. Rep. No. 137, U. S. Salinity Lab., USDA, ARS, Riverside, CA,

Türkoğlu, B., 2006. Toprak Kirlenmesi ve Kirlenmiş Toprakların Islahı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 38 s.

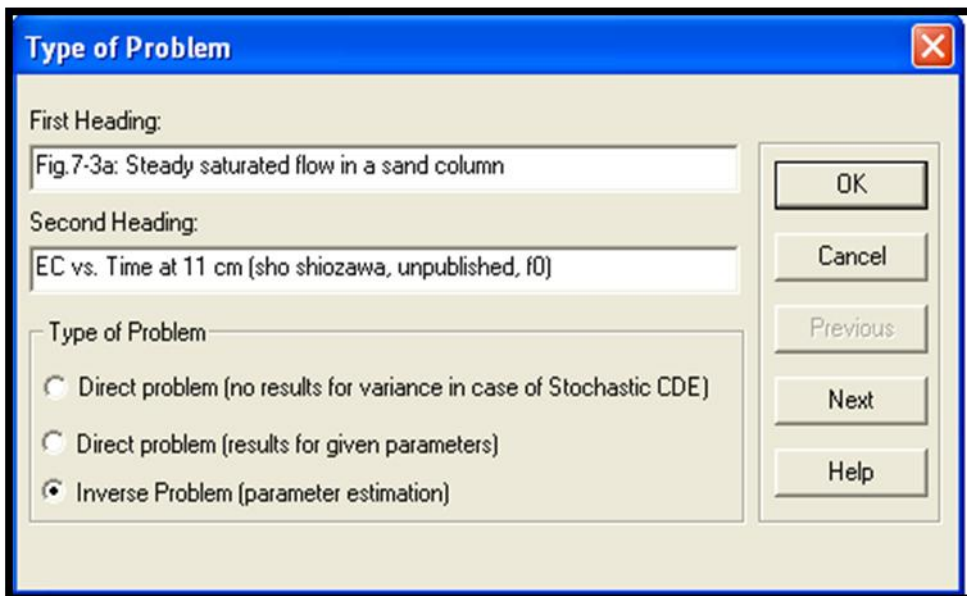
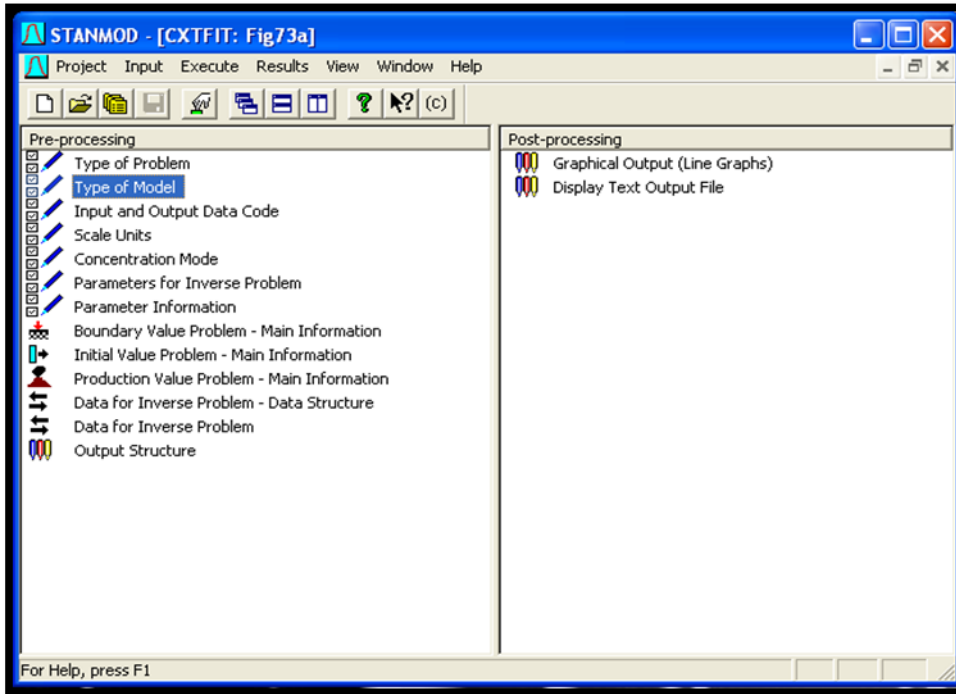
Vafai, K., 2000. Handbook of porous media, Marcel Dekker, New York

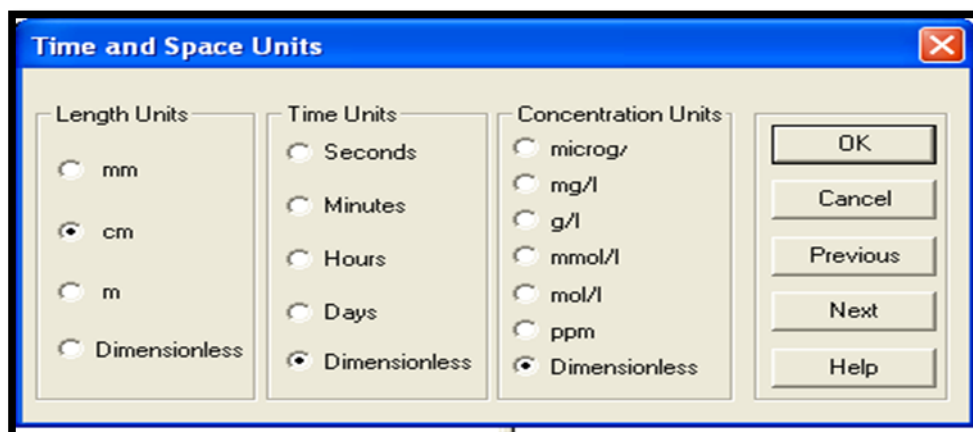
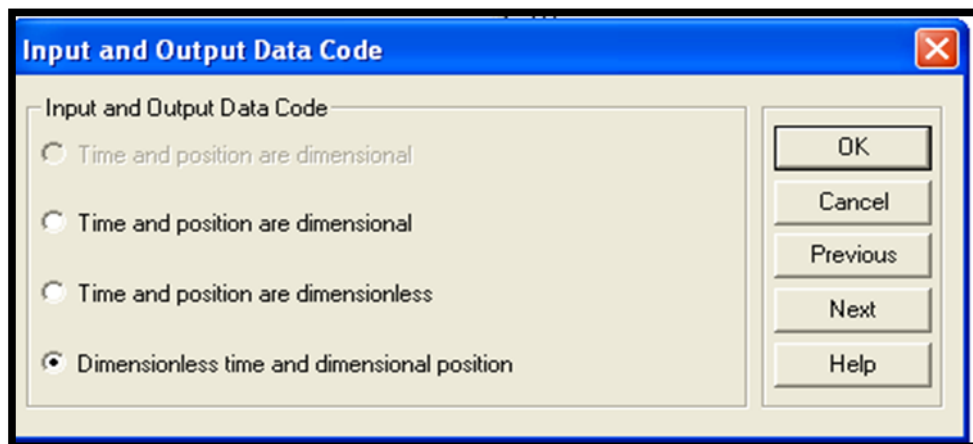
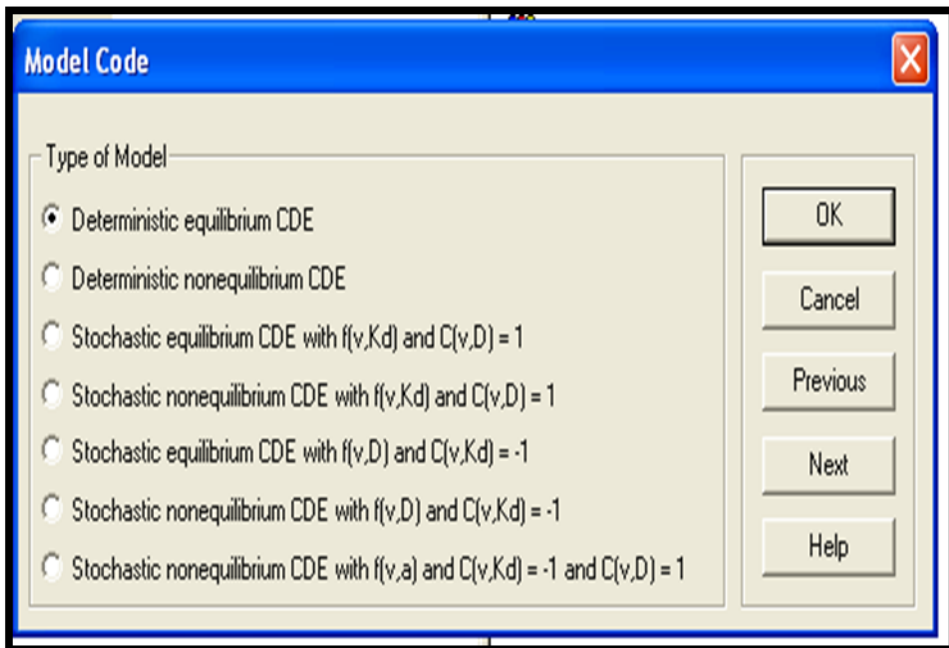
- Van Genuchten, M. Th., and Wierenga., P. J. 1977. Mass Transfer in Sorbing Porous Media. II. Experimental Evaluation with Tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$) . Soil. Sci. Soc. Am. J. 41: 272 -278.
- Van Genuchten, M. Th., 1974. Mass transfer studies in sorbing porous media, Ph. D. thesis, New Mexico State Univ., Las Cruces, New Mexico,
- Van Genuchten, M. Th., and R. W. Cleary, 1979. Movement of solutes in soil: Computer-simulated and laboratory results, in Bolt, G. H. (ed.) *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*, Elsevier, Amsterdam.
- Van Genuchten, M. Th., 1980. Determining transport parameters from solute displacement experiments, *Research Report No. 118*, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.
- Van Genuchten, M. Th. 1981. Non-equilibrium Transport Parameters from Miscible Displacement Experiments. Res. Rep. No. 119, U. S. Salinity Lab., USDA, ARS, Riverside, CA.
- Van Genuchten, M. Th., 1985. Convective-dispersive transport of solutes involved in sequential first-order decay reactions, *Computers & Geosciences*, 11(2), 129-147.
- Warner, G. S., and Nieber, J. L. 1991. Macropore Distributions in Tilled vs. Grass-Surfaced Cores as Determined by Computer Tomography. P. 192–201. In T. J. Gish and A. Shirmohammadi (ed.) Proc. Natl. Symp. On Preferential Flow, Chicago. 16–17 Dec. 1991. ASAE Publ. 9. ASAE, St. Joseph, MI.

EKLER

EK I. Hamle eğrilerinin STANMOD ile modellenmesinde takip edilen prosedür

A. Deterministic equilibrium CDE (0,25 mm-64dyne/cm² örneği).





Parameters for Inverse Problem

Parameter Constraint Code

No constraints for parameter estimation
 Use minimum and maximum constraints

Static

No estimation for total mass
 Total mass included in estimation procedure

Maximum number of iterations

Transport and Reaction Parameters

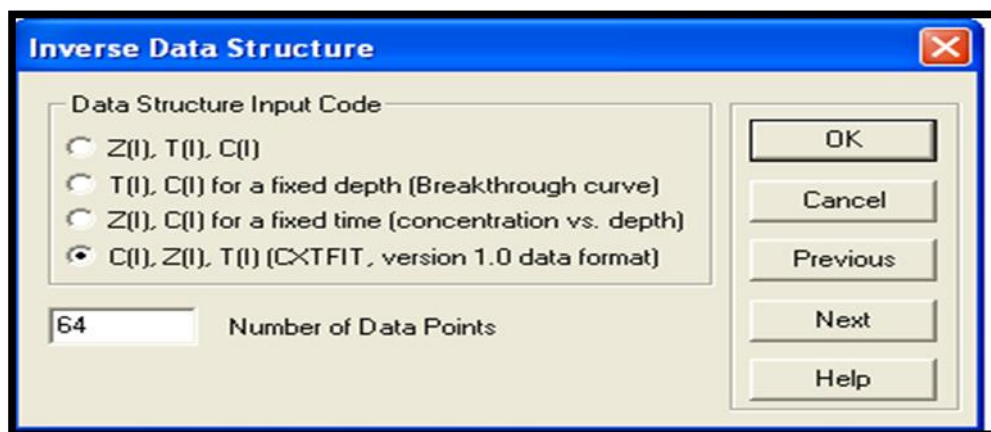
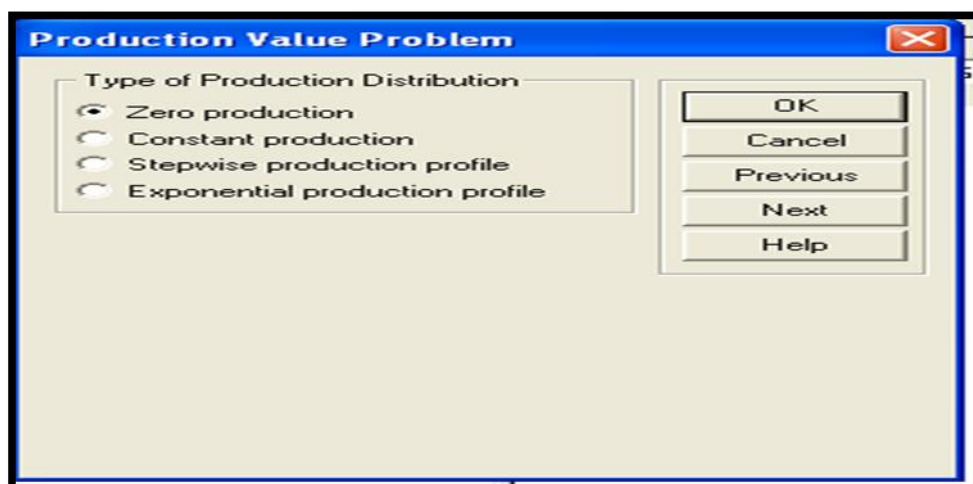
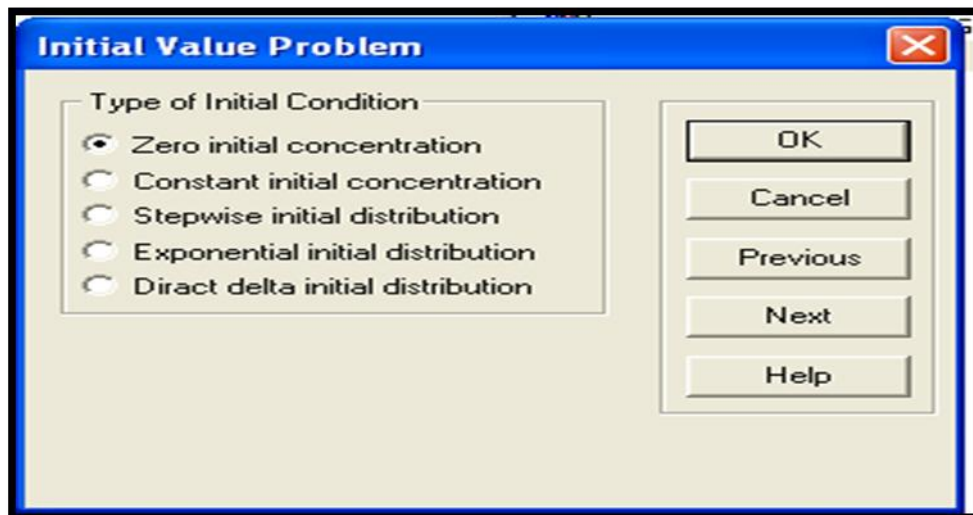
	v	D	R	Mu
Parameter Name	v	D	R	Mu
Initial Estimate	127,76	100	1	0
Fitted ?	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Boundary Value Problem

Type of Boundary Condition

Solute free input water
 Direct delta input
 Step input
 Pulse input at application time T
 Multiple pulse input
 Exponential input concentration

Input concentration
 Application time



Data for Inverse problem

	Concentration	Position	Time
1	0	30	0
2	0,142382	30	0,0649382
3	0,0660839	30	0,129876
4	0,0300048	30	0,194814
5	0,0578035	30	0,259753
6	0,079096	30	0,324691
7	0,12523	30	0,389629
8	0,150663	30	0,454567
9	0,201528	30	0,517995
10	0,244705	30	0,55726
11	0,337564	30	0,622198

Buttons: OK, Cancel, Previous ..., Next ..., Add Line, Delete Line, Help ...

Output Structure

Space Discretization

1 Number of output positions
 0 Spatial increment for output
 0 Initial value of output position

Time Discretization

64 Number of output times
 1 Time increment for output
 0 Initial value of output time

Output Print Code

Concentration vs. time
 Concentration vs. depth

Buttons: OK, Cancel, Previous, Next, Help

STANMOD guide

Do you want to run FORTRAN application ?

Buttons: Previous, Next, Cancel, OK

```

STANMOD Calculation: CXTFIT: Fig73a
*****
**      CXTFIT Version 2.1W (10/14/99)      **
**      Analytical solutions for one-dimensional CDE      **
**      Non-linear least-squares analysis      **
**      Fig.7-3a: Steady saturated flow in a sand column      **
**      EC vs. Time at 11 cm (sho shiozawa, unpublished, f0)      **
**      Data input file: CXTFIT.IN      **
*****
Press Enter to continue

```

```

CXTFIT - Output File
RSquare for regression of observed vs predicted = .97701564
(Coefficient of determination)

Mean square for error (MSE) = .3205E-02

Non-linear least squares analysis, final results
=====
Name      Value      S.E.Coeff.      95% Confidence limits
          Lower      Upper
D....    .1425 +03      .7664E+02      .7322E+03      .1039E+04

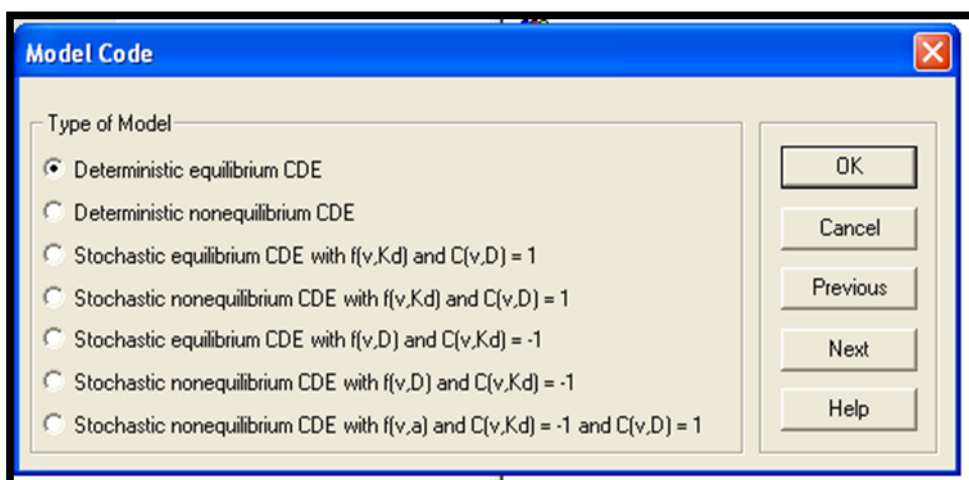
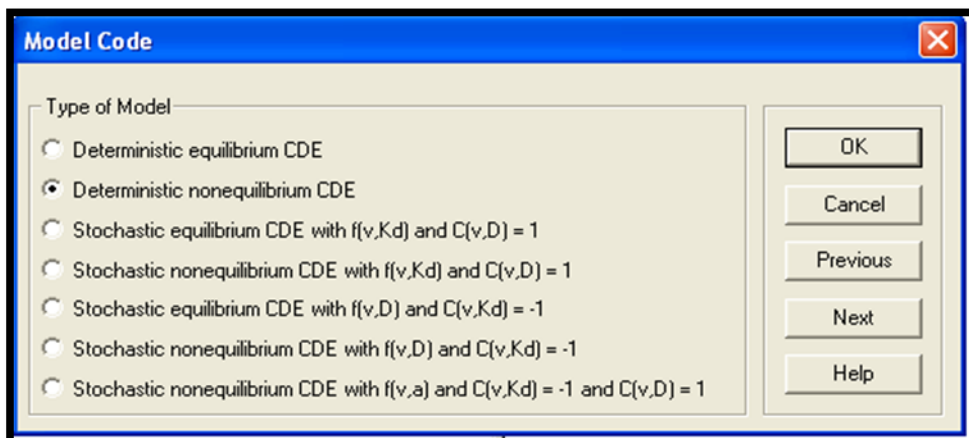
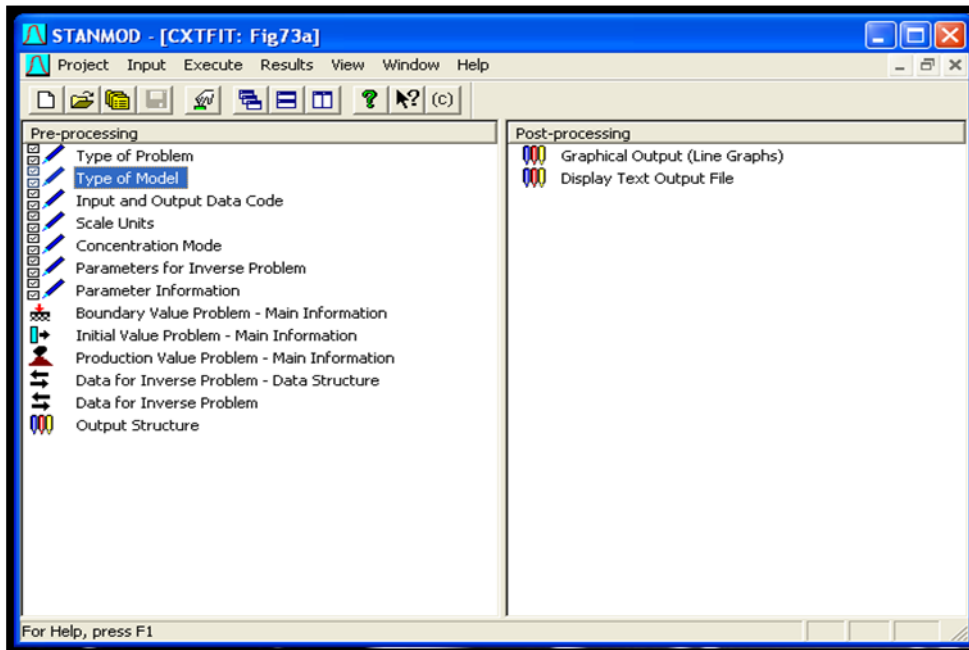
-----Ordered by computer input-----
          Concentration
No  Distance  Time  Obs  Fitted  Resi-
   1  30.0000  .0000  .0000  .0000  Dual
                                     .0000

```

OK

EK I (Devamı)

B. Deterministic nonequilibrium CDE



Time and Space Units

Length Units	Time Units	Concentration Units
<input type="radio"/> mm	<input type="radio"/> Seconds	<input type="radio"/> microg/
<input checked="" type="radio"/> cm	<input type="radio"/> Minutes	<input type="radio"/> mg/l
<input type="radio"/> m	<input type="radio"/> Hours	<input type="radio"/> g/l
<input type="radio"/> Dimensionless	<input type="radio"/> Days	<input type="radio"/> mmol/l
	<input checked="" type="radio"/> Dimensionless	<input type="radio"/> mol/l
		<input type="radio"/> ppm
		<input checked="" type="radio"/> Dimensionless

OK
Cancel
Previous
Next
Help

Concentration Mode

Concentration Mode

Flux-averaged concentration, C_f

Flux-averaged concentration, C_f

Resident concentration (third-type inlet), C_r

Total resident concentration (third-type inlet), C_t

Resident concentration (first-type inlet), C_r

Total resident concentration (first-type inlet), C_t

30 Characteristic length for dimensional parameters

OK
Cancel
Previous
Next
Help

Parameters for Inverse Problem

Parameter Constraint Code

No constraints for parameter estimation

Use minimum and maximum constraints

Static

No estimation for total mass

Total mass included in estimation procedure

20 Maximum number of iterations

OK
Cancel
Previous
Next
Help

Type of Nonequilibrium Model

Nonequilibrium model code

- Two-region physical nonequilibrium model
- One-site chemical nonequilibrium model
- Two-site chemical nonequilibrium model
- Two-region physical nonequilibrium model with internal constraints

Degradation estimation code

- Solution and adsorbed phase degradation rates are independent
- Degradation everywhere the same
- Degradation only in the liquid phase
- Degradation only in the adsorbed phase

OK
Cancel
Previous
Next
Help

Transport and Reaction Parameters

	v	D	R	Beta	Omega	Mu1	Mu2
Parameter Name	v	D	R	Beta	Omega	Mu_1	Mu_2
Initial Estimate	127,76	142,5	1	0,5	0,5	0	0
Fitted ?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

OK Cancel Previous ... Next ... Help

Boundary Value Problem

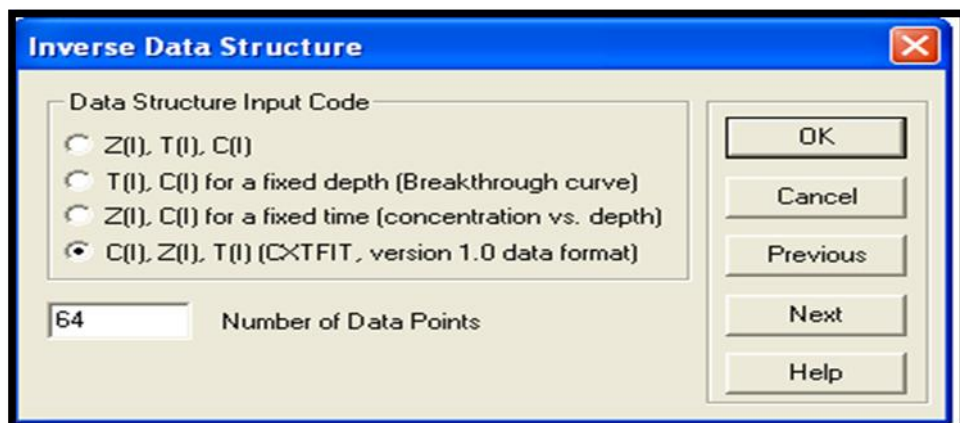
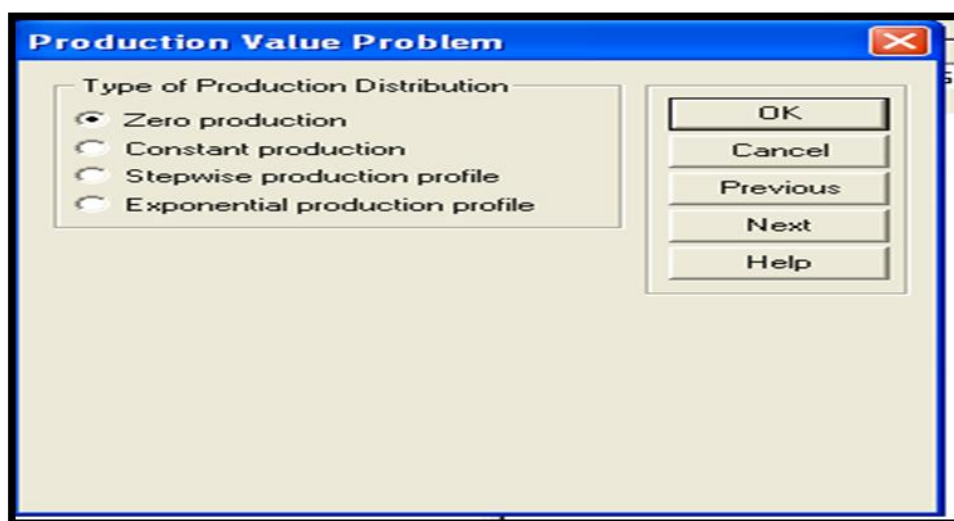
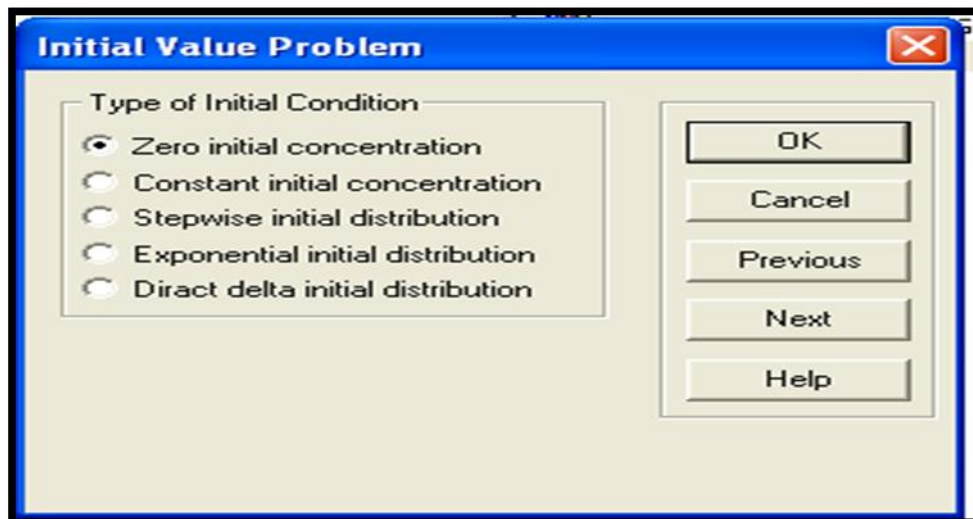
Type of Boundary Condition

- Solute free input water
- Diract delta input
- Step input
- Pulse input at aplication time T
- Multiple pulse input
- Exponential input concentration

Input concentration

Application time

OK
Cancel
Previous
Next
Help



Data for Inverse problem

	Concentration	Position	Time
1	0	30	0
2	0,142382	30	0,0649382
3	0,0660839	30	0,129876
4	0,0300048	30	0,194814
5	0,0578035	30	0,259753
6	0,079096	30	0,324691
7	0,12523	30	0,389629
8	0,150663	30	0,454567
9	0,201528	30	0,517995
10	0,244705	30	0,55726
11	0,337564	30	0,622198

Buttons: OK, Cancel, Previous ..., Next ..., Add Line, Delete Line, Help ...

Output Structure

Space Discretization

1 Number of output positions
 0 Spatial increment for output
 0 Initial value of output position

Time Discretization

64 Number of output times
 1 Time increment for output
 0 Initial value of output time

Output Print Code

Concentration vs. time
 Concentration vs. depth

Buttons: OK, Cancel, Previous, Next, Help

STANMOD guide

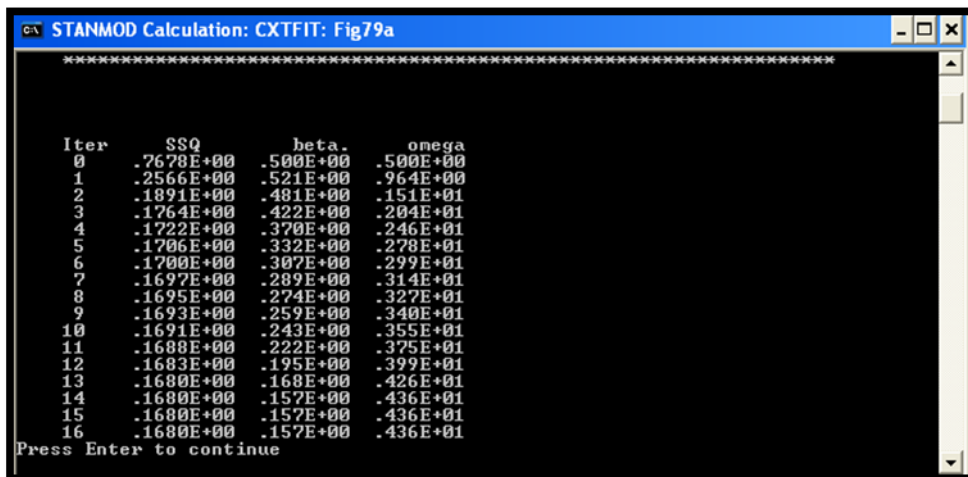
Do you want to run FORTRAN application ?

Buttons: Previous, Next, Cancel, OK

STANMOD

Do you want to save the input data before executing CXTFIT code ?

Buttons: Tamam, İptal



RSquare for regression of observed vs predicted = .96121726

(Coefficient of determination)

Mean square for error (MSE) = .5410E-02

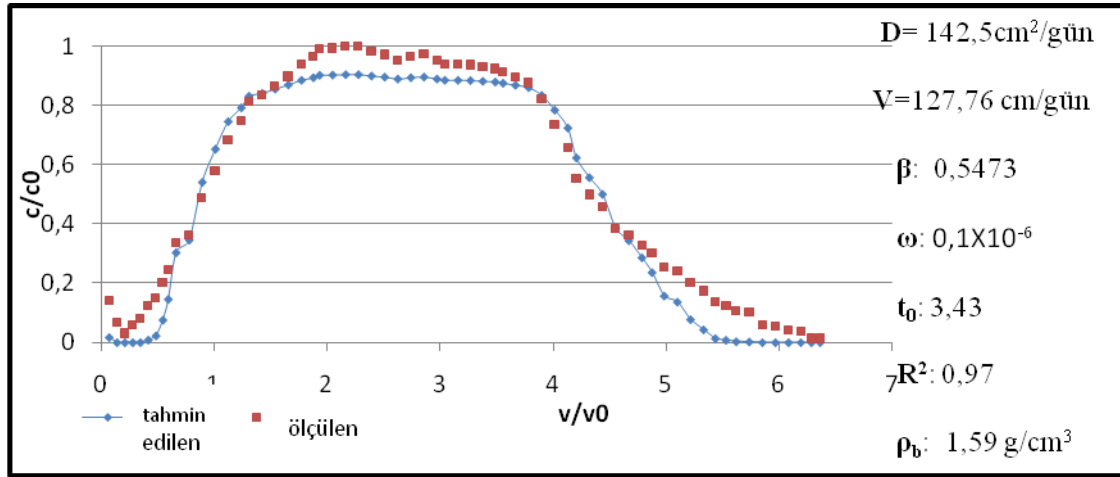
Non-linear least squares analysis, final results

95% Confidence limits

Name	Value	S.E.Coeff.	T-Value	Lower	Upper
beta.	.5473E+00	.2134E-01	.2565E+02	.5046E+00	5900E+00
Omega	.1000E-06	.2994E-01	.3340E-05	.5988E-01	5988E-01
D	142,5				
v	127,76				
to	3,43				

-----Ordered by computer input-----								
Concentration			Resi-		V/Vo	fit	c/co	
No	Distance	Time	Obs	Fitted	Dual	0	0	0
1	30.0000	.1424	.1424	.0175	.1249	0,069249303	0,0175	0,142382
2	30.0000	.0661	.0661	.0001	.066	0,138498606	0,0001	0,066084
3	30.0000	.0300	.0300	.0000	.0300	0,207747908	0	0,030005
4	30.0000	.0578	.0578	.0000	.0578	0,276997211	0	0,057803
5	30.0000	.0791	.0791	.0003	.0788	0,344741094	0,0003	0,079096
6	30.0000	.1252	.1252	.0088	.1164	0,413990397	0,0088	0,12523
7	30.0000	.1507	.1507	.0231	.1276	0,4832397	0,0231	0,150663
8	30.0000	.2015	.2015	.0760	.1255	0,543456485	0,076	0,201528
9	30.0000	.2447	.2447	.1406	.1041	0,591629913	0,146	0,244705
10	30.0000	.3376	.3376	.3032	.0343	0,660879216	0,3032	0,337564
11	30.0000	.3618	.3618	.3457	.0161	0,776796527	0,3457	0,361814
12	30.0000	.4872	.4872	.5405	.0533	0,892713838	0,5405	0,487204
13	30.0000	.5801	.5801	.6521	.0720	1,008631149	0,6521	0,580063
14	30.0000	.6818	.6818	.7450	.0632	1,121537621	0,745	0,681794
15	30.0000	.7474	.7474	.7915	.0441	1,237454932	0,7915	0,747446

16	30.0000	.8149	.8149	.8305	.0156	1,306704235	0,8305	0,814873
17	30.0000	.8338	.8338	.8401	.0063	1,422621546	0,8401	0,8338
18	30.0000	.8651	.8651	.8547	.0104	1,538538857	0,8547	0,865147
19	30.0000	.8983	.8983	.8687	.0295	1,654456168	0,8687	0,898269
20	30.0000	.9397	.9397	.8843	.0554	1,77037348	0,8843	0,939671
21	30.0000	.9651	.9651	.8929	.0722	1,875752853	0,8929	0,965104
22	30.0000	.9911	.9911	.9011	.0901	1,92994796	0,9011	0,991128
23	30.0000	.9935	.9935	.9018	.0917	2,045865271	0,9018	0,993494
24	30.0000	.9982	.9982	.9032	.0950	2,161782582	0,9032	0,998226
25	30.0000	.9988	.9988	.9034	.0955	2,274689054	0,9034	0,998817
26	30.0000	.9828	.9828	.8986	.0843	2,390606365	0,8986	0,982848
27	30.0000	.9716	.9716	.8950	.0766	2,506523676	0,895	0,97161
28	30.0000	.9515	.9515	.8884	.0631	2,622440988	0,8884	0,9515
29	30.0000	.9651	.9651	.8929	.0722	2,738358299	0,8929	0,965104
30	30.0000	.9722	.9722	.8952	.0770	2,85427561	0,8952	0,972201
31	30.0000	.9521	.9521	.8886	.0635	2,970192921	0,8886	0,952092
32	30.0000	.9397	.9397	.8843	.0554	3,039442224	0,8843	0,939671
33	30.0000	.9391	.9391	.8841	.0550	3,155359535	0,8841	0,93908
34	30.0000	.9367	.9367	.8833	.0535	3,265255168	0,8833	0,936714
35	30.0000	.9302	.9302	.8809	.0493	3,3751508	0,8809	0,930208
36	30.0000	.9237	.9237	.8785	.0452	3,485046433	0,8785	0,923702
37	30.0000	.9125	.9125	.8743	.0382	3,554295736	0,8743	0,912464
38	30.0000	.8953	.8953	.8675	.0278	3,664191369	0,8675	0,895311
39	30.0000	.8764	.8764	.8596	.0167	3,78010868	0,8596	0,876385
40	30.0000	.8208	.8208	.8336	.0128	3,896025991	0,8336	0,820787
41	30.0000	.7356	.7356	.7838	.0482	4,011943302	0,7838	0,735617
42	30.0000	.6575	.6575	.7253	.0677	4,127860613	0,7235	0,657544
43	30.0000	.5534	.5534	.6229	.0694	4,203131594	0,6229	0,553447
44	30.0000	.4990	.4990	.5563	.0572	4,319048906	0,5563	0,499033
45	30.0000	.4582	.4582	.4999	.0416	4,434966217	0,4999	0,458222
46	30.0000	.3855	.3855	.3859	.0005	4,550883528	0,3859	0,385473
47	30.0000	.3606	.3606	.3436	.0170	4,666800839	0,3436	0,360631
48	30.0000	.3281	.3281	.2864	.0417	4,78271815	0,2864	0,328101
49	30.0000	.3003	.3003	.2368	.0635	4,873043328	0,2363	0,300302
50	30.0000	.2548	.2548	.1573	.0975	4,981433541	0,1573	0,25476
51	30.0000	.2423	.2423	.1368	.1056	5,097350852	0,1368	0,242339
52	30.0000	.2027	.2027	.0776	.1251	5,213268163	0,0776	0,202711
53	30.0000	.1737	.1737	.0433	.1305	5,329185474	0,0433	0,17373
54	30.0000	.1353	.1353	.0135	.1218	5,434564848	0,0135	0,135285
55	30.0000	.1240	.1240	.0083	.1157	5,527900865	0,0083	0,124047
56	30.0000	.1075	.1075	.0034	.1041	5,618226042	0,0034	0,107486
57	30.0000	.1028	.1028	.0025	.1002	5,734143354	0,0025	0,102754
58	30.0000	.0596	.0596	.0000	.0596	5,850060665	0	0,059578
59	30.0000	.0554	.0554	.0000	.0554	5,965977976	0	0,055438
60	30.0000	.0424	.0424	.0000	.0424	6,081895287	0	0,042425
61	30.0000	.0371	.0371	.0000	.0371	6,1902855	0	0,037102
62	30.0000	.0129	.0129	.0000	.0129	6,285126937	0	0,012852
63	30.0000	.0134	.0134	.0000	.0134	6,360397918	0	0,013444



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Seval SÜNAL

Doğum Yeri: Eskişehir

Doğum Tarihi: 02.01.1985

Medeni Hali: Bekâr

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

Eğitim Durumu: (Kurum ve Yıl)

Lise: Anadolu Lisesi (2003)

Lisans: Gaziosmanpaşa Üniversitesi Toprak Bölümü (2004–2008)

Yüksek Lisans: Ordu Üniversitesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı (2008–2011)

Çalıştığı Kurum: Çankırı Karatekin Üniversitesi Orman Fakültesi Toprak Bilimi ve Ekoloji Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi (2010-

İletişim Bilgileri: sevalsunal@karatekin.edu.tr