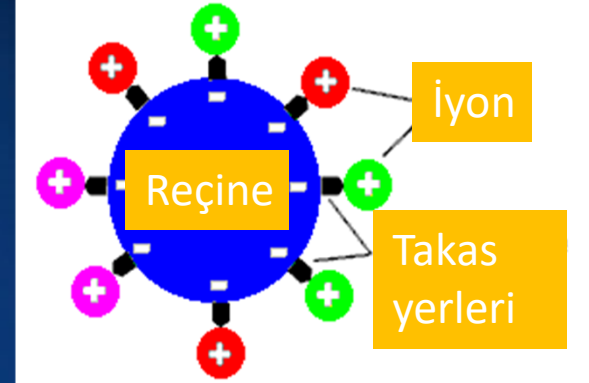
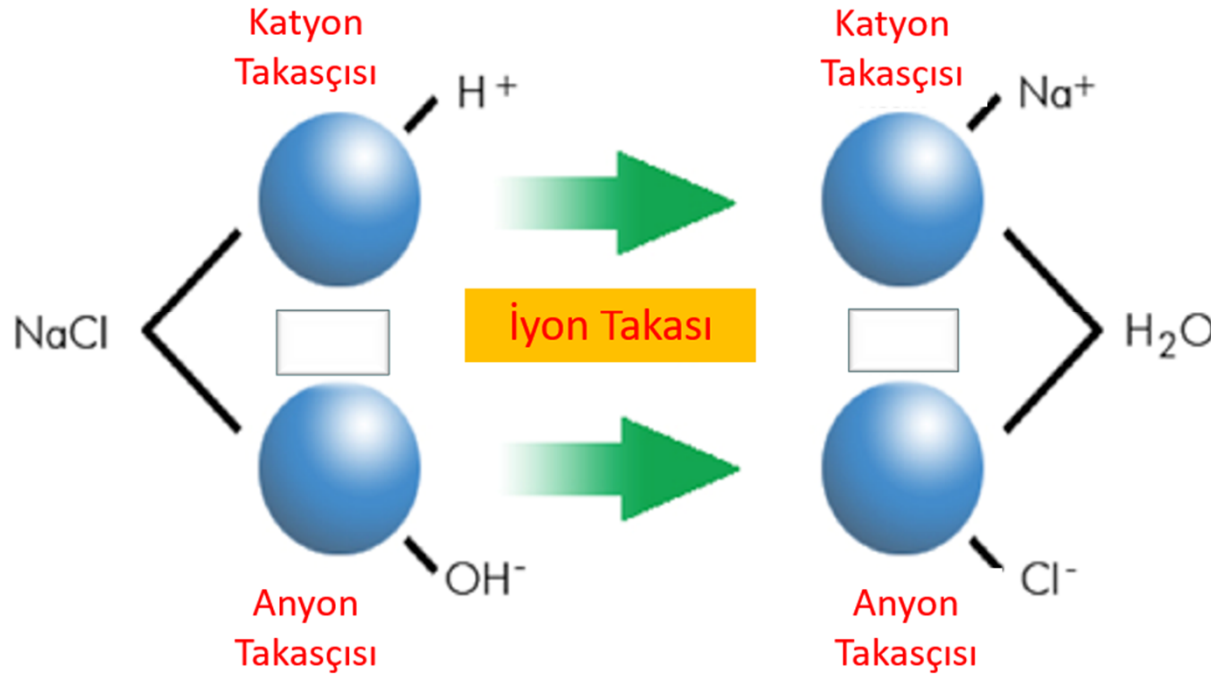
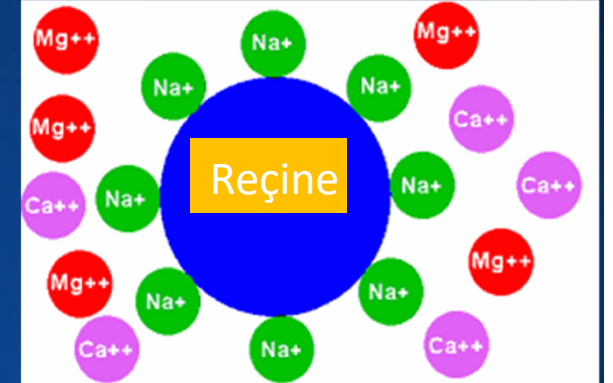


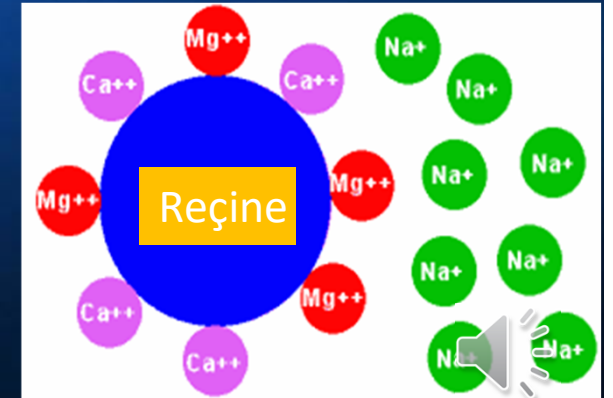
İYON TAKASI ve TUTULMA



Takas Öncesi



Takas Sonrası



Kaynak Kitap:
Geochemistry, Groundwater
and Pollution
Second Edition,
C.A.J. Appelo & D. Postma

Sunumda kullanılan görseller çeşitli internet sitelerinden ve yayınlardan eğitim amaçlı kullanılmak üzere alınmıştır.

Konu İçeriđi

- İyon takası ve Tutulma nedir, aralarında ne fark vardır?
- Anyon ya da katyon takasını ne belirler?
- Katyon Takas Kapasitesi nedir?
- Kıyı akiferlerinde tuzlanma yıkanmanın hidrojeokimyası nasıldır?
- Hidrojeokimyasal Süreçlerin Piper diyagramında gösterilmesi
- Tatlı su, Tuzlu su karışımının Piper diyagramında incelenmesi.



İYON TAKASI ve TUTULMA, Ion exchange & sorption

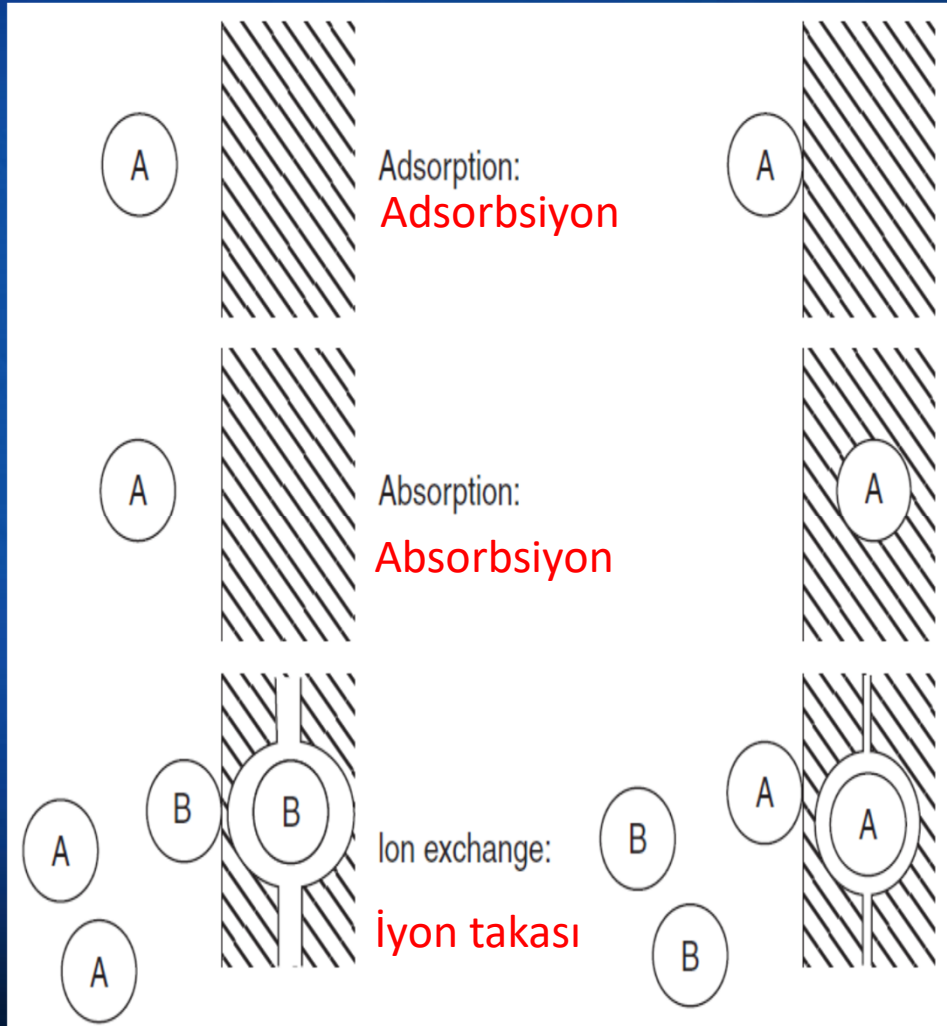
İyon takası ve tutulma reaksiyonları, İYONLAR ile KATILAR arasında farklı elektrik yüklerinin birbirlerini çekmesinden kaynaklanırlar.

Bu reaksiyonlar arasındaki fark, iyon takasında katı tarafından tutulan bir iyon yerine daha önce tutulmuş başka bir iyon çözeltiye geri verilmesidir. Tutulma da ise böyle bir işlem olmaz. İyon katıya tutulur ya da salınır. Tutulma işleminde elektriksel yükü olmayan ama varmış gibi davranan kutupsal (İng. Polar) moleküller de katılırlar.

Evlerde kullanılan su arıtma (doğrusu su yumuşatma) cihazları (solda) iyon takası sürecine göre işler. Laboratuvarlarda majör anyon ve katyon analizlerinde kullanılan iyon kromatografi cihazı da (sağda) aynı sürece göre çalışmaktadır.



İYON TAKASI ve TUTULMA, terimler !



Adsorpsiyon
Dış yüzeyce tutulma

Absorpsiyon
İç yüzeyce tutulma

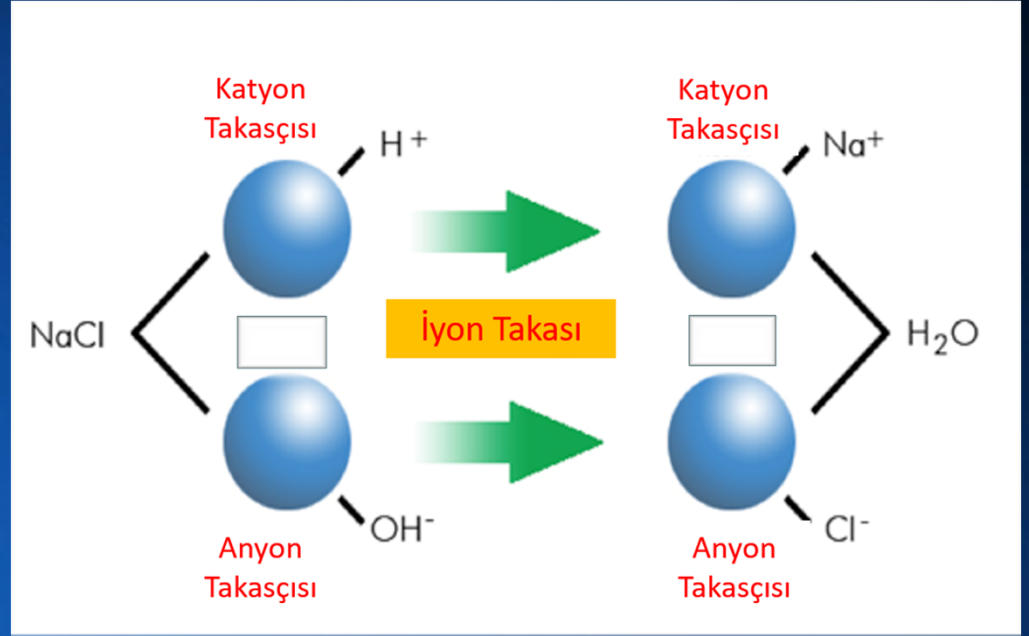
İyon Takası
KATI ile ÇÖZELTİ
arasında
iyon alış veriş



İYON TAKASI ve TUTULMA

İyon takasında KATI faz TAKASÇI (İng. Exchanger) olarak çalışır. Türkçe de TAKASÇI için daha çok REÇİNE terimi kullanılır. Bu sözcüğün kullanılmasının nedeni TAKASÇI olarak kullanılan bazı katıların ağaçlardaki reçineye benzemesidir.

Kasyon Takasçısı kationları, Anyon Takasçısı anyonları kendisine bağlar. Şekilde Takasçılar Na^+ ve Cl^- iyonlarını tutarak H^+ ve OH^- iyonlarını salmaktadır.



Çözünme, çökme, redoks gibi reaksiyon tiplerine göre İyon Takası ve Tutulma reaksiyonları çok hızlıdır, saniyeler içinde gerçekleşir.

TAKASÇI'nın takas yapmasının nedeni katı yüzeyindeki **kristal örgü hatalarıdır**. İdeal kristallerde anyon ve kasyon sayıları ile bunların zıt kutuplu elektrik yükleri denktir. Buna karşın ideal yani mükemmel doğru kristaller (mineraller) doğada çok nadir bulunurlar. Kristal örgü hatalarından dolayı oluşan **elektriksel yük dengesizliği** iyon takas ve tutulma reaksiyonları için uygun zeminin oluşmasını sağlar.

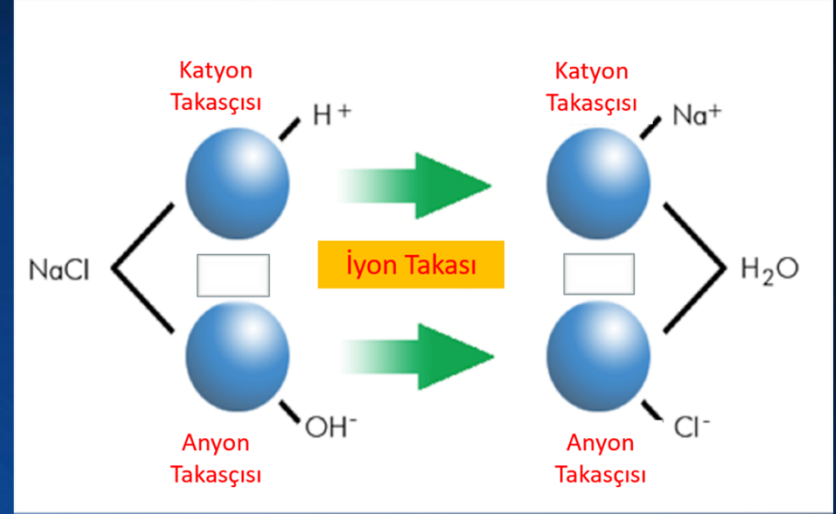
Tutulma reaksiyonlarında iyon takası olmaz. Bir iyon ya da polar bir bileşik katı üzerindeki zıt yüklü elektrik noktasınca tutulur.



İYON TAKASI ve TUTULMA

Temel etken elektriksel çekim

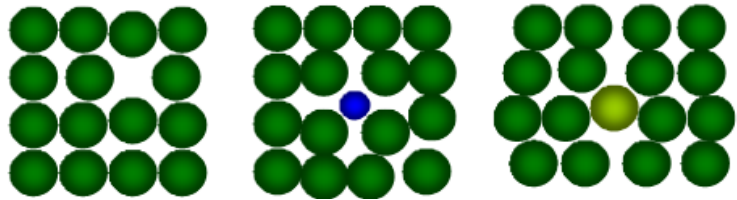
- Kristal örgü hataları
- İyonlar
- Polar bileşikler



POLAR ve POLAR-OLMAYAN Molekül Örnekleri

	Bağ Tipi	Molekül biçimi	Molekül tipi
Su	 Polar covalent	 Bent	Polar
Metan	 Nonpolar covalent	 Tetrahedral	Nonpolar
CO2	 Polar covalent	 Linear	Nonpolar

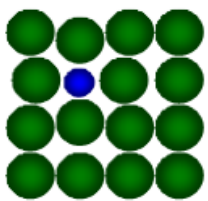
Kristal Örgü Hataları



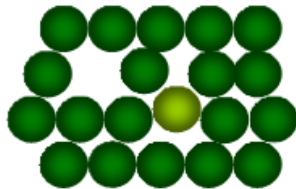
boşluk

Safsızlık

düzensizlik



safsızlık



Frenkel defect

www.substech.com

İYON TAKASI ya da TUTULMA neden olur?

İyon Takasında çözeltideki iyonlar ile Takasçıda tutulmuş iyonlar yer değiştirir.

Tutulmada ise çözeltideki iyonlar ya da polar bileşikleri Tutucu tarafından kendilerine çekilerek tutulurlar.

Bu reaksiyonlar neden olur?

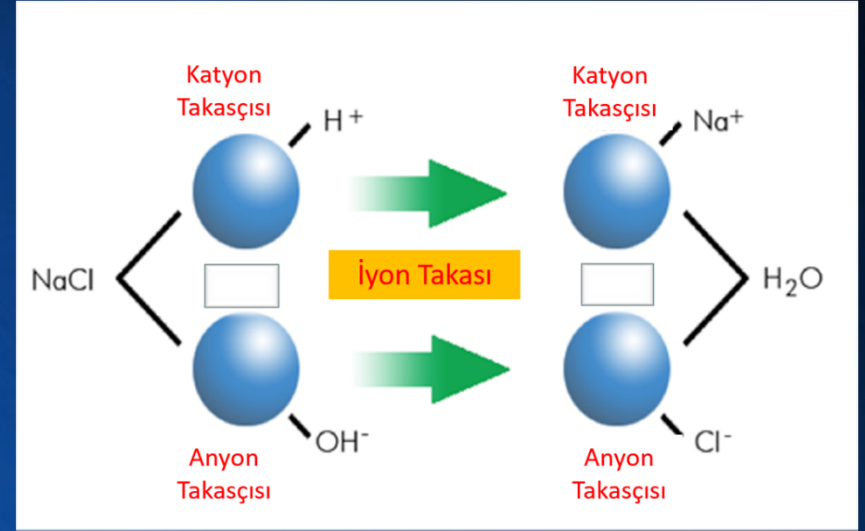
Cevap her zaman olduğu gibi termodinamiğin 2nci yasasıdır.

Sistem, önünde engel olmadığı sürece enerji dağılımını eşit bir biçimde yayacak şekilde davranır.

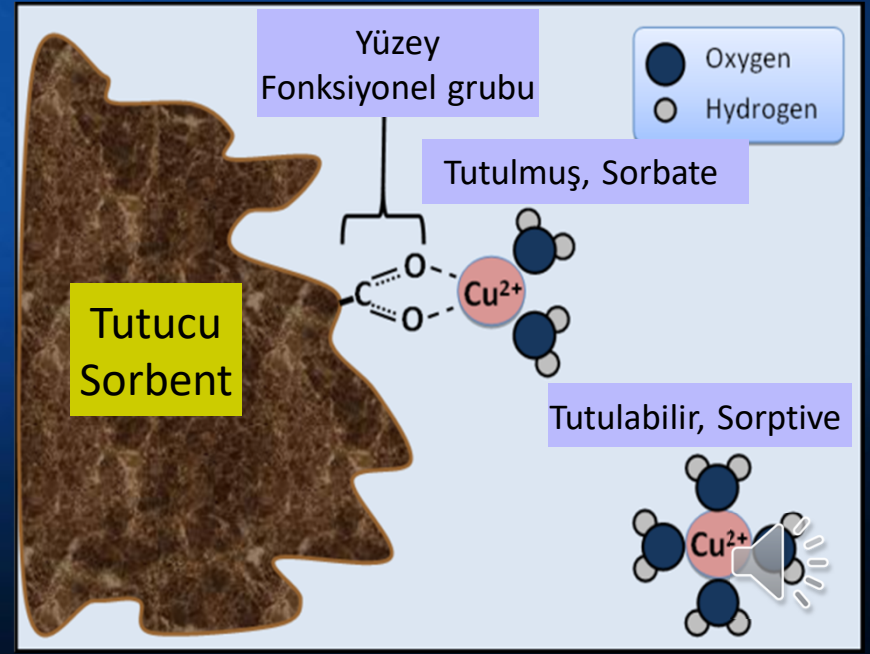
Diğer bir deyişle **Takasçı** kendi üzerindeki iyon bollukları ile **Çözeltideki** iyon bollukları ya da **Tutucuda** tutulmuş kimyasal türlerin bollukları ile bu türlerin **Çözeltideki** bollukları aynı olmalıdır.

Örneğin çözeltideki A, B, C türlerinin bolluk dağılımı %20, %30, %50 ise takasçı ya da tutucuda bu oranları tutturacak şekilde davranmaya çalışır ve sonuçta çözeltideki türler ile takasçıdaki/tutucudaki türler arasında kimyasal enerji dengesi kurulur.

Eğer çözeltideki bolluk dağılımı değişirse takasçı/tutucu yeni durumu uyum sağlayacak şekilde davranır.



Tutulma yeraltısuyunda kirletici taşınımında geciktirici rol oynar.

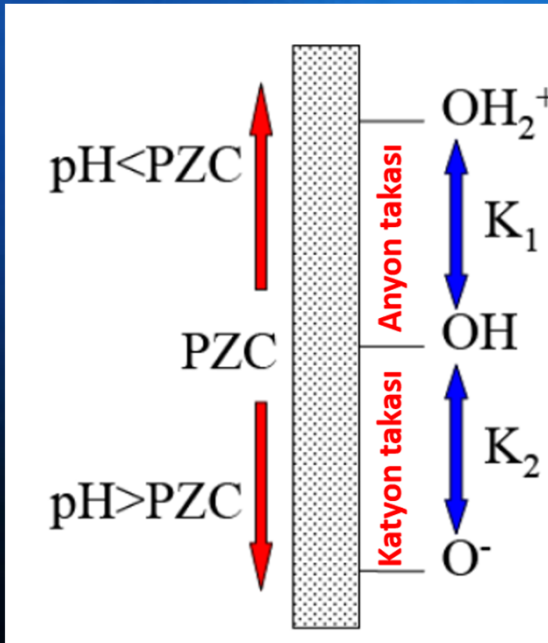


Anyon Takası mı? Katyon Takası mı?

Bir mineral kristal yüzey özelliklerine bağlı olarak hem anyon hem de katyon takası yapabilir. Ama, aynı anda ikisini birden yapamaz.

Mineral (yani takasçı) anyon takası mı yapacak, katyon takası mı bunu belirleyen mineralin pH_{PZC} değeri ile temasta bulunduğu suyun pH_{SU} değeri arasındaki ilişkidir. Eğer $pH_{SU} = pH_{PZC}$ ise anyon ya da katyon takası olmaz.

Aşağıda, soldaki şekilde gösterildiği gibi eğer $pH_{SU} > pH_{PZC}$ ise **Katyon Takası**; $pH_{SU} < pH_{PZC}$ ise **Anyon takası** olur. Aşağıda sağdaki çizelgede bazı minerallerin pH_{PZC} değerleri gösterilmiştir. Yüzey alanlarının büyük olmasından dolayı kil mineralleri iyon takasında daha önemli role sahiptir. Bu minerallerin önemli bir bölümünün pH_{PZC} değeri yeraltısuyunda sıklıkla karşılaşılan $6.5 < pH_{SU} < 8.5$ aralığının altındadır. Bu nedenle kil mineralleri hemen her zaman Katyon Takası yaparlar. Bu nedenle, hidrojeokimyasal çalışmalarda sıklıkla katyon takasından bahsedilir. Anyon takası çoğunlukla asidik yeraltısuyunun ($1.5 < pH_{SU} < 3.5$) olduğu sülfürlü cevher yataklarında gözlenir.



Mineral	pH_{PZC}
Kaolinite	4.6 (Parks)
Montmorillonite	<2.5 (Parks)
Corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.1 (Stumm and Morgan)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.5 (Stumm and Morgan)
alpha- $\text{Al}(\text{OH})_3$	5.0 (Stumm and Morgan)
Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.5 (Davis and Kent)
Goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$	9.3 (Venema et al.)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	8.5 (Stumm and Morgan)
Birnessite, $\delta\text{-MnO}_2$	2.2 (Davis and Kent)
Rutile, TiO_2	5.8 (Davis and Kent)
Quartz, SiO_2	2.9 (Davis and Kent)
Calcite, CaCO_3	9.5 (Parks)
Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$	7.6 (Davis and Kent)



Katyon Takas Kapasitesi (KTK), Cation Exchange Capacity (CEC)

Katyon Takas Kapasitesi Takasçının birim kuru kütlesinin tutabileceği katyon miktarını tanımlayan bir göstergedir. Birimi “mek/kg” kuru katı maddedir. Burada “kuru”luğun sağlanması için örnek 105 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmalıdır.

Çizelgede KTK değerleri yaygın kil mineralleri, toprakta bol bulunan Götit “FeO(OH)” ve hematit “Fe₂O₃” mineralleri ve organik madde için verilmiştir.

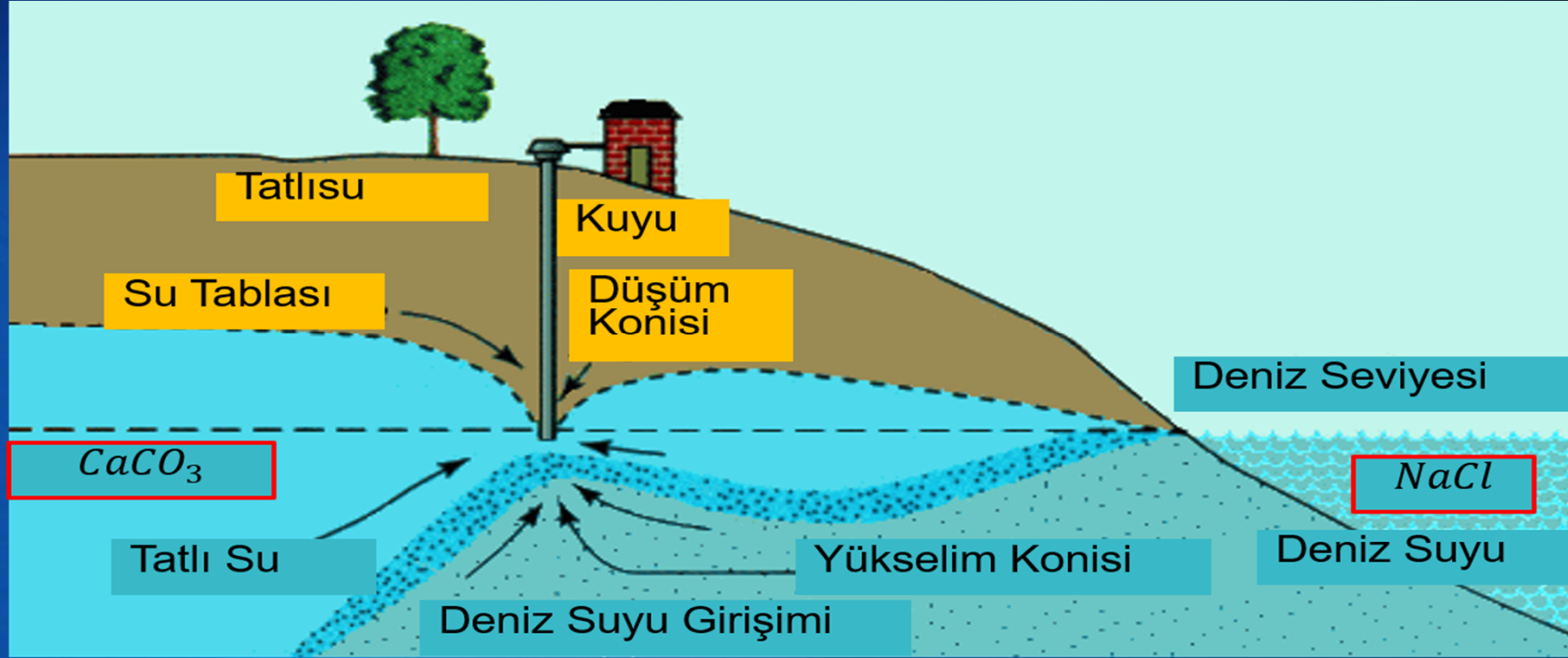
KTK deneyle ölçülebileceği gibi aşağıdaki deneysel (ampirik) eşitlikle de belirlenebilir:

$$KTK \left(\frac{mek}{kg} \right) = 7 * \% kil + 35 * \% C$$

%kil ve %C sırasıyla kil ve organik madde ağırlıklarının örneğin toplam ağırlığına göre % oranlarını göstermektedir. Örneğin organik madde içeriğini belirlemek için örnek 105 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulduktan sonra tartılır ve 24 saat 400 °C sıcaklıkta yakılır. Nem kapmayacak ortamda soğutulduktan sonra yeniden tartılır. Tartımlar arası fark organik madde içeriğidir.

	CEC, meq/kg
Kaolinite	30–150
Halloysite	50–100
Montmorillonite	800–1200
Vermiculite	1000–2000
Glauconite	50–400
Illite	200–500
Chlorite	100–400
Allophane	up to 1000
Goethite and hematite:	up to 1000 (pH > 8.3, di
Organic matter (C)	1500–4000 (at pH = 8, c

Kıyı Akiferlerinde Katyon Değişimi, tuzlanma ve yıkanma



Kıyı akiferlerinde beslenimden daha fazla çekim yapılması deniz suyu girişimine ve akiferin **tuzlanmasına** neden olur. Deniz suyu girişimi pompaj sonucu oluşan **düşüm konisinin** altında gelişen **yükselim konisince** sağlanır. Tatlı su Ca-CO_3 fasiyesinde, deniz suyu ise Na-Cl fasiyesindedir. Tuzlanma sonucu pompaj durdurulduğunda doğal ya da yapay yeraltısuyu beslenimi ile su tablası doğal şekline döner, düşüm ve yükselim konileri yok olur. Akiferin tuzlanmış bölümü doğal/yapay beslenimle **yıkanır**.

Akifer malzemesi ile su arasındaki katyon takasından dolayı tuzlanma ve yıkanma süreçleri suyun kimyasına gecikmeli olarak yansır.

Özellikle alüvyon akiferler kil ve organik madde (su ile taşınan bitki kalıntıları vb) dikkate değer bir KTK değerine sahiptirler.



Kıyı Akiferlerinde Katyon Değişimi, tuzlanma ve yıkanma

Tuzlanma ve yıkanma göstergesi hidrokimyasal fasiyesler:

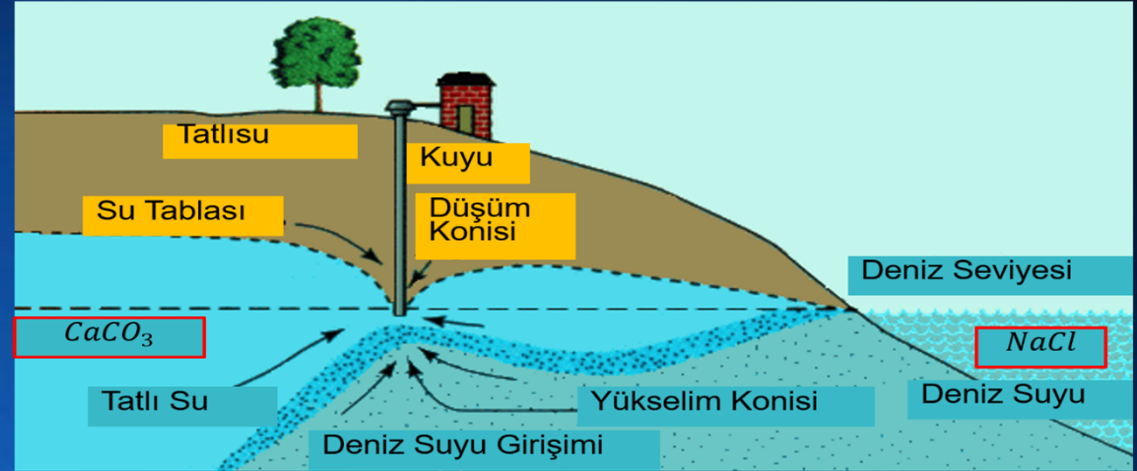
Tuzlanma öncesi --> CaCO_3

Tuzlanma başladı --> CaCl

Tuzlandı --> NaCl

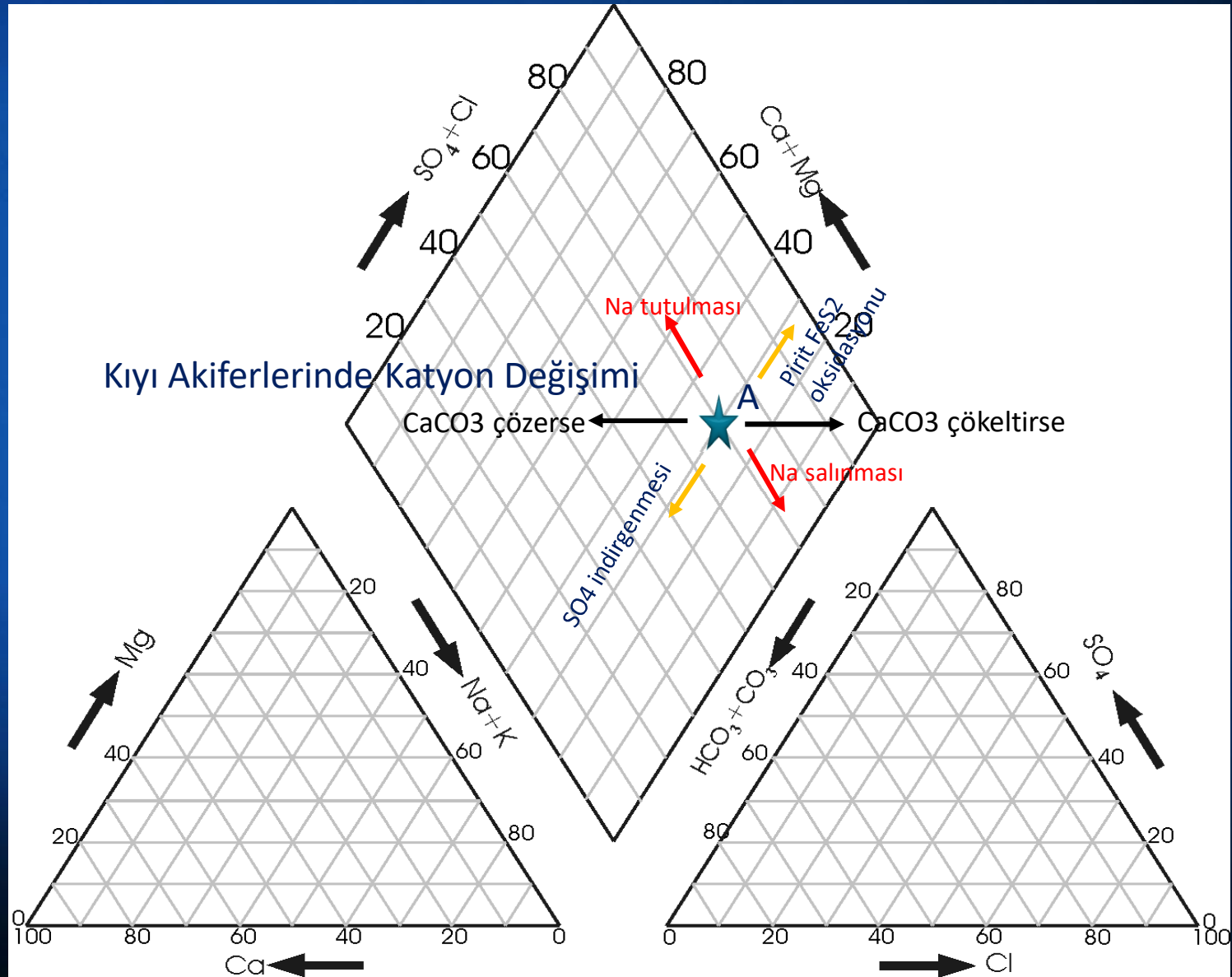
Yıkanma başladı --> NaCO_3

Yıkanma sonrası --> CaCO_3



Deniz suyu girişi öncesinde akiferdeki yeraltısuyu Ca-CO_3 fasiyesindedir. Fasiyes majör anyon-kasyon bolluklarını ifade eden bir terimdir. Bu aşamada akiferdeki Takasçılar yüzeyi büyük oranda Ca iyonu ile kaplıdır. Tuzlanmanın başlamasıyla gözenekler arasına Na-Cl fasiyesindeki denizsuyu girer. Takasçılar temas ettikleri yeni suda hakim kation Na olduğu için üzerlerindeki Ca iyonlarını suya verip bunun yerine Na tutmaya başlarlar. Bu durum gözenek suyunun Ca-Cl fasiyesine geçmesine neden olur. Tuzlanmaya neden olan pompajın devam etmesi durumunda takasçıların yüzeyi tamamen Na iyonu ile kaplanmış olacağından artık gözeneklere Ca iyonu salınmayacak, gözenek suyu Na-Cl fasiyesine geçecektir. Pompajın durdurulması ile akifer doğal ve/veya yapan beslenimle yıkanmaya başlayacaktır. Yıkanma Ca-CO_3 fasiyesindeki tatlı su ile yapıldığından bu kez takasçılar sudaki major kation olan Ca'lu yüzeylerinde tutmaya başlayacaktır. Bunun için de daha önce tutulmuş olan Na'lar salınacak, bu durumda gözenek suyu da Na-CO_3 fasiyesine geçecektir. Takasçı yüzeylerinden tüm Na'lar salındıktan sonra artık gözenek suyu da Ca-CO_3 fasiyesine geçmiştir olacaktır.

PİPER DİYAGRAMI'NDA ÇEŞİTLİ REAKSİYONLARA GÖRE SULARIN HAREKET YÖNLERİ

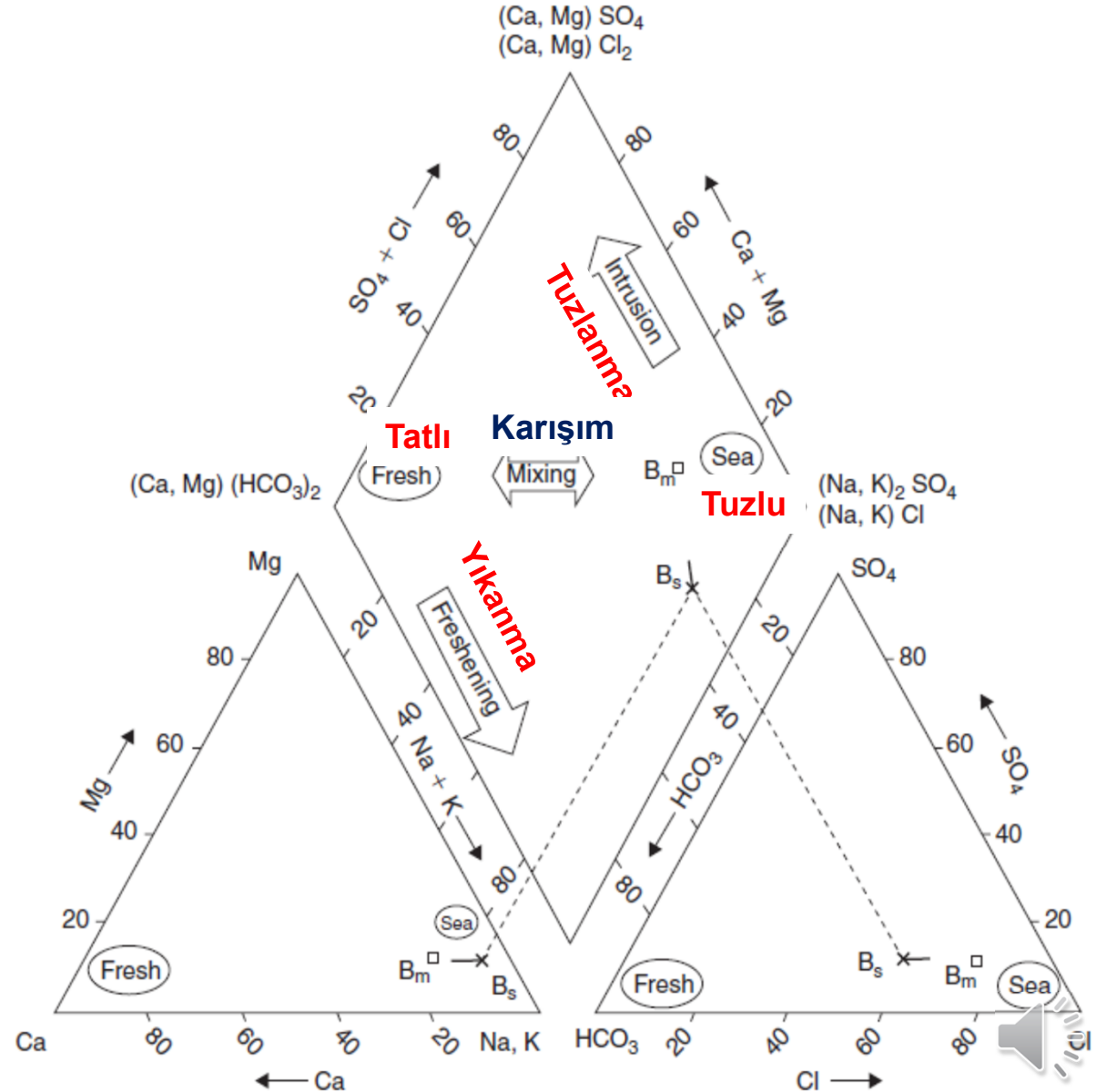


Kıyı Akiferlerinde Katyon Değişimi, tuzlanma ve yıkanma

Sağdaki Piper diyagramında Tatlı su ve Tuzlu su (burada deniz suyu) fasiyeslerinin tipik konumları gösterilmiştir.

Bu iki suyu birleştiren doğru “Korunumlu Karışım Doğrusu” olarak adlandırılır. Tatlı su ile tuzlu su karışımından oluşan ve kimyasal bir reaksiyona uğramayan sular bu doğru üzerinde yer alır.

Yeraltısuyu;
tuzlanma sırasında Ca-Cl
fasiyesine
Yıkanma sırasında Na-CO₃
fasiyesine geçer.



Örnek sorular ve cevaplar:

Soru: A ve D sularının karışımından itibaren oluşan suyu belirleyiniz

Yanıt: a) B suyu b) C suyu c) E suyu d) B ve C suları e) hiçbirisi

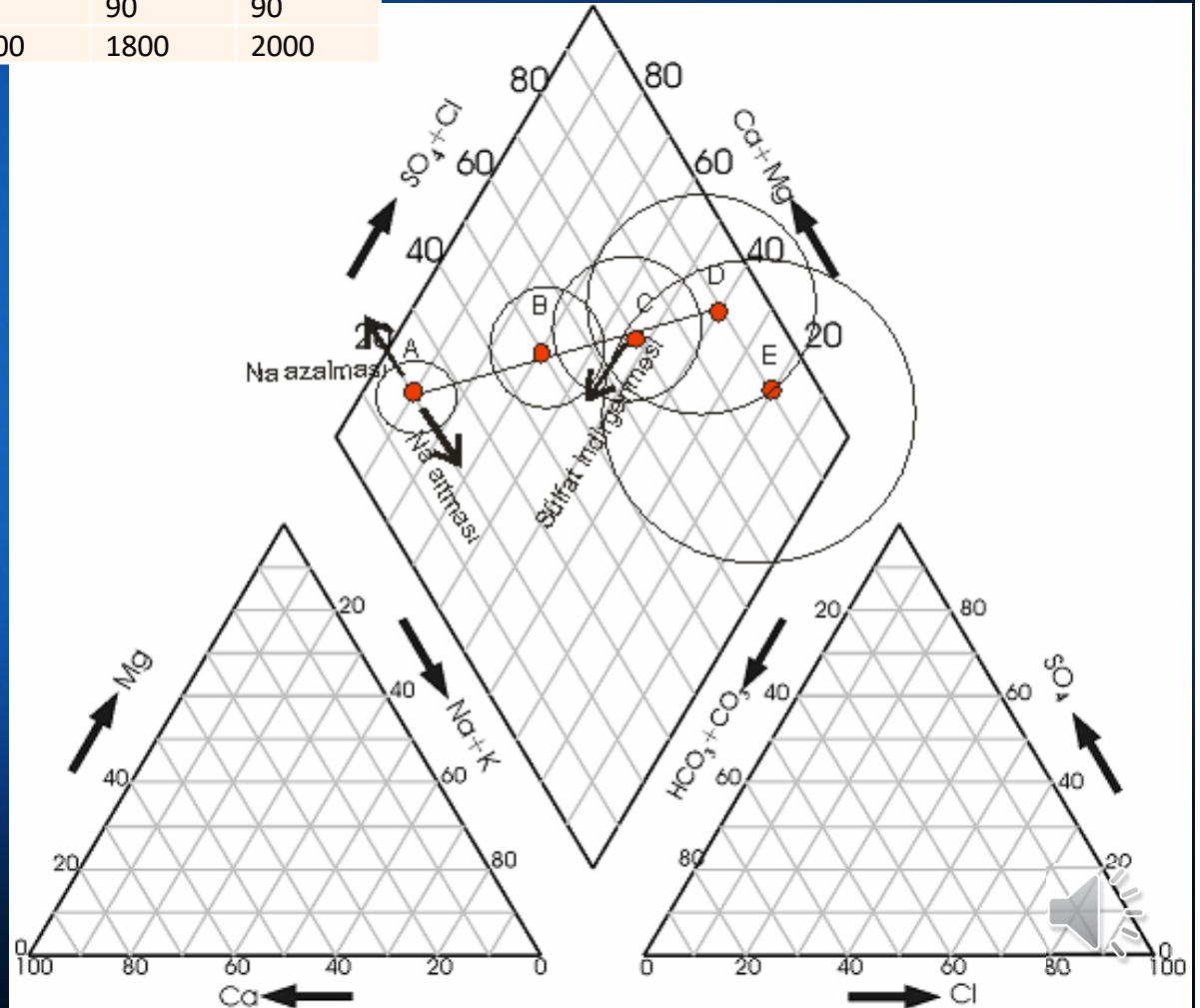
A suyunun Na iyon değişimine uğraması durumunda izleyeceği yönü ok işareti ile belirtiniz.

C suyunun SO_4 indirgenmesine uğraması durumunda izleyeceği yönü ok işareti ile belirtiniz.

%Türler	A suyu	B suyu	C suyu	D suyu	E suyu
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	90	70	53	40	20
$\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	20	50	70	90	90
TÇK (mg/l)	500	750	1000	1800	2000

Cevap: A ve D sularının karışımından itibaren oluşan su B suyudur. Bir suyun karışım suyu olması için karışım suyunun içeriğinin iki uç bileşen (A ve D suları) arasında çizilen çizgi üzerinde olması ve TÇK değerinin karışıma uğrayan iki örneğin arasında bir değere sahip olması gerekir.

TÇK $A < \text{TÇK } B < \text{TÇK } D$ olmalıdır. A suyunun iyon takası durumunda izleyeceği yönler ile C suyunun SO_4 indirgenmesine uğraması durumunda izleyeceği yön diyagramda gösterilmiştir.



Örnek sorular ve cevaplar:

Soru: Bir kıyı akiferinde kuyularda belirlenen hidrokimyasal fasiyes türleri aşağıdaki gibidir. Bu kuyularda etkili olan hidrojeokimyasal/hidrojeolojik süreci yanlarındaki boşluğa yazınız

Kuyu A: Ca-Cl: **Tuzlanmakta**, Kuyu B: Ca-CO₃: **Yıkanmış, tatlı su**, Kuyu C: Na-Cl: **Tuzlanmış tuzlu su**, Kuyu D: Na-CO₃: **Yıkanmakta**

Cevap: Bir kıyı akiferinde çekim öncesi hakim fasiyesi CaCO₃ yani tatlı sudur. Yeraltısuyu aşırı çekime bağlı deniz suyu girişi sonucu tuzlandığında hakim fasiyes CaCl₂, deniz suyu tamamen akiferin içine nüfuz ettiğinde ise hakim fasiyes tuzlu sudur (NaCl). Daha sonra aşırı pompajın durdurulmasını takiben doğal beslenme ile yıkanma gerçekleştiğinde hakim fasiyes NaCO₃ olacaktır.

Soru: pH_{pzc} nedir? pH Point of zero charge, Takasçı yüzeyi net elektrik yükünün 0 a eşit olduğu andaki çözelti pH değeridir. Bu noktada anyon ya da katyon takası olmaz.

pH_{pzc} < pH yeraltısuyu ise Takasçı Katyon takası yapar.

(Örneğin, pH_{pzc} = 4.5 < pH yeraltısuyu = 7.5 gibi).

pH_{pzc} > pH yeraltısuyu ise Takasçı Anyon takası yapar.

(Örneğin, pH_{pzc} = 4.5 > pH yeraltısuyu = 1.5 gibi).

Soru: Yeraltısuyu içeren bir akiferde Na-Ca iyon değişimi ile 1.80 mmol Na⁺ /L kaybetmektedir. Ne kadar Ca²⁺ (mmol/L biriminde) kazanır?

Cevap: İyon takası elektriksel eşdeğer konsantrasyon biriminde (yani mek/L) gerçekleşir.

Takasçı tarafından ne kadar mek/L iyon tutulduğu ise aynı miktarda iyon diğer iyonun salınması gerekir. 1.80 mmol/L Na⁺ (= 1.80 mmol/L * |+1| =) 1.80 mek/L Na⁺ iyonu derişimine karşılıktır. Bu durumda Takasçı 1.80 mek/L Ca²⁺ iyonu salmalıdır. Bu derişim değeri de (=  1.80 mek/L Ca²⁺ / |+2| =) 0.90 mmol/L Ca²⁺ karşılık gelmektedir.

Örnek sorular ve cevaplar:

Soru: Yeraltısuyu bir akiferde Na-Ca iyon değişimi ile 2.0 mmol Na⁺ /L kaybetmektedir. Takasçıdan salınan Ca²⁺ derişimi (meq/L biriminde) nedir?

Cevap: Yukarıdaki cevaba benzer biçimde 2.0 mmol/L Na⁺ iyon derişimi 2.0 meq/L Na⁺ iyon derişimine karşılık gelir. Bu durumda takasçı da 2.0 meq/L Ca²⁺ iyonu salacaktır.

Soru: Hidrojeolojik ortamlarda Katyon takası neden daha yaygındır?

Cevap: Yeraltısuyunun pH değeri genellikle 6.5 ile 8.5 arasında değişirken takasçıların pH PZC değeri genellikle bu aralığın altında kalmaktadır. Bu durumda pH pzc < pH yeraltısuyu olduğundan Takasçılar Katyon takası yapmaktadır.

Soru: Anyon takası ile hangi hidrojeolojik ortamlarda karşılaşılabilir?

Cevap: Takasçının anyon takası yapması için pH pzc < pH yeraltısuyu olması gerekir. Örneğin pH pzc = 4.5 ise pH yeraltısuyu daha asidik (örneğin 1.5) olmalıdır. Bu denli yüksek pH yeraltısuyu ile genellikle Pirit (FeS₂) mineralinin oksitlenerek sülfirik asit (H₂SO₄) oluşturduğu sülfürlü cevher yataklarında karşılaşılır.

Soru: Etkin gözenekliliği ne= 0.2 olan 1 m³ hacmindeki akiferde gözenek suyu hacmi nedir? KTK= 100 meq/kg ise, özgül ağırlığı 2.5 kg/m³ olan bu akiferdeki takasçılar kaç meq iyon tutabilir?

Cevap: Akifer 1m³ * 0.2 = 0.2 m³ gözenek suyu içerir. Akifer katı kütlesinin hacmi 1 m³ * (1-0.2) = 0.8 m³'tür. Bu durumda akifer katı kütlesinin ağırlığı 0.8 m³ * 2.5 kg/m³= 2 kg'dır. KTK= 100 meq/kg olduğuna göre 100 meq/kg * 2 kg = 200 meq takasçıların tuttuğu toplam iyon eşdeğer elektrik yüküdür.

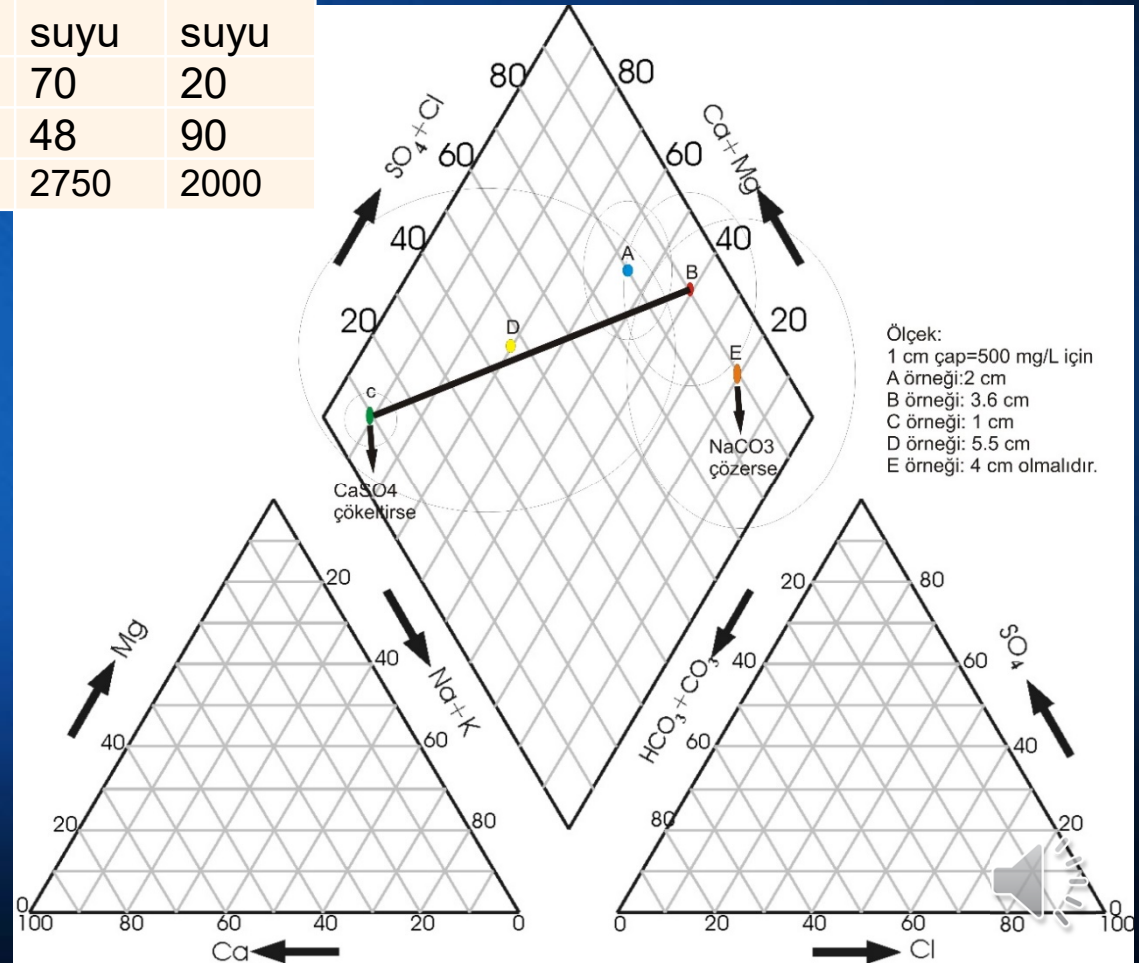


Örnek sorular:

Soru: Aşağıdaki su örneklerinin Piper diyagramı üzerindeki konumlarını işaretleyiniz. Toplam Çözünmüş Katı (TÇK) değerlerini kullanarak her örneğin toplam derişimi ile ilgili daireleri çiziniz. Piper diyagramında, C suyunun CaSO_4 çökeltmesi durumunda, E suyunun ise NaCO_3 çözmesi durumunda izleyecekleri yönü “ok işareti” ile belirtiniz. A ve D suları C ve B sularının korunumlu karışımı sonucu oluşmuş olabilir mi? aşağıda kısaca açıklayınız.

%Türler	A	B	C	D	E
	suyu	suyu	suyu	suyu	suyu
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	55	40	90	70	20
$\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	70	90	20	48	90
TÇK (mg/l)	1000	1800	500	2750	2000

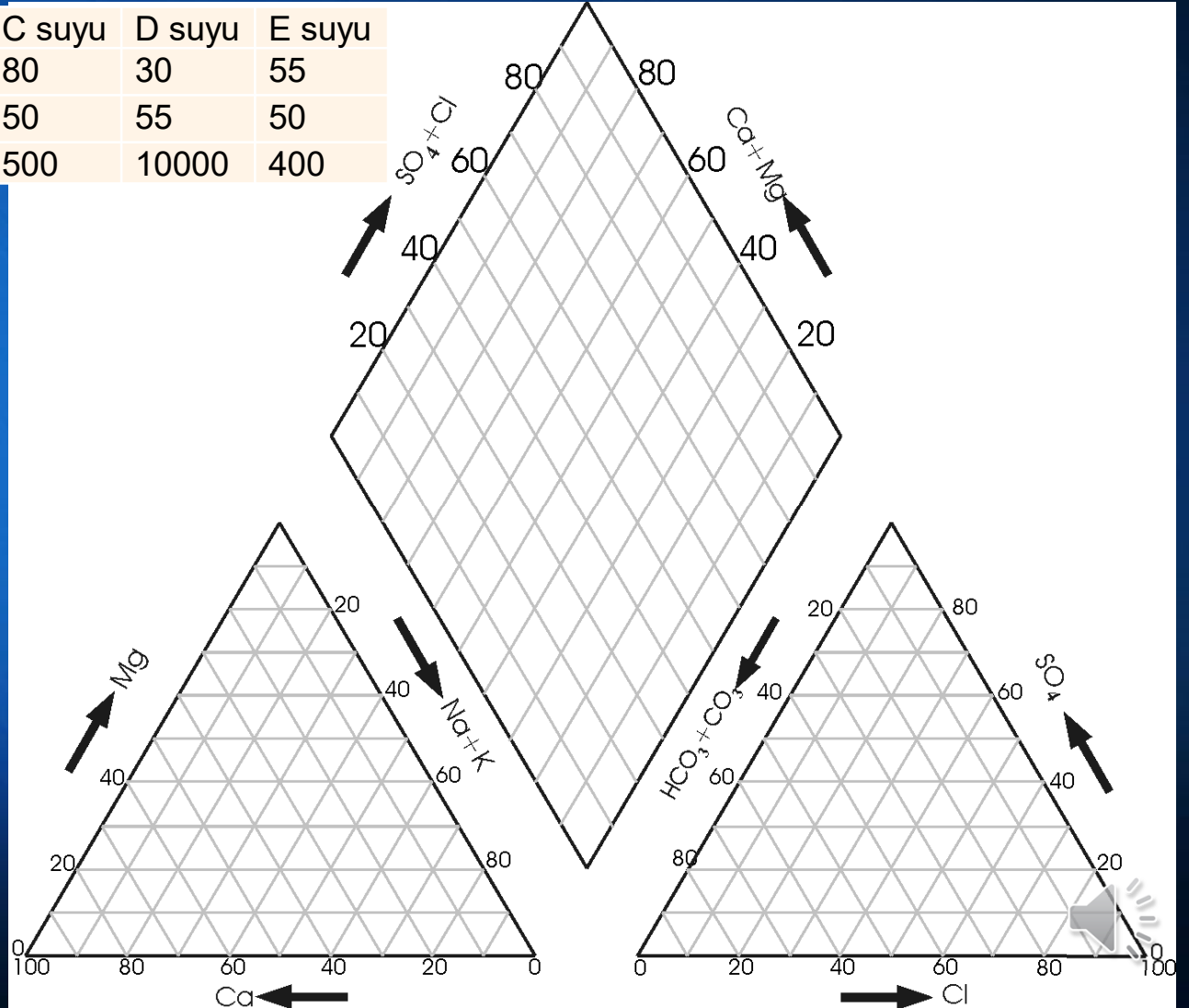
Cevap:



Örnek soru:

Soru: Aşağıdaki su örneklerinin Piper diyagramı üzerindeki konumlarını işaretleyiniz. Toplam Çözünmüş Katı (TÇK) değerlerini kullanarak her örneğin toplam derişimi ile ilgili daireleri çiziniz. D ve E suları A ve B sularının korunumlu karışımı sonucu oluşmuş olabilir mi? Aşağıda kısaca açıklayınız.

%Türler	A suyu	B suyu	C suyu	D suyu	E suyu
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	90	20	80	30	55
$\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	10	90	50	55	50
TÇK (mg/l)	500	18000	500	10000	400



Bu konuda neler öğrendik?



- İyon takası ve Tutulma nedir, aralarında ne fark vardır?
- Anyon ya da katyon takasını ne belirler?
- Katyon Takas Kapasitesi nedir?
- Kıyı akiferlerinde tuzlanma yıkanmanın hidrojeokimyası nasıldır?
- Hidrojeokimyasal Süreçlerin Piper diyagramında gösterilmesi
- Tatlı su, Tuzlu su karışımının Piper diyagramında incelenmesi.

