

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**TOPRAK PROFİLİ BOYUNCA ELEMENTAL HAREKETLİLİĞİN  
X-IŞINI ANALİZ TEKNİKLERİ VE İSTATİSTİKSEL YAKLAŞIMLARLA  
İNCELENEREK DİFÜZYON VE KONVEKSİYON KATSAYILARININ  
HESAPLANMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Songül AKBULUT**

**NİSAN 2012  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**TOPRAK PROFİLİ BOYUNCA ELEMENTAL HAREKETLİLİĞİN  
X-IŞINI ANALİZ TEKNİKLERİ VE İSTATİSTİKSEL YAKLAŞIMLARLA  
İNCELENEREK DİFÜZYON VE KONVEKSİYON KATSAYILARININ  
HESAPLANMASI**

**Songül AKBULUT**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"DOKTOR (FİZİK)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.03.2012  
Tezin Savunma Tarihi : 16.04.2012**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK  
İkinci Danışman : Prof. Dr. Rene VAN GRIEKEN**

**Trabzon 2012**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Ana Bilim Dalında**

**Songül AKBULUT Tarafından Hazırlanan**

**TOPRAK PROFİLİ BOYUNCA ELEMENTAL HAREKETLİLİĞİN  
X-IŞINI ANALİZ TEKNİKLERİ VE İSTATİSTİKSEL YAKLAŞIMLARLA  
İNCELENEREK DİFÜZYON VE KONVEKSİYON KATSAYILARININ  
HESAPLANMASI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 20/ 03/ 2012 gün ve 1449 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA .....**

**Üye : Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN .....**

**Üye : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK .....**

**Üye : Doç. Dr. Gökhan APAYDIN .....**

**Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Vefa AKPINAR .....**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi ve toprak profili boyunca hareketliliğinin incelenerek difüzyon ve konveksiyon katsayılarının hesaplanmasını amaçlayan bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak hazırlandı.

Doktora tez çalışmam boyunca karşılaştığım zorlukların aşılmasında bana yol gösteren, her türlü destek ve imkânı sağlayan değerli hocam, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Dekan Yardımcısı ve Fizik Bölümü, Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi, Prof. Dr. Uğur ÇEVİK'e ve sunmuş olduğu laboratuvar imkânları ve göstermiş olduğu yardımsever tutumundan dolayı eş danışmanım X-Ray Spectrom Dergisi Baş Editörü Prof. Dr. Rene VAN GRIEKEN'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalıştığım kurumda yoğun bir dönem olmasına rağmen, yurtdışına çıkmama müsaade etmesi ve çalışmamın önemli bir kısmını oluşturan ED-XRF (Epsilon5) sisteminin eğitim kursuna katılabilmem için vermiş olduğu destekten dolayı, Rize Üniversitesi Eski Rektörü ve Fizik Bölümü Eski Başkanı Prof. Dr. Nazmi Turan OKUMUŞOĞLU'na, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Erhan ÇOŞKUN'a ve Jeoloji Mühendisliği Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Ali VAN'a ve çalışmanın arazi ve örnekleme işini üstlenen arkadaşım, Arz Mühendislik Ltd. Şirketi sahibi, Jeoloji Mühendisi, Mehmet Akif KILIÇ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bursa Çevre ve Orman Müdürlüğü ve Bursa Su ve Kanalizasyon İşletmelği (BUSKİ) Müdürlüğü'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Eğitim Öğretim hayatımın ilk beş yılı hariç, sonraki süreçlerinde hiçbir zaman yanımda olamayan aileme bana güvenip özgür bıraktıkları için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca dönem dönem hayatımda yer edinen tüm ev ve yurt arkadaşlarıma yardım, destek ve anlayışlı duruşlarından dolayı teşekkürü bir borç biliyorum.

Songül AKBULUT

Trabzon 2012

## TEZ BEYANNAMESİ

KTÜ Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum " Toprak profili boyunca elemental hareketliliğin x-ışını analiz teknikleri ve istatistiksel yaklaşımlarla incelenerek difüzyon ve konveksiyon katsayılarının hesaplanması" başlıklı bu doktora tez çalışmasını baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Uğur Çevik ve İkinci danışmanım Prof. Dr. Rene Van Grieken'in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.  
16/04/2012.

Songül AKBULUT

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ .....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	X
SUMMARY .....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
TABLolar DİZİNİ .....	XV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.1.1. Elementlerin Yerkabuğundaki Miktarları.....	6
1.1.2. Elementlerin Beraberlikleri .....	7
1.1.3. Yayılma (Difüzyon) .....	8
1.1.4. Eser Elementlerin Tutulması .....	10
1.1.4.1. Yerini Alma (Isomorphic Substitution).....	10
1.1.4.2. Tutulmaya Etki Eden Faktörler .....	10
1.1.5. Yüzeysel Bozunma .....	11
1.1.5.1. Katıların Çözünmeleri .....	11
1.1.5.2. Feldispatların Bozunması .....	11
1.1.6. İkincil Mineraller .....	12
1.1.7. Toprak ve Fiziksel Özellikleri .....	15
1.1.7.1. Coğrafik Faktörler .....	16
1.1.7.2. Jeolojik Faktörler .....	16
1.1.7.3. Elemente Bağlı Faktörler .....	17
1.1.7.4. Ortama Bağlı Faktörler .....	17
1.1.7.5. Zaman Faktörü.....	17
1.1.8. Elementlerin Toprakta Bulunış Durumları .....	18
1.1.8.1. Absorbe Halindeki Elementler .....	18
1.1.8.2. Adsorbe Halindeki Elementler .....	18
1.1.9. Çevresel Faktörler.....	18
1.2. Elektromanyetik Spektrumlar.....	20
1.1.1. Elektromanyetik Dalgaların Spektrumu .....	20

1.3.	Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi .....	21
1.3.1.	Fotoelektrik Olayı .....	23
1.3.2.	Saçılma.....	25
1.3.2.1.	İnkoharent Saçılma.....	25
1.3.2.1.1.	Compton Saçılması.....	25
1.3.2.1.2.	Nükleer Saçılma.....	27
1.3.2.1.3.	Raman Saçılması .....	27
1.3.2.2.	Koharent Saçılma.....	27
1.3.3.	Çift Oluşumu .....	28
1.4.	Karakteristik X-Işınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri .....	29
1.5.	X-ışını Spektrumlarının İncelenmesi .....	32
1.5.1.	Koharent Saçılma Pikleri.....	33
1.5.2.	İnkoharent (Compton) Pikleri.....	33
1.5.3.	Karakteristik X-Işını Pikleri .....	34
1.5.4.	Auger Pikleri .....	34
1.5.5.	Üst Üste Binme (Pile-Up) Pikleri .....	34
1.5.6.	Kaçak (Escape) Pikler .....	35
1.5.7.	Satellite (Uydu) Pikleri .....	35
1.6.	X-ışını Flöresans Spektrometresi Çeşitleri .....	36
1.6.1.	Enerji Dağılımlı XRF (EDXRF).....	36
1.6.1.1.	İkincil Hedef XRF .....	38
1.6.1.2.	Diğer X-ışını Cihazları .....	38
1.7.	Kantitatif Analiz.....	39
1.8.	İkincil ve Üçüncül Flöresans .....	39
1.9.	Düzeltilme (Correction) Metodları.....	40
1.10.	İkincil Hedef XRF'nin Gelişimi .....	41
1.11.	İkincil Hedef XRF'nin Prensipleri.....	42
1.12.	Teknik Gelişmeler .....	44
1.13.	Yarıiletken Dedektörler .....	48
1.14.	Mikro Analiz Teknikleri .....	51
1.14.1.	Elektron Demetlerinin Numuneyle Etkileşmesi .....	51
1.14.2.	Elektronların İzlediği Yol.....	54
1.14.3.	Aralık (Derinlik) ve Rezolüsyon .....	55
1.14.4.	Dedektörler .....	56

1.14.4.1.	İkincil Elektronların Dedeksiyonu.....	56
1.14.4.2.	Geri Saçılma Elektronlarının Dedeksiyonu .....	57
1.14.4.3.	X-ışını Dedektörleri .....	57
1.14.4.3.1.	Berilyum Pencere .....	59
1.14.4.3.2.	İnce Organik Polimer Pencereleer.....	59
1.14.4.3.3.	Penceresiz Dedektörler .....	59
1.14.5.	Mikro Analiz Sistemlerinin Avantaj ve Dezavantajları.....	60
1.14.5.1.	Etkin Atom Numarasını Artırma .....	60
1.14.5.2.	Sıvı Azot ile Numune Soğutma (Soğuk Kademe) .....	61
1.14.6.	Ölçüm Koşullarının İyileştirilmesinde Dikkat Edilecek Hususlar.....	61
1.14.6.	Altlık Malzemenin Özellikleri .....	61
1.15.	Kantitatif Mikro Analiz .....	62
1.15.1.	Monte Carlo Simülasyon Metodu .....	63
1.15.1.1.	CASINO Programı.....	65
1.16.	Küme Analizi .....	68
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	70
2.1.	İnceleme Alanının Tanıtılması .....	70
2.1.1.	Jeomorfolojik ve Çevresel Bilgiler.....	70
2.2.	Bölge Jeolojisi.....	71
2.2.1.	Genel Jeoloji .....	71
2.2.2.	İnceleme Alanı Mühendislik Jeolojisi .....	73
2.3.	Arazi Araştırmaları ve Deneyler.....	74
2.3.1.	Arazi ve Laboratuar Çalışmaları .....	74
2.3.2.	Yeraltı Suları .....	74
2.3.3.	Arazi Deneyleri .....	75
2.3.3.1.	SPT Deneyleri.....	75
2.4.	Laboratuar Deneyleri ve Analizler.....	76
2.5.	pH ve Elektriksel İletkenlik (EC) Ölçümleri .....	81
2.6.	Aylık Raporlara Göre Belirlenen Bölgedeki Kirlilik Değerleri.....	81
2.7.	Analiz Sistemleri .....	83
2.7.1.	Enerji Ayrımlı X-ışınları Flöresans (ST-EDXRF) Spektrometresi .....	83
2.7.1.1.	Elektronik Yapı .....	87
2.7.1.1.1.	Yüksek Voltaj Kaynağı .....	87
2.7.1.1.2.	Ön Yükseltici .....	87



2.7.1.1.3.	Ana Yükseltici .....	88
2.7.1.1.4.	Analog Sayısal Dönüştürücü .....	88
2.7.1.1.5.	Çok Kanallı Analizör .....	89
2.7.1.2.	Dedektör Kalibrasyonu .....	89
2.7.1.3.	Dedeksiyon Limiti ( Lower Limits of Dedection (LLDs)) .....	92
2.7.1.4.	Numune Hazırlama .....	93
2.7.2.	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) .....	94
2.7.2.1.	Mikro Dalga Numune Çözme Prosedürü (Aqua-regia Digestion) .....	95
2.8.	X-ışını Kırınımı (XRD) Yöntemi .....	97
2.9.	İnce Film Pencereleli EPMA ve Genel Özellikleri .....	98
2.10.	X-ışınları Destekli Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) .....	99
2.11.	Elementlerin Hareketliliğinin (Mobilite) Belirlenmesi .....	100
2.12.	Sonlu Fark Yaklaşımları ile Difüzyon ve Konveksiyon Terimlerinin Hesaplanması .....	101
2.12.1.	İyonların Toprak İçerisindeki Hareketi .....	102
2.13.	Dataların Değerlendirilmesi .....	106
2.13.1.	Oneway-ANOVA .....	106
2.13.2.	Faktör Analizi .....	107
3.	BULGULAR .....	109
3.1.	EDXRF Sonuçları .....	109
3.2.	EDXRF ve ICP-MS Sonuçlarının Karşılaştırılması .....	115
3.3.	Mineralojik Karakterizasyon .....	119
3.4.	EPMA ile Major Elementlerin Oksit Bileşikleri Analizi .....	122
3.5.	Monte Carlo Kuantifikasyonu ile Kimyasal Yapı Analizi .....	123
3.6.	pH ve Elektriksel İletkenlik (EC) Ölçümleri .....	125
3.7.	Elementlerin Bölgedeki Hareketliliği .....	126
3.8.	Difüzyon ve Konveksiyon Katsayıları .....	126
3.9.	İstatistikler .....	130
3.9.1.	Pearson Korelasyonu .....	130
3.9.1.1.	Elementlerin Derinliğe Bağlı Olarak Değişimi ve Noktalar Arasındaki Korelasyonlar .....	130
3.9.1.2.	Toprak Parametreleri ile Elementler Arasındaki İlişkiler .....	134
3.9.2.	Oneway-ANOVA .....	136
3.9.3.	Faktör Analizi .....	142

3.9.3.1.	Faktör Analizi ile Elemental Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	142
3.9.3.1.1.	Faktörlerin Yorumlanması.....	143
3.9.3.2.	Faktör Analizi ile Oksit Bileşikleri Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi....	148
3.9.3.2.3	Faktörlerin Yorumlanması.....	149
4.	TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME .....	154
5.	SONUÇLAR .....	167
6.	ÖNERİLER .....	168
7.	KAYNAKLAR.....	169
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

TOPRAK PROFİLİ BOYUNCA ELEMENTAL HAREKETLİLİĞİN  
X-IŞINI ANALİZ TEKNİKLERİ VE İSTATİSTİKSEL YAKLAŞIMLARLA  
İNCELENEREK DİFÜZYON VE KONVEKSİYON KATSAYILARININ HESAPLANMASI

Songül AKBULUT

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Uğur ÇEVİK  
2012, 193 Sayfa

Bu çalışmada, toprakta potansiyel ağır metallerin (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Sn, Ba ve Pb) toprak dikey profili boyunca dağılımı ve kaynağı toprağın dokusal, kimyasal ve mineralojik karakteristikleri göze önüne alınarak çeşitli x-ışını analiz teknikleri ile incelenmiştir. Elementlerin tayininde çeşitli enstitülerce sertifika edilmiş referans materyallerle (CRM) İkincil hedef kullanan EDXRF spektrometresi kalibre edilerek analizler yapılmıştır. Öte yandan, daha düşük dedeksiyon limitine sahip ICP-MS cihazı ile yapılan analiz sonuçları EDXRF sisteminden alınan sonuçlar ile kıyaslanarak ikinci bir metod test etme işlemine gidilmiştir. Parçacıkların yapısal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için Monte Carlo Simülasyonu ve bütünleşmiş istatistiksel küme analizi (IDAS) ile otomatik modda SEM-EDX ve manuel modda ise EPXMA mikro analiz sistemleri kullanılmıştır. XRD spektrometresine ise mineralojik analizler için başvurulmuştur. Verilerin değerlendirilmesi için Korelasyonlar, One-way ANOVA (F-istatistiği ve Post-hoc testleri) ve Faktör analizi (PCA)'den faydalanılmıştır. Sonlu fark yaklaşımları ile ağır metallerin toprak dikey profili boyunca difüzyon ve konveksiyonu hakkında bilgi edinilmiştir. Son olarak, elementlerin bölgedeki hareketliliği, tabii fon değerleri (background) ve bölgeden alınan su numunelerinin konsantrasyon değerlerinden faydalanılarak hesaplanmış ve sonuçlar birbirleri ile ilişkili olarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elemental Hareketlilik, X-ışınları Analiz Sistemleri, Monte Carlo Simülasyonu, IDAS, Difüzyon ve Konveksiyon.

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF ELEMENTAL MOBILITY ALONG THE SOIL PROFILE USING X-RAY ANALYSIS TECHNIQUES AND STATISTICAL APPROACHES AND THE CALCULATION OF DIFFUSION AND CONVECTION COEFFICIENTS

Songül AKBULUT

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Physics Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Uğur ÇEVİK  
2012, 193 Pages

In the soil environment, the mobility of metals along the soil vertical profile and the fate of metals is regulated via their partitioning between soil and soil characteristics. The existence of trace metals in the solid phase is a result of many reactions with adsorption being the most important. Several X-ray analytical methods were applied in order to obtain different kinds of information from the same samples or particles. The concentrations of elements (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Sn, Ba ve Pb) were determined in all the soil samples using EDXRF (Epsilon 5) spectrometer. The spectroscopy was calibrated using Certified Reference Materials (CRM). In order to compare Epsilon 5 results, an ICP-MS spectrometer was used after microwave digestion of the samples. Soils of unknown origin were observed by scanning electron microscopy. The mineralogical analyses were carried out using X-ray diffraction spectrometer. The samples were analyzed also by EPMA in order to have information about their oxide contents. Semiquantitative calculation of the particle composition was carried out by a Monte Carlo Simulation. The hierarchical cluster analysis was used. For this purpose, the Integrated Data Analysis System (IDAS) was used. PCA with Varimax rotation was applied because orthogonal rotation minimizes the number of variables with a high loading on each component and facilitates the interpretation of results. Pearson correlation was used to identify the relationship between heavy metal contents and soil properties. The data on analysis of heavy metals at various points and depths were analyzed by one way analyses of variance (ANOVA). On the other hand, diffusion and convection parameters were identified owing to the degree of elemental mobility. Moreover, the mobility was calculated using background levels and elemental concentration of water samples in the area enables the assessment of comparison.

**Key Words:** Mobility of Metals, X-Ray Analysis, Monte Carlo Simulation, IDAS, Diffusion and Convection

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Elektromanyetik radyasyonlar ve çeşitleri .....	21
Şekil 2. Elektromanyetik radyasyonun maddeyle etkileşimi.....	23
Şekil 3. Fotoelektrik olay.....	23
Şekil 4. Compton saçılması .....	25
Şekil 5. Çift oluşumu .....	28
Şekil 6. Elektronların elastik ve inelastik saçılması ve Bremstrahlung ışınlarının üretilmesi .....	29
Şekil 7. Karakteristik x-ışınlarının ve Auger elektronunun meydana gelmesi.....	30
Şekil 8. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi .....	32
Şekil 9. İdeal bir x-ışını spektrumu .....	33
Şekil 10. EDXRF ve WDXRF spektrometreleri arasındaki fark.....	37
Şekil 11. Geleneksel ve ikincil hedef kullanan x-ışınlarının şematik karşılaştırması .....	38
Şekil 12. Üç-boyutlu polarize optik geometrinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 13. Fe'nin şiddeti üzerinde farklı hedeflerin etkisi.....	44
Şekil 14. Dedektörlerin ayırma güçleri.....	48
Şekil 15. Elektron demetleriyle numunenin etkileşmesi .....	52
Şekil 16. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	54
Şekil 17. Elektron demeti numune etkileşmesi sonucu her bir elektron ve x-ışınları için aralık (derinlik) ve rezolüsyon .....	56
Şekil 18. Şematik bir Be ve ince film pencere ile kullanılan geleneksel x-ışınları dedektörünün yapısı .....	58
Şekil 19. Farklı problemlere farklı yaklaşımlar.....	60
Şekil 20. Kümelerin ortalama yapısı .....	69
Şekil 21. Tanımlanan fonksiyonlara bağlı kümeleme kriteri.....	69
Şekil 22. Çalışma bölgesi ve numune alınan noktalar .....	71
Şekil 23. Bölgenin jeolojik haritası .....	72
Şekil 24. Numunelerin alınması .....	74
Şekil 25. Su seviyeleri .....	75
Şekil 26. (a) Sondaj kuyusu, (b) Çalışma bölgesi, (c) Nilüfer Çay'ına ait resimler.....	80
Şekil 27. İkincil hedef (secondary target).....	84

Şekil 28. Üç boyutlu optik geometri.....	84
Şekil 29. İki-boyutlu ve üç-boyutlu optik geometriye sahip sistemlerden elde edilen spektrum örnekleri.....	84
Şekil 30. Elektronik yapı .....	87
Şekil 31. Mn ve As için kalibrasyon eğrileri .....	90
Şekil 32. 40 mm çaplı ince pelletler .....	94
Şekil 33. Bragg Kanunu'nun şematik gösterimi.....	97
Şekil 34. X-ışını difraktometresinin şematik gösterimi.....	98
Şekil 35. Elektron mikroskobu JEOL JXA-933 (Antwerp Üniversitesi) .....	99
Şekil 36. SEM-EDX, JEOL-6300 (Antwerp Üniversitesi) .....	100
Şekil 37. Moleküllerin derişim farkına bağlı olarak hareket etmeleri.....	101
Şekil 38. Sonlu-fark türev formüllerinin geometrik gösterimi .....	105
Şekil 39. Sonlu-fark ızgara gösterimi.....	105
Şekil 40. SK-1 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi.....	109
Şekil 41. SK-2 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi.....	110
Şekil 42. SK-3 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi .....	110
Şekil 43. SK-4 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi.....	111
Şekil 44. SK-5 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi.....	111
Şekil 45. SK-6 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi .....	112
Şekil 46. SK-7 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi .....	112
Şekil 47. SK-8 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi.....	113
Şekil 48. SK-9 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi.....	113
Şekil 49. EDXRF ve ICP-MS ile element analizi sonuçlarının lineer ilişkisi.....	115
Şekil 50. Bölgenin mineralojik yapısı .....	119
Şekil 51. X-ışınları kırınım spektrumu.....	120
Şekil 52. Bölgeyi temsilen EPMA ile yapılan oksit bileşikleri analiz sonuçları.....	122
Şekil 53. EPMA'dan alınan x-ışınları spektrum örneği .....	122
Şekil 54. Parçacıkların kimyasal yapısı ve bölgede bulunma yüzdesi .....	123
Şekil 55. Mikro analiz tekniği ile 54 numune üzerinden oluşturulan 206 kümede dedekte edilen toplam ağır metal miktarları.....	124
Şekil 56. Farklı oranlarda büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri.....	124
Şekil 57. 5 numaralı görüntüye ait WinAxil programı ile fitlenmiş spektrum.....	125
Şekil 58. Numune alınan noktalarda derinlikle azalışı gösteren nokta ve elementler.....	133
Şekil 59. Elementlerin derinliklere dağılımı.....	141

Şekil 60. Uygulamaya ait özdeğer seti ve açıklanan varyans.....	142
Şekil 61. Veri setine ait yığın grafiği.....	143
Şekil 62. Elementlerin yük ağırlıkları ve faktör içindeki yönelimleri.....	145
Şekil 63. Uygulamaya ait özdeğer seti ve açıklanan varyans.....	148
Şekil 64. Veri setine ait yığın grafiği.....	148
Şekil 65. Bileşiklerin yük ağırlıkları ve faktör içindeki yönelimleri.....	149
Şekil 66. Konsantrasyon değerlerinin derinliğe bağlı değişimi.....	158
Şekil 67. Kirliliğin çalışma bölgesinde gösterdiği yüzeysel dağılım .....	160

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. Kayaç oluşturan elementlerin yerkabuğundaki % miktarları .....	7
Tablo 2. Bazı katyonların iyonik yer değiştirme indeksi .....	8
Tablo 3. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri ....	31
Tablo 4. Laboratuvar yapımı ve ticari farklı ikincil hedef kullanan spektrometrelere genel bakış .....	47
Tablo 5. Dedektör çeşitleri ve enerji ayırma gücü.....	50
Tablo 6. ED-XRF sisteminde kullanılan farklı enerjilerde farklı dedektör çeşitleri için FWHM değerleri .....	50
Tablo 7. Si ve Ge yarıiletkenlerinin bazı özellikleri.....	50
Tablo 8. N <sub>30</sub> değerlerinin derinlikle değişim tabloları.....	76
Tablo 9. Atterberg limitleri tablosu .....	77
Tablo 10. Zemin özellikleri .....	78
Tablo 11. Elek analizi deney sonuçları tablosu .....	79
Tablo 12. Nilüfer Çay'ına dökülen derelerde ve Çay üzerinde TÜBİTAK-BUTAL..... tarafından alınan aylık düzenli ölçümler.....	82
Tablo 13. Epsilon 5'in özellikleri .....	86
Tablo 14. Sertifika edilmiş referans materyaller (CRM)(mg/kg).....	91
Tablo 15. Kalibrasyona ait rapor .....	92
Tablo 16. Uygulamada kullanılan hedef materyaller, ölçüm süresi ve uyarma koşulları ...	92
Tablo 17. Dedeksiyon Limitleri (mg/kg).....	93
Tablo 18. Plazmanın çalışma şartları.....	95
Tablo 19. SRM1643e referans numunesinin analiz sonuçlarıyla sertifikaya edilen element konsantrasyonu değerlerinin (µg/L) karşılaştırılması .....	95
Tablo 20. KMO uygunluk testi için önerilen kriterler.....	107
Tablo 21. Derinliğe bağlı ortalama element konsantrasyonları ve sapma miktarları (mg/kg).....	114
Tablo 22. EDXRF ve ICP-MS ile element analizi sonuçları (mg/kg).....	118
Tablo 23. pH ve İletkenlik (EC) (µScm <sup>-1</sup> , 20°C'de) değerleri .....	125
Tablo 24. Hareketlilik, elementlerin sudaki miktarları ve topraktaki normal değerler .....	126
Tablo 25. V için difüzyon ve konveksiyon terimleri.....	127
Tablo 26. Cr için difüzyon ve konveksiyon terimleri.....	127
Tablo 27. Co için difüzyon ve konveksiyon terimleri .....	128
Tablo 28. Ni için difüzyon ve konveksiyon terimleri.....	128



Tablo 29. Cu için difüzyon ve konveksiyon terimleri .....	128
Tablo 30. Zn için difüzyon ve konveksiyon terimleri .....	129
Tablo 31. As için difüzyon ve konveksiyon terimleri .....	129
Tablo 32. Pb için difüzyon ve konveksiyon terimleri .....	129
Tablo 33. Sn için difüzyon ve konveksiyon terimleri .....	130
Tablo 34. Toprak parametreleri ile elementler arasındaki ilişkiler .....	135
Tablo 35. F-İstatistiği ile gruplar arasındaki fark ve anlamlılık dereceleri .....	137
Tablo 36. Post-Hoc testine göre gruplar içindeki farklılıklar ve anlam dereceleri .....	138
Tablo 37. F-İstatistiği ile gruplar arasındaki fark ve anlamlılık dereceleri .....	138
Tablo 38. Post-Hoc testine göre gruplar içindeki farklılıklar ve anlam dereceleri .....	139
Tablo 39. Döndürülmüş faktör matrisine göre faktör yükleri ve element birliktelikleri...	144
Tablo 40. Elementler arasındaki korelasyonlar .....	147
Tablo 41. Döndürülmüş faktör matrisine göre faktör yükleri ve bileşik birliktelikleri.....	149
Tablo 42. Oksit bileşikleri arasındaki korelasyonlar .....	151
Tablo 43. Oksit bileşikleri ile elementler arasındaki korelasyonlar .....	153
Tablo 44. Yüzey örneklerinde gözlenen elementler arası korelasyonlar.....	153
Tablo 45. Yüzeyde elementlerin dağılımı (mg/kg) .....	163
Tablo 46. Topraktaki bazı metallerin ortalama konsantrasyonu .....	164
Tablo 47. Çeşitli ülkelerin topraklarındaki bazı elementlerin miktarları (mg/kg) .....	165
Tablo 48. Endüstri gruplarından atılan metal türlerinin dağılımı .....	165

## SEMBOLLER DİZİNİ

Å	:Angstrom
ADC	: Analog Digital Converter
BUSKİ	: Bursa Su ve Kanalizasyon İşletmeliği
cps	: count per second
$c$	: Işığık hızı
CA	: Cluster Analysis
CRM	: Certified Reference Material
CRT	: Catot Ray Tube
D	: Intercept
$D_p(\theta)$	: Topraktaki nem içeriğine bağlı olarak değişen difüzyon katsayısı
E	: Slope
EC	: Electrical Conductivity
EDXRF	: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
Eh	: Oksidasyon potansiyeli
EPA	: Environmental Protection Agency
EPMA	: Electron Probe Micro Analysis
FET	: Field Effect Transistor
FWHM	: Full Width at Half Maximum
HCA	: Hierarchical Cluster Analysis
HR-ICP-MS	: High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
$I_c$	: Sertlik İndeksi
IDAS	: Integrated Data Analysis System
IDL	: Instrument Dedection Limit
IUPAC	: International Union of Applied and Pure Chemistry
LI	: Likitide İndeksi
LLD	: Lower Limits of Dedection
M.T.A.	: Maden Tetkik Arama
SQL	: Method Quantification Limit
$N_{30}$	: Darbe sayısı
PCA	: Principle Component Analysis
PI	: Plastisite İndeksi
RMS	: Root Mean Square
SEM	: Scanning Electron Microcopy
SK	: Sondaj Lokasyonu
SPT	: Standard Penetrasyon Testi
$\nu$	: Frekans
$V_b(\nu)$	: Dispersiyon (Konveksiyon) katsayısı
$W_n$	: Su Muhtevası
XRD	: X-Ray Difrraction
Z	: Atom numarası
$\lambda$	: Dalga boyu
$\sigma$	: Saçılma tesir kesiti
$\mu$	: Lineer soğurma katsayısı

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Topraklarda bulunan eser element konsantrasyonu oldukça düşüktür ( $\text{mg kg}^{-1}$  veya daha az). Topraklarda eser elementler ya komşu toprak materyallerden miras kalmıştır ya da çeşitli insan aktiviteleriyle toprağa girmiştir. İnsan aktiviteleri (endüstriyel ve şehirsal atıklar, gübrelerde eser elementlerin kullanımı, organik gübre kullanımı, sulama ve kuru atıkların kullanılması) ile değişik miktarda eser element toprağa girmektedir.

Sanayi ve yerleşim bölgelerindeki atıklar, yer altı sularını ve akarsuları da kirletirler. Bu suların tarımda sulama amacıyla kullanılması ise toprakların makro ve toprak kirlenmesi ve biyolojik çevre mikro besin maddesi dengesini bitkilerin aleyhine bozarak toksik etki yapacaktır. Özellikle sanayi kökenli atık sularla, toprak ekosistemine ulaşan ağır metaller ve iz elementler, toprak tarafından tutulmaktadır. Ağır metaller, koloidal adsorbsiyon ve iyon değişimi ile toprakta tutularak birikim yaparlar (Kızıloğlu, ve Bilen, 2000; Swadish, 1995). Toprak kolloidleri tarafından tutulan ağır metallerin topraktan uzaklaştırılması çok zordur (Moreno vd., 1994). Bu metallerin toprak içindeki çözünürlüğü (hareketliliği) toprak pH'sı tarafından kontrol edilmektedir. Ağır metaller toprakta genellikle düşük pH'larda daha fazla çözünmektedir (Ağca, 1998). Topraklarda fazla miktarda biriken ağır metaller, sıg, kaba bünyeli (kumlu) ve organik madde içeriği düşük topraklarda pH'ya bağlı olarak topraktan yıkanıp yer altı sularına da karışabilmektedir. Ağır metallerin topraktaki biyolojik oluşumlar üzerine toksik etkisi, onların mobiliteleri, topraktaki konsantrasyonları, ana materyalin kimyasal bileşimi, toprak bileşimi ve bileşimin çözünürlüğüne bağlıdır (Ağca, 1998).

Ağır metallerle ilgili bir başka önemli risk, bu maddelerin uzun vadede toprakta birikim yapmasıdır. Ağır metaller, toprağın adsorbsiyonu, kimyasal reaksiyon ve iyon değişimi sonucu toprakta tutulur. Özellikle yağışların yoğun olduğu aylarda sulara karışan sediment, organik ve inorganik maddeler ağır metal miktarında önemli rol oynamaktadır (Dökmen, 2000). Toprağın granülometrisi, katyon değişim kapasitesi, pH, organik madde miktarı ve sızıntı suyu miktarı, kirletici maddelerin toprakta tutulmasında etkili rol oynar. Özellikle killi toprakların katyon değişim kapasitesi yüksek olduğundan ağır metalleri büyük ölçüde tutarlar.

Topraklardaki besin elementlerinin yanı sıra ağır metallerin toprak kolloidleri tarafından tutulması toprak kolloidlerinin cinsi ve miktarı ile yakından ilişkilidir. Toprak kolloidleri organik ve inorganik formdadır. Bazı istisnalar dışında organik formdaki kolloidler ayrışmanın yüksek olduğu kuru ve yarıkuru bölge topraklarında az miktarlarda bulunurlar. Bundan dolayı inorganik kolloidlerin cins ve miktarı topraklarda besin elementlerinin ve ağır metallerin tutulmasında ve birikiminde önemli bir etken olmaktadır. İnorganik toprak kolloidleri içerisinde kil mineralleri önemli bir role sahip olup, kil minerallerinin tipi ve miktarı diğer elementlerin tutulmasının yanı sıra, ağır metallerin topraktaki tutulumunda da önemli bir bileşen olmaktadır.

Mineral madde, toprakların oluşmasına hizmet eden ana kaya/materyallerde bulunan minerallerin parçalanma ve ayrışmasıyla açığa çıkan ikincil minerallerden ve bu minerallerin dayanıklılığı nedeniyle toprağa olduğu gibi geçen birincil minerallerden oluşur. Mineral maddeler çok değişken büyüklüklerde olabilir. Bazıları kayaç fragmanlarının küçük boyutları kadar büyük ve bazıları da, kolloidal kil zerrelerindeki gibi, elektron mikroskobuna ihtiyaç duyularak gözlenebilir. İnce topraklar kum, silt ve kil bileşenlerini içerir. Kum ve silt bileşenleri ana materyallerden direkt geçen birincil ve ikincil minerallerden kuruludur. Kuvars gibi ayrışmaya son derece dirençli mineraller kum bileşeninde hakim olarak bulunurken, daha kolay ayrışabilen mineraller, ikincil minerallerle birlikte silt bileşeninin büyük bir kısmını oluşturur. Kil bileşeni çok az oranda orijinal kayaç minerallerini oluşturabilir, buna karşın kil minerallerinin çeşitli tiplerine büyük bir oranda sahiptir.

Topraklarda, su ile hava arasında direkt bir ilişki bulunur. Bir toprağın su kapsamı geniş sınırlar arasında değişmektedir. Ayrıca toprak çözeltisindeki iyonlar, toprak kolloidlerince absorbe olmuş iyonlar ile yer değiştirecektir (Sağlam vd.1993).

Yağmur, buharlaşma ve bitkiler toprak çözeltisindeki eser element konsantrasyonunu değiştirebilir. Asitliğin artmasıyla topraklarda eser element mobilitesi artar. Çok asidik toprakların çözeltilerinde metal konsantrasyonu  $9080\mu\text{g L}^{-1}$  iken (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu ve Cd'un toplamı) nötral çözeltilerinde bu katyonların toplam konsantrasyonu  $17\mu\text{g L}^{-1}$  bulunmuştur (Kabata-Pendias ve Pendias, 2001).

Topraklarda eser elementlerin çözünürlüğü kompleks oluşumunda bağlıdır. Fakat eser element türlerinin özellikle de katyonların çoğu az çözünebilir ve sulu fazda küçük miktarlarda bulunur. Normal toprak çözeltisinde bulunan toplam eser katyonların miktarı  $10-100\mu\text{g L}^{-1}$  arasındadır. Fakat kirlenmiş topraklarda bu değerler çok büyüktür.

Belirtilen faktörlerden dolayı oluşan ağır metal kirliliği gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle ağır metaller ile önemli bir toprak kolloidi olan ve sulu aliminosilikatlar diye adlandırılan kil mineralleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu konuda yurt dışında bazı araştırmalar yapılmasına karşın, Türkiye’de ki araştırmalar yok denecek kadar azdır. Literatürden birkaç örnek aşağıda sıralandığı gibidir.

Marschner (1983), yaptığı çalışmada, ağır metallerin toprakta oldukça fazla birikebildiğini, ağır metallerin alımında pH, organik madde ve killerin etkili bir rol oynadığını belirtmiştir.

Scheidegger ve ark. (1996), toprak minerallerinin ağır metalleri adsorbe etmesinin çevre için önemini vurgulamışlar; çalışmalarında phrohyllite, kaolinit, jibs ve montmorillonitin pH 7.5’de Ni adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ilk bir saat içerisinde % 90 Ni adsorpsiyonunun hızlı bir şekilde olduğu ve daha sonra azaldığı, ayrıca kaolinitle 70 saat sonunda % 97, phrohyllite 200 saat sonunda % 98 giderim sağlandığı, jibs ve montmorillonitte ise başlangıçta çok hızlı bir adsorpsiyon göstermesine rağmen daha sonra çok yavaşladığı ve adsorpsiyonun tamamlanmasının günler hatta haftalar sürdüğü vurgulanmıştır.

Auburn (2000), yaptığı çalışmada, düşük pH değerlerinde katyonik metallerin çözünürlüğünün daha yüksek olduğunu, anyonik elementlerde ise yükselen pH’nın zıt bir etkisi olduğunu vurgulamıştır.

Zhou ve ark. (2000), çalışmalarında, kaolinit minerallerinin Cr adsorpsiyonunu montmorillonitten daha yüksek bulmuşlardır. Aynı zamanda Cr adsorpsiyon reaksiyonunun hızlı olduğunu ve ılıman bir sıcaklıkta ilk 2 saatte dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir. Kaolinit minerallerinin Cr adsorbe etmesi pH 2-7 arasında pH’nın yükselmesi halinde yükselirken, daha yüksek pH’larda düştüğünü bulmuşlardır.

Elzinga ve Sparks (2001), illit kil mineralinin pH 4.5-8 ve reaksiyon süresi 3 saat, 24 saat ve bir hafta aralıklarında Ni adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada pH 6.5’in üzerinde Ni adsorpsiyonunun arttığını bulmuşlardır.

Aydın ve ark. (2004), doğal killerin ağır metalleri adsorbe etme kapasiteleri ve adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimini araştırmışlar, su içerisindeki ağır metal seviyesi 1000 mg/L konsantrasyonlarda Cu ve Zn ağır metallerini içeren stok çözeltiler, doğal kil olarak ise KDK’sı (Katyon Değişim Kapasitesi) yüksek olan bentonit ve montmorillonit kullanmışlardır. Sonuç olarak Cu ağır metali için bentonit kilinin

adsorpsiyon kapasitesinin montmorillonit kiline göre daha yüksek olduğu ve Zn elementi için ise her iki kil mineralinin adsorpsiyon kapasitesinin eşit olduğu belirtilmiştir.

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

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

Schindler ve Stumm (1987), kil mineralleri tarafından ağır metallerin adsorpsiyonu üzerine yapmış oldukları araştırmada; adsorpsiyonun seçici ve seçici olmayan olmak üzere iki formda oluştuğunu, seçici adsorpsiyonu spesifik veya değişemeyen adsorpsiyon, seçici olmayan adsorpsiyon ise değişebilir adsorpsiyon olarak adlandırmışlardır.

Ma ve ark. (1997), 11 kirletilmiş toprakta, 5 fiziksel boyutla çalışmışlar, Pb bu topraklara 198'den 1253 mg kg<sup>-1</sup>'a kadar yükselen konsantrasyonlarda uygulamışlardır. Bu topraklara Pb'nin rastgele dağıtılmasına rağmen kil ve silt bileşenlerinde oldukça az konsantrasyonlarda olduğunu gözlemlemişlerdir. Yüzde olarak Pb<sup>+2</sup> ekstraktının inkübasyon süresinin artmasıyla birlikte düştüğünü ve bunun Pb<sup>+2</sup> konsantrasyonunun azalması, pH, toplam Fe<sup>+2</sup> ve Mn<sup>+2</sup> ile bir ilişkisinin olmadığını kanıtlanmıştır.

Wantanable (1997), Pb'nin topraklarda en yaygın olarak gözlenen ağır metal olduğunu saptamıştır.

Özkul'un 2008'de yapmış olduğu çalışmada İzmit ve civarı yerleşim bölgelerinde endüstrileşmenin ve nüfus yoğunluğunun etkisi olan yapay kirlenme toprakta kirlenici dört elementle (Cu, Zn, Ni ve Co) kendini göstermiştir.

Dudka ve Miller (1998), As ve Pb'den oluşan çevresel etkileri değerlendirmek ve bu metallerin topraktaki güvenilir konsantrasyonlarını belirlemek için toprak uçucu külü ve biosolids karışımıyla deney yapmışlar ve As konsantrasyonunun 40 µg g<sup>-1</sup>'a çıkarken Pb konsantrasyonlarının ise 300 µg g<sup>-1</sup> a kadar çıkabildiğini gözlemişlerdir.

Lothenbach ve ark. (1998), tarımsal topraklardaki kirlenici ağır metallerin montmorillonit, Al-montmorillonit ve çakıllı çamur tarafından adsorpsiyonunu

incelemişlerdir. Araştırma sonucunda montmorillonit ve Al-montmorillonitin çinko ve kadmiyumu tuttuklarını tespit edilmiştir.

Luczak (1998), iki değişik kil minerali olan illit ve baydellit minerallerini kullanarak Pb elementinin fiksasyonunu çalışmıştır. Her iki kil mineralinin de farklı yüzey alanlarına sahip olmasına rağmen Pb elementinin fiksasyon değerlerinin hemen hemen aynı olduğunu gözlemlemiş, bu nedenle immobilizasyonu asıl etkileyen faktörün yüzey alanı değil pH olduğunu ve pH'ın düştüğünde immobilizasyonunda düştüğünü saptamıştır.

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

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

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

Singh ve ark. (2001), fosforlu killerin ortamlardaki Pb, Cd, ve Zn ağır metallerinin immobilizasyonu üzerine çalışmışlar ve bu ağır metallerin adsorplanmasında  $Pb > Cd > Zn$  sıralamasının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Desorpsiyon işlemi ise tam tersi bir sıralama  $Zn > Cd > Pb$  olduğu rapor edilmiştir.

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

farklılıklar gösterdiğini ve agregat boyutlarının küçülmesiyle, tutulmada artış gösterdiğini bildirmişlerdir.

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

Çamur ve Yazıcıgil (2005), yaptıkları çalışmada; kalsit, kuvars, smektit ve illit minerallerinden oluşan toprakta Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mn, Ni, Pb ve Zn ağır metallerinin iyon değişimini incelemişler ve kullanılan çözelti konsantrasyonu aralığında Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerini toprak adsorbe ederken, Ca, Mg, Na metallerini bünyesinden çözeltiliye aktardıklarını (desorpsiyon) belirlemişlerdir.

Uluocak (2006), ağır metaller ile sulu alüminosilikatler diye adlandırılan kil mineralleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi ve bunların topraktaki tutunum mekanizmalarının araştırılması amacı ile yaptığı çalışmasında, Cu, Zn, Cd, Ni ve Pb'nin kil mineralleri tarafından adsorpsiyonunda farklı davranışlar sergilediklerini belirtmiştir.

Bu çalışma 15 m derinliğe inilerek alınan örnekler üzerinden yapıldığı için, toprak içerisinde oluşacak her türlü değişim ve etkileşimlerin iyi bilinmesi elementlerin kaynak ve hareketliliklerinin değerlendirmesi açısından önemlidir. Elementlerin topraktaki davranışları ve toprakta gelişen olaylar hakkında açıklamalara aşağıda kısaca değinilmiştir.

### **1.1.1. Elementlerin Yerkabuğundaki Miktarları**

Elementler yerkabuğundaki bolluk derecelerine göre iki önemli gruba ayrılırlar. Bunlardan birincisi yerkabuğunun ağırlıkça % 98.34'ünü oluşturan "major" veya "esas" elementlerdir. Bunlara "kayaç oluşturan" elementler de denilmektedir. Tablo 1'de kayaç oluşturan elementler ve yerkabuğundaki miktarları görülmektedir. Yerkabuğunda bulunan diğer elementlerin toplam oranı ise ancak yerkabuğunun ağırlıkça % 1.66'sı kadardır. Dolayısıyla bunların kayaçlardaki miktarları binde, milyonda (ppm) ve milyarda (ppb) düzeyindedir. Bu bakımdan bu elementlere "eser" veya "iz" elementler denilmektedir.

Jeokimyasal ortam bakımından en önemli element oksijendir. Buna göre Rankama ve Sahama elementleri iki büyük gruba ayırmaktadırlar.

1- Oksijen içeren bileşikleri oluşturan elementler, bunlara "oksifil" elementler denilmektedir. Genel olarak bütün bu bileşiklerin kristal yapıları iyonik bağlarla kurulmuştur. Kayaç minerallerinin hemen hemen hepsi bu gruba toplanmışlardır.



2- Oksijensiz bileşikleri içeren elementler. Bunlara “sülfofil” elementler denilmektedir. Genel olarak bütün bu bileşiklerin kristal yapıları kovalent veya metalik bağlarla kurulmuştur.

Tablo 1. Kayaç oluşturan elementlerin yerkabuğundaki % miktarları

Element	Ağırlıkça	Atomca	Hacimce
O	46.71	60.5	94.24
Si	27.69	20.5	0.51
Al	8.07	6.2	0.44
Fe	5.05	1.9	0.37
Ca	3.65	1.9	1.04
Na	2.75	2.5	1.21
K	2.58	1.4	1.88
Mg	2.08	1.8	0.28
Ti	0.62	0.3	0.03
H	0.14	3.0	-

### 1.1.2. Elementlerin Beraberlikleri

Jeokimyasal araştırmaların amaçlarından birisi de elementlerin tutulma (immobilizasyon) mekanizmalarını ortaya çıkarmaktır. Kimyasal olarak, elementler birbirleriyle reaksiyona girerek ve kararlı bileşikler meydana getirerek tutulmuş olurlar. Ancak elementlerin yalnız kimyasal özelliklerinin bilinmesi, bir elementin bir mineralin kristal yapısında oynadığı rolü ortaya koymaz. Bir mineralin kristal yapısı içindeki atomların ve iyonların bir birlerine göre kapladıkları yerler, bu elementlerin mineral içindeki miktarlarına, mineralin kararlılığına ve dolayısıyla bu elementlerin jeokimyasal davranışlarına önemli derecede etki eder. Bundan dolayı kristal yapının önemi ayırdır.

Örneğin, kurşun ve potasyum elementleri kimyasal davranışları bakımından birbirlerine hiç benzemezler. Kurşun genel olarak sülfofil, potasyum ise oksifil bir elementtir. Dolayısıyla bu iki element arasında litosferde herhangi bir jeokimyasal bağının olmaması gerekir. Ancak litosferde mevcut kurşun miktarının büyük bir kısmı K-feldispat ve mika gibi potasyum mineralleri içinde tutulmuştur. Bu durum, bu mineraller içerisinde bazı potasyum iyonlarının kurşun iyonlarının yerini almasına bağlanmaktadır. Bu olaya “yerini alma”, “isomorphic substitution” veya “diadochi” denilmektedir. Gerçekte de  $K^+$  ve  $Pb^+$  iyonlarının büyüklükleri (1.33 ve 1.32 Å) birbirlerine o kadar yakındır ki bir kristal yapı içinde bir elementin yerine diğerini koymakla kristal yapıda herhangi bir değişiklik oluşmamaktadır.

Kristal kimyasında önemli olan, kristalin yapı malzemeleri olan atom ve iyonların özellikleriyle, bu malzemelerden meydana gelen kristalin yapısının niteliğidir. Yerini alma olaylarında, iyon yarıçapları arasındaki yakınlıktan başka katyonların elektrik yükü (valans), koordinasyon sayısı ve elektronik düzeni de etkin olmaktadır. Bütün bu etkenleri göz önüne alarak bazı katyonlar için Tablo 2’de “iyonik yer değiştirme indeksi” hazırlanmıştır. Tablodaki benzer indeks değerlerine sahip elementler birbirlerinin yerini kolayca alabilmektedir. Böylece Mn, Zn, Co ve Ni elementleri ferromagnezyum mineralleri içindeki Fe ve Mg’nin yerini; U, Th ise zirkondaki Zr’nin yerini kolayca alma eğilimi göstermektedirler.

Tablo 2. Bazı katyonların iyonik yer değiştirme indeksi (Rose et al., 1979; Green, 1959)

Element	İndeks	Element	İndeks	Element	İndeks
Tl <sup>+</sup>	0.03	Cu <sup>2+</sup>	0.14	Be <sup>2+</sup>	0.24
K <sup>+</sup>	0.03	Co <sup>2+</sup>	0.14	Nb <sup>4+</sup>	0.28
Ag <sup>+</sup>	0.04	Ni <sup>2+</sup>	0.14	W <sup>4+</sup>	0.28
Na <sup>+</sup>	0.06	Mg <sup>2+</sup>	0.14	Mo <sup>4+</sup>	0.28
Cu <sup>+</sup>	0.06	Th <sup>4+</sup>	0.16	Ti <sup>4+</sup>	0.28
Ba <sup>2+</sup>	0.07	U <sup>4+</sup>	0.19	Al <sup>3+</sup>	0.35
Pb <sup>2+</sup>	0.08	Zr <sup>4+</sup>	0.20	Ge <sup>4+</sup>	0.46
Ca <sup>2+</sup>	0.09	Sc <sup>3+</sup>	0.20	Si <sup>4+</sup>	0.48
Mn <sup>2+</sup>	0.13	Fe <sup>3+</sup>	0.22	As <sup>5+</sup>	0.60
Zn <sup>2+</sup>	0.14	Cr <sup>3+</sup>	0.22	P <sup>5+</sup>	0.62
Fe <sup>2+</sup>	0.14				

### 1.1.3. Yayılma (Difüzyon)

Yayılma, iyon veya molekül büyüklüğündeki maddelerin içinde bulunduğu ortamda konsantrasyonun büyük olduğu yerden küçük olduğu yere doğru hareketine denir. Yayılma her ortamda (katı, sıvı, gaz) meydana gelebilir. Katı bir ortamda meydana gelebilecek yayılma olayı çok yavaş ve küçük çapta olabildiğinden jeokimyasal halelerin oluşumunda önemli bir rol oynamazlar. Ancak sıvı ve gaz halindeki ortamlar içinde yayılma olayları geniş haleler oluşturmaları bakımından önemlidir. Yayılma olayında ortam hareketsizdir, fakat bu ortam içindeki bir kısım iyon ve moleküller hareket halindedir. Emilme olayında ise iyonlarla birlikte bir kısım sıvıda hareket halindedir. Bu hidrotermal sıvı ile temas halinde bulunan yan kayaç, bir süre sonra hidrotermal sıvıya doymuş bir duruma geleceğinden yan kayaç içine doğru olan emilme olayı durur, ancak bu

durgun sıvı içinde yayılma olayı bir süre daha devam eder. Bu bakımdan yayılma olayı emilme olayının bir devamı olarak kabul edilebilir.

Verilen iki nokta arasındaki yayılma hızı elementin bu noktalar arasındaki konsantrasyon farkları ile doğru orantılıdır. Bir noktadaki konsantrasyon diğer noktaya göre ne kadar fazla ise yayılma o kadar hızlıdır. Konsantrasyonun fazla olması ise elementin hidrotermal suda çözülme derecesi ile orantılıdır. Dolayısıyla hidrotermal eriyik içinde kolay ve bol miktarda çözülmüş olan elementler çözünürlüğü daha az olan diğer elementlere göre daha çabuk ve daha uzaklara taşınırlar. Diğer yandan yayılma hızı iyon çapı ile doğru, atomik ağırlık ile ters orantılıdır (Graham'ın difüzyon kanunu). Sıcaklığın yüksek oluşu yayılmayı hızlandırırken basıncın artışı yayılmayı azaltır. Çünkü basınç arttıkça yayılmanın yerini emilme mekanizması alacaktır.

Yayılma ve emilme olayları ile yan kayaca nüfuz eden elementler uygun bir yerde yan kayaç ile reaksiyona girerek veya çökerek katı duruma geçer ve bunun sonucu bu yerde elementin çözelti içindeki konsantrasyonu azalmış olur. Böylece difüzyon yolu ile reaksiyon bölgesine iyon gücünün devamı sağlanmış olur. Birçok yatakta yan kayaç anomalilerinin, damardan uzaklaştıkça logaritmik olarak düzgün bir şekilde azalması yayılma ve emilme mekanizmaları ile bir taşınmanın sonucu olarak kabul edilmektedir. Akmaya elverişli çatlakların bulunduğu yerlerde bu logaritmik düzen bozulmaktadır. İyon veya çözelti halindeki elementler gibi kolloidal durumdaki elementler de akma yolu ile bir yere taşınabilmektedir. Kolloidler bir iyon veya molekülden daha büyük ancak mikroskopla görülemeyecek kadar küçük parçacıklardır. Genel olarak büyüklükleri  $10^{-7}$  –  $10^{-3}$  cm arasındadır. Kolloidler ve içinde buldukları madde katı, sıvı ve gaz olabilir. Fakat hidrotermal sistemde daha çok sıvı ve gaz halindeki kolloidler (süspansoidler) söz konusudur. Hacimleri çok küçük fakat yüzeyleri çok büyük olduğundan büyük bir adsorpsiyon yeteneğine sahiptirler ve davranışları adsorbe ettikleri iyonlarınkine benzer. Bazı kolloidler yalnız negatif, bazıları yalnız pozitif ve bazıları da hem pozitif, hem de negatif iyonları adsorbe ederler. Aynı cins kolloidler, benzer elektrik yüklerine sahip olacaklarından birbirlerini iterler ve böylece ortam içinde uzun süre askıda kalarak içinde buldukları akışkan ortamla birlikte uzun mesafelere taşınabilirler.

### 1.1.4. Eser Elementlerin Tutulması

#### 1.1.4.1. Yerini Alma (Isomorphic Substitution)

Eser elementlerin birçoğu kayaç minerallerinin kristal yapısı içindeki esas elementlerden birisinin yerini alabilmektedir. Bunun için eser ve esas elementler arasında elektrik yükleri, iyon çapları, koordinasyon sayıları gibi bazı özelliklerin uyuşması gerekmektedir. Bu özellikleri göz önüne alarak, Green (1959), bir “iyonik yer değiştirme indeksi” hesaplamıştır. İyonik yer değiştirme indeksleri birbirine uyan elementler bir kristal içinde birbirlerinin yerini alabilmektedirler. Örneğin; Mn, Zn, Cu, Co, ve Ni’ye ait indeksler Fe ve Mg’a ait indekslere benzediğinden bu elementler ferromagnezyum minerallerinde daha bol miktarda bulunmaktadırlar. Bir kristal yapı içindeki eser elementin miktarı elementler arasındaki benzerlik derecesine, kristalin cinsine ve kristalin oluşum anında eser elementin çözelti içindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin; diğer faktörler sabit kalmak koşulu ile anomali derecesinde Sn içeren bir mika, içinde bulunduğu pegmatitin Sn’ce zengin bir eriyikten kristalleşmiş olduğunu belirtebilir. Ancak yerini alma mekanizmasının bir sınırı vardır. Bu sınıra ulaşıldıktan sonra fazla eser element kristal yapıya giremez ve fazla halde bulunan eser element, kayaç mineralinin içinde veya dışında kendine özgü bir mineral oluşturur. Bir eser elementin bir esas elementin yerini alması kristalleşme esnasında olabileceği gibi, şartlar elverişli olduğu takdirde kristalleşmeden sonra da olabilir. Örneğin hidrotermal çözelti içindeki bir eser veya cevher elementi bir yan kayaç minerali içine girer ve başka bir elementin yerini alabilir. Bazı durumlarda özellikle iyon çapı küçük elementler kristal yapıya girmeden atomlar arasındaki boşluklarda tutunabilirler.

#### 1.1.4.2. Tutulmaya Etki Eden Faktörler

Yan kayacın elverişliliği, sıcaklık ve basıncın azalması, pH ve Eh’nin değişmesi, iyon konsantrasyonlarının değişmesi gibi sayılabilecek elementlerin tutulmasını etkileyen parametreler mevcuttur.

Bir elementin bir çözelti içinde kalabilmesi bu elementin değerlik (elektrik yükü) durumuna göre değişmektedir. Örneğin Fe’in 2 değerlikli (ferrous) bileşikleri suda kolayca çözünebildikleri halde, 3 değerlikli (ferric) bileşikleri hemen hemen hiç

çözünmezler. Elementin değerlik durumunu ise çoğu zaman ortamın oksidasyon potansiyeli (Eh) saptar. Diğer yandan, ortamın bir elemente göre elektron alıcı veya verici durumuna göre oluşu Eh ve ortamın asitlik derecesine (pH) bağlıdır. Böylece pH ve Eh beraberce bir elementin çözünmeye veya çökelmeye mi uğrayacağını saptar.

### 1.1.5. Yüzeysel Bozunma

#### 1.1.5.1. Katıların Çözünmeleri

Kayaçlarla temas halinde bulunan sular, kayaç minerallerini bir miktar çözebilmektedir. Çözelti haline geçen madde miktarı her şeyden önce mineralin cinsine bağlıdır (Ginzburg, 1960). Bileşikleri saf suda çözünebilme derecelerine göre aşağıdaki şekilde beş gruba ayırmıştır.

— Çok fazla çözünebilen bileşikler:  $K^+$  ve  $Na^+$  (olasılıkla  $Cs^+$  ve  $Rb^+$ )'un oluşturdukları klorürler, sülfatlar, nitratlar, karbonatlar, floritler, boratlar ve silikatlar.

— Kolay çözünebilen bileşikler:  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ , nin klorür, sülfat, bikarbonatları;  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ , nin sülfat ve bikarbonatları ve  $Ag^+$  sülfat.

— Az çözünen bileşikler:  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ag^+$ , nin karbonatları;  $Sr^{+2}$  sülfat ve  $SiO_2$ .

— Çok az çözünen bileşikler:  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ , nin karbonatları;  $Zn^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ , nin silikatları;  $Ba^{+2}$  sülfat ve  $AgCl$ .

— Çözünmeyen bileşikler:  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Ti^{+3}$ ,  $Co^{+3}$ , ün hidroksitleri.

#### 1.1.5.2. Feldispatların Bozunması

Yerkabuğunun yaklaşık 2/3'ünü feldispatlar oluşturmaktadır. Bu nedenle feldispatların bozunma ürünlerinin jeokimyasal çevrimde özel bir önemi vardır. Diğer silikat mineralleri gibi feldispatların da bozunma mekanizması oldukça karmaşıktır. Silikat minerallerinde sayıca en çok ve çapça en büyük iyon, negatif yüklü oksijen iyonudur. Bundan dolayı silikat minerallerinin yüzeylerinde daima doymamış bir negatif elektrik yükü bulunur. Doymamış bir elektrik yükü nedeni ile mineral, su moleküllerini pozitif hidrojen iyonlarından kendilerine bağlar. Hatırlanacağı üzere bu durum hidrasyon diye

adlandırılır. Hidrasyon nedeni ile mineralin yüzeyinde konsantre olan hidrojen iyonları, çaplarının küçüklüğü ve ona göre elektrik yükünün büyüklüğü sayesinde mineralin yüzeye yakın bölgelerindeki  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$  gibi katyonların yerini alarak bu iyonları kristal yapısından dışarı atmaktadır. Ortamda bulunan  $OH^-$  iyonları da, kristal yapının bozunması sırasında, kendilerini  $Al^{+3}$  iyonlarına bağlarlar. Kristal yapıya dışarıdan  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının girebildiği (hidroliz olayı) yerlerde birincil mineraller tamamen bozunmuş kabul edilebilir. Ancak bozunma sırasında, mineralin yüzeyi  $SiO_2$  ve  $Al(OH)_3$  gibi bozunma ürünlerinden jelimsi ince bir zarf ile kaplanırsa mineralin iç kısmı ile iyon alış veriş gücü güçleşir ve mineralin bozunması yavaşlar.  $SiO_2$  pH arttıkça,  $Al_2O_3$  ise  $pH > 9$  ile  $pH < 5$  arasında suda kolayca çözünebilir. Bu nedenle  $pH = 4-5$  ve özellikle 9-10 civarında bozulan mineralin yüzeyinde koruyucu bir zarf bulunmaz. Yer kabuğunun üst kısımlarında yeraltı sularının asidik olacağı düşünülerek feldispat minerallerinin kolayca bozunacağı ortamın  $pH = 4-5$  civarında olacağı söylenebilir.

Feldispatların bozunması ile genellikle kil mineralleri oluşur ve bu kil minerallerinin yapısına giremeyen diğer esas elementlerin birçoğu çözelti halinde taşınır. Feldispatların ve diğer alüminyum silikatların bozunması sonucunda oluşacak killerin cinsi bozunma ortamını saptar. Bol yağışlı, drenaj sistemi iyi ve asidik olan ortamlar kaolin oluşumu için uygundur. Yarı kurak, bataklık ve nötr veya bazik ortamlar ise montmorillonit oluşumuna elverişlidir. Montmorillonit oluşabilecek bir ortamda bol miktarda potasyum iyonu bulunuyor ise, burada illit mineralide meydana gelebilir.

### 1.1.6. İkincil Mineraller

Birincil kayaç minerallerinin (feldispatlar, ferromagnezyum mineraller vb.) bozunmaları sonucunda genellikle killeri; sulu Al ve Fe oksitleri; Na, K, Ca karbonatlar; ve  $SiO_2$  ürünleri oluşur. Bunlardan karbonatların büyük bir kısmı ile  $SiO_2$ 'nin önemli bir kısmı çözelti halinde taşınan ürünler arasına girmektedir. Bununla beraber bir miktar  $CaCO_3$  ve  $SiO_2$  ikincil mineraller oluşturarak yerinde kalan ürünler arasına karışmaktadır. Hemen hemen bütün ikincil mineraller çok küçük taneli olup, çapları çoğu zaman 0.02 mm'den daha küçük kolloidleri oluştururlar.

Kil minerallerinin en önemlileri kaolin, montmorillonit ve illit'dir. Bütün kil mineralleri, genellikle sulu Al, Fe ve Mg silikatlar olup, yaprak şeklinde tabakalı bir kristal yapısına sahiptir. Bu bakımdan mikalar gibi bir adet iyi bir yarıлма (cleavage) düzlemine

sahiptirler. Bununla beraber, kristal yapı, kompozisyon ve özellikle fiziksel özelliklerinde bazı farklılıklar bulunur.

Kaolin yerinde kalan bozunma ürünlerinin en önemlilerindedir. Kimyasal formülden ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) görülebileceği gibi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{SiO}_2$  oranı 1: 2 dir. Yapı itibari ile, silisyum- oksijen tetrahidrit'lerin oluşan ana tabakaların, alüminyum ve hidroksil iyonlarından oluşan ara tabakalarla birbirine bağlanması ile meydana gelmektedir. Daha çok yağışlı, iç drenajı iyi, oldukça asidik ortamlarda, alüminyum silikat minerallerinin (özellikle alkali feldispatların) bozunmalarının bir ürünüdür. İyi drenajlı, asidik bir ortamda oluştuğu için iyice yıkanmakta ve böylece birincil mineraller içindeki Na, K, Ca, vb. gibi katyonlardan iyice arınmaktadır.

Montmorillonitin kimyasal formülü teorik olarak  $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 + n\text{H}_2\text{O}$  şeklinde verilebilir. Fakat çoğu zaman Mg, Fe ve Zn iyonları bir kısım Al iyonlarının yerini almakta ve mineral negatif elektrik yüklü bir durum sunmaktadır. Bu nedenle ortamdaki  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$  gibi pozitif iyonlardan bol miktarda absorbe etme yeteneğine sahiptir. Bu özellik jeokimyasal prospeksiyon yönünden çok önemlidir. Diğer yandan alüminyum, bir kısım silisyum iyonlarının yerini alabilmektedir. Bu nedenle montmorillonit grubu için belirli bir kimyasal formül yazmak imkânsızdır. Genel olarak montmorillonit içerisindeki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$  oranı 1:4 civarındadır. Dolayısıyla montmorillonit, kaolinden daha fazla silis içermektedir. Montmorillonitin kristal yapısı üst üste konmuş sandiviçlere benzetilebilir. Ana tabakalar SiO tetrahedritlerinden ve ara tabaka alüminyum ve hidroksil iyonlarından oluşmaktadır. Montmorillonitin en önemli özelliği tam sandiviçleri birbirine bağlayan herhangi bir iyonun bulunmayışıdır. Sandiviçler birbirleriyle çok zayıf olan Van der Waals kuvveti ile bağlanmaktadır. Bundan dolayı, su ile temasta bu ana tabakalar arasına giren su molekülleri, montmorilloniti şişirmekte ve daha sonra parçalanarak dağılmasına neden olmaktadır. Montmorillonit, daha çok yarı kurak ve özellikle iç drenajın durgun olduğu bataklık bölgelerde birincil alüminyum silikatların bozunma ürünü olarak oluşmaktadır. Böyle yerlerde bol miktarda Fe, Mg, Ca, Na, K gibi alkalilerin bulunması nedeni ile ortam nötr veya bazik bir karakter kazanmaktadır. Alkali feldispatlar daha çok kaoline dönüşmeye; ancak ferromagnezyum mineralleri, klasik plajiyoklazlar ve volkanik tüfler ise daha çok montmorillonite dönüşmeye elverişlidir. Ancak oluşacak mineralin cinsini saptayan en önemli faktör yukarıda da belirtildiği gibi ortamın karakteridir.

İllit, uygun ortamlarda K içeren alüminyum silikat minerallerinin bozunmaları ile oluşurlar. Oluşum ortamı montmorillonitin ki gibi yarı kurak ve iç drenajın durgun olduğu bataklık bölgeleri olup, ortamda bol miktarda potasyum iyonunun bulunması şarttır. Kimyasal formülü  $K_y(Fe_4.Mg_4.Ca_4)(Si_{8-y}.Al_y)O_{20}(OH)_4$  olarak ifade edilebilmektedir. Kristal yapısı ile illit, montmorillonit ile muskovit arasında bir yapıya sahiptir. Kristalin ana tabakasını oluşturan Si-O tetrahedralarındaki  $Si^{+2}$  iyonunun % 10-15 kadarı  $Al^{+3}$  iyonları tarafından işgal edilir. Buna bağlı olarak oluşan elektrik dengesizliği kristal yapıya giren  $K^+$  iyonları ile giderilir. Aynı zamanda ana tabakaları birbirlerine bağlayan bu  $K^+$  iyonları yapıya sağlamlık kazandırır. Bunların sonucu olarak illit, montmorillonitin aksine su ile temasta şişmez ve önemli ölçüde katyon absorbe etmez. İyi bir iç drenajı bulunan yerlerde illitler önce montmorillonite, sonra kaoline dönüşebilmektedirler.

Yerinde kalan bozunma ürünleri arasında killerden sonra önemli bir yer tutan ikincil mineraller sulu alüminyum ve demir oksitlerdir. Ferromagnezyum ve diğer demir içeren minerallerin bozunması sırasında açığa çıkan demir iyonlarının bir kısmı kil minerallerinde alüminyum iyonunun yerini alır; fakat demir iyonunun büyük bir kısmı oksitlenerek su içeren demir oksitleri meydana getirir. Alüminyum içeren minerallerin bozunması ile killere birlikte su içeren alüminyum oksitler de oluşmaktadır. Al ve Fe oksit minerallerinin oluşumu için en iyi ortam yağışlı, tropikal iklimler olup iyi bir iç drenajın bulunması şarttır. Fe, Al ve Mn-oksitlerinin oluşumu ve bir ortamdaki bolluğu diğer elementlerin ikincil jeokimyasal dağılımları bakımından da önemlidir. Çünkü birçok element bu oksit mineralleri ile beraberce çökelmeye uğrayabilecekleri gibi bu oksit mineralleri tarafından da bol miktarda absorbe edilebilmektedirler.

Killer, Fe, Mn, Al-oksit veya hidroksitler ve organik maddelerin oluşturduğu kolloidler metallerin taşınması yönünde en önemli doğal kolloidlerdir.

Killerin ve oksit/hidroksitlerin adsorbsiyon yetenekleri dış yüzeylerinde ya da tabakalar arasında elektrik bakımından dengelenmemiş atomların bulunmasından ileri gelir.

Kolloidler elektrik yüklü olduklarından birçok iyonu adsorbe eder yani yüzeylerinde toplarlar. O zaman bu iyonların hareketi kolloidin hareketine bağlı kalır; kolloidlerle birlikte taşınırlar veya çökelirler. Adsorbe durumdaki iyonlar ile çözelti içindeki iyonlar sürekli bir denge halindedirler. İyonların çözelti içindeki miktarı artarsa, kolloidler üzerine daha fazla iyon adsorbe olur; diğer yandan elementin çözelti içindeki miktarı azalır, adsorbe iyonların bir kısmı serbest bırakılır.



Birçok inorganik kolloidler ile hümik kolloidler daima katyonları adsorbe ederler, ancak bazı metal hidroksit ve dioksit kolloidleri anyonları adsorbe ederler. Bir iyon ile bir kolloid arasındaki bağın sağlamlığı, iyonun çözelti içindeki konsantrasyonuna, diğer iyonların varlığına, çözeltinin pH ve sıcaklığına ve ayrıca iyonun cinsine bağlıdır. Mevcud kolloid ile kuvvetli bir bağ kurabilen iyonlar aynı kolloid ile daha zayıf bir bağ kurmuş olan diğer iyonların yerini alırlar. Toprak kolloidleri tarafından bazı cevher elementlerin adsorbsiyon tercih sırası hidrojen ve kalsiyuma göre şöyle sıralanabilir:  $H^+ > Cu^{+2} > Pb^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Zn^{+2} > Ca^{+2}$ . Kolloidler ile çözelti arasındaki iyon alış verişi bir denge sağlanıncaya kadar devam eder. Anlaşılacağı üzere elementlerin mobilitelerinin birbirlerinden farklı oluşlarına neden olan faktörlerden birisi de Kolloidler ile sorpsiyon ve baz alış verişi olaylarıdır.

### 1.1.7. Toprak ve Fiziksel Özellikleri

Genel olarak, toprağın % 45'ini mineraller, % 30'unu su, % 20'sini hava, % 1-5'ini de organik maddeler oluşturur. Bir toprak profili yukarıdan aşağıya doğru A, B ve C diye adlandırılan 3 ana zona ayrılır. İlk bakışta bu zonlar renk ve doku farklarından dolayı birbirlerinden kolayca ayrılırlar. A-horizonu bol miktarda organik madde içerdiğinden gri ve koyu gri renkte olup, biraz gevşek bir dokuya sahiptir. B- horizonu ise bol miktarda kil ve Fe oksit içerdiğinden kahverenginde olup sıkı bir dokuya sahiptir. A ve B zonlarına beraberce “esas toprak” denilmektedir. C-horizonu ise regolit ile toprak arasında bir geçiş oluşturur. Ancak toprak profilleri, daha çok iklime bağlı olarak, bölgeden bölgeye büyük değişiklikler gösterir. Zonlanma daha çok organik ve inorganik bozunma ürünlerinin, yukarıdan aşağıya veya aşağıdan yukarıya doğru taşınmaları ve belirli zonlarda birikmelerinin bir sonucudur. Maddelerin yukarıdan aşağıya doğru olan hareketleri yer çekimi kuvveti ile, ancak aşağıdan yukarıya olan hareketleri ise daha çok buharlaşma, kılcal boşluklar ve suyun kaldırma gücü ile sağlanmaktadır.

Kolloidal kil, Fe oksit, Al oksit, silis ile kolayca çözünebilen Ca, Mg gibi bazlar ve birçok eser element A-zonundan yağmur suları tarafından B-zonuna doğru taşınır. Bunun için A- zonuna “taşınma zonu” denilmektedir.

Yağışlı bölgelerdeki asidik topraklarda bozunma sonucunda serbest hale gelen iyonların büyük bir kısmı toprağın aşağı tabakalarına doğru taşınırlar. Fakat az yağışlı bazik topraklardaki bozunma ürünlerinden yalnız çok değerlikli ( $V^{+5}$ ,  $Cr^{+6}$ ,  $Mo^{+6}$ ,  $U^{+6}$  gibi)

iyonlar kolaylıkla su tablasına doğru taşınabildikleri halde diğer ( $Ti^{+4}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  gibi) elementlerin önemli bir kısmı toprakta tutulurlar. Bütün bu elementlerin de bir kısmı bitki kökleri aracılığı ile bünyeye alınabilmekte ve bitki organlarının toprağa düşmesi ile toprağın üst kısmında zenginleşmektedir.

#### **1.1.7.1. Coğrafik Faktörler**

Yağışlı ve sıcak veya ılık bölgelerde kimyasal bozunma ve toprak oluşumu oldukça hızlıdır. Dolayısıyla elementlerin önemli bir kısmı kimyasal olarak yer altı ve yüzey suları ile taşınabilmektedir.

#### **1.1.7.2. Jeolojik Faktörler**

Çözelti halinde yüzey ve yer altı sularında taşınabilen birçok eser element, ortamın fizikokimyasal koşulları değişince ya çökerek ya da yan kayaçla kimyasal reaksiyona girerek tutulabilmektedir. Bir elementin kimyasal taşınması, bu elementin çözelti haline geçmesi ile başlar ve çökerek katı hale geçmesiyle son bulur. Ancak aynı elementin mekanik taşınması çözelti haline geçmeden önce başlayabilir ve çökeldikten sonra da devam edebilir. Taşınma sırasında çözünme ve çökme olayları birkaç defa tekrarlanabilir. Bu yüzden, bir elementin kimyasal biçimde taşınabilmesi her şeyden önce bu elementin suda çözünme derecesine ve ortamın özelliklerine bağlıdır.

#### **1.1.7.3. Elemente Bağlı Faktörler**

Elemente bağlı faktörler arasında elementin yükü (valans, değerlilik), iyon yarıçapı polarizasyon yeteneği gibi elemente özgü özellikleri vardır. Bunlardan valans (z) ve iyon yarıçapı (r) elementin iyon potansiyelini (p) belirtir. ( $p=z/r$ ). İyon potansiyeli de elementlerin suda çözünme derecelerine etki eden çok önemli faktördür. İyon potansiyeli küçük olan elementlerin birçoğu suda kolaylıkla çözünebilmekte ( $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ) ve uzun süre suda çözülmüş halde kalabilmektedir.

#### 1.1.7.4. Ortama Bağlı Faktörler

Elementlerin suda çözünebilme derecelerine etki eden ortama bağlı faktörler pek çoktur. Bunların başlıcaları pH-Eh, benzer veya yabancı iyonların varlığı, çözünmüş gazların varlığı, P-T koşulları, iyonlar arası kimyasal reaksiyonlar, beraber çökeltme ve taşınma hızıdır. Şimdi bu faktörleri kısaca açıklayalım.

Elementlerin suda çözelti halinde kalabilmesi ortamın asitlik (pH) derecesine bağlıdır. Örneğin,  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu pH=5,3,  $\text{Zn}^{+2}$  iyonu pH=7.0'den daha asit ortamlarda bulunabildikleri halde, suyun pH derecesi bu değerlerin üstüne çıkınca çöklerler. İyon potansiyeli orta büyüklükte olan  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  gibi bazı elementler ise atmosferik bir reaksiyon gösterirler. Bu elementler çok asidik veya çok bazik sularda çözelti halinde bulunabildikleri halde, orta pH derecelerinde çöklerler.

Elementlerin çökelmelerine neden olan ve henüz içeriği iyice aydınlanmamış olan bir yöntem de beraber çökeltmedir. Bazı ikincil oksit mineralleri, özellikle demir oksit ve manganez oksit, oluşurken çözelti içindeki bazı elementlerin de kendileriyle birlikte çökelmelerine yani bu oksit mineralleri içinde tutulmalarına neden olurlar. Demir ve manganez oksit minerallerinin aynı zamanda adsorpsiyon kapasiteside çok yüksektir. Normal miktarda metal iyonu içeren sulardan bu iyonları alarak yüzeylerinde tutarlar. Bunun için fazla miktarda manganez ve demir oksit içeren toprak ve dere kumu anomali derecesinde eser element içerirler. Jeokimyasal prospeksiyon esnasında bu gibi örnekler yanıltıcı anomalileri meydana getirebileceğinden çok dikkatli olmak gerekir.

#### 1.1.7.5. Zaman Faktörü

Bütün doğal olaylar gibi jeokimyasal dağılımda bir zaman içinde meydana gelir. Çoğu zaman “minerallerin bozunmaları ve bozunma ürünlerinin bir yerden başka bir yere taşınmaları her yerde ve her zaman aynı şiddette ve çabuklukta olmamaktadır” diyoruz. Bu cümledeki “şiddet” ve “çabukluk” kelimeleri jeokimyasal olaylarla ilgili zaman faktörünü belirtir. Zaman faktörünün ikincil dağılıma olan etkisi; bozunma, taşınma ve çökeltme olayları ile ilgili olarak incelenebilir. Genel olarak maddelerin bozularak taşınabilir bir duruma gelmesi için geçen zaman, bozunma ürünlerinin çözünme havzasından uzaklaştırılması veya taşınan malzemelerin çökeltme havzasında tutulması için gerekli zamandan daha fazladır.

### **1.1.8. Elementlerin Toprakta Bulunuş Durumları**

#### **1.1.8.1. Absorbe Halindeki Elementler**

Bozunma sonucunda çözültü haline geçen metal iyonlarının bir kısmı topraktaki killere tarafından absorbe olurlar. Elementlerin bu ikincil minerallere bağlanışları oldukça sağlam olup, iç drenajı iyi topraklarda bile yağmur suları tarafından yıkanarak derinlere doğru sürüklenmezler. Bu şekilde bağlanmış elementler Cu, Zn, Mo, Co gibi kimyasal mobiliteleri fazla olan elementler olup, toprağın daha çok kil-mil gibi ince taneleri içerisinde zenginleşirler.

#### **1.1.8.2. Adsorbe Halindeki Elementler**

Kimyasal mobiliteleri fazla olan elementlerin bir kısmı da killere ve özellikle organik maddeler üzerine zayıf bağlar ile yapışmış bir durumda bulunabilir. Ancak bu tip elementler için drenajı iyi olan topraklarda yağmur sularıyla kolayca yıkanabilirler. Bunun için adsorbe halindeki elementlerin oluşturdukları anomaliler yer altı suyu sızıntı bölgeleri, bataklıklar gibi uzun zaman sular ile temas halinde olan topraklarda oluşurlar.

### **1.1.9. Çevresel Faktörler**

Toprağın doğası gereği fiziksel ve kimyasal süreçlerle gelişen oluşumlar dışında kirlilik anomalisi oluşturan çevresel faktörler, çeşitli nedenlerden dolayı bölgeden bölgeye değişiklik gösterir. Bursa ili, Nilüfer İlçesi sınırlarında kalan çalışma bölgesinde, hızla artan bölge ve ülke nüfusunun ihtiyaçlarının karşılanması için teknolojinin gelişmesine bağlı olarak endüstrileşmede artış göstermiştir. Sanayideki bu artış beraberinde var olan doğal kaynakların hızla tükenmesine neden olur. Doğal kaynaklar hızla tükenirken, üretim ve tüketimden kaynaklı atıkların önlemler alınmadan doğaya atılması çevre kirliliğinin oluşmasına ortam sağlar. Artan nüfusla birlikte devreye giren altyapılar, yetersiz kalmaktadır. Bu plansız endüstrileşme ve sağlıksız kentleşme, gerekli çevresel önlemler alınmadan ve arıtma tesisleri kurulmadan, geri dönüşüm alanları hazırlanmadan yoğun üretime geçen sanayi tesisleri veya sanayi bölgeleri çevre kirliliğini tehlikeli boyutlara

çıkarmıştır. Yapılan araştırmalar bölgedeki mevcut çevre kirliliğinin % 50 'sinin, son 25 yılda meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Bölgede irili ufaklı pek çok sanayi kuruluşu yer almaktadır. Bunlar; tekstil sanayi, metal sanayi, matbaacılık, yedek parça ve kalıp sanayi, temizlik ve hijyen ürünleri sanayi, ambalaj sanayi, makine sanayi, enerji ve elektrik üretim tesisleri, oto plastik ve metal yan sanayi, radyatör ve ısı sanayi, çelik makine sanayi, boya cihaz ve tesisleri imalatı, otomotiv aydınlatma ve plastik fabrikaları, yalıtım ürünleri sanayi, metal kaplama sanayi, mutfak sanayi, oto yedek parça imalatı sanayi, korozyon koruma sanayi, konsantre boya ve kimyasal madde sanayi, motorlu araçlar imalatı, oto donanım sanayi, yağ sanayi, yemek sanayi, geri dönüşüm sanayi, otomobil fabrikaları, yedek parça ve makine sanayi, ölçü aletleri sanayi, taşıt koltuk sanayi, sentetik ve iplik sanayi, endüstriyel kimya sanayi, mobilya kaplama sanayi, hafif metaller döküm sanayi, hidrolik makine ve kalıp sanayi, metal geri dönüşüm sanayi, boya tekstil sanayi, oto yan sanayi, makine metal sanayi, teknik profil lastik sanayi, otomotiv yüzey kaplama işlemleri, cam sanayi, deri sanayi, emaye sanayi, vinç liman işletmeciliği oto yan sanayi ve döküm kromaj sanayidir.

Nilüfer Çay'ı bölgede önemli kirlilik taşıyıcılardandır. Nilüfer Çay'ının kolları ile bölgede sulama faaliyetleri halen devam etmekte ve tehlikeyi gün geçtikçe artırmaktadır. Bursa ili sınırları içerisinde doğan (Uludağ'ın güney yamaçları, Keles ilçe merkezinin ~10 km kuzey-doğusu) ve il sınırları içerisinde sonlanan (Karacabey Boğazı) Nilüfer Çay'ına, Uludağ'ın yamaçlarından ve vadinin güneybatısındaki yamaçlardan birçok yan dere katılır. Nilüfer Çay'ının uzunluğu ~168 km, ortalama su hacmi 458.848.800 m<sup>3</sup>/yıl, su toplama havzası 680 km<sup>2</sup>, yıllık ortalama debisi 16,77 m<sup>3</sup>/sn'dir. Nilüfer Çayı'nın su kalitesini izleme çalışmaları, BUSKİ Genel Müdürlüğü ve DSİ I. bölge müdürlüğü tarafından sürdürülmektedir.

Nilüfer Çayı'nın kirlilik sebepleri arasında;

— Münferit sanayi tesislerinden kaynaklanan endüstriyel nitelikli atık suların doğrudan deşarjları.

— Uludağ oteller bölgesinde faaliyet gösteren otel işletmeleri ve kamuya ait sosyal tesislerden kaynaklanan atık sular.

— İlin tarım toprağı olmasından dolayı tarımsal kaynaklı kirliliğın Çay'a ulaşması

— Atık su arıtma tesisi henüz olmayan yerleşim yerlerinden Çay'a ulaşan evsel kaynaklı atık su deşarjları.

— Bursa ilinin hava kirliliği açısından 1.sınıf kirli iller sınıfında yer almasından dolayı rüzgâr, yağmur gibi iklim elemanlarının etkisiyle kirleticilerin Çay'a ulaşması gibi nedenler sayılabilir.

Çalışmanın amacı, teknolojik olarak geliştirilmiş analiz sistemleri ile en uygun analiz yöntemlerini geliştirerek bölgenin yapısal ve çevresel karakteristikleri bilgisi doğrultusunda, ağır ve iz element miktarlarının belirtilmesi, toprak profili boyunca hareketinin tanımlanması ve hareketliliğin bir ölçüsü olarak difüzyon ve konveksiyon katsayılarının hesaplanmasıdır.

## 1.2. Elektromanyetik Spektrumlar

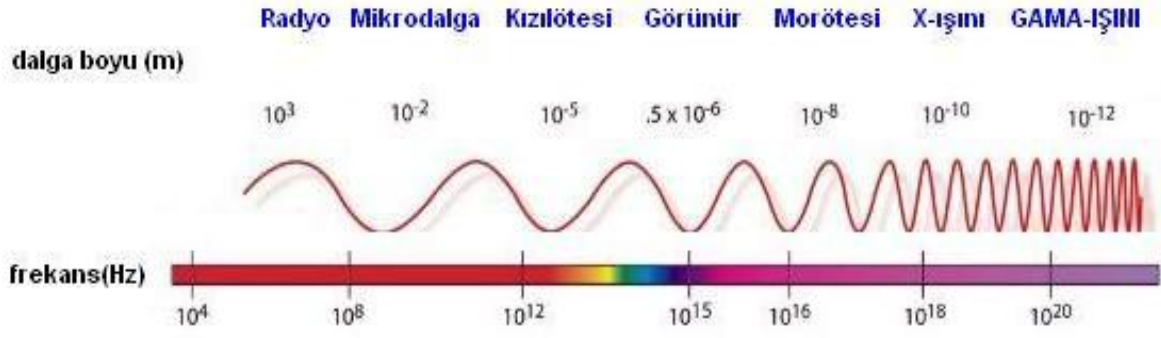
Işık renklerinin dalga boylarına göre dizilişi anlamında kullanılan spektrum, en genel manada, parçacık ve fotonların enerjilerine, frekanslarına, dalga boylarına veya saçılma açılarına göre şiddet dağılımlarının oluşturduğu desenler olarak tanımlanır.

### 1.2.1. Elektromanyetik Dalgaların Spektrumu

Bütün elektromanyetik dalgalar boşlukta ışık hızı ( $c$ ) ile yayıldıklarından frekansları ( $\nu$ ) ve dalga boyları ( $\lambda$ ) birbirlerine

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

ifadesi ile bağlıdır. Bütün radyasyon şekilleri ivmeli yükler tarafından oluşturulduğundan bir dalga boyu çeşidi ile bitişiğindeki arasında keskin bir ayırım bulunmamaktadır. Elektromanyetik spektrumu gösteren elektromanyetik dalgaların çeşitli tipleri dalga boyları ve frekanslarına göre Şekil 1'de verilmiştir. Dalga tiplerine verilen isimler, basitçe, dalganın içinde bulunduğu spektrum bölgesini tanımlamaya uygun olarak verilmişlerdir.



Şekil 1. Elektromanyetik radyasyonlar ve çeşitleri

X-ışınları ilk kez 1895 yılında Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi x-ışınları ultraviyole ve görünür ışıktan daha küçük olan, 0.01 ile 10 nm aralığında dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardır. Bu dalga boyu aralığı ( $E \cdot \lambda = h \cdot c$ ) 0.125 ile 125 keV enerji aralığına karşılık gelmektedir. X-ışınları flüoresansını içeren bazı teorilerde bu enerji aralığından dolayı bu ışınlar fotonlar gibi düşünülür (Brouwer, 2003). Bir X-ışınının enerjisinin büyüklüğü bir atomun iç kabuğundaki bir elektronunun bağlanma enerjisiyle orantılıdır. Bu özel durumdan dolayı x-ışınları cazip hale gelmiştir ve analitik olarak numune materyalinde mevcut olan elementleri belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. X-ışınlarının en genel kaynağı, bir metal hedefi bombardımanı esnasında yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. X-ışınlarının kırınım indisi çoğu materyaller için birden küçüktür, böylece polarizasyon açıları çoğu materyaller için yaklaşık  $90^\circ$  dir.

### 1.3. Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi

Elektromanyetik radyasyon, bir madde üzerine düşürülecek olursa, madde içerisine giren radyasyon, atomların serbest elektronları, bağlı elektronları, çekirdeği ile birlikte çekirdeğin ve elektronların Coulomb alanıyla etkileşimler yapar.

Bir elektromanyetik radyasyon demeti x kalınlığındaki bir maddeden geçirilecek olursa demetin şiddetinde bir azalma olduğu gözlenir. Madde ile gelen demet arasındaki etkileşimler hedef materyalin atom numarası ve kalınlığına bağlıdır. Soğurucu materyal belli bir kalınlıktan ince olduğunda, bütün parçacıklar soğurucu materyali geçer. Eğer soğurucu materyal belli bir kalınlıktan fazla ise parçacıklar bütün enerjilerini kaybeder ve soğurucu materyalden çıkamaz.

dx kalınlığındaki bir madde üzerine gelen I şiddetindeki demetin şiddetindeki azalma,

$$dI = -\mu \cdot I \cdot dx \quad (2)$$

ile verilmektedir. Burada  $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), lineer soğurma katsayısı olup birim uzunluk başına düşen soğurulma ihtimalinin bir ölçüsü olarak ifade edilmektedir.

Aynı zamanda  $\mu$ , x veya  $\gamma$ -ışınlarının etkileştiği madde ve ışının enerjisine bağlıdır. (2) bağıntısındaki eksi işareti kalınlık arttıkça şiddetin artacağını ifade etmektedir. Madde üzerine  $I_0$  şiddetinde bir ışın demeti düşürüldüğünde, maddeyi geçen ışın şiddeti

$$I(x) = I_0 e^{\left[ -\int_0^x \mu(x) \cdot dx \right]} \quad (3)$$

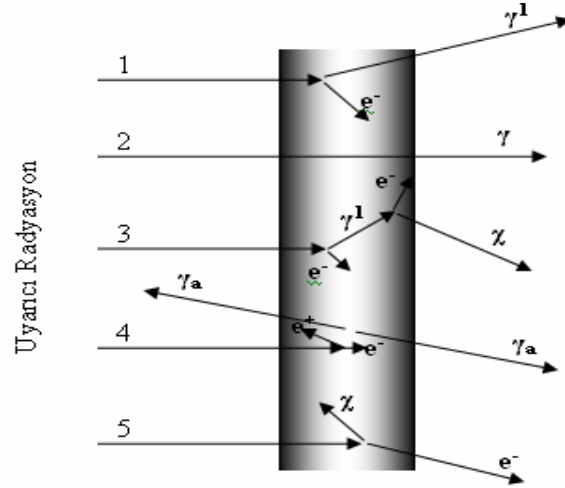
olarak verilir. Eğer madde homojen ise (3) bağıntısı,

$$I(x) = I_0 e^{-\mu \cdot x} \quad (4)$$

şeklini alır. Bu ifadeye Lambert-Beer kanunu denir. Bu kanun bize birim kalınlıktaki maddeyi geçen elektromanyetik radyasyon demetinin şiddetindeki azalmanın soğurucu materyalin kalınlığıyla üstel olarak azalacağını gösterir.

Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda Şekil 2'de gösterilen olaylar meydana gelir. Bunlar, Compton saçılması (1), Koharent saçılma (2), Compton saçılmasından sonra saçılan fotonun fotoelektrik etkisiyle X-ışınları oluşumu (3), Çift oluşumu (4) ve Fotoelektrik olaydır (5).

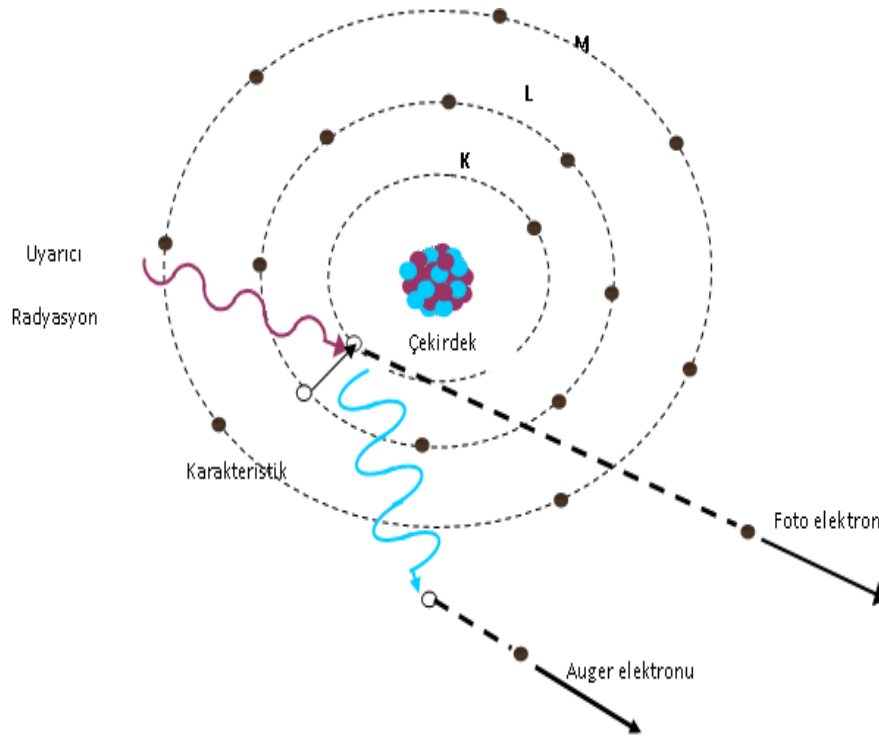




Şekil 2. Elektromanyetik radyasyonun maddeyle etkileşimi

### 1.3.1. Fotoelektrik Olay

Enerjisi, atoma bağlı bir elektronun bağlanma enerjisinden büyük olan bir foton, bağlı bir elektronla etkileşirse, elektron fotonun toplam enerjisini soğurarak serbest hale geçebilir. Bu olaya fotoelektrik olay, sökülen elektrona da foto elektron denir.



Şekil 3. Fotoelektrik olayı

Şekil 3'te, K tabakasındaki elektronlardan birinin sökülmesiyle sonuçlanan bir fotoelektrik olay gösterilmiştir. Bu tabakadan sökülen elektronun kinetik enerjisi  $E_{fe}$ ,

$$E_{fe} = E - E_b \quad (5)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $E$  gelen fotonun enerjisi,  $E_b$  elektronun K tabakasına bağlanma enerjisidir. Fotonun enerjisi bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğurulma ihtimaliyeti o kadar büyüktür. Foton enerjisi bağlanma enerjisinden uzaklaştıkça fotoelektrik olayının meydana gelme olasılığı azalır.

K tabakası için fotoelektrik tesir kesiti,

$$\frac{\sigma_K}{\sigma_T} = \frac{64 * 137^3}{Z^2} \left[ \frac{K_{ab}}{E} \right]^{7/2} \quad (6)$$

ile verilmiştir. Burada  $K_{ab}$ , K tabakası soğurma kıyısı,  $\sigma_T$  Thomson tesir kesiti ve  $Z$  ise atom numarasıdır.

Fotoelektrik olay sonucu elektronun söküldüğü tabakada bir boşluk oluşur. Atom kararsız hale gelir. Oluşan bu boşluk atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulur. Bu durum sonucunda, iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar bir enerjiye sahip bir foton yayınlanır ve bu karakteristik x-ışını olarak adlandırılır. Bu karakteristik x-ışını fotonunun atomu terk etmeyip bazen atomun dış tabakalarındaki elektronları tarafından soğurulmasına Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir.

Herhangi bir tabakadaki boşluğun karakteristik x-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaliyetine o tabakaya ait floresans verim, Auger elektronu yayımlayarak doldurulması ihtimaliyetine o tabakaya ait Auger verimi denir. Atom numarası küçük olan elementler için Auger elektronu yayınlanma ihtimaliyeti, atom numarası büyük olan elementlere göre yüksektir. Bu olayın sebebi atom numarası küçük olan elementlerde iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisinin, dış kabukların soğurma kıyılarına, atom numarası büyük olanlara göre daha yakın olmasıdır (Demir, 1991). Sonuç olarak floresans verim atom numarası arttıkça artar, Auger verimi azalır.

### 1.3.2. Saçılma

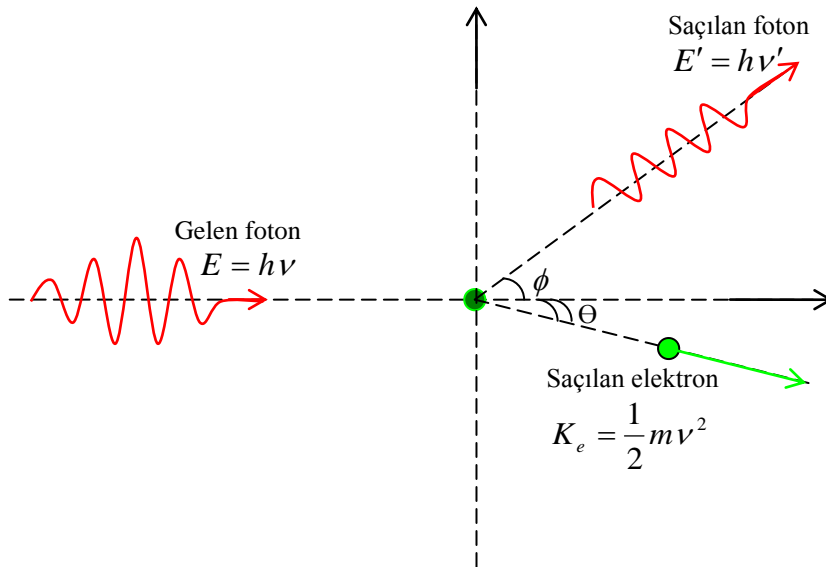
#### 1.3.2.1. İnkoharent Saçılma

İnkoharent saçılmada gelen ve saçılan fotonların enerjileri arasında bir fark vardır. Yani gelen ve saçılan fotonların dalga boyları birbirinden farklıdır. İnkoharent saçılma olarak bilinen üç tip saçılma vardır. Bunlar Compton saçılması, nükleer saçılma ve Raman saçılmasıdır. Bunlar arasında en baskın olan Compton saçılmasıdır.

##### 1.3.2.1.1. Compton Saçılması

Compton olayı, ışığın tanecikli karakterini vurgulayan olaylardan birisidir. Işığın kuantum teorisi, durgun kütesinin yokluğu haricinde fotonların parçacıklar gibi davrandığını kabul eder. Bu durum, fotonlarla elektronlar arasında iki parçacığın çarpışması gibi bir çarpışma olayının olmasını gerektirir (Şekil 4).

Compton olayı, bir fotonun atomun çekirdeğine çok zayıf bağlı olan bir elektronla çarpışması olayıdır. Fotoelektrik olay genellikle K ve L tabakalarındaki elektronlarla ilgiliyken, Compton olayı daha çok dış tabaka elektronları ile ilgilidir. Bir başka deyişle Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda baskın olarak meydana gelir.



Şekil 4. Compton olayı

Compton olayının teorisi, özel rölative teorisinin sonuçları ile enerji ve momentumun korunumu kanunları kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan bu teorisin sonucunda fotonun dalga boyundaki değişim için

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\phi) \quad (7)$$

ifadesi elde edilmiştir. Burada  $m_0$  elektronun durgun kütlesi,  $\phi$  fotonun saçılma açısı,  $c$  ışık hızı ve  $h$  ise Planck sabitidir. Ayrıca bu denklemdeki  $\frac{h}{m_0c}$  ifadesi Compton dalga boyu olarak adlandırılır ve değeri  $0,024 \text{ \AA}$ 'dur. Denklem (7)'den de görüleceği üzere Compton saçılmasında dalga boyundaki değişim sadece fotonun saçılma açısı  $\phi$ 'ye bağlıdır. Enerjiler arasındaki ilişki

$$E' = \frac{E}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)} \quad (8)$$

ifadesiyle verilir. Geri tepen elektronun kinetik enerjisi ise,

$$K = \frac{\alpha E(1 - \cos\phi)}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)} \quad (9)$$

ile verilir. Burada  $E$  gelen fotonun enerjisi olup  $\alpha = E/m_0c^2$  ince yapı sabitidir. Gelen foton, saçılan foton ve geri tepen elektron daima bir düzlemde olduğundan  $\theta$  ve  $\phi$  arasında

$$\cot\phi = (1 + \alpha)\tan\frac{\theta}{2} \quad (10)$$

bağıntısı vardır. Burada  $\theta$ , geri tepen elektronla gelen fotonun yönü arasındaki açıdır.

Fotoelektrik olay genellikle K ve L tabakalarına ait elektronlarda baskın olmasına rağmen, Compton olayı dış tabaka elektronlarında daha baskındır. Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin, gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda baskın olarak meydana gelir.

### 1.3.2.1.2. Nükleer Saçılma

İnkoharent saçılma olarak ta gözlenen nükleer saçılma, fotonun atomun çekirdeği ile etkileşmesi sonucu oluşur. Bu saçılmanın inkoharent katkısı oldukça küçüktür.

### 1.3.2.1.3. Raman Saçılması

Raman saçılması ikinci mertebeden bir olay olarak da düşünülmektedir. Birinci adımda  $h\nu$  enerjili bir foton soğurulur ve atom bir  $a$  durumundan  $n$  durumuna uyarılır. İkinci adımda, atom  $h\nu'$  enerjili bir foton yayımlar ve uyarılmış  $n$  durumundan son  $b$  durumuna döner. Atomun son durumu başlangıçtaki durumundan farklı ise saçılma koharent değildir ve bu olay Raman saçılması olarak bilinir.

### 1.3.2.2. Koharent Saçılma

Koharent saçılma, gelen fotonun atomun bağlı elektronları tarafından saçılmasıdır. Koharent saçılmada atom uyarılmamış ve iyonize olmamıştır. Bu olayda gelen fotonla saçılan fotonların dalga boyları aynı olup aralarında faz ilişkisi vardır. Atom tarafından saçılan radyasyonun şiddetini bulmak için her bir bağlı elektron tarafından saçılan radyasyonun genlikleri toplamı alınır.

Koharent saçılma olarak adlandırılan dört tip saçılma vardır. Bunlar Rayleigh saçılması, Delbrück saçılması, nükleer rezonans saçılma ve nükleer Thomson saçılmasıdır (Erzenoğlu., 1990).

Rayleigh saçılması, 0,1 MeV ve daha düşük enerjilerde fotonların atoma bağlı elektronlar tarafından saçılmasıdır. Rayleigh saçılmasından sonra hedef atom değişmeden kalır. Rayleigh saçılmasının meydana gelme ihtimaliyeti, düşük foton enerjilerinde ve atom numarası büyük elementlerde daha fazladır.

Delbrück saçılmaya elastik nükleer saçılmada denir. Bu saçılma fotonun çekirdeğinin oluşturduğu Coulomb alanından saçılmasıdır.

Nükleer rezonans saçılma fotonun atom çekirdeği ile etkileşmesi sonucu gözlenir. Bu saçılmada çekirdek, iki nükleer enerji seviyesi arasındaki farka eşit enerjiye sahip olan

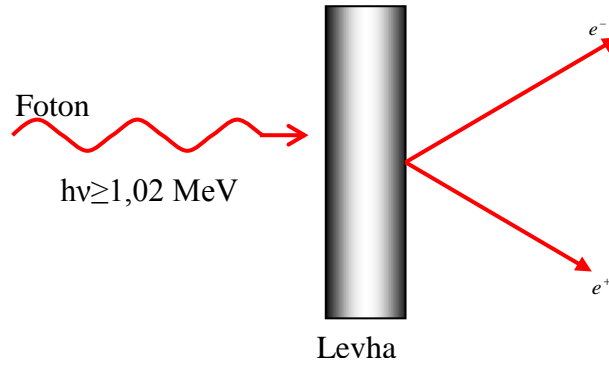
bir fotonun soğurulmasıyla uyarılır. Bunu çekirdeğin uyarılmış durumdan temel hale dönmesi takip eder. Nükleer saçılma tesiri atom numarası ile ilişkilidir.

Nükleer Thomson saçılması tamamen gelen fotonla çekirdek arasında meydana gelir. Bu saçılmada bir tek yük sistemi olarak düşünülen çekirdek gelen dalga tarafından salındırılır. Çekirdeğin kütlesi çok büyük olduğundan bu etki küçüktür.

### 1.3.3. Çift Oluşumu

Fotonların enerjilerini kaybettikleri olaylardan birisi de çift oluşumdur. Çift oluşumu bir fotonun bir elektron ile bir pozitrona dönüşmesi olayıdır. Elektron ile pozitronun kütleleri ve yükleri eşit fakat yüklerinin zıt olduğu göz önüne alınırsa bir proton veya bir elektronun durgun enerjisi  $m_0c^2=0,511$  MeV'dir. Çift oluşumu olayının olabilmesi için foton enerjisinin en az 1,02 MeV olması gerekir. Bu olay meydana gelirken hiçbir korunum ilkesi bozulmaz. Hem yük, hem çizgisel momentum, hem de toplam enerji korunur. Momentumun korunumu prensibi ağır parçacığın varlığını gerektirir. Hafif çekirdeklerin alanlarında da çift oluşum mümkündür; fakat böyle durumlarda eşik enerjisi daha yüksektir (Şahin, 1999). Çift oluşumu bir çekirdek etrafında veya yüklü bir parçacık etrafında meydana gelebilir (Siegbahn, 1974). Çift oluşumu, çekirdeğin etki alanına giren bir fotonun bir elektronla bir pozitrona dönüşmesi olayıdır (Şekil 5). Pozitron, yörünge elektrtonlarından biriyle birleşerek yok olma olayı oluşur ve zıt yönde her biri 511 keV enerjiye sahip iki foton oluşur.

$$\gamma \text{ fotonu} \rightarrow e^+ + e^- \quad (11)$$

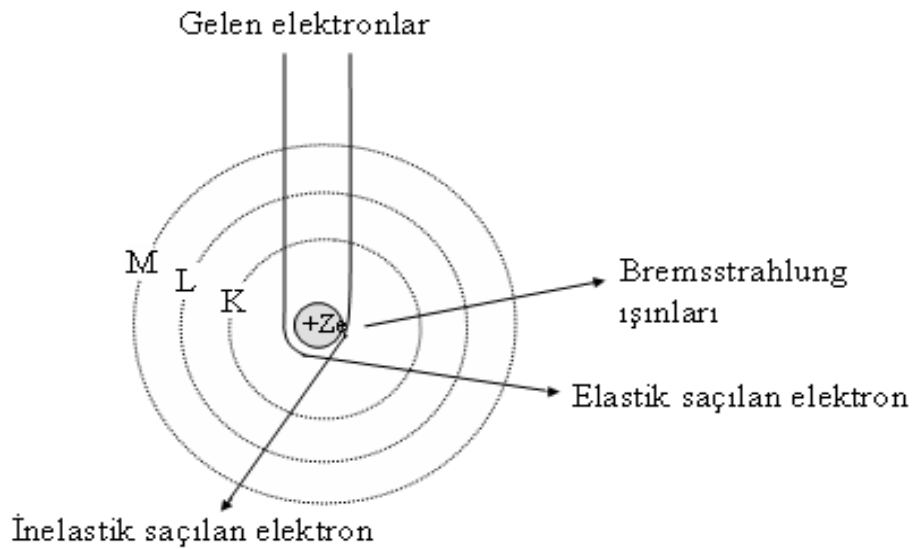


Şekil 5. Çift oluşumu

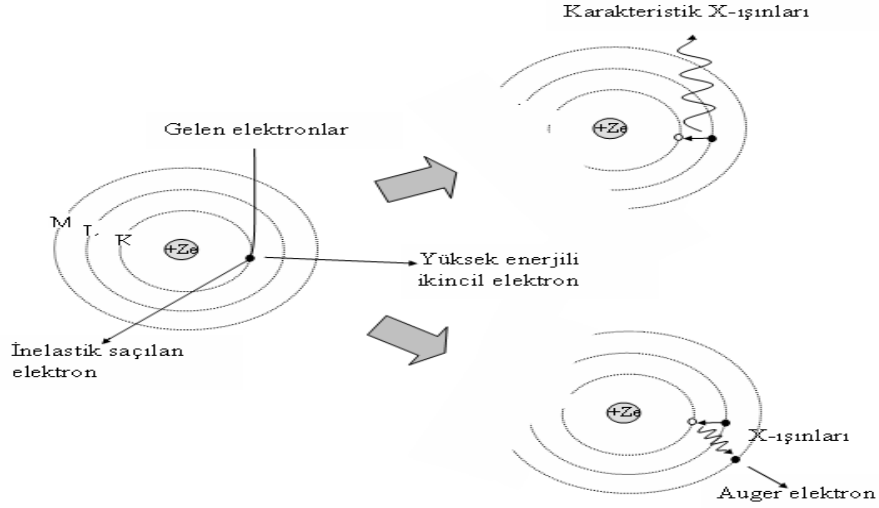
#### 1.4. Karakteristik X-Işınlarnın Oluşumu ve Enerji Seviyeleri

X-ışınları  $10^{-3} - 10^2 \text{ \AA}$  aralığında kısa dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. Bunlar yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomun iç yörüngelerinde oluşan boşluklara elektron geçişlerinden meydana gelirler. Yüksek enerjili elektronların madde içersinde adım adım yavaşlaması neticesinde meydana gelen x-ışınlarına, sürekli x-ışınları veya Bremstrahlung ışınları adı verilmektedir.  $\beta$  ışınları, iç dönüşüm elektronları, Compton geri tepme elektronları ve Auger elektronları sürekli x-ışını spektrumu verirler.

Atomun bağlı iç yörünge elektronları, hızlandırılmış elektronlarla, protonlarla, nötron ve  $\alpha$ -parçacıklarıyla, x-ışını tüpünden yayınlanan x-ışınları ile radyoizotop kaynak tarafından yayımlanan fotonlarla ve ikincil x-ışınları gibi uyarıcılarla dış yörüngelere uyarılması neticesinde çekirdeğe yakın bir kabukta meydana gelen boşluk daha dış kabuklardaki elektronlarca  $10^{-12} - 10^{-14}$  sn içersinde doldurulur. Bu geçişten bir foton yayınlanır. İç tabakalar arasındaki elektron geçişlerinden yayınlanan bu fotona, o elementin karakteristik x-ışını fotonu adı verilmektedir. Şekil 6'da pozitif yüklü çekirdek tarafından elektronların elastik ve inelastik saçılmaya uğratılması ve Bremstrahlung ışınlarının üretilmesi, Şekil 7'de ise karakteristik x-ışınlarının üretilmesi ve Auger elektronunun meydana gelmesi gösterilmiştir.



Şekil 6. Elektronların elastik ve inelastik saçılması ve Bremstrahlung ışınlarının üretilmesi



Şekil 7. Karakteristik X-ışınlarının ve Auger elektronunun meydana gelmesi.

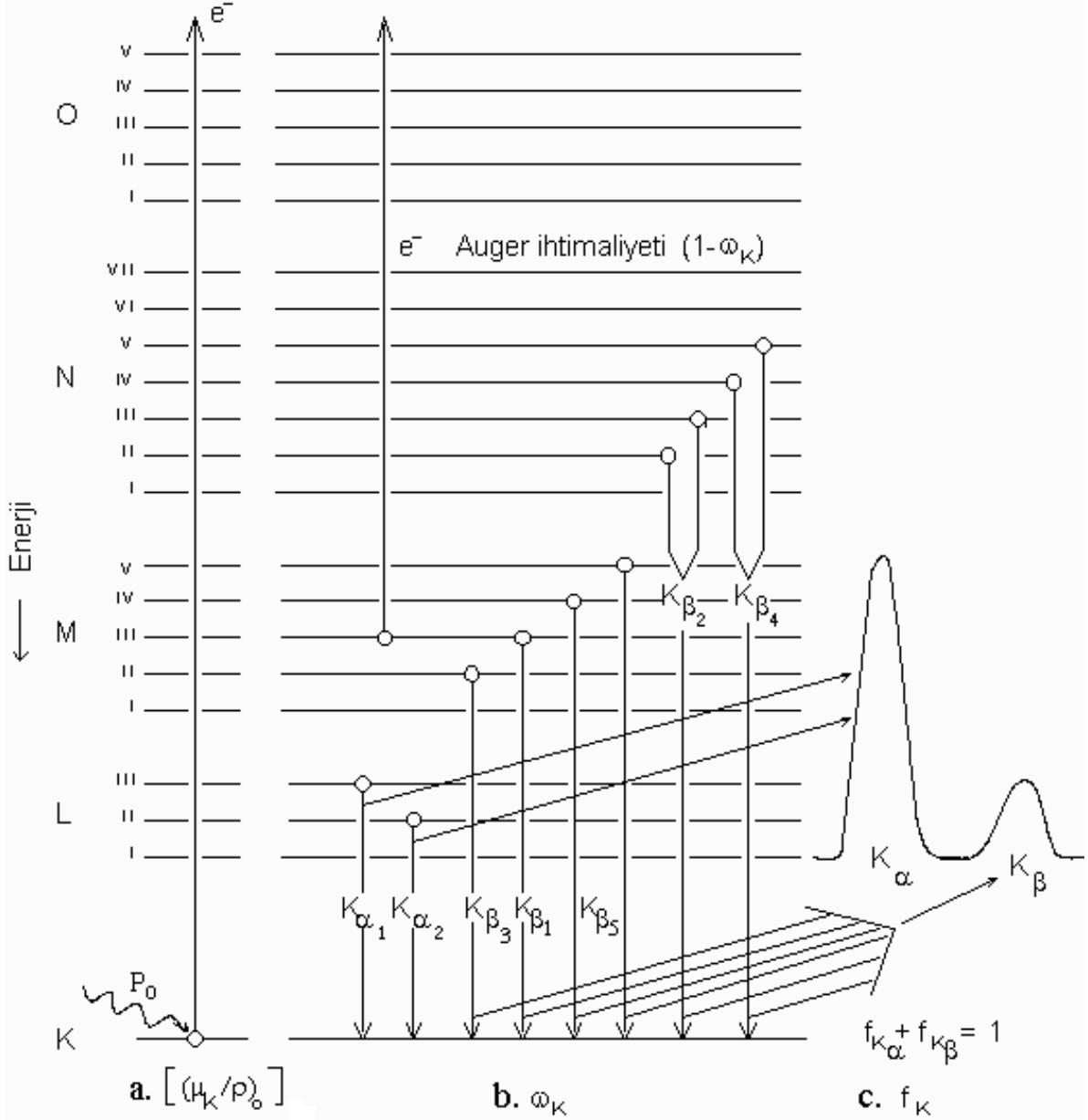
Bir foton tarafından, atomun K tabakasından bir elektron söküldüğünde meydana gelen boşluk L, M, N,... üst tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk L tabakasından doldurulursa meydana gelen karakteristik x-ışını  $K_{\alpha}$ , diğer üst tabaka elektronları tarafından doldurulursa  $K_{\beta}$  X-ışını olarak adlandırılır. L karakteristik çizgileri de benzer şekilde meydana gelir. K kabuğundaki boşluk diğer kabukların alt kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurulduğunda yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimlerine göre Tablo 3'te gösterilmiştir (Jerkins vd., 1991).

Şekil 8'de ise atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması şematik olarak gösterilmiştir. Burada, (a) soğurulmayı, (b) karakteristik x-ışını yayımlanma ihtimaliyetini, (c) herhangi bir karakteristik x-ışını çizgisinin yayımlanma yüzdesini temsil etmektedir.



Tablo 3. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri

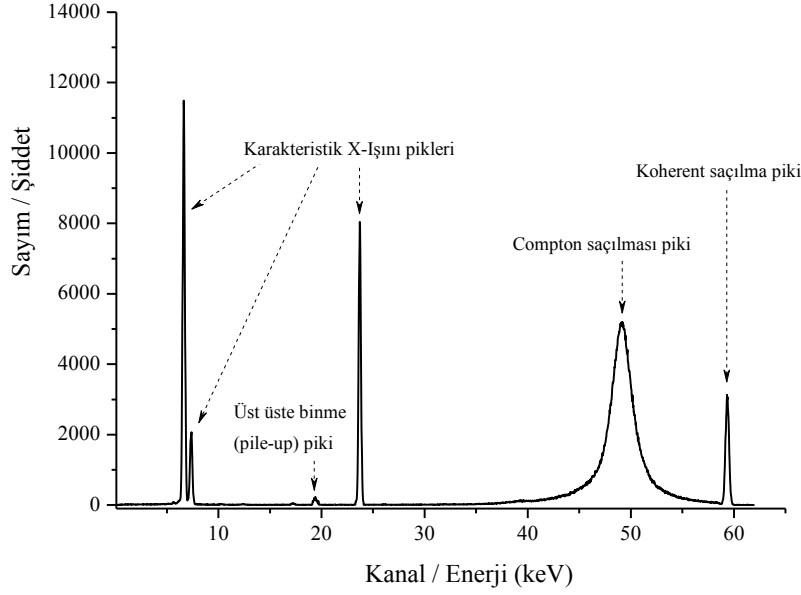
Siegbahn	IUPAC	Siegbahn(1920)	IUPAC(1991)
$K_{\alpha 1}$	K-L <sub>III</sub>	$L_{\beta 17}$	L <sub>II</sub> -M <sub>III</sub>
$K_{\alpha 2}$	K-L <sub>II</sub>	$L_{\gamma 1}$	L <sub>II</sub> -N <sub>IV</sub>
$K_{\beta 1}$	K-M <sub>III</sub>	$L_{\gamma 2}$	L <sub>I</sub> -N <sub>II</sub>
$K_{\beta 2}$	K-N <sub>III</sub>	$L_{\gamma 3}$	L <sub>I</sub> -N <sub>III</sub>
$K_{\beta 2}''$	K-N <sub>II</sub>	$L_{\gamma 4}$	L <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>
$K_{\beta 3}$	K-M <sub>II</sub>	$L_{\gamma 4}'$	L <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>
$K_{\beta 4}$	K-N <sub>V</sub>	$L_{\gamma 5}$	L <sub>II</sub> -N <sub>I</sub>
$K_{\beta 4}''$	K-N <sub>IV</sub>	$L_{\gamma 6}$	L <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub>
$K_{\beta 5}$	K-M <sub>V</sub>	$L_{\gamma 8}$	L <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>
$K_{\beta 5}''$	K-M <sub>IV</sub>	$L_{\gamma 8}'$	L <sub>II</sub> -O <sub>6</sub>
$K_{\beta 5}'''$	K-N <sub>III</sub>	$L_{\gamma 13}$	L <sub>I</sub> -P <sub>II</sub>
$L_I$	L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>	$L_{\gamma 13}'$	L <sub>I</sub> -P <sub>III</sub>
$L_{\alpha 1}$	L <sub>III</sub> -M <sub>V</sub>	$L_{\eta}$	L <sub>II</sub> -M <sub>I</sub>
$L_{\alpha 2}$	L <sub>III</sub> -M <sub>IV</sub>	$L_{\lambda}$	L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>
$L_{\beta 1}$	L <sub>II</sub> -M <sub>IV</sub>	$L_S$	L <sub>III</sub> -M <sub>III</sub>
$L_{\beta 2}$	L <sub>III</sub> -N <sub>V</sub>	$L_t$	L <sub>III</sub> -M <sub>II</sub>
$L_{\beta 3}$	L <sub>I</sub> -M <sub>III</sub>	$L_U$	L <sub>II</sub> -N <sub>IV</sub>
$L_{\beta 4}$	L <sub>I</sub> -M <sub>II</sub>	$L_v$	L <sub>II</sub> -N <sub>VI</sub>
$L_{\beta 5}$	L <sub>III</sub> -O <sub>IV,V</sub>	$M_{\alpha 1}$	M <sub>V</sub> -N <sub>VII</sub>
$L_{\beta 6}$	L <sub>III</sub> -N <sub>I</sub>	$M_{\alpha 2}$	M <sub>V</sub> -N <sub>VI</sub>
$L_{\beta 7}$	L <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>	$M_{\beta}$	M <sub>IV</sub> -N <sub>VI</sub>
$L_{\beta 7}'$	L <sub>III</sub> -N <sub>VI-VII</sub>	$M_{\gamma}$	M <sub>III</sub> -N <sub>V</sub>
$L_{\beta 9}$	L <sub>I</sub> -M <sub>V</sub>	$M_{\xi 1}$	M <sub>V</sub> -N <sub>III</sub>
$L_{\beta 10}$	L <sub>I</sub> -M <sub>IV</sub>	$M_{\xi 2}$	M <sub>IV</sub> -N <sub>II</sub>



Şekil 8. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımının şematik olarak gösterimi

### 1.5. X-ışını Spektrumlarının İncelenmesi

X-ışını spektrometresiyle elde edilen bir spektrumda, incelenen numunenin karakteristik x-ışını pikleri dışında başka piklerde gözlenebilir (Şekil 9). Bu pikler ve oluşumları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.



Şekil 9. İdeal bir x-ışını spektrumu

### 1.5.1. Koharent Saçılma Pikleri

Uygun bir geometride uyarıcı kaynaktan çıkan birincil fotonlarının doğrudan sayacı görmeleri önlenemesine rağmen spektrumda uyarıcı kaynak ışınlarının enerjilerine karşılık gelen enerjide spektrum pikleri meydana gelmektedir. Bu pikler kaynak ışınlarının numuneden koharent bir şekilde yani enerjilerini kaybetmeden aynı fazlı olarak saçılmasının neticesinde meydana gelmektedir.

### 1.5.2. İnkoharent (Compton) Pikleri

Uyarıcı kaynaktan çıkan ve numuneden Compton saçılmasına uğrayarak bir miktar enerjisini kaybeden fotonlara ait bu pik koharent pikinin düşük enerji bölgesinde meydana gelir. Numunenin iç kısmında meydana gelen karakteristik x-ışınlarının bir veya birkaç kez Compton saçılmasına uğramaları mümkündür. Ayrıca sayaca ulaşan fotonlar da sayaç kristalinde Compton saçılmasına uğrayabilirler. Numune ve sayaçtaki saçılmalardan ve sayaçtaki tuzaklanmalardan dolayı gerek Compton pikinin gerekse diğer piklerin düşük enerjili yamaçları, yüksek enerjili yamaçlarına kıyasla daha az diktir. Sayaçta meydana

gelen Compton saçılmasından dolayı spektrumun en düşük enerjili kısmında yüksek temel saymalı bir bölge meydana gelir.

Sayaç içi Compton piklerinden, üst üste binmelerden ve tamamlanmamış yük toplanmalarından dolayı spektrumda bir baştan diğer başa temel sayma meydana gelir.

### **1.5.3. Karakteristik X-Işını Pikleri**

Uyarılma sonucu numuneden yayınlanan karakteristik x-ışını pikleri, kolimatör ve kaynak maddesinin karakteristik x-ışını pikleri enerjilerine bağlı olarak koharent saçılma tepesinin düşük enerjili tarafında meydana gelir. Dedektöre gelen x-ışınları, ölü tabakadaki sayaç atomlarını uyarabilir. Buradan yayınlanan sayaç atomlarının karakteristik çizgileri, numuneden gelenler gibi sayılırlar ve dedektör maddelerinin karakteristik çizgileri olarak kaydedilirler.

### **1.5.4. Auger Pikleri**

Uyarılmış bir atomun yayınladığı karakteristik x-ışını yine aynı atomun daha dıştaki kabuklardan elektronlar sökebilir. Sökülen bu elektronlara Auger elektronları denir ve bunların oluşturacağı pik soğurulan x-ışını pikinin düşük enerji bölgesinde yer alır. Bu olay elektronları daha az bağlanma enerjisiyle bağlı bulunan düşük atom numaralı elementlerde, büyük atom numaralılarından daha çok meydana gelir (Bertin, 1975).

### **1.5.5. Üst Üste Binme (Pile-Up) Pikleri**

İki atom aynı anda veya elektronik sistemin pik ayırma zamanından daha kısa bir zaman aralığı ile sayaca gelirse sistem bu iki foton için tek puls verir. Bu pulsun büyüklüğü onu meydana getiren foton pulslarının ayrı ayrı büyüklükleri toplamına, iki puls arasındaki zaman ne kadar küçükse o kadar yaklaşır. İkinci veya daha yüksek mertebelerden de üst üste binme pulslarının meydana gelmesi mümkündür. Tamamlanmamış yük toplanması ve üst üste binme etkileri, keskin piklerin genişlemesine ve kaymasına sebep olur.

Üst üste binme etkilerini azaltmak için ölçümler, düşük sayma hızlarında  $10^3$  sayım/saniye ve düşük ölü zamanlarda %2'den daha az yapılmalıdır.

### 1.5.6. Kaçak (Escape) Pikler

Sayaca gelen herhangi bir foton, atomun iç kabuklarından bir elektron sökünce bu foto elektron elektron-delik çifti meydana getirerek ilerlerken bu atomun kendi karakteristik x-ışını da yayınlanır. Eğer bu olay sayaç yüzeylerine yakın bir yerlerde olursa bu karakteristik ışın başka etkileşmelere girmeden sayaçtan kaçabilir. Dolayısıyla sayaç gelen fotonu geliş enerjisinden daha düşük enerjili olarak sayar. Böylece oluşan kaçak pikler asıl piklerin düşük enerjili tarafında yer alırlar. Kaçak pik alanının asıl pik alanına oranı, asıl piklerin düşük enerjili bölgelerinden sayaç maddesinin soğurma kıyılarına yaklaştıkça artar.

### 1.5.7. Satellite (Uydu) Pikleri

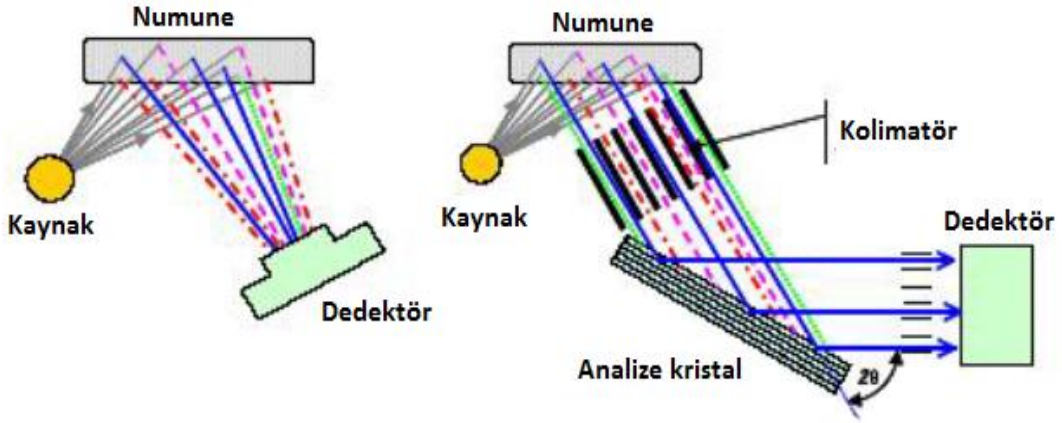
Auger olayının bir başka neticesi de geride kalan iki kere iyonlaşmış, yani iç kabuklarında iki boşluk oluşmuş bir atomdur. Atomda önce K kabuğunda bir boşluk oluştuğunu, bunun L'den gelen elektronla doldurulduğunu ve bu esnada  $K_{\alpha}$  fotonunun yayınlandığı, bu fotonun L kabuğundan bir başka elektron koparmasıyla Auger olayının gerçekleştiğini düşünelim. Böylece L kabuğunda iki elektron boşluğu oluşur. İki kere iyonlaşmış atom sadece Auger olayında gerçekleşmez. Birincil ya da ikincil fotonlarla veya elektronlarla da atom aynı anda iki kere iyonlaştırılabilir. Ancak bir X-ışını halinin yarı ömrü  $\sim 10^{-16}$  sn gibi çok kısa ve uyarıcı şüadaki elektron yoğunluğunun hedef atomdakine kıyasla az olmasından dolayı elektronlarla iyonlaştırmada, aynı atom için ard arda iki kez çarpışma ve iki kez iyonlaşmış halde bulunma hemen hemen mümkün değildir. İki kere iyonlaşmış atomlardan yayınlanan çizgilerin dalga boyları, bir kere iyonlaşmış atomlardan yayınlanan çizgilerin dalga boylarından biraz farklıdır. Bu tür çizgiler satellite (non-diyagram) çizgileri olarak adlandırılmaktadırlar.

## 1.6. X-ışını Flöresans Spektrometresi Çeşitleri

XRF' de kullanılan x-ışınları kaynağına göre çeşitlere ayrılır. Çoğu cihazlarda bir x-ışını tüpü, radyo-izotoplar veya sinkrotron radyasyon kaynağı x-ışını kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kaynak olarak bir x-ışını tüp kullanan iki ana XRF tekniği vardır; birincisi, WDXRF (Wavelength Dispersive XRF) diğeri ise EDXRF (Energy Dispersive XRF)'dir. Bu iki metod arasındaki en belirgin özellik ise ışının tüpten dedektöre ulaşana kadar izlediği dedeksiyon yolu üzerindeki farklılıklardır.

### 1.6.1. Enerji Dağılımlı XRF (EDXRF)

EDXRF WDXRF'den daha sonra bilgisayarların gelişimiyle kullanılmaya başlamıştır. Dedeksiyonda yarı iletken materyallerden faydalanılmaktadır. Si(Li), Ge, Si-SSD, Si-PIN dedektörleri gibi çeşitli dedektörler kullanıla gelmiştir Bir foton bu dedektörlerden birine ulaştığı zaman, kendi enerjisiyle orantılı elektron-delik çiftleri oluşturmaktadır. Oluşan elektron bulutu, etkisinde kalınan elektrik alandan dolayı yarı iletken materyal boyunca hareket eder. Bu şekilde harekete zorlanan elektronların miktarı yine gelen fotonun enerjisiyle orantılı olacak şekilde bir pulsa çevrilir ve her bir enerjideki pulsların sayılmasıyla spektrum oluşur. WDXRF spektrometresinin aksine, EDXRF spektrometresi bütün elementleri eş zamanlı olarak saymaktadır. Herhangi bir kristal kullanılmadığı için EDXRF'deki enerji kayıpları WDXRF'den daha azdır ve düşük tüp gücü uygulanabilir (bazen 15 W'a kadar düşebilir) ve bu durum EDXRF'nin daha ucuz mal olmasını sağlamıştır. Şematik olarak EDXRF ve WDXRF'nin karşılaştırması Şekil 10'da verilmiştir.

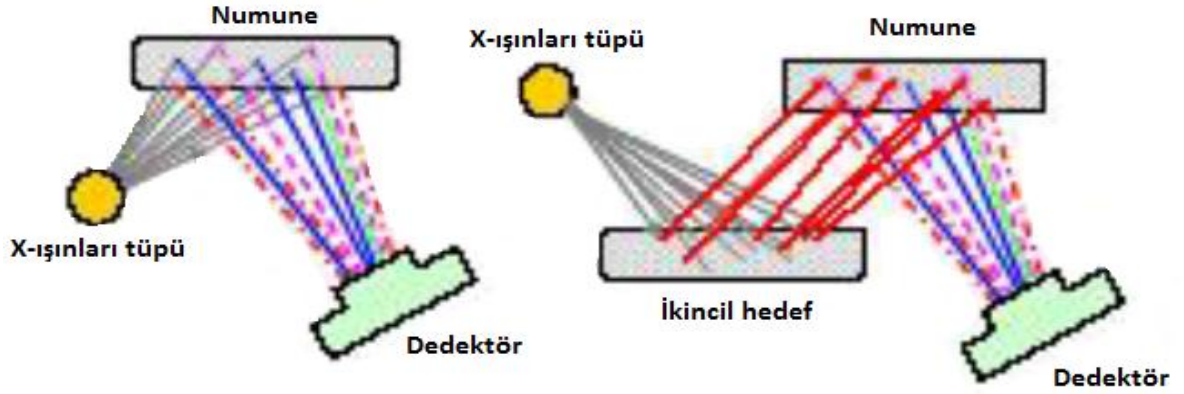


Şekil 10. EDXRF ve WDXRF spektrometreleri arasındaki fark (Brouwer, 2003)

WDXRF’de rezolüsyonu belirleyen kullanılan kristal olduğu için EDXRF’den daha iyi rezolüsyona sahiptir. Kötü rezolüsyondan dolayı EDXRF spektrumları daha karmaşıktır ve şiddetleri bir birinden ayırmak için bir matematiksel fitleme işlemine gereksinim duyulur. Dedektörün kendisinden gelen toplam ve kaçak piklerde aynı zamanda bu karışıklığa yol açan sebeplerdendir. İki foton dedektöre aynı anda ulaştığı zaman, iki ayrı foton gibi değil de, ikisinin toplam enerjisine sahip bir fotonmuş gibi algılanırlar. Diğer bir ihtimaliyette yarıiletken atomların uyarılmasından kaynaklanır. Dedektör yüzeyi yakınlarından gelen x-ışınları dedektör tarafından soğrulamazlar ve dedektörden kaçak diye adlandırılırlar. Gelişen modern bilgisayar teknolojisi ile (örneğin; dijital sinyal işleme üniteleri) dedektörden kaynaklanan bu durumların sıklığı azaltılmıştır. Dedektörü korumak maksadıyla, gelen fotonlar ince (birkaç mikrometre) berilyum pencereden geçer. Bu pencere düşük atom numaralı elektronların x-ışınları için ne yazık ki, çok geçirgen değildir. Bunun sonucu olarak geleneksel EDXRF spektrometreler Mg’den U’a kadar olan elementleri dedekte edebilmektedir (Nadiren Na). WDXRF spektrometresi ise Be’den U’ya kadar olan elementler için ayırım mekanizmasına sahiptir. Diğer önemli bir durum ise, bu iki tip x-ışını flöresans spektrometresi de düzenli olarak sıvı azot ile soğutulma ihtiyacı duymaktadır.

### 1.6.1.1. İkincil Hedef XRF (ST-XRF)

İkincil hedef (secondary target), EDXRF sistemlerine ilave olarak son zamanlarda daha düşük dedeksiyon sağlamak amacıyla yaygın kullanıma sahiptir. Şekil 11 iki çeşit uygulamanın şematik karşılaştırmasını vermektedir.



Şekil 11. Geleneksel ve ikincil hedef kullanan x-ışınlarının şematik karşılaştırması (Brouwer, 2003)

### 1.6.1.2. Diğer X-ışını Cihazları

X-ışınları tekniğinde çeşitli seçenekler mevcuttur. Örneğin Total Reflection XRF(TXRF), özel bir dizayna sahiptir. TXRF’de x-ışınlarının gelme açısı çok küçüktür ve dedektör numunenin üzerinde durur. Bu şekilde dizayn ile sadece numune yüzeyi uyarılarak (sadece birkaç mikrometre) çok küçük girme derinliği (penetrasyon) sağlanmış olur. Böylece düz bir kuartz disk üzerinde küçük bir hacimde buharlaştırma ile sıvı numuneler için düşük dedeksiyon sağlanabilir. Grazing-Exit XRF(GE-XRF)’de dedektörün çıkış açısı oldukça küçüktür. Bir diğer çeşit ise “synchrotron induced” XRF(SR-XRF) dir. Bu sistem de sinkroton radyasyon kullanılarak numune uyarılmaktadır. Sinkroton radyasyon x-ışını tüpüne göre; çok daha belirgin ve yüksek enerjilidir. Bu nedenden dolayı düşük dedeksiyon limiti verir ve çok yüksek soğurma kıyısı  $K_{abs}$  enerjisindeki elementin K-çizgilerini de uyarabilir (Örneğin Pb ve ağır metaller gibi). Diğer x-ışını kaynakları olan radyoizotopların dezavantajı ise yarılanma ömürleridir. Bundan dolayı bir takım yasal sınırlamalar getirilerek kullanımları azaltılmıştır.



### 1.7. Kantitatif Analiz

Bütün flüoresans tekniklerde olduğu gibi, mevcut elementlerin konsantrasyonları ve şiddetleri arasında lineer bir ilişki vardır. Sadece bir tek element için düşündüğümüz zaman bu ilişkiyi aşağıdaki gibi tarif edebiliriz.

$$I_i = K_i W_i \quad (12)$$

Burada;  $I_i$  i. elementin şiddeti,  $W_i$  i. elementin numune içerisindeki ağırlıkça konsantrasyonu,  $K_i$  orantılılık faktörüdür ve birçok fiziksel ve enstrümantal parametreyi barındırır. Örneğin; ışının özellikleri veya elementin flöresans ihtimaliyeti gibi. Pratikte ince katmanlı numuneler (örneğin hava filtreleri ya da ince pelletler) bu lineer ilişkiyi gösterirken, diğer durumlarda (farklı numune kalınlıkları) diğer elementlerin varlığında düzeltme (correction) faktörlerinin kullanılması uygun olanıdır.

### 1.8. İkincil ve Üçüncül Flöresans

A ve B elementlerinden oluşan bir numune düşünelim. A elementine ait karakteristik x-ışınlarının B elementi tarafından soğurulması muhtemeldir. Bu durumda A ve B konsantrasyonları yanlış olarak kaydedilecektir. İlave fotonlarla oluşan orijinal ışınlarla uyarma ile değil, A elementinden gelen x-ışınlarının soğurulması ile B'den gelen çok fazla karakteristik foton dedekte edilecektir. A'dan gelen fotonların bir kısmı B elementi tarafından soğurulacağı için önceki duruma göre azalma gözlenecektir. Böyle bir durumda B'nin etkisi “genişleme (enhancement)” A'nın etkisi ise “soğurulma (absorption)” olarak adlandırılır.

X-ışınları kaynağından gelen radyasyonla oluşturulan flöresans “birincil flöresans” olarak adlandırılır. Birincil flöresans bir elementin konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılır. Karakteristik x-ışınları numune içindeki başka bir elementin flöresansına yol açarsa bu durum da “ikincil flöresans” olarak adlandırılır. Eğer ikincil flöresansla başka bir flöresans oluşursa buna da “üçüncül flöresans” denir. İkincil etkinin oluşabilmesi için bazı özel koşullar vardır. Numunede var olan diğer bir elementin soğurma kıyısı kenarı enerjisi üzerinde numunede birincil flöresans gerçekleştirilir. Eğer karakteristik fotonun enerjisi,

mevcut diğer elementin soğurma kıyası enerjisinden yüksekse ikincil flöresans etkin bir şekilde ortaya çıkar.

### 1.9. Düzeltme (Correction) Metodları

XRF tekniği için birçok düzeltme metodları geliştirilmiştir. (Lachance ve Claisse, 1994; Jenkins vd., 1995). Numune kompozisyonuna bağlı olarak ortaya çıkan etkiler matris etkisi (matrix-effect) diye adlandırılmaktadır. Matris etkisini kontrol edebilmenin iki yolu vardır. Ya matristen kurtulmak ya da etkiyi matematiksel olarak gidermenin yolunu bulmak gerekir. Matristen kurtulmak için numune çözülebilir. Bu durumda numune çoğunlukla çözücü parametreleri içereceği için elementler arasındaki etkileşmeler ihmal edilir. Matematiksel yaklaşım durumunda ise olaya teorik ve deneysel olarak iki şekilde yaklaşılabilir. Teorik yaklaşım x-ışınları flöresansının temel bilgisine dayanır ve bu durum Sherman eşitliği ile aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \sin \psi_i} \int_{E_{abs}}^{E_{max}} \frac{Q_{if}(E_0)(1 - e^{-\rho d A})}{A} I_0(E_0) dE_0 \quad (13)$$

$$A = \mu(E_0) \csc \psi_1 + \mu(E_i) \csc \psi_2 \quad (14)$$

Bu eşitlikte;  $\mu(E_i)$   $E_i$  enerjisindeki kütle azaltma katsayısı,  $Q_{if}$  i. elementin flöresans ihtimaliyeti,  $\eta(E_i)$   $E_i$  enerjisindeki fotonlar için dedektör verimi,  $\psi_1$  x-ışınlarının geliş açısı,  $\psi_2$  dedekte edilen ışının çıkış açısı,  $\rho$  numunenin yoğunluğu,  $d$  numunenin kalınlığı. Bu eşitliği daha basit hale getirmek için çeşitli temel metodlar geliştirilmiştir. Örneğin temel parametreler metodu ayrı enerji aralıklarından oluşan toplamı bir integrale çevirmiştir. Her element için bir geometrik faktör kalibrasyonla hesaplanır ve iterasyonla bütün konsantrasyonlar elde edilir. Diğer bir yaklaşım ise Monte Carlo metodudur. Bu durumda ise benzer kompozisyona sahip bir numunede oluşan x-ışınları flöresansı rastgele sayılar kullanılarak simule edilmektedir.

Deneysel metod, numune içerisindeki bir elementin flöresansının belirlenmesine dayanır ve bu yapılırken de birincil flöresansın yol açtığı ikincil ve üçüncül flöresanslarda göze alınır.

En yaygın düzeltme (correction) metodu alfa düzeltme metodudur. Bu metod aşağıda verildiği şekilde ifade edilmektedir.

$$\begin{aligned}
 C_1 &= (D_1 + E_1 R_1)(100 + a_{11}C_1 + a_{12}C_2 + \dots + a_{1n}C_n) \\
 C_2 &= (D_2 + E_2 R_2)(100 + a_{21}C_1 + a_{22}C_2 + \dots + a_{2n}C_n) \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 C_n &= (D_n + E_n R_n)(100 + a_{n1}C_1 + a_{n2}C_2 + \dots + a_{nn}C_n)
 \end{aligned} \tag{15}$$

Bu eşitlikteki  $C_i$  i. elementin konsantrasyonu,  $a_{ij}$  j. elementin i. element üzerindeki etkisi ve  $(D_i + E_i R_i)$  matris etkisinden bağımsız kalibrasyon eğrisini göstermektedir. Kalibrasyon eğrisindeki  $D_i$  background (intercept),  $E_i$  eğim (slope) ve  $R_i$  standart referansın içindeki i. elementin bilinmeyen oranıdır. Bütün bu katsayılar uygun kalibrasyon standartları kullanılarak hesaplanmalıdır.

Numune içerisinde çok fazla element olmadığında ya da numune kompozisyonundaki dalgalanma kısmen küçük olduğu durumlarda alfa düzeltmesi (alpha correction) metodunu kullanmak daha doğru sonuç verir. Dalgalanmalar ile başatmenin diğer bir yöntemi de harici (internal) bir standart kullanmaktır. Bu standart numunede olmayan bir elemente ait olmalı ve analizi yapılacak elementle aynı davranışı göstermelidir. Bir harici standart kullanıldığı zaman (ilave bir element ya da saçılma) bir ana elementin soğurma kıyısı kenarı analitin enerjisi ile harici standardın enerjisi aralığında olmadığına dikkat edilmelidir. Bazı durumlarda da tüpten ya da ikincil hedeften saçılan compton saçılma çizgileri uygun bir şekilde dikkate alınmalıdır. Bu durum içinde compton düzeltme (compton correction) metodları gelişmiştir.

### 1.10. İkincil Hedef XRF'nin Gelişimi

XRF'de ikincil hedef kullanımına ilk 1965'te rastlanmaktadır (Champion ve Whitem, 1965). Bu tarihte yapılan çalışmada ticari WDXRF cihazının normal optiğinin düşük dedeksiyon sağlayacak şekilde ayarlanması ve amaca uygunluğu ele alınmıştır. En uygun şekilde analize kristali tekrardan yerleştirerek, polarizasyonu sağlamışlardır

( $2\theta=90^\circ$  olacak şekilde). Bu düzenlemeyle, sulu çözelti içerisinde 10 mg/kg altında bile Co analiz edilebilmiştir. Hâlbuki düzeltme yapılmadan önce (polarizasyondan önce) bu seviyelerde Co piklerine rastlanmamıştır. Bundan yaklaşık bir on yıl sonra bu metod EDXRF spektrometresinde de kullanılmaya başlanmıştır.

Ryon ve arkadaşlarına göre (1982) J.C.Young, San Diego’da gerçekleştirilen “Western Regional Meeting of American Chemical Society in San Diego” (California, USA, October 1973) adlı kongrede ilk kez EDXRF’de polarize optiğin kullanımı ile ilgili bir bildiriye bulunmuştur. Özellikle 1970’in ortalarından 1990 başlarına kadar birçok araştırmacı grup tarafından çok fazla teknik raporlar sunulmuştur. Aynı zamanda bir taraftan da ticari cihazlar gelişimini sürdürmeye devam etmiştir.

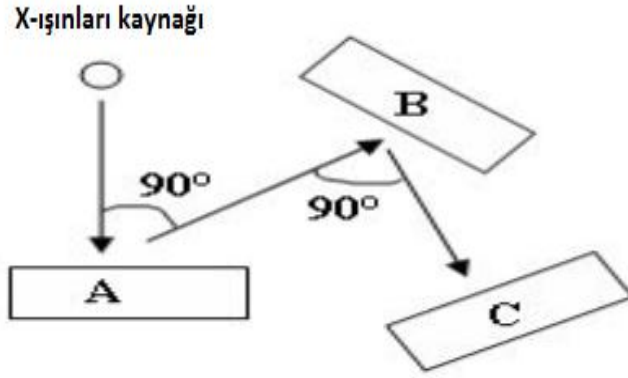
İlk defa KeveX firmasının bu alanda çalışmaları olduğunu Porter 1970’te rapor etmiştir. Daha sonra KeveX0810 ticari cihazı ile ilgili makaleler ortaya çıkmıştır (Furnas Jr, 1982). Environmental Protection Agency (EPA) çevresel hava partikülleri içerisindeki inorganik bileşiklerin belirlenmesi amacıyla çeşitli metodlar kullanmıştır (Kellog ve Winberry Jr, 1999). 1990’da SPECTRO Analytical Instruments dergisinde Spectro X-Lab EDPXRF hakkında bilgilere ulaşılmıştır (Heckel vd., 1992). Spectro X-Lab 2000 ardından Spectro XEPOS cihazları hakkında çalışmalar yapılmıştır. 21. yüzyılın başlarında PANalytical (önceki ismiyle Philips Analytical) firması bir tane taşınabilir EDXRF spektrometresi olan MiniPal serisini üretmesiyle XRF tekniğindeki gelişmeler sadece WDXRF ile sınırlı kalmamıştır. Bu aşamadan sonra 21 ikincil hedef ve 2 Barkla saçıcısı ile uygulama esnekliği sağlayan Epsilon 5 üretilmiştir. Spolnik ve arkadaşları (2005) hava örneklerinin nicelik analizi, Margui ve arkadaşları (2006) bitki numunelerindeki Cd için uygulamalar geliştirirken, Van Meel ve arkadaşları (2007) platinyum grup elementlerinin atık otomobil konvertörlerinde nicelik analizi ile ilgilenmişlerdir. Bu çalışmada ise; toprak numunelerindeki ağır metal seviyelerinin belirlenmesi için güvenilir uygulamalar geliştirilerek ağır metallerin çok düşük değerlerde bile dedeksiyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Bütün bu ve benzer çalışmalardan çıkan en önemli sonuç cihazın ağır metallerin analizi için uygun bir sistem olduğudur.

### **1.11. İkincil Hedef XRF’nin Prensipleri**

İkincil hedef kullanan XRF de üç değişken vardır. X-ışınlarının polarizasyon açısı  $90^\circ$  olduğu için ikincil hedef x-ışınları flöresansının sahip olduğu üç değişkende orijinal x-

ışınlarını  $90^\circ$ 'nin üzerinde saçmak üzere özel bir geometriyle yerleşirler. Şekil 12'de görüldüğü gibi bir ikincil saçılmada mümkündür. Şekilde ilk saçılma A-B doğrultusunda  $90^\circ$  ile olurken ikinci saçılma numune üzerinden (B) A-B-C doğrultularında gerçekleşmektedir. A-B doğrultusu A-B-C doğrultusuna dik olduğundan bu geometriye kartezyen geometri denilmektedir. Böyle bir geometride orijinal x-ışını iki dik doğrultuda da polarize olacağı için kaynaktan direkt dedektöre ulaşan ışınlar ihmal edilecektir.

Bu üç değişken arasındaki ana fark kullandıkları saçıcıdır: ikincil flöresan üretici (secondary fluorescer) (Parter, 1973; Furnas Jr vd., 1982; Heckel vd., 1992; Grant vd., 2005), Bragg Kristal (Champion ve Whittam, 1963; Hettipathirana, 2004), veya bir Barkla saçıcısı (Heckel vd., 1992; Hettipathirana, 2004; Zahrt ve Ryon, 1981) gibi.

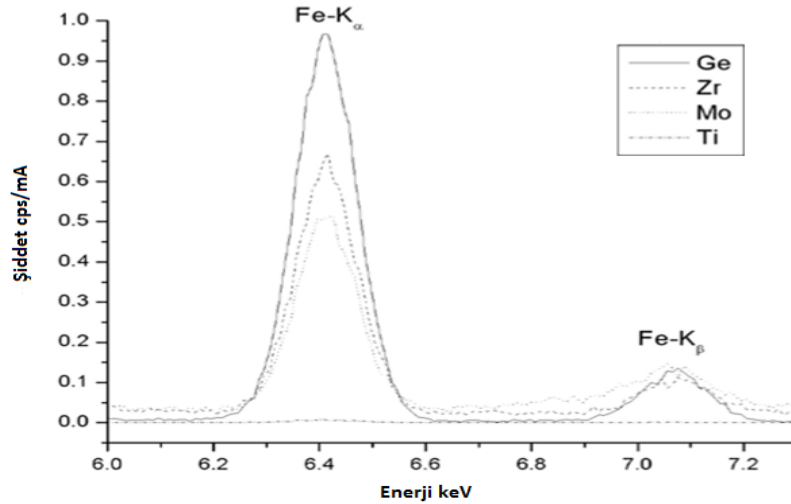


Şekil 12. Üç boyutlu polarize optik geometrinin şematik gösterimi (Orijinal tüp ışınları dedektöre (C) ulaşmadan hedef (A) üzerinde  $90^\circ$ 'nin üzerinde bir açıyla saçılır. Aynı ışın ikinci kez numune (B) üzerinden saçılır).

Orijinal ışınların saçılmasından ayrı olarak, ikincil flöresans hedef kendi karakteristik enerjilerini de yayarak x-ışınları için yarı-monokromatik bir kaynakmış gibi davranırlar. Numuneye gelen ışın ikincil hedef radyasyon (polarize olmamış) ve orijinal ışıdan saçılmalarla (polarize olmuş) oluşan ve backgrounda sebep olan ışınların toplamından oluşur. Uygun bir hedef seçimi yapıldığı zaman ilgilenilen element en uygun bir şekilde uyarılmış olacaktır. İlgilenilen çizginin soğurma kıyısı enerjisinin hemen üstünde enerjiye sahip bir hedef seçerek optimum uyarma sağlanabilir.

Ge'nin karakteristik enerjisi ( $GeK_\alpha=9.884$  keV) Fe'in soğurma kıyısı enerjisi ile yakın olduğu için ( $Fe_{ab}=7.111$  keV) Şekil 13'te de görüldüğü gibi çok daha belirgin pik

elde edilebilir. Öte yandan Ti hedef kullanılmış durum incelendiğinde ( $TiK_{\alpha}=4.510$  keV) pikteki bozukluklar ve enerjideki büyük farklar hemen göze çarpar. Bu durumda ikincil hedef floresans hedefin kullanılmış olması uygun uyarma koşullarının sağlanmasında tamamlayıcı olmuştur. Spolnik ve arkadaşları (2005) ile Padilla Alvarez ve arkadaşları (2006) KBr ikincil hedefin  $AsK_{\alpha}$  (10.543 keV) ve  $PbL_{\alpha}$  (10.549 keV) çizgilerinin üst üste gelme problemini çözmede etkin olduğunu göstermişlerdir. As-K soğurma kıyısı (11.860 keV) ile Pb-L<sub>III</sub> soğurma kıyısı (13.041 keV) arasındaki enerji farkından dolayı  $\beta$ -çizgilerindeki düzensiz spektral dağılım hassasiyette bozulmalara yol açar.  $BrK_{\alpha}$  (11.923 keV) %85.6 oranında  $AsK_{\alpha}$ 'yı uyarırken, Zayıf  $BrK_{\beta}$  (13.290 keV) sadece %14.1 oranında Pb-L kenarını uyaracaktır. Bu uyarda daha çok  $PbL_{\alpha}$  çizgilerine yapılan zayıf baskılarla ortaya çıkar. Bu durum  $AsK_{\alpha}$  ile birlikte üst üste binme (line overlap) düzeltilmesi kullanılarak giderilir.



Şekil 13. Fe'in şiddeti üzerinde farklı hedeflerin etkisi. İlgili enerjiler:  $Fe_{abs} = 7.111$  keV,  $Ge-K_{\alpha} = 9.885$  keV,  $Zr-K_{\alpha} = 15.774$  keV,  $Mo-K_{\alpha} = 17.478$  keV ve  $Ti-K_{\alpha} = 4.510$  keV. (Van Meel, 2009)

### 1.12. Teknik Gelişmeler

En iyi uyarma koşullarını bulmak için, uygun hedef seçimi yanında en iyi uyarma parametreleri ve en uygun geometri seçimi de önemlidir. Mitra ve arkadaşları (Mitra vd., 2000) Bremsstrahlung etkisini araştırmak amacıyla farklı dedektör geometrileri ve çalışma

voltajları kullanmışlardır ve uygun dedektör geometrisi seçimiyle Bremsstrahlung etkisinin önemli bir şekilde azaltılabileceği sonucuna varmışlardır.

En iyi Barkla saçıcısını seçebilmek için birçok yazar tarafından çalışmalar yürütülmüştür. Howell ve arkadaşları (Howell, 1975) birçok parametreyi göze alarak bir seri çalışmalar yürütmüşlerdir. Çalışma sonuçları göstermiştir ki; saçılma polarizörünün kalınlığı ve geometrik katı açısı, saçılmanın reddi ve flöresans verim için önemli iki parametredir. Deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırarak saçılmanın olduğu durumlarda sonuçların uyumlu olmadığını görmüşlerdir.

Zahrt ve Ryon (1986) ise çoklu saçılma durumlarını ele aldılar ve durumun geometriye güçlü bir şekilde bağlı olduğu sonucuna vardılar.

Çift saçılma ihtimaliyetini değerlendirmek için bir takım teorik hesaplamalar yapılmıştır. Bir grup araştırmacı çalışmalarında B<sub>4</sub>C hedef, 31 keV uygulama voltajı ve çeşitli kalınlıklarda numune kullanarak, üç farklı kalınlıkta hedeften Compton saçılması ile Ba-K $\alpha$  çift saçılmasının deneysel sonuçlarını, hesapladıkları saçılma ihtimaliyetleri ile karşılaştırdılar. Çalışma sonucunda çok kalın numunelerin çift saçılmadan dolayı % 25 oranda daha fazla istenmeyen polarize olmamış radyasyona sebep olacağını göstermişlerdir.

Barkla saçıcılar genelde düşük atom numaralı materyallerden yapılır, fakat Strittmatter (1982) başarılı bir şekilde Al ve Fe materyallerini bazı ağır metallerin (Sn, Pb ve U) analizinde barkla saçıcısı olarak kullanmışlardır. Bu durumda uygulanan voltajın 200 kV üzerinde olmasının daha optimum uyarma sağlayacağı üzerinde durulmuştur.

Zahrt ve Ryon (1986) çok katlı saçıcılar kullanarak çalışmışlardır. Araştırmalarında çok katmanlı saçıcı olarak iki bileşik olan parafin ve teflon kullanmışlardır. Çeşitli elementler (Zr, Mo, Ag, Sn, Co ve Lu) üzerindeki uyarma etkinliğini karşılaştırmak için aynı zamanda da saf (katmansız) bir saçıcı kullanmışlardır.

Heckel (1995) uygulamış olduğu Monte Carlo Simülasyonu sonucu 25 keV'den küçük enerjilerde atom numarası  $Z \leq 7$  olan B<sub>4</sub>C gibi, 25 keV'den büyük enerjiler içinse atom numarası  $Z \leq 13$  olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi hedef materyallerin optimum uyarma için daha doğru olduğu sonucuna ulaşmıştır. Yaptığı simülasyonla hedef kalınlığını polarizasyonun bir fonksiyonu olarak ele alıp kalınlığı  $\leq 2$  mm olan B<sub>4</sub>C hedefi için en iyi polarizasyon değerini (0.89) hesaplatmıştır.

İkincil flöresans hedef olarak genelde Mo gibi saf bileşikler kullanılmaktadır. Zarkadas ve Karydas (2004) yaptıkları çalışmalarında; temel parametreler yaklaşımı

kullanılacağı zaman  $Y_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  ve  $BaCO_3$  gibi farklı hedeflerde önermişlerdir. Yine farklı tüp anodunun ve ikincil hedefin kullanıldığı farklı kombinasyonlarla yapılan hesaplamalar Zarkadas ve arkadaşları (2001) tarafından verilmiştir.

İkincil hedef spektroskopiler için yapılan genel derleme Tablo 4'te özetlenmiştir.



Tablo 4. Laboratuvar yapımı ve ticari farklı ikincil hedef kullanan spektrometrelere genel bakış

Üretici	Rapor Edilme Tarihi	Tüp	Hedef Tipi	Hedef	Uygulama
Chalmers University of Technology (Göteborg, Sweden)	1978 (Standzenieks vd., 1978)	Rh-Anot Ag-Anot W-Anot	İkincil flöresans hedef	Mo	Hava örnekleri ve Toprak (Chimidza vd., 2001)
Dresden University of Technology (Dresden, Germany)	1991 (Heckel vd., 1991)	Rh-Anod	Barkla	B <sub>4</sub> C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kaya ve Toprak (Heckel vd., 1991)
University of Bremen (Bremen, Germany)	1991 (Swoboda vd., 1991)	Mo-Anod	Barkla Bragg İkincil flöresans hedef	C, HOPG, Mo, Sn	Bitkiler, Toprak ve Teorik uygulama (Swoboda vd., 1991)
The Royal Veterinary and Agricultural University (Copenhagen, Denmark)	1998 (Laursen vd., 1999)	Mo-Anod	Bragg	HOPG	Toprak (Laursen vd., 1999)
Saha Institute of Nuclear Physics (Calcutta, India)	2000 (Mitra vd., 2000)	W-Anod	İkincil flöresans hedef	SrO <sub>3</sub>	Teorik (Mitra vd., 2000)
Mc Master University (Hamilton, ON, Canada)	2000 (O'Meara vd., 2000)	Depth Therapy Generator	Barkla İkincil flöresans hedef	B <sub>4</sub> C, Al, Cu, Sn	Medikal (O'Meara vd., 2000)
NCSR Demokritos (Athens, Greece)	2001 (Zarkadas vd., 2001)	Mo, Rh ve W-Anod	İkincil flöresans hedef	Mo, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>	Teorik (Zarkadas vd., 2001; Zarkadas ve Karydas, 2004) Saf Pelletler (Zarkadas ve Karydas, 2004)
KeveX Corporation	KeveX 770/771 Delta	Rh-Anod	İkincil flöresans	Al, Ti, Fe, Ge, Zr, Ag, Gd	Toprak (Grant vd., 2005)
Spectro Analytical Instruments	Spectro X-Lab	Rh-Anod	Barkla	B <sub>4</sub> C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Toprak ve Kaya (Spolnik vd., 2005)
Spectro Analytical Instruments	PXRF System	Rh-Anod	İkincil flöresans	K, Co, Si ve Zr	Biyolojik Numuneler (Heckel, 1995)
Spectro Analytical Instruments	Spectro X-Lab 2000	Pd-Anod	Barkla	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C	Toprak (Hettipathirana, 2004; Zhan, 2005)
Jordan Valley	EX-6600	Rh-Anod	İkincil flöresans	Al, Si, Ti, Fe, Ge, Mo, Sn, Gd	Jeolojik Numuneler (Yokhin, 2000)

### 1.13. Yarıiletken Dedektörler

Karakteristik x-ışınları hem enerjileri birbirlerine yakın hem de genel olarak düşük enerji bölgesinde yer almaktadırlar. Bundan dolayı, dedektör seçiminde bu enerji bölgesindeki verimi ve ayırma gücü çok iyi olan yarıiletken dedektörler tercih edilmektedir. Bir dedektörün ayırma gücü veya spektrumun yarı maksimumdaki tam genişliği (*FWHM*), o dedektörün kullanıldığı enerji aralığındaki enerjiyi tam olarak ifade eder. Şekil 14'te görüldüğü gibi dedektörün ayırma gücü genellikle *R* ile gösterilip,

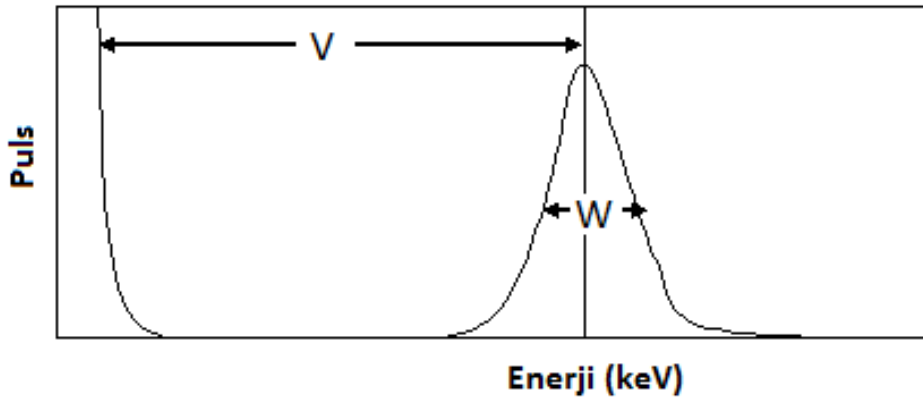
$$R = \frac{W}{V} \quad (16)$$

şeklinde ifade edilir. Burada *W* yarı maksimumdaki puls genişliği ve *V* ise ortalama genişliktir.

Bir pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (*FWHM*) ise;

$$FWHM = W \times E \quad (17)$$

şeklinde verilmektedir. Burada *E*, elektron volt cinsinden foton enerjisidir. Tablo 5'te çeşitli dedektör tipleri için yarı maksimumdaki enerji genişlikleri (*FWHM*) foton enerjisine (keV) karşı verilmiştir.



Şekil 14. Dedektörlerin ayırma güçleri

Enerji rezolüsyonu tayininde uygun bir referans enerji çeşitli dedektörlerin performanslarını karşılaştırmak için seçilir. Çoğu durumda  $MnK_{\alpha}$  (5.9keV) referans olarak kabul edilmiştir. Enerji rezolüsyonu iki bağımsız faktöre bağlıdır. Birincisi dedektör materyalinin yapısı gereği (intrinsic) enerji rezolüsyonu, diğeri ise dedektör ve amplifikatör sisteminin gürültüsünden gelmektedir (Woldseth, 1973).

Intrinsic dedektör rezolüsyonu yük taşıyıcısı (elektron-hol) sayısının istatistiği ile temsil edilir. Dedektörün yüklü bölgesinden enerji rezolüsyonuna gelen katkı:

$$FWHM_{det} = 2.35\sqrt{F\varepsilon E} \quad (18)$$

İle verilir. Burada;  $E$ , gelen x-ışını fotonunun enerjisi,  $\varepsilon$ , yük taşıyıcısı çiftinin (elektron-hol) oluşması için gerekli enerji ve  $F$ , Fano faktörüdür.

Elektron-hol çiftlerinin oluşması için  $\varepsilon$ 'un enerjisi yarı iletken materyalinin band aralığı enerjisinden yüksek olmalıdır. Örneğin; Si yarı iletken materyali için band aralığı 1.1 eV iken elektron-hol çiftinin oluşması için gerekli olan ortalama  $\varepsilon$  enerjisi 3,85 eV'tur.

Dedektörün etkin rezolüsyonunda elektronik gürültünün etkisi göz ardı edilemez. En büyük katkı ise amplifikatör gürültüsü ve termal olarak üretilen sızıntı akımıdır. Katı hal dedektörleri için  $FWHM_{noise}$  değeri 100 ile 150 eV aralığındadır. Toplam rezolüsyon

$$FWHM = \sqrt{(FWHM_{noise})^2 + (2.35\sqrt{F\varepsilon E})^2} \quad (19)$$

ile verilir. Dedektörün soğutulması sızıntı akımını azaltacağı için elektronik gürültüyü de azaltacaktır. Diğer taraftan geniş bant aralıklı yarı iletken materyal kullanmak  $\varepsilon$ 'u artıracaktır, dolayısıyla dedektör rezolüsyonu artacaktır. Tablo 5'te çeşitli dedektör tipleri için yarı maksimumdaki enerji genişlikleri ( $FWHM$ ) foton enerjisine (keV) karşı verilmiştir. Tablo 6'da ED-XRF sisteminde kullanılan farklı enerjilerde farklı dedektör çeşitleri için  $FWHM$  değerleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Tablo 7'de ise Si ve Ge yarıiletkenlerinin bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 5. Dedektör çeşitleri ve enerji ayırma gücü

Dedektör	5,9 keV	122 keV	133,2 keV
Orantılı sayaçlar	1,2	----	----
X-Işını NaI(Tl)	3,0	12,0	----
3" x 3" NaI(Tl)	----	12,0	60
Si(Li)	0,16	----	----
Süper Si(Li)	0,15	----	----
Düzlemsel Ge	0,18	0,5	----
Koaksiyel Ge	----	0,8	1,8
PAN-32 Ge	<140 eV	---	---
PAN-14 Si katkılı	<165 eV	---	---

Tablo 6. ED-XRF sisteminde kullanılan farklı enerjilerde farklı dedektör çeşitleri için *FWHM* değerleri (Van Grieken ve Markowicz, 1993)

Atom numarası	K $\alpha$ (keV)	Eneji Rezolüsyonu (eV)		
		Katı-Hal	Orantılı	Sintilasyon
13 (Al)	1.49	117	425	3000
26 (Fe)	6.4	160	660	6200
50 (Sn)	25.3	275	1750	12200

Tablo 7. Si ve Ge yarıiletkenlerinin bazı özellikleri

Özellikler	Si	Ge
Atom numarası	14	32
Atom ağırlığı	28,09	72,6
Yoğunluk (300 K'de-g/cm <sup>3</sup> )	2,33	5,33
Dielektrik sabiti	12	16
Yasak enerji aralığı (300 K'de-eV)	1,115	0,665
Yasak enerji aralığı (0 K'de-eV)	1,165	0,746
İntrinsik taşıyıcı yoğunluğu (300 K'de-cm <sup>-3</sup> )	1,5×10 <sup>10</sup>	2,4 ×10 <sup>4</sup>
İntrinsik direnci (300 K'de- ohm.cm)	2,3×10 <sup>10</sup>	47
Elektron mobilitesi (300 K'de-cm <sup>2</sup> /V.s)	1350	3900
Elektron mobilitesi (77 K'de-cm <sup>2</sup> /V.s)	2,1×10 <sup>4</sup>	3,6 ×10 <sup>4</sup>
Delik mobilitesi (300 K'de-cm <sup>2</sup> /V.s)	480	1900
Delik mobilitesi (77 K'de-cm <sup>2</sup> /V.s)	1,1×10 <sup>4</sup>	4,2×10 <sup>4</sup>
Enerji başına elektron-delik çifti (300 K'de-eV)	3.62	-
Enerji başına elektron-delik çifti (77 K'de-eV)	3.76	2.96
Fano faktörü (77 K'de)	0.084	0.08

### 1.14. Mikro Analiz Teknikleri

Günümüzde birçok mikro analiz tekniği kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Elektron Prop Mikro Analiz (EPMA) tekniği kolaylıkla ulaşılabilen ve çok yaygın olarak kullanılan mikro analiz tekniklerinden ikisidir. Birçok açıdan benzer ve ortak özellikler taşıyan bu iki sistem aynı prensipler üzerine kurulmuştur. Aşağıda çoğunlukla iki sistem içinde temel olan durumlar üzerinde durulmuş olup, her iki teknik için özel olan durumlarda mümkün mertebe verilmeye çalışılmıştır. İki sistem içinde ortak olan elektron mikroskobu olduğu için genel anlamda bu terim daha çok kullanılmıştır.

Elektron mikroskobunda numune elektron demetleriyle bombardıman edilir. Elektron demetlerinin madde ile etkileşmesi sonucu çok çeşitli sinyaller oluşur. Oluşan bu sinyaller topoğrafik, kristolografik ve yapısal özelliklerin açıklanması bakımından materyalin kimyasal, elektriksel, optik ve ışıltama özellikleri ile ilişkilendirilir.

SEM yüzey topografyasını aydınlatmak amacıyla çok yaygın kullanılan bir methoddur. Yaklaşık 10 keV gibi bir enerjide yüksek enerjili bir elektron demetiyle yüzey taranır. Gelen elektronlar düşük enerjili ikincil elektronların üretilmesine sebep olurlar. Numuneden üretilen ikincil elektronlar onlara karşı çekici özellik gösteren bir levha (fosfor ışımaya yayan) yardımıyla dedekte edilirler. Elektronların bu levhaya çarpması ile parlayan ekrandaki ışık bir foto çoğaltıcı ile ölçülür.

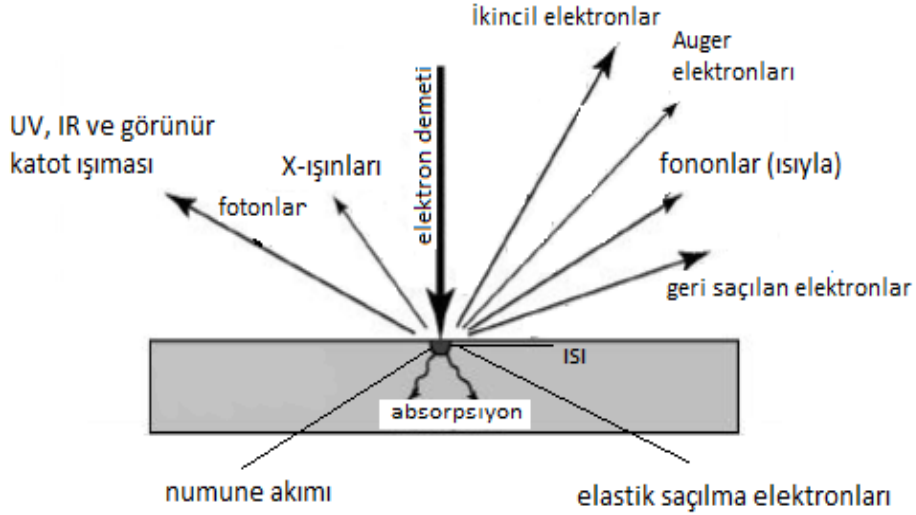
EPMA bir SEM'le bağlantılı olarak kullanılır. Elektron demetinin enerjisi genelde 10-20 keV arasında değişir. Elektron demeti iletken numune yüzeyine çarptığı zaman numunenin 2 µm derinliğinden x-ışınları üretilir. Düşük x-ışınları şiddetlerinden dolayı görüntünün oluşması saatler alabilir. Hafif elementlerin EDX ile analizi zordur. Si(Li) dedektörü Be pencere ile korunduğu için soft (düşük enerjili) x-ışınlarının Be pencere tarafından soğrulmasından dolayı atom numarası 11'den küçük olan elementlerin dedeksiyonu güçleşir. Penceresiz sistemlerde bu mümkün olabilir fakat atom numarası azaldıkça dedeksiyon ihtimali de azalmaktadır.

#### 1.14.1. Elektron Demetlerinin Numuneyle Etkileşmesi

SEM'de yüksek enerjili elektron demetleri kullanılır (2-25 keV). Elektron demetinin çapı yaklaşık 0,1 µm'dir. Numune ile elektron demetlerinin çarpışması sonucu farklı türlerde numune-elektron demeti etkileşmesi meydana gelir. Şekil 15'te etkileşme sonucu

oluşabilecek sinyaller gösterilmiştir. Etkileşme elastik ve inelastik olarak iki gruba ayrılabilir (Lee, 1993).

Elektronlar numuneye çarpınca muhtemel farklı etkileşmeler sonrası farklı karakteristikli sinyaller oluşur. En genel anlamda sinyaller; elektronlar ve elektromanyetik radyasyondur.



Şekil 15. Elektron demetleriyle numunenin etkileşmesi

Taramalı elektron mikroskopunda elektronlar numuneyi görüntülemek üzere enerjilerine bağlı olarak iki şekilde sınıflandırılırlar.

**Geri Saçılan Elektronlar:** Numuneden geri saçılan elektronlardır. Enerjileri 50 eV'dan büyüktür (Lee 1993). Geri saçılma elektronlarının oluşumu numunenin atom numarasına direkt bağlıdır. Bu yaklaşım ise ağır elementlerin hafif elementlerden daha parlak görünmesine sebep olur. Geri saçılma elektronların yüzey topografyası ve elektron demetlerinin altında kalan alanın ortalama atom numarası hakkında bilgi verir.

**İkincil Elektronlar:** Numune yüzeyinden saçılan 50 eV altında enerjiye sahip elektronlardır. Bu durum azda olsa enerji kaybına ve gelen elektronun yolunu değiştirmesine sebep olduğu gibi numune atomu içerisinden elektronların iyonizasyonuna sebep olur. İyonize olan çok küçük kinetik enerjili (5 eV'dan az) elektronlar numuneden ayrılırlar ve ikincil elektronlar olarak adlandırılırlar. Her gelen elektron ikincil elektronların oluşumuna sebep olur. Oluşan ikincil elektronlar numune topografyası ile yakından ilişkilidir. Çok düşük enerjili olmaları sebebiyle yüzeyden salınırlar (<10 nm

kalınlık). Numune topografyasında oluşabilecek her hangi bir değişiklik ikincil elektronların oluşacağı numune yüzeyinden olan derinliğinde değişmesine sebep olacaktır. Bu durum ise elektron toplama etkinliğinden dolayı ikincil elektron veriminin düşmesine yol açacaktır. İkincil elektron toplanması ikincil elektron dedektörü ile bağlantılı bir kolektör (toplayıcı) kullanılarak sağlanır. Kolektör dedektör önüne yerleştirilmiş yaklaşık +100V'ta çalışan ağ şeklinde, negatif olarak yüklenmiş ikincil elektronlara karşı çekici bir ayardır. Elektronlar bu ağ şeklindeki kolektörün deliklerinden geçerek ikincil dedektöre ulaşırlar ve burada sayılırlar.

**Auger Elektronları:** Auger elektronları x-ışınlarının soğrulması ile ikincil elektronların oluşumundan sonra numune atomlarının yeniden enerji kazanmaları sonucu oluşurlar. İkincil elektronların oluşumuyla iç kabuklardan bir elektron yayılınca iç kabukta bir boşluk oluşacaktır. Yüksek enerjili bir elektron bu boşluğa düşer ve boşluğu doldurur. Bu durumda atom içinde enerji fazlalığı oluşacaktır ve bu fazlalıkta düşük enerjili başka bir elektronun yayınlanmasına sebep olur ve bu elektron Auger elektronu olarak adlandırılır. Auger elektronları da karakteristik enerjilere sahiptirler ve her bir element için ayrıdır.

**Fotonlar:** Birincil ışınların enerjisinin önemli bir kısmı küçük enerji kayıpları ile birlikte örgü salınımlarının (fononların) uyarılmasına sebep olur. Bu durum hedefin ısınmasına sebep olacaktır. Bu süreç sonucunda diğer bir takım durumlar gelişecektir. Fakat bunlar taramalı elektron mikroskobu için çok önemli değildir. Örneğin katot ışıldaması, görünür veya ultraviyole radyasyon gibi uzun dalga boylu fotonlar yayabilir. Bu durumlarda da esnek olmayan saçılma hariç çok ince numunelerden direkt geçen (hiçbir etkileşme yapmaksızın) elektronlarda enerji kaybı oluşur.

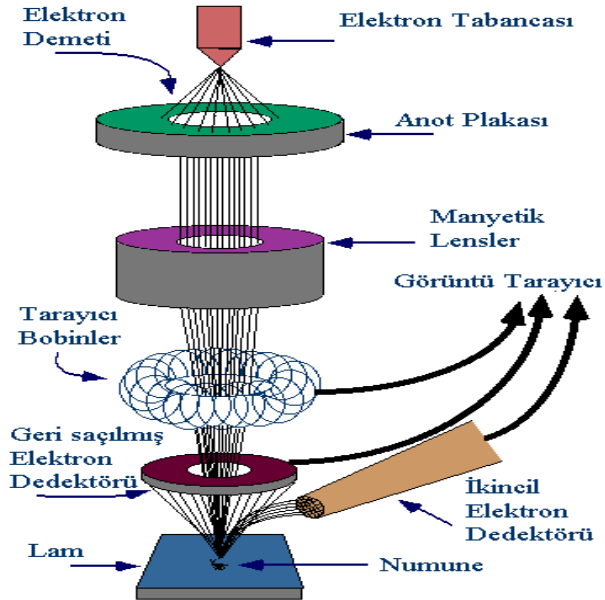
**Elektromanyetik Radyasyon:** Radyasyonun enerjisi, radyasyon frekansı veya dalga boyuna bağlıdır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu elektromanyetik spektrumun, x-ışınları, ultraviyole, görünür ve infrared kısımlarından faydalanır (Lee, 1993).

**X-ışınları:** Etkileşme sonucu oluşan ışınların hepsi karakteristik x-ışınları değildir. Backgroundla (temel saymayla) oluşan süreklilik bölgesine katkı sağlayan birçok etki vardır. Örneğin elektronların numuneye çarpınca yavaşlamasıyla oluşan frenleme (Bremsstrahlung) etkisi. X-ışınlarının sürekliliğinden dolayı gelen elektron demeti numune atomunun çekirdeğinin elektrik (coulomb) alanıyla etkileşir. Bu etkileşme sonucu birincil elektronlar enerjilerini kaybederler ama bu enerji hiçbir şekilde yok olmaz. Işın demetinin

hızlandırma voltajının sıfırından maksimumuna kadar enerji dağılımı sürekli olacaktır, fakat numune atomları için karakteristik değillerdir (Heinrich, 1981).

### 1.14.2. Elektronların İzlediği Yol

Taramalı Elektron Mikroskobu, optik kolon, numune haznesi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon, elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot tabakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan toplayıcı objektif mercekler, demet çapını sınırlandırmakta kullanılan açıklıklar ve numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinlerinden oluşur. Optik kolonun alt kısmında numune haznesi bulunmaktadır. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-6}$  mbar gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Şekil 16).



Şekil 16. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü (URL 1)

Elektron demetleri bir elektron tabancası içindeki bir tungsten filaman ile üretilir ve bir yüksek voltaj kaynağı yardımıyla hızlandırılırlar. Bir Whentel silindir tarafından

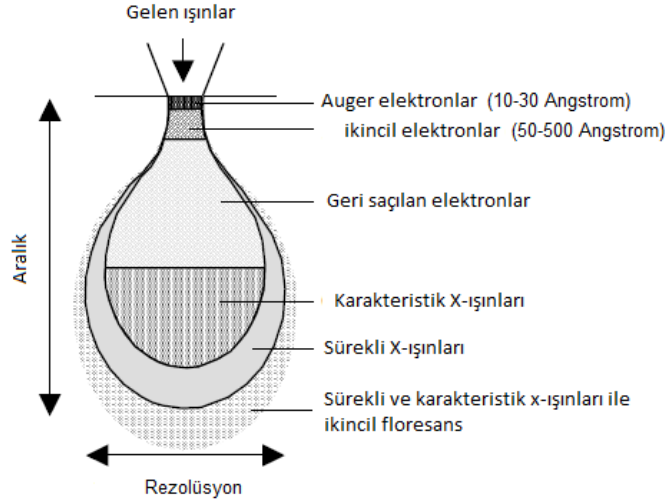


filamanın etrafını saran ışının çapını 100  $\mu\text{m}$ 'den 10  $\mu\text{m}$ 'ye düşürür. Elektronların hızlandırılması için katot bir hızlandırma voltajı ile desteklenir. Rezolüsyon direkt olarak filaman materyaline ve hızlandırma potansiyeline bağlıdır (artan voltaj ile artar). SEM genellikle 1-30 kV arasında voltajda çalıştırılır ve uygulanacak voltajın miktarı numunenin doğasıyla ve analizden ne elde edilmek istendiği ile alakalıdır (Chandler, 1977). Katot ışınları tüpünün (CRT) etrafına yerleştirilen lenslerle bobinlere farklı voltajlar aktarılabilir. CRT'nin yüzeylerine çarpan elektronlar yüzeyden yansımalarla ışık oluşturur. Numune yüzeyine yakın elde edilen ikincil ve geri saçılan elektronlar SEM'de bir CRT olarak kabul edilirler. CRT numune yüzeyinin derinlemesine taranması ile eş zamanlı olarak işlev görür. CRT de oluşan resim bir televizyon tüpünde oluşanla aynıdır (tarayıcılarda oluşan toplam büyütme işlevsel hale getirecek sınırlara sahip bir tüp).

Elektronların numuneye çarpmasıyla oluşan ikincil ve geri saçılma elektronları ikincil ve geri saçılma dedektörleri vasıtasıyla toplanırlar. Toplanan bu elektronlar bir voltaja çevrilir ve büyütülürler. Büyütülen voltaj CRT'nin ağına (grid) aktarılırlar ve ışık spotlarını oluştururlar. Daha sonra oluşturulan ışık spotları görüntüye çevrilir. Bu görüntü farklı şiddetlere sahip binlerce ışık spotundan oluşur. CRT'de oluşan bu görüntü numune topografyasından sorumlu olan görüntüdür.

### **1.14.3. Aralık (Derinlik) ve Rezolüsyon**

Elektron demetlerinin enerjisine ve numunenin atom numarasına bağlı olarak numunenin farklı derinliklerinden farklı sinyaller gelir. Şekil 17 şematik olarak bu derinlikleri ve rezolüsyonu göstermektedir. İkincil elektronlar ve Auger elektronlarının rezolüsyonları elektron çapları ile yaklaşık aynıdır. Buna rağmen geri saçılma ve x-ışınlarının sinyali gelen ışın demetlerinin çapından çok büyüktür. X-ışınları ve geri saçılma elektronlarının rezolüsyonları onların çapları gibi yaklaşık aynı aralıktadır. Auger elektronları ve ikincil elektronların oluşma derinlikleri onların rezolüsyonlarından hemen hemen bağımsızdır.



Şekil 17. Elektron demeti numune etkileşmesi sonucu her bir elektron ve x-ışınları için aralık (derinlik) ve rezolüsyonlar (Goldstein vd., 1992)

#### 1.14.4. Dedektörler

Taramalı elektron mikroskopunda numuneden gelen sinyalleri değişik büyütmelemlerle elektrik sinyaline dönüştüren dedektörler mevcuttur. Aynı zamanda taramalı elektron mikroskobu elektronların yanında (Auger elektronları, ikincil elektronlar, geri saçılma elektronları ve yüklü elektronlar) elektromagnetik radyasyonunda geniş aralığını kullanmaktadır. Taramalı elektron mikroskopunda kullanılan dedektörler; sintilatör-foto çoğaltıcı sistem, katihal dedektörü, numune akım dedektörü ve katot ışıldama dedektörüdür (Lee, 1993). Farklı dedektörler farklı sinyalleri algılamaktadırlar. X-ışınlarının dedeksiyonu ise kantitatif x-ışınları analizi için önemlidir.

##### 1.14.4.1. İkincil Elektronların Dedeksiyonu

Birçok SEM bir Everhart-Thornley (E-T) dedektörü ile desteklidir. Enerjili elektronların sintilatör materyaline çarpması ile fotonlar oluşur. Bir optik yol boyunca iç yansımayla yüklenen bu fotonlar foto çoğaltıcı ile çoğalır. Oluşan bu fotonlar ışık formundadır ve vakum ortamından ve kuartz pencereden geçebilirler. Fotonlar tekrardan elektrik akımına dönüştürülürler ve bir pozitif besleme ile toplanarak dedekte edilirler.

#### 1.14.4.2. Geri Saçılma Elektronlarının Dedeksiyonu

Geri saçılan elektronlarının sinyali katihal dedektörü ile dedekte edilir. Katihal dedektörünün çalışma prensibi elektron-delik çiftlerinin üretilmesi prensibine bağlıdır. Bir silikon p-n diyodu içinde valans bandı içindeki hareketli elektronların iletkenlik bandına iletilmesi sonucu bir elektron boşluk çifti oluşur. Uygulanan bir potansiyelle serbest elektronlar ve boşluklar zıt olarak hareket edeceklerdir ve küçüğe olsa bir akıma sebep olacaklardır. Daha sonra oluşan bu akım amplifikatör yardımıyla büyütülerek dedektöre aktarılır. Kullanılan bu dedektör düşük enerjili ikincil elektronlar için duyarlıdır. Düz ince bir levha şeklinde objektif lenslerinin altına yerleştirilen ve koni şeklindeki geniş alanların toplanmasına müsaade eden yapıda bir dedektördür.

#### 1.14.4.3. X-ışını Dedektörleri

Numuneden gelen karakteristik x-ışınlarının dedeksiyonu için onların dalga boylarını (ya da enerjilerini) algılayacak sistemlere ihtiyaç duyulur. Ticari olarak bu tip analizleri yapan iki çeşit sistem mevcuttur.

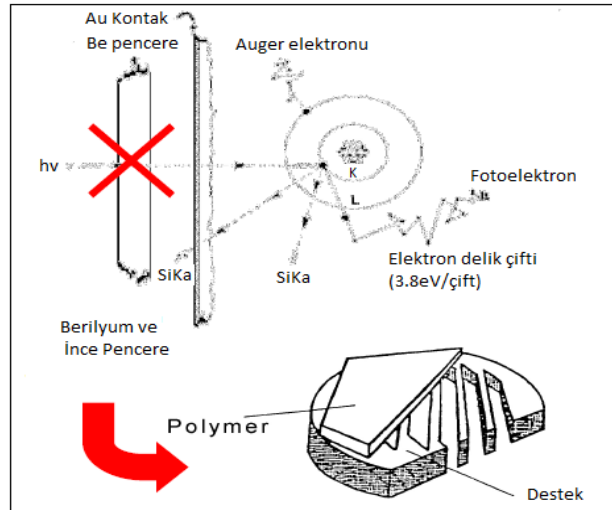
X-ışınları yayımının Bragg kırınımı ile kristal örgü eksenleri boyunca bir analize kristal yardımıyla dağıtılması esasına dayanan birinci metotta kırınıma uğrayan x-ışınları bir dedektör ile kaydedilir ve bu genellikle orantılı gazlı dedektördür. Burada x-ışınları spektrumu x-ışınları şiddetinin Bragg açısına bağlı olarak çizilmesiyle elde edilir. X-ışınları dedektörleri olarak kullanılan spektrometreler yüksek enerjili durumlar için orantılılık bölgesinde çalışan gazlı dedektörler ya da sintilasyon dedektörleridir. Bu sistemler genellikle dalga boyu ayrımlı spektrometre (Wavelength Dispersive Spectrometry, WDS) diye adlandırılırlar. İkinci metotta ise x-ışınları dedektörü dağıtım sisteminden önce yerleştirilir ve birçok enerjide yayılan x-ışınlarının dağılımını toplar. X-ışınlarının dağılımı bir puls-yükseklik analiz aygıtının kullanılması ile elektronik olarak gerçekleştirilir. Ölçülen pulsun yüksekliği gelen x-ışınlarının enerjisiyle orantılıdır. Bundan dolayı bu sistem enerji dağılımlı spektrometre (EDX) olarak adlandırılır (Scott, 1995).

EDX sisteminde Si(Li) katihal dedektörü kullanılmaktadır. Dedektör sıvı azot sıcaklığına ihtiyaç duyar. X-ışınları dedektöre ulaştığı zaman foto elektronlar oluştururlar. Güçlü bir elektrik alan altında elektron-boşluk çiftleri zıt yönlü olarak hareket

edeceklerinden oluşacak akım pulsunun büyüklüğü elektron-boşluk çiftinin sayısına bağlı olacaktır. Böylece elde edilecek x-ışınları spektrumu analiz edilen materyalin içeriği hakkında bilgi verir.

Si(Li) dedektöründe Li iyonlarının hareketliliğini sınırlı tutmak için düşük sıcaklığa ihtiyaç duyulur ve gürültü böylece önlenmiş olur. Sayma kristali ışığa duyarlı olduğu için ışık geçirmeyen bir malzeme kullanılarak görünür radyasyondan kristal korunur. Şayet numune odası birazcık kalınsa penceresiz veya ince pencere EDX sistemleri kullanılabilir.

Dedektör üzerindeki pencerenin numune odası havalandığı durumda (1 atm) ve numune odası çalışma şartlarında iken ( $10^{-6}$  mbar) oluşacak vakum şartlarına dayanabilecek özellikte olması gerekir. Pencere materyalinden dolayı x-ışınlarının önemli bir kısmı soğurulacağı için pencerenin fazla kalın olmaması gerekir. X-ışınlarının soğurulan kısmı pencere materyaline ve kalınlığına sıkıca bağlıdır ve bu durum dedektörün rezolüsyonunu etkilemektedir. Düşük atom numaralı elektronlar düşük enerjili sinyaller vereceğinden bunların dedeksiyonu oldukça güçtür, hatta imkânsızdır da denilebilir. X-ışınları dedektörleri pencere seçiminde üç seçenek sunmaktadır; berilyum, ince organik polimer malzemeler ve penceresiz sistemler (Lee, 1993). Muhtemel iki seçenek Şekil 18'de gösterilmiştir.



Şekil 18. Şematik bir Be ve ince film pencere ile kullanılan geleneksel x-ışınları dedektörünün yapısı.

#### 1.14.4.3.1. Berilyum Pencere

25  $\mu\text{m}$  kalınlığında bir Berilyum pencere 1-keV'lik x-ışınlarının %12'sini geçirirken 8  $\mu\text{m}$  kalınlığında bir pencere 1-keV'lik x-ışınlarının %50'sini geçirebilmektedir. EDX sistemleri genelde 8  $\mu\text{m}$  kalınlıkta Be pencere kullanırlar ve atom numarası 11'in altında olan ( $\text{NaK}_\alpha$  x-ışınları enerjisi=1.04 keV) elementlerin analizine müsaade etmezler. Örneğin;  $\text{NaK}_\alpha$  x-ışınlarının yaklaşık %60'ı geçerken Oksijen atomuna ait karakteristik x-ışınlarının (0.52 keV) sadece %1'i geçer.

#### 1.14.4.3.2. İnce Organik Polimer Pencere

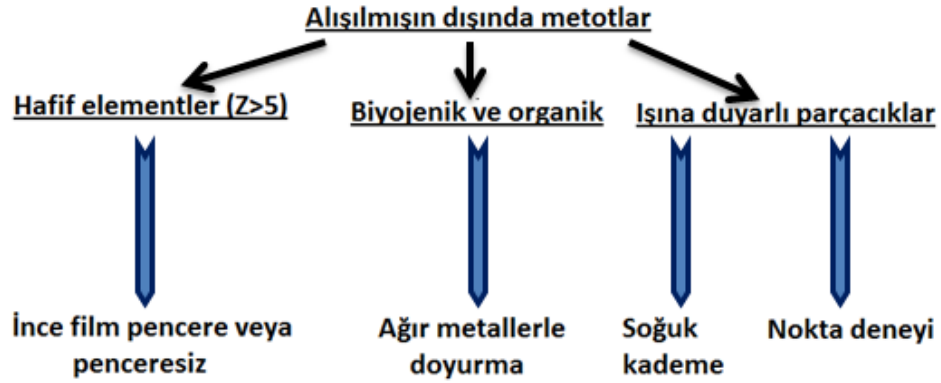
Birçok çeşit ince polimer pencereler mevcuttur. Mylar (polietilen tereftalat,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ ), 2-6  $\mu\text{m}$  kalınlıklarında güçlü bir pencere olarak kullanılabilir. İnce organik polimerler düşük enerjili x-ışınlarında geçirirler. Bazı araştırmacılara göre Bor'dan kaynaklanan zayıf x-ışınları ( $Z=5$ ,  $\text{K}_\alpha$  x-ışınları= 0,183 keV) direkt geçerler ve enerjileri bir EDX sistemi yardımıyla yakın enerjili olan Karbon'dan ( $Z=6$ ,  $\text{K}_\alpha$  x-ışınları= 0,277 keV) ayırt edilebilirler.

#### 1.14.4.3.3. Penceresiz Dedektörler

Bazı EDX sistemlerinde çember içine yüksek voltaj uygulandığında Be pencere farklı bir tarafa yönlendirilerek x-ışınlarının dedektöre ulaşması sağlanır. Bu duruma penceresiz modda denilmektedir. Bu durumun dezavantajı ise; dedektör kristalı sıvı azot sıcaklığında çalıştırıldığı için, çember içerisinde herhangi bir gaz akımı oluştuğunda ve gelen elektron demetleriyle numunenin etkileşmesi sonucunda farklı karakteristikli sinyaller oluşur ve bunlar dedektör tarafından soğurulurlar. Dedektörde oluşacak bu kirlenmiş katman gelen x-ışınlarının bazılarını soğurur. Avantajı ise; bütün enerjilerdeki x-ışınları dedektöre ulaşır ve düşük atom numaralı elektronlarda spektrometrenin rezolüsyonuna bağlı olarak dedekte edilip sayılabilir (rezolüsyonun genellikle 10 eV civarında olduğu durumlar Br ve C gibi elementlerin analizine müsaade eder) (Lee, 1993).

### 1.14.5. Mikro Analiz Sistemlerinin Avantaj ve Dezavantajları

Mikro analiz sistemlerinin birçok sisteme göre avantajlı ve bazı dezavantajlı durumları vardır. Avantajları arasında; tek parçacık boyutunda bilgi vermesi, geniş parçacıklar üzerinden otomatik analiz imkânı, ebat ayırma ve parçacığın kimyasal yapısı hakkında bilgi verme gibi durumlar sayılabilir. Dezavantajları ise;  $Z \leq 11$  olan elementler için özel durumlar hariç analiz yeteneğinin düşük olması, yüksek enerjili elektron demeti uyarma şartları altında hareketli parçacık bileşiklerinin zarar görme durumu, çok düşük geri saçılan elektron görüntülerinde kontrast problemi özellikle polikarbonat altlık üzerinde analiz edilen biyojenik ve organik parçacıklarda çok rastlanan bir durumdur. Şekil 19'da analiz boyunca karşılaşılan problemler ve alternatif yaklaşımlar gösterilmiştir. Diğer önemli bir etki ise ışın zararlarıdır (özellikle hafif elementler üzerine). Özellikle hava parçacıkları ışınlar karşısında hassas parçacıklar içerirler. Örneğin  $(\text{NH}_4)\text{SO}_2$  ve  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , elektron demetleri ile etkileşen parçacıkların yapısı bozulacaktır ki, bu durum yüzey geometrisini ve morfolojisini değiştirecektir ve kantitatif analiz boyunca bu çeşit etkiler göz önüne alınamayacaktır.



Şekil 19. Farklı problemlere farklı yaklaşımlar

#### 1.14.5.1. Etkin Atom Numarasını Artırma

Bor gibi, organik karbon gibi elementlerin analizi düşük sinyaller vereceği için geri saçılma elektronlarının oluşturacağı görüntüde kontrast problemi yaşanacaktır. Bu tarz analizlerde ağır metallerle boyama işlemi ya da diğer bir ifadeyle doyurma işlemi

yapılarak etkin atom numarası artırılabilir ve daha net kontrast yakalanabilir (Lavoie, 1992). Özellikle RuO<sub>4</sub> bu uygulama için güçlü okside etme ve tepkimeye girme özelliğinden dolayı seçilen bir bileşiktir. RuO<sub>4</sub> ile doyurma işlemi aynı zamanda yüzeyde iyi iletkenlik sağlayacağı için ekstra kaplama işlemi gerektirmez. Bu metod sudaki asılı parçacıklarda Jambers ve arkadaşları (1996) tarafından başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

#### **1.14.5.2. Sıvı Azot ile Numune Soğutma (Soğuk Kademe)**

Analiz moduna (otomatik ya da manuel) ve parçacık kompozisyonuna bağlı olarak ışın zararlarından korunmak cihazın bir takım seçeneklerini değiştirerek nispeten de olsa başarılabilir. Soğuk aşama uygulaması ışına duyarlı materyaller için mümkün mertebe düşük voltaj ve akım altında analiz yapılan uygulamalar arasındadır (örneğin çok küçük parçacıklar veya ince filmlerin alan emisyonlu bir SEM tabancasıyla analiz durumu) (Höflich vd., 2000; Laskin ve Cawin, 2001). Bu uygulama düşük atom numaralı elementlerin dedeksiyonu ve analiz yapan kişi tarafından numune içerisinde ne olduğu bilindiği koşullarda tercih edilebilir. Numune yüzeyindeki akımda ayarlama yapılabileceği gibi ışın demetinin çapında da ayarlama yapılabilir. Işın demetinin çapı düşürülerek ışın zararlarından az da olsa kaçınılabileceği gibi, bu her zaman da mümkün olmayabilir (şayet alan çok küçükse, yüzeye gelecek ışın demetinin alanı kaplayacak şekilde olması gerekir, ya da numune içinde ilgilenilen elementin konsantrasyonu çok düşükse bu sefer yüksek akıma ihtiyaç duyulur).

#### **1.14.6. Ölçüm Koşullarının İyileştirilmesinde Dikkat Edilecek Hususlar**

- 1- Parçacıklar için uygun altlık materyalin seçimi
- 2- Numune yüzeyindeki iletkenlik problemi ile baş edebilme
- 3- Dedeksiyon modu ve ölçüm parametrelerinin seçimi
- 4- Kullanılacak veri değerlendirme prosedürü

#### **1.14.7. Altlık Malzemenin Özellikleri**

- 1- Düşük x-ışınları temel sayımı (backgroundu) vermelidir.

- 2- Analiz edilecek elementler için geniş aralık vermelidir.
- 3- Atom numarası düşük olan elementlerin analizine de izin vermelidir.
- 4- Otomatik modda etkin bir şekilde parçacıkları tanıyabilmelidir.
- 5- Işın demetinin zararlı etkilerini azaltabilmeli ya da elimine edebilmelidir.

### 1.15. Kantitatif Mikro Analiz

Kantitatif mikro analiz genellikle numuneden gelen karakteristik x-ışınları şiddetinin (saniye başına x-ışını fotonu, cps) numune ile yaklaşık karakteristiğe sahip içeriği bilinen bir standart ile karşılaştırılması ile yapılır. Aynı analiz koşullarında (voltaj, akım, x-ışınları dedektör verimi) gelen bu x-ışınlarının oranı ( $k_A$ ) elde edilir ve bu oran konsantrasyon ( $C_A$ ) gibi numune içindeki A elementine ait bilgiler içerir.

Kantitatif analizle numune içinde hangi elementler olduğu bilgisi ve toplam dedekte edilen kısımda yüzde olarak hangi elementin ne kadar paya sahip olduğu hakkında bilgi edinilir. kantitatif analiz üç basamakta gerçekleştirilir.

1) Spektrumun elde edilmesi: Bu aşamada kontrol edilmesi gereken parametreler; numunenin tanıtılması, numune-ışın geometrisi ve elektron demetindeki elektronların sayısı.

2) X-ışınları spektrumunda kaçak (escape) piklerinin, pile up piklerinin ve background'un uzaklaştırılması için bir model atanması.

Kantitatif analiz için yazılım (software) programının aynı kalitatif analizde olduğu gibi spektrum içindeki elementleri ayırabilecek bir operatöre sahip olması gerekir. Kantitatif analiz Moseley'in kanununa dayanır.

$$E = C_1(Z - C_2) \quad (18)$$

Burada  $E$  verilen x-ışınları serisi için yayınlanma enerjisi (örneğin K serisi),  $Z$  elementin atom numarası,  $C_1$  ve  $C_2$  sabitlerdir. Moseley kanununa göre yayınlanan x-ışınlarının enerjisi atom numarasıyla orantılıdır. Bundan dolayı eğer araştırmacı numuneden gelen K, L veya M çizgilerinin enerjisini biliyorsa numunede hangi elementin var olduğunu kolaylıkla saptayabilir. Enerjinin belirtilmesi mikro analiz tekniklerinde x-ışınları spektrumlarının aydınlatılması temeline bağlıdır. Bunun üç yolu mevcuttur. Yazılım



programı tarafından, araştırmacının bir dâhili standart kullanmasıyla veya x-ışınları enerjisini içeren bir tablo yardımıyla yapılabilir.

3) Net pik şiddetlerinin ayırt edilmesi ile x-ışınları spektrumundan bilgisayar programı yardımıyla elementlere ait konsantrasyonların belirtilmesi (Lee, 1993).

Matris etkisini dikkate alan bir takım metodlar geliştirilmiştir. Metotlardan biri; “ZAF” veya “Matrix” metodu ki, bu metod aşağıda verildiği gibi farklı düzeltme parametreleri içermektedir.

- Atom numarası etkisi (Z)
- Dedektör ve numune tarafından x-ışınlarının soğurma etkisi (A)
- Flöresansla x-ışınlarının üretilmesi etkisi (F) (Lee, 1993)

Matris etkisini (atom numarası, soğurma ve flöresans) dikkate alan diğeri bir metod ise  $\varphi(\rho z)$  metodudur (Scott, 1995). Bu metodda atom numarası ve soğurma faktörü birlikte ele alınır. Pratikte,  $\varphi(\rho z)$  doğrulama metodunun modellenmesinde şekil faktörü (eksponansiyel veya gausyen fonsiyon gibi) ilk olarak seçilen parametreler arasındadır. Daha sonra analiz şartları ve numune karakteristikleri ile eğim parametrelerinin (pik yüksekliği, konumu ve gradyeni) tanımlanması bu tip matris doğrulaması metodu açısından önemlidir.

Bu iki metod dışında matris etkisini de dikkate alan kapsamlı bir kantitatif analiz Monte Carlo simülasyon metodu ile yapılabilir. Çalışmamızda kantitatif analiz için Monte Carlo Simülasyonuna başvurulmuş olup, metod aşağıda ayrıntılarıyla verilmiştir.

### 1.15.1. Monte Carlo Simülasyon Metodu

Mikro parçacıkların kantitatif kompozisyonunun tahmini için parçacıkların büyüklüğü, şekli ve hafif elementlerin matris etkisi göze alınmalıdır. Ro ve arkadaşları (1999)’da yapmış oldukları çalışmaları boyunca elektronlar ve matris atomlarının hafif elementlerinin flöresans sinyallerinin geometrik etkisi arasında uyarmalardan kaynaklı etkileşmeler olduğunu gördüler ve bu durumunun Monte Carlo simülasyonu ile açıklanabileceğini savundular.

Monte Carlo metodu, numune analizi sonuçlarının bilgisayar programında koşturulmasıyla çeşitli matematik problemlere yaklaşık çözümler sağlar. Metod bir takım olasılıklarla uygulanabildiği gibi olasılıksız da probleme uygulanabilir. Monte Carlo

metodu probleme nümerik olarak bir çözüm verecek şekilde rastgele sayılardan oluşan bir matematiksel tekniktir. Uygulamanın temel iki alanı örnekleme ve simülasyondur.

Simülasyon çalışmalarında problemin çözümü için rastgele sayılar kullanılır. EPXMA ya da SEM-EDX te matematiksel model katı içindeki elektronların davranışını tanımlamaya ihtiyaç duyar, çünkü hedef atomlarının elektronlarla toplam etkileşimini analiz etmek mümkün değildir. Bu durumda önemli olabilecek bilgilerden biri, elektron rezolüsyonunun veya numune içindeki x-ışınlarının dağılma derinliğinin hesaplanmasıdır.

Esas problem elektronların elastik saçılmadan sonraki pozisyonları, enerjileri ve hareket yönleridir. Bu parametrelerin etkileşmeden önceki durumlarının biliniyor olması ve programa tanıtılmasıyla, elektronların numuneye uğrayana kadar aldıkları yol bu şekilde takip edilebilir (Scott, 1995).

Monte Carlo metodunun kritik kısmı rastgele sayıların üretilmesidir. Doğru rastgele sayılar ayırt edilebilecek şekilde bazı keskin özelliklere sahiptir. Birincisi sayılar dizisi hiçbir zaman uzun süre kendi kendini tekrarlama eğiliminde bulunamaz. Tekrar eden sayıların kısa süreli dizisi bir frekans dâhilinde olur ki, bu olasılık teorisinden tahmin edilir. Son olarak ise; verilen aralıklardaki bütün sayıların oluşum frekansları sabittir. Rastgele sayılar serisi farklı parametrelerin rastgele ölçümü ile elde edilebilir. Örneğin; ters besem altındaki bir yarı iletken diyotun ürettiği gürültünün periyodik olarak büyütülmesi. Rastgele sayıları oluşturmak için kullanılan matematiksel formüllerde mevcuttur.

Diğer önemli bir parametre ise elastik saçılmadır. En kaba yaklaşım elastik saçılma ile elektronun ortalama serbest yolunu hesaplamak için bir saçılma modeli kullanmaktır. Bir rastgele sayı üreticisi kullanarak bir atom çekirdeği ile her bir etkileşme sonucu saçılan elektronların saçılma açısını tahmin etmek için uygun bir elastik saçılma tesir kesiti kullanılır.

Çoklu saçılma modunda tek saçılma durumunda olduğu gibi bireysel elastik saçılmaların sayısı birlikte gruplandırılır ve net sapma işleme dâhil edilir. Bu elektron yönelimleri uygun sayıda adımlara bölünerek ve her bir adımda bir elastik saçılma olduğu var sayılarak yapılır.

Elastik olmayan saçılma durumunda, birçok Monte Carlo modeli Bethe Ashkin (1953) eşitliğinden yararlanarak elektronların enerjisindeki azalmayı tahmin eder. Bethe Ashkin formülü bir grup elektronu kullanarak enerji kaybının ortalama oranını tarif eder ( $\rho$ s aralığında hareket eden elektronların):

$$\frac{dE}{d\rho s} = -\frac{78500Z}{AE} \ln(1,16E/J) \quad (19)$$

Bazı ileri Monte Carlo modelleri tek boyutlu ve çoklu saçılmaları bir teoride birleştirir. Monte Carlo hesaplamaları küçük parçacıklar içindeki elektronların saçılma davranışlarını kolayca simüle edebilir. Aynı zamanda numune boyutlarından sorumlu sınır şartlarının tanıtılmasıyla ince filmler içindeki elektron saçılması davranışlarını açıklayabilir. Bu yolla numune geometrisi içindeki x-ışınları yayılımını daha iyi anlaşılır.

#### 1.15.1.1. CASINO Programı

“CASINO” ismi “Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids” teriminde altı çizili olarak gösterilen harflerin bir araya getirilmesiyle yapılmış bir kısaltmadır. Program külçe (bulk) materyaller ve ince filmlerdeki düşük enerjili etkileşimleri dikkate alabilmek için hazırlanmıştır. Bu Monte Carlo metodu düşük enerjili elektron demeti etkileşimleri için tasarlanmasına rağmen SEM’de birçok x-ışını üretimi içinde kullanılabilir (x-ışınları ve geri saçılan elektronlar gibi). Program alan etkili SEM’de (FE-SEM) de olduğu gibi etkin bir şekilde bütün voltaj aralıkları (0.1-30 kV) için kullanılabilir. Amaç SEM’de görüntü yapısını temsil eden ve uygulanan şartlara bağlı olarak yeterli bilgiyi verebilecek elektron yönelimlerini simüle etmektir. SEM’de gözlenen sinyallerden teorik olarak bu simülasyon gerçekleştirilebilir. CASINO Monte Carlo modeli elektronların katı ile etkileşimini simüle edebilmek için değişik modeller kullanır.

ANSI Standard C kod’lu CASINO programı Howington ve arkadaşları tarafından 1997’de geliştirilen bir tek-saçılma Monte Carlo hesaplamasıdır. Özellikle bulk, ince film ve homojen kompozisyonlarla küresel inklüzyon durumlarında düşük enerjili elektron demeti etkileşimleri için dizayn edilmiştir. CASINO programı DOS veya UNIX tabanlı PC ile çalıştırılabilir. Program tablolaştırılmış elastik saçılma tesir kesiti ve deneysel olarak belirlenen durdurma gücü ile çalışır.

Program x-ışınları, ikincil ve geri saçılma elektronları, nokta analizi, tarama hattı veya bir görüntü formatı gibi bir çok çeşit sinyali potansiyelin farklı aralıkları için (0.1-30 kV) simüle edebilir. Numune yüzeyi pürüzsüz olmak kaydıyla program altlık malzeme üzerine gömülü küresel bir inklüzyonla da baş edebilir.

Ro ve arkadaşları tarafından 1999'da değiştirilen program, düz yüzey üzerine serpiştirilen küresel, yarı küresel ve bir altı yüzlüye ait şekillere sahip parçacıklardaki elektron yönelimlerini simüle edebilir. X-ışınları spektrumu ve Bremsstrahlung (frenleme) background'unun simülasyonu da mümkündür.

Background hesaplaması için Kirkpatrick ve Weidmann'ın (1945) parametrik yaklaşımından yararlanılmıştır.

Çok küçük çaplı parçacıkların analizi için Gauvin (1995) ve Hovington (1997) Monte Carlo simülasyon kodunu kullanarak yeni bir quantifikasyon algoritması geliştirmişlerdir. Yeni tekli saçılma MC kodu ikincil elektron genişletme etkisi, parçacık büyüklüğü ve parçacık şeklini de hesaba katacak şekilde parçacıkların kantitatif (nicel) element konsantrasyonlarını başarılı bir şekilde tahmin etme özelliği taşır. Simülasyon kodu dedekte edilen parçacık elementlerinin karakteristik x-ışınları şiddetlerini hesaplar. Konsantrasyonların hesaplanması için iteratif algoritma PACAL entegre software (EPPROC) programı tarafından kontrol edilir (Szaloki vd., 2000).

Simülasyon prosedürü aynı zamanda altlık malzemeden gelen karakteristik ve sürekli x-ışınları katkısını ve uyarılan elektronların enerji dağılımları üzerinde altlık materyalinin etkisini de verir. Szaloki ve arkadaşları (2000) değiştirilmiş CASINO programı ile hesaplama yaparken aşağıdaki durumları göz önüne almışlardır.

- 1- Parçacık homojen olmalı
- 2- Bütün numune elementleri ( $Z > 5$ ) dedekte edilmiş olmalı (H, Li, Be ve B hariç)
- 3- Parçacık düz bir yüzeye yerleştirilmeli ve yüzey kompozisyonu bilinmeli.

Karakteristik şiddetler ile konsantrasyonlar arasındaki ilişki lineer olmayan bir seri eşitlikle verilir.

$$I_{i,ölç.} = I_0 I_{i,sim}(C_1, C_2, \dots, C_n, \dots); \quad i=1, \dots, n \quad \text{ve} \quad \sum_{i=1}^n C_i = 1 \quad (20)$$

Burada  $n$ ; numune içindeki elementlerin sayısı,  $I_{i,ölç.}$  ve  $I_{i,sim}$  ölçülen ve simüle edilen  $i$ .elementin karakteristik çizgilerinin şiddetleri,  $C_1, C_2, \dots, C_n$  parçacık elementlerinin ağırlık veya atomik kesiti (konsantrasyon),  $I_0$  orantılılık faktörü olup cihaza ait bazı parametreleri içerir. Uygulanan model ve kod hesaplanan spektrumları, istatistiksel olarak simüle edilen ve ölçülen x-ışınları şiddetleri arasında gözlenen iyi bir uyumla (Bremsstrahlung background'unu da göz önünde bulundurarak) verir. Bütün spektrumlar içindeki bu kabul

edilebilir uyum Monte Carlo hesaplamasının doğruluğunu verir. Simüle edilen fonksiyon  $I_{i,sim}(C_1, C_2, \dots, C_n, \dots)$  her bir değişken için tek ve sürekli. Bu yüzden eşitlik (20) tek bir çözüm vermelidir  $(C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*)$ . Eğer konsantrasyonun iki seti teorik çözümlerden farklıysa  $C_i^* \neq C_i^{(1)}, C_i^{(2)}$  eşitlik (20)'de bir takım düzenlemelere gidilerek eşitlik (21) takip edilir.

$$I_{i,\text{ölç.}} C_i^{(1)} = I_0 I_{i,sim}(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}, \dots, C_n^{(2)}) C_i^{(2)} \text{ ve } \sum_{i=1}^n C_i^{(2)} = 1 \quad (21)$$

Eşitlik (21)'ile sonsuz çözümler üretilir. Eşitlik (20)'den çıkan bir konsantrasyon serisi seçilmiş olur.

Eşitlik (21)'de yer alan setler kullanılarak başarılı bir şekilde konsantrasyon değerleri eşitlik (22) ile tahmin edilir:

$$C_i^{(k+1)} = C_i^{(k)} \frac{I_{i,\text{ölç.}}}{I_{i,sim}^{(k)} \sum_{j=1}^n C_j^{(k)} I_{j,\text{ölç.}} / I_{j,sim}^{(k)}} \quad (22)$$

Burada  $C_i^{(k+1)}$   $i$ . konsantrasyonun  $(k+1)$ . tahmini değeridir.

Normalize edilen karakteristik x-ışınları konsantrasyonun sıfıncı tahmini ile daha uygundur. Aşağıdaki şartlar sağlanınca iterasyon durdurulur.

$$\left| C_i^{(k+1)} - C_i^{(k)} \right| < \delta_1 \text{ ve } \sum_{i=1}^n (I_{i,\text{ölç.}} - I_{i,sim}^{(k)})^2 / \sigma_i^2 < \delta_2 \quad (23)$$

Burada  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  iterasyon aşamasını sınırlandırmak için verilen en uygun parametrelerdir.  $\sigma_i$   $i$ . elementin ölçülen x-ışınları şiddetinin standart sapmasıdır. Genel olarak şart (23) eşitliğindeki fonksiyonun birinci dereceden diferansiyeli 1'den az ise algoritma çakışıktır. Nümerik tahmindeki bu çakışma simüle edilen elektronların sayısına ve parçacık elementlerinin sayısına bağlıdır. Szaloki ve diğerleri, 2000 yılında yaptıkları çalışmada iterasyon aşamasının ortalama sayısını 5 ile 10 arasında alarak  $0.005 < \delta_1 < 0.01$  ve  $1.5 < \delta_2 < 20$  şeklinde  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  değerlerini tanımlamışlardır.

### 1.16. Küme Analizi

Küme analizi analitik verilerin yorumunda çok yaygın bir şekilde kullanılan iyi dizayn edilmiş birçok değişkenli veri analizi tekniğidir (Massart ve Kaufman, 1983). Küme analizinin ana amacı geniş verilerden faydalanarak benzer veriler grubunu elde etmektir. Genel anlamda küme analizi teknikleri üç grupta incelenirler. Bunlar Hiyerarşik Küme Analizi (HCA), hiyerarşik olmayan küme analizi (NHCA) ve belirsiz küme analiz (FCA) olarak adlandırılır.

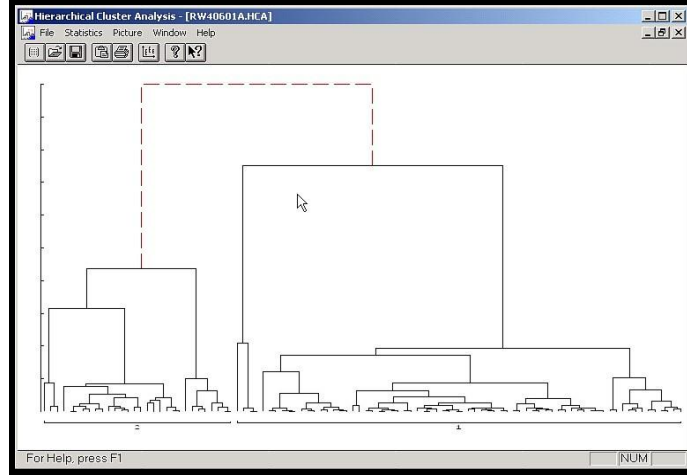
HCA en çok kullanılan küme analizi yöntemidir (Lucasius vd., 1993). HCA'nın en büyük avantajı karşılaştırmalı ve hesaba dayalı görsel veriler sunmasıdır. Dezavantajı ise veriler üzerinden alınan bazı istenmeyen hiyerarşik yapılarıdır. Şayet veriler bu yapılar için bir grup oluşturamazsa bu durumda bazı yanlış sınıflandırmalar ortaya çıkacaktır. Küme analizinde en önemli noktalardan birisi en doğru küme sayısını belirlemektir ki, bu küme kriteri (clustering criterion) olarak adlandırılmaktadır. Bu aşama geniş veri aralıklarının yorumlanması açısından çok önemlidir.

Çalışmada Monte Carlo Simülasyonundan sonra verilerin görsel hale getirilmesi IDAS (Integrated Data Analysis System) windows yazılım programı yardımıyla yapılmıştır. Programın ana amacı analitik verilerin yorumlanması için HCA, NHCA ve FCA uygulamalarının doğru bir şekilde set edilmesi ve verileri temsil eden en doğru küme sayısının belirtilmesiyle sayısal verileri görsel hale getirerek yorumlamada zorluklardan kaçınmaktır. Bu program çalışmamızda toprak numunelerinin kimyasal yapısını en açık şekilde verecek biçimde SEM-EDX'ten otomatik modda analiz ile elde edilen verilere uygulanmıştır.

IDAS software programında küme analizinin grafiksel temsilini oluşturmak özel girişimler gerektirir. HCA'nın sonuçları normalde bir dendrogram ile verilir. Küme analizi sonuçlarının yorumlanması bakımından grafiksel temsiller çok önemlidir.

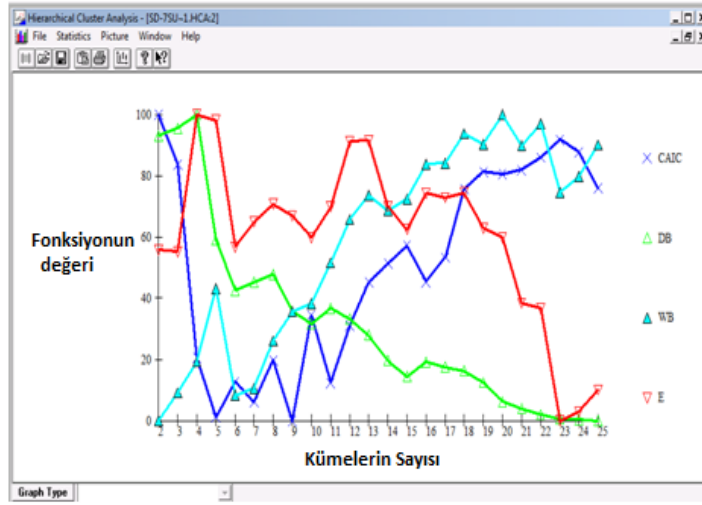
HCA sonuçları takip eden grafiksel temsiller yardımıyla görüntülenir.

1) Kümelerin ortalama bileşimi; verilen bir küme için bütün değişkenlerin ortalama değerleri bir bar grafiği ile temsil edilir (Şekil 20).



Şekil 20. Kümelerin ortalama yapısı

2) Kümeleme kriteri; Şekil 21'den de görüldüğü gibi çizgi grafikleri küme sayısının bir fonksiyonu gibi farklı kümeleme kriterlerinden sorumludur.



Şekil 21. Tanımlanan fonksiyonlara bağlı kümeleme kriteri

## **2. YAPILAN ÇALIŞMALAR**

Elemental hareketliliğin belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, elementlerin davranışı üzerinde etkili olan, bölgenin fiziksel, kimyasal ve çevresel özelliklerinin iyi bilinmesi ve değerlendirilmesi son derece önemlidir. Öte yandan, örnek alma işlemi araştırmada en önemli aşamalardan birini oluşturmaktadır. Bu gibi çalışmalarda örnek dağılımının düzenli olması gerekir. Ancak bu şekilde çalışma alanı sistematik şekilde değerlendirilmiş olur. Herhangi bir çevreden alınan örnek o çevreyi mümkün olan en iyi şekilde temsil etmelidir. Yapay kaynaklı metal kirlilik seviyesinin belirlenmesi amacıyla yapılacak olan arazi çalışmalarına geçmeden önce örnekleme yapılacak bölgeyi gösteren bir harita üzerinde örnek alınacak noktaların belirlenerek işaretlenmesi ve çalışmaların planlanması gerekir.

Bu çalışmada temel amaç yoğun ve uzun yıllar boyunca yapay kirleticilere maruz kalmış bölge topraklarında potansiyel ağır metallerin toprak dikey profili boyunca ilerleyişini aydınlatmak olduğu için, yüzeyden 15 m'ye kadar farklı derinliklerden numuneler alınarak, toprağın dokusal, kimyasal ve mineralojik karakteristikleri incelenmiştir. Bütün bu incelemeler farklı sistemler ve metodlar gerektirdiğinden aşağıda önce çevresel ve zemin bilgileri olmak üzere, kimyasal yapının ve elemental içeriğin aydınlatılması için kullanılan cihazlar ve yöntemler sırasıyla açıklanmıştır.

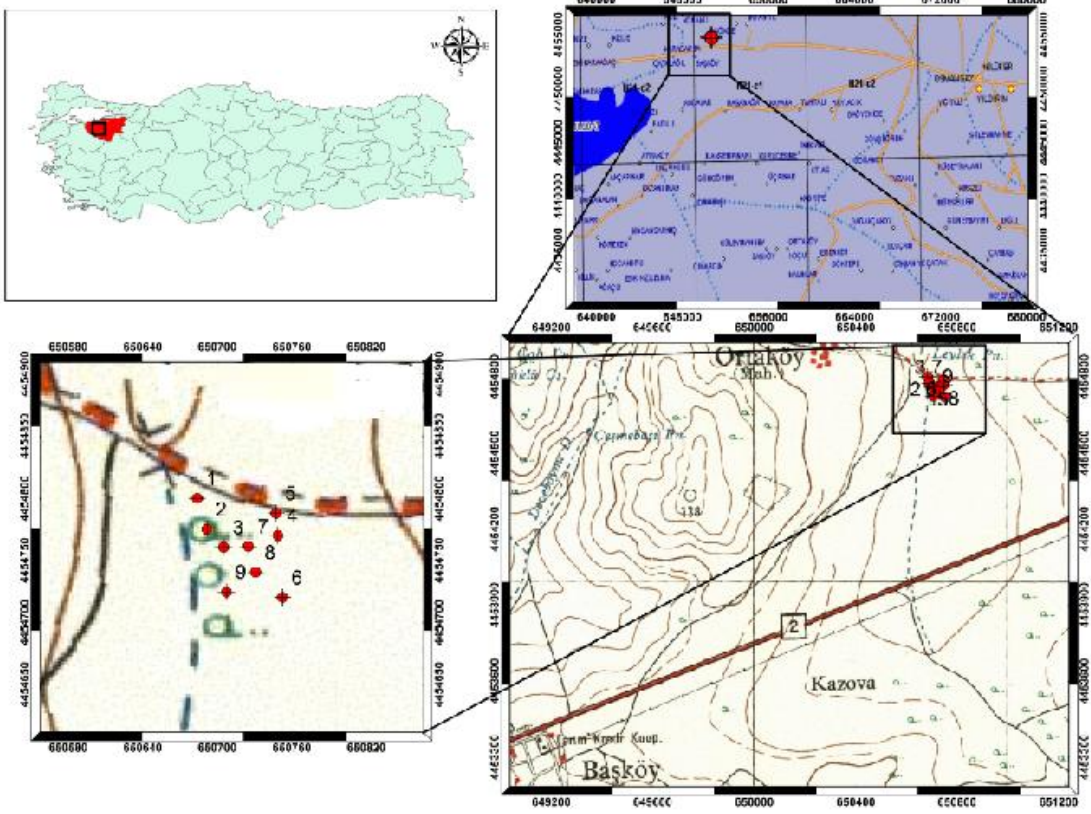
### **2.1. İnceleme Alanının Tanıtılması**

#### **2.1.1. Jeomorfolojik ve Çevresel Bilgiler**

Çalışma, Bursa ili Nilüfer ilçesi Başköy mevkiinde, 146899 m<sup>2</sup>'lik sahada yapılmıştır. Çalışma bölgesini ve numune alınan noktaları gösteren harita Şekil 22'de verilmiştir.

Bölge topoğrafik olarak engebesiz ve az eğimli bir yapıya sahiptir. Bursa ili ve çevresinde, yazları sıcak ve az yağışlı, kışları ise ılık ve yağışlı olan Marmara Bölgesi iklimi hüküm sürer. Kışların çok sert geçmediği bölgede yaz aylarında da şiddetli bir kuraklık görülmemektedir. Bölgenin yıllık yağış ortalaması 708 mm civarındadır. En sıcak ay ortalaması 24,2 °C ile Temmuz, en soğuk ay ortalaması 5,3 °C ile Ocak ayıdır.





Şekil 22. Çalışma bölgesi ve numune alınan noktalar

## 2.2. Bölge Jeolojisi

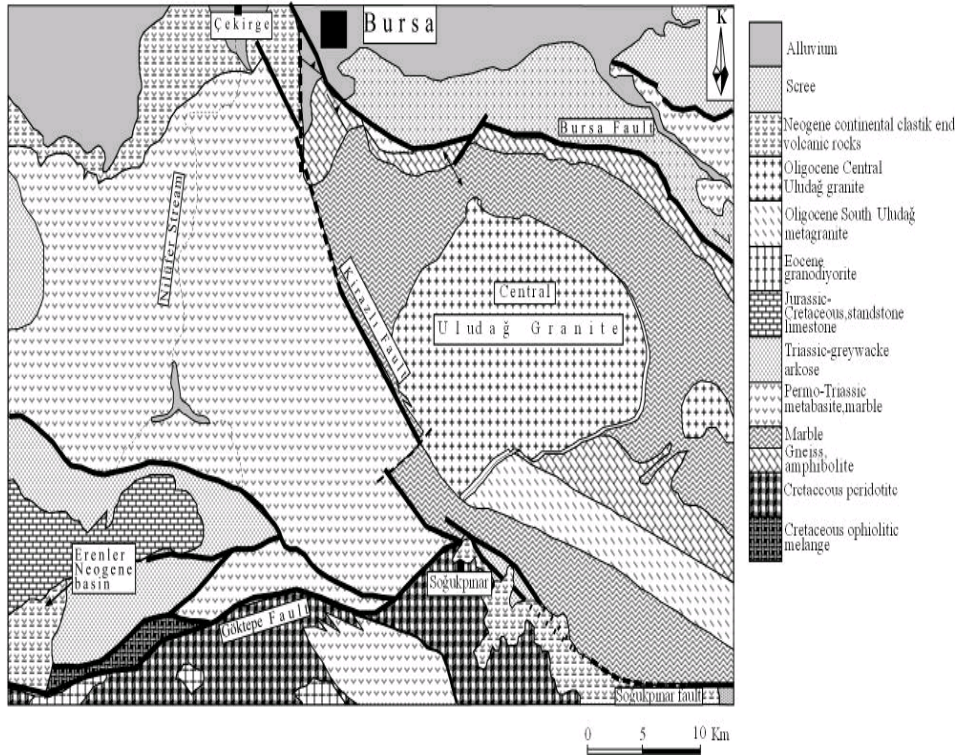
### 2.2.1. Genel Jeoloji

Çalışma alanı ve yakın çevresinin temelini, Paleozoyik yaşlı yüksek metamorfizm geçirmiş Uludağ karmaşığının çekirdeği durumundaki gnays, amfibolit, kalkışist ve mermerler oluşturur. Bu temel üzerine, bu birimler ile tektonik ilişkili ve yüksek basınç-yeşilşist fasiyesinde metamorfizm geçirmiş, Permo-Triyas yaşlı bazik kökenli metatüf, metaspilitik lav, kalk şist, kuvars-klorit şist, amfibol şist, sleyt-fillat, metasilttaşı, metakarbonat, grovak, ve şeyl birimleri ile temsil edilen literatürde Karakaya Kompleksi olarak adlandırılan formasyon gelmektedir. Bu birimlerin üzerine gevşek tutturulmuş kum, çakıl, silttaşı, kumtaşı, killi kireçtaşı, kiltası ve marndan oluşan Neojen birimleri uyumsuz olarak gelmektedir. Neojen birimleri Doğu-Batı doğrultulu uzanan mostralar şeklinde olup, çoğunlukla yatay ve kuzeye az eğimlidirler. Katmanlar yanal yönde devamsız olup

mercekleşme ve kamalaşma gösterirler. Tüm bu birimlerin üzerinde de kuvaterner yaşlı alüvyon, yamaç molozu ve traverten çökelleri mevcuttur.

Travertenler boz – açık sarı renklerde, sert, sıkı ve az koğuklu, çoğu kez aragonit kristalleşmeleri halindedir. Kuzeybatı – güneydoğu doğrultulu, düşeye yakın eğimde çatlaklara sahiptirler. Yamaç molozu, Bursa ovasının güneyinde tutturulmamış iri blok, moloz ve çakıldan oluşmaktadır. Yamaç molozunun kalınlığı 100 m kadardır. Bursa ovası Anadolu'nun büyük ölçüde yükselme sürecinde paroksimal tektonik sonrasında alüvyal malzeme ile doldurulmuş, böylece alüvyal bir ova halini almıştır. Tektonik bir çöküntü havzası niteliğinde olan Bursa ovası, akarsuların taşıdığı blok, çakıl, kum, silt ve kil gibi detritik malzeme ile kaplanmıştır. Alüvyon kalınlığı 80-200 m. arasında değişmektedir. Şekil 23'de bölgenin jeolojik karakteristikleri harita üzerinde gösterilmiştir.

İnceleme alanı ve çevresindeki sahanın genel jeolojisi M.T.A. tarafından hazırlanan 1/25.000 ölçekli jeoloji haritası incelenerek belirlenmiştir (Şekil 23).



Şekil 23. Bölgenin jeolojik haritası

## 2.2.2. İnceleme Alanı Mühendislik Jeolojisi

İnceleme alanında 9 adet toplam 139,05 metre derinliğinde sondaj kuyusu açılarak birimler tanımlanmıştır.

Açılan sondaj kuyularında SK-1: 0.00-3.00 m arası kahverengimsi renkli, orta katı-katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 3.00-13.00 m arası siyahımsı-yeşilimsi kahverenkli, orta katı-katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 13.00-15.45 m arası yeşilimsi kahverenkli, katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; SK-2: 0.00-10.00 m. arası yeşilimsi kahverenkli, katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 10.00-13.00 m arası kahverengimsi renkli, orta katı-katı kıvamlı, yer yer çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 13.00-15.45 yeşilimsi kahverenkli, çok katı-sert kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; SK-3: 0.00-3.45 m arası kahverengimsi renkli, orta katı-katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 3.45-14.00 m arası siyahımsı-yeşilimsi kahverenkli, katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 14.00-15.45 m arası yeşilimsi kahverenkli, çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı kumlu siltli kil; SK-4: 0.00-12.00 m. arası yeşilimsi kahverenkli, orta katı-katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı kumlu siltli kil; 12.00-15.45 m arası yeşilimsi kahverenkli, katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; SK-5: 0.00-10.50 m arası siyahımsı kahverenkli, katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 10.50-15.45 m arası siyahımsı kahverenkli, katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; SK-6: 0.00-3.50 m arası siyahımsı kahverenkli, katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 3.50-9.45 m arası mavimsi kahverenkli, katı –çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, yer yer çakıllı kum bantlı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 9.45-15.45 m arası kahverenkli, katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, yer yer çakıllı kum bantlı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; SK-7: 0.00-12.45 m arası mavimsi yeşilimsi kahverenkli, katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 12.45-15.45 m. arası kahverenkli, çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, yer yer çakıllı kum bantlı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; SK-8: 0.00-3.00 m arası siyahımsı kahverenkli, yumuşak kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 3.00-9.00 m arası mavimsi kahverenkli, katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 9.00-15.45 m arası kahverenkli, katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; SK-9: 0.00-11.00 m arası mavimsi kahverenkli, orta katı-katı-çok katı kıvamlı, seyrek çakıllı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil; 11.00-15.45 m arası kahverengimsi renkli, katı-çok katı kıvamlı, yer yer çakıllı kum bantlı, az çakıllı-kumlu-siltli-kil gözlenmiştir.

## 2.3. Arazi Araştırmaları ve Deneyler

### 2.3.1. Arazi ve Laboratuvar alışmaları

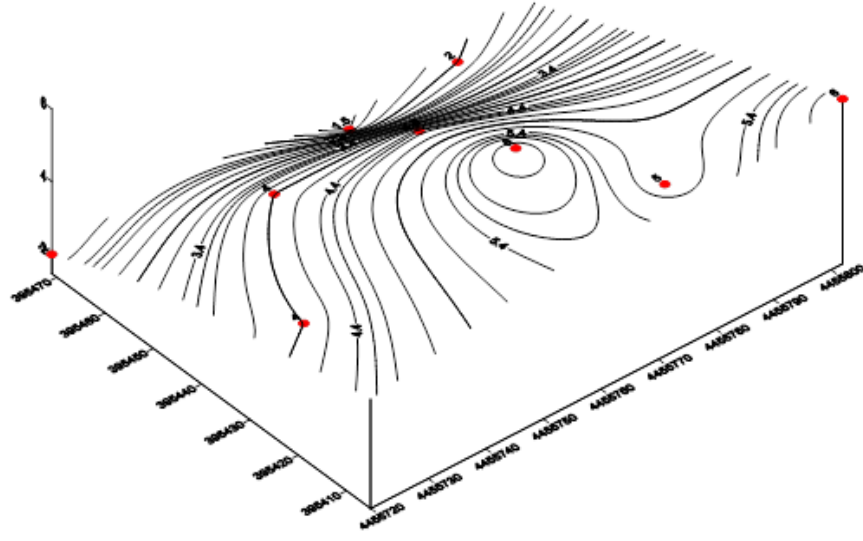
İncelenen alanda zeminin jeoteknik özelliklerini belirlemek ve her 1.5 m'de bir numune alabilmek amacıyla dokuz farklı noktada Karsu Sondajcılık firmasına toplam 139,05 metre derinliğinde sondaj kuyusu atırılmıştır. Sondaj, Acker tipi rotary sondaj makinesi ile yapılmıştır. Sondaj kuyusu açılırken Standart Penetrasyon deneyi (SPT) yapılmış olup kuyudan alınan numuneler üzerinde Bursatest zemin mekaniği laboratuvarında doğal su muhtevası tayini, ıslak yıkama yöntemiyle tane boyu analizi (granülometrik analiz) ve kıvam limitlerinin tespit deneyleri yapılmıştır. Numuneler sondaj borusu ucuna takılan 40 cm uzunluğunda ve 80 mm çapında tij diye adlandırılan Şekil 24'te gösterilen borularla alınmıştır.



Şekil 24. Numunelerin alınması

### 2.3.2. Yeraltı Suları

Açılan sondaj kuyularında yeraltı suyuna SK-1: 6.00, SK-2: 5.00, SK-3:6.00, SK-4:1.50, SK-5: 2.00, SK-6: 2.00, SK-7: 4.50, SK-8:4.00, SK-9: 4.00 metrede rastlanılmıştır. Su seviyeleri her bir kuyunun X ve Y koordinatları kullanılarak Şekil 25'teki gibi temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 25. Su seviyeleri

### 2.3.3. Arazi Deneyleri

#### 2.3.3.1. SPT Deneyleri

Sondaj çalışması sırasında geçilen zemin tabakalarının fiziksel niteliklerini belirlemek amacıyla her 1,5 metre derinlikte Standart Penetrasyon Deneyi (SPT) yapılmıştır. Yapılan sondaj çalışması sırasında kayıt edilen  $N_{30}$  (darbe sayısı) değerleri Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8.  $N_{30}$  değerlerinin derinlikle değişim tabloları

Kuyu No	Derinlik(m)	Numune No	$N_{30}$	Kuyu No	Derinlik(m)	Numune No	$N_{30}$
SK-1	1.50-1.95	SPT-1	12	SK-2	1.50-1.95	SPT-1	11
SK-1	3.00-3.45	SPT-2	8	SK-2	4.50-4.95	SPT-2	20
SK-1	4.50-4.95	SPT-3	9	SK-2	6.00-6.45	SPT-3	19
SK-1	6.00-6.45	SPT-4	9	SK-2	7.50-7.95	SPT-4	15
SK-1	7.50-7.95	SPT-5	11	SK-2	9.00-9.45	SPT-5	18
SK-1	9.00-9.45	SPT-6	13	SK-2	10.50-10.95	SPT-6	25
SK-1	10.50-10.95	SPT-7	12	SK-2	12.00-12.45	SPT-7	27
SK-1	12.00-12.45	SPT-8	12	SK-2	13.50-13.95	SPT-8	48
SK-1	13.50-13.95	SPT-9	20	SK-2	15.00-15.45	SPT-9	>50
SK-1	15.00-15.45	SPT-10	33				
SK-3	1.50-1.95	SPT-1	9	SK-4	1.50-1.95	SPT-1	8
SK-3	3.00-3.45	SPT-2	10	SK-4	3.00-3.45	SPT-2	10
SK-3	4.50-4.95	SPT-3	13	SK-4	4.50-4.95	SPT-3	12
SK-3	6.00-6.45	SPT-4	11	SK-4	6.00-6.45	SPT-4	11
SK-3	7.50-7.95	SPT-5	15	SK-4	7.50-7.95	SPT-5	11
SK-3	9.00-9.45	SPT-6	12	SK-4	9.00-9.45	SPT-6	13
SK-3	10.50-10.95	SPT-7	15	SK-4	10.50-10.95	SPT-7	13
SK-3	12.00-12.45	SPT-8	16	SK-4	12.00-12.45	SPT-8	12
SK-3	13.50-13.95	SPT-9	15	SK-4	13.50-13.95	SPT-9	16
SK-3	15.00-15.45	SPT-10	28	SK-4	15.00-15.45	SPT-10	23
SK-5	1.50-1.95	SPT-1	12	SK-6	1.50-1.95	SPT-1	9
SK-5	3.00-3.45	SPT-2	13	SK-6	3.00-3.45	SPT-2	11
SK-5	4.50-4.95	SPT-3	15	SK-6	4.50-4.95	SPT-3	14
SK-5	6.00-6.45	SPT-4	15	SK-6	6.00-6.45	SPT-4	18
SK-5	7.50-7.95	SPT-5	14	SK-6	7.50-7.95	SPT-5	13
SK-5	9.00-9.45	SPT-6	12	SK-6	9.00-9.45	SPT-6	16
SK-5	10.50-10.95	SPT-7	17	SK-6	10.50-10.95	SPT-7	14
SK-5	12.00-12.45	SPT-8	17	SK-6	12.00-12.45	SPT-8	17
SK-5	13.50-13.95	SPT-9	23	SK-6	13.50-13.95	SPT-9	15
SK-5	15.00-15.45	SPT-10	26	SK-6	15.00-15.45	SPT-10	22
SK-7	1.50-1.95	SPT-1	16	SK-8	1.50-1.95	SPT-1	4
SK-7	3.00-3.45	SPT-2	9	SK-8	3.00-3.45	SPT-2	9
SK-7	4.50-4.95	SPT-3	16	SK-8	4.50-4.95	SPT-3	13
SK-7	6.00-6.45	SPT-4	16	SK-8	6.00-6.45	SPT-4	12
SK-7	7.50-7.95	SPT-5	15	SK-8	7.50-7.95	SPT-5	12
SK-7	9.00-9.45	SPT-6	15	SK-8	9.00-9.45	SPT-6	17
SK-7	10.50-10.95	SPT-7	21	SK-8	10.50-10.95	SPT-7	15
SK-7	12.00-12.45	SPT-8	18	SK-8	12.00-12.45	SPT-8	14
SK-7	13.50-13.95	SPT-9	22	SK-8	13.50-13.95	SPT-9	17
SK-7	15.00-15.45	SPT-10	25	SK-8	15.00-15.45	SPT-10	20
SK-9	1.50-1.95	SPT-1	7				
SK-9	3.00-3.45	SPT-2	8				
SK-9	4.50-4.95	SPT-3	14				
SK-9	6.00-6.45	SPT-4	19				
SK-9	7.50-7.95	SPT-5	14				
SK-9	9.00-9.45	SPT-6	13				
SK-9	10.50-10.95	SPT-7	9				
SK-9	12.00-12.45	SPT-8	21				
SK-9	13.50-13.95	SPT-9	22				
SK-9	15.00-15.45	SPT-10	30				

## 2.4. Laboratuvar Deneyleri ve Analizler

Parselde açılan sondaj kuyusundan örselenmiş ve örselenmemiş zemin numuneleri alınmıştır. Numuneler üzerinde Bursatest zemin mekaniği laboratuvarında, dane dağılımı, elek analizi, atterberg limitleri ve su içeriği deneyleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 9).

Tablo 9. Atterberg limitleri tablosu

Kuyu No	Derinlik (m)	LI %	PL %	PI %	Wn %	Ic %	Zemin Cinsi
SK-1	3.00-3.45	68	23	45	38.80	0.64	CH
SK-1	6.00-6.45	56	19	37	35.60	0.55	CH
SK-1	13.50-13.95	48	18	30	31.40	0.55	CI
SK-2	3.00-3.50	69	25	44	35.30	0.76	CH
SK-2	4.50-4.95	54	19	35	28.40	0.73	CH
SK-2	10.50-10.95	46	16	30	22.90	0.77	CI
SK-3	3.00-3.45	66	22	44	37.20	0.65	CH
SK-3	6.00-6.45	61	21	40	30.70	0.75	CH
SK-3	10.50-10.95	60	20	40	29.80	0.75	CH
SK-4	4.50-4.95	72	22	50	32.10	0.79	CH
SK-4	9.00-9.45	60	22	38	34.20	0.67	CH
SK-4	13.50-13.95	43	16	27	22.30	0.76	CI
SK-5	3.00-3.45	64	21	43	28.70	0.82	CH
SK-5	7.50-7.95	68	24	44	31.60	0.82	CH
SK-5	12.00-12.45	51	17	34	26.40	0.72	CH
SK-6	4.00-4.50	64	21	43	35.00	0.67	CH
SK-6	7.50-7.95	40	16	24	26.70	0.55	CI
SK-6	13.50-13.95	42	15	27	17.50	-	SC
SK-7	4.50-4.95	60	20	40	34.80	0.63	CH
SK-7	7.50-7.95	63	22	41	30.50	0.79	CH
SK-7	12.00-12.45	65	23	42	32.30	0.77	CH
SK-8	3.00-3.45	68	23	45	32.40	0.79	CH
SK-8	9.00-9.45	75	22	53	33.40	0.78	CH
SK-8	12.00-12.45	54	20	34	27.50	0.77	CH
SK-9	3.00-3.45	68	23	45	38.60	0.65	CH
SK-9	7.50-7.95	66	21	45	34.30	0.70	CH
SK-9	12.00-12.45	53	20	33	25.20	0.84	CH

CH: Yüksek plastisiteli yağlı kil, SC: Killi kum, CI: Orta plastisiteli kil

Laboratuar deney sonuçlarından zeminin ince taneli zeminler sınıfında olduğu görülmektedir. Arazi karakteristiklerinin belirtilmesi içinse,  $I_c$  (sertlik indeksi),  $LI$  (likidite indeksi),  $PI$  (plastisite indeksi),  $W_n$  (su muhtevası) ve zemin şişme potansiyelinin ölçülmesi önem arz etmektedir. Arazi için belirlenen bu parametrelere ait sınıflandırmalar özet olarak Tablo 10'da, elek analizi sonuçları ise Tablo 11'de verilmiştir. Şekil 26'da açılan sondaj kuyusuna ait bir görüntü ile çalışma bölgesi ve Nilüfer Çay'ına ait birer resim görülmektedir.

Tablo 10. Zemin özellikleri

<b><math>I_c</math></b> (Sertlik İndeksi)	0.55-0.84	Orta katı-Katı
<b><math>LI</math></b> (Likidite İndeksi)	0.15-0.44	Plastik
<b><math>PI</math></b> (Plastisite İndeksi)	>40	Plastik-Çok plastik
<b><math>W_n</math></b> (Su Muhtevası)	17.50-38.80	Ayrıışmış-Kuru ve Az ayrıışmış-Az kuru



Tablo 11. Elek analizi deney sonuçları tablosu

Kuyu No	Derinlik (m)	Numune No	Çakıl %	Kum %	Silt+Kil %
SK-1	3.00-3.45	SPT-2	3	10	87
SK-1	6.00-6.45	SPT-4	0	12	88
SK-1	13.50-13.95	SPT-9	3	8	89
SK-2	3.00-3.50	UD	2	8	90
SK-2	4.50-4.95	SPT-3	2	11	87
SK-2	10.50-10.95	SPT-7	19	24	57
SK-3	3.00-3.45	SPT-2	2	6	92
SK-3	6.00-6.45	SPT-4	1	3	96
SK-3	10.50-10.95	SPT-7	2	16	82
SK-4	4.50-4.95	SPT-3	9	10	81
SK-4	9.00-9.45	SPT-6	5	13	82
SK-4	13.50-13.95	SPT-9	5	43	52
SK-5	3.00-3.45	SPT-2	8	9	83
SK-5	7.50-7.95	SPT-5	0	9	91
SK-5	12.00-12.45	SPT-8	5	19	76
SK-6	4.00-4.50	UD	10	10	80
SK-6	7.50-7.95	SPT-5	1	38	61
SK-6	13.50-13.95	SPT-9	35	47	18
SK-7	4.50-4.95	SPT-3	2	9	89
SK-7	7.50-7.95	SPT-5	1	13	86
SK-7	12.00-12.45	SPT-8	1	14	85
SK-8	3.00-3.45	SPT-2	0	7	93
SK-8	9.00-9.45	SPT-6	5	10	85
SK-8	12.00-12.45	SPT-8	5	11	84
SK-9	3.00-3.45	SPT-2	3	10	87
SK-9	7.50-7.95	SPT-5	4	12	84
SK-9	12.00-12.45	SPT-8	28	15	57



(a)



(b)



(c)

Şekil 26. (a) Sondaj kuyusu, (b) Çalışma bölgesi ve (c) Nilüfer Çay'ına ait resimler

## **2.5. pH ve Elektriksel İletkenlik (EC) Ölçümleri**

2 gr toprak numunesi 6 ml saf su içerisinde çözdürülüp bir saat bekledikten sonra bir YSI 32 marka elektrikli iletkenlik ölçer alet ile önce EC değerleri daha sonra ise Consort K911 marka pH metre ile pH değerleri okunarak kaydedilmiştir.

## **2.6. Aylık Raporlara Göre Belirlenen Bölgedeki Kirlilik Değerleri**

Tehlikeli atıkların çoğunluğu sanayi tesislerinin faaliyetleri sonucu oluşmaktadır. Bunlar; arıtma çamurları, kontamine olmuş variller, bidonlar, kimyasal kutuları, ömrünü tamamlamış kimyasallar, atık yağlar, akümülatörler, elektronik eşyalar vb. olarak sıralanabilir.

Çalışma bölgesi tarımsal amaçlı olarak da kullanılmış olup, sulama Nilüfer Çay'ından sağlanmıştır. Nilüfer Çay'ı beraberinde tehlikeli atıkları sürüklemesi bakımından bölge için önemli kirlilik etken faktör oluşturmaktadır. 01.01.2007-01.11.2009 süreçleri boyunca her ay, Nilüfer Çay'ına dökülen derelerde ve Çay üzerinde TÜBİTAK-BUTAL tarafından aylık düzenli ölçümler alınmıştır. Alınan ölçümlerin ortalaması ve ölçümlerdeki sapmalar 14 element için Tablo 12'de mg/L cinsinden verilmiştir.

Tablo 12. Nilüfer Çay'ına dökülen derelerde ve Çay üzerinde TÜBİTAK-BUTAL tarafından alınan aylık düzenli ölçümler (mg/L)  
(01.01.2007-01.11.2009)

Ölçüm yapılan nokta	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn	Ag	Al	As	Cd	Cu	Hg	Cr
Hasan Ağa deresi üzerinde	0.83	0.08	0.03	0.04	0.25	0.02	0.14	0.00	0.92	0.09	0.01	0.02	0.00	0.02
Hasan Ağa deresinin karışımından sonra	5.93	0.18	0.03	0.02	0.50	0.06	0.14	0.66	8.56	0.33	0.00	0.01	0.00	0.02
Ayvalı deresinin karışımından önce	13.30	0.18	0.04	0.06	0.17	0.01	0.15	0.23	13.44	0.04	0.01	0.02	0.00	0.04
Ayvalı deresi üzerinde	0.89	0.17	0.08	0.03	0.07	0.01	0.31	0.00	0.66	0.01	0.01	0.02	0.00	0.05
Ayvalı deresinin karışımından sonra	12.29	0.17	0.03	0.02	0.18	0.01	0.14	0.00	11.54	0.06	0.01	0.01	0.00	0.03
Gümüštepe mevkiinde	10.11	0.11	0.04	0.03	0.10	0.00	0.14	0.01	11.12	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02
Cilimboz deresi üzerinde	12.27	0.10	0.02	0.04	0.06	0.01	0.13	0.31	9.09	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02
Cilimboz deresinin karışımından sonra	8.96	0.14	0.03	0.03	0.10	0.01	0.13	0.02	10.41	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
Panayır deresi üzerinde	1.21	0.14	0.04	0.02	0.07	0.04	0.23	0.00	0.75	0.01	0.02	0.03	0.00	0.04
Gök dere üzerinde	0.85	0.25	0.04	0.03	0.04	0.06	0.09	0.00	0.56	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02
Kaplıkaya deresi üzerinde	0.93	0.05	0.02	0.03	0.06	0.00	0.09	0.00	0.93	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02
Barakfakih deresi üzerinde	0.88	0.04	0.05	0.04	0.06	0.05	0.26	0.00	0.91	0.00	0.01	0.03	0.00	0.03
Barakfakih deresinin sanayi çıkışında	0.69	0.08	0.02	1.73	0.05	0.04	0.08	0.00	0.51	0.00	0.01	0.02	0.00	0.03

## 2.7. Analiz Sistemleri

### 2.7.1. Enerji Ayrımlı X-ışınları Flöresans (EDXRF) Spektrometresi

Epsilon 5; üç boyutlu polarize optik geometrisi, avantajlı tüp özellikleri ve PAN-32 Ge X-ışınları dedektörü ile diğerlerinden farklı olarak periyodik tabloda bulunan orta ağırlıktaki elementlerle tüm ağır elementler için en uygun performans sağlamaktadır (Na-U). 133 numune kapasitesine sahip olan cihaz katı ve sıvı haldeki numuneler için sırasıyla vakum ve He atmosfer koşulları altında ölçüm için uygun tasarlanmıştır.

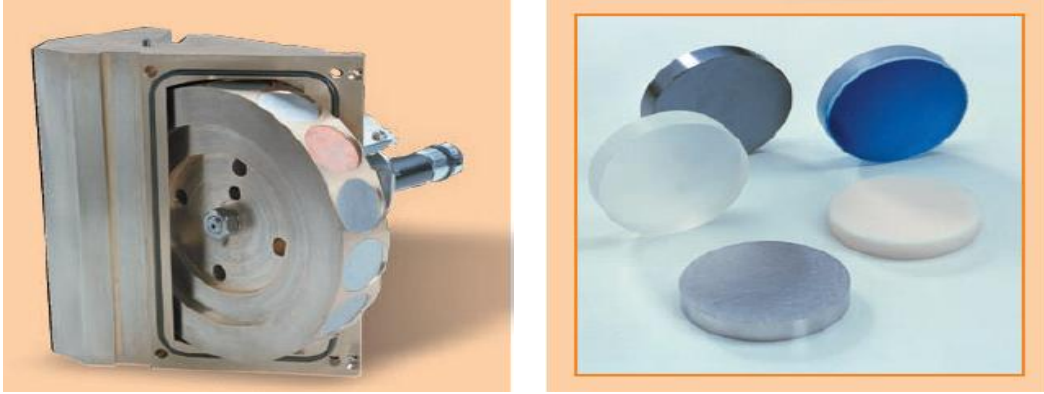
Epsilon 5 ile düşük dedeksiyon limiti, programlanabilir polarizasyon ve ikincil hedef seçimiyle sağlanabilmektedir (Şekil 27). 21 tane ikincil hedef vardır. Bunların dokuzu basit sistemde mevcut olup, diğerleri spesifik uygulamalarda daha düşük dedeksiyon ve optimum uyarma sağlayabilmek için eklenebilmektedir (Her element için, o elementin soğurma kıyısının hemen üzerinde uyarılma enerjisine sahip ikincil hedef seçmek daha uygun uyarma sağlayacaktır).

Temelde iki çeşit hedef bulunmaktadır;

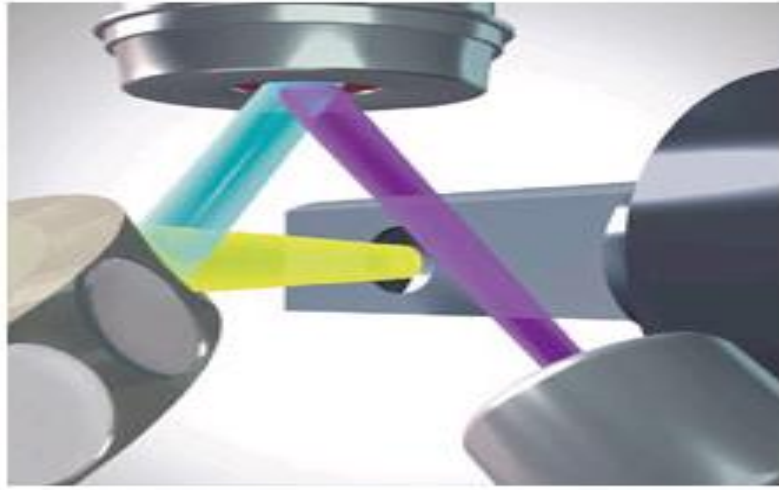
1) Flöresans İkincil Hedef; Hedef malzemedeki flüoresansla numuneyi uyarmak için kullanılır. Hedef malzeme ağır metallere yapıldığı için saçılma baskın değildir. Al, Ti, Fe, Ge, Zr, Mo, Ag,  $Ce_2O_3$ , Mg, Co, Cu, Zn, Sn,  $LaB_6$ , W, KBr,  $CaF_2$ , CsI,  $BaF_2$ , Rh, ve  $SrF_2$  ikincil flüoresan hedef olarak kullanılabilir.

2) Barkla Hedef; Hedef malzemesinden saçılan tüp spektrumu ile numune uyarılmaktadır. Hedef malzeme hafif elementlerden yapıldığı için flüoresans baskın değildir.  $Al_2O_3$  ve  $B_4C$  ise Barkla hedeflerdir.

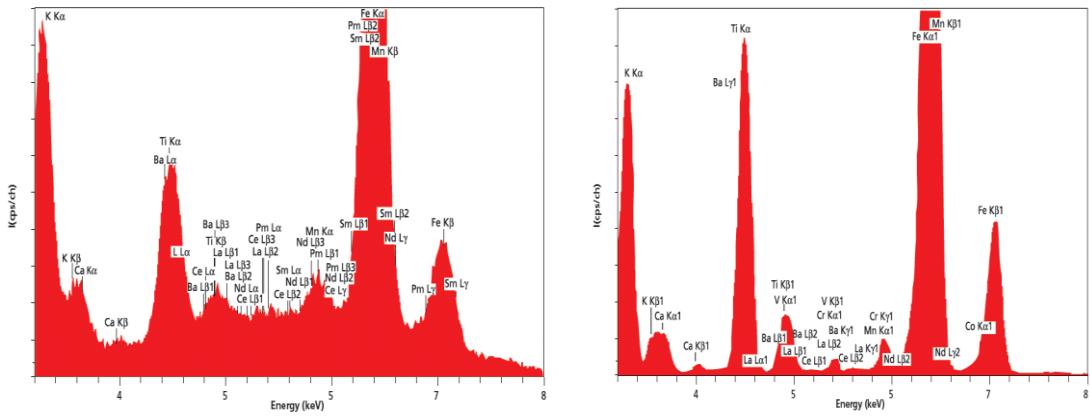
Numuneyi uyarmak için tüpten hedefe gelen radyasyon kullanılır. Bu geometride x-ışınları dik iki yüzey üzerinde yol alırlar. Tüpten gelen ışınlar ikincil hedefi uyarır ve karakteristik x-ışınları ve x-ışınlarından bir kısmının saçılması ile oluşan yeni ışınlar oluşturulur. Saçılan tüp radyasyonları iki dikey doğrultuda da saçılmayacağından kaybolarak dedektöre ulaşamazlar ve ikincil hedef x-ışınları kaynağıymış gibi kullanılır. Bu şekilde polarizasyonla spektrumdaki background seviyesi düşürülerek analite ait çok zayıf piklerin sayılmasına ve düşük konsantrasyonların dedekte edilmesine olanak sağlanmıştır. Şekil 28’de üç boyutlu optik geometriye ve Şekil 29’de ise 2-boyutlu ve 3-boyutlu optik geometriye sahip sistemlerden elde edilen spektrum örnekleri incelendiğinde fark belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 27. İkincil hedef (secondary target)



Şekil 28. Üç boyutlu optik geometri



Şekil 29. İki-boyutlu ve Üç-boyutlu optik geometriye sahip sistemlerden elde edilen spektrum örnekleri (Brouwer, 2003).

Kaynak, numune ve dedeksiyon sistemi bir vakum sistemi içerisine yerleştirilir. Hava özellikle düşük enerjili tüp radyasyonunu soğurur. Hava tarafından soğrulan radyasyondan dolayı x-ışınları dedektöre ulaşamaz ve hafif elementlerin analizi zorlaşır.

Sıvı ve ıslak tozlar vakum içerisinde ölçülemezler, buharlaşma olur. Bu tarz numuneler genelde Helyum ortamında ölçülürler. Helyum hafif elementlerin radyasyonunu soğurur, bu sebepten bu elementleri sıvı içinde ölçmek zordur. Buna rağmen Helyum ağır elementlerden gelen radyasyonu fazlaca soğurmaz.

Uygulanan voltaja bağlı olarak optimum uyarma sağlamak için;

1. Atom numarası  $4 \leq Z \leq 53$  aralığında olan Be'dan I'ya kadar olan elementlerin K çizgileri uyarılmaktadır;

2. Atom numarası  $37 \leq Z \leq 60$  aralığındaki Rb'den Nd'ye kadar olan elementler için optimum uyarılma hem K hemde L çizgileri uyarılarak sağlanabilir;

3. Atom numarası  $55 \leq Z \leq 92$  arasındaki Cs'den U'ya kadar olan elementler için L çizgilerinin uyarılması daha iyi uyarma vermektedir;

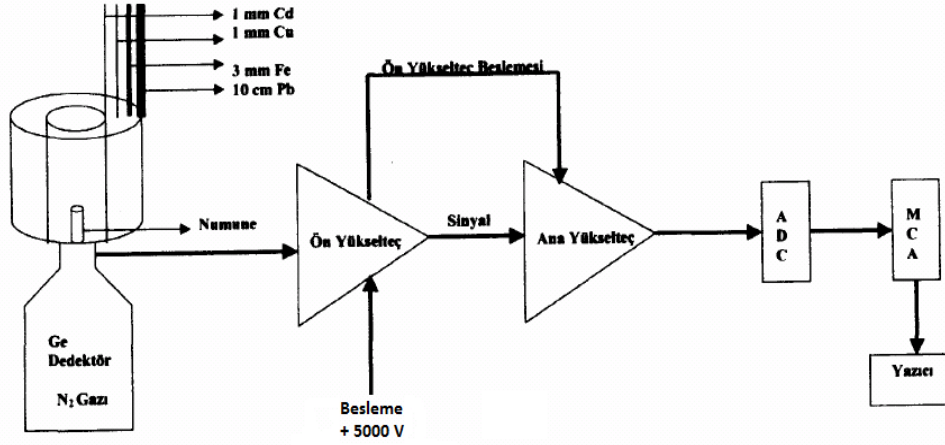
4. Bununla beraber numunenin doğası hangi tabakanın uyarılması gerektiği konusunda seçici rol oynamaktadır. Örneğin sıvı numunelerde çoğunlukla L çizgileri uyarılmaktadır. Tablo 13'te cihaza ait bütün özellikler özetlenmektedir.

Tablo 13. Epsilon 5'in özellikleri

<b>Yüksek Voltaj (HV) Kaynağı</b>	
Çıkış voltaj aralığı	25 kV-100 kV 1 kV'lik adımlarla ayarlanabilir.
Çıkış akım aralığı	0.5 mA-24 mA 0,1'lik adımlarla ayarlanabilir.
Maksimum çıkış gücü	600 W
Soğutma	Hava
<b>X-Ray Tüp</b>	
Çeşit	Side window tüp
Anot	Gd Anot
Akım, Voltaj ve Güç seçeneği	0.5-24 mA, 25-100 kV, 600W
Soğutma	İçten su soğutmalı
<b>PAN-32 Ge X-Ray Dedektörü</b>	
Kristal	30 mm <sup>2</sup> alan ve 5 mm kalınlıkta Ge
Pencere	8 µm Be
Enerji Aralığı	0.7-100 keV
Rezolüsyon	< 140 eV (1000 cps Mn Kα)
Soğutma	Sıvı Azot
Maksimum sayma oranı	100.000 cps
<b>PAN-14 Si Katkılı Dedektör</b>	
Kristal	5 mm <sup>2</sup> alan ve 0.3 mm kalınlıkta Si
Pencere	8 µm Be
Enerji Aralığı	0.9-15 keV
Rezolüsyon	<165 eV (1000 cps Mn-Kα)
Soğutma	Peltier Element
Maksimum sayma oranı	10 <sup>6</sup> cps
<b>Spektrometre</b>	
Işın Yolu	Vakum (<10Pa), He/N <sub>2</sub> gas seçenekleri
Gaz Tüketimi	0.5 litre/dakika + 1 litre/numune
Kabin Sıcaklığı	35±1°C
Polarize Optik	3D
İkinci Hedef	İkincil flüoresans ve Barkla hedef
Kullanılabilir Tüp Filtresi	Al-100 µm, Al-500 µm, Cu-250 µm, Zr-125 µm, Mo-250µm.



### 2.7.1.1. Elektronik Yapı



Şekil 30. Elektronik yapı

Şekil 30'da sayma sistemini oluşturan devre elemanları ve bağlantıları görülmektedir. Görüldüğü gibi bir sayma sistemi; bir dedektör, ön ve ana yükselteç, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, bilgisayar ve bir yüksek voltaj kaynağından oluşmaktadır.

#### 2.7.1.1.1. Yüksek Voltaj Kaynağı

Dedektörde meydana gelen yükleri toplamak için dedektöre yüksek voltaj uygulanmaktadır. En iyi çalışma voltajı genellikle üretici firma tarafından belirlenir ve küçük bir dedektör için birkaç yüz volttan, büyük bir dedektör için 4000 V'nin üstüne kadar değişebilir. Voltaj değeri en iyi yük toplama kapasitesini sağlamak için yüksek ve akım kaçığına ve elektrik kesintisine karşın mümkün olduğunca düşük seçilmelidir (Debertin ve Helmer, 1988).

#### 2.7.1.1.2. Ön Yükseltici

Modern bir yarıiletken dedektör sistemi ile yüke hassas bir ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü en aza indirmek için, genellikle bir alan-etkili transistor (FET) ile ön yükselticinin girişi dedektörle aynı tarzda soğutulur, yani sıvı azot sıcaklığında tutulur. Ön

yükseltici çalışmasını iyileştirmek için FET'in sıcaklığı, oda sıcaklığında olan dedektörün dış muhafazasından içeriye biraz ısı sızmasına izin verilerek dedektörden daha sıcak tutulabilir. Ön yükseltici dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür. Ön yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri dedektörde toplanan yük miktarı ile doğru orantılı olmalıdır ve eğer fotonun tüm enerjisi dedektörde soğurulmuşsa fotonun enerjisiyle doğru orantılı olmalıdır.

### 2.7.1.1.3. Ana Yükseltici

Bir yükselticinin iki ana görevi vardır:

- a) Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt etme ve sayılma için uygun voltaj seviyelerine yükseltme,
- b) Pulsları, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir forma sokmak.

Çoğu yükseltici (amplifikatör) hem bir unipolar çıkış (sinyalin pik kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) hem de dipolar çıkış (sinyal hem pozitif hem de negatif bileşenlere sahip) ile donatılmıştır. En iyi sinyal gürültü (signal-to-noise) oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen şekillenme zamanı (shaping time) sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi ayırma gücü, genellikle, o zaman sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun bir zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rastgele toplamaya da neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem  $2000 \text{ s}^{-1}$ 'lik sayma hızlarında çalıştırılabilecekse daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

### 2.7.1.1.4. Analog Sayısal Dönüştürücü

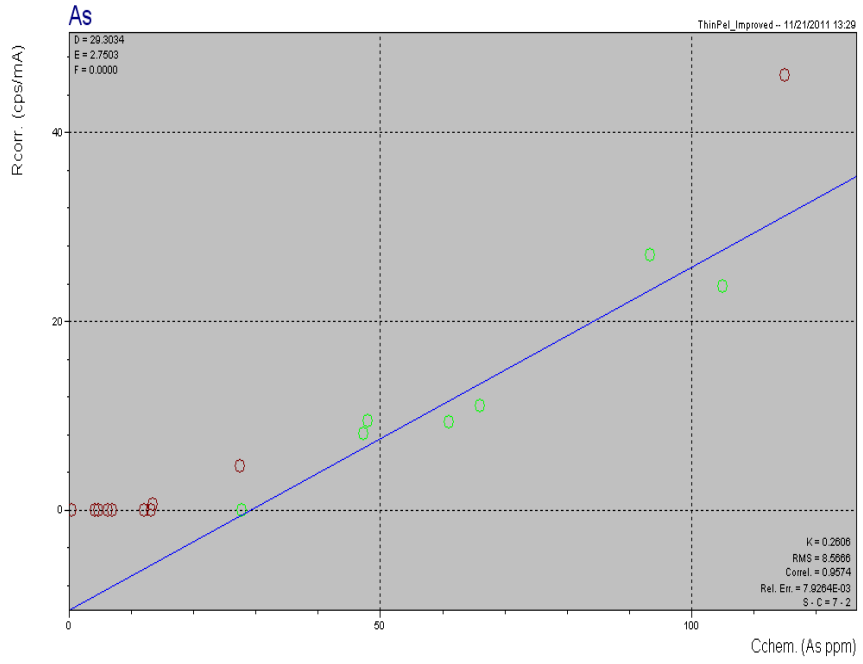
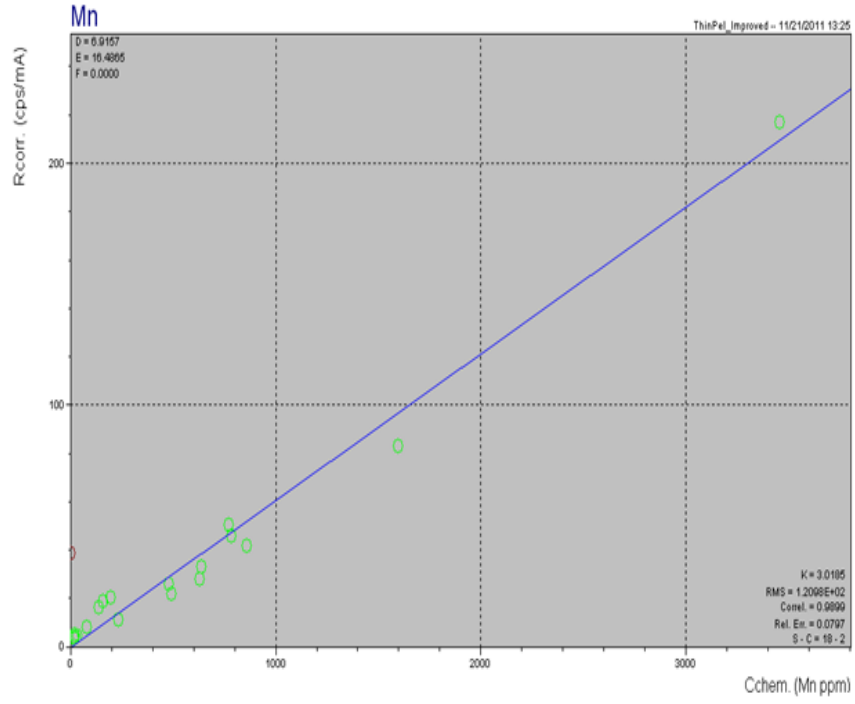
Analog sayısal dönüştürücünün (ADC) amacı yükselticiden gelen analog pulsu, onun genliğiyle dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Bu işleme analogu sayısala dönüştürme işlemi denir. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı analizörün hafızasında birikir. Sonuçta bu bilgi bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır (Debertin ve Helmer, 1988)

### 2.7.1.1.5. Çok Kanallı Analizör

Çok kanallı analizör sayısal hale getirilmiş pulsları kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Gerçekte, her bir kanal depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsları sayar. Kalibrasyon işlemi standart kaynaklarla işleme başlamadan önce yapılmalıdır (Williams, 1987).

### 2.7.1.2. Dedektör Kalibrasyonu

Çeşitli enstitülerce jeolojik numuneler için sertifika edilen standart referans materyaller kullanılarak cihaz kalibre edilmiştir. Referans materyallerde bulunan elementlere ait konsantrasyon değerleri cihaza tanıtılarak, sertifika edilmiş referans numuneler cihazla ölçülmüş ve ölçüm sonuçları üzerinde sertifika edilen değerlere yaklaşacak şekilde ayarlamalar yapılmıştır. İlgili elemente ait konsantrasyon ve şiddet değerleri kullanılarak lineer regresyon uygulanmıştır. Regresyonla elde edilen katsayılar vasıtasıyla bilinmeyen numuneler içindeki elementlerin konsantrasyonunu belirlemek mümkün olmuştur.  $y=ax+b$  lineer eşitliğinde  $y$  ilgili elemente ait konsantrasyon,  $x$  ilgili elementin şiddeti,  $a$  eğim (slope) ve  $b$  ise intercept ya da background (fon) diye adlandırılmaktadır. Normalde lineer bir eğride  $x$ -ekseni konsantrasyonu,  $y$ -ekseni ise şiddeti temsil etmekte iken, burada tam tersi bir durum söz konusu olduğu için kalibrasyon eğrisi ters (inverse) lineer kalibrasyon eğrisi olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca bu yöntem  $a$  ve  $b$  gibi iki parametreye (ya da sabit) bağlı olarak geliştirildiği için temel parametreler yöntemi olarak da adlandırılmaktadır (Fundamental parameters method). Uygulamamız esnasında geliştirilen Mn ve As elementlerine ait kalibrasyon eğrileri temsili olarak Şekil 31'de verilmiştir. Kalibrasyon için kullanılan standartlar ve referans aralıkları Tablo 14'te, kalibrasyona ait rapor Tablo 15'de, ölçüm parametreleri ise Tablo 16'da verildiği gibidir.



Şekil 31. Mn ve As için kalibrasyon eğrileri

Tablo 14. Sertifika edilmiş referans materyaller (CRM)(mg/kg)

CRM	Mn	Cr	V	Co	Fe (%)	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb	Ba	Sn
SARM18	22	16	23	6.7	0.2	10.8	5.9	5.5	-	8.1	44	5	78	1
SRM1645	785	29600	23.5	-	-	45.8	109	1720	66	-	-	714	-	-
SRM1632a	28	34.4	-	-	-	-	16.45	-	-	-	-	-	-	-
IAEASL_1	3460	104	170	19.8	6.74	44.9	30	223	-	113	80	37.7	639	-
SRM1635	21.4	2.5	5.2	0.65	6.23	1.74	3.6	4.7	-	-	-	1.9	-	-
BCR40	139	31.3	-	7.8	-	25.4	-	30.2	-	-	-	24.2	-	-
SRM1648	860	403	130	18	3.91	82	609	4760	-	-	-	-	737	-
BCR038	479	178	334	-	53.8	194	176	581	48	-	-	262	-	-
BCR182	195	-	24.3	-	-	-	-	33.3	-	-	-	-	-	-
NBS_1633	493	131	214	-	-	98	128	210	61	-	-	70	-	-
BCR277t	1600	192	102	17	4.55	43.4	101.7	547	47.3	-	-	146	329	-
NIES_02	770	75	250	27	6.53	40	210	343	-	42	110	105	-	-
IAEA_7	631	60	66	8.9	2.57	26	11	104	-	51	108	60	159	-
SRM2711	638	47	81.6	10	2.33	20.6	114	350.4	105	110	245.3	1162	726	-
SRM1646a	40.9	44.84	6.46	2.08	234.5	5	23	10.01	-	6.23	38	11.7	210	0.14
SARM19	157	50	35	5.6	1.22	16	13	12	-	9	126	20	304	3
SARM20	80	67	47	8.3	0.82	25	18	17	-	10	-	26	372	4
BCR180	34.3	-	19.3	-	-	-	-	27.4	-	-	-	17.5	-	-
BCR176	1.5	863	-	-	2.13	123.5	-	-	93.3	-	-	-	-	-
BCR181	-	-	12	-	-	-	-	8.4	27.7	-	-	2.59	-	-
BCR143	-	-	-	-	2.62	99.5	2365	1272	-	-	-	1333	-	-

Tablo 15. Kalibrasyona ait rapor

Elementler	D (Intercept)	E (Slope)	K(Kalite Faktörü)	RMS	R <sup>2</sup>	Relatif Hata	Serbestlik derecesi (S-C)
V(ppm)	-13.82	31.03	0.87	28.52	0.96	0.03	15
Cr(ppm)	23.48	25.62	2.36	94.91	0.99	0.06	15
Mn(ppm)	6.92	16.49	3.02	1.21E+02	0.99	0.08	16
Fe (%)	-0.04	16.3E-03	0.48	0.53	0.97	0.62	12
Co(ppm)	-0.20	1.16	0.10	3.26	0.91	3.22E-03	10
Ni(ppm)	4.25	10.65	0.61	19.68	0.93	0.02	15
Cu(ppm)	-11.98	8.78	0.63	21.11	0.99	0.02	14
Zn(ppm)	5.48	6.01	2.83	1.42E+02	0.99	0.06	17
As(ppm)	29.30	2.75	0.26	8.57	0.96	7.93E-03	5
Rb(ppm)	-2.42	3.38	0.23	7.50	0.99	6.92E-03	6
Sr(ppm)	3.97	2.44	0.59	19.67	0.96	0.02	5
Sn(ppm)	0.57	1.30	0.03	1.04	0.83	1.04E-03	2
Ba(ppm)	-52.01	14.62	1.50	58.98	0.98	0.04	7
Pb(ppm)	11.83	11.15	1.47	60.16	0.99	0.04	15

S; Numune Sayısı, C; Hesaplanan Sabit Sayısı

Tablo 16. Uygulamada kullanılan hedef materyaller, ölçüm süresi ve uyarma koşulları

Elementler	Ölçüm seti	İkincil hedef	Uyarılan çizgi	Ölçüm süresi	Uyarma koşulları
V, Cr, Mn,	Mn	Co	K <sub>α</sub>	500	50kV-12mA
Fe, Co, Ni, Cu, Zn	Ge	Ge	K <sub>α</sub>	500	75kV-8mA
As	As	KBr	K <sub>α</sub>	1000	100kV-6mA
Rb, Sr, Pb	Sr_Y_Pb_U	Mo	K <sub>α</sub> , L <sub>α</sub> (Pb)	1000	100kV-6mA
Sn	Mo_Sb	CsI	K <sub>α</sub>	1000	100kV-6mA
Ba	B <sub>4</sub> C	B <sub>4</sub> C	K <sub>α</sub>	1000	100kV-6mA

### 2.7.1.3. Dedeksiyon Limiti (Lower Limits of Dedection (LLDs))

Enstrümental cihazlarda dedeksiyon limiti en önemli parametrelerden biridir. Dedeksiyon limiti hesaplamak için birkaç yol mevcuttur. Bu çalışmada dedeksiyon limiti hesabı için eşitlik (24) (Ingham, 2007) ve eşitlik (25)'den (Currie, 1968) faydalanılmıştır.

$$LLD = \frac{3}{s} \sqrt{\frac{r_b}{t_b}} \quad (24)$$

$LLD$  dedeksiyon limiti (lower limit of dedection),  $s$  (sensitivity) duyarlılık (cps/ppm),  $r_b$  background sayım oranı (background count rate) (cps),  $t_b$  zaman (live time) (s) veya;

$$\frac{N_p}{\sqrt{N_b}} \geq 3 \quad (25)$$

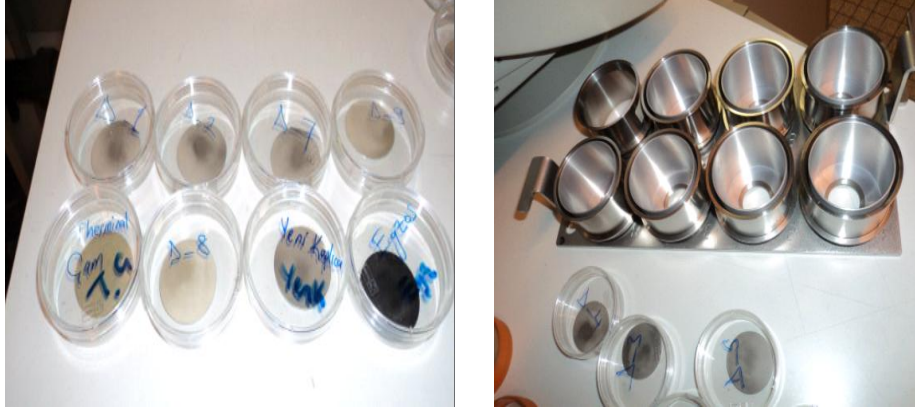
Bu eşitlikte  $N_p$  analite ait pikten gelen sayım sayısı,  $N_b$  backgrounddan gelen sayım sayısını temsil eder. Bu çalışma için hesaplanan  $LLD$  değerleri Tablo 17’de verilmiştir.

Tablo 17. Dedeksiyon Limitleri (mg/kg)

Element	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
$LLD$	4.40	2.59	1.76	2.56	0.31	1.09	0.53	0.61	0.39	0.23	0.18	0.42	2.18	0.96

#### 2.7.1.4. Numune Hazırlama

Çalışmamızda, İlk önce 0,524 gram’lık 20 mikron parçacık çapına sahip ultra saf selüloz 5 ton’luk basınçla preslenerek numuneler için altlıklar elde edilmiştir. 63 mikronluk elekten geçirilen numunelerden 0,482 gram tartılarak 0,0857 gram bağlayıcı (selüloz) ile homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra önceden yapılan altlığın üzerine 10 ton’luk basınçla preslendiler. Numune içindeki elementlerin varlığı düşünülerek numune kompozisyonunu bozmayacak şekilde numune ve bağlayıcı orantılı bir şekilde karıştırılarak 40 mm çaplı ince pelletler analize hazırlanmıştır (Şekil 32).



Şekil 32. 40 mm çaplı ince pelletler

### 2.7.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Çalışmamızda yüksek performanslı ve yüksek hassasiyetli bir indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (HR-ICP-MS) kullanılmıştır (Thermo Scientific ELEMENT XR, Omaha, USA). ICP-MS hassas, seçici ve hızlı sinyalleri ayırma gücü ve güvenilir sonuçlar vermesi bakımından çokça başvurulan bir sistemdir (Montaser, 1992). Kullanılan sisteme ait bazı özellikler aşağıda sıralanmıştır.

- Yüksek şiddetlerin ölçümünden sonra bozunma zamanı gerektirmez.
- İkincil elektron çoğaltıcı (secondary electron multiplier, SEM) ve Faraday ile 1 ms'nin altında bir gecikme zamanı ile otomatik olarak bağlantı kurabilme.
- Farklı dedektör modlarında otomatik olarak doğru ve çapraz dedeksiyona müsaade eder.
- Dinamik aralık;  $5 \times 10^7$ -  $1 \times 10^{12}$  cps'dir. Dinamik aralıktaki genişlikten dolayı yüksek seviyede analizde sınırlama kalkar ve maksimum ölçme şartları elde edilir.

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi, örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle argon, gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı analitik bir tekniktir. İyonlar örnekleme ve ikinci aşama süzme konileri ara yüzeyinden geçerek vakuma alınır ve burada birleştirilmiş mercekleme sistemi iyonları quadropol kütle spektrometresine odaklar. Numunedeki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektrometresine (MS) gönderilir ve burada kütle/yük oranlarına göre ayrılıp taramalı elektron çoğaltıcısı ile analizleşir. Bireysel iyonlar iyon sayıcı elektron toplayıcı ile tayin edilir. Sayılan iyonlar çok kanallı bir toplayıcı ile toplanırlar.



Analiz için numune hazırlama prosedürü bir takım kimyasal çözme aşamaları gerektirmektedir. ICP-MS için numune hazırlama tekniği aşağıda ayrıntısıyla verilmiştir. Cihaz dedeksiyon limiti (IDL) ve metod tayin limiti (MQL) boş (blank) analizi ve sulandırma faktörü (dilution factor) kullanılarak yapılmıştır. Cihazın doğruluğu SRM1643e sertifika edilmiş referans materyali kullanılarak kontrol edilmiştir.

Plazmanın çalışma şartları Tablo 18’de, dedeksiyon limitleri ve SRM1643e numunesinin ölçülen ve sertifika edilen değerleri Tablo 19’da verilmektedir.

Table 18. Plazmanın çalışma şartları

Plazma Gücü (W)	1350
Soğutucu argon akım oranı ( L/min)	15.09
Numune argon akım oranı (L/min)	0.08
Plazma argon akım oranı (L/min)	1.08

Table 19. SRM1643e referans numunesinin analiz sonucuyla sertifika edilen element konsantrasyonu değerlerinin ( $\mu\text{g/L}$ ) karşılaştırılması

Element	Standard	Ölçülen	SD	Kazanç (%)	IDLs	MQLs	Rezolüsyon
V	37.86	37.99	0.09	100.34	<100ppq	1ppt	MR
Mn	38.97	39.13	0.11	100.41	<1ppt	10ppt	MR
Co	27.06	26.73	0.23	98.78	500ppt	10ppt	MR
Ni	62.41	62.39	0.01	99.97	1ppt	10ppt	MR
Cu	22.76	22.91	0.11	100.66	1ppt	10ppt	MR
Zn	78.50	78.62	0.08	100.15	1ppt	10ppt	MR
As	60.45	60.48	0.02	100.05	<1ppt	10ppt	HR
Sr	323.10	317.93	3.66	98.40	<100ppq	1ppt	LR
Ba	544.20	534.19	7.08	98.16	<100ppq	1ppt	LR
Pb	19.63	19.24	0.28	98.01	<10ppq	1ppt	LR

Cihaz dedeksiyon limiti (IDLs), Metod tayin Limiti (MQLs), Orta rezolüsyon (MR), Yüksek rezolüsyon (HR), Düşük rezolüsyon (MR).

### 2.7.2.1. Mikro Dalga Numune Çözme Prosedürü (Aqua-regia Digestion)

Toprak örneklerinin çözme işlemi ETHOS 900 (Milestone/Shelton, CT, USA) profesyonel mikro dalga kullanılarak yapılmıştır.

Numuneler çözünmeden önce vassellerin içine 5 mL HNO<sub>3</sub> ilave edilerek temizleme programı seçilip

500 W'ta 10 dakika

650 W'ta 10 dakika

aşamalarında temizleme süreçleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra fırından alınan vasseller 30 dakika buz banyosuna tabi tutulup sonra içindeki sıvı boşaltılıp, 3 defa saf su ile çalkalanarak temizleme prosedürü tamamlanmıştır. Temizleme prosedüründen sonra aşağıdaki adımlar izlenerek çözünme prosedürü tamamlanmıştır.

1- 0.3 gram numune tartılarak önceden temizlenen vassellerin içine bırakılır.

2- İşlemin doğruluğunu test etmek ve dedeksiyon limitlerini belirleyebilmek için, vassellerin bir tanesine boş (blank) bir tanesine de standart numune koyulur. (0,187 gram)

3- 1.5 mL yüksek saflıkta konsantre edilmiş HNO<sub>3</sub> (69%) ve 4.5 mL HCl (37%) ilave edilir ve vasseller manüel olarak sağlam bir şekilde kapatılır.

4- Daha sonra fırında çözme programı seçilip aşağıda sıralanan adımlarla mikro dalga çözme işlemi gerçekleştirilir.

90 W'ta 5 dakika

200 W'ta 3 dakika

350 W'ta 5 dakika

500 W'ta 5 dakika

5- Çözünen numuneler 30 dakika buz banyosunda bekletildikten sonra 50 mL'lik polypropylene tüplere alınarak üzeri saf su ile tamamlanır.

6- Santrifüjde 5 dakika boyunca 3000 rpm'de numuneler çöktürülerek katı parçacıklardan arındırılır (Cihazının nebulizer bölümünde tıkanmaya neden olabileceğinden).

7- Son olarak elde edilen çözeltilerden 10-12 mL analiz için yeni polypropylene tüplere alınır.

8- Analiz 4 ml çözeltiliye 8 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle elde edilen karışım üzerinden (3:1, Fisher Scientific, UK) yapılır.

Su örneklerinin analize hazırlanması;

pH değerini 2 veya altına indirebilmek için, su örnekleri alındığı anda  $\text{HNO}_3$  ile asitlendirilir ve en fazla +4 derecede saklanır. Asitlendirme işlemi için Ultra saf  $\text{HNO}_3$  kullanılmıştır. Almış olduğunuz her 250 ml örneğe 2 ml nitrik asit ilavesi yeterlidir.

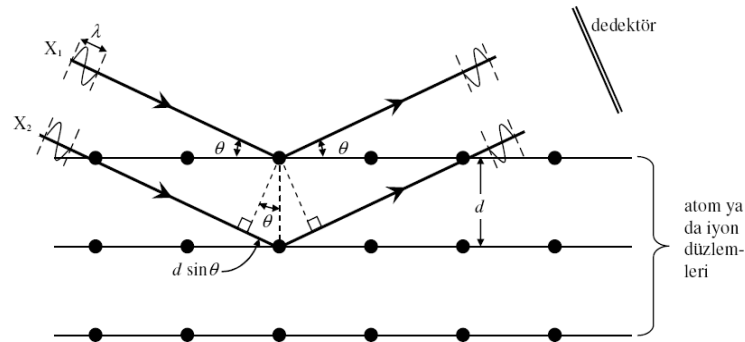
ICP MS cihazının hassas bir cihaz olmasından ötürü okumadan önce örnekler 0.20 mikronluk Teflon (PTFE) filtreden geçirilerek içerisindeki katı parçacıkların uzaklaştırılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer husus örnek içerisindeki toplam element konsantrasyonunun 2-3 mg/L yi geçmemesidir.

## 2.8. X-ışını Kırınımı (XRD) Yöntemi

XRD kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan önemli bir methodur. Bu yöntemle malzemenin kristal dizilişe sahip olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik büyüklükleri, aralarındaki boşluklar, kristal kusurları ve numunenin minerolojik yapısı gibi bilgilere ulaşılabilir.

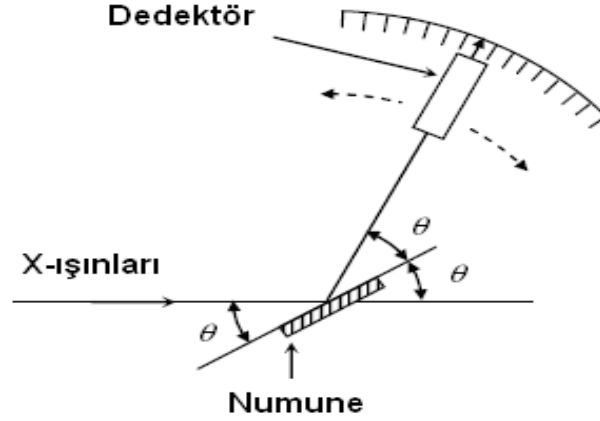
Kristal yapılarda x-ışını kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır. Paralel örgü düzlemlerinin  $d$  aralıklarıyla sıralandığı varsayılır. Kristal düzlemlerine bir  $\theta$  açısıyla gelen  $\lambda$  dalga boylu x-ışınları gönderildiğinde, komşu iki düzlem arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur. Bu kanuna göre, gelen ışının bu düzlemler tarafından yansıtılması ve difraksiyonun oluşması için ışının her bir kristal düzlemince kuvvetlendirilmesi gerekmektedir. Bu da x-ışınları arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşitse yani aynı fazdaysa gerçekleşir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Bragg Kanunu}) \quad (26)$$



Şekil 33. Bragg Kanunu'nun şematik gösterimi

Böylelikle eğer dalga boyunu sabit tutar, numuneyi döndürürsek bir seri girişim deseni elde edeceğimiz açıktır. X-ışınları difraktometresi de bu esasa dayanır. Monokromatik x-ışını numuneye gönderilir. Örnekten yansıyan ışınların şiddeti, dönüş hareketi yapabilen dedektör ile kaydedilmektedir ( Şekil 34).



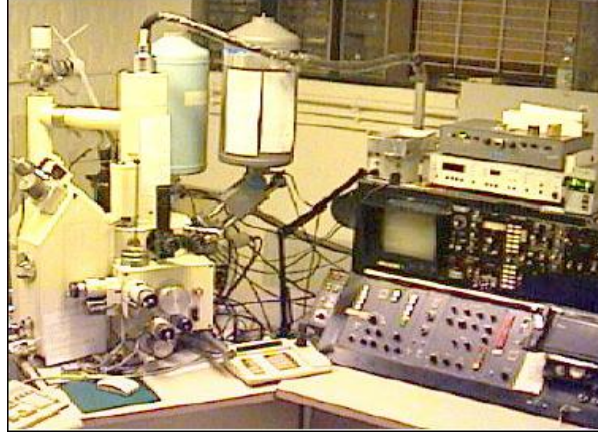
Şekil 34. X-ışını difraktometresinin şematik görünümü

Kristalin üzerine düşen ışınların açısı  $\theta$ , numunenin bir  $w$  açısal hızıyla döndürülmesiyle değiştirilirken, dedektör de  $2w$  açısal hızıyla ( $2\theta$  açısını muhafaza etmek için) odaklama çemberi üzerinde döndürülür. Difraksiyona uğramış ışınların  $\theta$  açıları ve şiddeti bir kaydedici (bilgisayar veya yazıcı) aracılığıyla çizdirilir. Her bir difraksiyona ait  $\theta$  açısı grafikten ölçülüp  $d_{(h, k, l)}$  değerleri ve bu piklerin karşılık geldiği element ya da bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi belirlenebilir.

Çalışmamızda toprak numunelerinin mineralojik yapısını aydınlatmak için Rigaku 4483 x-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Dakikada  $0.2^\circ$ lik adımlarla numunelerin yapısı analiz edilmiştir.

## 2.9. İnce Film Pencereleli EPXMA ve Genel Özellikleri

Çalışmamızdaki EPXMA Şekil 35’de gösterildiği üzere, Oxford Si(Li) x-ışınları dedektörü ile destekli bir JXA-733 elektron mikroskobu (JEOL, Tokyo, Japonya) dur.



Şekil 35. Elektron mikroskobu JEOL JXA-933 (Antwerp Üniversitesi)

Dedektörün rezolüsyonu 283 eV ( $CK\alpha$ ) için 60 eV ve 5.898 keV ( $MnK\alpha$ ) için ise 133 eV'tur. Spektrumlar bir Canberra S100 çok kanallı analizör yardımıyla laboratuvar yapımı bir yazılım programı ile kaydedildi. EPXMA'nın vakum çemberi penceresiz sistemin dedektör kristalinin soğutulması sonucu oluşan sıvı nedeniyle her zaman az da olsa su içerir. Soğutucu buz sisteminin kalınlığı zamanla değişir ve düşük atom numaralı elementlerin analizini etkiler. Etkin bir dedeksiyon ve dedektör verimindeki zamanın fonksiyonu olan değişimden kaçınmak için Si(Li) dedektörü özel, bir ince film polimer pencere (MOXTEK, Orem, USA) ile kaplanır. Pencerenin kalınlığı yaklaşık 0.4  $\mu\text{m}$ 'dir. Bu pencere dolayısıyla hafif elementlerin eş zamanlı dedeksiyonu mümkündür (örneğin; C, N, O ve Na).

Analiz esnasında akım 1 nA ve potansiyel 20 kV olarak seçilmiş ve 20 saniye boyunca adım adım birçok noktanın analizi yapılarak toprak numunelerinin oksit bileşiklerine bakılmıştır. Ölçüm manuel olarak karbon altlık üzerine serpiştirilen parçacıklar üzerinden yapılmıştır.

## 2.10. X-Işınları Dedektörü Destekli Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)

Çalışmada, x-ışınları spektrumu ve elementlerin tayini için bir Si(Li) x-ışınları dedektörü ile destekli Şekil 36' da verilen JEOL-6300 taramalı elektron mikroskobu (JEOL, Tokyo, Japonya) kullanılmıştır.



Şekil 36. SEM-EDX, JEOL-6300 (Antwerp Üniversitesi)

SEM bir elektron mikroskobu çeşididir. Bir ızgara tarama motifi içerisinde yüksek enerjili elektron demetleriyle numune yüzeyinin taranarak bir görüntü elde edilmesi esasına dayanır. 10 kattan 200.000 kat'ın üzerine kadar görüntü büyütme sağlanabilir. Taramalı Elektron Mikroskobunun ayırma gücü 3.5 nm'dir. 30°'lik açı, 0.2- 30 kV aralığında uygulanabilir voltaj,  $10^{-12}$ - $10^{-5}$  A akım seçeneği ve % 0.1'lik dedeksiyon limitine sahip bir sistemdir. Ayrıca sistem UNIX tabanlı PGT-IMIX programı tarafından kontrol edilir.

Parçacıkların kimyasal kompozisyonları hakkında bilgi sahibi olmak için sistem otomatik moda analiz için belirlenen parametreler (alan başına maximum. parçacık sayısı=20, toplam sayılacak parçacık sayısı=200, minimum parçacık çapı=5  $\mu$ m, maximum. parçacık çapı 100  $\mu$ m, parçacık başına bilgi toplama süresi= 20 sn ve istenilen geometriyi oluşturabilmek için seçilen noktalara göre uygun büyütme şartları) ayarlanarak çalıştırılmıştır. Yine EPXMA'da olduğu gibi numuneler karbon altlık üzerine serpiştirilerek alüminyum tutucu yardımıyla numune haznesinde yerine yerleştirilmiştir. Cihazdan alınan x-ışınları şiddetine dayalı datalar bir seri program (WinAxil Batch, Monte Carlo-CASINO ve IDAS) yardımıyla değerlendirilerek parçacıkların kompozisyonu hakkında bilgi edinilmiştir.

### 2.11. Elementlerin Hareketliliğinin (Mobilite) Belirlenmesi

Elementlerin ortamdaki hareketliliğinin belirlenmesi için, Perelman (1967), “suda taşınma katsayısı” diye tanımladığı bir “K” katsayısından faydalanılmıştır:

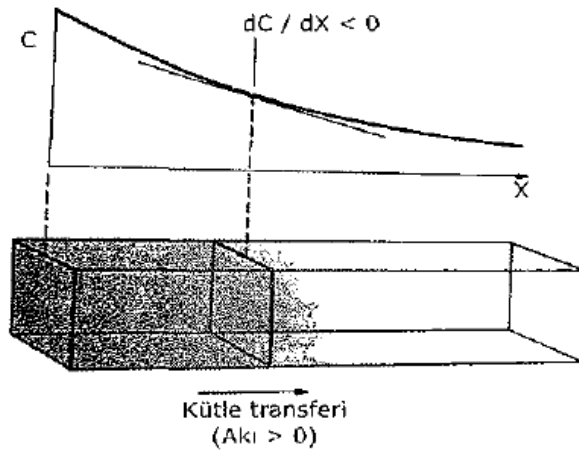
$$K = \frac{100 * M}{a * N} \quad (27)$$

Burada  $M$  elementlerin dere suyundaki miktarı ( $\mu\text{g/litre}$ ),  $a$  suda çözünmüş toplam madde miktarı ( $\mu\text{g/litre}$ ),  $N$  elementlerin bölge kayaçlarındaki miktarı (%)’dir.

Elementlerin mobiliteleri, içinde bulunduğu ortamdaki bazı faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Elementler, çeşitli ortamlarda elde edilmiş verilerden bu formüle göre hesaplanan “mobilité katsayılarına” göre dört grupta toplanmıştır. Eğer işlem sonucunda  $K > 10$  çok hareketli,  $K = 1-10$  orta hareketli, eğer  $K = 1-0$  ise az hareketli ve  $K < 0$  ise elementler hareketsiz olarak kabul edilirler.

## 2.12. Sonlu Fark Yaklaşımları ile Difüzyon ve Konveksiyon Terimlerinin Hesaplanması

Difüzyon, herhangi bir maddenin moleküllerinin tek tek, bireysel ve rastgele hareketlerle derişim farkına bağlı olarak yoğun olarak buldukları bir ortamdan daha az yoğun oldukları başka bir ortama doğru hareket etmesidir (Şekil 37). Moleküllerin difüzyonu kinetik bir olaydır ve Fick Kanunları ile matematiksel olarak ifade edilir. Difüzyonun kolay veya zor olması moleküllerin karşılaştıkları dirence bağlıdır (Flynn vd., 1974).



Şekil 37. Moleküllerin derişim farkına bağlı olarak hareketi

Moleküllerin bir bölgeden diğer bir bölgeye difüzyon hızına akı ( $J$ , flux) denir ve bu değer birim zamanda ( $t$ ) birim alandan ( $S$ ) geçen madde miktarını ( $M$ ) gösterir.

Difüzlenn kütle ( $M$ ) gram veya mol, enine kesit alan ( $S$ )  $\text{cm}^2$  ve zaman ( $t$ ) saniye olarak alındığında, akının birimi  $\text{g/cm}^2/\text{sn}$  veya  $\text{mol/cm}^2/\text{sn}$  olur.

### 2.12.1. İyonların Toprak İçerisindeki Hareketi

Toprak suyu içerisinde çözülmüş olarak bulunan iyonların hareketi difüzyon ve konveksiyon yoluyla olmak üzere iki şekildedir.

#### a) Difüzyon yoluyla iyon hareketi

Bir çözelti içerisinde iyonlar konsantrasyonunun yüksek olduğu noktadan, düşük olduğu noktaya doğru akarlar. Bu akışın miktarı konsantrasyonun gradyanı ile orantılıdır. Bu durum Fick kanunu olarak bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir.

$$\frac{dQ_d}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \quad (28)$$

Burada  $Q_d$  difüzyonla yer değiştiren iyon miktarı,  $t$  zaman,  $A$  difüzyonun meydana geldiği bölgenin kesit alanı,  $c$  ağırlık konsantrasyonu (birim hacimde ağırlık olarak),  $x$  difüzyonun meydana geldiği iki nokta arasındaki uzaklık ve  $D$  difüzyon katsayısıdır. Su içerisinde çözülebilen birçok iyon için difüzyon katsayıları kimya el kitaplarında yayınlanmıştır. Yalnız, elektrik yüklü gözenekli bir ortam olan toprakta herhangi bir iyon için difüzyon katsayısı suya göre daha düşüktür. Topraktaki difüzyon katsayısı ile sudaki difüzyon katsayısı arasındaki ilişki aşağıdaki şekildedir.

$$D_p(\theta) = D_0 a e^{b\theta} \quad (29)$$

Burada  $D_p(\theta)$ , topraktaki nem içeriğine bağlı olarak değişen difüzyon katsayısı,  $\theta$  topraktaki nem içeriği,  $D_0$  sudaki difüzyon katsayısı,  $a$  ve  $b$  toprağın tipine göre değişen deneysel sabitlerdir. Bu durumda toprak içerisinde difüzyonla iyon hareketi

$$\frac{dQ_d}{dt} = -D_p(\theta) \frac{dc}{dx} \quad (30)$$



şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte  $\frac{dQ_d}{dt}$  ifadesi “ $J$ ” olarak alınır ve denklemin her iki tarafının kısmi diferansiyeli alınırsa;

$$-\frac{dJ}{dx} = D_p(\theta) \frac{d^2c}{dx^2} \quad (31)$$

şekline dönüşür.

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 bağlıdır. Kısaca derişim ve akı, zaman ve mesafenin bir fonksiyonu olduğundan

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad (32)$$

bağıntısı yardımıyla toprakta geręekleşen difüzyon ifadesini

$$\frac{dc}{dt} = -D_p(\theta) \frac{d^2c}{dx^2} \quad (33)$$

şeklinde yazabiliriz.

#### b) Konveksiyon yoluyla iyon hareketi

İyonların konveksiyon hareketi iki fiziksel olayın sonucu oluşur:

1. Topraktaki suyun ortalama akış hızı,
2. Mekaniksel dispersiyon etkisi.

Mekaniksel dispersiyon difüzyona benzer bir özellik gösterir. Bu iki etkiyi göz önünde bulundurarak konveksiyon yoluyla iyon hareketi şu eşitlikle ifade edilebilir.

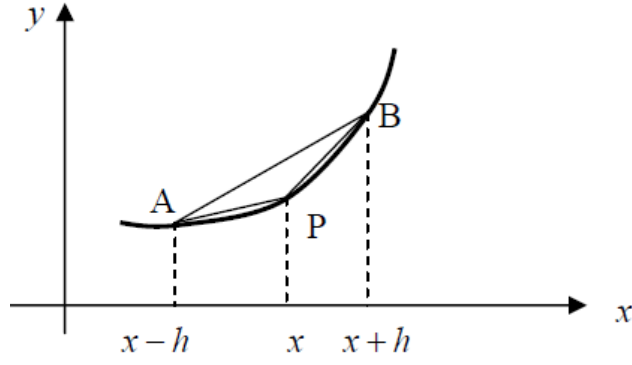
$$\frac{dc}{dt} = -V_b(\theta) \frac{dc}{dx} - qc \quad (34)$$

Burada  $V_b$ , ortalama hızın bir fonksiyonu olarak dispersiyon katsayısı,  $q$  hacimsel olarak su akısı (toprağın birim kesit alanından birim zamanda akan su miktarı),  $c$  konsantrasyon miktarıdır. Topraktaki toplam iyon hareketi difüzyon ve konveksiyon sürecinin birlikte etkimesi sonucu oluşur. Bu nedenle konveksiyon denkleminde sağ taraftaki ikinci ifadenin ihmal edilebilir büyüklükte olduğu durumda bu iki eşitliği birleştirdiğimizde toplam iyon hareketi için şu eşitlik yazılır.

$$\frac{dc}{dt} = -D_p(\theta) \frac{d^2c}{dx^2} - V_b(\theta) \frac{dc}{dx} \quad (35)$$

Bu eşitlikten de görülebileceği gibi, infiltrasyon, evaporasyon ve transpirasyon sonucu toprakta nem miktarı değiştiğinde topraktaki iyonların hareketi de başlayacaktır. Çünkü topraktaki nem içeriği değiştiğinden hem su akısı (flaksı) değişecek hemde  $D(\theta, \theta)$  katsayısı değişecektir. Böylece topraktaki iyon miktarında bir değişme olmazsa bile iyon hareketi hızlanacaktır. Topraktaki nem durumu dinamik bir süreç olduğundan hiç bir zaman sabit kalmaz. Bunun sonucu olarakta iyon hareketleri de bir devamlılık gösterir.

Uygulamalı Matematik alanında birçok problem adi ve kısmi türevli denklemler ile ifade edilebilir. Bağımlı ve bağımsız değişkenlerin sürekli birbirlerine bağlı bulunduğu gerçek fiziksel sistemlerde denklemler, olayın meydana geldiği anda ortamın fiziksel özelliklerini belirten parametrelerle ve uygun başlangıç ve sınır koşulları ile ifade edilir. Sayısal metodların sık olarak kullanıldığı alanlardan biri de diferansiyel denklemlerdir. Ayrıca kısmi diferansiyel denklemlerin sayısal çözümünde genellikle sonlu fark metodları kullanılmıştır. Ele alınan kısmi türevli denklemde birinci ve ikinci mertebeden türevler yerine sayısal karşılıkları olan sonlu fark formüllerinin konulması ile elde edilen denkleme, ilgili kısmi türevli denkleme karşılık gelen sonlu fark denklemi denir. Çalışmamızda toprak dikey profili boyunca 9 ayrı noktada elementlerin hareketliliği irdelenmiştir. Hareketlilik difüzyon ve dış etkenler dolayısıyla konveksiyonla gerçekleşmiş olup, sonlu fark metodlarıyla difüzyon ve konveksiyon denkleminin çözümüne başvurularak ilgili kat sayılar hesaplanmıştır. Sonlu-fark türev formüllerinin geometrik temsili Şekil 38'de verildiği gibidir.

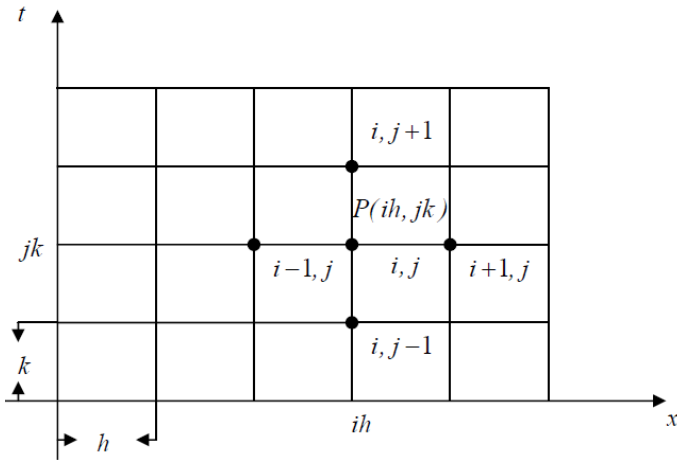


Şekil 38. Sonlu-fark türev formüllerinin geometrik gösterimi

(49) denkleminde “ $c$ ” yerine “ $u$ ” alıp denklemi daha sade halde yazabiliriz.

$$\frac{du}{dt} + v \frac{du}{dx} = D \frac{d^2u}{dx^2} \quad (36)$$

Metallerin taşınımını temsil eden denklem sisteminin sağ tarafı Fick'in II. yasası gereği gerçekleşen difüzyonu açıklamaktadır. Burada  $u$  ilgili elemente ait konsantrasyon değeri (mg/kg),  $v$  konveksiyon terimi (L/T),  $D$  ise difüzyon katsayısıdır ( $L^2/T$ ). Denklem sisteminin çözümü için  $u$ ,  $x$  ve  $t$  değişkenlerinin bir fonksiyonu olmak üzere ( $x$  ve  $t$  bağımsız değişkenler)  $u = u(x,t)$  şeklinde yazılsın.  $x$  ot düzlemini, kenarları  $\delta x = h$  ve  $\delta t = k$  olan eşit dikdörtgensel bölgelere ayıralım. Temsili P noktasının ( $x,t$ ) koordinatlarını  $i$  ve  $j$  tamsayılar olmak üzere  $x = ih$  ve  $t = jk$  şeklinde alalım. P noktasında  $u$  fonksiyonunun değerini  $u = u(ih, jk) = u_{i,j}$  şeklinde gösterelim.



Şekil 39. Sonlu-Fark ızgara gösterimi

Yukarıdan hareketle (50) nolu denklem sonlu fark metodlarına geri fark ve merkezi fark yaklaşımı ile (51)'deki gibi ifade edilir:

$$\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{\Delta t} + v \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} = D \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (37)$$

(Geri Fark)                      (Merkezi Fark)

Difüzyon-Konveksiyon denkleminin çözümünde denklem (37) için  $\Delta t \leq \frac{(\Delta x)^2}{2D + u\Delta x}$  sınırlaması ile iteratif çözümde  $\Delta t$  ve  $\Delta x$  değerleri kullanılarak MATLAB (R2011b) programı yardımıyla çözüme gidilmiştir. Denklem sisteminde  $u$  değerleri analizle elde edilen elemental konsantrasyon değerlerini temsil eder. V, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, As, Sn ve Pb iz elementlerine ait konveksiyon ve difüzyon terimi 9 profile ait veriler kullanılarak iteratif olarak hesaplanmıştır.

### 2.13. Dataların Değerlendirilmesi

Analiz sonuçlarının göz önünde bulundurulmuş parametrelerle anlamlı bir şekilde değerlendirilmesi için “PASW İstatistik 18” yazılım programından faydalanılmıştır. İstatistik uygulaması cihazlardan alınan analiz sonuçları ile, çalışmada göz önünde bulundurulmuş parametreler arasındaki korelasyonlar (Pearson Korelasyonu), numune alınan noktalar ve derinlikler arasındaki farkları görebilmek adına One-way ANOVA ve mevcut veri seti içindeki değişkenler arasındaki ilişkiler ve onların kaynakları hakkında fikir edinebilmek içinse “Varimax” rotasyonu ile PCA (Principle Component Analysis) ya da diğer bir ifadeyle faktör analizi uygulanmıştır.

#### 2.13.1. Oneway-ANOVA

Oneway-Anova, kendi içinde süreklilik arz eden gruplar arasında karşılaştırma yapmak amacıyla, her gruptaki sürekli olan değerlerin ortalamasını alarak gruplar içinde ve gruplar arasında ortalama değerler açısından fark olup olmadığını belirlemek için kullanılan testlerden birisidir. Veriler normal dağılımlı olup olmadıklarına göre Anova'da

F-istatistiği kullanılarak gruplar arasındaki farklar, Uygun olan Post-Hoc testlerine başvurulmuş grup içi farklar arasındaki anlamlılıklar belirtilir.

Verilerin normal dağılım gösterip göstermediğini anlamak için Kolmogorov-Smirnov Z testi uygulanır. Teste göre;  $p < 0.05$  ise dağılım normal değildir ve  $H_0$  reddedilir. Eğer  $p > 0.05$  ise veriler normal dağılır ve  $H_0$  kabul edilir. Çalışmada uygulanan Kolmogorov-Smirnov Z testine göre Ni ve Rb normal dağılım ( $p > 0.05$ ) gösterirken, Al, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr ve Ba normal dağılım göstermemektedir ( $p < 0.05$ ). Bundan dolayı, Anova’da post-hoc olarak Ni ve Rb için Tukey tercih edilirken, diğer elementler için Games-Howell tercih edilmiştir.

### 2.13.2. Faktör Analizi

Faktör analizi, birbiriyle ilişkili çok sayıdaki değişkeni az sayıda, daha anlamlı, kolay anlaşılabilir ve birbirinden bağımsız faktörler haline getiren ve yaygın olarak kullanılan çok değişkenli istatistik tekniklerinden biridir. Faktör analizi ölçülebilen ve gözlenebilen çok sayıdaki özellik arasında yatan gerçek nedenleri yani gözlenemeyen ve ölçülemeyen gizli boyutları ortaya çıkarmaya yaramaktadır (Hair vd., 1998).

KMO testi, değişkenler arasındaki korelasyonları ve faktör analizinin uygunluğunu ölçen örnek uygunluk testidir. Değişkenler arasındaki korelasyonların 0.30’dan büyük olması faktör analizinin uygulanabilmesi için beklenen bir durumdur (Hair vd., 1998). KMO ölçüsü istatistiksel bir test olmadığından Kaiser ve Rice tarafından oran için Tablo 20’deki kriterler önerilmiştir.

Tablo 20. KMO uygunluk testi için önerilen kriterler

KMO Ölçüsü	Önerilen Düzey
0.90+	Olağanüstü
0.80+	Çok iyi
0.70+	İyi
0.60+	Orta
0.50+	Kötü
0.50-	Kabul edilemez

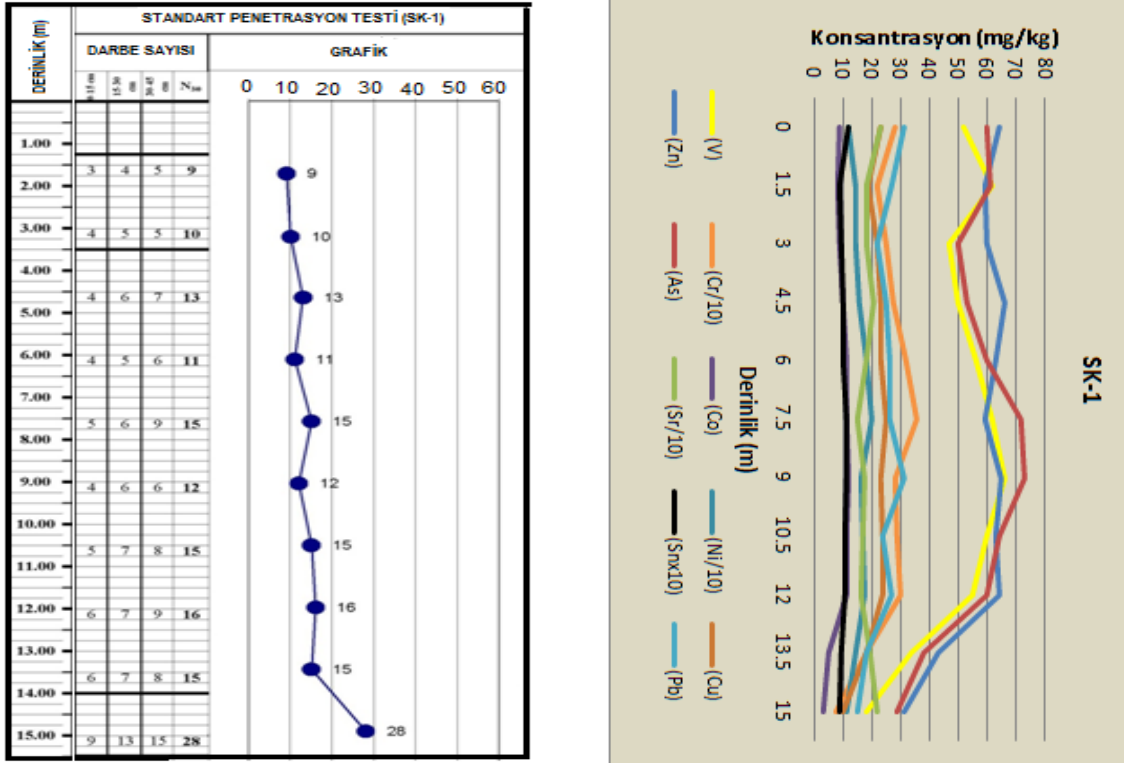
Çalışmamızda analiz sonuçlarına ait değişkenler arasında ilişkili ya da ilişkisiz doğrusal bileşenlerin belirlenmesi amacı güdüldüğü için faktör analizi modelleri arasından Temel Bileşen Faktörü Modeli (PCA) tercih edilmiştir. Faktör analizinde türetilecek ortak

faktör sayısı iki şekilde belirlenir. Birincisi öz değeri 1 ya da 1'den büyük olan faktörleri önemli sayan varyansa katılma (Kaiser, Eigenvalue) kriteri (Kalaycı, 2006) diğeri ise, yüksek ivmeli, hızlı düşüşlerin gözleendiği faktörü, önemli kabul eden Scree Test Kriteri'dir (Büyüköztürk, 2003).

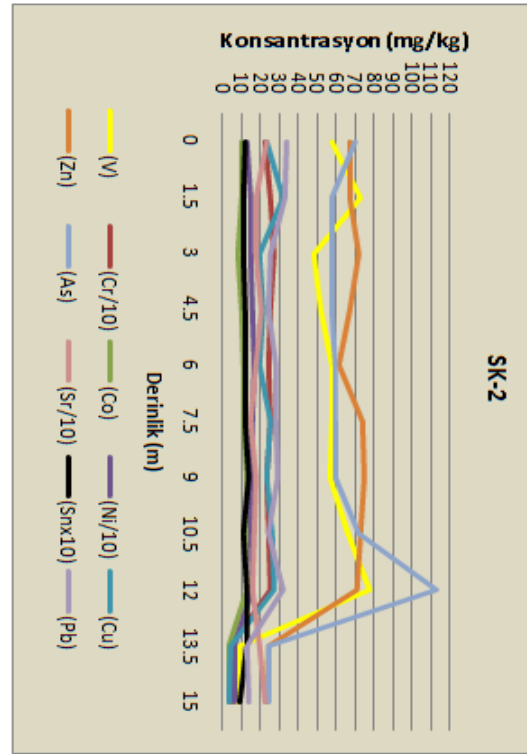
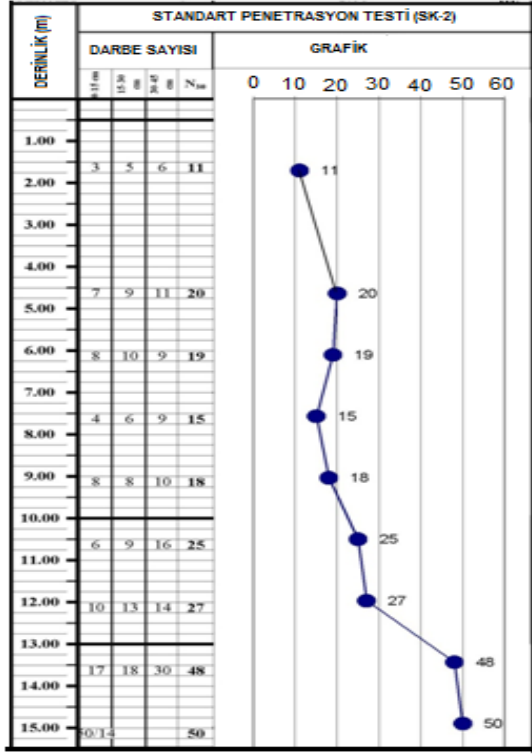
### 3. BULGULAR

#### 3.1. EDXRF Sonuçları

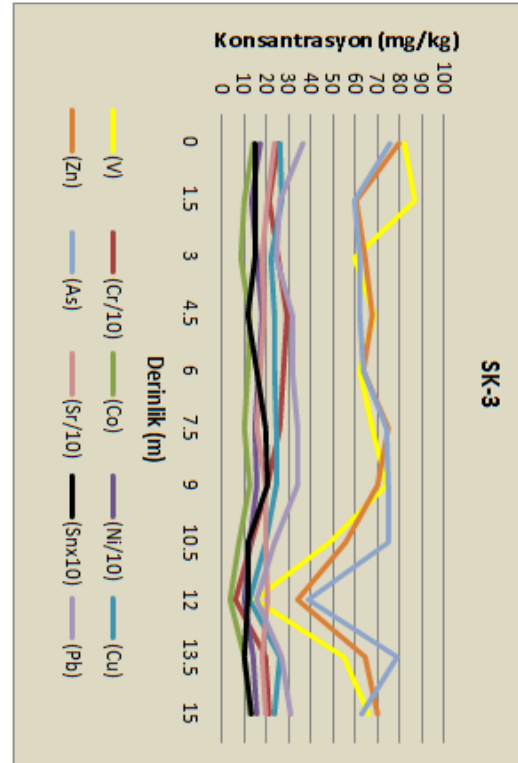
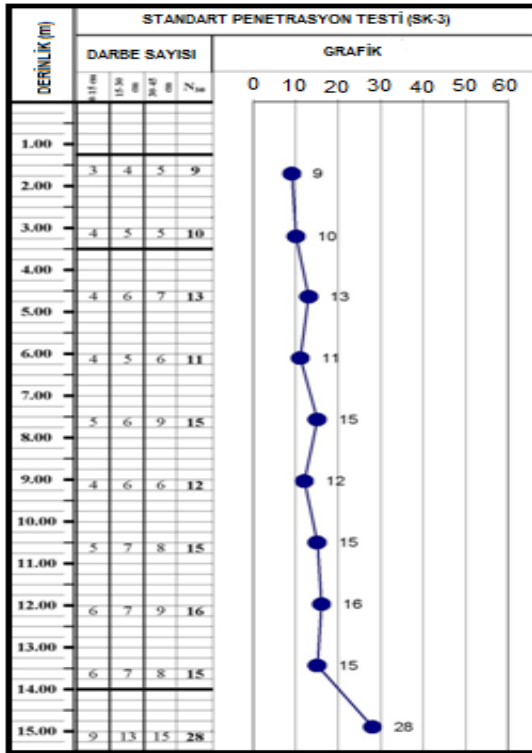
Alınan örneklerinin spektrometrik analizleri sonucunda, bulunan element konsantrasyonları; V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Sn ve Pb elementleri için derinliğe bağlı olarak numune alınan noktalara ait penetrasyon testi ile karşılaştırmalı biçimde Şekil 40-48'de verilmiştir. Tablo 21'de ise analizi yapılan her ağır metal için dokuz sondaj noktasındaki değerler kullanılarak hesaplanan ilgili derinliğe ait ortalama konsantrasyon değerleri ve sapmalar verilmiştir.



Şekil 40. SK-1 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi

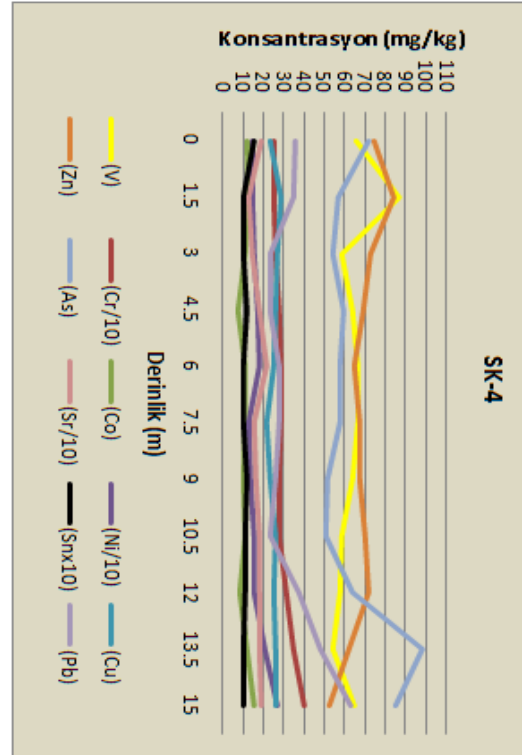
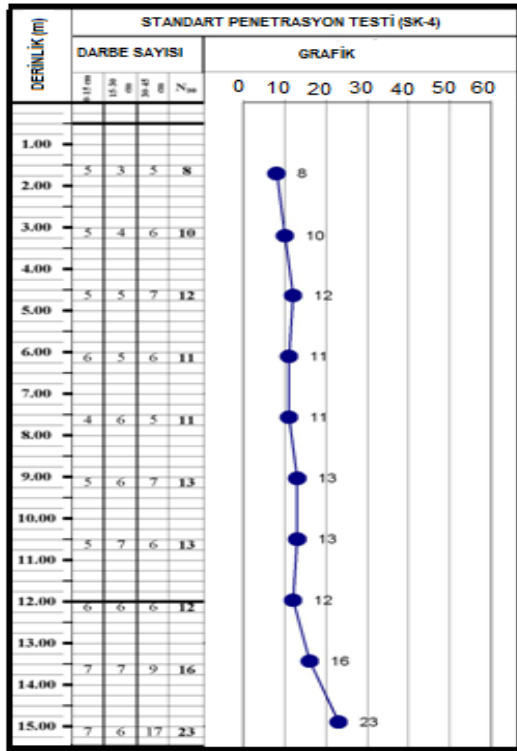


Şekil 41. SK-2 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi

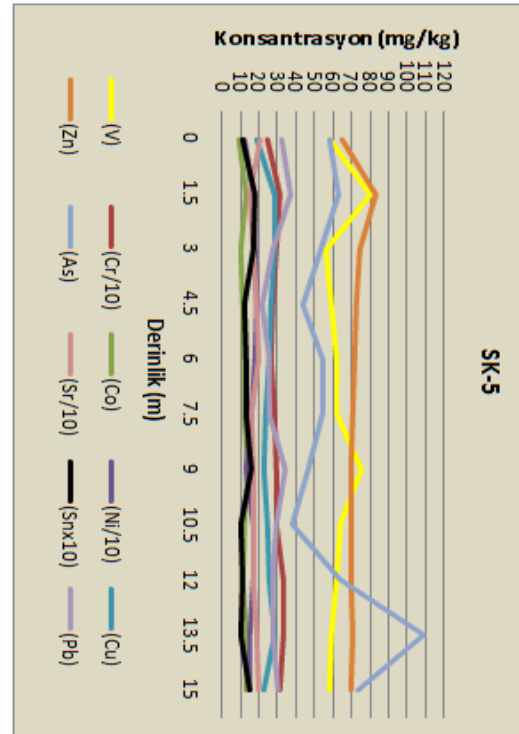
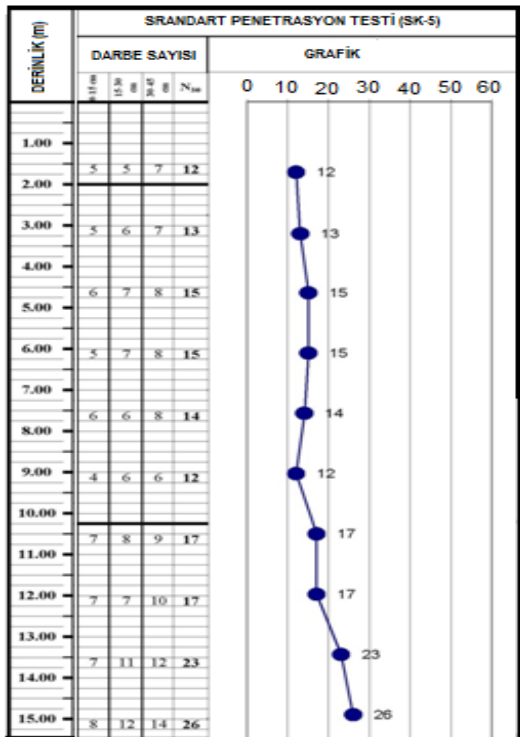


Şekil 42. SK-3 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi

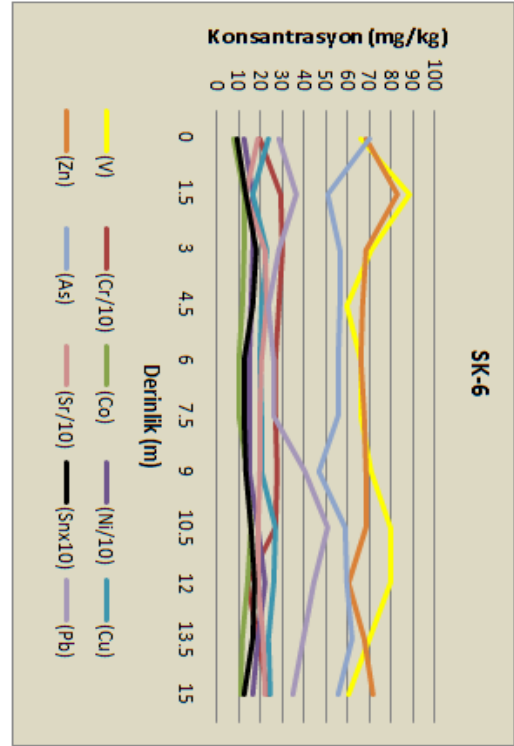
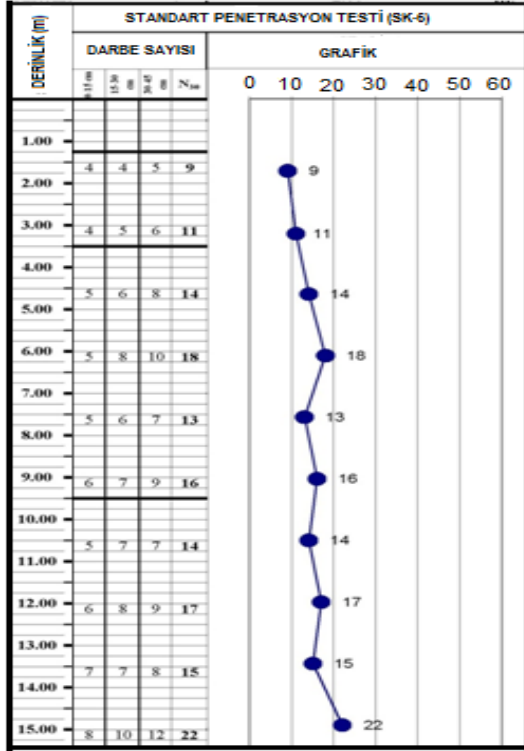




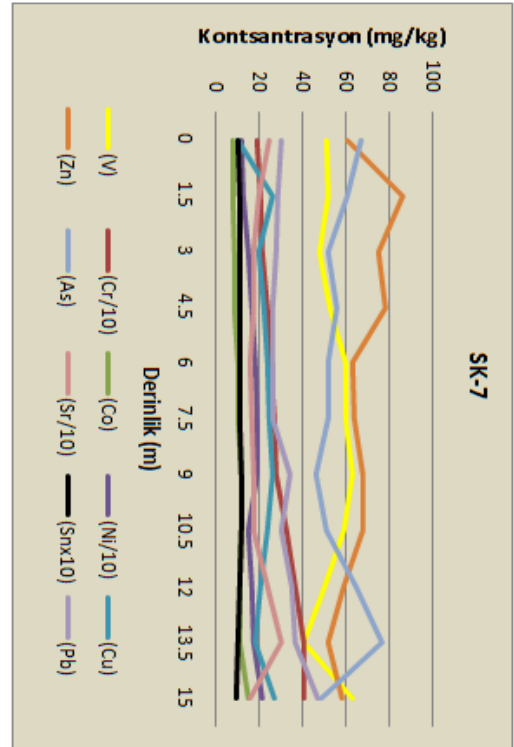
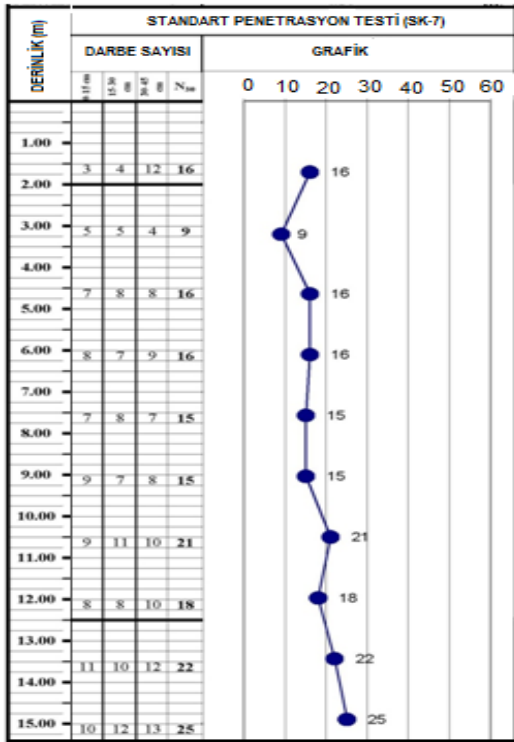
Şekil 43. SK-4 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi



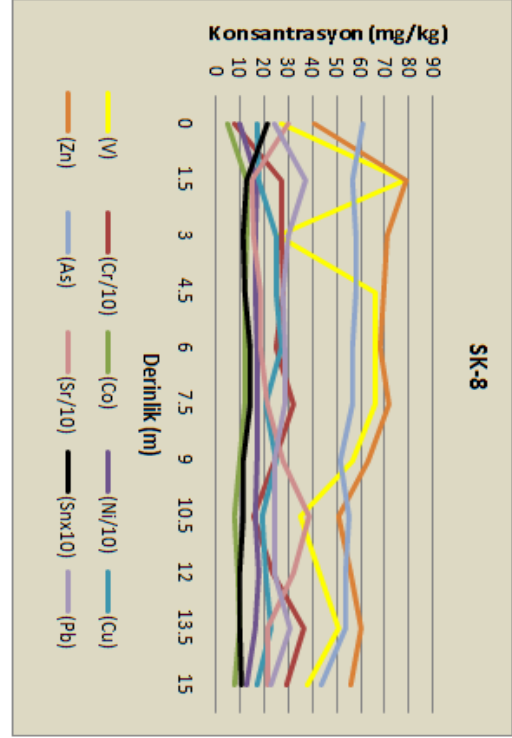
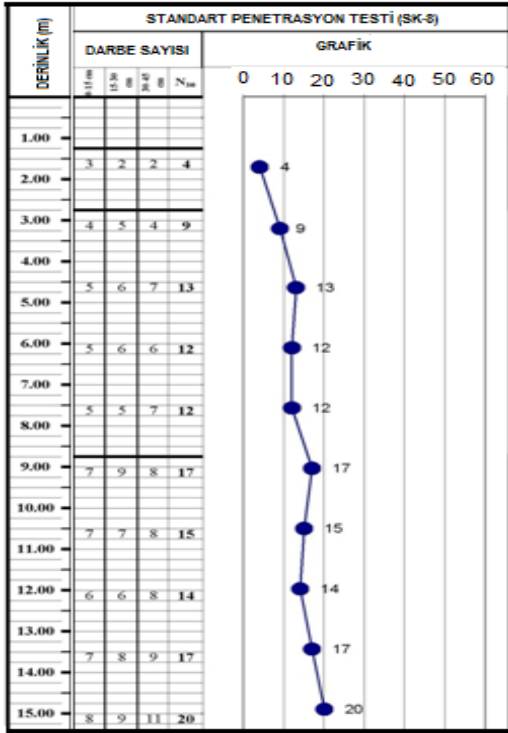
Şekil 44. SK-5 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi



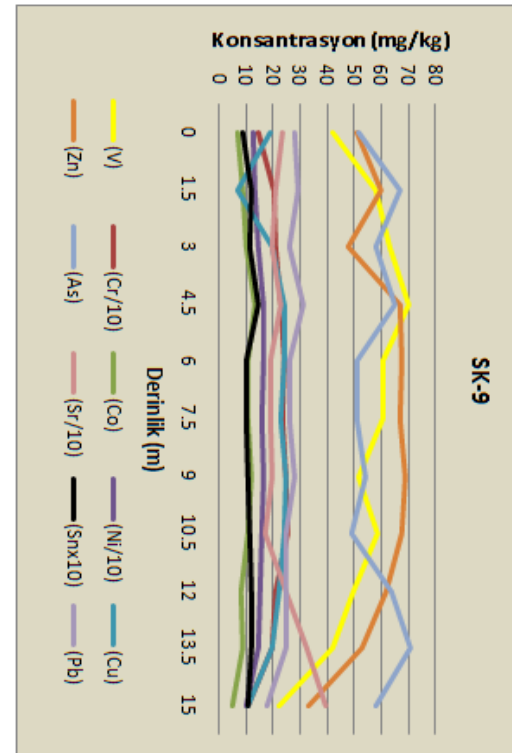
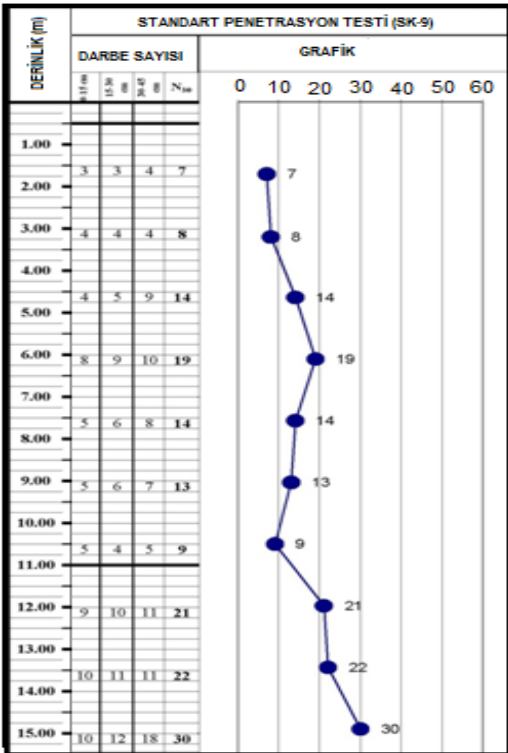
Şekil 45. SK-6 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi



Şekil 46. SK-7 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi



Şekil 47. SK-8 noktası penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi

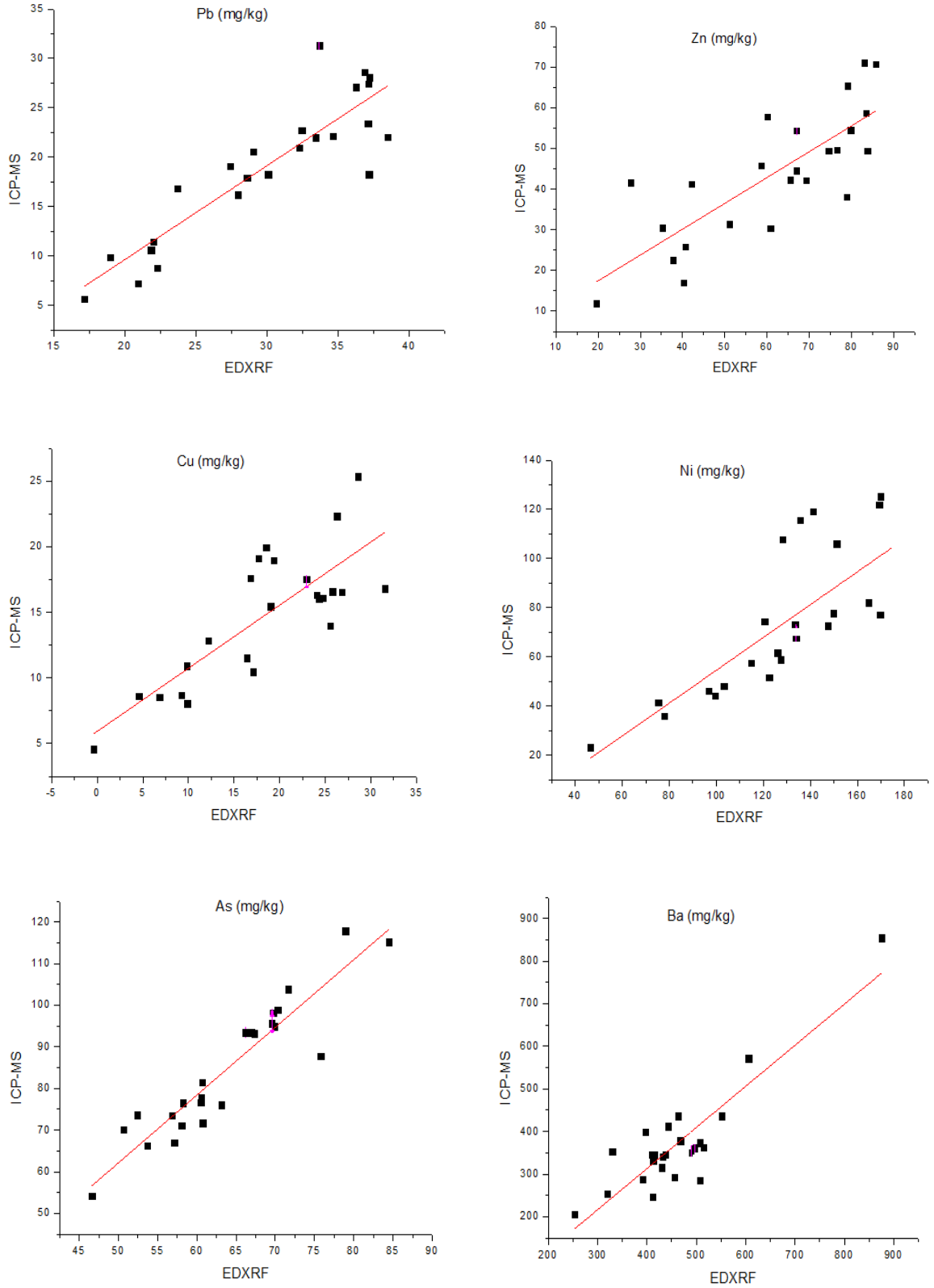


Şekil 48. SK-9 noktası için penetrasyon ve elementlerin derinliğe bağlı değişimi

Tablo 21. Derinliğe bağlı ortalama element konsantrasyonları ve sapma miktarları (mg/kg)

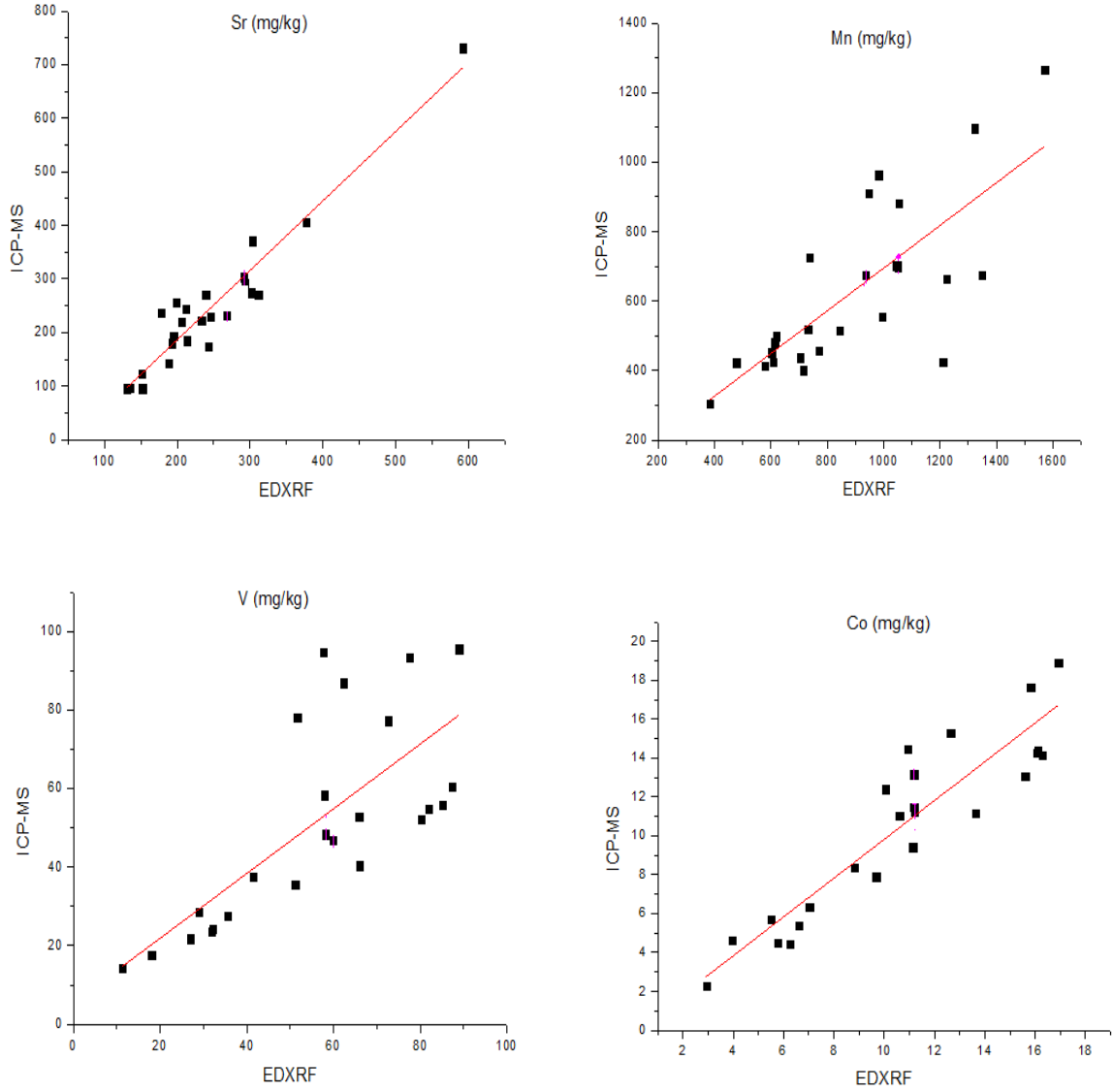
Derinlik (m)	V	Cr	Mn	Fe (%)	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
0.0	56±16	208±63	803±168	2.91±0.93	9±3	130±21	21±5	64±12	65±8	99±26	238±40	1.30±0.4	452±72	31±4
1.5	74±14	248±39	1078±314	3.73±0.84	11±2	150±17	23±8	74±12	59±4	105±16	173±31	1.26±0.3	424±51	32±5
3.0	53±13	259±32	1079±122	3.70±0.55	10±2	157±11	23±3	68±9	56±4	109±11	179±22	1.27±0.3	370±59	26±3
4.5	60±7	267±21	1198±164	3.86±0.31	11±2	168±12	24±2	69±4	57±6	113±12	199±19	1.25±0.2	399±88	26±3
6.0	62±4	268±24	1308±368	3.81±0.30	11±1	172±11	24±2	66±3	57±4	107±13	192±18	1.22±0.2	400±77	27±2
7.5	63±4	282±37	1147±706	3.58±0.62	11±1	162±21	23±2	69±5	59±8	109±16	175±23	1.28±0.3	370±59	28±3
9.0	64±8	261±28	956±494	3.88±0.36	12±1	157±18	24±2	69±3	56±11	113±9	194±34	1.34±0.3	451±147	31±5
10.5	59±12	251±64	1070±377	3.63±0.62	11±2	160±16	24±3	65±7	57±12	106±9	201±70	1.19±0.2	485±225	28±9
12.0	55±19	247±97	1573±1421	3.44±1.02	10±3	164±32	23±4	61±12	65±20	99±16	210±52	1.19±0.2	516±304	30±9
13.5	46±18	252±117	1306±657	3.12±1.22	9±3	156±41	21±7	55±15	68±27	93±23	225±53	1.13±0.2	358±207	30±11
15.0	44±23	233±135	-	2.83±1.54	10±5	151±63	18±9	52±19	54±20	89±28	224±68	1.12±0.2	309±182	31±16

### 3.2. EDXRF ve ICP-MS Sonuçlarının Karşılaştırılması



Şekil 49. EDXRF ve ICP-MS ile element analizi sonuçlarının lineer ilişkisi

Şekil 49'un devamı



Yüzey, 30 cm ve 150 cm derinliklerden alınan 24 numune hem ICP-MS hem de EDXRF tekniği ile analiz edilmişlerdir. Tablo 22’de analiz sonuçları (V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Ba ve Pb), Şekil 49’da ise sonuçlar arasındaki ilişkileri gösteren lineer grafikler verilmiştir.

X-ışınları ile element analizi yapmak numune kompozisyonunun sahip olduğu matris gereği oldukça zordur. Bu tip sıkıntılar ikincil hedef ve yüksek rezolüsyonlu cihazların üretilmesiyle gün geçtikçe azalmaktadır. Çalışmamızda kullanılan x-ışınları analiz sistemi ikincil hedef seçimi ve ölçüm parametrelerindeki esneklikten dolayı en uygun uyarma koşullarını verebilen bir tekniktir. Bütün bunlara rağmen, numunelerde var

olan farklı karakteristikteki minareller elementlerin kaynaklarının farklı olmasına ve parçacık çapında farklılıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu durumda sonuçlarda hata kaçınılmaz olacaktır. Major elementler (Si, Ca, Mn, Al, Fe, v.b.) daha fazla farklı yapılarda minerallere katıldıklarından bu elementler için sonuçların güven aralığı düşüktür. Örneğin Si'nin iki formunu göz önüne alalım:  $SiO_2$  ve  $Si_xAl_yO_z$  şeklinde iki formundan gelen sayımlar farklı olacaktır, çünkü ikincide gelen radyasyon Al tarafından soğurulacaktır ve alınan sayım Si için gerçek değeri göstermeyecektir. Bu etkiler uygun matris düzeltme metodları kullanılarak azaltılabilmekte, fakat yüzde yüz verim sağlamak neredeyse imkânsızdır. Mineral etkisini gidermek için numunenin fiziksel yapısının değiştirilmesi gerekmektedir. Örneğin XRF tekniği için Fused Bead gibi eriyik halinde numuneler hazırlanmalıdır.

Numuneleri uygun koşullar altında çözmek matris etkisinden doğan hataların giderilmesini sağlayacaktır ve analiz güvenilirliğini artıracaktır. ICP-MS analizi için numuneler asitli çözeltilerde mikrodalga fırında çözüldüğü için EDXRF ölçümlerinin doğruluğunu test etmek için başvurulabilecek en doğru yöntemlerden biridir. Ancak analiz için kullanılan numune miktarı, numune hazırlama tekniklerindeki farklılıklar, kullanılan araç gerecin farklı olması, analiz için ayrılan numunelerin içeriğindeki element konsantrasyonlarının bilinmeyip rast gele ayrılmış olması ve cihazların kendilerine özgü bir takım şartlarından dolayı sonuçlarda farklılık kaçınılmazdır. Örneğin x-ışınları analizinde  $AsK_{\alpha}$  çizgilerinin  $PbL_{\alpha}$  çizgileri ile üst üste binmesi As konsantrasyonunun düşük analiz edilmesine yol açacaktır. Sonuçlar üzerinde de görüldüğü üzere EDXRF ile yapılan As analizi sonuçları ICP-MS ile yapılan analiz sonuçlarından düşüktür. Fakat sonuçlar  $R^2 = 0.86$  seviyesinde tutarlıdır. Bütün bu durumlar göz önüne alındığında EDXRF sisteminin As analizi için optimum şartlara yakın sonuç verdiğini söyleyebiliriz. Lineer grafiklerden de görüldüğü gibi Sr, Ba ve V sonuçları iki cihaz içinde aynı aralıkta sonuçlara sahipken, Mn, Pb, Zn, Cu ve Ni sonuçlarında da  $R^2$ 'nin 0.6'dan büyük değerlerinde uyum gözlenmiş olup, sonuçlardaki farklılıklar, yukarıda sayılan laboratuvar çalışması ve sistemlerin çalışma prensiplerindeki farklılığa atfedilebilir. Örneğin ICP-MS'te çökeltme zamanındaki gecikmeden dolayı sonuçlar düşük olabileceği gibi, durum ayrılan numune miktarlarının içeriğine de bağlanabilir. İki cihazla yapılan analiz sonucunda Co için  $R^2 = 0.85$  değerinde bir korelasyonla iki teknik arasında ilişki bulunmuştur. Sıralanan nedenler göze alındığı zaman bu ilişki oldukça güçlüdür.

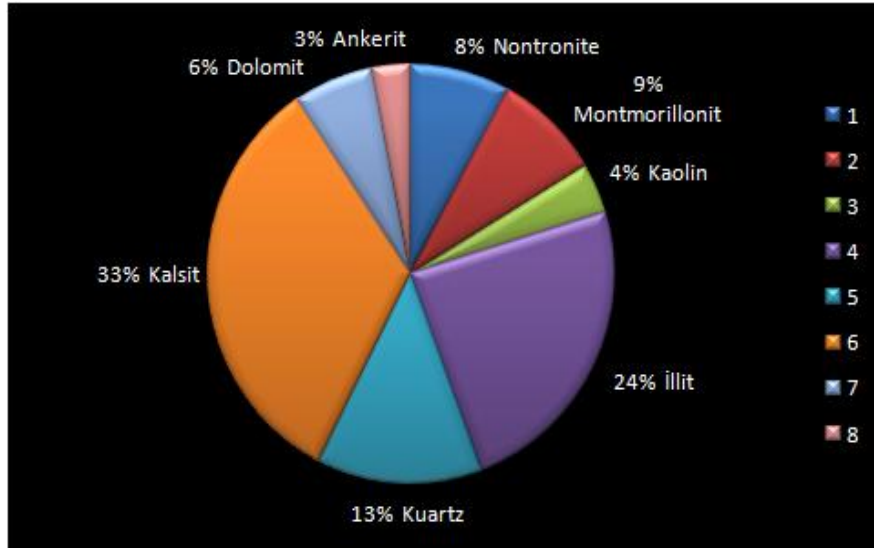
Tablo 22. EDXRF ve ICP-MS ile element analizi sonuçları (mg/kg)

Numune	EDXRF										ICP-MS									
	Pb	Zn	Co	Cu	Ni	V	As	Sr	Mn	Ba	Pb	Zn	Co	Cu	Ni	V	As	Sr	Mn	Ba
1	34	67	11	23	134	58	70	292	1052	490	31	54	11	18	68	48	96	303	698	351
2	37	80	16	26	175	82	76	239	1211	411	23	55	14	17	73	55	88	270	425	246
3	36	75	14	24	147	66	79	188	771	456	27	49	11	16	73	53	118	143	457	292
4	32	65	11	19	121	58	72	213	615	392	23	42	12	15	74	58	104	184	480	288
5	29	69	11	24	128	66	58	193	703	320	21	42	9	16	59	40	77	180	436	253
6	30	61	10	16	122	51	70	246	716	552	18	30	8	12	52	35	95	229	401	436
7	24	41	5	10	99	27	67	304	580	463	17	26	6	11	44	22	93	371	412	436
8	28	51	9	17	126	42	61	233	845	443	16	31	8	10	62	38	82	222	516	412
9	27	59	6	19	141	62	52	178	983	330	19	46	5	20	119	87	74	236	962	353
10	33	67	3	19	151	73	61	195	1055	409	22	45	2	19	106	77	77	193	881	346
11	35	84	7	32	150	87	58	131	1223	432	22	49	5	17	78	61	71	95	663	341
12	37	83	4	27	170	80	57	152	1350	515	28	71	5	17	77	52	67	95	675	362
13	37	83	16	29	169	89	63	135	1571	412	27	59	13	25	122	96	76	96	1266	332
14	29	86	7	17	128	52	51	199	736	396	18	71	6	18	108	78	70	256	725	399
15	37	79	6	26	170	78	61	152	1324	415	29	65	4	22	125	93	72	122	1097	344
16	32	60	11	18	136	58	57	212	946	468	21	58	11	19	116	95	74	245	909	378
17	22	35	11	7	78	29	67	592	609	876	11	30	14	9	36	28	94	731	426	854
18	17	20	13	0	47	11	47	206	384	254	6	12	15	5	23	14	54	220	306	204
19	22	40	16	10	103	32	61	377	732	606	9	17	14	8	48	24	78	406	519	571
20	19	28	16	5	75	18	54	293	477	507	10	42	14	9	41	17	66	291	423	373
21	37	79	17	26	165	85	85	243	994	508	18	38	19	14	82	56	115	174	554	285
22	22	42	10	12	115	36	70	302	602	437	11	41	12	13	58	27	99	274	451	346
23	21	38	16	9	97	32	70	311	619	430	7	23	18	9	46	24	98	270	499	315
24	39	76	11	25	133	60	66	268	936	496	22	50	13	16	73	47	93	231	674	361

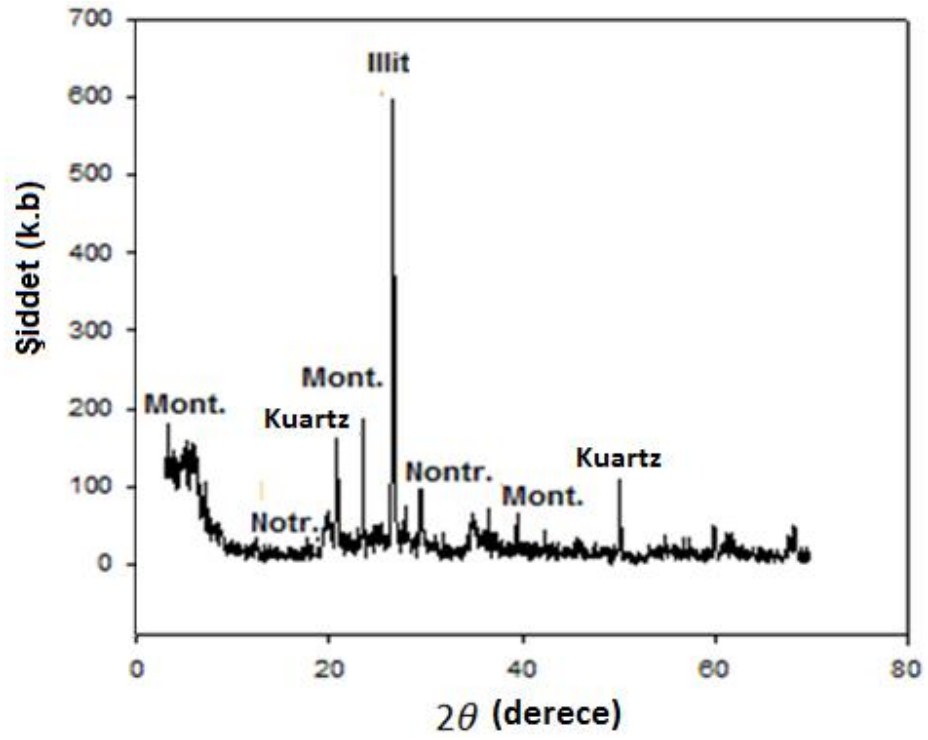
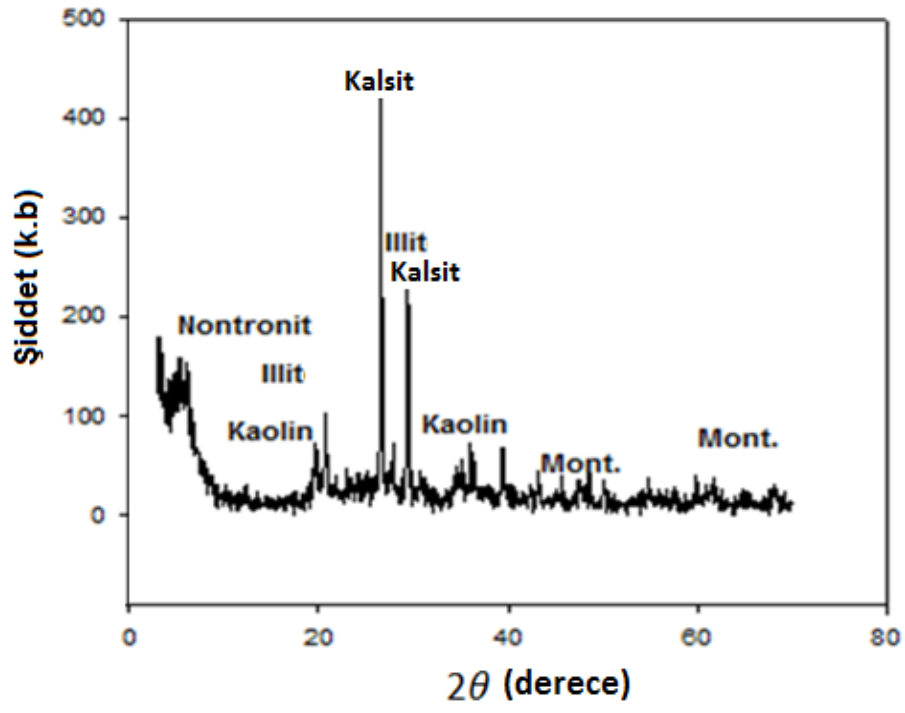


### 3.3. Mineralojik Karakterizasyon

Çalışma bölgesinde XRD analizi için numuneler bölge mineralojisini yatay ve dikey olarak temsil edecek şekilde seçilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 50’de bir daire grafiği ile verilmiştir. Şekil 51’de ise açığa bağlı olarak x-ışınları kırınım spektrum örnekleri görülmektedir. Bölgede baskın olan kuartz ve kalsit (dolomit ve ankerit) yapılarıdır. Önemli bir kil çeşidi olan illit bölge topraklarının %24’ünü oluştururken, bölgeden alınan numuneler üzerinden yapılan incelemede, montmorillonit ve montmorillonit ailesinden olan nontronit seviyeleri dikkat çekicidir. Kaolin kil grubuna da %4’lük bir oranla rastlanmıştır. Bütün kil grupları dikkate alındığında, bölgenin %45 oranında kil yapısına sahip olduğu sonucu çıkmakta ve bu değer bölgede yapay kirleticilerin dağılımı açısından önem arz etmektedir. Bölgeyi dikey olarak temsil edecek şekilde seçilen numuneler göstermiştir ki, kil miktarları seviyeden seviyeye değişiklik göstermektedir.

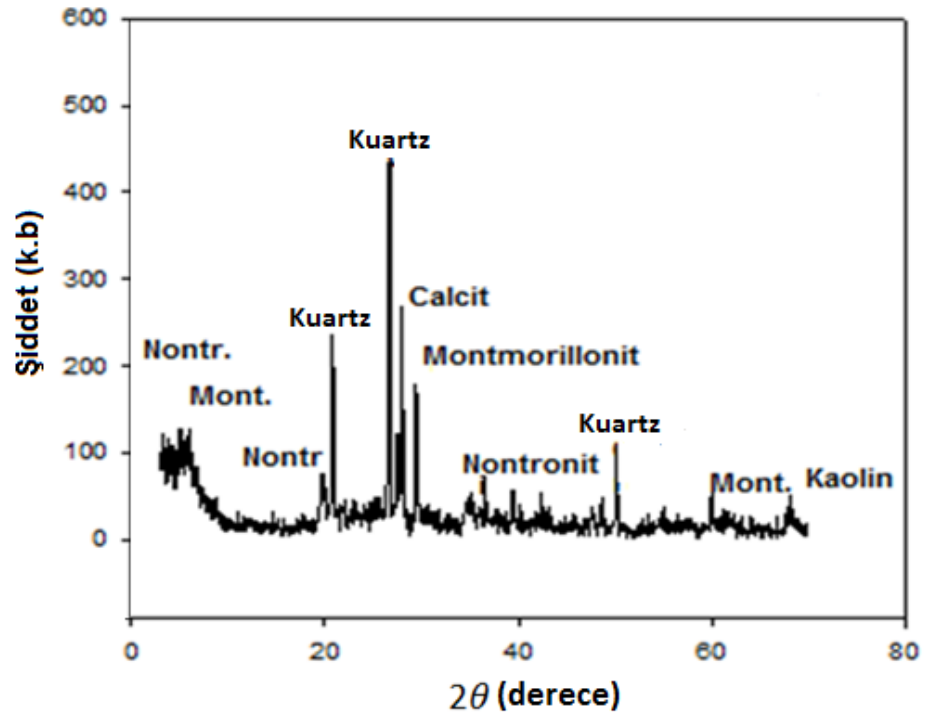
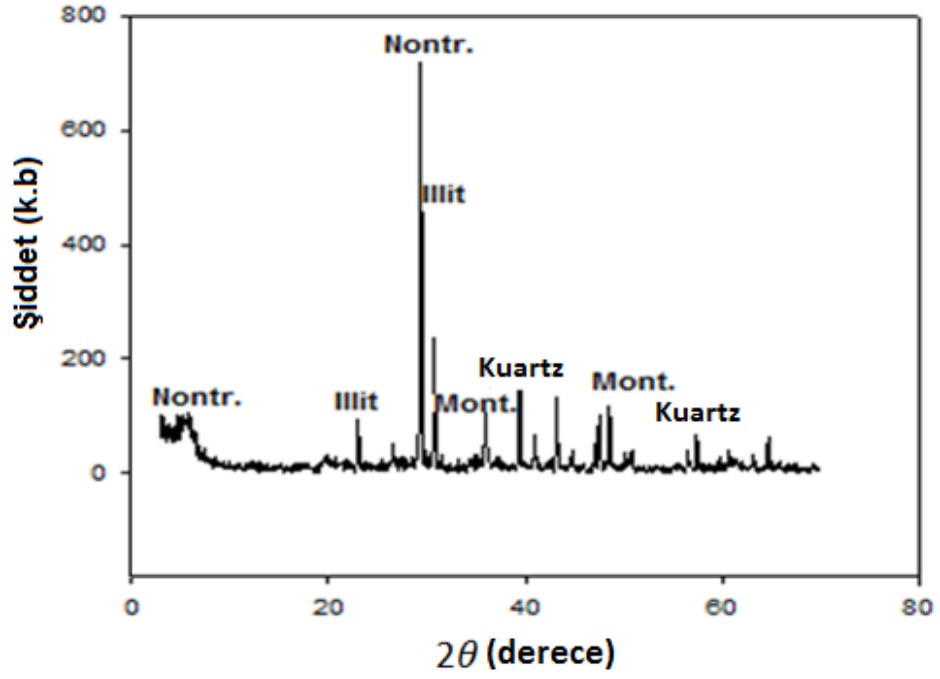


Şekil 50. Bölgenin mineralojik yapısı



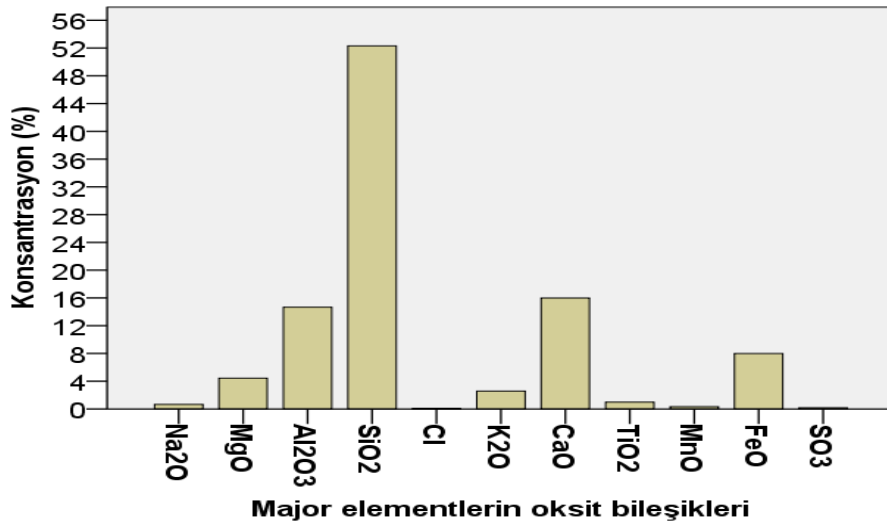
Şekil 51. X-ışınları kırınım spektrumu

Şekil 51'in devamı

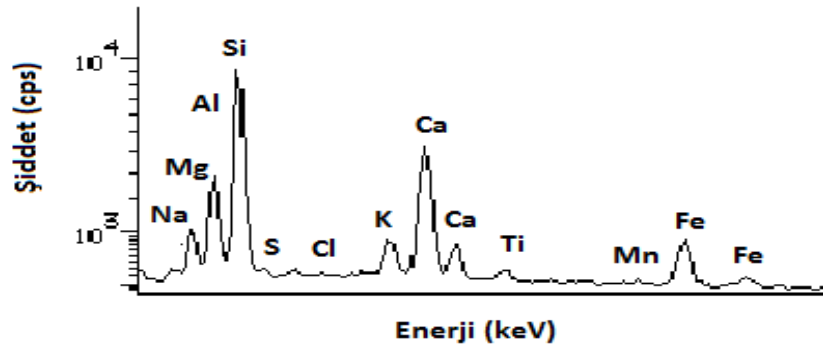


### 3.4. EPXMA ile Ana (Major) Elementlerin Oksit Bileşikleri Analizi

Bölgede yüzeyden ve farklı derinliklerden alınan 52 numune kullanılarak EPXMA ile yapılan mikro analiz sonuçları bölge topraklarının her derinlikte aşağı yukarı aynı karakteristikte olduğunu göstermiştir. Ortalama majör element oksit bileşiklerinin konsantrasyonu 11 farklı element için temsili bir grafikte Şekil 52’de gösterilmiştir. Konsantrasyon değerleri ortalama Na<sub>2</sub>O için %0.66±0.15, MgO için %4.43±1.07, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için %14,66±1.75, SiO<sub>2</sub> için %52.31±6.52, Cl için %0.05±0.06, K<sub>2</sub>O için %2.57±0.35, CaO için %15.99±8.65, TiO<sub>2</sub> için %0.99±0.22, MnO için %0.33±0.22, FeO için %7.98±1.27 ve SO<sub>3</sub> için %0.18±0.09 olarak bulunmuştur. Şekil 53’de EPXMA’dan alınan bir spektrum örneği görülmektedir.



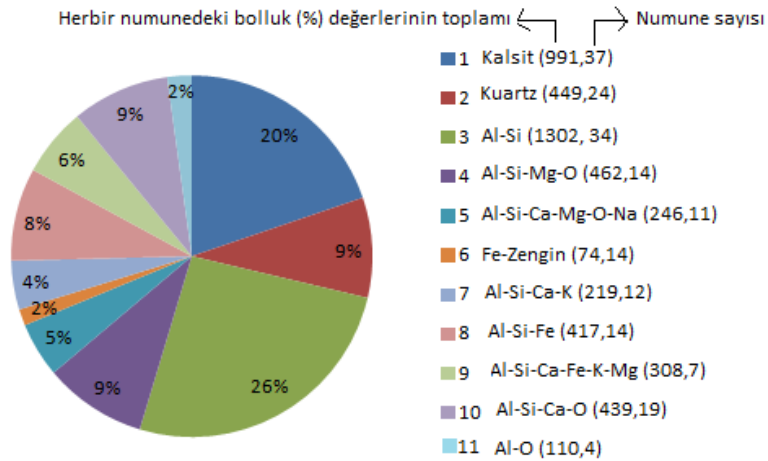
Şekil 52. Bölgeyi temsilen EPXMA ile yapılan oksit bileşikleri analiz sonuçları



Şekil 53. EPXMA’dan alınan x-ışınları spektrum örneği

### 3.5. Monte Carlo Kuantifikasyonu ile Kimyasal Yapı Analizi

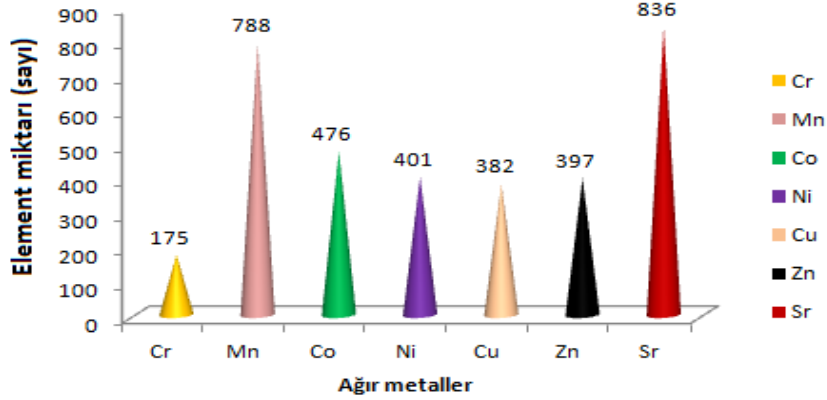
Bölgede yüzeyden 15 m derinliğe kadar farklı noktalardan alınan 54 numune üzerinde çapları 5 ile 100 µm arasında 200 parçacık seçilerek SEM-EDX’te otomatik modda mikro analiz yapılmıştır. Cihazdan alınan sonuçlar için kantitatif analiz CASINO Monte Carlo Simülasyon programı ile yapılarak, sonuçlar bir entegre istatistik programı olan IDAS tarafından bir takım istatistiksel yaklaşımlarla sınıflandırılmıştır. Numuneler 3, 4, 5, 7 ve 9 arasında değişen alt kümelere bölünmüş ve toplamda 209 küme elde edilerek parçacıkların kimyasal yapısı belirtilmiştir. 209 küme içerisinde aynı yapıya sahip olanlar gruplandırılmış ve 11 farklı yapıda grup olduğu gözlenmiştir. Peş peşe koşutulan analiz sonuçları kullanılarak elde edilen, bölgeyi mevcut parçacıkların kimyasal yapısı ve bulunma %’leri bakımından temsil eden daire grafiği Şekil 54’de verilmiştir.



Şekil 54. Parçacıkların kimyasal yapısı ve bölgede bulunma yüzdesi

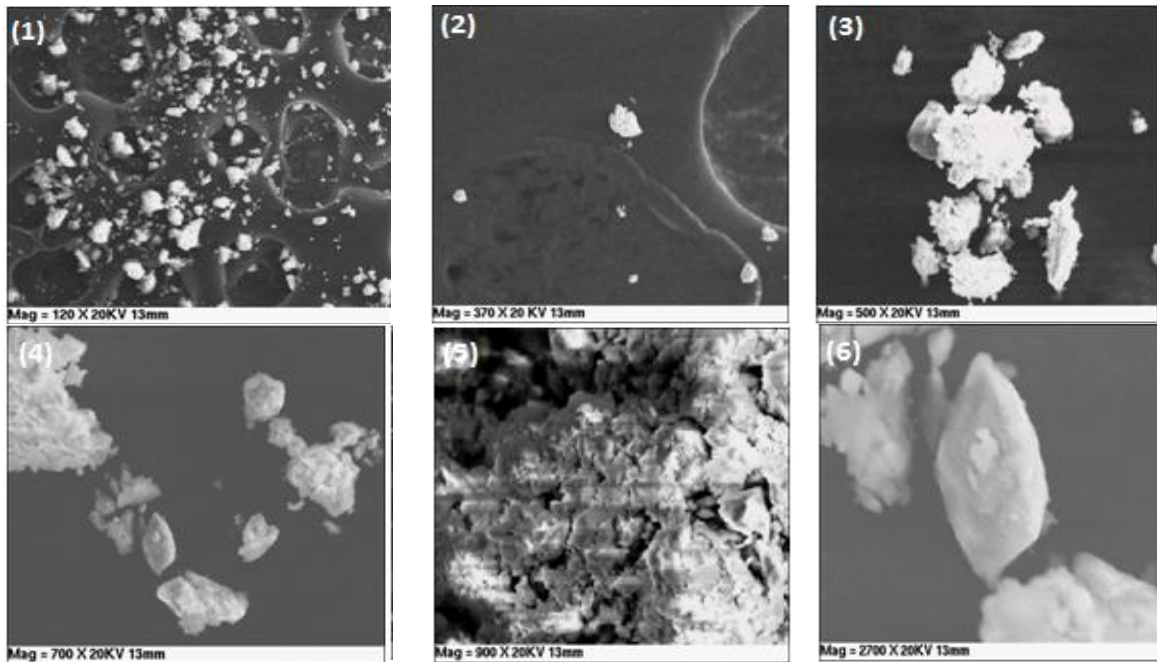
Grafikten de açıkça görüldüğü üzere, bölgede baskın olan 11 çeşit parçacık mevcuttur. Parçacıkların kimyasal yapısı irdelendiğinde yapıyı oluşturan elementlerin baskın bir şekilde majör elementler olduğu görülmektedir. Ağır ya da iz elementlere (Fe hariç) ise sadece tane boyutunda rastlanmış olup, bunlar istatistiksel olarak bir anlam ifade etmemektedir. Gözlenen 7 ağır metal ve dedekte edilen tane miktarları Şekil 55’de verilmiştir. Mevcut ağır metal miktarları kimyasal yapıya dahil olacak miktarlarda değildir. Bu sonuç, aynı zamanda, mevcut kimyasal yapıların ağır metal içeriğinin çok düşük olduğunu göstermektedir.

XRD metoduyla yapılan mineralojik analiz, yapıda ağır metal olmadığını doğrular nitelikte olup, SEM-EDX sonuçlarını desteklemiştir. Böylece dedekte edilen ağır metal taneleri background ve yapay kirlilik kaynaklarına atfedilebilirler.

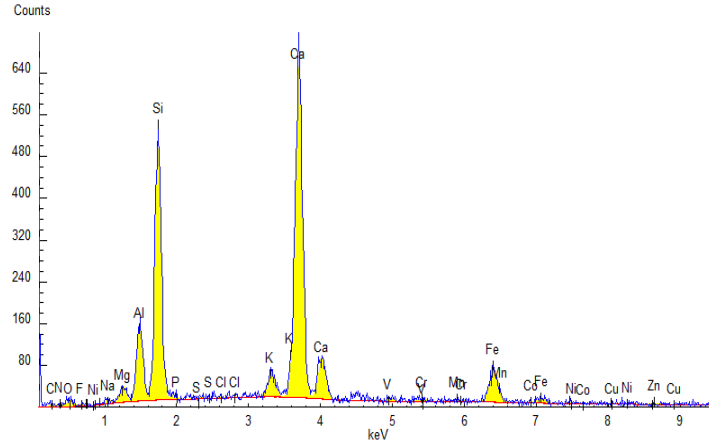


Şekil 55. Mikro analiz tekniği ile 54 numune üzerinden oluşturulan 206 kümede dedekte edilen toplam ağır metal miktarları

Taramalı elektron mikroskopunda ikincil elektronlardan kaynaklanan sinyallerin toplanmasıyla elde edilen farklı oranlarda büyütülmüş parçacıklara ait şekiller Şekil 56'da, 5 numaralı ikincil elektron görüntüsüne ait spektrum ise Şekil 57'de verilmiştir.



Şekil 56. Farklı oranlarda büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 57. Şekil 56'daki 5 numaralı görüntüye ait WinAxil programı ile fitlenmiş spektrum

### 3.6. pH ve Elektriksel İletkenlik (EC) Ölçümleri

Tablo 23. pH ve İletkenlik (EC) ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ , 20°C'de) değerleri

Derinlik(m)	Parametre	SK-1	SK-2	SK-3	SK-4	SK-5	SK-6	SK-7	SK-8	SK-9
0.0	pH	8.63	8.63	8.55	8.45	8.56	8.50	8.49	8.38	9.26
	EC	290	290	238	282	259	305	290	535	863
1.5	pH	8.41	8.41	8.20	8.13	8.11	8.39	8.25	8.20	8.54
	EC	513	513	654	776	510	976	542	6.02	811
3.0	pH	8.10	8.37	8.37	8.21	8.43	8.28	8.35	8.49	9.01
	EC	714	314	314	646	600	694	418	292	789
4.5	pH	8.05	8.05	8.32	8.25	8.36	8.38	8.40	8.33	8.75
	EC	1187	542	328	452	398	365	321	460	520
6.0	pH	8.29	8.33	8.30	8.31	8.39	8.26	8.42	8.27	8.73
	EC	490	362	412	425	373	636	405	654	461
7.5	pH	8.29	8.31	8.31	8.34	8.82	8.11	8.25	8.11	9.02
	EC	494	418	333	322	248	642	540	538	875
9.0	pH	8.29	8.33	8.36	8.23	8.33	8.09	8.12	8.10	8.79
	EC	451	362	369	378	362	658	579	542	820
10.5	pH	8.31	8.36	8.33	8.15	8.36	8.03	8.36	8.23	8.38
	EC	465	373	541	768	279	709	379	537	393
12.0	pH	8.28	8.28	8.28	8.32	8.38	8.05	8.03	8.17	8.91
	EC	471	363	356	363	337	686	670	711	870
13.5	pH	8.40	8.41	8.39	8.42	8.28	8.30	8.14	8.10	8.23
	EC	478	311	355	328	789	296	687	621	610
15.0	pH	8.52	8.43	8.49	8.45	8.11	8.40	8.38	8.06	8.38
	EC	292	291	335	309	856	282	311	699	450

İletkenlik ve pH değerleri Tablo 23'te verildiği şekilde gözlenmiş olup, bölge nötr karakteristikli ve tuz oranı çok yüksek değildir.

### 3.7. Elementlerin Bölgedeki Hareketliliği

Tablo 24. Hareketlilik, elementlerin sudaki miktarları ve topraktaki normal değerler

Elementler	Kuyu suyunda (µg/L)	Akarsuda (µg/L)	Toprakta normal değerler (%)	Hareketlilik (K)
V	50.69	22.29	0.110	12.76
Cr	68.22	3.45	0.210	3.77
Co	18.45	4.62	0.001	0.26
Ni	201.93	9.57	0.004	2.04
Cu	8.52	25.47	0.002	2.78
Zn	15.90	314.37	0.005	83.42
As	74.13	166.56	0.001	4.33
Sn	BMQL	BMQL	0.001	-
Pb	5.48	6.65	0.001	0.38
Suda toplam madde miktarı	7216695	1922013	-	-

BMQL; Metod Quantifikasyon Limitinin altında. Toprağa ait normal değerler Malyuga'dan (1964) alınmıştır.

Tablo 24'e göre, K değerinin 10'dan büyük olduğu iki element vardır. Zn ve V ortamda çok hareketli olarak belirmektedir. Cr, Ni, Cu As için K değeri 10 ile 1 arasında olduğunda orta hareketli olarak sınıflanır. K değeri 1 ile 0 arasında değer aldığından Co ve Pb az hareketli olarak gözlenmiştir. Bölgeden alınan akarsudaki Sn değeri limitin altında kaldığı için K değeri hesaplanamamıştır. Öte yandan, Ba, Sr, Rb, Fe ve Mn elementleri toprağın yapısında bolca bulunduğu için hareketlilik hesaplamaya ihtiyaç duyulmamıştır. İz elementlerinin hareketliliği göz önüne alındığında yüzeyden 15 metre derinliğe kadar olan konsantrasyon değerlerinin dağılımının normal olduğu söylenebilir.

### 3.8. Difüzyon ve Konveksiyon Katsayıları

Hesaplanan difüzyon ve konveksiyon terimlerine ait sonuçlar Tablo 25-33'te verildiği gibidir. Katsayılar literatürle kıyaslandığında oldukça yüksektir. Literatürde 15 m derinliğe kadar yapılmış çalışma bulunmamaktadır. Farklı toprak derinliklerinde yapılan



çalışmalarda difüzyon ve konveksiyona ait katsayılar  $10^{-6}$ - $10^{-12}$  mertebesinde değişmekte olup, çalışmamız kapsamında hesaplanan değerlerden hayli küçüktür. Bu durum, yoğun sanayi, yıllanma, bölgede gerçekleştirilen tarımsal faaliyetler, bölgenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, değişken kirlilik kaynakları ve rastlanan yer altı su seviyeleri ile açıklanabilmektedir. Sonuçlarda negatif değerlere de rastlanmış olup, bu durum, hareketliliğin zaman zaman ters yönde gerçekleştiği ve toprak ara kademelerinin elementler için tutuculuğunun farklı olmasına atfedilebilir. Yer altı su seviyelerinin yükselip alçalması ile ters yönlü hareketlilik açıklanabilir.

Tablo 25. V için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	V	
		Konveksiyon Terimi ( $LT^{-1}$ )	Difüzyon Katsayısı ( $L^2T^{-1}$ )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0288	0.0090
	2(3,4,5)	-0.0284	0.0046
	3(5,6,7)	0.0007	-0.0268
	4(7,8,9)	-0.0115	0.0229
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0757	0.0610
	2(3,4,5)	0.0043	0.0016
	3(5,6,7)	-0.0677	0.0297
	4(7,8,9)	0.0028	0.0080

Tablo 26. Cr için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	Cr	
		Konveksiyon Terimi ( $LT^{-1}$ )	Difüzyon Katsayısı ( $L^2T^{-1}$ )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0015	-0.0791
	2(3,4,5)	0.0091	0.0545
	3(5,6,7)	-0.0178	0.0235
	4(7,8,9)	-0.0215	-0.0887
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0237	0.0417
	2(3,4,5)	0.0181	0.0545
	3(5,6,7)	-0.2324	-0.0013
	4(7,8,9)	-0.1161	-0.0120

Tablo 27. Co için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	Co	
		Konveksiyon Terimi (LT <sup>-1</sup> )	Difüzyon Katsayısı (L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0120	0.0325
	2(3,4,5)	-0.0018	0.0315
	3(5,6,7)	-0.0015	0.0171
	4(7,8,9)	-0.0056	0.0289
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0120	-0.0180
	2(3,4,5)	0.0158	0.0149
	3(5,6,7)	0.0729	0.0286
	4(7,8,9)	-0.0033	-0.0133

Tablo 28. Ni için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	Ni	
		Konveksiyon Terimi (LT <sup>-1</sup> )	Difüzyon Katsayısı (L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0210	-0.017
	2(3,4,5)	-0.0215	0.0417
	3(5,6,7)	-0.0603	-0.0256
	4(7,8,9)	-0.0139	0.1901
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.1094	-0.0516
	2(3,4,5)	0.1355	-0.0780
	3(5,6,7)	0.0614	0.0094
	4(7,8,9)	-0.0436	0.0492

Tablo 29. Cu için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	Cu	
		Konveksiyon Terimi (LT <sup>-1</sup> )	Difüzyon Katsayısı (L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0518	-0.1467
	2(3,4,5)	0.0514	-0.0514
	3(5,6,7)	0.0364	0.0097
	4(7,8,9)	-0.1673	0.0436
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	-0.0867	-0.2800
	2(3,4,5)	-0.1600	-0.0057
	3(5,6,7)	-0.0055	0.0121
	4(7,8,9)	-0.0182	0.0111

Tablo 30. Zn için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	Zn	
		Konveksiyon Terimi ( $LT^{-1}$ )	Difüzyon Katsayısı ( $L^2T^{-1}$ )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0013	0.0567
	2(3,4,5)	-0.0608	-0.0512
	3(5,6,7)	-0.0123	-0.0015
	4(7,8,9)	0.0851	-0.0085
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	-0.0096	0.0567
	2(3,4,5)	0.4304	-0.0496
	3(5,6,7)	0.1952	0.0010
	4(7,8,9)	-0.0636	-0.0157

Tablo 31. As için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	As	
		Konveksiyon Terimi ( $LT^{-1}$ )	Difüzyon Katsayısı ( $L^2T^{-1}$ )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	-0.0051	-0.0450
	2(3,4,5)	0.0192	-0.0167
	3(5,6,7)	0.0599	-0.0070
	4(7,8,9)	0.0172	0.0065
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	-0.0105	-0.0488
	2(3,4,5)	-0.0374	-0.0236
	3(5,6,7)	-0.0303	-0.0044
	4(7,8,9)	0.1905	0.0215

Tablo 32. Pb için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	Pb	
		Konveksiyon Terimi ( $LT^{-1}$ )	Difüzyon Katsayısı ( $L^2T^{-1}$ )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	-0.0174	-0.0106
	2(3,4,5)	0.0094	0.0016
	3(5,6,7)	0.0279	-0.0119
	4(7,8,9)	0.0161	-0.0379
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0345	0.0489
	2(3,4,5)	-0.0167	0.0620
	3(5,6,7)	0.0008	-0.0066
	4(7,8,9)	-0.0457	-0.0272

Tablo 33. Sn için difüzyon ve konveksiyon terimleri

	Nokta	Sn	
		Konveksiyon Terimi (LT <sup>-1</sup> )	Difüzyon Katsayısı (L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> )
Yüzeyden 7.5 m'ye kadar	1(1,2,3)	0.0048	0.0419
	2(3,4,5)	-0.0017	-0.0351
	3(5,6,7)	-0.0140	0.0268
	4(7,8,9)	0.0539	-0.0126
7.5 m'den 15 m'ye kadar	1(1,2,3)	-0.0064	-0.0315
	2(3,4,5)	0.0022	0.0068
	3(5,6,7)	-0.0452	0.0136
	4(7,8,9)	0.1067	-0.0671

\*Parantez içindeki rakamlar örnekleme noktalarını göstermektedir.

### 3.9. İstatistikler

#### 3.9.1. Pearson Korelasyonu

##### 3.9.1.1. Elementlerin Derinliğe Bağlı Olarak Değişimi ve Noktalar Arasındaki Korelasyonlar

Numunelerin alındığı dokuz noktayı derinliklerle birlikte ele alarak yapılan korelasyonlar sonucunda, toprak dikey profili boyunca elementlerin derinlikle olan ilişkisi ve noktalardaki element hareketliliğinin birbirleriyle olan ilişkisi araştırılmıştır. Test sonucuna göre gözlenen korelasyonlar aşağıda 14 element için sıralanmıştır.

Vanadyum'un derinliğe bağlı ilişkisi gözlenmezken, SK-1 ve SK-2 ( $r=0.88$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-9 ( $r=0.72$ ,  $p<0.05$ ), SK-2 ve SK-9 ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ), SK-3 ve SK-4 ( $r=0.64$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-5 ( $r=0.67$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-5 ile SK-6 ( $r=0.65$ ,  $p<0.05$ ) arasında ilişkiler gözlenmiştir.

Krom'un derinlikle ilişkisi SK-2 ( $r=-0.65$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ( $r=0.87$ ,  $p<0.01$ ), SK-5 ( $r=0.68$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-7 ( $r=0.79$ ,  $p<0.01$ ) noktalarında gözlenmiştir. SK-1 ve SK-2 ( $r=0.81$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-4 ( $r=-0.69$ ,  $p<0.05$ ), SK-1 ve SK-7 ( $r=-0.77$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-9 ( $r=0.76$ ,  $p<0.01$ ), SK-2 ve SK-4 ( $r=-0.87$ ,  $p<0.01$ ), SK-2 ve SK-7 ( $r=-0.79$ ,  $p<0.01$ ), SK-2 ve SK-9 ( $r=0.66$ ,  $p<0.01$ ), SK-3 ve SK-5 ( $r=-0.64$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-7 ( $r=0.94$ ,  $p<0.01$ ) ve SK-7 ile SK-9 ( $r=-0.63$ ,  $p<0.05$ ) kendi aralarında pozitif ve negatif ilişkiler göstermişlerdir.

Demirin derinlikle ilişkisi sadece SK-7 noktasında ( $r=0.60$ ,  $p<0.05$ ) gözlenirken, Fe'in toprak dikey profili boyunca, sırasıyla; SK-1 ve SK-2 ( $r=0.86$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-9 ( $r=0.95$ ,  $p<0.01$ ), SK-2 ve SK-9 ( $r=0.78$ ,  $p<0.01$ ), SK-4 ve SK-6 ( $r=0.82$ ,  $p<0.01$ ), SK-4 ve SK-8 ( $r=0.74$ ,  $p<0.05$ ), SK-5 ve SK-8 ( $r=0.83$ ,  $p<0.01$ ) ve SK-6 ile SK-8 ( $r=0.68$ ,  $p<0.05$ ) noktalarında ilişki gözlenmiştir.

Mangan'ın derinlikle ilişkisi SK-7 noktasında ( $r=0.87$ ,  $p<0.01$ ) %1 anlamlılıkta gözlenmiş olup, SK-2 ve SK-7 ( $r=-0.69$ ,  $p<0.05$ ), SK-3 ve SK-6 ( $r=-0.71$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-7 ( $r=0.67$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-4 ile SK-9 ( $r=-0.65$ ,  $p<0.05$ ) noktaları arasında da negatif ve pozitif ilişkiler gözlenmiştir. %1 anlamlılıktaki derinlik Mn konsantrasyonu ilişkisini gösteren grafik Şekil 58'de verildiği gibidir.

Kobalt SK-7 ( $r=0.89$ ,  $p<0.01$ ) noktasında derinlikle ilişki göstermiştir. Yine, SK-1 ve SK-2 ( $r=0.95$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-4 ( $r=-0.78$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-9 ( $r=0.71$ ,  $p<0.05$ ), SK-2 ve SK-4 ( $r=-0.67$ ,  $p<0.05$ ), ve SK-4 ile SK-9 ( $r=-0.75$ ,  $p<0.01$ ) noktaları arasında anlamlı ilişkiler gözlenmiştir.

Derinlik ile SK-4 ( $r=0.62$ ,  $p<0.05$ ), SK-6 ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-7 ( $r=0.78$ ,  $p<0.01$ ) noktaları arasında nikel konsantrasyonu dağılımı bakımından ilişki gözlenmiştir. Noktalar arasında ise; SK-1 ve SK-2 ( $r=0.66$ ,  $p<0.05$ ), SK-1 ve SK-8 ( $r=0.71$ ,  $p<0.05$ ), SK-1 ve SK-9 ( $r=0.84$ ,  $p<0.01$ ), SK-2 ve SK-4 ( $r=-0.76$ ,  $p<0.01$ ), SK-2 ve SK-9 ( $r=0.66$ ,  $p<0.01$ ), SK-3 ve SK-6 ( $r=-0.83$ ,  $p<0.01$ ), SK-5 ve SK-8 ( $r=0.66$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-8 ile SK-9 ( $r=0.81$ ,  $p<0.01$ ) arasında ilişkiler gözlenmiştir.

Bakır'ın derinlikle ilişkisi gözlenmemiştir. Noktalar arasında ise sıralandığı şekilde ilişkiler ortaya çıkmıştır; SK-1 ve SK-2 ( $r=0.90$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-9 ( $r=0.86$ ,  $p<0.01$ ), SK-2 ve SK-9 ( $r=0.67$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-6 ( $r=0.67$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-5 ile SK-8 ( $r=0.72$ ,  $p<0.05$ ).

Çinko derinlik ilişkisi sadece SK-4 ( $r=-0.71$ ,  $p<0.05$ ) noktasında ortaya çıkmıştır. SK-1 ve SK-2 ( $r=0.92$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-4 ( $r=0.71$ ,  $p<0.05$ ), SK-1 ve SK-9 ( $r=0.75$ ,  $p<0.05$ ), SK-2 ve SK-4 ( $r=0.74$ ,  $p<0.01$ ), SK-2 ve SK-9 ( $r=0.68$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-7 ( $r=0.65$ ,  $p<0.05$ ), ve SK-5 ve SK-7 ( $r=0.71$ ,  $p<0.05$ ), SK-5 ve SK-8 ( $r=0.89$ ,  $p<0.01$ ) ve SK-7 ile SK-8 ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ) arasında korelasyonlar gözlenmiştir.

Arseniğin derinlikle ilişkisi SK-8 ( $r=-0.81$ ,  $p<0.01$ ) noktasında gözlenmiştir. SK-1 ve SK-2 ( $r=-0.62$ ,  $p<0.05$ ), SK-1 ve SK-4 ( $r=-0.78$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-5 ( $r=-0.65$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-5 ( $r=0.90$ ,  $p<0.01$ ), SK-4 ve SK-7 ( $r=0.64$ ,  $p<0.05$ ), SK-5 ve SK-7

( $r=0.71$ ,  $p<0.05$ ), SK-5 ve SK-9 ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ), SK-6 ile SK-7 ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-7 ve SK-9 ( $r=0.63$  ve  $p<0.05$ ) noktaları arasında anlamlı ilişkiler bulunmuştur.

Rubidyum'un derinlikle ilişkisi SK-4 ( $r=-0.91$ ,  $p<0.01$ ) ve SK-5 ( $r=0.62$ ,  $p<0.05$ ) noktalarında gözlenmiştir. SK-2 ve SK-7 ( $r=0.71$ ,  $p<0.05$ ), SK-2 ve SK-8 ( $r=0.61$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-8 ile SK-9 ( $r=0.77$ ,  $p<0.01$ ) noktaları arasında korelasyonlar mevcuttur.

Stronsiyum SK-4 ( $r=0.67$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-9 ( $r=0.71$ ,  $p<0.05$ ) noktalarında derinlikle ilişki göstermiştir. Yine, SK-1 ve SK-2 ( $r=0.85$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-5 ( $r=0.71$ ,  $p<0.05$ ), SK-3 ve SK-8 ( $r=0.64$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-6 ( $r=0.66$ ,  $p<0.05$ ), SK-5 ve SK-6 ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-5 ile SK-9 ( $r=0.64$ ,  $p<0.05$ ) noktaları arasında anlamlı ilişkiler gözlenmiştir.

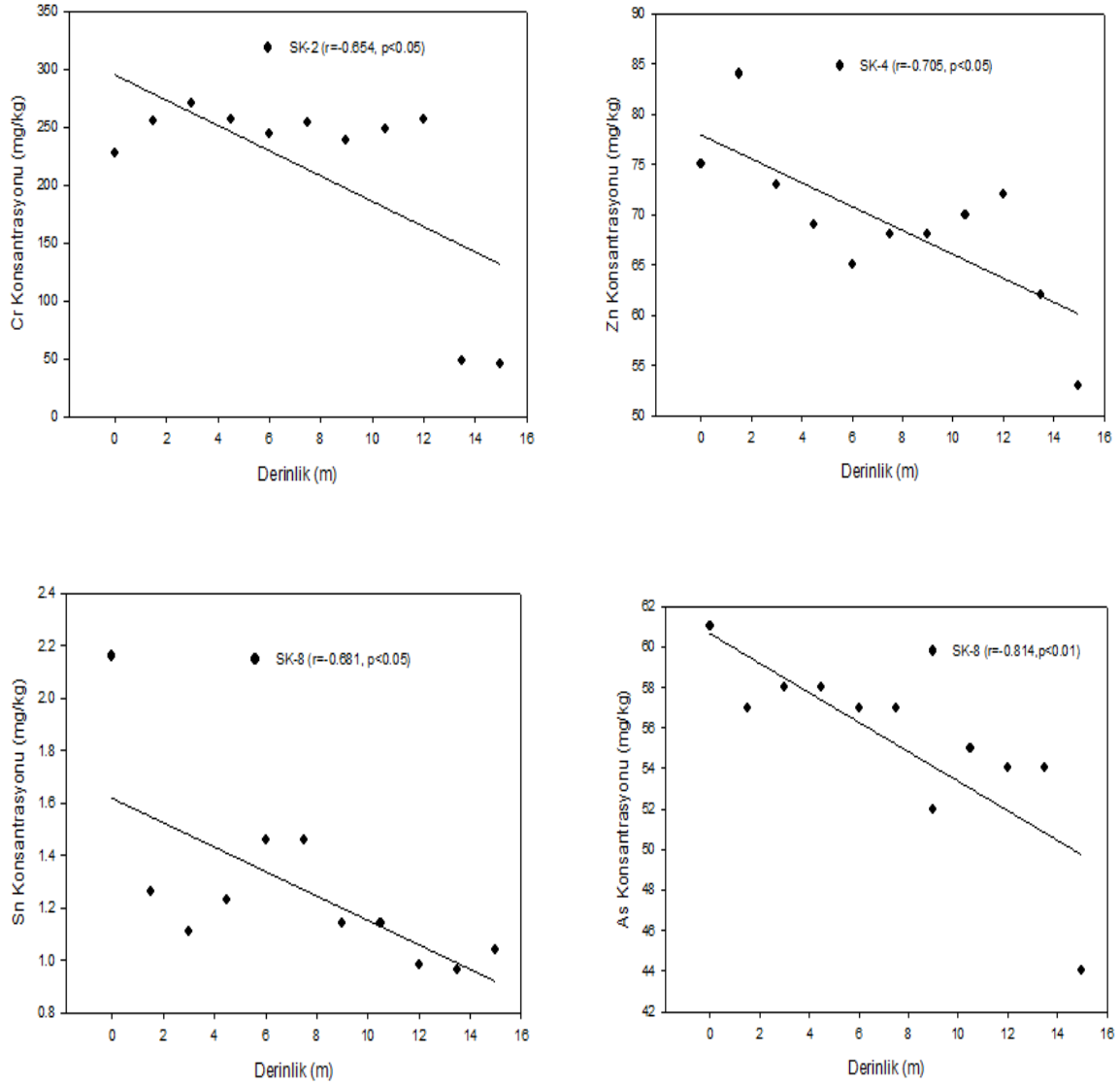
Kalay SK-8 ( $r=-0.68$ ,  $p<0.05$ ) noktasında derinlikle negatif bir ilişki gösterirken, SK-4 ve SK-8 ( $r=0.72$ ,  $p<0.05$ ), SK-6 ve SK-8 ( $r=-0.78$ ,  $p<0.01$ ) ve SK-6 ile SK-9 ( $r=0.76$ ,  $p<0.01$ ) noktaları arasında anlamlı ilişkiler gözlenmiştir.

Baryum'un SK-4 ( $r=-0.84$ ,  $p<0.01$ ), SK-5 ( $r=-0.63$ ,  $p<0.05$ ), SK-6 ( $r=0.87$ ,  $p<0.01$ ) ve SK-9 ( $r=-0.73$ ,  $p<0.05$ ) olmak üzere dört noktada derinlikle ilişki gösterdiği gözlenmiştir. Buna ek olarak, SK-3 ve SK-8 ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-6 ( $r=-0.69$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-9 ( $r=0.61$ ,  $p<0.05$ ), SK-5 ve SK-6 ( $r=-0.74$ ,  $p<0.01$ ) ve SK-6 ile SK-9 ( $r=-0.71$ ,  $p<0.05$ ) noktaları arasında anlamlı korelasyonlar gözlenmiştir.

Son olarak, kurşun SK-1 ( $r=-0.60$ ,  $p<0.05$ ), SK-2 ( $r=-0.68$ ,  $p<0.05$ ), SK-7 ( $r=0.73$ ,  $p<0.05$ ) ve SK-9 ( $r=-0.72$ ,  $p<0.05$ ) noktalarında derinlikle ilişki göstermiştir. Noktaların bir birleri ile olan ilişkileri ise sıralandığı gibidir; SK-1 ve SK-2 ( $r=0.91$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-4 ( $r=-0.64$ ,  $p<0.01$ ), SK-1 ve SK-9 ( $r=0.72$ ,  $p<0.05$ ), SK-3 ve SK-6 ( $r=-0.62$ ,  $p<0.05$ ), SK-4 ve SK-7 ( $r=0.89$ ,  $p<0.01$ ), SK-4 ve SK-9 ( $r=-0.71$ ,  $p<0.01$ ) ve SK-7 ve SK-9 ( $r=-0.79$ ,  $p<0.01$ ) noktaları arasında şekilde ki gibi anlamlılıkta korelasyonlar gözlenmiştir.

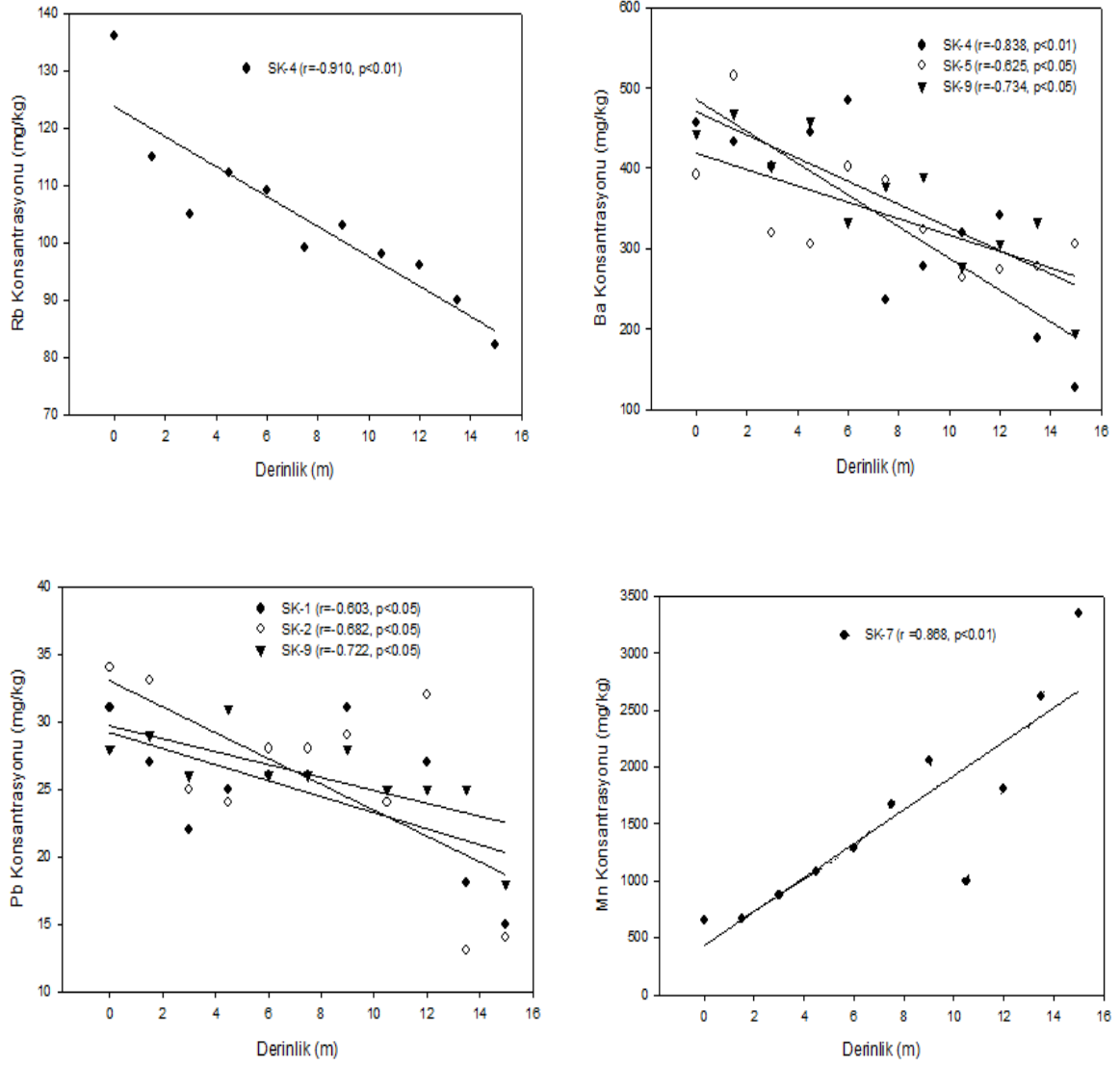
Normal şartlar altında toprak yapısını etkileyen bütün parametreler ve element hareketliliğini etkileyen dış koşullar sabit tutulduğunda elementlerin hareketinin yüzeyden derinliğe doğru azalması beklenmektedir (Fick yasaları). Fakat analiz sonuçları incelendiğinde durumun böyle olmadığına hatta ters durumlara dahi rastlanmıştır (örneğin SK-7, SK-4, SK-5 ve SK-6 noktalarında). Toprak dikey profili boyunca elementlerin dağılımındaki bu değişiklikler, toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri, mineralojik yapısı, toprak iç dinamiklerini etkileyen faktörler, bölgedeki yapay kirletici kaynakları, kaynakların noktalara olan uzaklıkları, zaman faktörü, bölgenin yağış miktarı ve yağışlı gün sayısı, bölgede hâkim rüzgârın hızı ve yönü, sıcaklık ve nem miktarı gibi doğal ve

çevresel kaynaklara atfedilebilir. SK-1, SK-2 ve SK-9 noktaları arasında birçok element için pozitif korelasyonlar gözlenmiştir. Gözlenen korelasyonlar örnekleme noktalarında toprak profiline elementler için göstermiş olduğu benzer davranışları göstermektedir. Bölgede konsantrasyon değerleri, yüzeyden toprak profili boyunca artan derinlikle azalış gösteren noktalar ve elementler Şekil 58’de gösterilmiştir.



Şekil 58. Numune alınan noktalarda derinlikle azalışı gösteren nokta ve elementler

Şekil 58'in devamı



### 3.9.1.2. Toprak Parametreleri ile Elementler Arasındaki İlişkiler

Bölgeye ait bütün parametreler ( $N_{30}$ , pH, EC, LI, PL, Wn, Ic, çakıl, kum ve silt+kil miktarları) ile yapılan element analizi sonuçları arasındaki ilişkiyi görebilmek için, verilere Pearson Korelasyonu uygulanmıştır. Korelasyona ait tüm veriler Tablo 34'te verilmiştir.



Tablo 34. Toprak parametreleri ile elementler arasındaki ilişkiler

	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>As</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Ba</b>
N <sub>30</sub>	-.552**	-.237*	-.392**	-.364**	-.149	-.149	-.150	-.583**	-.593**	-.007	-.532**	-.502**	.344**	-.185
pH	.052	.155	.124	.139	.150	-.251*	.037	.202	.105	.040	.163	.119	-.105	-.027
EC	.026	-.087	.004	-.071	.135	.233	.090	-.045	-.029	-.003	-.101	-.056	-.037	-.062
LI	-.130	0.054	.018	-0.217	-.443**	.013	-.333	0.038	0.072	-0.021	-0.026	0.237	-0.047	0.038
PL	-.246	0.084	-.050	-0.310	-.483*	-.042	-.325	-0.128	-0.001	-0.064	-0.092	0.137	-0.070	-0.042
Wn	-.191	0.024	-.169	-0.482*	-.567**	-.199	-.509**	-0.366	-0.173	-0.195	-0.261	-0.069	-0.164	-0.141
Ic	-.036	0.311	.231	-0.135	.282	.204	.276	0.205	0.089	-0.312	0.162	-0.031	0.018	-0.071
Çakıl	.052	-.088	-.063	0.211	0.386*	-.284	-.097	-.029	-.087	.031	-.050	-.086	-.073	-.082
Kum	.008	-.032	.041	0.435*	0.408*	-.071	.043	-.039	-.060	-.003	.026	.049	-.262	-.120
Silt+Kil	-.031	.065	.005	-0.388*	-0.459*	.188	.021	.040	.083	-.013	.008	.012	.207	.119

\*Korelasyon 0.05 seviyesinde anlamlıdır. (2-tailed, Pearson), \*\* Korelasyon 0.01 seviyesinde anlamlıdır. (2-tailed, Pearson)

Analiz sonuçları incelendiğinde  $N_{30}$  değerleri ile V, Ni, Cu, Zn, Fe, ve Rb, %1 anlamlılıkta negatif korelasyon gösterirken Cr %5 anlamlılıkta negatif korelasyon göstermiştir. As, Sn, Pb, Mn ve Ba ise herhangi bir korelasyon göstermeksizin negatif bir eğilim göstermiştir. Diğer taraftan Sr ise %1 seviyesinde pozitif korelasyon göstermiştir. Belirtildiği üzere  $N_{30}$  değerleri darbe sayısını temsil etmekte olup, artan darbe sayısı toprağın sıkılığını göstermektedir. V, Ni, Cu, Zn, Fe ve Rb gibi yapay kaynaklı ağır metallerin göstermiş olduğu güçlü negatif ilişki ve diğer negatif ilişkiler bu elementlerin toprağın sıkılaştığı noktalarda hareketinin kısıtlandığını göstermektedir. Sr ile olan pozitif ilişki ise Sr'nin toprak içerisinde barınabileceğine karasal evaporit oluşumlarının Sr içeriğine atfedilebilir (Krauskopf 1979). EC ve pH değerleri dikkate alındığında anlamlı ilişkiler olmadığı görülmektedir. Bunu pH ve EC'nin değerlerinin aktif aralıklarda değer almadıkları ile ilişkilendirebiliriz. Ölçüm sonuçlarında pH değerleri nötr bir ortama dikkat çekerken, iletkenlik değerleri de çok yüksek değildir. Geriye kalan diğer parametrelere baktığımızda As, Pb ve Ni'nin su seviyeleri ile olan ilişkisi görülmektedir. Ni, As ve Pb'nin Wn değeri ile olan negatif ilişkisi bu elementlerin diğer elementlere göre buldukları ortamlarda hareketli olmaları ve artan su miktarı ile taşınacağı için değerlerinin azalacağını göstermektedir. Artan kil miktarı ve plastiklik özelliği de elementlerin geçişini kısıtlayacağından Ni ve As ile negatif bir eğilim göstermişlerdir.

### 3.9.2. Oneway-ANOVA

ANOVA, derinlikler ve numune alınan noktalar arasındaki yatay ve düşey dağılımı temsil edecek şekilde iki defa uygulanmıştır.

Derinlikler arasındaki farkları açıklayabilmek için, yüzeyden itibaren 15 metreye kadar olan derinlikteki her 1,5 metrelik kademeler bir grup oluşturacak şekilde düşünülmüştür. Yüzeyden 15 metreye kadar farklı 11 derinlik söz konusu olduğundan, test için grup sayısı 11 olarak alınmıştır. 11 grup arasındaki farkı ve anlamlılık derecelerini belirlemek için uygulanan F-istatistiğine göre; Tablo 35'de görüldüğü gibi sadece V %1, Zn %1 ve Sr %5 anlamlılıkta derinlikler arasında farklılıklar göstermiştir.

Tablo 35. F-İstatistiği ile gruplar arasındaki fark ve anlamlılık dereceleri

Element	Kareler Toplamı	df (N-1)	Ortalama Kare	F Değeri	Sig. (p)
V	6454	10	645	3.357	0.001
Cr	34419	10	3442	0.687	0.734
Mn	7051788	10	705179	0.921	0.518
Fe	13	10	1	1.797	0.073
Co	75	10	7	1.122	0.355
Ni	14588	10	1459	1.846	0.064
Cu	279	10	28	1.147	0.338
Zn	3693	10	369	3.511	0.001
As	1880	10	188	1.040	0.417
Rb	5719	10	572	1.851	0.063
Sr	41534	10	4153	2.239	0.022
Sn	0.45	10	0.04	0.626	0.788
Ba	331640	10	33164	1.356	0.214
Pb	309	10	31	0.548	0.851

Farka sebep olanın hangi derinlikler olduğunu belirleyebilmek için, Post-Hoc' testine ihtiyaç duyulur. Tablo 36'da uygulanan test sonuçları göstermiştir ki; yüzeydeki Ni miktarı ile 6.0 m deki Sr miktarı %5 anlamlılıkla farklıdır ( $p < 0.05$ ). Yüzeydeki Sr miktarı 1.5 m, 3.0 m ve 7.5 m derinliklerindeki Ni miktarından %5 anlamlılıkla farklıdır ( $p < 0.05$ ). 1.5 m derinlikteki V miktarı 13.5 m derinlikteki V miktarından %5 anlamlılıkla farklıdır ( $p < 0.05$ ). Yüzeydeki Mn miktarı 3.0 m derinlikten %1 anlamlılıkla ( $p < 0.01$ ) ve 4.5 m derinliğinden ise %5 anlamlılıkla farklılık göstermektedir ( $p < 0.05$ ). Gruplar arasındaki V ve Sr farklılığı bu derinlikten kaynaklanan farklılıklara atfedilebilir. Öte yandan Mn gruplar içinde 2 derinlikte anlamlı farklılık gösterirken, gruplar arasında farklılık göstermemiştir. Tam tersi olarak, Zn ise gruplar arasında fark verirken, gruplar içinde anlamlı bir fark vermemektedir. Grup içi farklılıklara baktığımızda yüzeye diğer derinlikler arasında anlamlı farklar görülmektedir. Bu durum çevre koşullarına doğrudan maruz kalmasından dolayı yüzeydeki hareketliliğin ve bu doğrultuda gelişen değişimin daha hızlı olmasına bağlanabilir. Sonuçlar genel olarak dikkate alındığında ise belirtilenler dışında hem gruplar arasında hem de grup içinde çok fazla anlamlı farklılıklara rastlanmamıştır. Bu durum ise, bölgede süre gelen yaklaşık 60 yıllık sanayi ve diğer yapay kirletici kaynaklarca kirliliğin hızlı ve hareketli olduğunu göstermektedir.

Tablo 36. Post-Hoc testine göre gruplar içindeki farklılıklar ve anlam dereceleri

Post-Hoc; Games-Howell (Ni için Tukey)						%95 Güven Aralığı	
Element	Grup 1	Grup 2	Ort. Fark	Std. Hata	Sig.(p)	Alt Seviye	Üst Seviye
Ni	1(yüzey)	5 (6.0 m)	-47.00*	13.25	0.025	-90.79	-3.21
Sr	1(yüzey)	2 (1.5 m)	64.89*	16.76	0.040	2.08	127.70
		3 (3.0 m)	59.00*	15.04	0.046	0.74	117.26
		6 (7.5 m)	62.67*	15.20	0.032	4.07	121.26
V	2 (1.5 m)	10(13.5m)	27.89*	7.42	0.049	0.06	55.72
Mn	1(yüzey)	3 (3.0 m)	-275.78*	69.20	0.034	-536.52	-15.04
		4 (4.5 m)	-395.11**	78.22	0.004	-685.85	-104.37

\*Korelasyon 0.05 seviyesinde anlamlıdır. \*\* Korelasyon 0.01 seviyesinde anlamlıdır.

Tablo 37. F-İstatistiği ile gruplar arasındaki fark ve anlamlılık dereceleri

Element	Kareler Toplamı	df (N-1)	Ortalama Kare	F Değeri	Sig. (p)
V	4931	8	616	3.008	0.005
Cr	146632	8	18329	2.707	0.010
Mn	8946149	8	1118269	1.530	0.158
Fe	14	8	2	2.462	0.018
Co	97	8	12	1.930	0.065
Ni	11030	8	1379	1.698	0.110
Cu	375	8	47	2.465	0.018
Zn	2025	8	253	2.175	0.037
As	1225	8	153	0.832	0.576
Rb	5212	8	651	2.117	0.042
Sr	38240	8	4780	2.685	0.011
Sn	2.23	8	0.28	5.570	0.000
Ba	450411	8	56301	2.504	0.017
Pb	992	8	124	2.652	0.012

Numune alınan dokuz nokta dikkate alınarak yapılan ANOVA testine göre; V, Cr ve Sn %1, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba ve Pb ise gruplar arasında %5 anlamlılıkta farklar göstermiştir. Teste ait F değerleri ise Tablo 37’de verilmiştir.

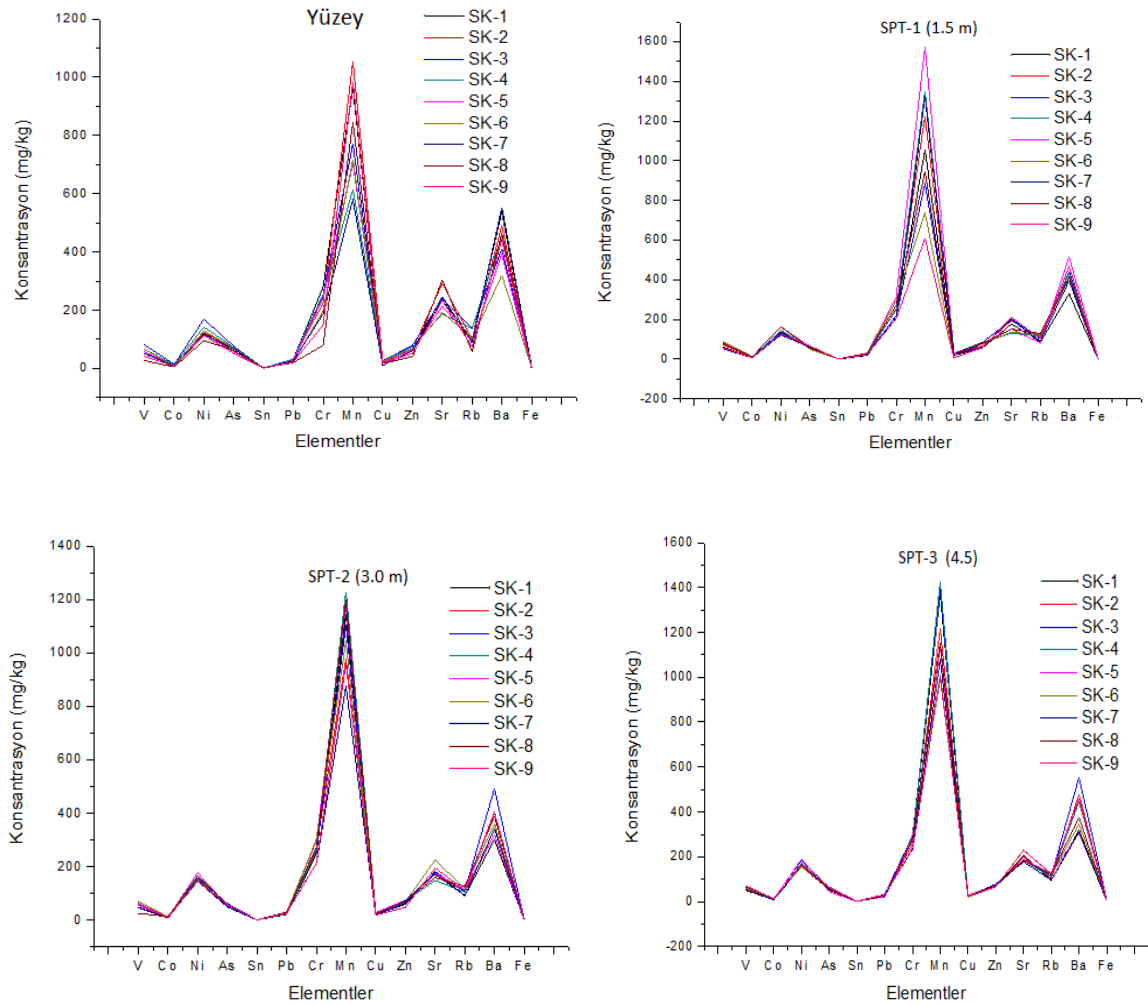
Farka sebep olanın hangi noktalar olduğunu belirleyebilmek için, yine aynı şekilde Post-Hoc’ testine ihtiyaç duyulur. Uygulanan test sonuçları göstermiştir ki; 6 numaralı numune noktası 1, 7 ve 9 numaralı noktalar ile V miktarı bakımından sırasıyla, %5, %1 ve %5 anlamlı olacak şekilde farklılıklar göstermektedir (Tablo 38). 9 numaralı nokta 4 ve 5 numaralı noktalar ile %1 anlamlılıkta Cr konsantrasyonu bakımından farklılık göstermektedir. 6 numaralı nokta ile 1, 4 ve 7 numaralı noktalar arasında Sn konsantrasyonu açısından sırasıyla, %1, %5 ve %5 anlamlılıkta farklılıklar vardır. 1 numaralı nokta ile 5 numaralı nokta %5 anlamlılıkta Zn miktarı için farklılık göstermekte iken, 8 numaralı nokta ile 9 numaralı nokta ise Mn konsantrasyonu bakımından %5 anlamlılıkta farklılıklar göstermektedir.

Tablo 38. Post-Hoc testine göre gruplar içindeki farklılıklar ve anlam dereceleri

Post-Hoc; Games-Howell						%95 Güven Aralığı	
Element	Grup 1	Grup 2	Ort. Fark	Std. Hata	Sig.(p)	Alt Seviye	Üst Seviye
V	1	6	-19.82*	5.02	0.022	-37.54	-2.09
	6	7	16.36**	3.40	0.003	4.52	28.21
	6	9	18.18*	4.84	0.031	1.16	35.21
Cr	4	9	87.09**	19.23	0.005	20.53	153.65
	5	9	86.64**	16.05	0.001	30.03	143.25
Sn	1	3	-0.43*	0.11	0.028	-0.82	-0.04
	-	6	-0.43**	0.09	0.005	-0.74	-0.11
	4	6	-0.33*	0.09	0.048	-0.67	0.00
	6	7	0.37*	0.08	0.016	0.06	0.68
Zn	1	5	-13.55*	3.48	0.037	-26.46	-0.63
Mn	8	9	366.09*	94.03	0.024	34.61	697.57

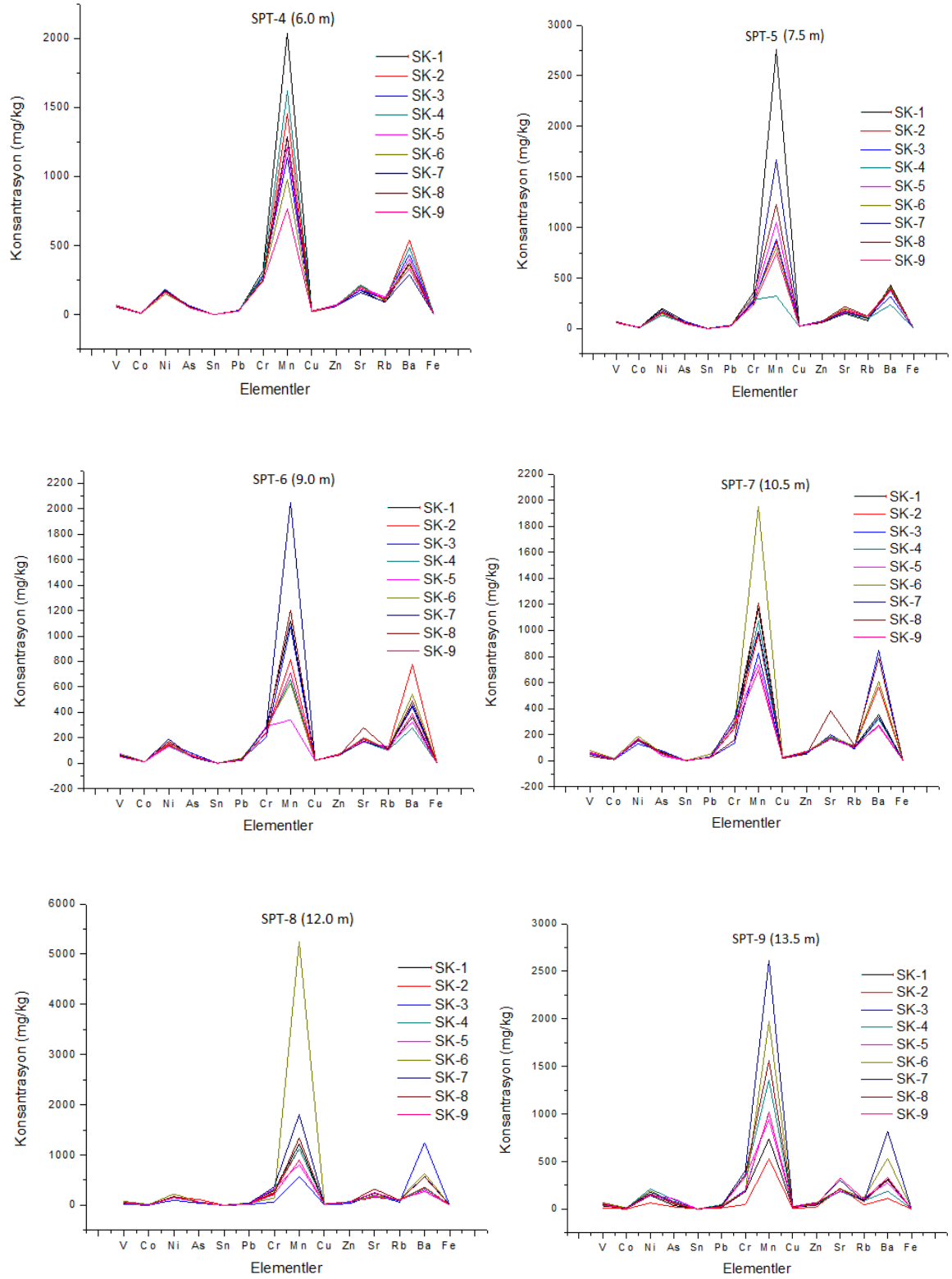
\* Korelasyon 0.05 seviyesinde anlamlıdır. \*\* Korelasyon 0.01 seviyesinde anlamlıdır.

Mn grupları arasında farklılık vermezken, grup içinde 8 ve 9 numaralı noktalar arasında farklılık göstermiştir. V, Cr, Sn ve Zn deki gruplar arası farklılıklar Tablo 38’de belirtilen grup içi farklılıklara bağlanabilirken, numune alınan dokuz noktanın bölgedeki dağılımı ve noktaların kirletici kaynaklara ve hava akımının yönüne bağlı olarak konumları farklılıklara sebep olmaktadır. Derinliklerde görülen farklılıklara nispeten noktalar arasındaki farklılıklar sayılan nedenlerden dolayı daha fazladır. Elementlerin derinliklere dağılımları Şekil 59’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, toprak ara kademelerinde dağılımın yaklaşık aynı karakteristikli olduğu ve derinlik arttıkça Mn hariç konsantrasyonun azaldığı görülmektedir.

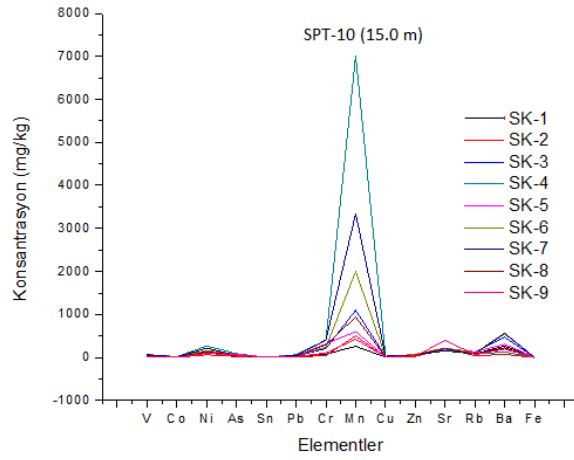


Şekil 59. Elementlerin derinliklere dağılımı

Şekil 59'un devamı



Şekil 59'un devamı



### 3.9.3. Faktör Analizi

#### 3.9.3.1. Faktör Analizi ile Elemental Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu kısımda faktör analizi, 10 değişken ve her bir değişkene ait 76 değere uygulanmıştır.

Kaiser-Maier-Olkin (KMO) değerine bakıldığında, bu değer 0,8'in üzerinde olduğu görülmektedir. Böyle bir durum değişkenler arasında faktör analizinin uygulanabilirliğinin çok iyi olduğunu gösterir.

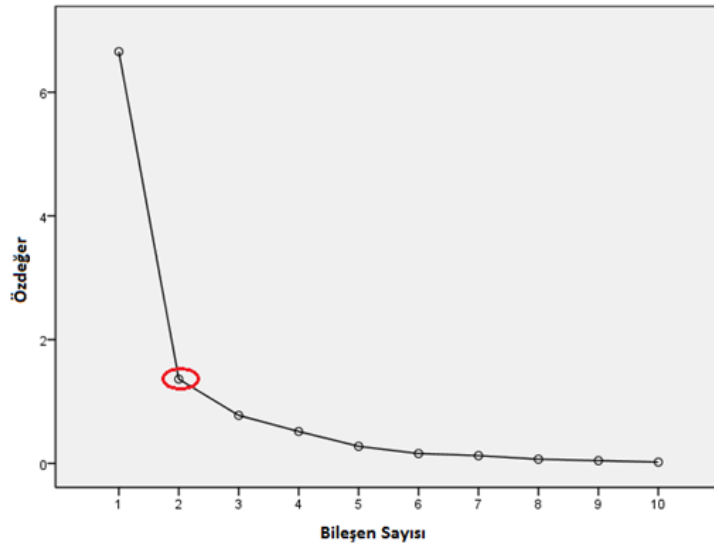
Bu çalışmada, türetilecek faktör sayısı, Varyansa Katılma (Öz değer) Kriteri ve Scree Test Kriteri (Yığın Grafiği) kullanılarak belirlenmiştir. Bu kriterlere göre, türetilen faktör sayısı 2'dir ve bu 2 faktör toplam varyansın %80.2'sini açıklamaktadır. Şekil 60'ta istatistik programdan alınan analize ait çıktı aşağıda verilmiştir.

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	6.656	66.562	66.562	6.656	66.562	66.562	4.420	44.195	44.195
2	1.362	13.617	80.179	1.362	13.617	80.179	3.598	35.984	80.179
3	.776	7.761	87.940						
4	.516	5.158	93.098						
5	.276	2.759	95.857						
6	.158	1.583	97.441						
7	.125	1.251	98.692						
8	.068	.676	99.368						
9	.044	.437	99.805						
10	.020	.195	100.000						

Şekil 60. Uygulamaya ait özdeğer seti ve açıklanan varyans



Yığın grafiği, faktörlerin türetilme sırasına göre açıkladıkları varyans miktarlarını göstermektedir. Elde edilen noktaların birleştirilmesiyle negatif eğimli bir eğri elde edilmektedir. Ve yığın grafiği testi bu eğrinin yatay hale gelmeye başladığı noktada faktör türetme işlemine son verir. Yatay hale gelmesinin, varyansa katılma değeri de 1'den az olmaya başladığı nokta olduğuna dikkat çekilmelidir. Şekil 61'de yığın grafiğine bakılarak da türetilen faktör sayısının 2 olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 61. Veri setine ait yığın grafiği

### 3.9.3.1.1. Faktörlerin Yorumlanması

Tablo 39 ile gösterilen matris yatay ve dikey olarak iki farklı şekilde incelenebilir. Her sütun dikey olarak, her bir değişkenin faktördeki ağırlıklarını; her satır yatay olarak, değişkenlerin her bir faktörle olan ilişkisini göstermektedir.

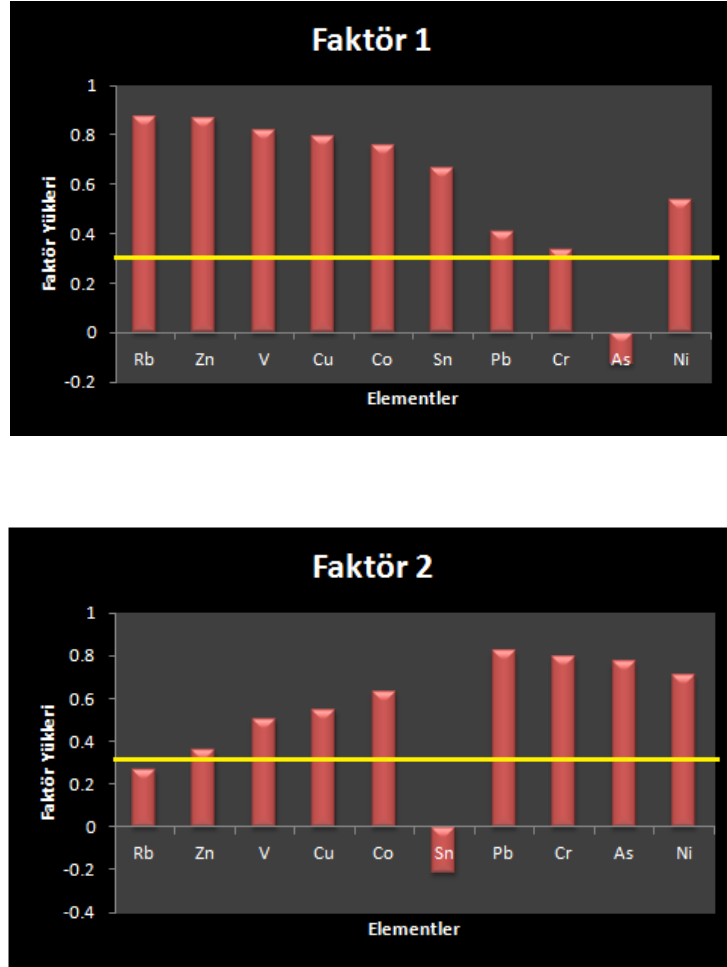
Tablo 39. Döndürülmüş faktör matrisine göre faktör yükleri ve element birliktelikleri

Elementler	Faktör	
	PCA 1 (Sanayi)	PCA 2 (Diğerleri)
Rb	.872	.267
Zn	.869	.357
V	.817	.503
Cu	.792	.546
Co	.758	.632
Sn	.665	-.213
Pb	.412	.821
Cr	.338	.797
As	-.127	.771
Ni	.540	.707
Temsil (%)	44.195	35.984
Element beraberliği	Rb, Zn, V, Cu, Co, Sn, Pb, Cr, Ni	Zn, V, Cu, Co, Pb, Cr, As, Ni

Faktör üretme yöntemi: PCA (Principal Component Analizi). Döndürme yöntemi: Kaiser Normalizasyonu ile Varimax.

Şekil 62’de faktör içerisindeki elementlere ait yükler ve ağırlıkların faktör içindeki yönelimleri gösterilmiştir. Faktör yükü 0.3’ten büyük olan değerler anlamlı kabul edilmiştir.

Faktör analizi sonuçlarına göre, bölgedeki kirleticilerin kaynağı baskın bir şekilde iki grupta toplanmıştır. Faktör 1 ve Faktör 2 de Zn, V, Cu, Co, Sn, Pb, Cr ve Ni ortak iken, faktör 1 farklı olarak Sn ve Rb, faktör 2 ise As barındırmaktadır. Faktör 1 tamamen çevrede yaygın olan sanayiye atfedilebileceği gibi, sanayi grupları da kendi içinde sınıflandırılabilir. Özellikle faktör 2’den farklı olarak, sanayi malzemesi olarak bilinen Sn karışımli bileşikler, cam sanayide ve ayrıca birçok sanayi kuruluşunda katalizör olarak görev yapan Rb ve Faktör 2 ile ortak paya sahip diğer 7 elementlerin (Zn, V, Cu, Co, Pb, Cr ve Ni) birlikteliği ve aralarındaki güçlü ilişkiler dikkate alındığında bu elementlerin ortak kaynaklı yapay kirleticiler olduğu kolaylıkla söylenebilir.



Şekil 62. Elementlerin yük ağırlıkları ve faktör içindeki yönelimleri

Faktör 2 ise bölgede yapılan tarım gereği böcek öldürücüler, kullanılan gübreler, sulama yoluyla gelen yapay kirleticiler ve ulaşım dolayısıyla bölgede mevcut trafiğe atfedilebilir. Özel bir genelleme ile 0.771'lik faktör yüküne sahip As ve 0.821'lik faktör yüküne sahip kurşun (daha çok trafik) böcek öldürücülere atfedilebilirken, Zn, V, Co, Ni'in kaynağı kullanılan gübrelere, Cu ve Cr sulama yoluyla gelen atık sulara ve çevreden gelen trafik gibi diğer yapay kirleticilere bağlanabilir. Bütün sıralanan; böcek öldürücüler, gübreler ve atık suların aslında aşağı yukarı değişen miktarlarda bu elementlerin hepsini içerdiğine literatürde rastlamak mümkündür. Yapılan analizden çıkartılabilecek en önemli sonuç, çalışmamız endüstriyel bir bölgeye ait örnekler kullanılarak yapıldığı için, endüstriden kaynaklanan yapay kirliliğin elimizde var olan verilerle açıklanabilen %80'lik varyansın %44'ünü açıkladığıdır. %44'lük bir pay, kirlilik kaynağının ciddi anlamda en gelişmiş yöntemler kullanılarak irdelenmesi gereken bir sorun olduğu sonucunu vermektedir. Sanayi kaynaklı atık oranında azalmanın sağlanması için çalışmalar

hızlandırılmalıdır. Öte yandan diğer kirletici kaynaklar diye adlandırdığımız grup ise normalize edilmiş varyansın %36'sını temsil etmektedir. %36'lık pay birçok faktöre atfedilebileceği için Faktör 1 için önlem alınması gerektiğini desteklemektedir. %36'lık kirlilik kaynağı da üzerinde durulması gereken bir tehlikenin varlığını gösterir. Aynı zamanda elementlerin aralarındaki ilişkiyi gözlemek amacıyla yapılan Pearson Korelasyonu bu sonuçları doğrular nitelikte olup, birçok element arasında %1 anlamlılıkta ilişkiler gözlenmiştir. Bu kadar güçlü ilişkilerin gözlenmesi element kaynaklarının ve davranışlarının aynı olduğunu vurgulamaktadır. Korelasyonlar ve anlamlılık dereceleri Tablo 40'ta verildiği gibidir.

Tablo 40. Elementler arasındaki korelasyonlar

	As	Mn	Sn	Ba	Pb	Rb	Sr	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	V	Cr
As	1													
Mn	.451**	1												
Sn	-.009	.116	1											
Ba	.256*	.606**	.102	1										
Pb	.515**	.758**	.192	0.369**	1									
Rb	.150	.047	.404**	-0.055	.513**	1								
Sr	.001	-.126	-.192	0.224	-.340**	-.369**	1							
Zn	.161	.132	.357**	-0.065	.608**	.884**	-.520**	1						
Cu	.331**	.356**	.340**	0.069	.745**	.834**	-.494**	.916**	1					
Ni	.381**	.744**	.279*	0.341**	.865**	.600**	-.312**	.623**	.779**	1				
Co	.368**	.442**	.338**	0.086	.822**	.822**	-.493**	.882**	.942**	.848**	1			
Fe	.325**	.278*	.349**	-0.024	.707**	.880**	-.511**	.929**	.947**	.754**	.976**	1		
V	.265**	.310**	.351**	-0.034	.712**	.831**	-.529**	.905**	.935**	.776**	.956**	.965**	1	
Cr	.416**	.456**	.034	0.034	.760**	.491**	-.388**	.582**	.666**	.713**	.762**	.698**	.654**	1

\* Korelasyon 0.05 seviyesinde anlamlıdır. (2-tailed, Pearson), \*\* Korelasyon 0.01 seviyesinde anlamlıdır. (2-tailed, Pearson)

### 3.9.3.2. Faktör Analizi ile Oksit Bileşikleri Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

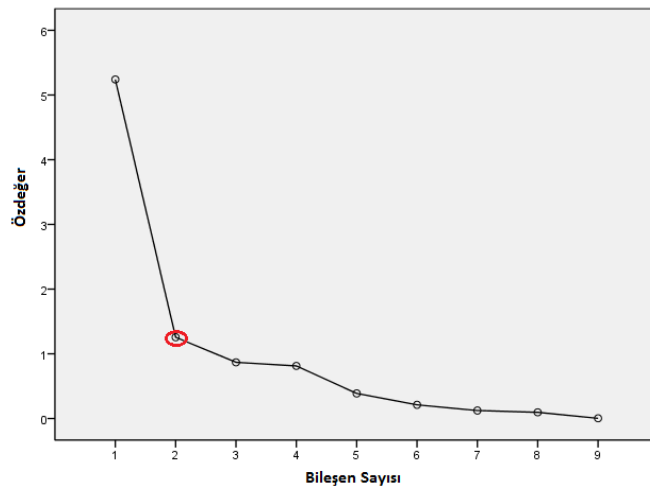
Bu kısımda faktör analizi, 9 değişken ve her bir değişkene ait 52 değere uygulanmıştır. Kaiser-Maier-Olkin (KMO) değerine bakıldığında, bu değer 0,7'in üzerindedir. Böyle bir durum değişkenler arasında faktör analizinin iyi derecede uygulanabilirliğini gösterir.

Bu aşamada öz değeri 1'den büyük olan 2 faktör vardır ve bu 2 faktör Şekil 63'te görüldüğü gibi toplam varyansın %72.2'sini açıklamaktadır.

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	5.240	58.226	58.226	5.240	58.226	58.226	4.770	53.003	53.003
2	1.256	13.960	72.186	1.256	13.960	72.186	1.726	19.183	72.186
3	.869	9.652	81.838						
4	.813	9.033	90.871						
5	.387	4.305	95.177						
6	.212	2.352	97.528						
7	.124	1.375	98.903						
8	.096	1.064	99.967						
9	.003	.033	100.000						

Şekil 63. Uygulamaya ait özdeğer seti ve açıklanan varyans

Yığın grafiği faktörlerin türetilme sırasına göre açıkladıkları varyansı göstermektedir. Şekil 64'de yığın grafiğine bakılarak da türetilen faktör sayısının 2 olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 64. Veri setine ait yığın grafiği

### 3.9.3.2.1. Faktörlerin Yorumlanması

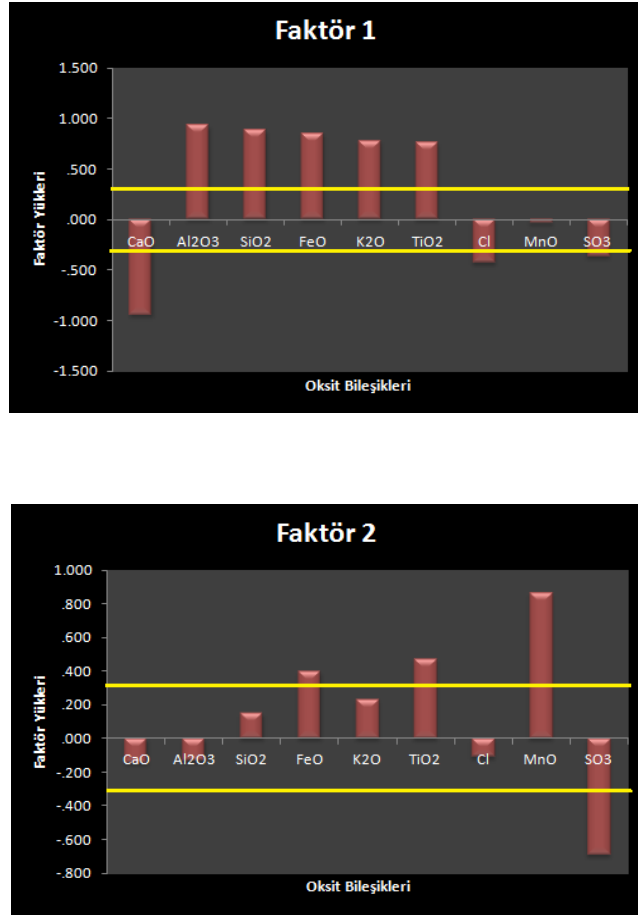
Tablo 41’de faktör yükü 0.3’ten büyük olan değerler anlamlı kabul edilmiştir.

Tablo 41. Döndürülmüş faktör matrisine göre faktör yükleri ve bileşik birliktelikleri

Oksit Bileşikleri	Faktör	
	PCA 1	PCA 2
CaO	-0.945	-0.146
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.933	-0.135
SiO <sub>2</sub>	0.881	0.148
FeO	0.852	0.396
K <sub>2</sub> O	0.779	0.230
TiO <sub>2</sub>	0.761	0.469
Cl	-0.431	-0.111
MnO	-0.037	0.862
SO <sub>3</sub>	-0.364	-0.692
Temsil (%)	53.003	19.183
Bileşik Beraberlikleri	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , FeO, K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> karşı CaO, Cl, SO <sub>3</sub>	FeO, TiO <sub>2</sub> , MnO karşı SO <sub>3</sub>

Faktör üretme yöntemi: PCA (Principal Component Analizi). Döndürme yöntemi: Kaiser Normalizasyonu ile Varimax

Şekil 65’te faktör içerisindeki elementlere ait yükler ve ağırlıkların faktör içindeki yönelimleri gösterilmiştir.



Şekil 65. Bileşiklerin yük ağırlıkları ve faktör içindeki yönelimleri

Faktör analizinin sonuçları bileşikler arasındaki korelasyonlarla uyum içindedir. Sonuçlar toprağın yapısı ve kayaçların özellikleri göz önüne alınarak yorumlanabilir. Toplam varyansın %72'sini temsil eden 2 anlamlı alt kıstas vardır. Oksit bileşikleri arasındaki korelasyonlar Tablo 42'de verilmiştir. MgO ve Na<sub>2</sub>O faktör analizi esnasında test kriterlerini olumsuz etkilediği için teste dahil edilmemişlerdir. Test sonucuna göre, faktör 1 bölgedeki kayaçlarda bulunan alkali feldispat minerallerinden kaynaklanmaktadır. Faktör 1'de CaO ve Faktör 2'de ise SO<sub>3</sub> (CaSO<sub>4</sub>) bu faktörlerden negatif olarak etkilenmiştir. Bu da jipslerle ara katkılı olarak kil minerallerinin bulunabileceğini göstermektedir.



Tablo 42. Oksit bileşikleri arasındaki korelasyonlar

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO
Na <sub>2</sub> O	1										
MgO	-.394**	1									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.261	-.587**	1								
SiO <sub>2</sub>	.464**	-.767**	.791**	1							
SO <sub>3</sub>	-.044	.424	-.220	-.343*	1						
Cl	-.032	.251	-.225	-.357**	.143	1					
K <sub>2</sub> O	.131	-.425**	.682**	.530**	-.544**	-.331*	1				
CaO	-.438**	.731**	-.873**	-.979**	.380**	.359**	-.651**	1			
TiO <sub>2</sub>	.456**	-.668**	.656**	.683**	-.504**	-.363**	.685**	-.752**	1		
MnO	.485**	-.390**	-.082	.212	-.309*	-.075	.055	-.184	.381**	1	
FeO	.208	-.731**	.717**	.760**	-.633**	-.376**	.769**	-.829**	.808**	.242	1

\* Korelasyon 0.05 seviyesinde anlamlıdır. (2-tailed, Pearson), \*\* Korelasyon 0.01 seviyesinde anlamlıdır. (2-tailed, Pearson)

Tablo 43'te ise elementlerle oksit bileşikleri arasındaki korelasyonlar verilmiştir. Na<sub>2</sub>O ile V, Co ve Cu %5, Cr, Ni, Pb ve Mn ise %1 anlamlılıkta pozitif ilişki gösterirken, Sr %5 anlamlılıkta negatif ilişki göstermiştir. MgO ile V, Cr, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Mn ve Fe %1 anlamlılık derecesinde pozitif ilişkiye sahipken, Sr tam tersi yönde aynı anlamlılık derecesinde negatif ilişki göstermiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve V-Cu-Zn-Fe-Rb arasında %1 anlamlılıkta pozitif, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Co-Sn arasında %5 derecesinde pozitif bir ilişki gözlenirken Sr %1 anlamlılıkta negatif ilişki gözlenmiştir. SiO<sub>2</sub> ve V-Cr-Co-Ni-Cu-Zn-Fe arasında %1 pozitif, SiO<sub>2</sub> ve Pb arasında %5 pozitif ve SiO<sub>2</sub> ve Sr arasında %1'lik negatif ilişki gözlenmiştir. Cl ile elementler arasında herhangi bir ilişki gözlenmezken, K<sub>2</sub>O ve V-Cu arasında %5'lik K<sub>2</sub>O ile Sn arasında ise %1 'lik pozitif ilişki mevcuttur. CaO Sr ile güçlü bir pozitif ilişki verirken, Rb, Mn, Sn ve As hariç diğer elementlerle %5 ve %1 anlamlılıklarda negatif korelasyon vermiştir. Son olarak, TiO<sub>2</sub> ise V ve Cu ile %1 anlamlılıkta ve Co Ni ve Fe ile %5 anlamlılıkta pozitif ilişki göstermiştir. Bu sonuçlar, Potaslı feldispatlarda bulunan metaller arasındaki güçlü ilişkiyi göstermektedir. Ni, Cu, Zn ile Fe' in korelasyonu aynı zamanda bu elementlerin magmatik kayalarda Fe (+2) nin yerini alabileceğini göstermektedir (elementlerin iyon çapları ile ilişkili olan bir durumdur). Sr ile güçlü negatif korelasyon ise metallerin bulunduğu ortamda plajiyoklaz, muskovit, biyotit ve kuvars gibi minerallerin az olduğunu dolayısıyla Sr ile negatif korelasyon verdiğini göstermektedir (Ginzburg, 1960). Aynı zamanda Sr ile Ca aynı iyon çapına sahip olduğu için Sr bileşik yapısı içerisinde Ca<sup>+2</sup> nin yerini de almış olabilir. Diğer taraftan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> ile olan güçlü korelasyonlar

alüminyum silikatlarda olduğu gibi metallere karşı çekici özelliklerini vurgulamakta ve bu beraberlikler literatürde sıkça karşılaşılan durumlardandır. Sn hem Türkiye topraklarında az bulunan hemde suyla çözünümü neredeyse yok denecek kadar az olan bir element olduğu için bölgedeki hareketliliği yapay kaynaklara atfedilebilmektedir. Korelasyonlar incelendiğinde bu durumu destekler niteliktedir.

Tablo 43. Oksit bileşikleri ile elementler arasındaki korelasyonlar

	V	Cr	Co	Ni	As	Sn	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Rb	Sr	Ba
Na <sub>2</sub> O	0.325*	0.371**	0.326*	0.406**	-0.025	0.111	0.417**	0.322*	0.117	0.419**	0.205	0.021	-0.296*	0.072
MgO	-0.358**	-0.435**	-0.467**	-0.439**	-0.111	-0.075	-0.448**	-0.497**	-0.355**	-0.382**	-0.401**	-0.083	0.426**	-0.122
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.649**	0.028	0.35*	0.053	-0.063	0.346*	0.052	0.48**	0.541**	-0.138	0.49**	0.355**	-0.559**	0.178
SiO <sub>2</sub>	0.558**	0.515**	0.502**	0.356**	0.018	0.101	0.346*	0.58**	0.402**	0.265	0.517**	0.146	-0.562**	0.103
Cl	0.007	-0.162	-0.163	-0.159	-0.1	-0.131	-0.101	-0.155	-0.054	-0.086	-0.131	-0.019	0.076	-0.102
K <sub>2</sub> O	0.353*	-0.109	0.246	0.05	0.085	0.366**	0.085	0.302*	0.263	-0.153	0.215	0.266	-0.133	0.267
CaO	-0.61**	-0.399**	-0.497**	-0.313*	-0.029	-0.195	-0.301*	-0.578**	-0.423**	-0.182	-0.524**	-0.214	0.544**	-0.145
TiO <sub>2</sub>	0.389**	0.175	0.321*	0.326*	0.134	0.268	0.225	0.36**	0.213	0.195	0.291*	0.153	-0.263	0.147

\* Korelasyon 0.05 seviyesinde anlamlıdır. (2-tailed, Pearson), \*\* Korelasyon 0.01 seviyesinde anlamlıdır. (2-tailed, Pearson)

Table 44. Yüzey örneklerinde gözlenen elementlerarası korelasyonlar

	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ba	Fe
Cr	.751*										
Mn	.541	.524									
Ni	.934**	.652	.690*								
Cu	.902**	.833**	.628	.818**							
Zn	.964**	.887**	.576	.885**	.940**						
As	.044	.196	-.010	.069	0.40	.155					
Rb	.937**	.792*	.556	.934**	.884**	.949**	.194				
Sr	-.590	-.345	.183	-.489	-.481	-.521	-.260	-.609			
Ba	-.230	.127	.147	-.171	-.179	-.111	.236	-.049	0.334		
Fe	.959**	.652	.342	.828**	.854**	.887**	.292	.884**	-.769*	-.387	
Pb	.651	.873**	.681*	.681*	.717*	.797*	.364	.798**	-.158	.407	.536

\* Korelasyon 0.05 seviyesinde anlamlı (2-tailed, Pearson), \*\* Korelasyon 0.01 seviyesinde anlamlı (2-tailed, Pearson)

#### 4. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Birbirinden fazla uzak olmayan 9 nokta boyunca her 1.5 m'de 15 m'ye kadar bir örneklemenin yapılmış olmasındaki amaç, toprak dikey profili boyunca elementlerin hareketliliğini incelerken, toprağın kimyasal, fiziksel ve dokusal özelliklerinin aynı tutulmak istenmesidir. Önceki açıklamalarımızda da değinildiği üzere kimyasal, fiziksel ve dokusal özellikleri elementlerin hareketi üzerinde etkindir.

Elementlerin kaynağının belirlenmesi çalışmanın en önemli aşamalarından birisidir. Bu bakımdan elemental ve yapısal karakterizasyon için değişik metodlara başvurulmuştur.

Uygulanan Monte Carlo analizi sonucunda bölgede hâkim, Al, Fe, Si, Ca, K, Mg ve O'ca zengin 11 çeşit parçacık olduğu gözlenmiştir. Mn, Sr, Co, Ni, Zn, Cu ve Cr ağır metallerine de rastlanmış olup istatistiksel olarak anlamlandırabilecek kadar çok olmadıkları için parçacık yapılarına dâhil edilmemişlerdir. Dolayısıyla parçacıkların Fe hariç ağır metal içeriklerinin yok denecek kadar az olduğuna karar verilmiştir.

İnorganik toprak kolloidleri içerisinde kil mineralleri önemli bir role sahip olup, kil minerallerinin tipi ve miktarı diğer elementlerin tutulmasının yanı sıra, ağır metallerin topraktaki tutulumunda da önemli bir bileşen olmaktadır. Bölgede % 45'lik ikincil mineraller dediğimiz ve ağır metalleri yüzeylerinin negatifliğinden dolayı kolaylıkla soğurabilen illit, montmorillonit, nontronite ve kaolin gibi kil yapılarına rastlanmıştır. SEM-EDX'le belirlenen parçacıkların kimyasal bileşenlerinde de olduğu gibi, yüzeyden 15 m derinliğe kadar bu mineralleri temsil eden yüzdeler değışmekte olup, her bir derinlikte element konsantrasyonlarının farklı olmasında önemli paya sahip olduklarını söyleyebiliriz.

Montmorillonit, daha çok yarı kurak ve özellikle iç drenajın durgun olduğu bataklık bölgelerde alüminyum silikatların bozunma ürünü olarak oluşmaktadır. Böyle yerlerde bol miktarda Fe, Mg, Ca, Na, K gibi alkalilerin bulunması nedeni ile ortam nötr veya bazik bir karakter kazanmaktadır. Bölgede mevcut Fe, Mg, Ca ve K'nın kaynağı montmorillonit minerallerine atfedilebilir.

İllit mineralleri, uygun ortamlarda potasyum içeren alüminyum silikat minerallerinin bozunmaları ile oluşurlar. İllitler potasyumca zengin oldukları için K kaynağıdır.

Kaolin, daha çok yağışlı, iç drenajı iyi, oldukça asidik ortamlarda, alüminyum silikat minerallerinin bozunmalarının bir ürünüdür. İyi drenajlı, asidik bir ortamda oluştuğu için iyice yıkanmakta ve böylece birincil mineraller içindeki Na, K, Ca, vb. gibi katyonlardan iyice arınmaktadır.

Kolloidler elektrik yüklü olduklarından iyonların hareketi kolloidin hareketine bağlı kalır, kolloidlerle birlikte taşınırlar veya çökelirler.

Yerinde kalan bozunma ürünleri arasında killerden sonra önemli bir yer tutan ikincil mineraller sulu alüminyum ve demir oksitlerdir. Ferromagnezyum ve diğer demir içeren minerallerin bozunması sırasında açığa çıkan demir iyonlarının bir kısmı kil minerallerinde alüminyum iyonunun yerini alır; fakat demir iyonunun büyük bir kısmı oksitlenerek su içeren demir oksitleri meydana getirir. Alüminyum içeren minerallerin bozunması ile killere birlikte su içeren alüminyum oksitler de oluşmaktadır. Al ve Fe oksit minerallerinin oluşumu için en iyi ortam yağışlı, tropikal iklimler olup iyi bir iç drenajın bulunması şarttır. Fe, Al ve Mn oksitlerinin oluşumu ve bir ortamdaki bolluğu diğer elementlerin ikincil jeokimyasal dağılımları bakımından da önemlidir. Çünkü birçok element bu oksit mineralleri ile beraberce çökmeye uğrayabilecekleri gibi bu oksit mineralleri tarafından da bol miktarda soğrulabilmektedirler. Yapılan korelasyonlarla gözlenen elementler ve Al, Fe ve Mn oksitleri arası güçlü korelasyonlar bu durumu doğrular niteliktedir. Al ve Mn seviyeleri absorpsiyon yüksekliğinden dolayı Zn, Cu ve Pb için zenginleşme gösterebilir. Silt ve kum seviyelerinin taşınmasından dolayı, değişim mevsimsel farklara bağlanabilir. Al'nin yüksek olduğu yerlerde su seviyeleri de yüksek olur. Aynı zamanda, kumlu seviyelerde tanecikli yapılardan dolayı su seviyeleri yüksek olur.

Metallerin toprağa doğru hareketi genellikle üç şekilde olmaktadır; serbest iyon veya kompleks olarak, suyla birlikte kütle akısı şeklinde veya metal yüklü parçacıkların topraktaki boşluklara hareket etmesiyle gerçekleşmektedir (Dowdy vd., 1983). Örnekler üzerinden yapılan analizler iz ya da ağır metallerin kaynağının çevresel olduğunu göstermiştir. Bölgede başta yoğun sanayi olmak üzere pek çok kirletici kaynak mevcut olup, elementler, zamanla bölgenin iklimsel ve toprak karakteristikleri gereği bahsettiğimiz şekillerde 15 m derinliğe kadar sürüklenmiştir.

Elementler absorpsiyon ve adsorpsiyon mekanizmaları ile bölgede tutunarak aşağılara doğru kaymışlardır. Cu, Zn, Co gibi kimyasal mobiliteleri fazla olan elementler olup, toprağın daha çok kil-mil gibi ince taneleri içerisinde zenginleşirler ve onlarla birlikte hareket ederler. Kimyasal mobiliteleri fazla olan elementlerin bir kısmı da killere ve özellikle organik maddeler üzerine zayıf bağlar ile yapışmış bir durumda bulunabilir. Ancak bu tip elementler için drenajı iyi olan topraklar da yağmur sularıyla kolayca yıkanabilirler. Bunun için adsorbe halindeki elementlerin oluşturdukları anomaliler yer altı suyu sızıntı bölgeleri, bataklıklar gibi uzun zaman (cevherce zengin) sular ile temas halinde olan topraklarda oluşurlar ki, bölgede bu durum gözlenmiştir.

As, Ba ve Ni metalik elementlerinin yüksek konsantrasyonlarda gözlenmesi, bunların yanında Cu, Pb, Co ve Zn metalik elementlerinin bir arada olması ve çoğu örnekte birbiriyle hemen hemen uyum göstermesi, çalışma bölgesinde volkanik bir faaliyetin ve hidrotermal etkilerin olduğunu göstermektedir. As'nin bu kadar geniş aralıklarda yayılması ve yüksek değerlerde olması volkanizmayla ilişkili olabileceği gibi, indirgeyici ortam koşullarını da temsil etmektedir. Buna göre çalışma alanındaki arazi gözlemlerine göre yer altı sularının bulunması ve Nilüfer Çayından sulamanın yapılması As'nin neden bu kadar yüksek değerlerde ve geniş yayılımda olduğunu kanıtlamaktadır. Diğer taraftan As'nin suda çözünürlüğü son derece az olup, analiz sonuçlarının yüksek olması çevresel kirletici As kaynakları ve As'nin hareketliliği olabilir.

Bakırın toprak profilini geçirgen hale getirdiği ve hatta toprakta yağmur sularının yardımıyla metrelerce derine kadar ulaştığı literatürde de sıkça belirtilmiştir (Lund ve Fobian, 1991).

Bursa yöresinde granit yapılar olduğu için V kirlilik etkendir. Kurak bölgelerde 10-300 mg/kg arasında, Kum taşlarında ortalama 20 mg/kg ve çok ince kum ve kil karışımında 130 mg/kg'a kadar çıkabilirken bu çalışmada 44-74 mg/kg arasında gözlenmiştir.

pH'nin 7.5'den büyük olduğu değerlerinde Fe, Cu, Zn ve Mn gibi mikro elementler çözünemez formda olduğu için, derinlerdeki konsantrasyon değerleri özellikle Cu ve Zn için kolloidlerin taşınımı ya da su seviyelerinin hareketliliği ile bağımsız kalan iyonların taşınımı şeklinde açıklanabilir.

Rb<sup>+</sup>'nin oluşturdukları klorürler, sülfatlar, nitratlar, karbonatlar, floritler, boratlar ve silikatlar, çok fazla çözünebilir bileşikler arasında olduğundan toprakta yüksek Rb miktarı, çevresel faktörlü olabildiği gibi yüksek çözünme durumuna da bağlanabilir.

Zn<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>'nin sülfat ve bikarbonatları, kolay çözünebilir bileşikler arasında sıralanır. Toprak profili boyunca yüksek Fe ve Mn konsantrasyonları toprağın doğası gereği olduğu gibi bu durum çevresel faktörlere de atfedilebilir. Zn, Cu ve Co konsantrasyonlarının 15 m'ye kadar süreklilikleri bu elementlerin bölgede hareketli ve kolay çözünebilir türden olduğuna bağlanabilir.

Az çözünen bileşiklerden olan Ba<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>'nin karbonatları ve Sr<sup>+2</sup> sülfat topraktaki Ba, Sr ve Zn konsantrasyonuna katkı sağlamaktadır.

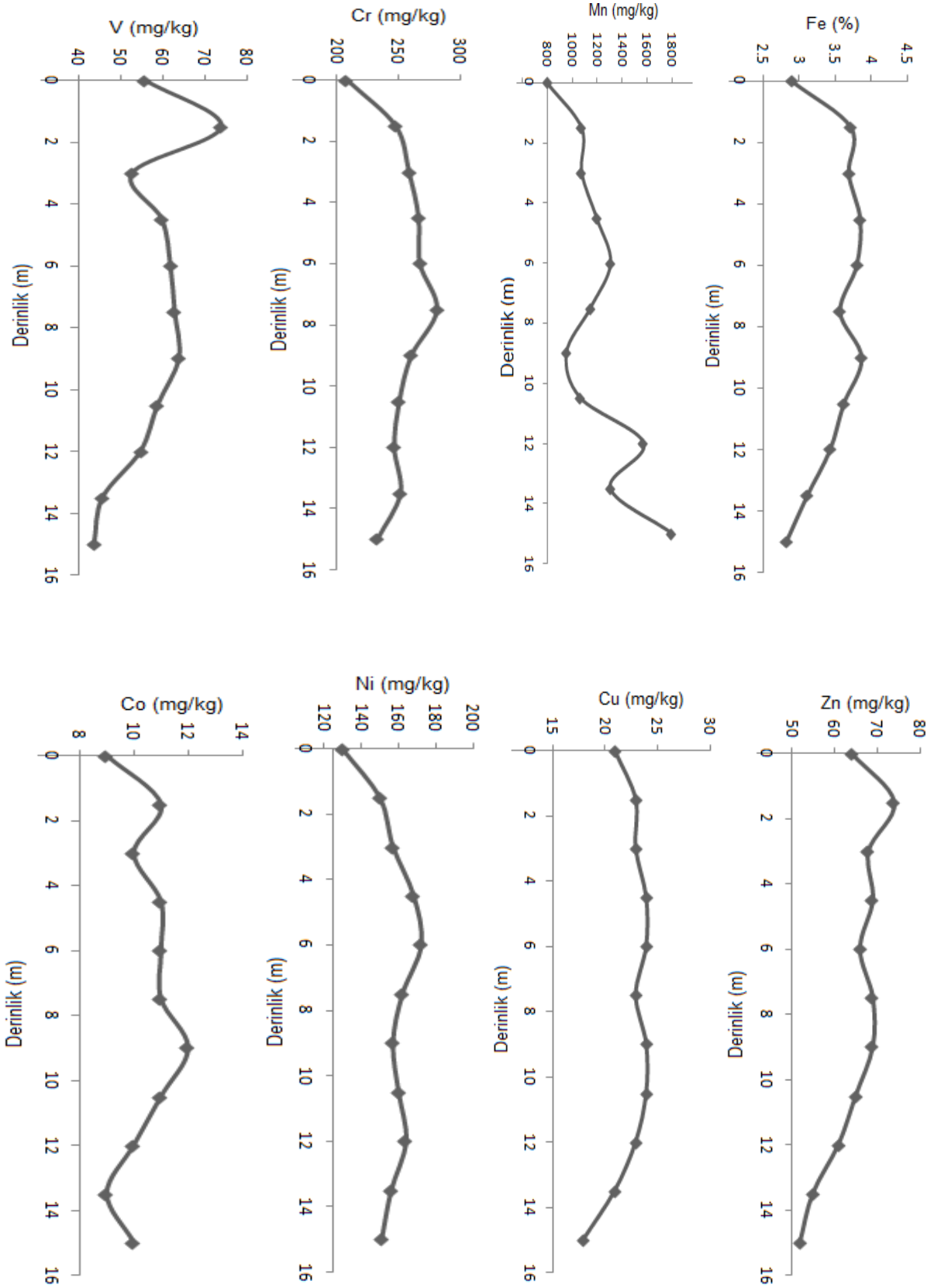
Çok az çözünen bileşikler Pb<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>'nin karbonatları, Zn<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>'nin silikatları ve Ba<sup>+2</sup> sülfat'tır. Topraktaki mevcut Pb, Cu, Zn ve Ba süreklilikleri başta çevresel nedenler olmak üzere, çok düşük ihtimalle bu yapıların varlığına da atfedilebilir.

Tuzluluk yıllık buharlaşma-terleme yoğunluğunun yıllık yağış yoğunluğunu aşmasıyla oluşur. Tuzluluk veya topraktaki tuz konsantrasyonu, doymuş eriğin (özüt) elektriksel iletkenliği ile belirlenir. Elektriksel iletkenlik, elektriksel direncin karşılığıdır. Tuzun varlığı, toprağın su tutma kapasitesini düşürür. Çalışmamızda tuzluluk oranları düşük olup, toprağın su tutma kapasitesi üzerinde etken değildir.

Karalara düşen yağmur sularının bir kısmı yüzey suları halinde yamaç aşağı akarken bir kısmı toprak içine ve altına nüfuz eder. Böylelikle yer altı suları oluşur. Çalışma bölgesinde örnekleme noktalarının her birinde farklı derinliklerde yer altı sularına rastlanmış olup, yer altı suları yanal ve düşey olmak üzere iki çeşit hareketleri vardır. Yukarıdan aşağıya doğru olan harekete yer çekimi kuvveti, aşağıdan yukarıya doğru olan harekete ise buharlaşma, bitki terlemesi (transpirasyon) ve kapilleri kuvveti neden olmaktadır. Yeraltı suyunun bu iki hareketi elementlerin ikincil dağılımları bakımından çok önemlidir. Çünkü çözeltili halinde bulunan bozunma ürünlerinin büyük bir kısmı yer altı suları aracılığı ile derinlere kadar taşınır.

Tablo 40 ile Tablo 44 kıyaslandığında, yüzeydeki elementler arası ilişkiler ile tüm çalışma kapsamında kurulan korelasyonların farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu durum yüzeydeki kirliliğin çevresel kaynaklı olduğunu ve toprak profili boyunca toprağın karakteristik özelliklerinin elementlerin dağılımı üzerinde önemli etkiler oluşturduğunu gösterir.

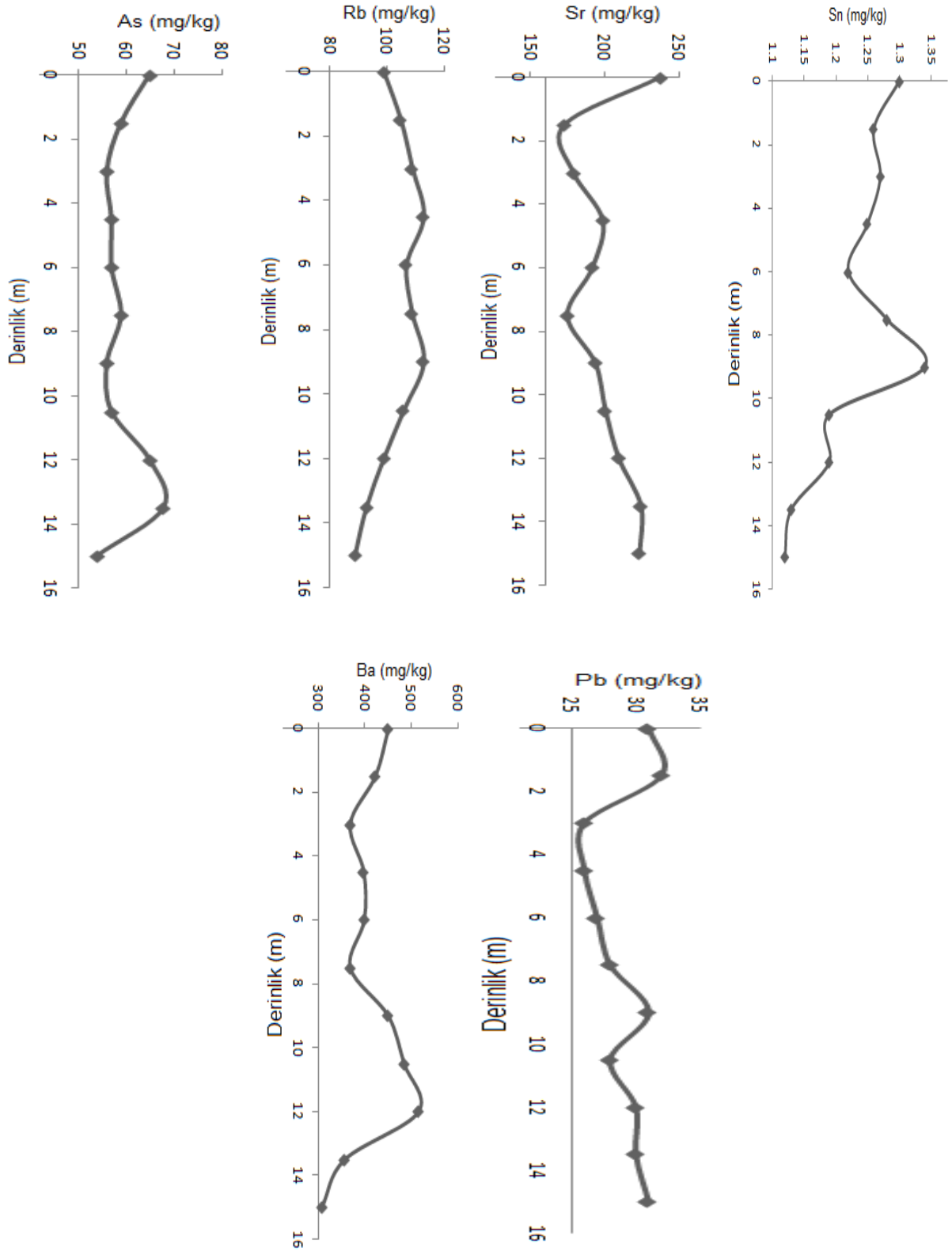
Tablo 21’de hesaplanan ortalama konsantrasyon değerleri kullanılarak elementlerin derinliğe bağlı hareketlilikleri Şekil 66’da şematik olarak gösterilmiştir. Hareketlilikte gözlenen dalgalanmalar önceki bölümlerde sıralanan nedenlerle sıkıca bağlıdır.



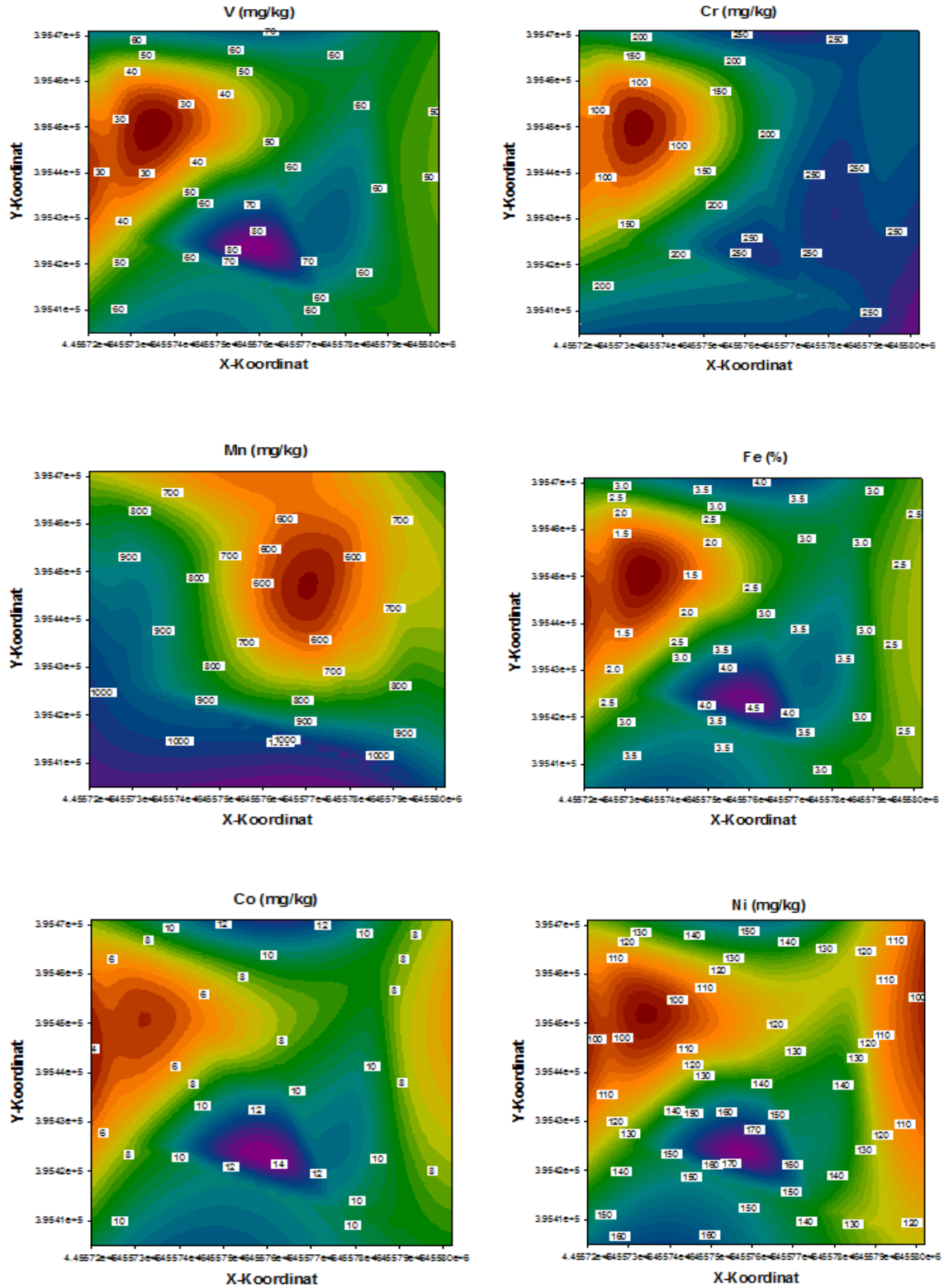
Şekil 66. Konsantrasyon değerlerinin derinliğe bağlı değişimi



Şekil 66'nın devamı

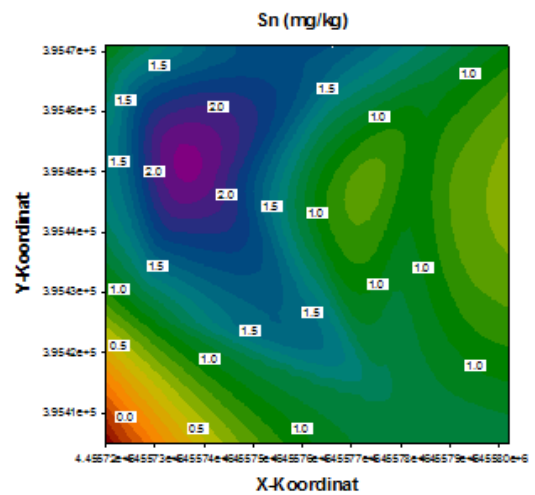
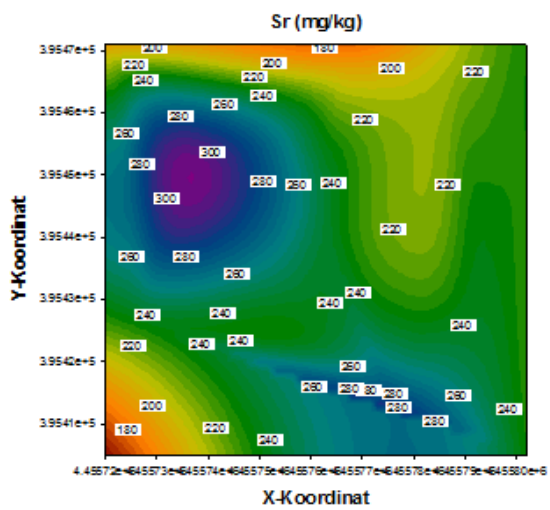
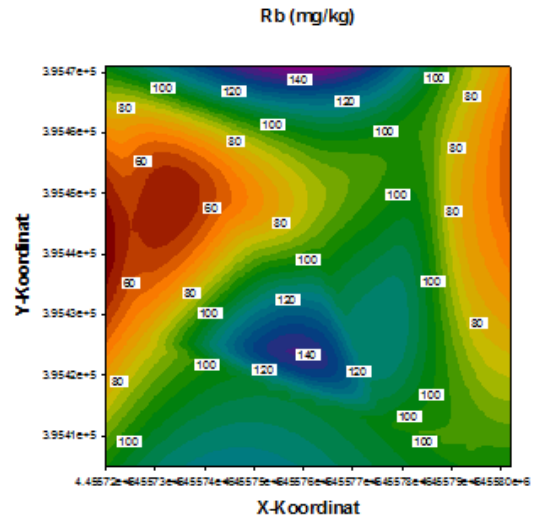
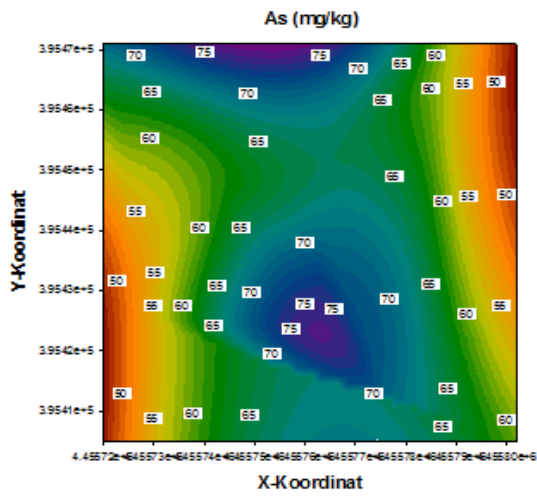
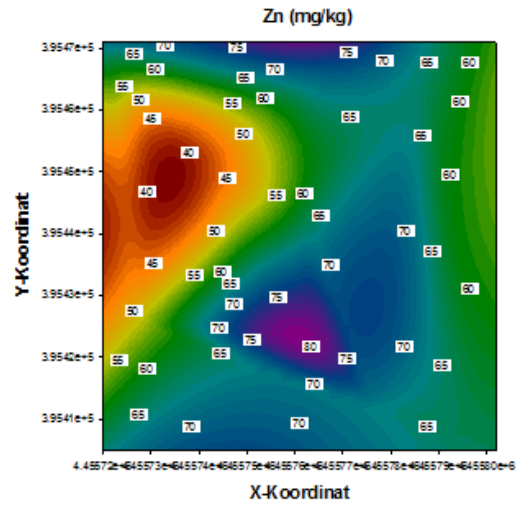
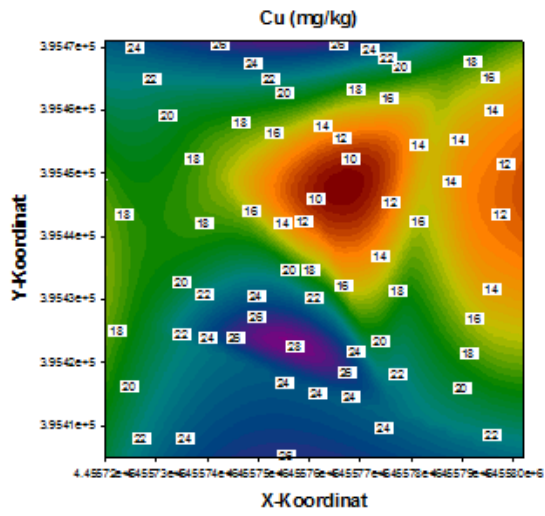


Kirliliğin çalışma bölgesinde yüzey dağılımı, örnekleme noktalarına ait X-Y koordinatları ve konsantrasyon değerleri kullanılarak Şekil 67’de gösterildiği gibi verilmiştir.

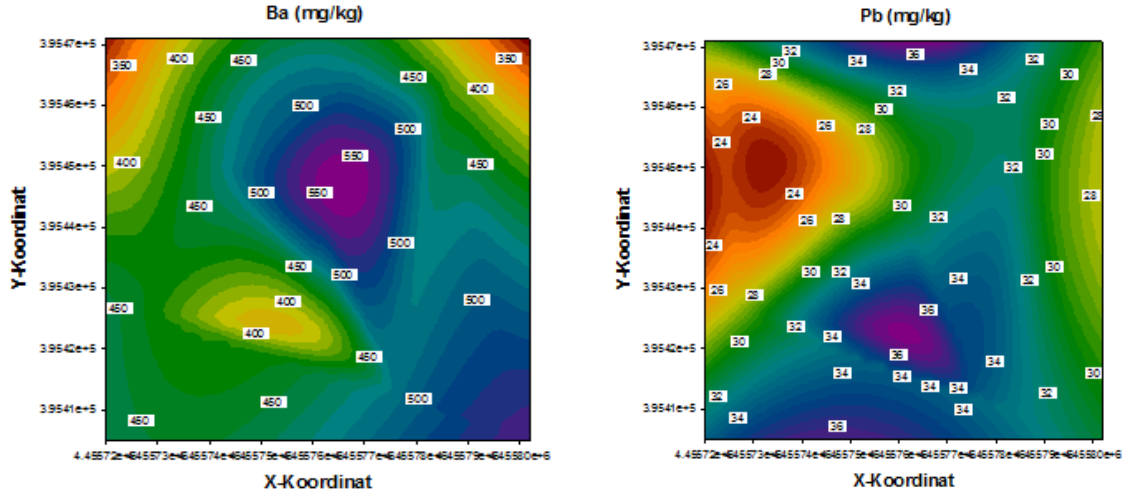


Şekil 67. Kirliliğin çalışma bölgesinde gösterdiği yüzeysel dağılım

Şekil 67'nin devamı



Şekil 67'nin devamı



V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb ve Pb elementlerinin konsantrasyon değerleri aynı noktalarda yüksek bulunmuştur. Bu durum bölgeye kirliliğin ulaştığı kaynağın aynı olduğunu göstermektedir. Tablo 45'deki veriler incelendiğinde bu noktanın SK-3 noktası ve civarı olduğu görülür. V, Fe, Co, Ni, Zn, Rb ve Pb'de genel olarak her noktada aynı dağılım görülürken, As ve Cu'da göze çarpan farklılıklar bölge iklim koşulları ve elementlerin hareketliliğine bağlanabilir.

Ba, Sn, Sr, Mn ve Cr dağılımında farklılıklar göze çarpmaktadır. Sn ve Sr SK-8 noktasında yüksek değerlere sahiptir. Bu durum da Sr ve Sn kirlenici kaynaklarının SK-8 noktası civarında olduğunu göstermektedir.

Cr konsantrasyonu, SK-1, SK-2, SK-3, SK-4 ve SK-5 noktalarında yoğunlaşırken, Mn konsantrasyonu, SK-1, SK-2 ve SK-9 noktasında yoğunlaşmıştır. Ba konsantrasyonu ise SK-7 ve SK-1 noktalarında yoğunlaşmıştır.

Tablo 45. Yüzeyde elementlerin dağılımı (mg/kg)

Örnekleme Noktası	V	Cr	Mn	Fe (%)	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
SK-1	52	281	965	2.51	9	121	23	64	60	99	233	1.19	538	31
SK-2	58	227	1052	2.97	10	134	23	67	70	100	292	1.21	490	34
SK-3	82	252	771	4.51	14	175	26	80	76	138	239	1.53	411	37
SK-4	66	255	615	3.81	12	147	24	75	72	136	188	1.57	456	36
SK-5	58	243	703	3.09	9	121	19	65	58	96	213	1.16	392	32
SK-6	66	197	716	3.11	8	128	24	69	70	103	193	0.94	320	29
SK-7	51	188	580	2.71	8	122	10	61	67	88	246	1.03	552	30
SK-8	27	79	845	1.21	5	99	17	41	61	58	304	2.16	463	24
SK-9	42	149	983	2.26	7	126	19	51	52	74	233	0.9	443	28
Ortalama	56	208	803	2.91	9	130	21	64	65	99	238	1.30	452	31
STD	15	59	158	0.88	3	20	5	11	7	24	37	0.38	68	4
Aralık	42-82	149-281	580-1052	1.21-4.51	5-14	121-175	10-26	41-80	52-76	58-138	188-304	0.94-2.16	320-538	28-37

Yüzey örneklerinde gözlenen elementlere ait konsantrasyon değerlerinin toprakta bulunabilecekleri seviyeler, diğer çalışmalarla karşılaştırmalı olarak Tablo 46 ve Tablo 47’de verilmiştir.

Tablo 46. Topraktaki bazı metallerin ortalama konsantrasyonu [Co, Ni, Cu, Zn ve As, V, Cr ve Mn (Aubert ve Pinta, 1977), Sn, Pb (Fiedler ve Rösler, 1988)]

<b>Elementler</b>	<b>Dünya Toprakları (mg/kg)</b>	<b>Metalce Zengin Topraklar (mg/kg)</b>	<b>Toprak Metal Kriteri (mg/kg)</b>	<b>Bu Çalışmada</b>
V	30-300	400	-	56
Cr	5-100	4000	100	208
Mn	500-1000	10000	1500-3000	803
Fe	200-100000	-	-	2.91%
Co	10-40	100-300	20	9
Ni	40	800-8000	30	130
Cu	20	>2000	50	21
Zn	10-300	>1%	150	64
As	9.36	250-2500	15	65
Rb	-	-	-	99
Sr	-	-	-	238
Sn	1-10	50	-	1.30
Ba	-	-	200	452
Pb	0.1-150	10000	50	31

Tablo 46’de de açıkça görüldüğü üzere, ölçüm sonuçları dünya topraklarında gözlenen sınırlar içerisinde olup, Cr, Ni, As ve Ba toprak metal kriterlerini aşmıştır.

Tablo 47. Çeşitli ülkelerin topraklarındaki bazı elementlerin konsantrasyonları (mg/kg)  
[Kabata-Pendias ve Pendias 2001]

Ülke	Cu	Zn	Pb	Cr	Mn	Ni	Fe (%)	As
Avustralya	25-52	3-86	16-22	-	190-600	-	-	-
İsrail	16	200-214	14-32	-	-	-	-	-
Polonya	1	5-220	-	4-68	37-1415	-	-	-
Romanya	3-34	25-188	5-41	-	194-1870	-	-	-
Amerika	1-70	5-164	10-70	7-1500	20-3000	-	-	-
Rusya	1.5-29	31-191	40	-	-	-	-	-
Çin	18-46	54-570	17-280	-	-	-	-	-
Almanya	14-31	40-76	12-80	9-57	520-1800	-	-	-
İngiltere	37	70	20-50	69	70-8423	-	-	-
Danimarka	13.2	28		15	279	-	-	-
Hindistan	114-160	-		-	-	-	-	-
Kanada	5-50	15-20	1.5-50	12-189	80-850	-	-	-
İtalya	7-200	16-157	4-81	20-307	12-3410	-	-	-
Japonya	4.4-176	10-622	6-189	4-81	-	-	-	-
Hindistan	148	129	43	79	3050	145	19.4	-
Kıbrıs	1218	118	119	40	-	50	0.009	29
Tunçbilek	13-261	50-88	3-37	253-658	-	20-372	0.1-0.2	-
Samsun	33-1636	111-1856	29-72	58-176	361-1452	30-74	2.9-7.5	22-54
Çalışmada	10-26	41-80	28-37	149-281	580-1052	121-175	1.2-4.5	52-76

Hindistan, Kıbrıs, Tunçbilek ve Samsun'a ait veriler sanayi bölgesinde yapılmış çalışmalara ait verilerdir.

Mevcut sanayi kuruluşlarından çevreye yayılan kirlilikler Tablo 48'da verildiği gibidir.

Tablo 48. Endüstri gruplarından atılan metal türlerinin dağılımı (Kahvecioğlu ve ark., 2009; Dündar, 2008)

Endüstri	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Sn	Ba	Pb
Kağıt Endüst		+				+	+							+
Petro Kimya	+	+				+		+				+		+
Klor-Alkali		+				+		+				+		+
Gübre Sanayi		+				+	+	+						+
Demir Çelik		+	+	+		+	+	+						+
Termik Sant.	+	+				+	+	+	+			+	+	+
Dericilik		+												
Ahşap Kapl.									+					
Pestisit								+	+					
Boya mad.					+			+					+	+
Cam Seram.	+		+		+					+			+	
Tekstil	+							+						
Elektronik Alet.							+	+		+	+		+	
Kaplama		+			+	+		+						
Otomotiv				+		+					+			

Toprakta kirleticilerin hareketini anlamak için önemli parametrelerden biri difüzyon ve konveksiyon katsayılarının belirlenmesidir. Özellikle insan kaynaklı etkenlerden kaynaklanan ağır metallerin topraktan suya veya bitkilere karışmasıyla besin zincirine alınması insan sağlığı açısından önemlidir. Bu nedenle ölçümlerde özellikle bu tür kirleticilerin konsantrasyonu belirlenmeye çalışılmış ve bu değerlerden yararlanılarak difüzyon ve konveksiyon terimleri hesaplanmıştır. Kütle akısına etki eden birçok parametreden yukardaki bölümlerde bahsedilmiştir. Bölgenin toprak yapısı ve kirleticilerin toprakta tutulması çalışmamızın amacı açısından önemlidir.

Temel olarak kirlilik kaynakları sabit veya değişken olarak sınıflandırılabilir. Difüzyon parametrelerinin hesaplanmasında kaynağın sabit mi veya değişken mi olduğu önemlidir. Çalışma bölgemizde kirlilik kaynaklarının değişken olduğu sanayi kuruluşlarının yıllara göre dağılımı dikkate alındığında görülebilir. Bu bakımdan kaynağın değişken olması ağır metallerin topraktaki dağılımını etkileyen önemli bir parametre olup, problemi güçleştirmektedir.

Kirleticilerin hareketi ya sızıntı şeklinde konveksiyonla ya da yerdeğiştirme ve araya tutunma şeklide difüzyonla gerçekleşmektedir. Difüzyon hareketinde atomlar yapıdaki kusurlar vasıtasıyla daha hızlı bir şekilde ilerleyebilirler. Çalışmamızda, difüzyon ve konveksiyondaki süreklilik ve kirlilik kaynaklarındaki artıştan dolayı zamanla 15 m derinliğe kadar bir ilerlemenin olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışma bölgesinde kirliliğin taşınması dış parametrelerin etkisiyle konveksiyonla gerçekleşmiştir. Yüzeiden derinlere inildikçe dış parametrelerin etkisi azaldığı için konveksiyonun daha az baskın olması beklenirken, su muhtevası gibi konveksiyonu etkileyen çok önemli bir parametreden dolayı, örnekleme noktalarında farklı seviyelerde gözlenen su seviyeleri sonuçları beklenden yüksek ve bazı noktalarda ters yönlü vermiştir.

Bölgede difüzyon ve konveksiyon hakkında fikir sahibi olabilmek için sonlu farklar metodundan faydalanılarak hesaplanan difüzyon ve konveksiyon terimleri  $10^{-2}$  ile  $10^{-4}$  mertebeleri aralığında bulunmuş olup, bölgede konveksiyonun hakim olduğu sonucunu vermektedir. Yüksek konveksiyon terimlerinden dolayı difüzyon katsayıları da yüksek bulunmuştur. Şekil 66 ve Tablo 24 incelendiğinde bölgede hareketliliğin hızlı olduğu açıkça görülmektedir.



## 5. SONUÇLAR

İkincil hedef kullanan EDXRF sisteminde (Epsilon 5) en iyi uyarma şartları sağlanarak, ağır metaller düşük hata ile analiz edilmiştir.

Yapısal, minerolojik ve kimyasal analiz sonuçları kirliliğin kaynağının çevresel şartlar olduğunu açıkça göstermektedir.

Sonuçlar kirliliğin 15 m kadar derinliğe sürüklendiğini göstermiştir. Çalışma bölgesinde uzun yıllarca süre gelen yoğun endüstrileşme ve bölge karakteristikleri, elemental hareketliliğin başlıca nedenleri arasındadır.

Ölçülen değerler Cr, Ni, As ve Ba için toprak kriterlerini hayli aşmış, diğer elementler içinse sınır değerinin altında kalmıştır. Fakat bu durum bizim için yanıltıcı olmamalıdır zira, 15 m derinliğe kadar bölge kayaçlarında bulunabilecek normal değerlerden yüksek konsantrasyonlar gözlemiş olmak, bölgenin tehlike sınırlarını çoktan aştığını göstermektedir.

Hesaplanan difüzyon ve konveksiyon terimleri dikkate alındığında, bölgede hareketliliğin hızlı ve değişken olduğu görülmektedir.

Toprak kirliliğinde hava kirliliğinde olduğu gibi geri dönüşüm yoktur. Toprakta derinliklere kadar ulaşan kirlilik besin zinciri ile insana kolaylıkla ulaşabileceğinden tehlike arz eder.

## 6. ÖNERİLER

Çalışma bölgesinde endüstrilerden kaynaklanan kirliliğin tam olarak tespit edilebilmesi için, mevcut farklı endüstri tesislerinin baca emisyonlarından çıkan atmosferik kirlilik miktarları ölçülebilir.

İmpaktör sistemleri yardımıyla bölgede hava örnekleri alınarak hava kalitesi belirlenmelidir.

Endüstri bölgelerinin etrafında kuru ve yağ çökme örneklerinin toplanması ve eser element içerikleri bakımından analizlerinin yapılması da yararlı olacaktır.

Toprak profili 10'ar cm'ler halinde kademelere bölünerek 1,5 m'lik aralıkta, hareketlilikteki değişimin incelenmesi profil boyunca elemental ilerleyiş hakkında daha açıklayıcı olabilir.

Bu tip çalışmaların sık aralıklarla tekrarlanması toprak kirliliğinin kontrol altında tutulması ve dolayısıyla insan sağlığı açısından faydalı olacaktır.

## 7. KAYNAKLAR

- Ağca, N., 1998. Atık Suların Toprak Ekosistemine Etkileri, Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu Bildiriler Kitabı: 5-8. Haziran, Kayseri.
- Aubert, H. ve Pinta, M., 1977. Trace Elements in Soils. Elsevier Amsterdam.
- Auburn, A. L. 2000. Heavy Metal Soil Contamination. Soil Quality – Urban Technical Note No:3.
- Aydin, M. E., Özcan, S. ve Sari, S., 2004. Ağır Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması. 1. Ulusal Çevre Kongresi. Bildiriler Kitabı: 1-7. Ekim, Sivas.
- Bethe, H. A. ve Ashkin, J., 1953. Experimental Nuclear Physics, Wiley Eds, New York.
- Bondarenko, I., Van Malderen, H., Treiger, B., Van Espen, P. ve Van Grieken, R., 1994. Chemom. Intell. Lab. Systems, 22 87.  
(<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>).
- Brouwer, P., 2003. Theory of XRF, Getting Acquainted with the Principles. PANalytical B. V., Almelo, The Netherlands.
- Büyüköztürk Ş., 2003, Sosyal Bilimler için Veri Analizi El Kitabı, 3.bs., Pegem Yayıncılık, Ankara, 120 s.
- Champion, K. P., ve Whitem, R. N., 1963. Utilization of Increased Sensitivity of X-ray Fluorescence Spectrometry Due to Polarization of the Background Radiation. Nature, 199, 1082.
- Chandler J. A., 1977. X-ray Microanalysis the Electron Microscope, (Glauert a.m., Ed), North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- Chimidza, S., Viksna, A., ve Lindgren, E. S., 2001. EDXRF and TXRF Analysis of Aerosol Particles and the Mobile Fraction of Soil in Botswana. X-Ray Spectrometry, 30, 301-307.
- Currie, L. A., 1968. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Analyt. Chem. 40, p. 586.
- Çamur, M. Z. ve Yazıcıgil, H., 2005. Laboratory Determination of Multicomponent Effective Diffusion Coefficients for Heavy Metals in Compacted Clay. Turkish Journal of Earth Science. 14, 91-103.
- Debertin, K. ve Helmer, R. G., 1988. Gamma and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishers, New York.
- Demir, L., 1991. Enerji Dispersive X-ışını Tekniğinde Molibden  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  için Öz Soğurma Düzeltmesi, Yüksek lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum.

- Dowdy, R. H. ve Volk, V. V., 1983. Movement of Heavy Metals in Soils, p. 229-240. In D.W. Nelson (ed.) Chemical Mobility and Reactivity In Soil Systems, Spec. Publ. 11, ASA, Madison, WI,USA.
- Dökmen, F., 2000. İhsaniye Yöresi Su Kaynaklarında Ağır Metal İçeriği ve Sulama Suyu Kullanımına Etkileri, 2000 GAP- Çevre Kongresi, Bildiriler Kitabı I. Cilt: 215-226. Ekim, Şanlıurfa.
- Dudka, S. ve Miller, W. P., 1998. Permissible Concentrations of Arsenic and Lead in Soils Based on Risk Assessment. Water, Air and Soil Pollution, 113, 127–132.
- Dündar, M. Ş., 2008. Aşağı Sakarya Nehri Su ve Sediment Kalitesinin Belirlenmesi, Ağustos, Adapazari (Proje No: 106Y037).
- Elzinga, E. J. ve Sparks, D. L., 2001. Reaction Condition Effects on Nickel Sorption Mechanisms in Illite-Water Suspensions. Soil Science Society of American Journal, 65, 1–278.
- Erzeneoğlu, S., 1990. 59,5 keV Enerjili Gama Işınları Kullanılarak Sn ve Ta' da Atom Başına Koharent Saçılma Diferansiyel Tesir kesitlerinin Farklı açılarda Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum.
- Fiedler, H. J. ve Rösler, H. J. (eds.): 1993, Spurenelemente in der Umwelt, Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart, Germany.
- Fiynn, G. L., Yalkowsky, S. H. ve Roseman, T. J., 1974. Mass transport phenomena and models, Theoretical concepts, J.Pharm.Sci., 63, 479-510.
- Freibach, H. S. ve Hadar, Y., 2004. Interaction of Iron Chelating Agents with Clay Minerals. Soil Science Society American Journal, 68, 470–481.
- Furnas Jr., T.C., Lambert, M.C., ve Furnas, R.E., 1982. Use of Toroidal Monochromators in a Hybrid XRF System to Obtain Increased Effectiveness Ratios. Nuclear Instruments and Methods, 193, 245-249.
- Gauvin, R., Howington, P. ve Drouin, D., 1995. Quantification of Spherical Inclusions in the Scanning Electron Microscope Using Monte Carlo simulations, Scanning, 17, p. 202.
- Ginzburg, I. I., 1960. Principles of Geochemical Prospecting. Pergamon Pres. New York, p. 311.
- Goldstein, J., Newbury, D., ve Echlin, P., 1992. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientist and Geologists; Plenum Press, New York, USA.
- Grant, C. N., Lalor, G. C., ve Vutchkov, M. K., 2005. Comparison of Bauxites from Jamaica, the Dominican Republic and Suriname. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 266, 385-388.

- Green, J., 1959. Geochemical Table of the Elements for 1959. Geol. Soc. Am. Bull. 70, 1127-1184.
- Hair, J. F., Anderson, R. E., Tatham, R. L., Black, W. C., 1998. Multivariate Data Analysis, Prentice Hall, New Jersey. p.103-104.
- Heckel, J., 1995. Using Barkla polarized X-ray Radiation in Energy-Dispersive Fluorescence Analysis (EDXRF). Journal of Trace and Microprobe Techniques, 13, 97-108.
- Heckel, J., Brumme, M., Weinert, A., ve Irmer, K., 1991. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation. X-Ray Spectrometry, 20, 287-292.
- Heckel, J., Haschka, M., ve Brumme, M., 1992. Principles and Applications of Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis with Polarized Radiation. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 7, 281-286.
- Heinrich, K. Electron Beam X-ray Microanalysis, Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA, 1981.
- Hettipathirana, T. D., 2004. Simultaneous Determination of Parts-per-million Level Cr, As, Cd and Pb, and Major Elements in Low Level Contaminated Soils Using Borate Fusion and Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Polarized Excitation. Spectrochimica Acta, B59, 223-229.
- Hongping, H., Jiugau, G., Xiande, X., Jinlian, P. 2000. Experimental Study of the Selective Adsorption of Heavy Metals onto Clay Minerals. Chinese Journal of Geochemistry. 19, 105–109.
- Hovington, P., Drouin, D., ve Gauvin, R., 1997. CASINO: A new Monte Carlo Code in C Language from Electron Beam Interactions-Part III: Stopping Power at Low Energies, Scanning, 19, p. 29.
- Howell, R. H., Pickles, W. L. ve Cate, Jr. J. L., 1975. X-ray Fluorescence Experiments with Polarized X-rays. Advances in X-Ray Analysis, 18, 265-277.
- Höflich, B. L. W., Wenzel, M., Ortner, H. M., Weinbruch S., Skogstad, A., Hetland, S., Thomassen, Y. ve Chaschin, V. P., 2000. Chemical Composition of Individual Aerosol Particles from Working Areas in Nickel Refinery, J. Environ. Monit., 2, p. 213.
- Ingham, M. N., Gowing, C. J. B. ve Harrison, H. M., 2007. The Validation of the Determination of Trace Elements by Energy Dispersive Polarised X-ray Fluorescence Spectrometry. British Geological Survey, Internal Report, OR/07/012.
- Jain, A. K., ve Dubbes, R. C., 1988. Algorithms for Clustering Data Prentice-Hall Advanced Reference Series. Prentice-Hall, Inc., Upper, Saddle River, NJ.
- Jambers, W., De Bock, L. ve Van Grieken, R., 1996. Application of Micro-Analysis to Individual Environmental Particles, Fresenius J. Anal. Chem., 355, p.521.

- Jenkins, R., Gould, R. W., ve Gedcke, D., 1995. Quantitative X-ray spectrometry. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2nd edition.
- Jenkins, R., Manne, R., Robin, R. ve Senemaud, C., 1991. Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis, Nomenclature System for X-Ray Spectroscopy, X-Ray Spect., 20 , 149.
- Kabata-Pendias ve Pendias, H., 2001, "Trace Elements in Soils and Plants," CRC Pres New York, 1, 30.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2009. Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji, 136.Sayı, [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf).
- Kalaycı, Ş, 2006, SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri, 2.bs., s.322. Asil Yayın Dağıtım, Ankara.
- Karathanasis, A. D., 1999. Subsurface Migration and Zinc Mediated by Soil Colloids. Soil Science Society American Journal, 63, 733–1038.
- Kellog, B. ve Winberry Jr., W.T., 1999. Compendium Method IO-3.3, Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy. In Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, Editors, Compendium of Methods for Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Pages EPA/625/R{96/010a, Cincinatti, Ohio, USA, U.S. Environmental Protection Agency.
- Kızıloğlu, F. T., ve Bilen, S., 2000. Çevre Kirliliği, Atatürk Üniv. Zir. Fak. Yay. No:220.
- Kirkpartick, P. ve Weidemann, L., 1945. Theoretical Continuous X-rays Energy and Polarisation, Phys. Rev., 67, p.321.
- Köksoy, M., 1991. Uygulamalı Jeokimya. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A/64. Ankara.
- Krauskopf, F. K. B., 1955. Sedimentary Deposits Rare Metals. In "Economic Geology 50th Anniversary Volume, Economic Geology Pub. Co., Lancaster, Pennsylvania, 411-463.
- Krauskopf, K. B., 1979. Introduction to Geochemistry, Mc Graw – Hill, New York, p.721.
- Lachance, G.R., ve Claisse, F, 1994. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Theory and Application. John Wiley & Sons, Chichester, England.
- Laskin, A., ve Cowin, J. P., 2001. Automated Single-Particle SEM/EDX Analysis of Submicrometer Particles Down 0.1 µm, Anal. Chem., 73, p.1023.
- Laursen, J., Stikans, M., Karslsen, K., ve Pind, N. A., 1999. Versatile and Easy to Handle EDXRF Instrumentation. In J.E. Fernandez and A. Tartari, Editors, Proceedings of the European Conference on Energy Dispersive X-ray Spectrometry 1998, p. 139-144, Bologna, Italy.

- Lavoie, D. M., 1992. Computerised Oceanic Particle Characterisation Using Heavy Metal Staining, SEM, EDX and Image Analysis, Deep-Sea Research, 39, p.1655.
- Lee, R., 1993. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Prentice Hall, New Jersey, USA.
- Lothenbach, B., Krebs, R., Furrer, G., Gupta, S. K., Schulin, R., 1998. Immobilization of Cadmium and Zinc in Soil by Al-montmorillonite and Gravel Sludge. Eur. J. Soil Sci., 49, 141–148.
- Lucasius, C. B., Dane, A. D., ve Kateman, G., 1993. On k-medoid Clustering of Large Data Sets with the Aid of a Genetic Algorithm: Background, Feasibility and Comparison. Anl. Chim. Acta, 282, 647-669.
- Luczak, B. 1998. Fixation of Pb-Cations By two Different Types of Clays from the Polish Lowland in Warsaw's Surroundings. [www.prgue2000.fsu.edu/content/pdf/156.pdf](http://www.prgue2000.fsu.edu/content/pdf/156.pdf)
- Lund, U. Ve Fobian, A., 1991. Pollution of Two Soils by Arsenic, Chromium and Copper, Denmark, Geoderma, 49, 83-103.
- Ma, L. Q., Choate, L. A. ve Rao, G. N., 1997. Effects of Incubation and Phosphate Rock on Lead Extractability and Speciation in Contaminated Soils. American Society of Argonomy. 26, 801-808.
- Margui, E., Padilla, R., Hidalgo, M., Queralt, I., ve Van Grieken, R., 2006. High-energy Polarized Beam EDXRF for Trace Metal Analysis in Vegetation Samples in Environmental Studies. X-Ray Spectrometry, 35, 169-177.
- Marschner, H., 1983. Nutrient Mobility, Root Growth and Root Induced Changes in the Rhizosphere as Factors of Nutrient Ability in Soils of Semiarid and Arid Areas . Proc. 17<sup>th</sup> Coll. Intern. Pot. Inst. Bern. 107–128.
- Massart, D.L. ve Kaufman, L., 1983. The Interpretation of Analytical Data by the Use of Cluster Analysis, Wiley, New York.
- Milligan, G. W., ve Cooper, M. C., 1985. An Examination of Procedures for Determining the Number of Clusters in a Data Set, Psychometrika, 50, 159-179.
- Minlin, N., 1985. Specific Sorption of Changeable Charge Surface of Minerals in Soil to Heavy Metals. Bulletin of Soils, 16, 138–141.
- Mitra, D., Sarkar, M. ve Bhattacharya, D., 2000. Reduction of Scattered Bremsstrahlung in a Secondary Target Energy Dispersive System. Radiation Physics and Chemistry, 58, 119-122.
- Montaser, A., 1992. Assessment of the Potentials and Limitations Plasma Sources Compared to ICP Discharges for Analytical Spectrometry, In: A. Montaser, D.W. Golightly (Eds.), Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH Publishers, New York, Ch. 4, p. 187-248.

- Moreno-Ruiz, J. L. ve A. L. Carreño, 1994. Diatom Biostratigraphy of Bahía Asunción, Baja California Sur, México. Rev. Mex. Cienc. Geol., 11, 243-252.
- O'Meara, J. M., Börjesson, J., ve Chettle, D. R., 2000. Improving the in Vivo X-ray Fluorescence (XRF) Measurement of Renal Mercury. Applied Radiation and Isotopes, 53, 639-646.
- Özkul, C., 2008. İzmit (Kocaeli) Civarında Endüstrileşmenin Toprak Ağır Metal Derişimine Etkisi, Uygulamalı Yerbilimleri Sayı: 2
- Padilla Alvarez, R., Van Espen, P. ve Estevez Alvarez, J.R., 2006. The Advantages of Using Digital Signal Processing in Polarized X-ray Fluorescence Analysis. X-Ray Spectrometry, 35, 178-183.
- Pazarlıoğlu, V. M., Emeç, H. ve Erdoğan, S., 1999. Dokuz Eylül Üniversitesi Öğrencilerinin Yüksek Öğretim Beklenti Değişkenlerinin Faktör Analizi ile İncelenmesi, IV. Ulusal Ekonometri ve İstatistik sempozyumu bildiriler Kitabı: 847-860, Mayıs, Antalya.
- Perelman, A. I., 1967. Geochemistry of Epigenesis. Plenum Press, New York, p. 266.
- Porter, D.E., 1973. High Intensity Excitation Sources for X-ray Energy Spectroscopy.
- Rankama K. ve Sahama, T. H. G., 1964. Geochemistry. The University of Chicago Press, p. 912, Chicago.
- Ro, C. U., Osan, J., ve Van Grieken, R., 1999. Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA, Anal. Chem. 71, p 1521.
- Rose, A. W., Hawkes, H. E. ve Webb, J. S., 1979. Geochemistry in Mineral Exploration. Academic Press, p.657, New York.
- Ryon, R. W., Zahrt, J. D., Wobrauschek, P., ve Aiginger, H., 1982. The Use of Polarized X-rays for Improved Detection Limits in Energy Dispersive X-ray Spectrometry. Advances in X-Ray Analysis, 25, 63-74.
- Sağlam, T., Bahtiyar, M., Cangir C. ve Tok, H. A., 1993, "Toprak Bilimi," Trakya Üniversitesi Tekirdađ Ziraat Fakóltesi, 1, 2-3, 17-23.
- Sakamoto, Y., Ishiguro, M., ve Kitagawa, G., 1986. Akaike Information Criterion Statistics, KTK Scientific Publishers, Tokyo.
- Scheidegger, A. M., Lamble, G. M. ve Sparks, D. L., 1996. Spectoscopic Evidence for the Formation of Mixed-Cation Hydroxide Phases upon Metal Sorption on Clays and Aluminum Oxides. Journal of Colloid and Interface Science, 186, 118–128.
- Schindler, P. W. ve Stumm, W., 1987. Adsorption of Copper, Cadmium and Lead from Aqueous Solution to Kaolinite Water Interface. Netherland Journey of Agriculture Science, 35, 218–230.



- Scott, V. D., Love, G., ve Reed S. J. B., 1995. Quantitative Electron Probe Microanalysis, Second Edition; Ellis Horwood Ltd, Great Britain.
- Shuman, L. M., 1979. Zinc, Manganese and Copper in Soil Fractions. *Soil Science*, 127, 10–17.
- Singh, S. P., Ma, L. Q. ve Harris, W. G., 2001. Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay. *Journal of American Quality*. 30, 1961–1968.
- Siebahn, K., 1974. Alpha-Beta and Gamma-Ray Spectroscopy, North-Holland Publishing Company, 1
- Spolnik, Z., Belikov, K., Van Meel, K., Adriaenssens, E., De Roeck, F. ve Van Grieken, R., 2005. Optimization of Measurement Conditions of an Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer with High-Energy Polarized Beam Excitation for Analysis of Aerosol Filters. *Applied Spectroscopy*, 59 (12), 1465-1469.
- Standzenieks, P., Rindby, A. ve Selin, E., 1978. Development of a Low Power Monoenergetic X-ray Tube for Trace Element Analysis. Nuclear Instruments and Methods, 153, 269-276.
- Strittmatter, R. B., 1986. X-ray Fluorescence of Intermediate- to High-atomic Number Elements Using Polarized X-rays. Advances in X-Ray Analysis, 25, 75-79.
- Swadish, T., Marnasidis, A., Zachariasidis, G. ve Stratis, J., 1995. A Study of Air Pollution with Heavy Metals in Thessaloniki City (Greece) Using Trees as Biological Indicators. Arch. Environ. Contam. Toxicol, 28, 118-124.
- Swoboda, W., Kanngießer, B., Beckho, B., Begemann, K., Neuhaus, H., ve Scheer, J., 1991. A New Device for Energy-Dispersive X-ray Fluorescence. Review of Scientific Instruments, 29, 2980-2983.
- Szaloki, J. O., Ro, C. U., ve Van Grieken, R., 2000. Quantitative Characterisation of Individual Aerosols Particles by Thin-window Electron Probe Microanalysis Combined with Iterative Simulation, Spectrochim. Acta, 55 (B), p. 1017.
- Şahin, Y., 1999. Çekirdek Fizikinin Esasları. Çeviri, Atatürk Üniversitesi Yayınları, 340 s., Erzurum.
- Tatlıdil H., 2002, Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Analiz, Ziraat Matbaacılık, s.168., Ankara.
- Türer, D., Maynard, B. ve Sansalone., J.J., 2000. Heavy Metal Contamination in Soils of Urban Highways: Comparison Between Runoff and Soil Concentrations at Cincinnati, Ohio. Water, Air and Soil Pollution. Kluwer Academic Publishers Nedherland. 132, 293–314.
- Uluocak, E., 2006. Ağır Metallerin Kil Mineralleri Tarafından Tutulması ve Bitkilerce Alımı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

URL 1: <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>

Van Grieken R. ve Markowicz, A. A. 1993. Handbook of X-ray Spectrometry, Dekker: New York.

Van Meel, K., 2009. Application of High-Energy Polarized-Beam Energy Dispersive X-ray Fluorescence for Industrial and Environmental Purposes, PhD. Thesis: 11. University of Antwerp, Belgium.

Van Meel, K., Smekens, A., Behets M., Kazandjian, P., ve Van Grieken, R., 2007. Determination of Platinum, Palladium, and Rhodium in Automotive Catalysts Using High-energy Secondary Target X-ray Fluorescence Spectrometry. Analytical Chemistry, 79, 6383-6389.

Wang, Y, Zhao, X., ve Kowalski, B. R., 1990. X-ray Fluorescence Calibration with Partial Least-Squares. Appl. Spectrosc. 44, 998-1002.

Wantanable, M. E., 1997. Pytoremediation on Brick of Commercialization. Environmental Science and Technology News, 31, 182–186.

Williams, K. L., 1987. An Introduction to X-ray Spectrometry: X-Ray Fluorescence and Electron Microprobe, Allen and Unwin, London.

Woldseth, R., 1973. All You Ever Wanted to Know About XES, Kevex Corporation: Burlingame X-Ray Spectrometry, 2, 83-89.

Yokhin, B., 2000. Wide Angle Geometry EDXRF Spectrometers with Secondary Target and Direct Excitation Modes. Advances in X-Ray Analysis, 42, 11-18.

Zahrt, J. D. ve Ryon, R. W., 1981. Multiple Scattering and the Polarization of X-rays. Advances in X-Ray Analysis, 24, 345-350.

Zahrt, J. D., ve Ryon, R. W., 1986. Multilayer Scatterers for Use in Polarized X-ray Fluorescence. Advances in X-Ray Analysis, 29, 435-441.

Zarkadas, Ch ve Karydas, A. G., 2004. Fundamental Parameters Approach in Tube-excited Secondary Target XRF Set-ups: Comparison Between Theory and Experiment. X-Ray Spectrometry, 33, 447-454.

Zhan, X., 2005. Application of Polarized EDXRF in Geochemical Sample Analysis and Comparison with WDXRF. X-Ray Spectrometry, 34, 207-212.

Zhang, M. K., He, Z. L., Calvert, D. V., Stoffella, P. J., Yang, X. E. ve Li, Y. C., 2003. Phosphorus and Heavy Metal Attachment and Release in Sandy Soil Aggregate Fractions, Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 1158–1167.

Zhou, D., Chen, H. 2000. Cr Adsorption on Four Typical Soil Colloids: Equilibrium an Kinetics Journal of Environmental Sciences. 12, 325–329.

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Erzurum ili Olur ilçesinde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Erzurum Olur'da, Lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. 2001-2005 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünden dereceyle mezun oldu. 2005 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Direkt Doktora Programına kabul edildi. Bir yıl İngilizce hazırlıktan sonra 2006-2007 yılları arasında lisansüstü öğrenimine başladı. 2 yıllık ders aşamasının ardından 01.10.2009-09.01.2012 tarihleri arasında önce Erasmus öğrencisi olarak, daha sonra YÖK Doktora Araştırma Bursu kapsamında Belçika'da (Micro and Trace Analysis Center, MITAC-1) bulundu. Aralık 2007-Nisan 2012 tarihleri arasında Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olan Araştırmacı, 11 Nisan 2012 tarihinden beri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Araştırmacı iyi derecede İngilizce bilmektedir.

### Çalışmadan Yapılan Bazı Eserler

1. Akbulut, S., Van Grieken, R. Kılıc, M. A., Cevik, U., ve Gatto Rotondo, G. 2012. Identification of Heavy Metal Origins Related to Chemical and Morphological Soil Properties Using Several Non-destructive X-ray Analytical Methods, Environmental Monitoring and Assessment (Accepted).
2. Akbulut, S., Cevik, U., Novakovic, V., De Wael, K. ve Ozkalayci, F., 2011. Evaluation of ED-XRF Analysis Results Using Data Reduction. First International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications. October, Side, Antalya/Turkey. (Oral Presentation).
3. Akbulut, S., Van Grieken, R., Kılıc, M. A., Cevik, U. ve De Wael, K., 2011. Investigation of Arsenic at Different Soil Depths Using HR-ICP-MS and EDXRF. (TFD-28) Turkish Physical Society, 28<sup>th</sup> International Physics Congress, September, Bodrum/ Turkey. (Oral Presentation).
4. Akbulut, S., Cevik, U., Kılıc, M. A. ve Van Grieken, R., 2011. Identifying Sources of Soil Inorganic Pollutants Using Principal Components Analysis with Varimax Rotation. (TFD-28) Turkish Physical Society, 28<sup>th</sup> International Physics Congress, September, Bodrum/ Turkey (Oral Presentation).
5. Akbulut, S., Cevik, U., Sungur, O., Tabak, A. ve Van Grieken, R., 2011. Vertical Mobility of Heavy Metals Related to Chemical and Structural Clay Characteristics. International Clay Conference, June-July, Antalya/Turkey (Poster Presentation).

***“Dünya Kötülük Yapanlar Yüzünden Değil, Hiçbir Şey Yapmayıp Seyirci***

***Kalanlar Yüzünden Tehlikeli Bir Yerdir” Albert Einstein.***