

YERALTI SULARINDA YÜKSELTGENME-İNDİRGENME İŞLEMLERİ

Turgut ARISOY (1)

Ayşen TÜRKMEN (1)

Nazmi TOPÇU (2)

Zihni YILMAZ (1)

ÖZET : *Yeraltı suyu ortamında cereyan eden reaksiyonların büyük bir bölümünde bileşenler arasında elektron alışverişi olur ki bu tür reaksiyonlara yükseltgenme indirgenme reaksiyonları denir.*

Denge durumunda yeraltı suyunun içerdiği demir ve mangan iyonlarının derişimleri ile, çözülmüş oksijen, pH ve Eh (yükseltgenme indirgenme potansiyeli) değerleri arasında belirgin bir ilgi vardır. Böyle ilgilerin deneysel olarak saptanması sonucu hazırlanan pH-Eh ve çözülmüş Oksijen-Eh diyagramları yeraltısularının organik kirlilik içeriğinin saptanmasında ve ayrıca jeoloji, limnoloji ve oşinografide çok yararlı olmaktadır.

OXIDATION AND REDUCTION PROCESSES IN SUBTERRANEAN WATERS

SUMMARY : *In most of the reactions happened in subterranean waters there happens a relation between electrons. These kinds of reactions are called oxidation and reduction reactions. There is a considerable relation between the values of solved oxygen, pH and Eh (the potential of oxidation and reduction) and the concentration of iron and mangan ions which are in the subterranean water that is at balance condition. pH-Eh and solved oxygen. Eh diagrams prepared at the end of determining such relations experimentally are very helpful in determining organic pollution of subterranean waters and the in addition geology, limnology and oceanography.*

(1) D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.

(2) Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum.

GİRİŞ

Ülkemizde bir çok yöre nin içme ve kullanma suyu gereksiniminin çoğunlukla yeraltı sularından karşılandığı bilinen bir gerçektir. İzmir yöresinin içme ve kullanma suyunun büyük bir yüzdesini sağlayan Bornova Ovası yeraltı suyunun kimyasal ve fiziksel özelliklerine ilişkin genel bulgular daha önce yapılmıştır (Arısoy, 1979, 1981). Yeraltı sularında demir ve mangan iyonlarının önemi bu iyonların yükseltgenme-indirgenme eğilimlerinin yanında, hidroksit ve kükürt iyonları ile çökelek vermeleri ve bitki-hayvan metabolizmasında organik kompleksler oluşturmalarından kaynaklanmaktadır. Yeraltı suyundaki demir iyonları derişiminin 0.1 mg/l den büyük olması yeraltı suyunun kimyasal ve fiziksel özelliklerinde belirgin değişimlere yol açmakta, bu nedenle bu iyonun derişiminin saptanması suyun değişik kullanımları açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada Bornova Ovası yeraltı sularında ph, Eh (mV), Elektriksel iletkenlik (mikrom h/cm), çözünmüş oksijen (mg/l) ve nitrat derişimleri (mg/l) nin bir diğerine etkileri ve bunlar arasındaki ilgiler incelenmiştir.

KURAMSAL BİGİLER

Yeraltı suyu sistemine giren yağmur suyunun atmosferik oksijenle olan teması nedeniyle redoks potansiyeli yüksektir. Yüksek oksijene karşılık olan ilk redoks koşullarında ve pH = 7 civarında Eh değeri 750 mV kadardır. Toprakta, organik maddenin oksitlenmesi çözünmüş oksijenin büyük bir kısmının uzaklaşmasına neden olur.



reaksiyonu ile gösterilen bu değişim sonucu redoks potansiyeli azalır. Düşük oksijen çözünürlüğüne karşılık olan bu azalma su ortamında çözünmüş demir (II) ve mangan (II) iyonlarının arttuğının işaretidir. Yeraltı sularında demir ve mangan iyonlarının olmayışı, yeraltında demir ve mangan minerallerinin bulunmayışından değil, çözünmüş oksijen değerinin yüksek oluşundandır. Yeraltı sularında organik maddelerin sızması ve evsel ya da doğal kirlenme olayları su sisteminin çözünmüş oksijen değerini düşürür. Böylece, Eh değeri düştüğü halde demir (II) ve mangan (II) in çözünürlüğü artar. Yüksek değerlikli mangan iyonları Fe(II) iyonlarını, Fe (III) iyonlarına yükseltger. Bu nedenle Eh değeri düştükçe önce Mn (II) iyonları sonra Fe (II) iyonları su ortamına geçer. Nötral pH değerlerinde su sisteminde Fe (II) iyonları varsa, ortamda NO₃ iyonu bulunmaz, yani tüm nitrat indirgenir. Oysa ki Mn (II) iyonları varlığında NO₃ iyonlarının tümü

değil bir kısım indirgenir.

Yukarıdaki reaksiyonda CH_2O , basit karbonhidratı ifade etmek için kullanılmıştır. Toprak katmanındaki oksijen tüketimi, toprağın yapısı gözenekliliği, geçirgenliği, organik maddenin özelliği ve dağılımı, süzme işleminin sıklığı, su katmanının derinliği ve sıcaklık gibi etmenlere bağlıdır.

Kumlu katmanlardaki sığ yeraltı sularında çözülmüş oksijenin bulunuşu topraktaki organik maddenin azlığına ve suyun topraktan hızlı olarak süzülmesine bağlı olabilir.

Çözülmüş oksijen miktarı normal ölçümlerle ölçülebilecek sınırın altına düşse bile redoks potansiyeli büyük olabilir. Bakterilerin katalize ettiği organik maddelerin yükseltgenme reaksiyonlarında serbest moleküler oksijen, ölçüm sınırının altına düşecek miktarlara kadar tüketilebilir. Sonunda oksijen, havacıl bakterilerin yaşayamayacağı kadar küçük değerlere ulaşır.

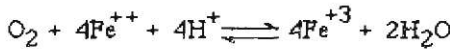
Havacıl bölgede aşağıdaki tabloda verilen reaksiyonlar da oksijen tüketimine neden olur.

Yeraltı suyunda oksijen tüketimine neden olan Anorganik yükseltgenme süreçleri (Freeze, 1979).

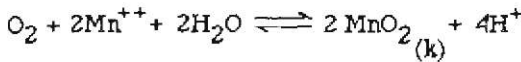
Sülfür Yükseltgenmesi :



Demir Yükseltgenmesi :



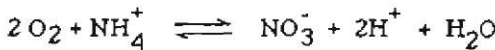
Mangan Yükseltgenmesi :



Demir Sülfür Yükseltgenmesi :



Nitrifikasyon :



Yükseltgenme işlemlerindeki oksijen tüketimi, organik maddenin

yükseltgenmesi için tüketilen oksijenin yalnızca küçük bir bölümünü oluşturmaya karşın suyun kimyasal değişimi açısından büyük önem taşıyabilir.

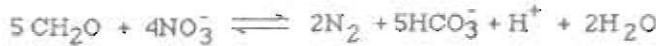
Su, yeraltı suyu akış sistemine doğru ilerledikçe hangi olaylar olur. (Stum and Morgan, 1970) tarafından verilen açıklamaya göre bakteri büyümesi için gerekli organik maddeleri ve diğer besin maddelerini içeren bir sulu ortamda oksijen tüketimine neden olan organik madde yükseltgenmesini, NO_3 indirgenmesi izler. MnO_2 indirgenmesi, yaklaşık NO_3 indirgenmesinin olduğu Eh değerinde gerçekleşir. Bunu demir (III) minerallerinin indirgenmesi izler.

Yeteri kadar negatif redoks potansiyeli değerlerine ulaşıldığında SO_4 , H_2S ve HS^- 'e indirgenirken, organik maddeler çözülmüş gazlara, CO_2 'e CH_4 'e indirgenir.

İndirgenme işlemlerinin elektrokimyasal sırası aşağıda verilmiştir. Yeraltı suyunda anorganik bileşiklerin indirgenmesi ve organik maddenin tüketilmesine ilişkin redoks işlemleri (Freeze, 1979).

İşlem (Süreç) :

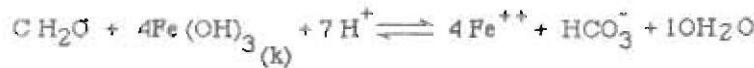
Denitrifikasyon :



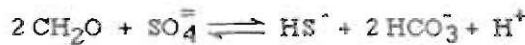
Mn (IV) İndirgenmesi :



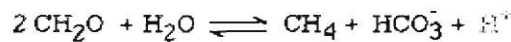
Demir (III) İndirgenmesi :



Sülfat İndirgenmesi :



Metan Fermantasyonu :

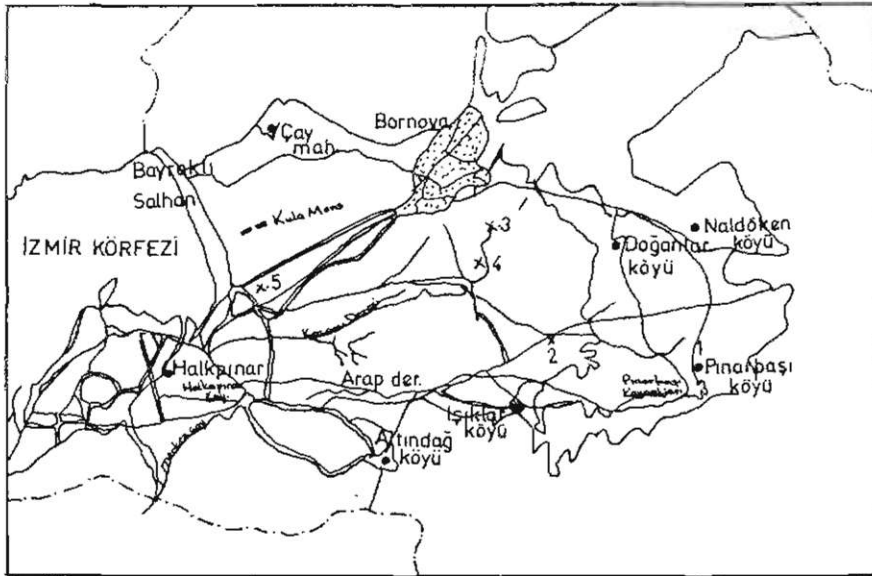


DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada Bornova Ovası yeraltı suyunu temsil etmek üzere seçilen 5 örnekleme noktasından alınan su örnekleri; pH, Eh, Elektriksel iletkenlik, Çözülmüş

oksijen, Demir iyonu, Mangan iyonu, Nitrat İyonu derişimleri yönünden analiz edilmiş, çalışma süresince yeraltı suyu özeliğinin zamanla büyük oranda değışmediğı kabul edilmiştir. Deneysel çalışmalar ayda 2 kez olmak üzere bir defada her kuyudan 2 litre su örneğı alınarak, paralel analiz esasına göre yapılmış ve çalışma 3 ay sürmüştür. Örnek alma noktaları Şekil 1' de görülmektedir.

Su örnekleri standart metodlarda (1970) verilen örnek alma ve saklama yöntemlerine uyularak toplanmış ve saklanmıştır. Demir ve Mangan iyonları derişimleri AA 175 Varian tipi aevli ve Beckman tipi alevsiz Atomik Absorbsiyon Spetrofotometreleriyle ayrı ayrı yapılmıştır. Ancak, Mangan iyonu için çalışma koşullarında güvenilir okuma değerleri elde edilememiştir. Çözünmüş oksijen derişimleri YSI Model 154 H oksijenmetresi ile su örneğı alınır alınmaz yerinde yapılmıştır. pH, Eh ve Elektriksel iletkenlik ölçümleri, örnekler laboratuvara getirilir getirilmez, methrom Herisau E520 pH metresi, Tacussel TS 60 potansiyometresi ve Metrohm Herisau E365 B kondüktimetresi ile yapılmıştır. Nitrat iyonu derişimleri orion İonalyser Model 407A iyon seçici elektrodla ve 634 S Varian UV Spektrofotometresiyle ayrı ayrı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilene değin yapılmıştır.



Şekil 1. Bornova ovası yeraltısuyu örnekleme noktaları

Figure 1. Sample station for subterrean water at the Bornova plain.

Ölçümlerde bulunan sonuçların ortalama değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Deneysel Bulgular

Table 1. Experimental Findings

(2 Şubat - 25 Şubat)

| Örnek No | pH | Eh (mv) | Demir (II) mg/l | Mangan (II) mg/l | ÇO mg/l | T °C | E. I (mho/cm) | NO ₃ mg/l |
|----------------------|-----|---------|-----------------|------------------|---------|------|---------------|----------------------|
| 1 | 6.9 | 370 | 0.080 | - | 8.5 | 16.0 | 575 | 7.44 |
| 2 | 6.9 | 365 | 0.065 | - | 8.1 | 16.5 | 650 | 10.54 |
| 3 | 7.1 | 360 | 0.092 | - | 7.4 | 19.0 | 400 | 18.60 |
| 4 | 7.1 | 360 | 0.039 | - | 7.3 | 12.0 | 625 | 27.90 |
| 5 | 7.2 | 320 | 0.059 | - | 3.2 | 17.8 | 590 | 1.86 |
| (3 Mart - 25 Mart) | | | | | | | | |
| 1 | 6.8 | 382 | 0.088 | - | 8.6 | 16.5 | 560 | 7.50 |
| 2 | 6.9 | 380 | 0.070 | - | 8.2 | 16.5 | 645 | 10.65 |
| 3 | 7.0 | 376 | 0.105 | - | 7.4 | 20.0 | 450 | 18.55 |
| 4 | 7.1 | 380 | 0.045 | - | 7.4 | 19.0 | 615 | 27.85 |
| 5 | 7.1 | 340 | 0.054 | - | 3.3 | 20.0 | 585 | 1.86 |
| (5 Nisan - 22 Nisan) | | | | | | | | |
| 1 | 6.9 | 362 | 0.079 | - | 8.5 | 16.5 | 545 | 7.50 |
| 2 | 6.9 | 362 | 0.066 | - | 8.0 | 16.5 | 625 | 10.54 |
| 3 | 7.1 | 370 | 0.104 | - | 7.3 | 20.5 | 445 | 18.60 |
| 4 | 7.1 | 364 | 0.040 | - | 7.4 | 20.0 | 575 | 27.85 |
| 5 | 7.2 | 325 | 0.055 | - | 3.1 | 19.5 | 615 | 1.86 |

Tablo 1'deki ; Örnek No 1 : Pınarbaşı Kaynakları,

Örnek No 2 : Tuborg Bira Fabrikası Kuyusu,

Örnek No 3 : Ege Üniversitesi Kuyusu,

Örnek No 4 : Üniversite Arkasındaki Belediye Kuyusu,

Örnek No 5 : Süt Endüstrisi Kurumu Fabrikası Kuyusu örneklerini içermektedir.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bornova Ovası yeraltı sularına ilişkin önceki çalışmalarda yerel bazı ayrıcalıklar olmasına karşın, Bornova Ovası yeraltısuyunun belirgin genel özellikleri olduğu belirtilmişti (Türkman, 1981). Tablo 1'deki deneysel bulguların incelenmesinde, önceki çalışmalarda dikkate alınarak aşağıdaki irdelemeleri yapmak mümkündür.

1- Çözülmüş oksijen içeriği, Süt Endüstrisi Kurumu kuyusunda, diğer tüm

yeraltı suyu örneklerinden belirgin bir farklılık göstermiştir. Bu durumun, daha önce deniz suyu girişiminin varlığı belirlenen sözkonusu kuyudaka tuzluluğun, çözünmüş oksijen değerine bir sınırlama getirmesinden kaynaklandığı sanılmaktadır. Şekil 1'den de görüldüğü gibi denize en yakın konumda bulunan örnek alma noktası budur. Ayrıca gene aynı kuyudan alınan suların depolama tankında kırmızı bir çökelek verdiği gözlenmiştir. Bu durum da kuramsal bilgilerin deneysel bulgularla uyum içinde olduğunu göstermektedir. Tuzlu suların saf sulardan daha çok korozyona neden olduğu bilinmektedir. Hava ile temasta bulunan deniz suyundaki Fe (II) iyonları ortamın pH ve Eh değerleri ile ilişkili olarak Fe (III) iyonları haline geçer ki, Fe (III) iyonları bazik ortamda Fe (OH)₃ şekline dönüşüp çökelirler. Hava ile teması olmayan suda ise CO₂ aynı tepkime için hava oksijeninin ödevini görür.

2- Tablo 1'den de görüldüğü üzere hemen tüm kuyularda nitrat iyonu derişimi 10.54 mg/l olmasına karşın, tarımsal üretimin ve gübrelemenin yapıldığı Ziraat Fakültesi kuyusu ve Üniversite arkası Belediye kuyularında nitrat iyonu derişimlerinin yüksekliği, (18.60-27.90 mg/l) toprak yüzeyinden nitrat taşınımını ortaya koymaktadır. Nitrat iyonu derişimi suların içilebilirlik özelliğine etkiyen bir parametre olup, fazlalığı özellikle çocuklar için önemli sorunlar yaratabilmektedir.

3- Hemen tüm su örneklerinin pH ve Eh değerlerinde gözlenen yakınlık demir iyonları derişimleri yönünden bir benzeşimin ifadesi ise, yeraltı suyu ile temasta bulunan toprağın homojen olmayışı nedeniyle demir iyonu derişimlerinde farklılıklar bulunmaktadır.

4- Yeraltı sularının özellikleri zamanla pek büyük değişim göstermesine karşın, bir kirlenme sözkonusu olduğunda birbiriyle ilişkili tüm parametreler değişikliğe uğramakta, daha önce ilgileri belirlenmiş parametrelerden herhangi birindeki değişikliğin saptanması, diğerlerini de belirlemek açısından önemli olmaktadır. Bu nedenle doğal durumdaki yeraltı sularının incelenmesi yeraltı suyu kimyası açısından ayrı bir önem taşır.

KAYNAKLAR

- Arısoy, T., Türkman, A., Yılmaz, Z., 1979. Evsel ve Ticari İçme Sularında Sertlik ve Tuzluluk İlgileri. Kimya Mühendisliği Dergisi s. 96-97, Ankara.
- Arısoy, T., Türkman, A., Yılmaz, Z., 1981. Evsel İçme Sularının Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. E.Ü.İnşaat Fakültesi Dergisi Atatürk Özel Sayısı s. 297, İzmir.
- Freeze, A.R., Cherry, J.A., 1979. Groundwater, Prentice Hall, s. 604, New Jersey.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1979. Forteenth Edition, 1193 s. Washington.
- Stumm, W., Morgan, J., 1970. Aquatic Chemistry, Wiley - Interscience, New York.
- Türkman, A., 1981. Yeraltı suyunda Çözünmüş Maddelerin Kimyasal İlgilerinin Belirlenmesi ve Kirlenme Sorununun İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Müh. Böl. İzmir.