

ENDÜKSİYON POLARİZASYON (IP) İLE ELEKTROLİTİK VİSKOZİTE VE İYON İLETKENLİKLERİ ARASINDAKİ BAĞINTILARIN ARAŞTIRILMASI*

Ali KEÇELİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeofizik Bölümü, Trabzon

ÖZET. — Jeofizik prospeksiyonu ve elektrokimya anlamlarında endüksiyon polarizasyon hadisesinin tanımları ve teorileri incelenmiş, şimdiye kadar yapılmış çalışmalar eleştirilerek araştırma konusu takdim edilmiştir.

Enerji depolanması kavramından hareketle alternatif ve doğru akım sahaları için ara satıh iletkenliği; iyonik hız, çift tabaka kalınlığı ve kapasitesi cinslerinden ifade edilmiştir. Böylece bulunan iki iletkenlik yardımıyla metal faktör (MF) parametresi teşkil olunmuştur. İyonik hız, çift tabaka kalınlığı ve kapasitesi cinsinden yazılan MF, evvelâ teorik olarak bu değişkenlere göre incelenmiştir. Bu incelemeden, aktivasyon polarizasyonuna etkisinin konsantrasyon polarizasyonu yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu bulunmuştur. Daha ziyade konsantrasyon polarizasyonu etkisinde bulunan MF ün, konsantrasyon, viskozite, iyonik iletkenlik, zeta potansiyeli ve frekans ile değişimleri araştırılmıştır. Konsantrasyonla değişiminden, 10^{-3} N de minimum verdiği ve bu minimumdan sonra, konsantrasyon arttıkça, değişme hızının da arttığı teorik eğrilerden müşahade edilmiştir. Bu değişim laboratuvarında CuSO_4 , NaCl , FeCl_3 , K_2SO_4 ve ZnSO_4 elektrolitleri için ölçülmüş ve neticeler teorik eğrilerle mukayese edilmiştir. Elektrolitik, viskozite konsantrasyonun fonksiyonu olduğundan, MF ile viskozite arasındaki bağıntı ve değişimler de incelenmiştir. Keza MF ün iyonik iletkenlikle değişimi teorik ve tecrübi yollardan aynı elektrolitler için incelenmiş ve bu değişimin lineere yakın olduğu gösterilmiştir.

Teorik ve tecrübi olarak elde edilen neticeleri arazide test ve tahkik etmek için, iki ayrı sınıfta mütalaa edilen jeolojik bünyeler üzerinde arazi ölçüleri yapılmıştır. Birinci sınıfta, metal-elektrolit ara satıhlı ortamlar ihtiva eden, ikinci sınıfta ise, non-metal-elektrolit ara satıhlı ortamlar ihtiva eden yapılar nazarı itibara alınmıştır. Konsantrasyon değişkeni her iki tip yapıda aynı olan yerler seçilerek ölçülen MF lerden, ikinci sınıfa ait olanlar birincisinden daha fazla kıymetler vermiştir. Bundan da aktivasyon polarizasyonunun MF ye tesirinin pratikte rolü olmayacak kadar küçük olduğu anlaşılmıştır.

GİRİŞ

Jeofizik prospeksiyonunda rezistivite ölçülerinde elde edilen transiyent potansiyeller iki sınıfa ayrılabilir: Birincisi elektromanyetiktir ve nispeten kısa zaman sabitine sahiptir. Bu potansiyeller akımdaki değişme sonucudur ve diferansiyel olan sinyaller gibi sınıflandırılabilir. Elektrokimyevi sinyaller cereyan akışının kendisi tarafından hâsil edilir ve entegre olan sinyaller gibi sınıflandırılabilir. Bu ikinci hal IP hadisesi olarak tanımlanır.

Zaman bölgesinde (time domain); IP tesiri milivolt/volt olarak ifade edilir. t_1 ve t_2 zamanlarındaki transiyent voltajları kaydetmekle IP nin (mv san./v) zaman entegral ölçüsü elde edilir. Değişken frekansta (frequency domain); elektrokimyevi hadiselerin bir tezahürü olarak kendisini gösteren IP hadisesi, farklı iki frekanstaki iletkenlik farkında daha iyi görülmesi nedeniyle, Madden (1958) de, metal faktör MF parametresini teklif etmiştir.

$$M.F. = [G(f\omega) - G(d.c.)] 2710^5$$

Geçen on beş yıl esnasında artan bir ilgi ile bu konudaki araştırmalar teorik ve tatbiki olarak geliştirilmiştir. Madden'e göre (1959), tatbik edilen akım kaynağı kesildikten sonra polarize olan

*Ali Keçelitarafından 21 nisan 1971 tarihinde İ.Ü.F.F. Tatbiki Jeofizik Kürsüsünde verilen doktora tezinin özetidir.

kayaçların bir elektrik voltajı depolamaya muktedir oldukları müşahede edildiğinden, bazı cereyan akışları bu kalıntı elektrik voltaj gradyanlarıyla birleşir. O zaman bu ortamdan elektrik akımı geçirildiğinde, bir enerji depolanmasını gösterir. Bu elektrik, polarizasyon tiplerini meydana getiren şeklin en doğrusu ve basiti olduğunu gösterir. Madden'in IP yi elektrot polarizasyonu (metal-elektrolit ara satıh polarizasyonu) ve membrane (elektrolitik polarizasyon) şeklinde farklı farklı fiziki hadiselermiş gibi ayırması acaba ne dereceye kadar doğrudur? Çünkü, her iki tip ara satıhta da iyon yığılmalarından meydana gelen aynı yapıda çift tabaka mevcut olmaktadır. Elektrot polarizasyonunda elektrottan net bir akım geçmesi halinde elektrolitik polarizasyondan farklı olarak, ilâveten bir polarizasyon faktörü iştirak etmektedir. Bu farkın tayin edilmesi araştırmaya değer bir husustur. Bununla ilgili olarak Battacharyya (1963), akımın geçmesini sağlayan adsorpsiyon enerjisinin polarizasyon tesiri vermeyeceğini analog devrelerden çıkarmış, fakat diğer sebeplerini açıklamamıştır. Parkhomenko (1966), IP hadisesini diğer dielektrik özelliklerden hariç tutmak için, ayrı ayrı özellikler gibi, dielektrik kayıp ve polarizasyonunu ayırmıştır. Fakat teorik ve tecrübi ispat vermemiştir. Kayaçlardaki elektrik polarizasyonun, çeşitli görüşlerle ayırımı sunîdir. Keza enerji depolanması fikrinden uzak olan bu görüş üzerine IP hadisesini açıklamaya faydalı olabilecek ayrıca herhangi bir çalışma da yapılmamıştır. Keller (1966), kayaç gözeneklerinin dar geçitlerinde iyon yığılmalarının viskoz tesiri ve ortamda farklı iyon hızları yarattığı, bunun da polarizasyon tesiri vereceğini belirtmiş, fakat viskoz tesirlerle ilgili olarak ne bir teorik ve ne de tecrübi izah tarzı vermemiştir. Literatürde de bu hususta ayrıca bir çalışma görülmemektedir. Bununla beraber, Keller kayaç gözeneklerinin dar geçitlerinde viskoz tesirler meydana gelmesine rağmen, metal-elektrolit ara satıhlarında sanki viskoz tesir olmayacağını belirtmektedir. Halbuki, ara satıhtan bir elektrik akımı geçebilmesi için, yüklü bir iyonun kayaç gözenegi içindeki çift tabakadan geçmesi arasında viskoz tesirler bakımından bir fark olmaması icap eder.

IP konusunda şimdiye kadar yapılmış araştırmalarda, yukarıdaki eleştirmelerden de anlaşılacağı gibi, bazı araştırmacılar katî teorik ve tecrübi ispatlar vermeden vazettikleri mütalaalarla, IP hadisesini çeşitli yönlerle sevk etmişlerdir.

Bu nedenlerle, IP hadisesi problemi genel olarak solid-solüsyon ara satıhlarında enerji depolanması ve elektrolitik viskoz tesirler görüşleri bir arada mütalaa edilerek, IP nin jeofizik prospeksiyonunda polarizasyon miktarının bir ölçüsü kabul edilen ve tatbikatta en çok kullanılan metal faktör (MF) parametresinin incelenmesi, bu araştırmanın konusunu teşkil etmiştir.

I. POLARİZASYON TİPLERİ VE BAZI KAVRAMLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Metal-elektrolit temaslı iki ortam arasındaki cereyan akışı, Şekil 1 de görüldüğü gibi ara satıh çift tabakasını meydana getirerek oksidasyon ve redüksiyon reaksiyon hızlarıyla sınırlanır. Elektrot polarizasyonunda oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları üç şekilde cereyan akışına etkendirler (Berkem, 1957).

1. Aktivasyon polarizasyon tipi

Ara satıhtan net bir elektrik akımı geçmesi halinde bir ara sathın yüzünde reaksiyon cereyan edebilmesi için iyonların veya partiküllerin adsorbe olması icap eder. Adsorpsiyon lâzımdır, fakat kimyasal reaksiyon için bu kafi bir şart değildir. Reaksiyona girecek partiküllerin aynı zamanda aktiflenmiş olması da gerekir. Adsorbe olan moleküllerin reaksiyona girebilmesi için haiz olmaları gereken enerjiye aktiflenme enerjisi denir. Şimdi cevabını bulmak istediğimiz soru, reaksiyona giren moleküllere bu enerjinin nasıl verildiği sorusudur. En basit halde gerekli enerjinin, çarpışan moleküllerin translasyon enerjilerinden sağlanabileceği hatıra gelir. Başka bir deyimle, çarpışma anında kinetik enerjileri gerekli aktiflenme enerjisinden daha büyük olan moleküller reaksiyona girebilirler. Ara

satıhta, elektrik sahanın tesiri altında küçük bir mesafede titreşim yapmaya muvaffak olabilen hareketli iyonlar, daha alçak bir potansiyel engelini (barier) geçebilirler. Bu alternatif akım sahası için muayyen rolaksasyon zamanlı ara sathın polarlanmasına sebep olur/Dolayısıyla iyonlar potansiyel engelinden geçmek için kâfi enerjiye sahip olmadan önce muayyen zaman alır. Bu zamanın değerinin manası, rolaksasyon zamanı olarak isimlendirilir (Flugge, 1957). Alternatif sahalarda daha büyük yarım periyotlar içinde, daha çok iyon yığılmasına müsait zaman olacağından, potansiyel engeli büyür. Dolayısıyla bunun kapasitansı da büyür ve bu iletkenliği küçültür. Bir alternatif akım sahası altından akım geçebilmesinde, gerekli aktiflenme enerjisinin temini için lüzumlu rolaksasyon zamanının akımın geçmesindeki geciktirici tesiri, polarizasyon hadiselerinde aktivasyon polarizasyonu olarak vasıflandırılabilir. Bununla beraber bu, rezistif kayıpların tipinin bir tanesidir.

2. Konsantrasyon veya elektroforetik polarizasyon tipi

Çift tabakada enerji kayıpları sadece enerji engellerinden dolayı olmamalıdır. Çünkü killi ortamların polarizasyonu bizi, çift tabakadaki iyon yığılmalarının alternatif akım periyoduna paralel olarak yön değiştirmeleri esnasında, elektroforetik tesir denilen yeni kavramların ithal edilmesine götürür. Elektroforetik tesir, iyonun hareketinin ters yönünde olan bir ortamda hareket etmesinden ileri gelir. İyonlar solvate haldedirler. Hareketleri sırasında bir miktar çözücüyü de birlikte taşırlar. Bununla beraber, zıt yüklü iyonlar birbirinin karşılıklı akımlarına maruzdurlar. Böyle bir ara satıh halinde çift tabakanın teşekkül ve bozulmasında anyon ve katyonlar birbirlerinin hızını azaltırlar. Bu âdeta bir yüzücünün akıntıya karşı yüzerken hızının azalmasına benzer (Berkem, 1965). Söz konusu tesir metal-elektrolit çift tabakalarında rijid ve difüz tabakalarının, alternatif sahanın yön değiştirmesine paralel olarak yön değiştirmelerinde görülür. Bir elektrik akımının geçirilmesi için, bir iyonun zıt yüklü konsantrasyon gradyanına haiz difüz tabakayı aşabilmesi lâzımdır. Difüz tabakanın da, keza aynı şekilde, iyonlarının bir kısmının rijid tabaka kısmına geçmesi lâzımdır, işte bu zıt yönlü hareketler esnasında iyonların solvasyon halinde buldukları da göz önüne alınırsa, iyon yığılmalarının vuku bulunduğu çift tabakada bu yüklü iyonların birbirlerinin hızını yavaşlatmaya çalışacakları aşikârdır. Çift tabakadaki zıt yüklü iyonların bu davranışlarından doğan engelin aşılabilmesi için, dış bir kaynaktan tatbik edilen elektrik saha tarafından bir iş yapılması icap eder. Bu esnada yapılan iş de, enerji harcanması veya enerji kaybına yol açar. Bu engel, aktivasyon enerji engelinden farklıdır. Aynı münakaşalar, kayaç gözeneklerindeki dar geçitlerde çift tabakalı bir ortamdan bir diğer iyonun geçmesi hadisesinde de yapılabilir. Söz konusu viskoz tesirler ilâve bir reaktans rolünü oynarlar ve biz buna ara satıh polarlanması diyoruz.

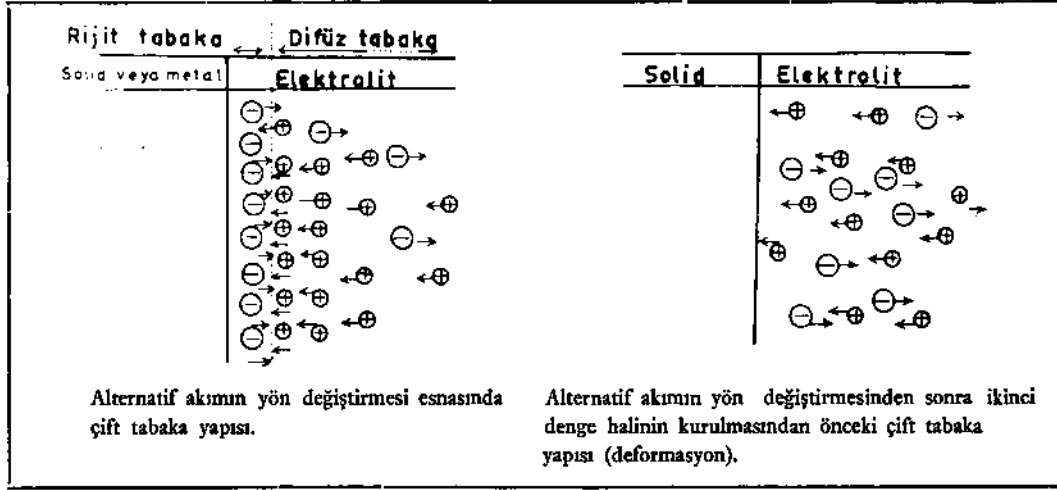
3. Ohmik polarizasyon

Şartları daha basite indirgeme ve teorik gelişmelerde kolaylık sağlamak maksadıyla, ohmik polarizasyonun bulunmadığı temiz ideal ara satıhları ele alalım.

Metal-elektrolit ara satıhlarındaki çift tabakaya bir iyon atmosferi gibi bakacak olunursa, iyon atmosferlerinin bozulup tekrar kurulması için lüzumlu olan rolaksasyon zamanı ortalama olarak 10^{-7} saniye mertebesindedir. Jeofizik prospeksiyonunda kullanılan periyotlar $T=10 \dots \dots \dots 0.1$ saniye mertebesinde olup, dakikalardan saatlara kadar da devam edebilir. Bu periyotlar iyon atmosferlerinin rolaksasyon zamanından çok büyüktür. Bu kadar büyük periyotlu alternatif saha içerisinde çift tabaka statik dengede kalmalıdır. Aynı durum çok yüksek frekanslarda da görülür. Bu sebepten rolaksasyon kuvvetinden dolayı, geciktirici tesirler ortadan kalktığı ve sadece elektroforetik tesirler kaldığı için, bu tip rolaksasyon zamanının bizim problemimizde rolü olamaz. Keza, Owen (1961) ve Falkenhagen'in (1934) Osager ifadesinde görüleceği gibi rolaksasyon ve elektroforetik tesirlerin çift tabakalı ara satıhtan akımın geçişinde meydana getirdikleri geciktirme tesirleri, jeofizik anlamdaki endüklenmiş polarizasyon hadisesindeki ilâve reaktans tesirleri gibi davrandıkları görülemez. Kısaca polarizasyon tesirleri görülemez. Çok yüksek frekanslarda, frekansla iletkenliğin artması elektroforetik tesirlere

bağlanır. Fakat Osager ifadesinde bu bağlılık da görülemez. Çünkü, elektroforetik hızın frekansın fonksiyonu olmaması bir ön şart olarak kabul edilir.

Metalik veya non-metalik-elektrolit gibi ara sathlardaki hadiselerde, iyonların birbirleri arasından geçişlerinde fiziki hadise bakımından bir fark yoktur ve hadise tektir. Elektroforetik tesir, bir nevi hidrodinamik gecikme gibi mütalaa edildiğinden viskoz tesirlerle birleştirilebilir. Bu sebepten her iki halde de elektroforetik tesir, çift tabakanın bulunmadığı haldekine nazaran ilâve bir viskozite tesir gösterir.



Şek .1

Ara sath enerji fonksiyonunun elde edilmesi:

Eğer bir tek ara sathta, elektrokimyevi tesirler nedeniyle, yapılan bir işe karşılık kaybolan enerji hesap edilebilirse, bütün ortamdaki n tane ara sath için toplam enerji kaybı da hesap edilebilir. Hadisenin çözümünü elde edebilmek için bazı basit kabullerle, bir ara sath çift tabaka sisteminin W enerjisinin, bu sistemin yerini tayin eden geometrik parametreler ve muhtelif iletken sistemlerin potansiyelleri cinsinden ifade edildiği farz edilsin. Bu halde, bir iyonu A noktasından ara sath sathı üzerine veya ara sath civarına getiren dx yer değiştirmesi esnasında sistemin her noktasının potansiyellerinin birbirleri ile münasebette bulduklarını kabul etmek lâzımdır. X kuvvet ise, bu durumda ara sath sistemi ile dış ortam arasındaki enerji alış verişi elektrik kuvvetlerin Xdx işinden ibaret kalmaz (Bruhat, 1939 ve Parts, 1952). E sabit potansiyelinde tutulan ara sath yüzeylerinden birinin şarjı dq kadar artmış ise, bu ara satha tekabül eden elektrik kaynağının dq şarjının sıfır potansiyelinden E potansiyeline geçmiş olması ve dolayısıyla Edq kadar bir enerji temin etmiş olması lazımdır. Sistem sahadan Edq enerjisini almış ve Xdx işini yapmıştır. Bir kondansatöre eşdeğerli çift tabaka enerji değişim ifadesi,

$$dW = Edq - Xdx \quad \dots \dots \dots (1)$$

dir. (1) ifadesi aynı zamanda enerji kayıp ifadesine de denktir. Burada Xdx bir iş ifadesidir ve sistemin toplam enerjisinden farklı ara sath veya basit bir kondansatör enerjisine eşittir. Böyle bir kondansatörün enerjisi γ ise, aşağıdaki iş ifadesi,

$$Xdx = -d\gamma$$

Bu, kondansatör gibi düşünülen çift tabaka üzerine x uzaklığında bir şarjın taşınması esnasında yapılan iştir. Buradaki X, söz konusu elektriki çift tabakanın iyonik atmosfer veya difüz tabaka kalınlığına tekabül eder ve çift tabaka kalınlığı gibi de kabul edilebilir, γ yı, çift tabaka civarında veya sabit tabaka üzerinde şarj yığılması ve iyonların adsorpsiyonu esnasında depolanmış veya kaybolmuş enerji

gibi kabul edebiliriz. Bu enerji değişimleri adsorpsiyondan dolayı bir sıtuh değişimi şeklinde meydana çıktığından, $d\delta = \delta ds$ şeklinde yazabiliriz. Böyle bir kondansatörün enerjisi şarj, potansiyel ve kapasitesi cinsinden,

$$a - \delta_a^* = \frac{1}{2} \frac{q^2}{C} \quad \text{ve} \quad b - \delta_e^* = \frac{1}{2} C E^2 \quad \dots\dots\dots (2a, b)$$

olarak yazılabilir. Enerjinin bu şekilde farklı yazılmasının sebebi ve önemi: 1. halde, sabit şarjlı bir kondansatörün armatürlerini birbirlerine yaklaştıracak olursak, potansiyeli ve dolayısıyla enerjiyi azaltmış oluruz. Bu durum aşağıdaki denklemde açıkça görülmektedir.

$$X = -\frac{\partial \delta_a^*}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{bu halde iş} \quad X dx = -d\delta_a^* = -\delta_a^* ds \quad \dots\dots\dots (3)$$

Aktivasyon polarizasyonda oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları olduğu halde, sabit akım şartları altında ortamda adsorbe olan şarj miktarı yine değişmez. Alternatif akımın yön değiştirmesine paralel olarak sadece sabit miktarda şarjların deplasmanı bahis konusudur. Sabit bir akım şiddetinin geçirilmesi esnasında belirli bir şarj miktarının rijid tabaka üzerinde bulunması icap eder. Bu sabit şarj miktarı, çift tabakanın deformasyonu esnasında satha en yakın noktalarda yine sabit kalır. Burada negatif işaret saha yönünde yapılan işin saha enerjisini azaltmaya, kapasiteyi artırmaya yönelmesindedir. Azalan saha enerjisi, bir reaksiyonun vuku bulması için adsorplanmış iyonların enerji seviyelerinin yükseltilmesine harcanır. 2. halde, eğer potansiyeli sabit tutarak bir kondansatörün armatürleri birbirine yaklaştıracak olunursa, aşağıdaki denklemde görüleceği gibi, şarj ve dolayısıyla enerji büyütülmüş olur. Zaten sabit potansiyel şartı ilk kabullerde bile lüzumludur.

$$X = \frac{\partial \delta_e^*}{\partial x} = \frac{1}{2} E^2 \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{bu halde yapılan iş} \quad X dx = d\delta_e^* = \delta_e^* ds \quad \dots\dots\dots (4)$$

Daha evvelce de izah edildiği gibi, ara sıtuh sıtuh üzerinden net bir akım geçebilmesi için lüzumlu şartlar, bir adsorpsiyon hadisesi olması ve bunun yanında iyonların aktiflenme enerjilerinin artması idi. Sıtuh üzerinde bir adsorpsiyon olması, şarj yoğunluğunun artması ve termik titreşimler, bu şarjların elektrik seviyelerinin yükselmesi demektir. Ara sıtuh bu duruma erişinceye kadar geçen müddet içinde elektrik sahanın tesiriyle taşınan zıt işaretli iyonlar rijid tabaka önünde yığılır, çift tabakanın şarjı ve enerjisi artar. Bu yığılma anında difüz tabaka içerisinde bir iyonun hareketi iyon sıkışıklığı sebebiyle sürtünmeli olur. İyonların bir miktar çözücüyü de birlikte taşıdıkları düşünülürse, hidrodinamik bir gecikme meydana gelir. Bu durum, anyonların katyonlardan daha büyük hacimli oldukları göz önüne alındığı zaman daha iyi anlaşılır. Bu da bir viskoz tesir yaratır. Viskoz tesir, zıt elektromotor kuvvet olarak adlandırılabilir. Difüz tabakada daha fazla iyon hareketlerini engellemeye çalışan viskoz tesir elektrik sahanın zıt istikametindedir ve iyon yığılmalarını artırır. Bu durum, elektrik sahanın yön değiştirmesiyle çift tabakanın deformasyonu ve tekrar kurulması halinde daha kuvvetli tesir olarak ortaya çıkar. Burada elektrik kuvvetler tarafından yapılan iş, kapasitenin, şarjın ve enerji seviyesinin artmasına sebep olur.

Yukarıda her iki hal için kuvvet formülü aynıdır. Çünkü, göz önüne alınan hallerde $\mathbf{q} = \mathbf{cE}$ dir. Fakat bu iki halde enerjinin işaretleri zıttır. Her iki halde de kuvvet, meydana getirdiği şarj yer değiştirmesinde kapasiteyi artıracak tarzda yön almaktadır. x değişkeninin y enerji fonksiyonu, her iki halde de zıt yönde değişir. Zıt yönü, cereyan akışına mâni olmaya çalışan zıt elektromotor kuvvet teşkil eder. Diğer bir iyonun yükünü elektrotta boşaltarak akımın geçmesini sağlamasında iyonun aktivasyon enerjisinin artırılmasına sarf edilir. Zaten aşırı gerilim «overvoltage» polarizasyonunda, birincisi aktivasyon polarizasyonu, ikincisi konsantrasyon polarizasyonu olarak tanımlanmaktadır.

Tekrar sistemin toplam enerji ifadesine dönelim. İşin enerji kayıp değeri

$$dW = Edq \quad \times dx = Edq + \gamma ds \quad \dots \dots \dots (5)$$

olarak elde edilir. dW bir tam diferansiyeldir, halledilirse son ifade

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_E = - \left(\frac{dq}{ds} \right)_S = -\epsilon_s = -cE \approx -P_{nT} \quad \dots \dots \dots (6)$$

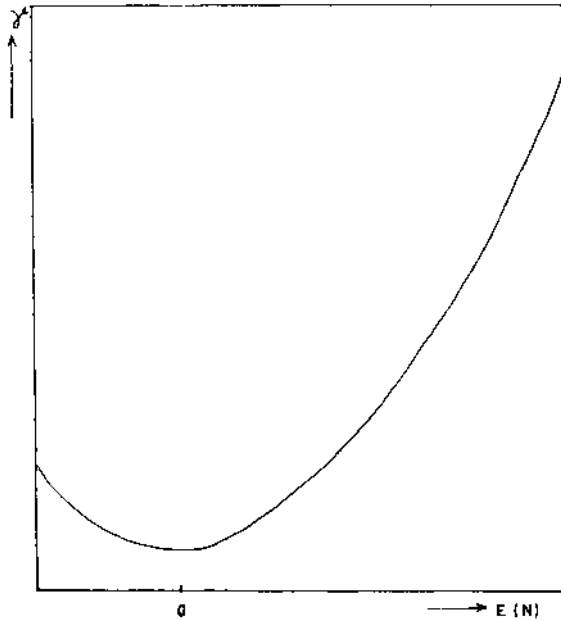
olur. ϵ_s , şarj yoğunluğu, c kapasite, P_{nT} toplam polarizasyon [γ_e ; elektroforetik, γ_a ; γ aktivasyon, γ_T ; γ toplam, P_n ; normal istikametteki polarizasyondur.] γ_e zıt yönlü olduğundan,

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = \frac{\partial \gamma_a}{\partial E} - \frac{\partial \gamma_e}{\partial E} = -P_{nT} = -P_{na} - P_{ne} \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$\frac{\partial \gamma_a}{\partial E} = -P_{na} \quad \text{ve} \quad \frac{\partial \gamma_e}{\partial E} = P_{ne} \quad \dots \dots \dots (8a,b)$$

elde edilir. ϵ_s , sırt şarj yoğunluğu $\gamma = f(E)$ nin bir sonucudur. (8b) denkleminin entegrasyonu ile

elde edilen $\gamma = \frac{1}{2} cE^2 + \gamma_0$ enerji fonksiyonu Şekil 2 deki gibi parabolik bir değişim arz eder.



Şek. 2 - $\gamma = f [E (N)]$ değişimi.

II. ENERJİ DEPOLANMASI KAVRAMINDAN HAREKETLE ALTERNATİF SAHALAR İÇİN ARA SATIŞ İLETKENLİK İFADESİNİN ELDE EDİLMESİ

1. Aktivasyon polarizasyonu ile iletkenlik değişimi

(8a) da, Hankel'in (1961) kabul ettiği gibi, $\gamma(i\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t}$, $E(i\omega) = E_0 e^{i\omega t}$, $P_n(i\omega) = P_{n0} e^{i\omega t}$

olarak kabul edilebilir. E nin diferansiyeli yerine konursa, ($\omega = 2\pi f$ açısal hızdır),

$$\frac{\partial \delta_a^*}{\partial t} = -i\omega P_{na} E \quad \dots \dots \dots (9)$$

iş ifadesi

$$X \frac{dx}{dt} = -\frac{d\delta_a^*}{dt} = i\omega P_{na} E \quad \dots \dots \dots (10)$$

elde edilir. Burada $\frac{dx}{dt} = U_a^{(11)}$ çift tabakanın rijid kısmında bir iyonun aktivasyon enerjisi kazanması esnasındaki relaksasyon hızıdır. U_a , bir hız gradyanı şeklindedir. Ancak bunu mutlak hız cinsinden ifade etmemiz gerekir. Bu bakımdan, $U_a = \frac{U_{0a}}{\delta}$ şeklinde alınmalıdır.(10) den X kuvvet ifadesi çekilirse

$$X = \frac{i\omega P_{na} E}{U_a} = \frac{i\omega \delta P_{na} E}{U_{0a}} \quad (\delta, \text{ çift tabaka kalınlığı}) \quad U_{0a}, \text{ iyonun mutlak hızı..} \quad (11)$$

elde edilir. Bu halde yapılan iş enerjinin azalmasına sebep olduğundan, ilk kabul edilen şartları tekrar ele alarak,

$$X = -\frac{\partial \delta_a^*}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{C} \frac{\partial C}{\partial x} = -2\pi \epsilon_s^2 = -2\pi P_{na}^2 \left[\begin{array}{l} C_K = \frac{S}{4\pi\chi} \\ \chi = \delta \end{array} \right] \dots \dots (12)$$

elde edilir. (11) (12) ifadelerinden,

$$P_{na} = -\frac{i\omega \delta E}{2\pi U_{0a}}$$

olur.

Her iki tarafın diferansiyeli alınarak, akım yoğunluğu J,

$$J = \frac{dP_{na}}{dt} = \frac{\omega^2 \delta E}{2\pi U_{0a}} \quad \dots \dots \dots (13)$$

elde edilir.

Buradan,

$$\hat{v}_e(i\omega) = \frac{J}{E(i\omega)} = \frac{\omega^2 \delta(N\omega)}{2\pi U_{0a}(N\omega)} \quad \dots \dots \dots (14)$$

aktivasyon polarizasyon tipinde polarizasyonun sebep olduğu iletkenlik değişim miktarı elde edilir. Burada N, çift tabaka normalitesidir.

2. Konsantrasyon veya elektroforetik polarizasyonu ile ara satıh iletkenlik değişimi

II. 1 deki şartlar aynen kabul edilerek iş ifadesi

$$X \frac{dx}{dt} = \frac{\partial \delta_e^*}{\partial t} = i\omega P_{ne} E \quad \dots \dots \dots (15a)$$

elde edilir. Burada U_{0e} , daha evvelce yaptığımız münakaşalara dayanarak elektroforetik hız gibi tarif edilebilir. Ve U_{0e} mutlak hız elektrokimyada şöyle verilir:

$$\frac{dx}{dt} = U_{0e} = \frac{zDE}{4\pi\eta_0} \quad \dots \dots \dots (15b)$$

Bu hız elektriki çift tabakanın difüz kısmında şarj ve deşarj esnasındaki iyon deplasmanlarındaki bir iyonun hızıdır. ξ ; difüz tabakadaki potansiyel farkı, E; kullanılan elektrik saha, D; dielektrik sabit; η_0 ; çözücünün viskozitesidir. (2b) ifadesi tekrar ele alınarak

$$X = \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{1}{2} E^2 \frac{\partial C}{\partial X} = - \frac{5E^2}{8\pi \cdot \delta^2} \quad \left[C = \frac{5}{4\pi \delta} \quad x = \delta \right] \quad (16)$$

elde edilir. Elde edilen iki kuvvet ifadesinin karşılaştırılmasından P_{ne} çekilirse,

$$P_{ne} = - \frac{U_{oe} E s}{i\omega 8\pi \delta^2} = - \frac{C_n U_{oe} E}{i\omega 2\delta} \dots \dots \dots (17)$$

elde edilir. Her iki tarafın diferansiyeli alınarak, akım yoğunluğu için

$$J = \frac{dP_{ne}}{dt} = - \frac{C_n(N,\omega) \cdot U_{oe}(N) \cdot E(i\omega)}{2\delta(N,\omega)}$$

elde edilir. Tekrar sadeleştirme yaparak iletkenlik için,

$$\sigma_e(i\omega) = \frac{J}{E(i\omega)} = - \frac{C_n(N,\omega) \cdot U_{oe}(N)}{2\delta(N,\omega)} \dots \dots \dots (18)$$

konsantrasyon veya elektroforetik polarizasyondaki iletkenlik değişme miktarı elde edilir.

3. Toplam iletkenlik ifadesi

σ_0 herhangi bir tesirin olmadığı haldeki iletkenlik ise, toplam iletkenlik, polarizasyon tiplerinin meydana getirdiği iletkenlik farklarının ilâvesiyle elde edilir.

$$\sigma_T(i\omega) = \sigma_0 + \sigma_e(i\omega) + \sigma_a(i\omega)$$

$$\sigma_T(i\omega) = \sigma_0 - \frac{C_n(N,\omega) \cdot U_{oe}(N)}{2\delta(N,\omega)} + \frac{\omega^2 \delta(N,\omega)}{4\pi U_{oa}(N,\omega)} \dots \dots \dots (19)$$

III. DOĞRU AKIM SAHALARI İÇİN ARA SATIŞ İLETKENLİK İFADESİNİN ELDE EDİLMESİ

1. Aktivasyon polarizasyonu hali için iletkenlik değişimi

(8 a) ifadesinden

$$x \frac{dx}{dt} dt = - \frac{d\xi}{dt} dt = C E dE$$

burada $dx/dt = U_a$, yine bir iyonun rijid tabakadaki hızıdır.

$$x dt = \frac{C E}{U_a} dE$$

entegre edilirse $X = \frac{C E^2}{2 U_a t}$

kuvvet ifadesi elde edilir, iki kuvvet ifadesinden,

$$P_{na} = - \frac{E}{4\pi U_a t} \text{ dir.}$$

$U_a = \frac{U_{oa}}{\delta}$ yerine konursa,

$$P_{nd} \approx P_{na} = - \frac{\delta E}{4\pi U_{oe}} \quad \text{ve} \quad \sigma_a(dc) \approx \frac{P_{na}}{E} = C \approx - \frac{\delta}{4\pi U_{oe}} \dots \dots \dots (20)$$

doğru akım sahasında aktivasyon polarizasyonunun sebep olduğu iletkenlik farkı elde edilir.

2. Konsantrasyon veya elektroforetik polarizasyonunda iletkenlik değişimi

III.1 gibi benzer şekilde

$$\chi \frac{dx}{dt} dt = CE dE$$

burada, $\frac{dx}{dt} = U_{oe} = \frac{\delta DE}{4\pi\eta_0}$ bir iyonun difüz tabakadaki elektroforetik hızı gibi kabul edilebilir.

$$\chi dt = \frac{CE dE}{U_{oe}}$$

ifadesini entegre etmekle kuvvet ifadesi

$$\chi = \frac{CE}{2U_{oe}t}$$

elde edilir. İki kuvvet ifadesinden polarizasyon

$$P_{ne} = - \frac{CU_{oe}E \cdot t}{\delta} \text{ dir.}$$

Akım şiddeti ise

$$J = \frac{P_{ne}}{t} = - \frac{C_k U_{oe} E}{\delta} \text{ olur.}$$

Buradan $\delta e(dc)$,

$$\sigma_e(dc) = - \frac{C_k U_{oe}}{\delta} = \frac{C_k(N) U_{oe}(N)}{\delta(N)} \dots \dots \dots (21)$$

konsantrasyon polarizasyonun C, U_{oe}, δ ya bağlı olarak iletkenlik değişme miktarı elde edilir.

3. Toplam iletkenlik ifadesi doğru akım sahaları için

$$\sigma_T(dc) = \sigma_0 - \frac{C_k(N) U_{oe}(N)}{\delta(N)} = \frac{\delta(N)}{4\pi U_{oe}(N)} \dots \dots \dots (22)$$

olur .

IV. GELİŞTİRİLEN ARA SATIŞ İLETKENLİKLERİ YARDIMIYLA MF ÜN İYONİK HIZ, FREKANS, ÇİFT TABAKA KALINLIĞI VE KAPASİTESİ CİNSİNDEN İFADE EDİLMESİ

Alternatif ve doğru akım iletkenlikleri farkları alınırsa

$$\sigma_T(i\omega) = \sigma_0 - \frac{C_k(N\omega) U_{oe}(N)}{2\delta(N\omega)} - \frac{\omega^2 \delta(N\omega)}{2\pi U_{oe}(N\omega)}$$

$$\sigma_T(dc) = \sigma_0 - \frac{C_k(N) U_{oe}(N)}{\delta(N)} - \frac{\delta(N)}{4\pi U_{oe}(N)}$$

$$\sigma_T(i\omega) - \sigma_T(dc) \approx \frac{2C_k(N) U_{oe}(N) - C_k(N\omega) U_{oe}(N)}{2\delta(N\omega)} + \frac{(2\omega^2 + 1)\delta(N\omega)}{4\pi U_{oe}(N\omega)}$$

$$= \frac{M.F.}{2\pi l o^5}$$

$$[2\delta(N\omega) \approx \delta(N)] \dots \dots \dots (23)$$

Alçak frekanslar için elde edilen bu MF ifadesinde birinci terim konsantrasyon polarizasyonu, ikinci terim aktivasyon polarizasyonu terimleridir.

1. MF ün türevinin teorik incelenmesi

Elde edilen (23) ifadesine göre MF ün fonksiyonları

$$M.F = f(C_x(N), C_x(N,\omega), U_{oe}(N), U_{oa}(N), U_{oa}(N,\omega), d(N), d(N,\omega), N, \omega)$$

dir. Her bir fonksiyon fonksiyonu halinde olan terimlerin MF ün değişimine sebep olduğu göz önüne alınarak her bir terime göre MF ün değişimi incelenebilir.

$$d(MF) = df = \frac{\partial f}{\partial C_x(N)} dC_x(N) + \frac{\partial f}{\partial C_x(N,\omega)} dC_x(N,\omega) + \frac{\partial f}{\partial U_{oe}(N)} dU_{oe}(N) + \frac{\partial f}{\partial U_{oa}(N)} dU_{oa}(N) + \frac{\partial f}{\partial U_{oa}(N,\omega)} dU_{oa}(N,\omega) + \frac{\partial f}{\partial d(N)} dd(N) + \frac{\partial f}{\partial d(N,\omega)} dd(N,\omega) + \frac{\partial f}{\partial N} dN + \frac{\partial f}{\partial \omega} d\omega \dots 24$$

MF ün fonksiyonlarına göre alınan diferansiyelinin açılımlarından en büyük katsayı konsantrasyona göre türevinin, ikinci olarak da frekansa göre türevinin katsayısı büyük olduğu görülmüştür. Buna göre MF ün değişimine tesir eden en müessir fonksiyon konsantrasyon, ikinci olarak da frekanstır. Bu oran 1/5 mertebesindedir. Daha sonraki müessir fonksiyonlar sırasıyle Ue, Ua, d, Ck dırlar.

2. MF ün konsantrasyonla teorik incelenmesi

Çift tabaka kalınlığı $\delta = \frac{4,3 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{N}} C_{v1}$ değeri MF ifadesinde yerine konursa,

$$M.F. \cong \left[\frac{[2C_x(N) - C_{v1}]}{4,3 \cdot 10^{-8}} U_{oe}(N) \sqrt{N} + \frac{(2\omega^2 - 1) \cdot 4,3 \cdot 10^{-8}}{4\pi U_{oa}(N) \sqrt{N}} \right] 2\pi 10^5 \dots \dots \dots 25$$

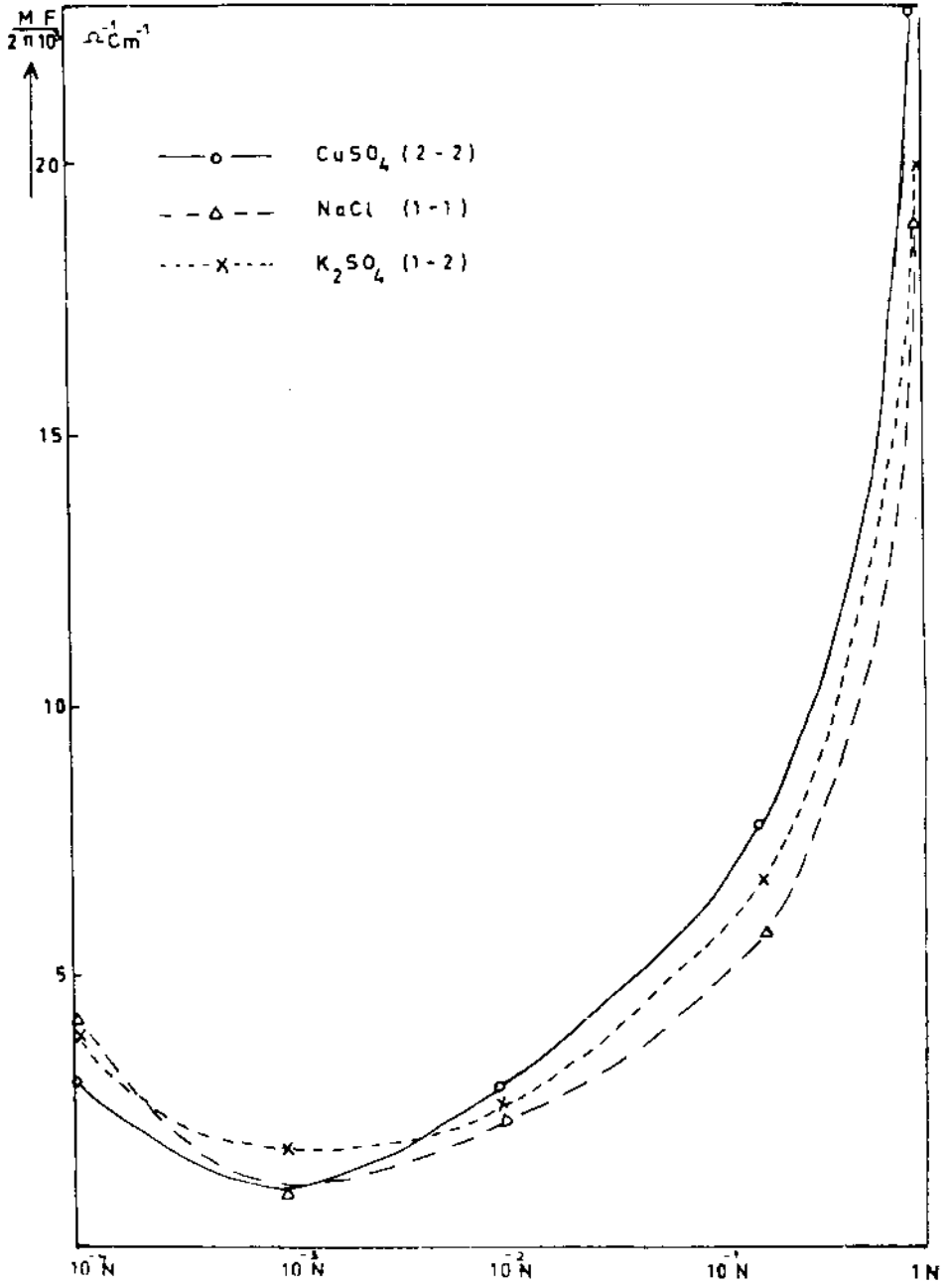
elde edilir. Burada, $\omega^2 \cong 4 \cdot 10^8$ cm/sn, $U_{oe} \cong 4 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$ cm/sn, $U_{oa} \cong 4 \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$ cm/sn, $C_{v1} \cong 50 \cdot 10^{-6}$ mmf/cm², $C_{v2} \cong 45 \cdot 10^{-6}$ mmf/cm² yaklaşık değerleri yerine konursa

$$M.F. \cong 10^2 \sqrt{N} + \frac{10^2}{\sqrt{N}} \dots \dots \dots 26$$

elde edilir. Burada (N), elektrolitin konsantrasyonundan farklı çift tabaka konsantrasyonudur. Çift tabaka teşekkülünde, elektrolitte bir konsantrasyon azalması, çift tabakada konsantrasyon artması olduğundan, meydana gelen konsantrasyon farkı yaklaşık olarak 10 misli alınabilir, belki de daha fazla olabilir. Yani elektrolitin 10⁻⁴N, 10⁻³N.. 1N konsantrasyonları, sırasıyle çift tabakanın 10⁻³N...: 2Nlik konsantrasyonlarına tekabül eder. Buna göre çizilen MF=f (N) teorik grafikleri Şekil 3 teki gibidir. Şekil 3 te MF, elektrolitik konsantrasyona göre, diğer terimlerin sabit kaldığı kabul edilerek incelenebilir. Ancak bu değişim (26) ifadesinde I. terimin konsantrasyon polarizasyonunun daha önemli tesiri olduğu (N) nin artan değerleri ile hemen görülmektedir.

3. MF ün elektrolitik viskozite ile teorik incelenmesi

MF ün değeri, polarizasyon tesirinin bir ölçüsüdür. Polarizasyon tesirleri de daha evvelce yapılan münakaşalara göre, bir viskoz tesir neticesiydi. O halde, MF ile elektrolitik viskozite arasındaki bağıntı aranabilir. Falkenhagen'in (1934) viskozite üzerine çalışmaları bu görüşe yardım eder. Kuvvetli elektrolitlerin viskozitesinde mütalaa edilen irreversibl metotlar iyonik atmosfer görüş

Şek. 3 - $MF = f(N)$ teorik değişimleri.

noktasından muamele edilebilir. Böylece, elektrolit içinde hızın lineer bir küçülmesi olduğunu kabul edersek Şöyleki, farklı tabakalardaki iyonlar farklı hızlarla hareket etmektedirler. Aşıkârdır ki, iyonik atmosferdeki orijinal simetrik şarj dağılımı deforme olacaktır. Sıvı içindeki ve çift tabakadaki deformasyona ve izafi harekete karşı koyucu bir sıvı özelliği olan viskozite ile, iyonik atmosferin farklı ara satırlarda farklı şarj yoğunluklarından dolayı meydana gelen konsantrasyon gradyanlarına paralel olarak hız gradyanları veya iyonik iletkenlik farklılıkları hâsıl olur. Partiküllerin hareketlerine karşı hâsıl olan zıt elektromotor kuvvet bu hız gradyanı ile orantılıdır ve orantı faktörü iyonlar arası kuvvetlerin hesabında viskozitenin katsayısına ilâve edilen miktardır. $\tau_{N,N}$ konsantrasyonlu bir elektrolitin viskozitesi; do, bir sabit ve no çözücünün yani suyun viskozitesi ise (Falkenhagen, 1934),

$$\sqrt{N} = \frac{1}{d_0} \left(\frac{\eta_N}{\eta_0} - 1 \right) \dots\dots\dots 27$$

dir. (25) ifadesinin müessir teriminde (27) ifadesi kullanılırsa

$$M.F. = \frac{[2C_k(N) - C_k(N_0)] (U_{cat}(N))}{2S(N)} \frac{1}{d_0} \left[\frac{\eta_N}{\eta_0} - 1 \right] 2\pi 10^5 \dots\dots\dots 28$$

elde edilen MF ün bu ifadesinde Y] N dışındaki terimleri sabit kabul edip $MF=f(\tau_N)$ değişimini inceleyecek olursak görürüz ki, konsantrasyonla artan viskozite değerlerine karşılık MF de lineer olarak artar(Şekil 8,9).

4. MF ün iyonik iletkenliklerle değişiminin teorik incelenmesi

MF ifadelerinde hız gradyanları yerine mutlak hızlar kullanıldığı zaman küçük sayıları bertaraf etmek için anyon ve katyonların mutlak hızları yerine U_{an} . $F=\varphi_{an}$ ve U_{kat} . $F=\varphi_{kat}$. miktarları kullanılmaktadır, φ_{an} . ve φ_{kat} . iyon mobiliteleri veya iyon iletkenlikleri adı verilen bu miktarlar iyonların mutlak hızlarından $F=96500$ (Faraday sabiti) kadar daha büyüktür. İletkenlik farkı ifadesini iyon iletkenlikleri cinsinden yazıp MF formülünde yerine koyarak, MF ün iyonik iletkenliğe göre değişimi teorik olarak incelenebilir. $\sqrt{N} \approx 1$ olarak alınıp diğer terimlerin yaklaşık değerleri yerine konursa, bazı sadeleştirmelerden sonra MF

$$M.F. = 10^2 l + \frac{10^2}{l}$$

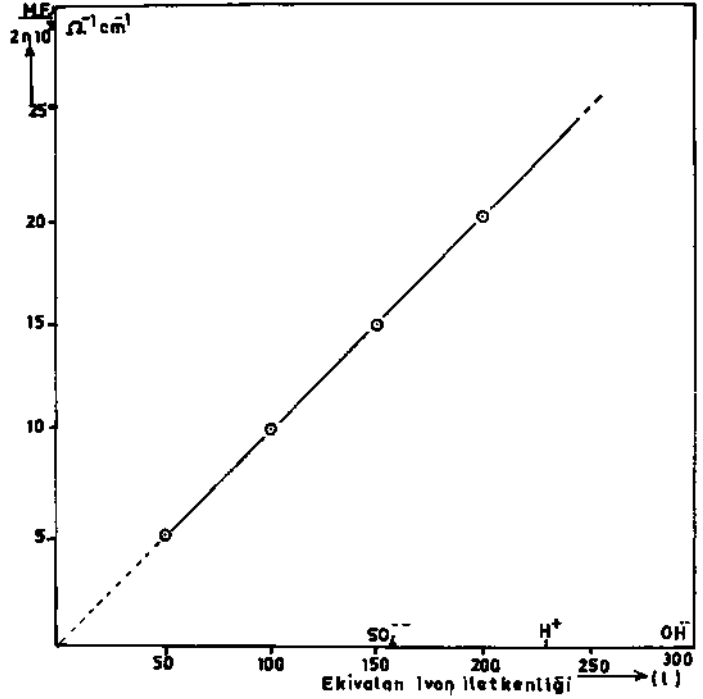
elde edilir. Ön şart olarak MacDonald'ın (1953) kabul etmiş olduğu gibi, anyon ve katyonların eşit mobilitelere sahip olduğu kabul edilirse $MF=f(\varphi)$ her cins elektrolit için incelenebilir. İyonik iletkenlik değişimi entervalinin geniş olmaması sebebiyle $MF=f(\varphi)$ değişimi en iyi H ve OH için örneğin, KOH ve HCl için incelenebilir. H ve OH ise, elektrokimyada en çok aşırı gerilim yaratan iyon cinsi olarak bilinir. Şekil 4 te iyon cinslerinin iletkenlikleri arttıkça MF ün lineer arttığı görülmektedir.

V. LABORATUVAR TECRÜBELERİ

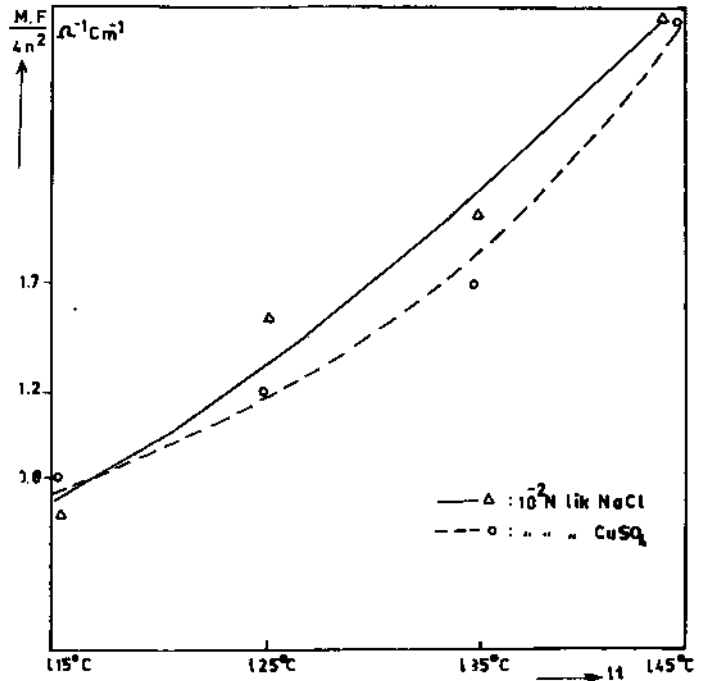
1. Prototip tecrübelerin hazırlanması

Şekil 5 te görüldüğü gibi laboratuvar tecrübelerinde kullanılan sistemdeki model tank, 40 cm boyunda, 8 cm çapında silindirik şekilde plastik bir maddeden yapılmıştır. Akım elektrotları tankın her iki ucuna aynı çapta dairesel metal levhalardan plakalar halinde yerleştirilmiş ve böylece akımın akışı bir boyutlu olarak temin edilmiştir. Tecrübelerde, $CuSO_4$ (2-2), $NaCl$ (1-1), K_2SO_4 (1-1),

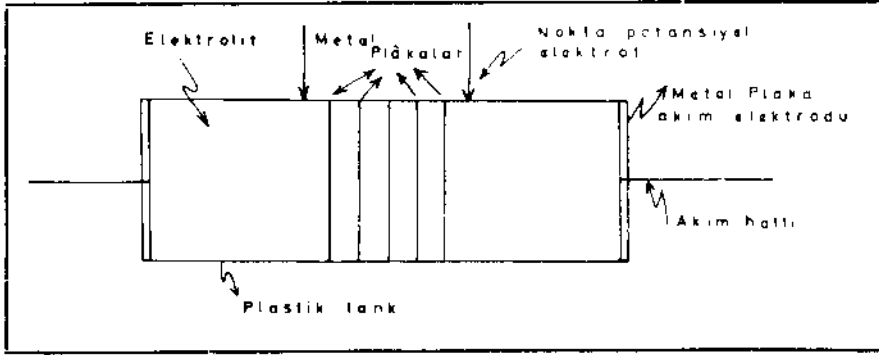
FeCl_3 (3-1) lik tiplerinden çeşitli konsantrasyonlarında elektrolitler kullanılmıştır. Test numuneleri aynı kalınlıkta metal levhalardan seçilmiş ve model tankın aynı kesitinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Şöyleki, ölçü anında kullanılmakta olan elektrolit CuSO_4 ise, akım ve potansiyel elektrotları ve test numunesi olarak kullanılan metal levhalar da, bakır levha olarak seçilmiştir. Test numuneleri, tankın tam ortasına ve belirli bir aralıklarla yerleştirilmiştir. Ayrıca test numunesi olarak, muhtelif gözenekli plastik sünger ve muhtelif boyutlarda kum taneleri kullanılmıştır. Bu test numunelerinin de şekilleri model tankın kesit yüzeyine tamamen intibak ettirilmiş ve numuneler tamamen ıslandıktan sonra ölçüleri alınmıştır. Bütün tecrübeler esnasında potansiyel farklarının ölçülmesi için nokta potansiyel elektrotları kullanılmıştır. Nokta elektrotlar çok küçük alınıp, akımın lineer akışının bozulmamasına dikkat edilmiştir. Elektrotlar ve test numuneleri, tecrübeye başlamadan önce HCl ve HNO_3 ile temizlenmiş, elektrotlar arasındaki potansiyel farkı minimuma indirgenmiştir. Test numunelerini metal levha, plastik sünger, kum taneleri seçmekte ve temizlemekteki gaye, kayaç numunelerinin gözenek satırlarındaki kirlilikten dolayı meydana gelen ohmik polarizasyonu ortadan kaldırmak ve yanlış neticelere götürmesini önlemektir. Polarizasyon tiplerinin incelenmesinde, ohmik polarizasyon tesirinin ortadan kaldırılmasıyla problemin çözümünde daha çok kolaylık sağlanmıştır. Polarizasyonun akım şiddetiyle değişme-



Şek. 4 a - $\text{MF} = f(l)$ teorik değişimi.



Şek. 4 b - $\text{MF} = f(lt)$ tecrübi değişimleri.



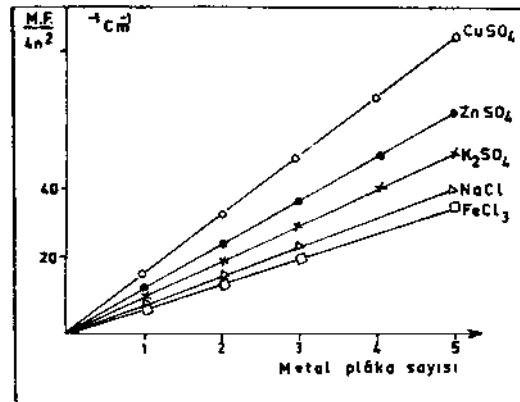
Şek. 5 - Model tank.

sinden, tecrübelerde sabit akım şartlarında çalışılmıştır. Scott (1968), tecrübelerine dayanılarak kullanılan akım şiddeti $1 \cdot 10^{-4}$ amp/cm² mertebesinde seçilmiştir. Bütün polarizasyon ölçüleri 0.3-2.5 cps. frekansları kullanılarak yapılmıştır. Bütün polarizasyon ölçüleri boyunca, model tank çalışmalarında sabit elektrot aralıklarıyla Wenner usulü, sabit akım şiddeti, sabit frekans aralığı kullanılmış olduğundan model tankın yan tesirleri sabit kılınmıştır. Bu ayarlama ile model tankın yan tesirlerinin, polarizasyon ölçülerinin değişimlerine farklı etkileri önlenmiştir.

2. Yapılan tecrübeler ve neticeleri

Önce model tank çeşitli elektrolit tipleriyle doldurularak ayrı ayrı elektrolitik polarizasyon tesirlerinin konsantrasyonla ve teorik viskozite değerleriyle değişimleri tetkik edilmiştir. Çok alçak frekanslarda elde edilen bu polarizasyon değerleri, elektrokimyacıların, 20 cps ten yukarı frekanslarda elde etmiş oldukları değerlerden hayli farklı ve büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu polarizasyon değişimleri konsantrasyonla viskozite değişimlerine tamamen benzemekte ve elektrolitik viskozite arttıkça polarizasyon tesiri de lineer artmaktadır. Polarizasyon tesirindeki artış miktarının konsantrasyonla viskozite artış miktarıyla orantılı olduğu ölçülmüştür. Sunî olarak metal-elektrolit ara satıh meydana getirmek gayesiyle metal plaka sayısı artırıldıkça, ara satıh adedi artırılmış olduğundan polarizasyon tesiri hepsinde de lineer bir artış göstermiştir (Şek. 6). Elektrolitlerin polarizasyon değerlerinden, içlerine test numuneleri ithal edildiği zamanki polarizasyon değerleri daha büyük elde edilmiştir. Böylece elektrolitlerin iyonik atmosferlerini polarizasyon tesirinden, metal-elektrolit ara satıhındaki çift tabakaların polarizasyon tesirlerinin daha büyük olduğu görülmüştür. Çift tabakaların difüz tesirinden dolayı, elektrot polarizasyonundaki aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyon tipini ayrı ayrı olarak görmek mümkün değildir. Yalnız konsantrasyon polarizasyon tesiri, aktivasyon polarizasyon tesiri hesaba sokulmadan ölçülebilir.

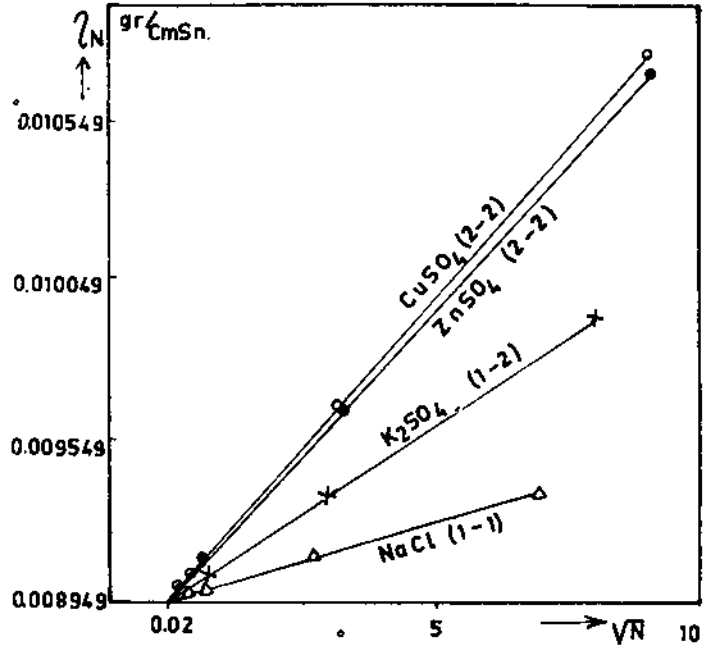
Bu maksatla test numuneleri olarak plastik sünger seçilmiştir. Aslında sünger-elektrolit ara satıhında polarizasyon hadisesi, temiz kum satıhlarındaki polarizasyon hadisesinden farksızdır. Yalnız burada elde edilen polarizasyon tesiri, süngerin farklı hacimlerdeki porozite içlerinde ve geçitlerindeki viskoz tesirlerin hız gradyanlarına sebep olmasının sonucudur. Yine bu modelde de konsantrasyonla polarizasyon tesirinin arttığı görülmüştür. Ancak bu mambrane (gözenekli zar) polarizasyon değeri, metalik plakaların vermiş olduğu elektrot polarizasyon değerinden küçüktür. Bu netice, süngerin direncinin çok yüksek



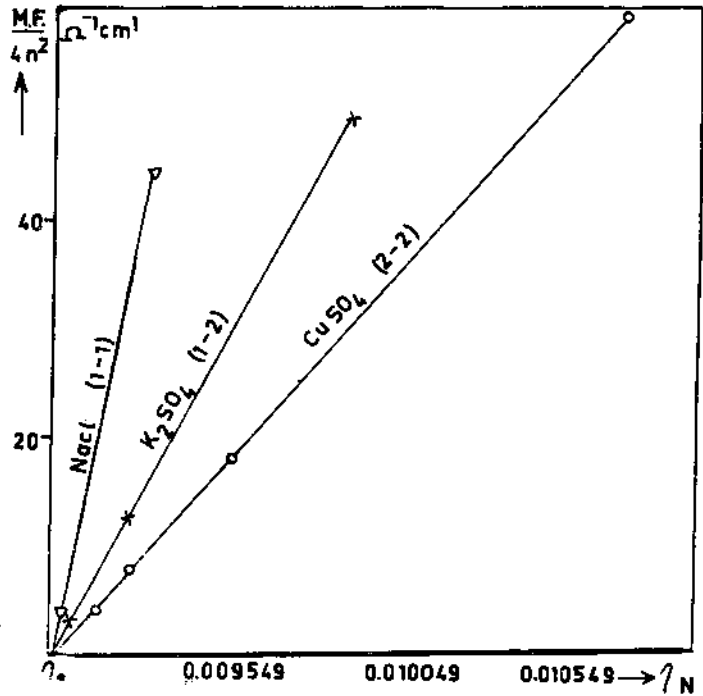
Şek. 6 - Metal plaka sayısı.

olmasındandır. Çünkü, büyük dirençli ortamlar polarizasyonu maskeler. Yine konsantrasyon polarizasyonunun tesirini ve önemini daha iyi görebilmek için test numunesi olarak kum tanelerinin satırları, bir nevi kil olan Cu (OH)₂ ve Al (OH)₃ koloidi ile kaplanıp kurutulmuştur. Bilâhara model tanka yerleştirilerek polarizasyon tesirleri ölçülmüştür. Ölçülen değerler, temiz kum tanelerinin verdiği polarizasyon değerinden büyük elde edilmiştir. Cu (OH)₂ ve Al (OH)₃ killerinin toprak minerallerinden olan montmorillonit, kaolin gibi iyon mübadele kapasitans tesirleri yoktur. Ancak modellerdeki polarizasyon tesiri, kum tanelerinin yanında bulunan metal hidroksit koloitlerinin etrafında teşekkül eden elektriki çift tabakanın sebep olduğu gözenek geçitlerindeki viskoz tesirlerdir.

Teorik $MF=f(N)$ eğrisi ile tecrübi $MF=f(N)$ eğrileri $10^{-3} N$ konsantrasyonundan sonraki değişimlerinde birbirlerine benzemektedirler. $10^{-4} N$ de tecrübi değerler, ortamın direncinin çok yüksek olması nedeniyle elde edilememiştir. Fakat, çift tabaka konsantrasyonu elektrolitinkinden 10 veya 100 misli daha fazla olduğundan çift tabaka ve ortam arasında da 10 veya 100 misli iletkenlik farkı meydana gelir. Kullanılan elektrolit normalitelerinin 10 veya 100 misli büyük normaliteleri için çizilecek teorik $MF=f(N)$ değişimlerinin tecrübi değişimlere tamamen intibak edeceği $MF=f(\eta_N)$ nin de teorik ve tecrübi eğrileri birbirlerine tamamen benzemektedirler. Bu benzerliklerden hareketle ve teorik neticelere de da-



Şek. 7 - $\eta_N = f(\sqrt{N})$ teorik değişimi.

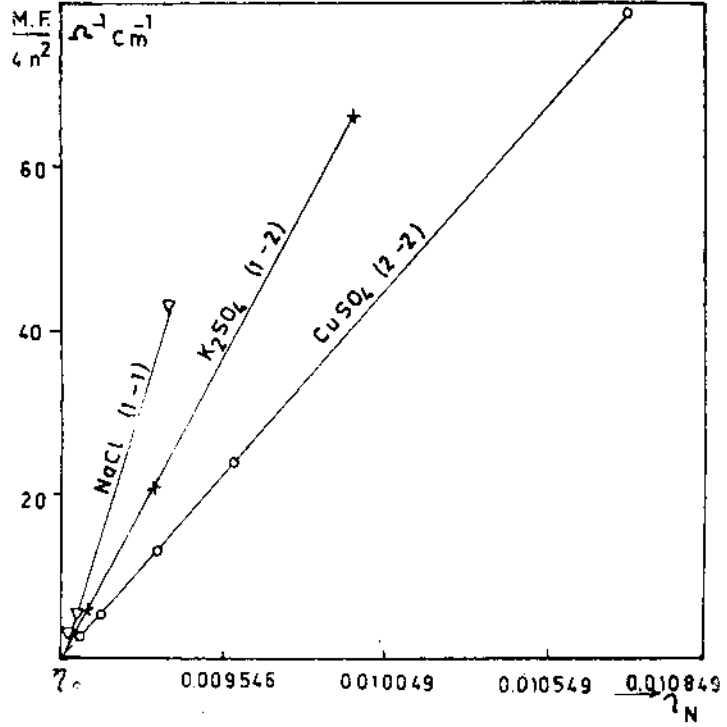


Şek. 8 - Non-metal-elektrolit ara satırlarında tecrübi $MF=f(\eta_N)$ değişimleri.

yanarak, aktivasyon polarizasyon tesirini ihmal ederek IP hadisesinin sebebinin sadece konsantrasyon polarizasyonu olduğu neticesine varılabilir. Elde edilmiş olan teorik ve tecrübi veriler, elektrolitik viskozite ve MF arasında bir lineer bağıntının olduğunu göstermektedir. Böylece elektroforetik hareketlerin, sürünme tesirleri neticesinde meydana gelen viskoz tesirlerin MF değişimlerinde, en önemli rolü oynadığı sonucuna varılabilmektedir.

İyonik iletkenliklerin sıcaklıkla arttığı bilinmektedir. Bu cümleden olarak MF ün sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve artan I_t değişimleriyle MF yaklaşık olarak lineer bir artış göstermiştir. Böylece $MF=f(I_t)$ değişimleri, teorik $MF=f(I)$

değişimlerini tahkik etmiştir. Ancak bu durumda da, teorik ve tecrübi değerlerin farklılıklarının sebebi yukarıdaki gibi izah edilebilir.



Şek. 9 - Metal-elektrolit ara satırlarında $MF = f(I_N)$ değişimleri.

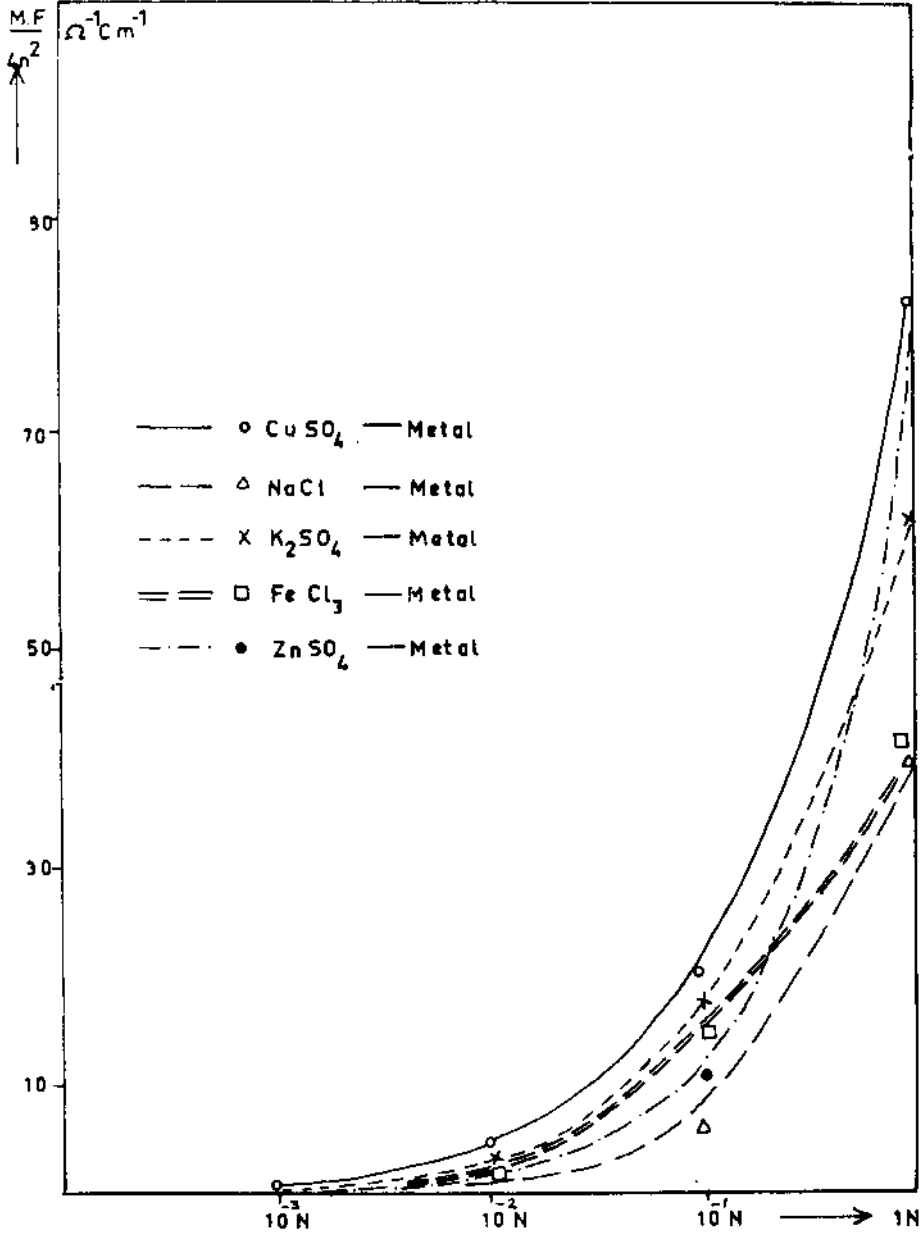
VI. NETİCELERİN ARAZİ TESTLERİ

Teorik gelişmelerin ve laboratuvar tecrübelerinin verdiği sonuçlara göre, metal-elektrolit ara satırları, IP hadisesi için önemli bir faktör olmamaktadır. Çünkü, elektriki çift tabakanın teşekkül etmiş olduğu her tip ara satıhta, elektrolitik konsantrasyonun, ara satıh miktarının ve iyon iletkenliklerinin en önemli faktör olduklarını görmüş bulunmaktayız. Bu cümleden olarak, teorik ve tecrübi sonuçların çeşitli özelliğe sahip arazi şartlarında testleri yapılabilir.

1. Metal-elektrolit ara satırlı ortamlarda arazi testleri

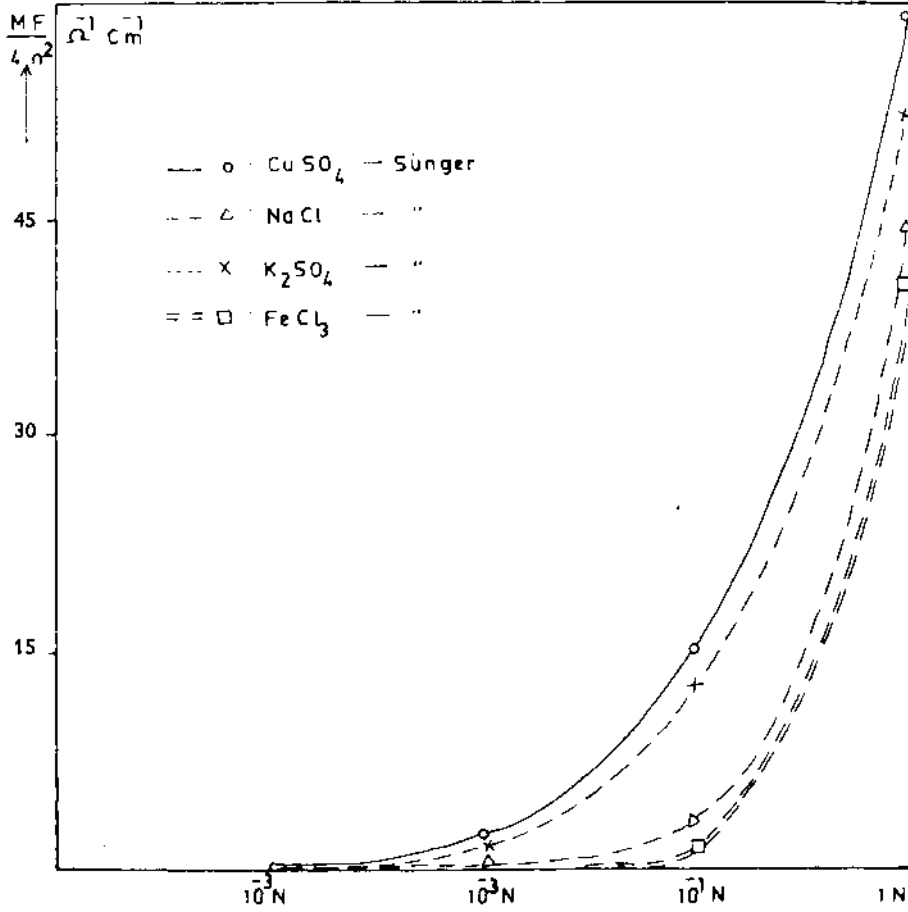
İki ayrı jeolojik yapı içerisinde farklı tenörlü iki mineralizasyonun aynı IP büyüklüğünü verebileceği, bu konu ile ilgili jeofizikçiler için bilinen bir gerçektir. Bunun gibi güçlükler nedeniyle MF ün arazi testlerinin, bir kıstas olarak maden yataklarının dış şekillerine göre yapılmasıyla neticeye daha kolay varılacağı kanaatindeyim. Bu arazi testleri için karakteristik tipe sahip maden yatakları seçilmiş, jeolojik bünyeleri galerilerle, sondajlarla ve analizlerle tespit edilmiş profiller etüt edilmiştir.

a. Stokvork tip Murgul maden yatağı. — Jeolojisi: Cevher, Üst Kretaseye ait dasit içinde bulunmaktadır. Daha genç kırmızımsı dasitler, dasit cevherini keserek yatağın bir kısmını örter. Dasit cevheri kuvvetli bir şekilde breşleşip silisleşmiştir. Cevherleşme, bu kuvarsitli breş içinde meydana gelmiştir. Dasit cevherinin tabanında yaygın halde tüfit vardır. Cevher getiren başlıca mineraller pirit ve kalkopirit olup, gang minerali kuvarstır.



Şek. 10 a - Metal-elektrolit ara sathları için tecrübi olarak elde edilen $MF = f(N)$ değışimleri.

IP ölçü neticeleri: Şekillerde MF ün anî azalan ve çoğalan değerleri hemen görülür. Bu durum, yatağın ağsal bir yapıya sahip olmasının bir ifadesidir. Yanlarda ve derinlerde bakır konsantrasyonu azaldığı halde, MF ün değerleri artmaktadır. Artan değerler, jeolojik kesitte de görüldüğü gibi alterasyon zonundan ileri gelmektedir. Alterasyon zonları elektrolitik konsantrasyonca daha zengindir. MF değerleri cevher zonunu kabaca işaret etmekte, fakat sınırlayamamaktadır. Rezistivite değerleri de aynı durumdadır. Netice olarak denilebilir ki, Netvörk sınıfı örneğinde çatlaklardaki mineralizasyon IP değerleri takip etmekle beraber MF, yüksek cevher konsantrasyonuna bağlı olarak elektrolitik konsantrasyonun fazla olduğu ortamlara bağlıdır. Buradan konsantrasyon polarizasyonunun daha büyük faktör olduğu anlaşılmaktadır.



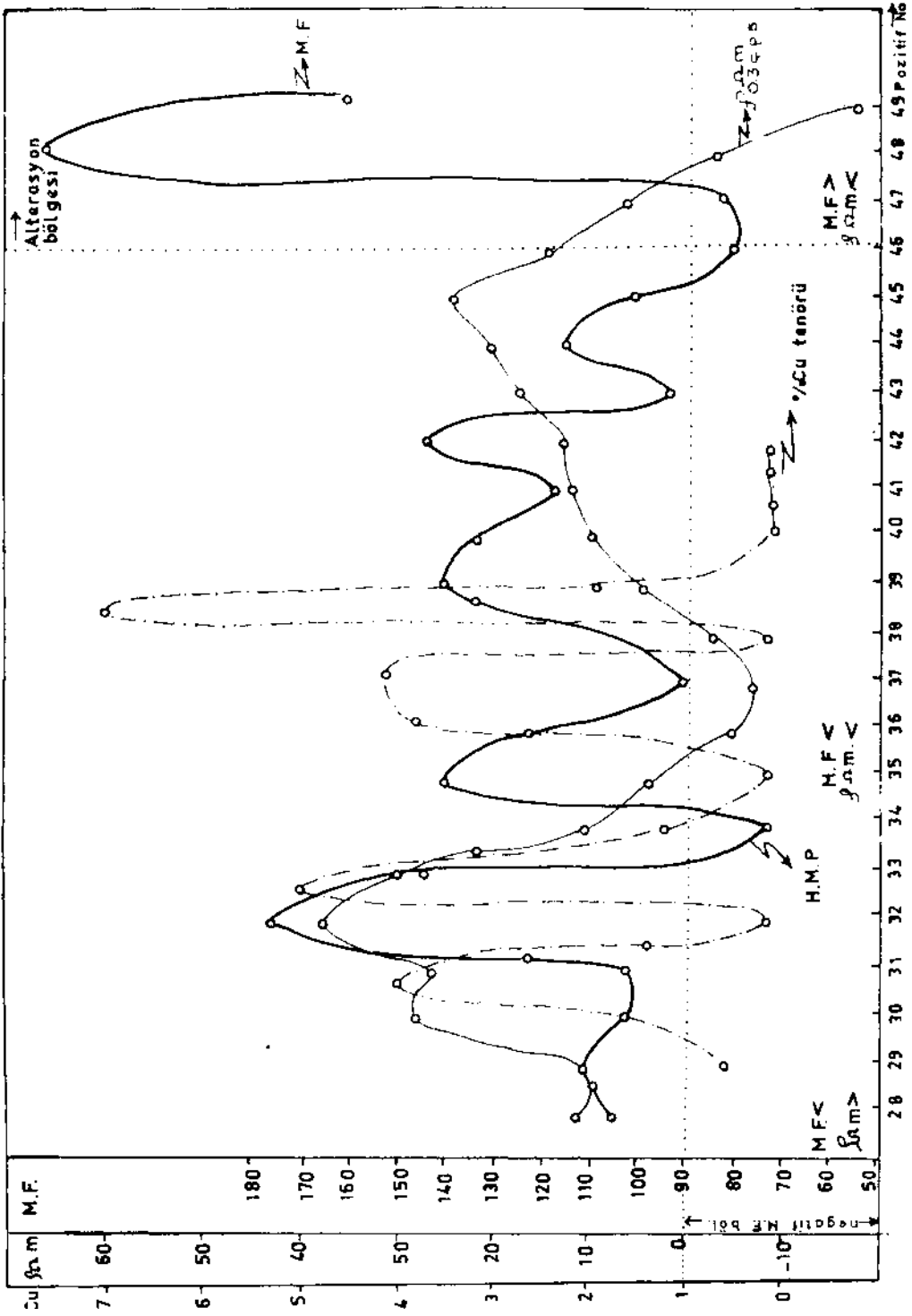
Şek. 10 b - Non-metal-elektrolit ara satırları için tecrübi olarak elde edilen $MF = f(N)$ değişimleri.

b. *Mercek tipi Küre maden yatağı jeolojisi.* — Yan kayaç olarak bulunan diyabazların Juraya ait fliš sedimentlerinin içinde İntruzif olarak bulunmaktadır. Aynı yerde cevher olarak, kalkopirit birlikte pirit ve piritle örtülmüş diyabaz vardır. Burada bakır bakımından zengin kısımlar mümkün olduğu kadar piritten ayrılmıştır. Demir şapka içinde limonitleşme görülmektedir.

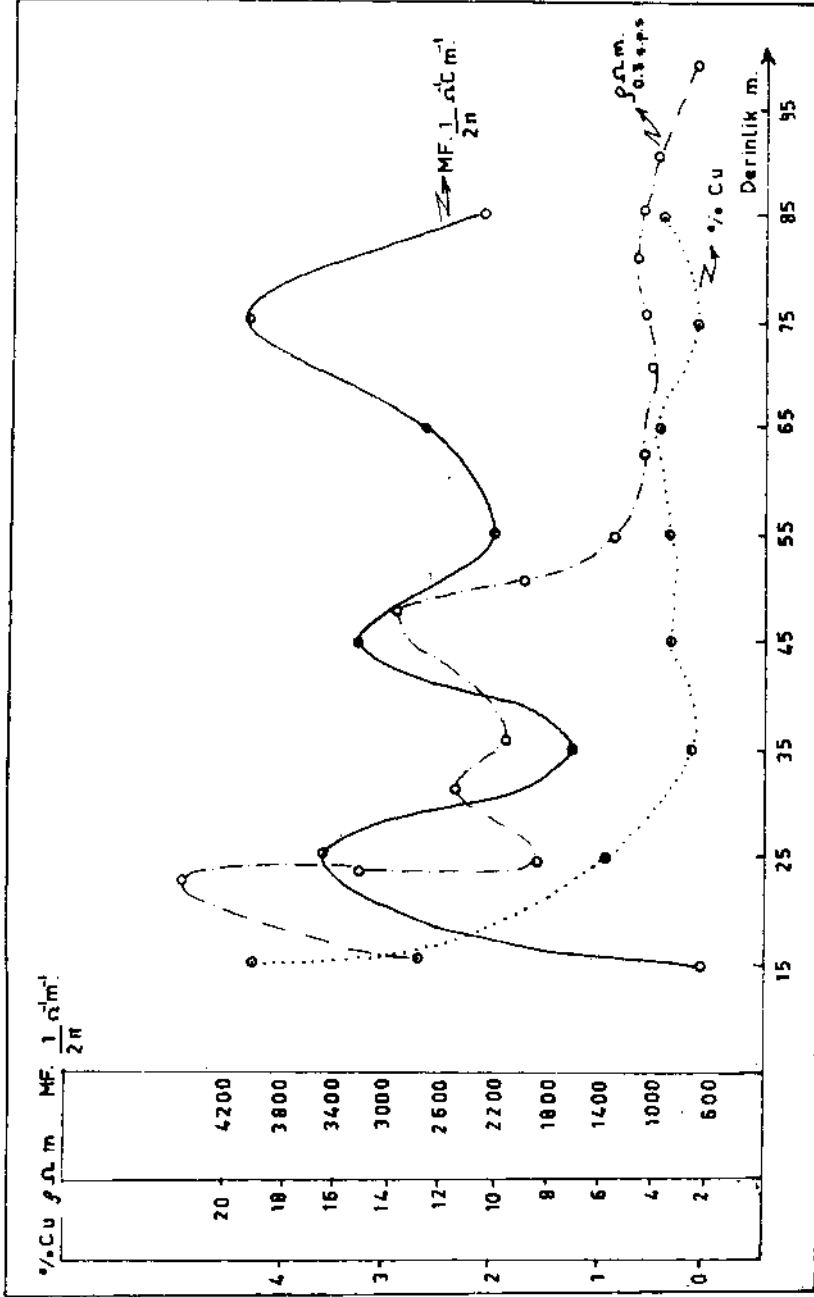
IP ölçü neticeleri: MF değerleri, bilhassa masif kalkopirit üzerinde alçak değerlere sahiptir. Piritli zonlarda daha büyük değerler görülmektedir. Sülfürlerin daha çok çözünürlüğe sahip olması dolayısıyla, yüksek iyon iletkenliğine sahip OH ve H ce konsantre ortamlar meydana getirmelerinin sonucu olarak konsantrasyon polarizasyonunun rolü görülmektedir.

c. *Tabaka tipi Espiye maden yatağı.* — Jeolojisi; Üst Kretase dasit cevheri iki teşekkülde bulunur. Esas cevher teşekkülü, dasitin tavanında bulunup tüfitlerle örtülmüştür. Daha aşağıdaki teşekkül ise altındadır. Bunlar hemen hemen yataya yakın durumdadırlar. Aşağıdaki teşekkül çok düzensiz bir durumdadır. Dasit cevheri, silisleşip kaolinleşerek ve piritleşerek kuvvetli bir şekilde alterasyona uğramıştır. Derinlere inildikçe cevherleşme tedricen kaybolur. Bakır, çinko cevherleşmesi hem masif, hem de dissemine haldeki cevherde mevcuttur.

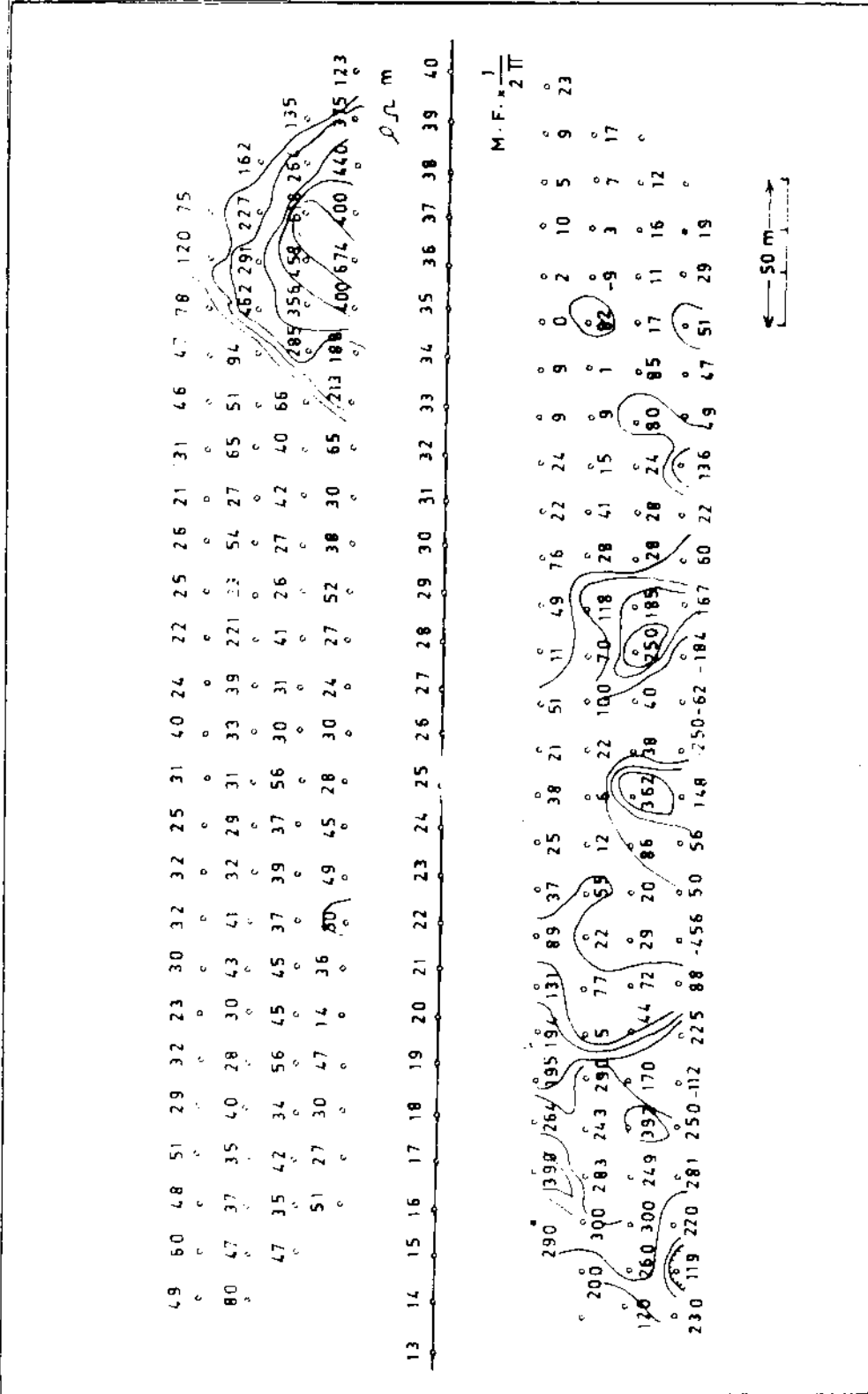
IP ölçü neticeleri: MF değerleri bu tabaka tipini tebarüz ettirecek nitelikte görülmemektedir. Fakat genel olarak cevherde, masif durum arttıkça MF değerleri artmaktadır. Bununla beraber cevherin bulunmadığı yerlerde dahi MF ün büyük değerlerde olması, kayaç gözeneklerini dolduran OH⁻ ve H⁺ ile metal hidroksitlerince konsantre elektrolitler sebebiyledir.



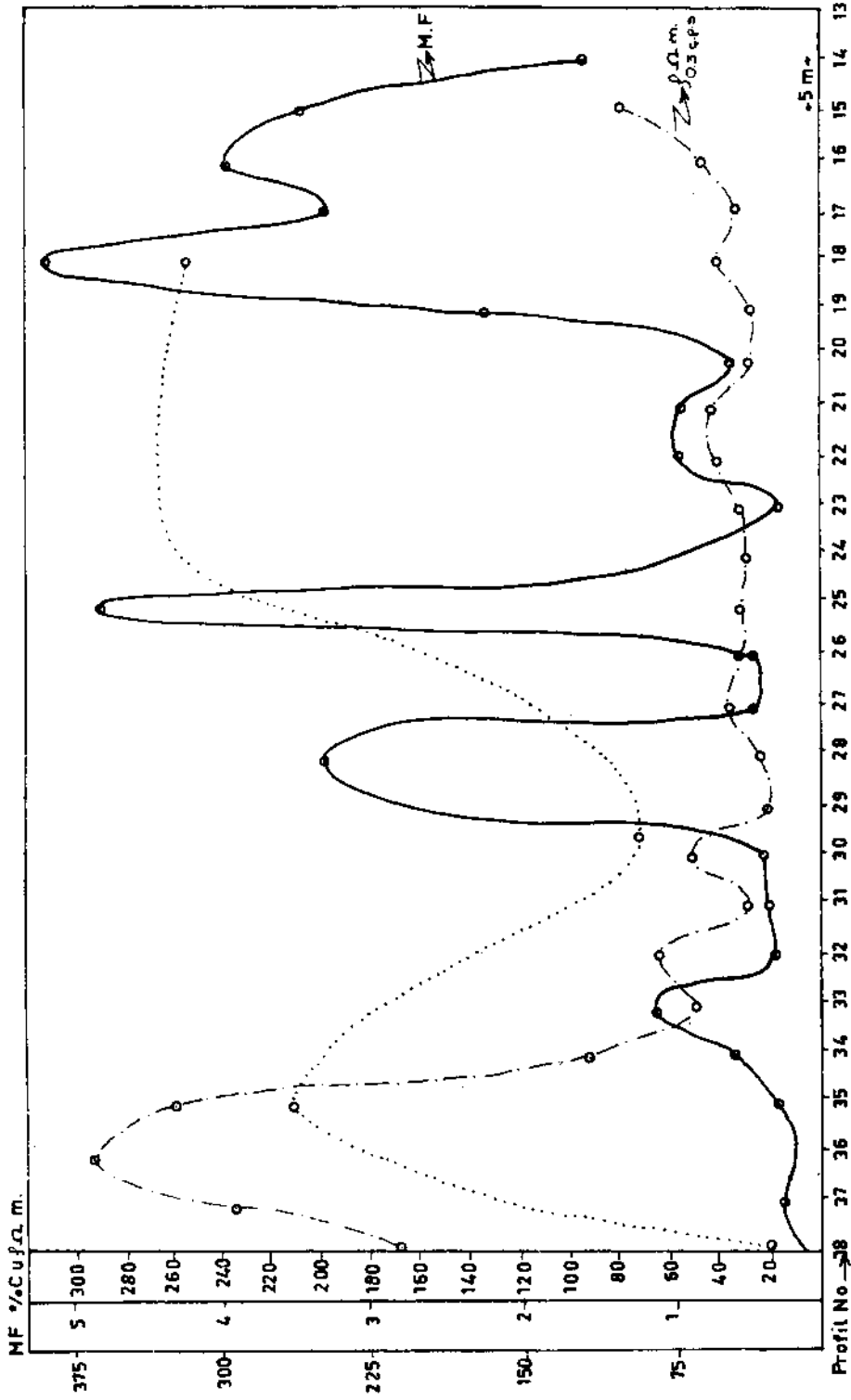
Şek. 11 a - Murgul dekapaj sahasında Wenner usulü [(elektrot aralığı a=30 m) ve beşer metre sabit kayma] ile alınan IP=f(% Cu) değişimleri.



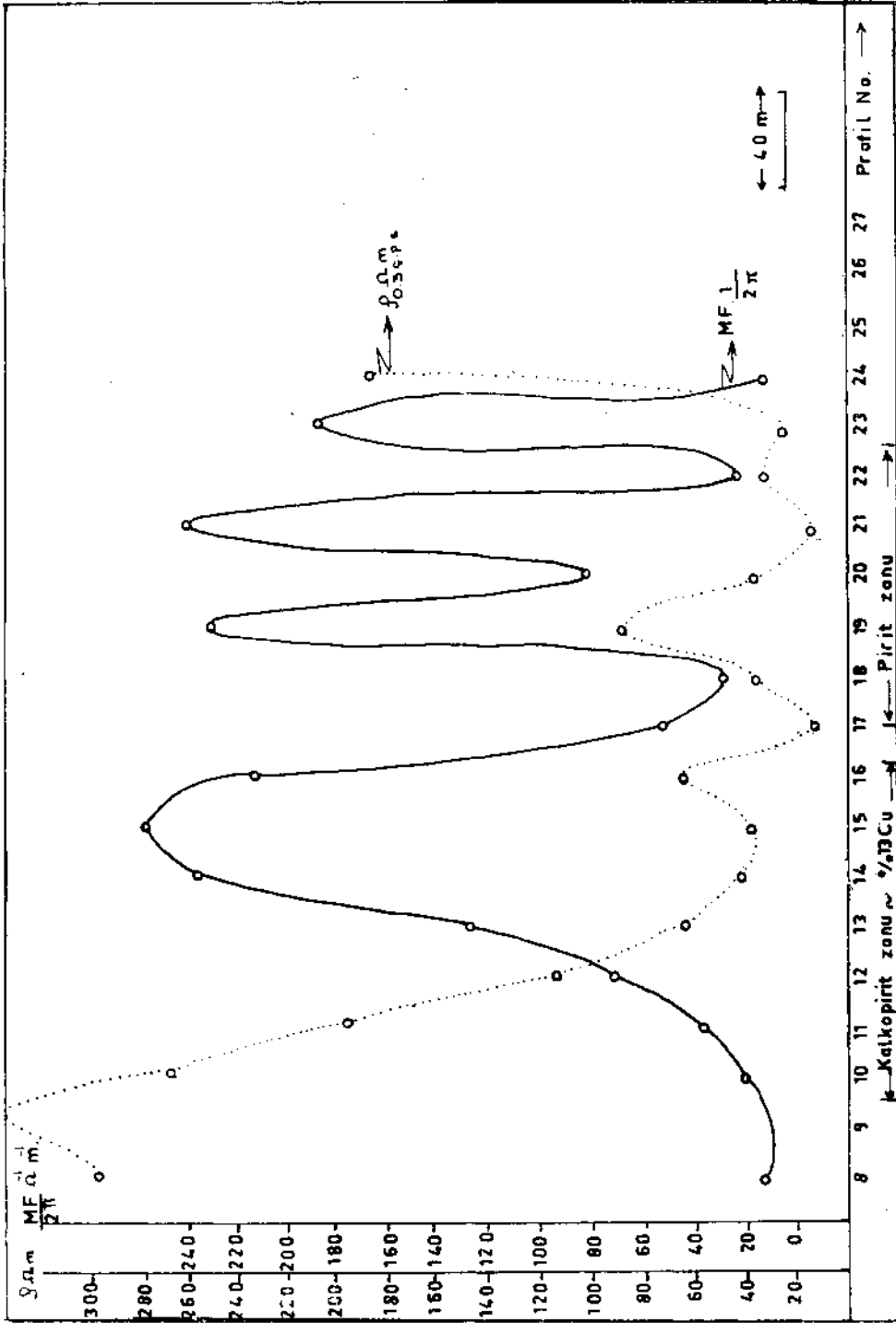
Şek. 11 b - Murgul (Cangara) mevkiinde III numaralı mekanik sondaj üzerinde IP sondajı. IP → F=f (% Cu).



Şek. 12 - Espiye (Lâhanos) maden sahası IP haritası.
(elektrot aralığı = 40 m).



Şek. 13 - Espiye (Lâhanos) madeninde % Cu tenörü bulunan bir profil üzerinde 40 m elektrot aralığı ile elde edilen IP profil haritası.



Şek. 14 - Küre-Bakıbaşa maden sahası üzerinde cevher zonlarına göre IP değişimleri.

d. Damar tipi Çayeli maden yatağı. — Jeolojisi; Yan kayaç dasit olup, tuf serisinin altında yirmi metre derinliğe kadar kaolinleşmiş, silisleşmiş ve piritleşmiştir. Kompleks cevher tenörleri ile zenginleşmiş damarlar mevcuttur.

IP ölçü neticeleri: MF değerleri damar üzerinde büyümekte, yanlarda küçülmektedir. Bu hal köşe tesirleri olarak bilinir. Metalik mineraller kayaç içinde yaygın olmadıklarından, solüsyonların kayaç içine difüzyonu azdır. Damar zonu hariç, yan kayaç elektrolitik konsantrasyonca fakirdir.

2. Non-metal-elektrolit ara satırlı ortamlarda MF ün arazi testi

Bunun için su kaçıran ve bir problem haline gelen göllerin düden mevkileri seçilmiştir. Açık düden civarlarında ölçülen MF değerleri oldukça enteresandır. Ortamın rezistivitesinin IP tesirlerinin en iyi görüldüğü sülfürlü maden yataklarındaki MF değerleri kadar büyük olmasına rağmen, büyük MF faktör değerleri elde edilmektedir. Bu ölçüler, farklı mevkilerde tekrar edilmiş ve polarizlenmeyen karstik arazi içinde, polarizlenebilen mevkilerin koloidal çökeltilerden olabileceği sonucuna varılmıştır. Su hareketinin yanlarına doğru meydana gelen çökelmeler kayaç gözenegini daraltmaktadır. Ortamda su hareketinin bulunuşu, bu partikülleri şarjlandırmaktadır. Böylece şarjlı ortamdaki elektroforetik tesirler neticesinde polarizasyon değerleri artmaktadır. Çünkü kaolin, saf kil olmasına rağmen bu kadar büyük MF değerleri vermemektedir.

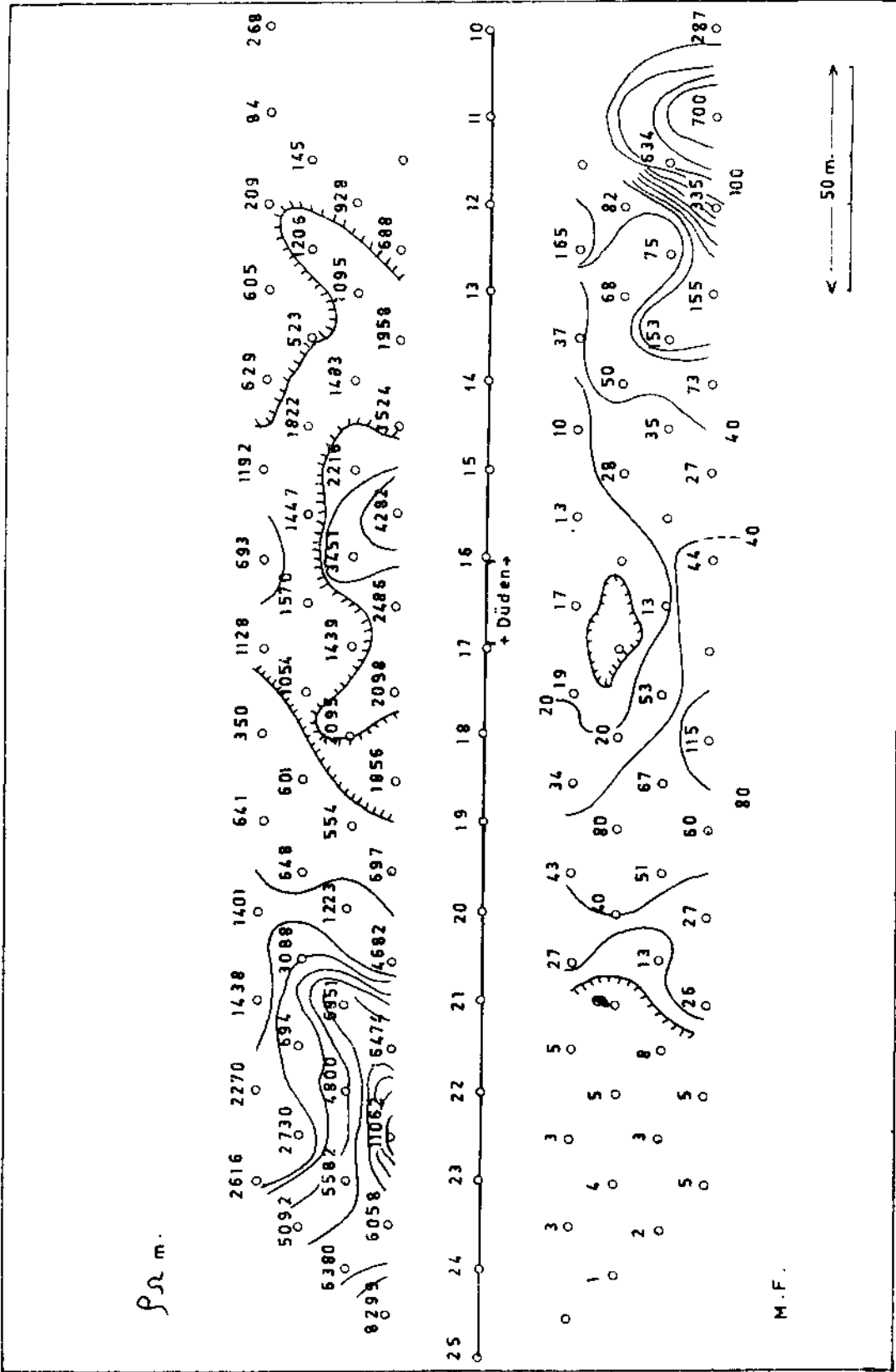
VII. NETİCELER

Kayaçların pek alçak frekanslardaki ara satırlı polarizasyonlarında enerji depolanmalarının tamamen elektrik çift tabaka içinde meydana geldiği elektrokimyasal ve fiziksel yönlerden incelenerek bulunmuştur. Ara satırlı enerji fonksiyonunun çift tabaka içindeki elektrik sahaya göre parabolik olduğu belirtilmiştir. Enerji kavramlarından istifade ederek alternatif ve doğru sahalar için ara satırlı iletkenlikleri iyonik hız, frekans, çift tabaka kalınlığı ve kapasitesi cinsinden ifade edilmiştir. Alternatif ve doğru akım iletkenliklerinden elde edilen MF fonksiyonunun değişkenlerine göre incelenmesinden aşağıdaki neticelere varılmıştır.

MF—f (N) teorik eğrisinden anlaşıldığına göre, konsantrasyonun artmasıyla MF devamlı olarak artmaktadır. Muayyen bir konsantrasyonda minimum olmaktadır. Bu konsantrasyon 10^{-3} N dir. Bu karakteristik normalitenin civarında konsantrasyon 10 misli arttığında, MF % 50 düşme kaydetmektedir. MF konsantrasyon eğrisinin gradyanı minimumdan sonra devamlı artmaktadır. Bu artışta yaklaşık olarak normalitenin her 10 katı için MF, iki misline tekabül etmektedir.

MF, iyonik iletkenlikle lineere yakın bir şekilde artmaktadır. İyon cinsinin gerek lateral, gerek düşey değişimleri MF ye büyük etkilerde bulunmaktadır. Örneğin karbonatlı bir sahadan OH ca zengin bir sahaya geçildiğinde iki misli artmaktadır.

Bu teorik ve tecrübi incelemelerde, çift tabakadaki iyonların viskoz tesirler yaratan elektroforetik hızlarının konsantrasyon polarizasyonu meydana getirecekleri ve bunun aktivasyon polarizasyonundan daha büyük rolü olacağı anlaşılmıştır. Keza MF ün konsantrasyonla değişim şeklinin, ara satırlı enerjisinin elektrik saha ile değişim şekline benzediği müşahade edilmiş ve kullanılan elektrolitlerin konsantrasyonlarına tekabül eden viskozite değerleriyle MF ün lineer olarak arttığı görülmüştür. Yapılan arazi testlerinde, aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonlarının meydana geldiği metal-elektrolit ara satırlarına sahip maden yataklarında elektrolitik konsantrasyonca daha zengin olan zonların, daha yüksek MF verebilecekleri görülmüştür. Yalnız konsantrasyon polarizasyonuna sahip su taşıyan karstik ortamlarda iyonik şarj taşıyan koloitli mevkilerin yüksek MF değerleri verdiği görülmüştür. Bütün bu teorik ve tecrübi gelişmelerden, IP hadisesinin esas sebebinin, difüz tabakadaki



Şek. 16 - (Afyon) Karamuk gölü düden sahası IP haritası Düden mevkiinden 50 m içerde alınan bir ölçü profili (Elektrot aralığı $a=5$ m).

hidrodinamik gecikmelerden doğan viskoz tesirlerden dolayı, bu tabakalarda enerji depolanmaları olduğu sonucuna varılmıştır. Ve yüksek iyon iletkenlikli ortamların yüksek MF vereceği neticesi elde edilmiştir.

VIII. TEŞEKKÜR

Burada özeti sunulan ve tamamı K.T.Ü. Monografi olarak basılmakta bulunan doktora tezimin hazırlanmasında Sayın Prof. Dr. Mehmet Y. Dizioğlu'na yakın ilgisi ve çalışmalarına yön veren yapıcı kritiğinden dolayı derin teşekkürlerimi ifade etmek isterim. Ayrıca Sayın Prof. Dr. İhsan Özdoğan'a alâka ve teşvikleri ile değerli tartışmalarını esirgemedikleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Yayma verildiği tarih, 4 kasım 1971

REFERANSLAR

- BERKEM, A.R. (1965): Elektrolit teorileri. *Şirketi Mürettibiye*.
- DEAN, B.R. (1956): Modern koloitler. *Kutulmuş Basımevi*.
- FALKENHAGEN, H. (1934): Electrolites. *Oxford at the Clarendon Press*.
- FLUGGE (1957): Handbuch der Physik XX. *Springer Verlag*, Berlin.
- GLASTONES (1949): introduction to electrochemistry. *McGraw-Hill*.
- GOODWIN, H.M. (1920): The effect of an alternating current on hydrogen overvoltage. *Trans. Ame. Electc. Soc.*, vol. 37, pp. 617-460.
- GRAHAME, D.C. (1946): Properties of the electrical double layer at a mercury Surface, the effect of frequency on the capacity and resistance of ideal polarized electrodes. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, p. 301.
- JAFFE, G. & RIDER, J.A. (1951): Polarization in electrolytic solutions. *Journ. Chem. Physics*, vol. 20, no. 7.
- KELLER, G. (1970): Electrical methods in geophysical Prospecting. *Pergamon Press*.
- MADDEN, T.R. (1959): I.P. a study of its causes and magnitudes in geologie materials *U.S.A. Atomic Energy Commission*.
- MACDONALD, J.R. (1953): Theory of a.c. space-charge polarization effect in photoconductor, semiconductors and electrolytes. *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 1, p. 4.
- PARKHOMENKO, E.I. (1967): Electrical properties of rocks, *Pergamon Press*.
- SCOTT, W.J. (1969): I.P. of synthetic, high-resistivity rocks containing disseminated sulfides. *Geophysics.*, vol. 34, no. 1, p. 87.
- VACQUIER (1957): Prospecting for ground water by induced polarization, *Geophysics*, vol. 1, XXII, no. 3, p. 660.
- YAGER, W.A. (1936): The distribution of relaxation times in typical dielectrics. *Phys.*, vol. 7, p. 434.
- YOST, W. (1952): interpretation of electromagnetic reflection data in geophysical exploration. *Geophys.*, vol. XVII, no. 1-4.