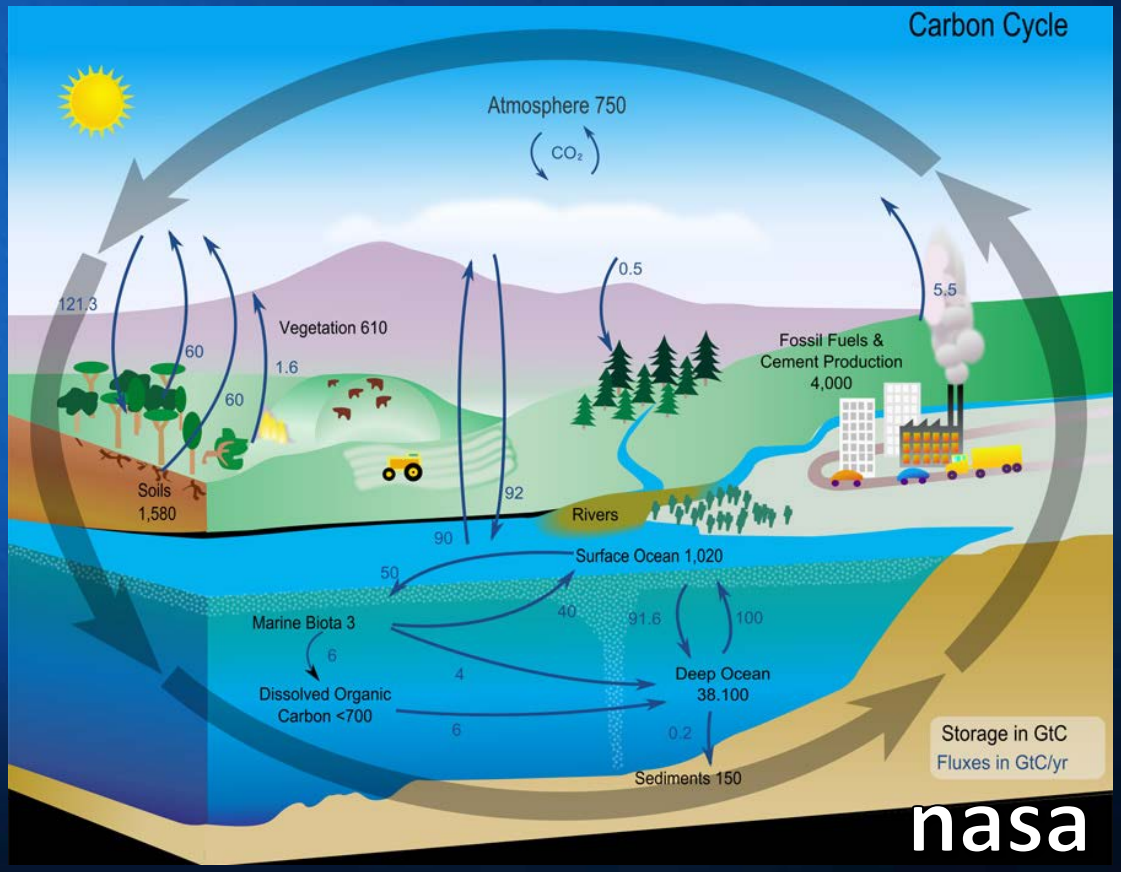
KARBONDİOKSİT VE KARBONAT MİNERALLERİ

GEOCHEMISTRY, GROUNDWATER AND POLLUTION
SECOND EDITION, C.A.J. APPELO & D. POSTMA

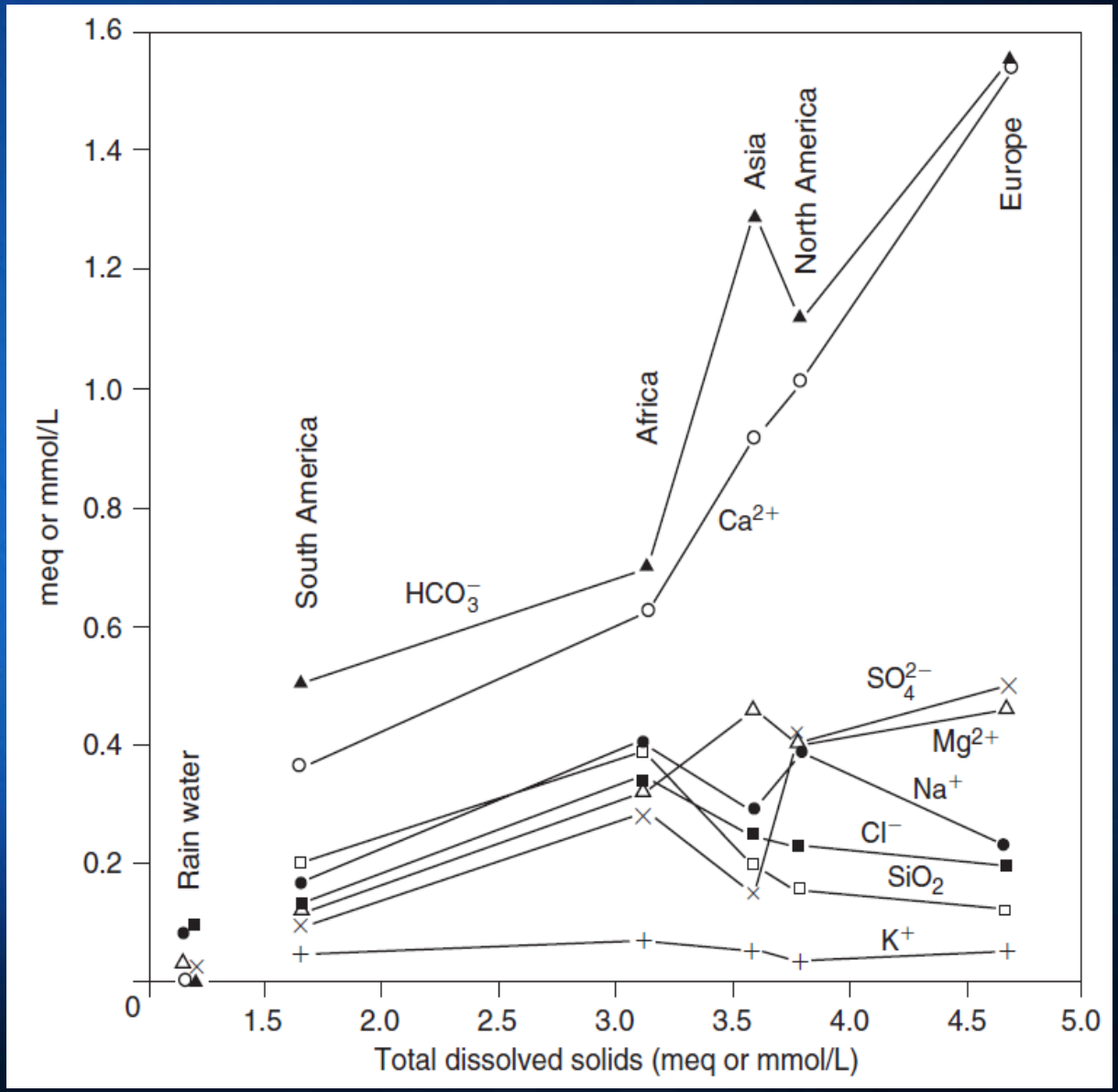


Akarsularda major iyonlar

CO2 atmosferdeki 3üncü bol gazdır

Yerkabuğunun yüzeye yakın bölümünde Sedimater kayalar egemendir. Bunlar arasında Karbonatlı kayalar Önemli yere sahiptir.

Yerküredeki akarsuların kimyasal bileşimi Ca-HCO_3 fasiyesindedir.



Karbonat Mineralleri

Trigonal	Formula	$-\log K$	Cation radius (Å)	Orthorhombic	Formula	$-\log K$	Cation radius (Å)
Calcite	$CaCO_3$	8.48	1.12	Aragonite	$CaCO_3$	8.34	1.12
Magnesite	$MgCO_3$	8.24	0.72	Strontianite	$SrCO_3$	9.27	1.18
Rhodochrosite	$MnCO_3$	11.13	0.84	Witherite	$BaCO_3$	8.56	1.42
Siderite	$FeCO_3$	10.89	0.74	Cerussite	$PbCO_3$	13.1	1.18
Smithsonite	$ZnCO_3$	10.01	0.83				
Otavite	$CdCO_3$	13.74	0.99				
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	17.09					

Kalsit çözünürlüğü !!!

$$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

Tepkimesinde ürün derişimleri eşit olup,

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$$

25oC'deki denge sabiti dikkate alındığında ürünlerin iyon aktivitesi

$$K_{calcite} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = [Ca^{2+}]^2 = 10^{-8.48}$$

$$[Ca^{2+}] = 10^{-4.25} = 0.06 \text{ mmol/L}$$

Kalsit çözünürlüğü tek başına doğal sularda karşılaşılan Ca ve HCO3 derişimlerini sağlayamaz

Karbonatlı bir akifere ait major iyon derişimleri >>

Table 5.2. Groundwater composition in the Triassic Alpujarras aquifer, southern Spain (Cardenal et al., 1994). Units are mg/L. Alkalinity is listed as HCO_3^- in mg/L.

Sample	Temp°C	pH	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	*Alkalinity*	SO_4^{2-}
2	18.3	7.23	9	20	63	16	269	24
44	18.5	7.91	10	20	24	13	133	20

Karbonik Asit Sistemi

$$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)}$$

$$CO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

$$CO_{2(g)} + H_2O \rightarrow H_2CO_3^*$$

$$H_2CO_3^* = CO_{2(aq)} + H_2CO_3$$

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$K_W = [H^+][OH^-] = 10^{-14.0}$
$CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3^*$	$K_H = [H_2CO_3^*] / [P_{CO_2}] = 10^{-1.5}$
$H_2CO_3^* \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	$K_1 = [H^+][HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = 10^{-6.3}$
$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 10^{-10.3}$

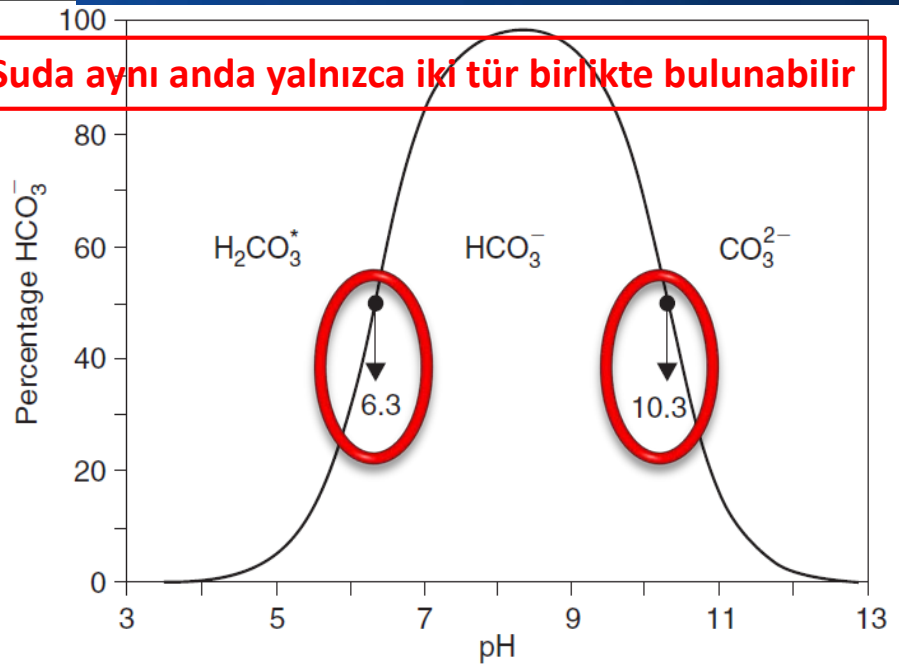
Toplam İnorganik Karbon
Total Inorganiz Carbon, TIC

$$TIC = m_{H_2CO_3^*} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}}$$

Alkalinite
Suyun asitleri nötrleştirme kapasitesi

$$Alk = m_{HCO_3^-} + 2\, m_{CO_3^{2-}}$$

Suda aynı anda yalnızca iki tür birlikte bulunabilir



Percentage of HCO_3^- of total dissolved carbonate as function of pH.

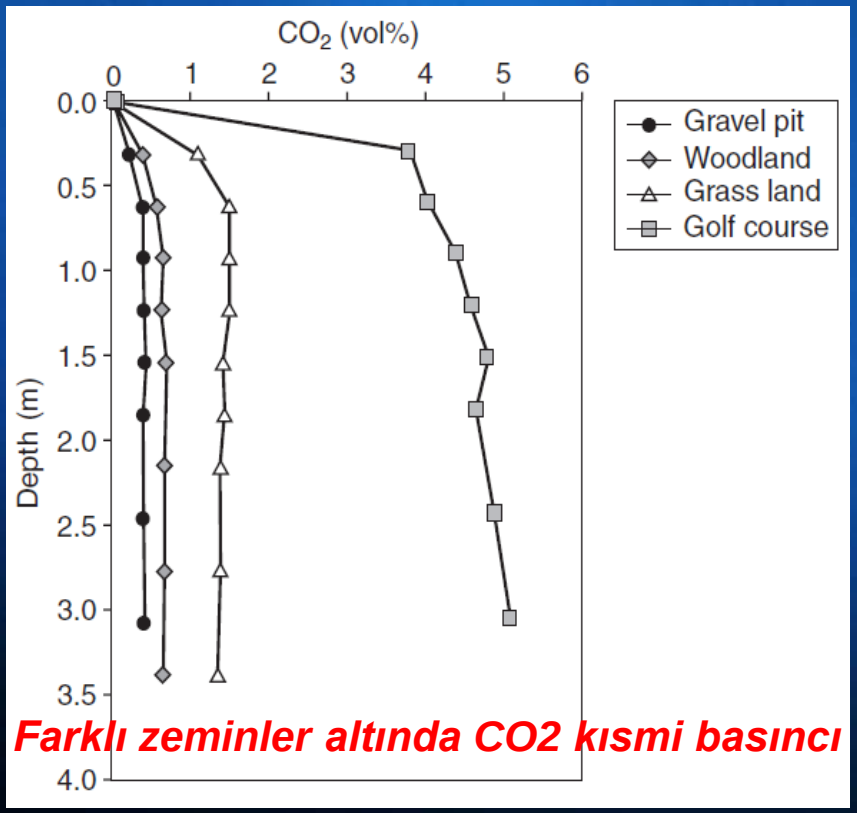
Toprak Karbondioksiti

$$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

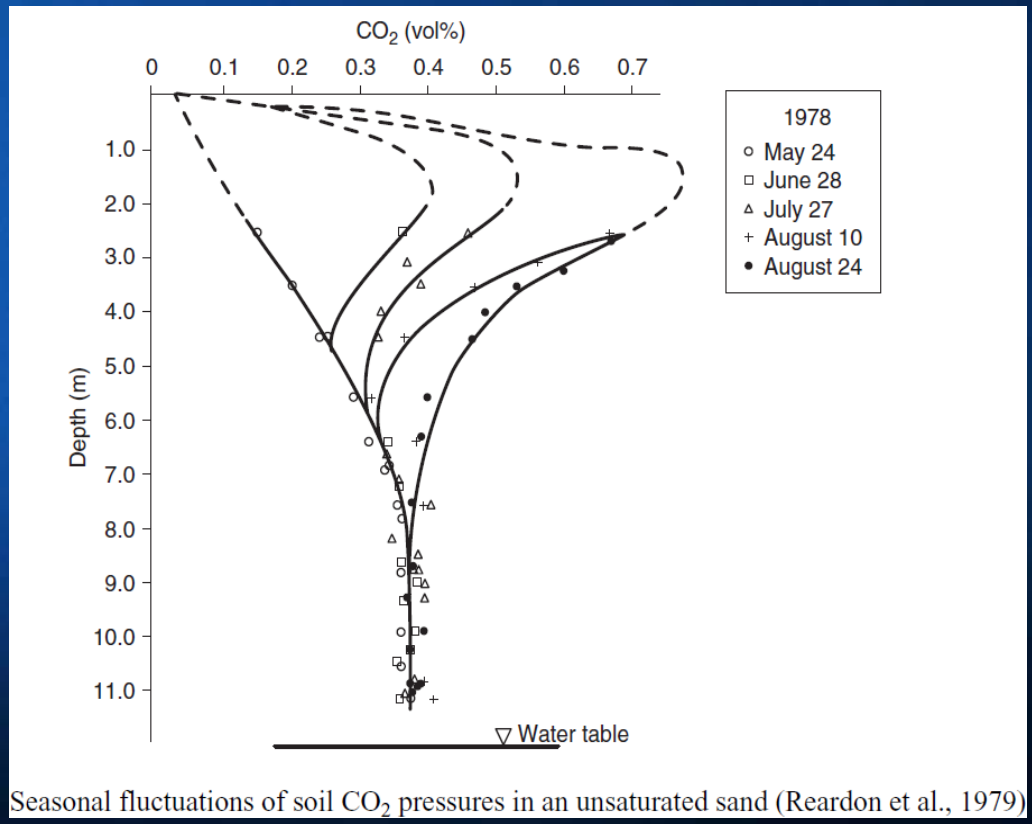
Atmosferik CO_2 kısmi basıncı

$$P_{CO_2} = 3 \times 10^{-4} \quad atm$$

Zemindeki CO2 kısmi basıncının derinlikle ve mevsime göre değişimi

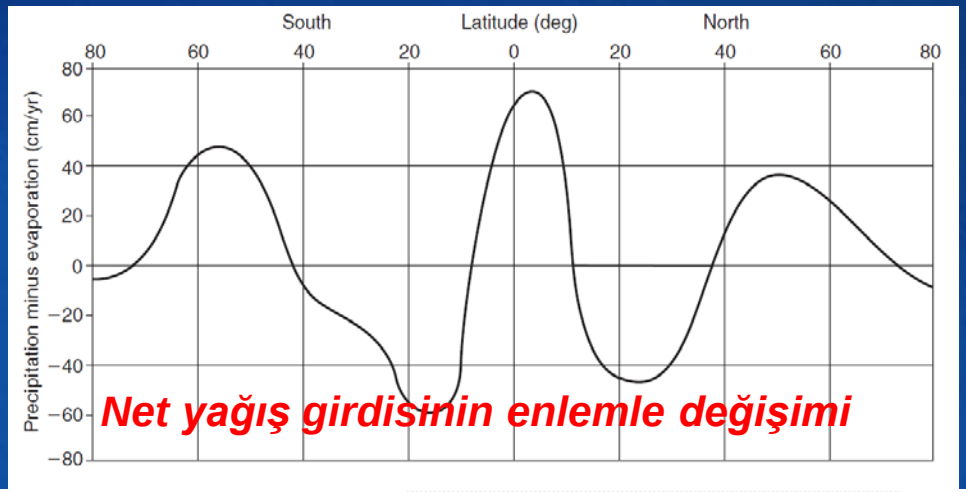


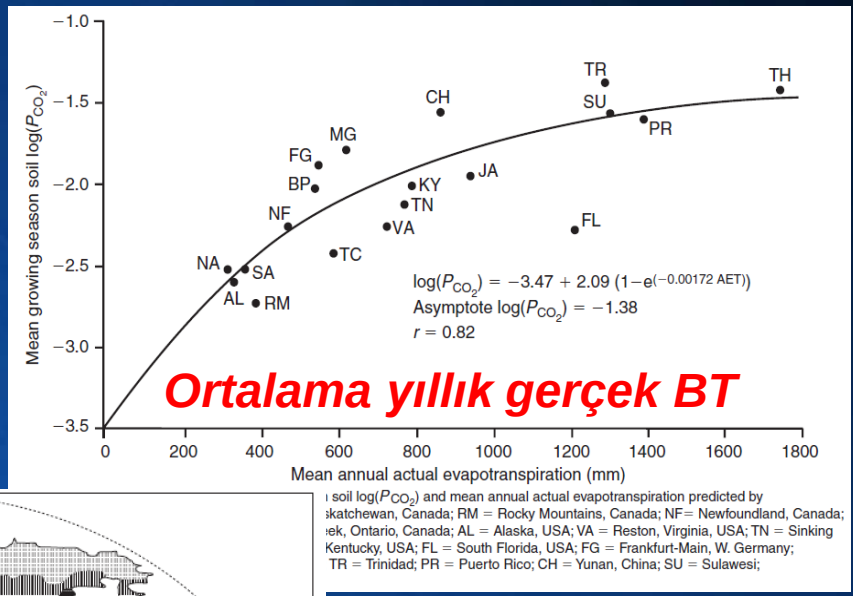
Farklı zeminler altında CO2 kısmi basıncı

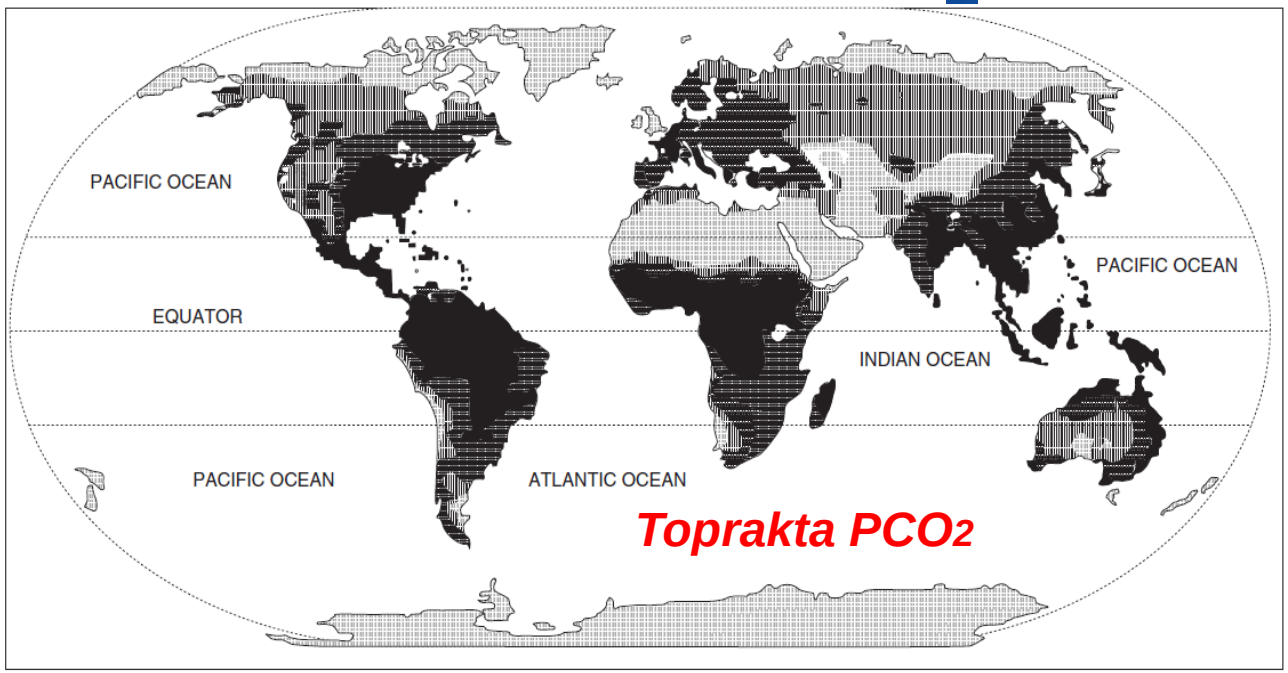


Seasonal fluctuations of soil CO_2 pressures in an unsaturated sand (Reardon et al., 1979)

Toprak Karbondioksiti





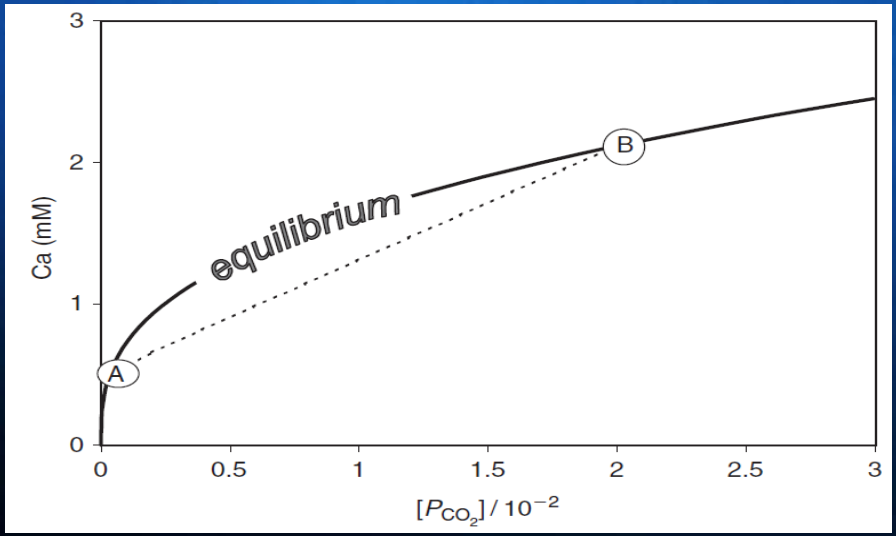


Kalsit Çözünürlüğü ve P_{CO_2}

$$
\begin{array}{lll}
CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} & & K_{cc} = 10^{-8.5} \\
CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- & & K_2^{-1} = 10^{10.3} \\
H_2CO_3^* \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- & & K_1 = 10^{-6.3} \\
CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3^* & & K_H = 10^{-1.5} \\
\hline
CO_{2(g)} + H_2O + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- & + & K = 10^{-6.0}\ \Pi
\end{array}
$$

$$\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{[P_{CO_2}]} = 10^{-6.0}$$

	Toprak	Atmosfer	
$[P_{CO_2}]$	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	
Ca^{2+}	2.0	0.44	mmol/L
CO_3^{2-}	1.64×10^{-3}	7.6×10^{-3}	mmol/L
HCO_3^-	4.0	0.87	mmol/L
H^+	1.24×10^{-4}	5.7×10^{-6}	mmol/L
pH	6.9	8.2	



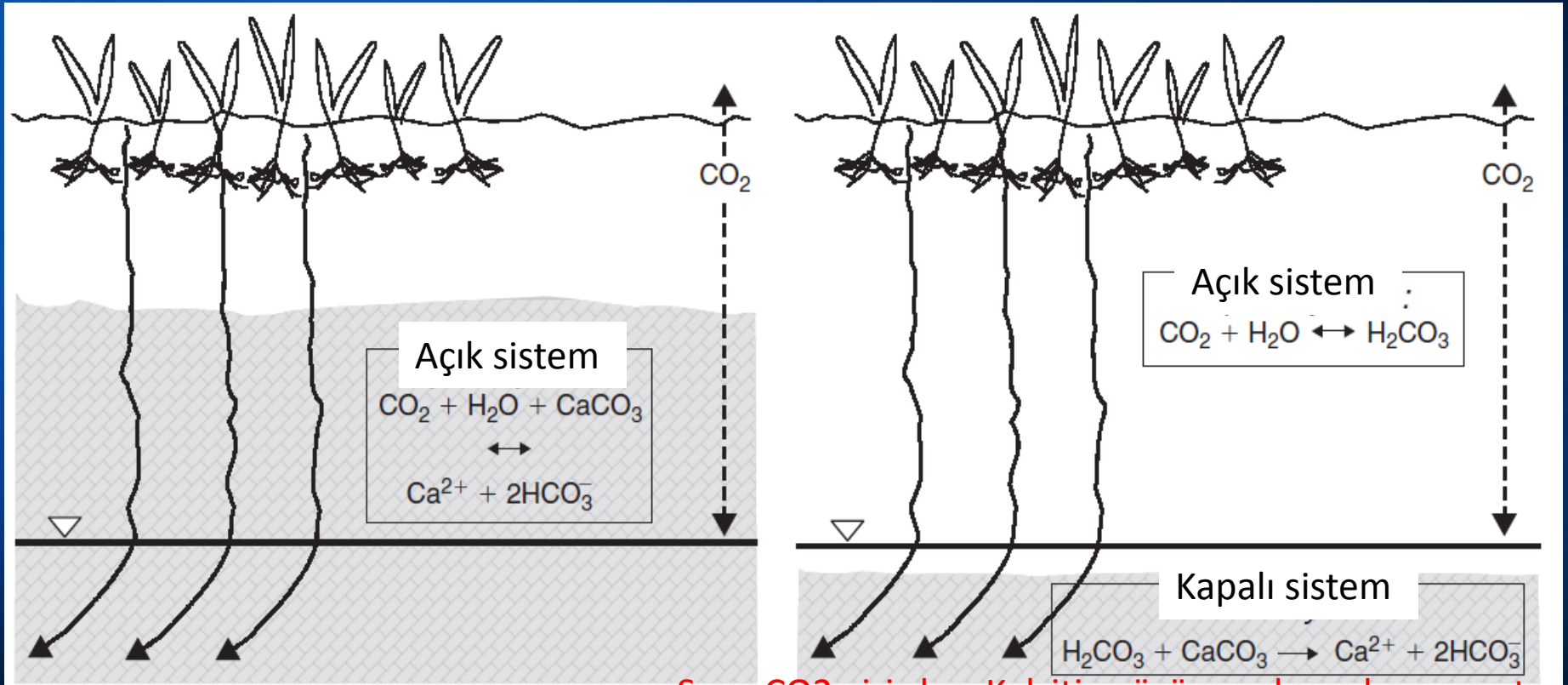
Karışım korozyonu

Herikisi de aynı minerale doygun olan, farklı PCO2 basınçları ile dengeye gelmiş sulardan oluşan karışım suyu aynı minerale karşı agresifleşebilir. Buu durum, yeniden mineral çözünmesine neden olur.

P_{CO_2} Açık ve Kapalı Sistemler,

Açık system= sürekli CO2 mevcut,

Kapalı sistem= başlangıçta belli düzeyde CO2 var.



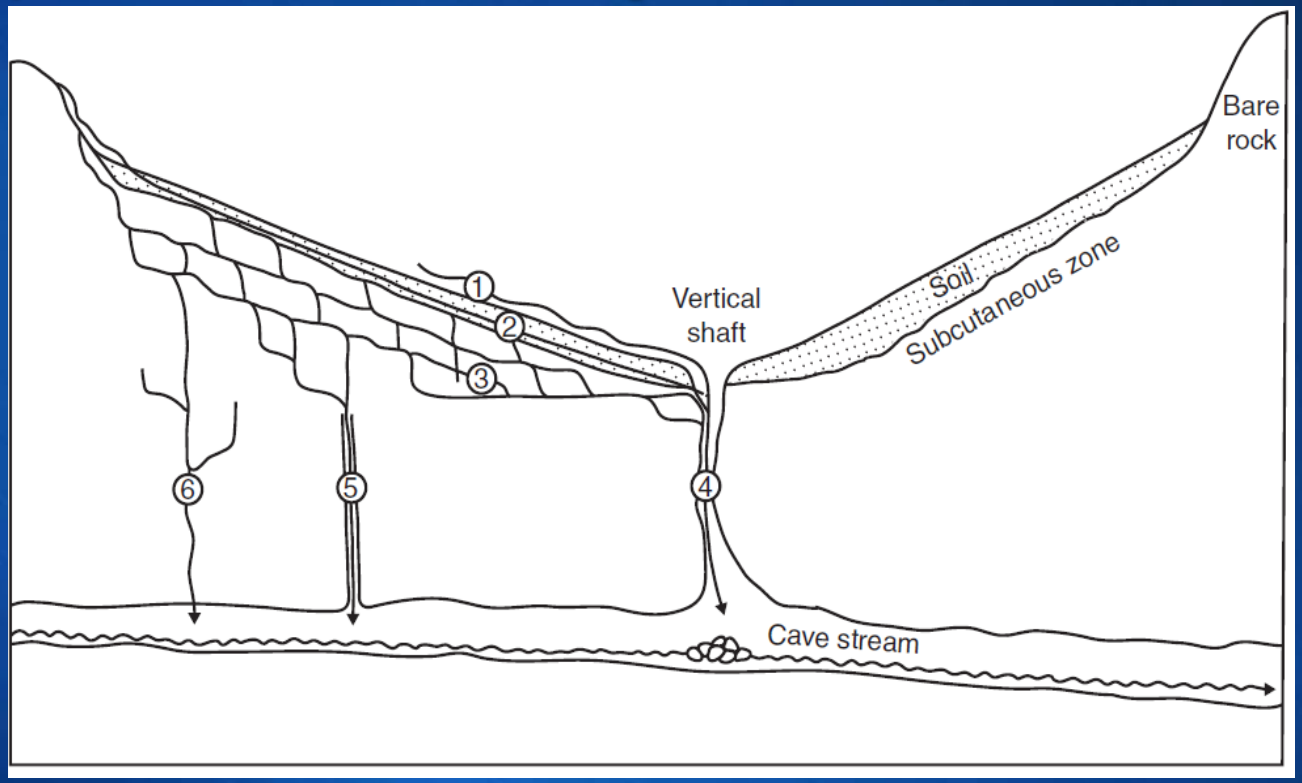
Suya CO2 giriş hızı Kalsitin çözünme hızından yavaştır

Figure 5.15. Calcite dissolution in systems open (left) and closed (right) with respect to CO_2. In the open system calcite dissolution proceeds in contact with CO_2 production. During closed system dissolution CO_2 production and calcite dissolution are spatially separated.

Açık ve Kapalı Sistemlerde Çözünme

		Açık sistem		Kapalı sistem		
		constant $[P_{CO_2}]$		known initial $[P_{CO_2}]$		
$[P_{CO_2}]$	Initial	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	
	Final	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	$10^{-2.5}$	$10^{-6.4}$	
pH		6.98	8.29	7.62	10.06	
Ca^{2+}		2.98	0.58	1.32	0.12	mmol/L
Alk		5.96	1.16	2.65	0.24	mmol/L
EC		600	120	265	25	µS/cm

Karstlaşma
(Karst= Kras = Kıraç = Susuz)



Flow component (key below)	Number of observations	Mean	Standard deviation	Coefficient of variation (%)	Range
(a) Calcium ion concentrations (mg/L)					
1	6	7.5	2.49	33.2	4.2–10.4
2	162	18.7	5.04	26.9	8.0–31.7
3	154	46.5	6.75	14.5	34.8–61.4
4	61	46.8	6.66	14.2	30.0–56.4
5	186	30.6	17.86	58.3	10.4–61.4
6	1714	36.1	6.72	18.6	20.6–59.0

Karst akiferlerinde Difüz-akış ve Konduit-akışı

Gözenekler arasında gerçekleşen difüz akışta su—mineral temas süresi boşluklarda gerçekleşen akış ortamına göre daha fazladır. Bu durum, daha fazla mineral çözünmesine, SI ve karbonat sertliği gibi değerlerin yükselmesine neden olur. Difüz-akış sistemlerinde fiziksel ve kimyasal özelliklerin zaman içindeki salınımı conduit-akış sistemlerine göre daha zayıftır.

Aşağıdaki grafiklerde Spruce kaynağı Difüz-akış, Rock kaynağı conduit-akış etkisini göstermektedir.

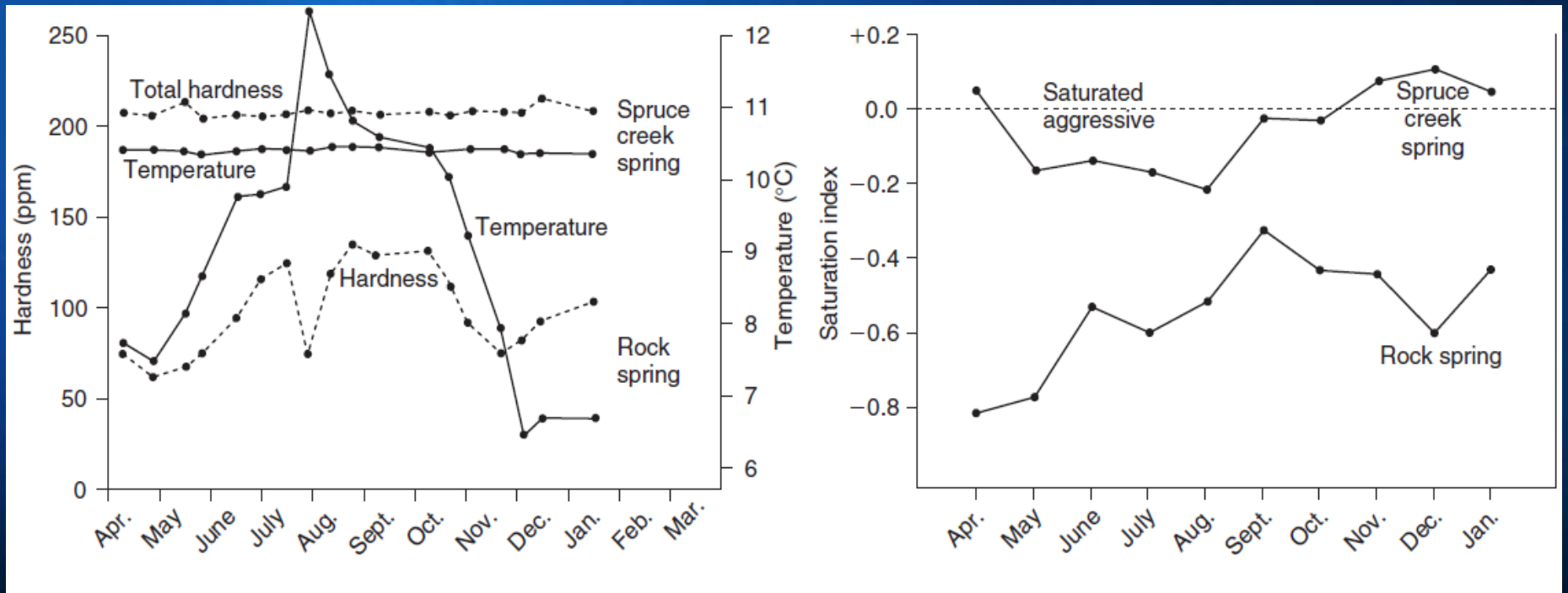


Figure 5.20. (Left) Comparison of seasonal variation of hardness and temperature for a typical diffuse-flow spring (Spruce Creek spring) and a typical conduit-flow spring (Rock spring). (Right) Seasonal variation in saturation index for the two types of springs (Shuster and White, 1972).

Kıyı akiferlerinde karstik korozyon tipleri

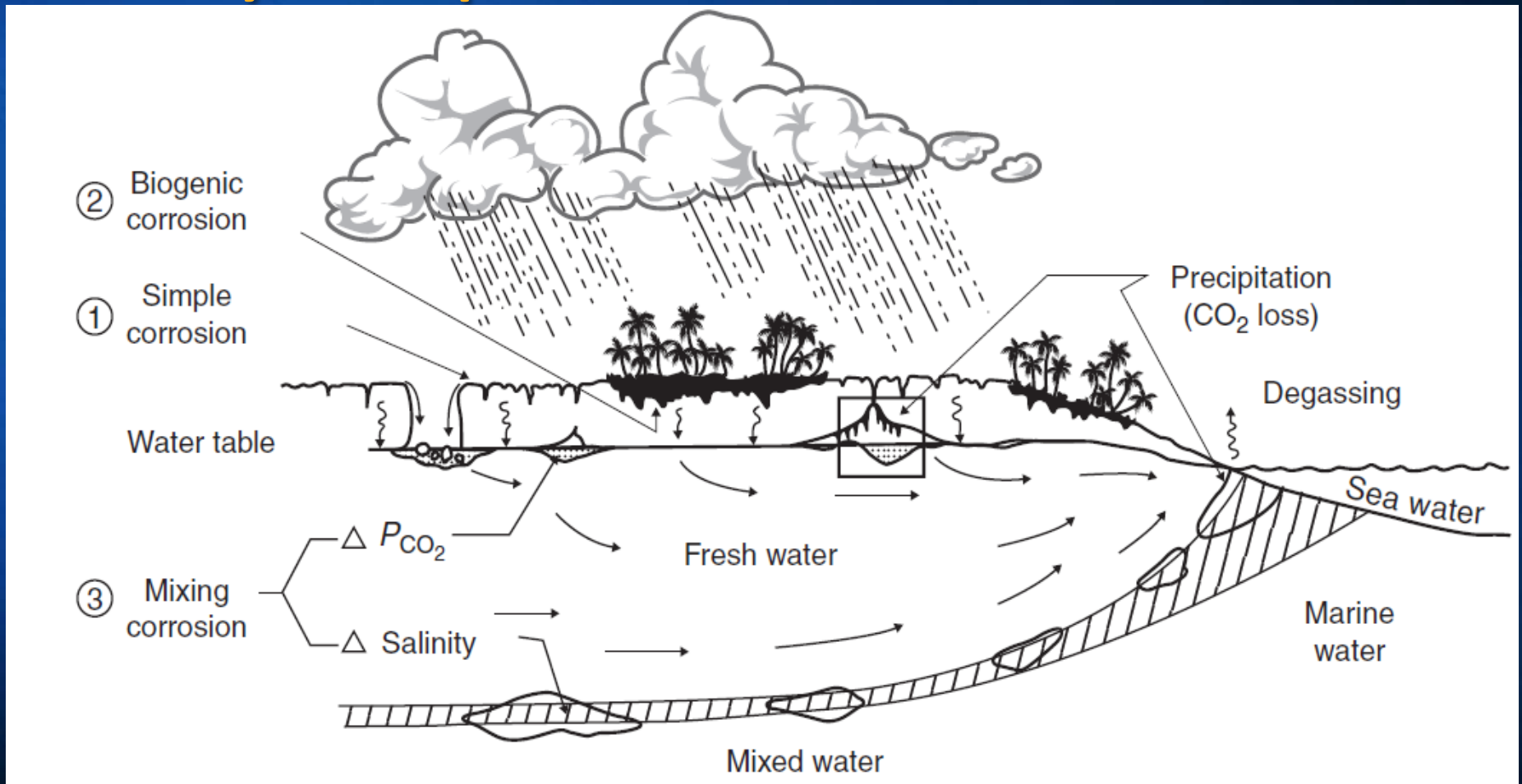


Figure 5.31. Dissolution features in a coastal carbonate aquifer (James and Choquette, 1984).

Güncel karbonat çökelimi
ve mineral dönüşümleri