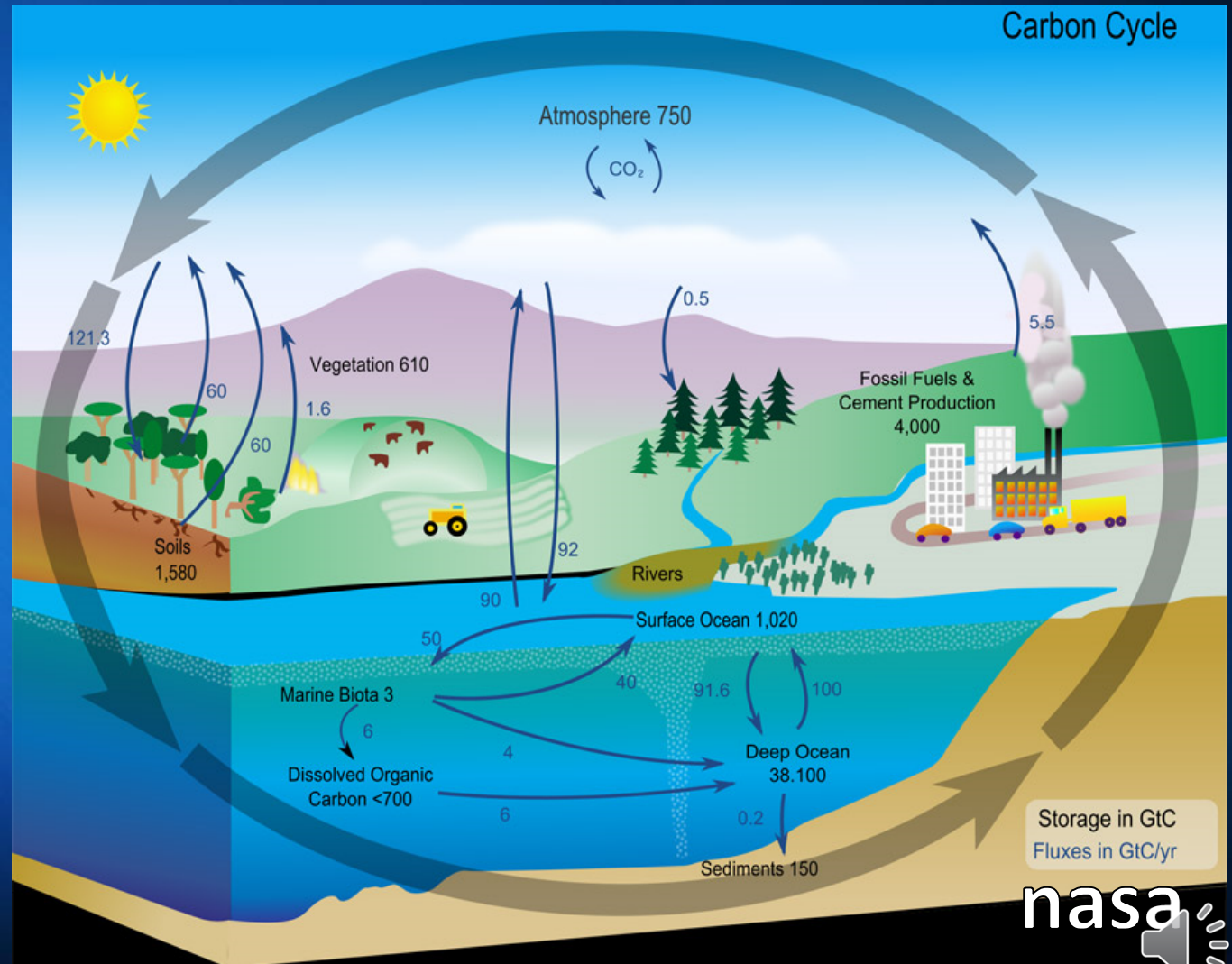


KARBONAT (CO_3^{2-}) KİMYASI

Kaynak Kitap:

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



Konu İçeriği

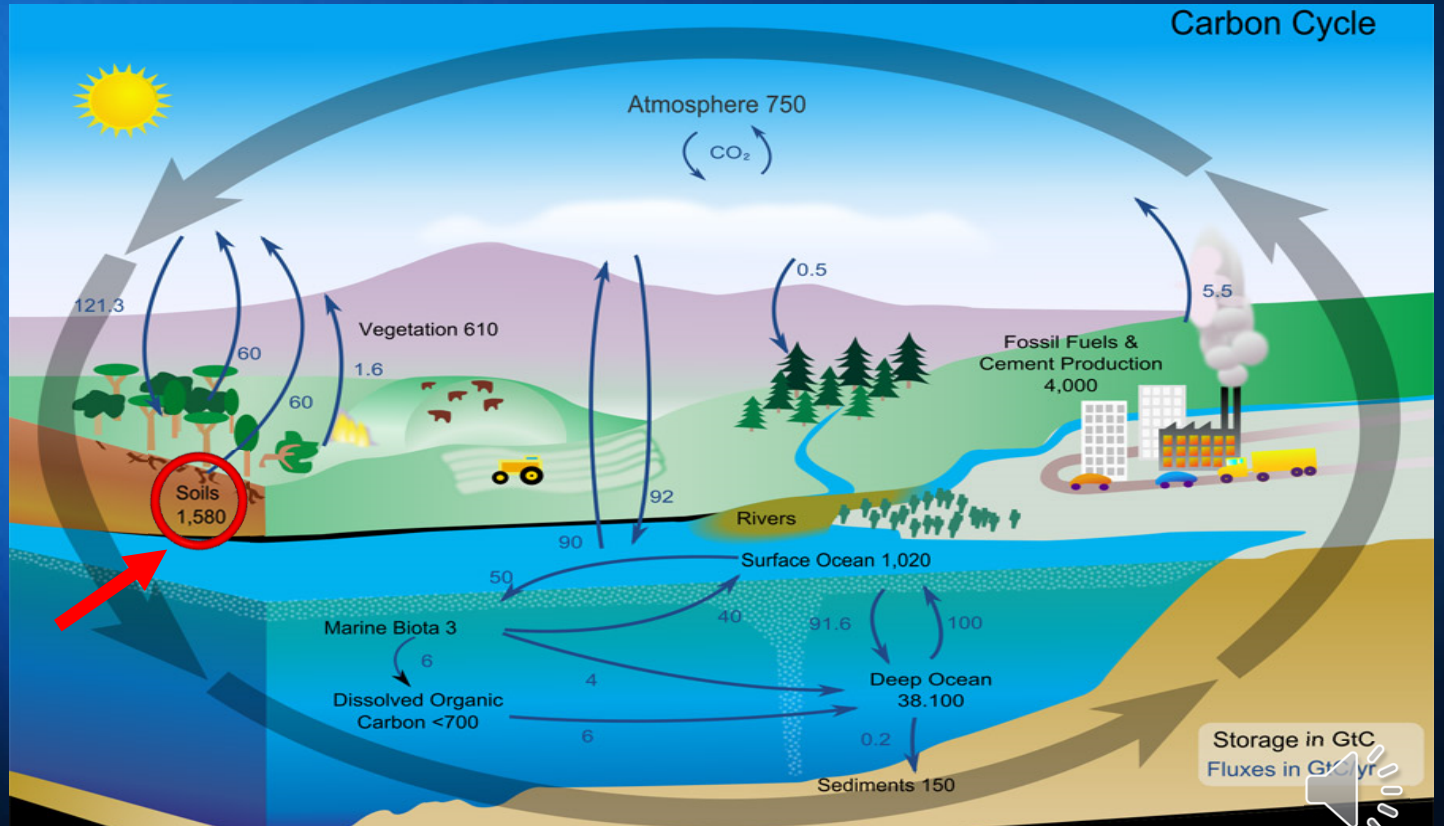
- Karbonat kimyası neden önemlidir?
- Başlıca karbonat mineralleri nelerdir?
- Karbonik Asit Sistemi (Kayaç-Su-Atmosfer) nedir?
- Kalsit ($CaCO_3$) neden çözünür ya da çökelir?
- Ortak iyon ve iyonik güç etkileri, karışım korozyonu nedir?
- Karbonat alkalitesi nedir?
- Karbondioksit Kaynağına Açık ve Kapalı Sistemler
- Epijenik ve Hipojenik karstlaşma nedir?
- Mağaralarda sarkıt ve dikitler nasıl oluşur?
- Kıyı ve denizaltı mağaraları nasıl oluşur?

Yerkürede yaşam ve karbon (C) çevrimi

Yerkürede yaşam karbon temellidir.

Organik ve inorganik moleküllerde (mineraller) yer alan karbon elementi karbonatlı minerallerin oluşumunda da kullanılır.

Yerkabuğu ağırlıklı olarak silikatlı minerallerden yapılmıştır. Buna karşın kabuğun yüzeyi % 75 oranında tortul kayaçlarla kaplıdır. Bunlar arasında KİREÇTAŞI ve DOLOMİT gibi kimyasal tortul kayaçlar önemli bir yere sahiptir. Bu durum, tatlı suların Ca-HCO_3 (kalsiyum-bikarbonat) fasyesinde olmasının nedenidir. Karbon-dioksit atmosferdeki 4ncü bolluğa sahiptir.



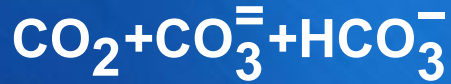
GtC= Giga ton Karbon= milyar ton karbon

nasa

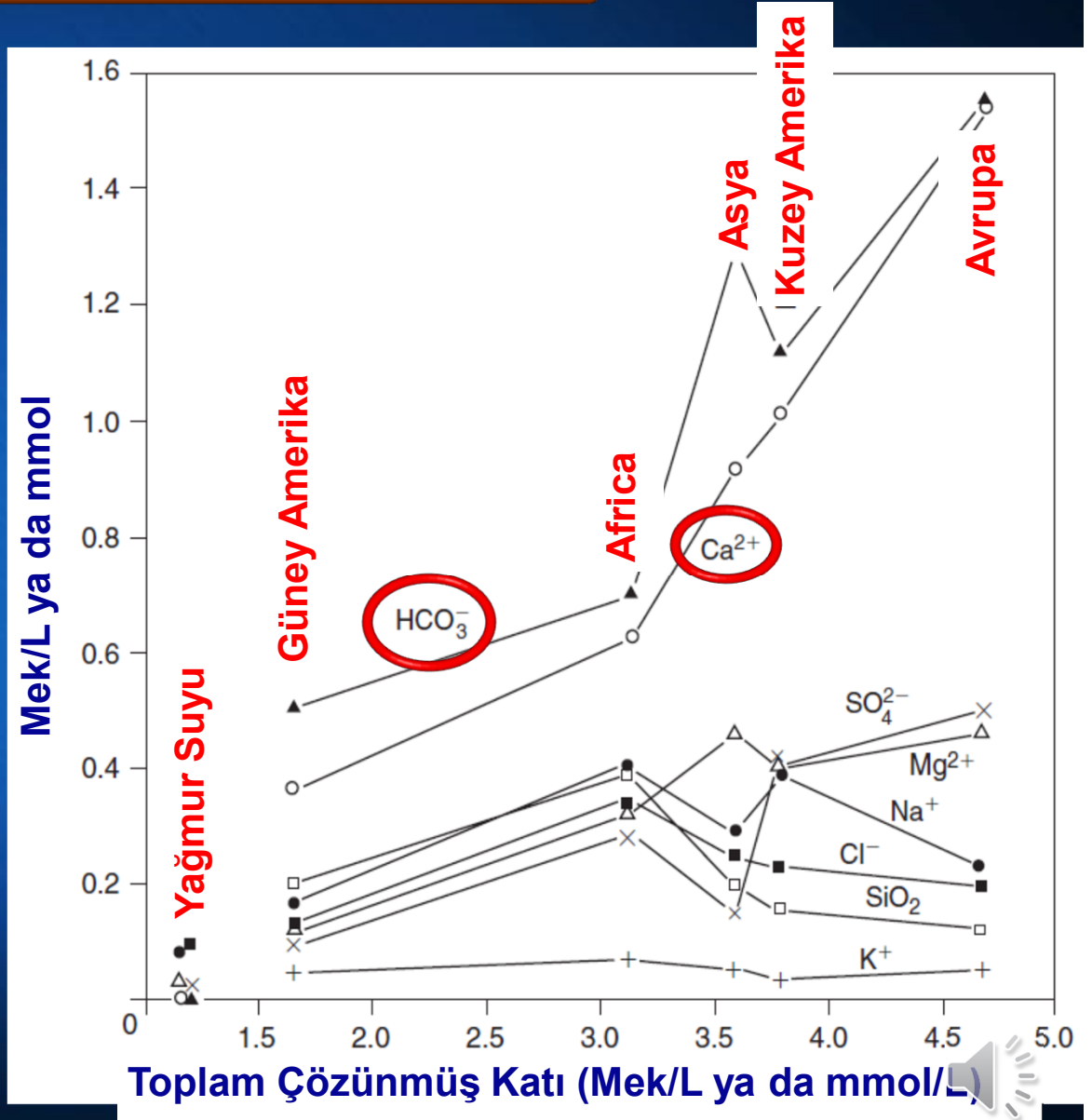
Tatlısulara major iyonlar

TDIC: Total dissolved inorganic carbon

TÇİK: Toplam çözünmüş inorganik karbon=



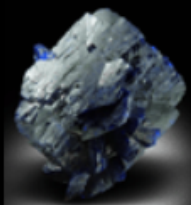
TÇOK: Toplam çözünmüş organik karbon. Örneğin, metangazı (CH_4)



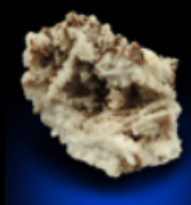
Karbonat Mineralleri



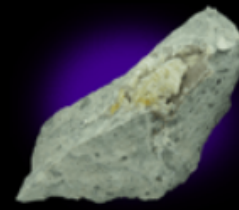
#76398, Cerussite on Barite, Mibladen, Morocco (m) \$250



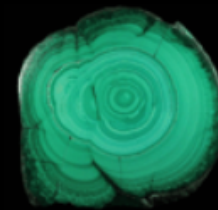
#75484, Azurite, Milpillas Mine, Mexico (m) \$250



#78043, Rhodochrosite on Albite with unknown (Natrolite?), Poudrette Quarry, Mont Saint-Hilaire, Canada (t) \$22



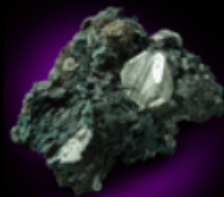
#78478, Weloganite, Francon Quarry, Canada (Type Locality for Weloganite) (c) \$65



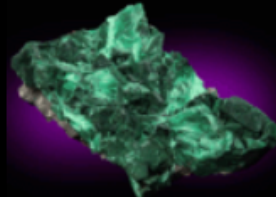
#75214, Malachite (concentric-growth malachite polished slice), Kolwezi District, Democratic Republic of the Congo (c) \$215



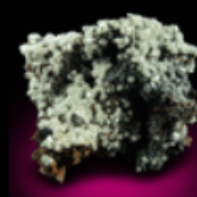
#75988, Calcite with Dolomite, Lowville, New York (c) \$75



#75045, Cerussite (sixling-twinned crystals) on Tennantite, Tsumeb Mine, 3rd Oxide Zone, Namibia (t) \$165



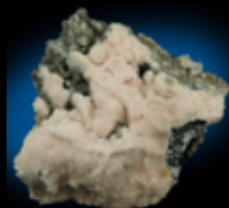
#75542, Malachite pseudomorphs after Azurite, Milpillas Mine, Mexico (m) \$48



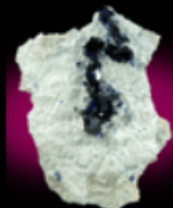
#76616, Smithsonite over Goethite-Hematite, Kelly Mine, Magdalena District, New Mexico (t) \$25



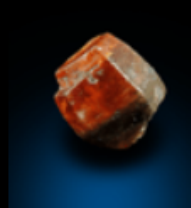
#77903, Parisite-(Ce) in Calcite, Muzo Mine, Colombia (Type Locality for Parisite-(Ce)) (m) \$185



#78475, Rhodochrosite over Quartz, Pyrite, Sphalerite, Stantërg Mine, Trepca District, Kosovo (m) \$75



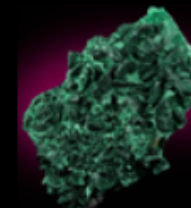
#75540, Azurite on Dickite-coated matrix, Milpillas Mine, Mexico (m) \$75



#77907, Parisite-(Ce), Muzo Mine, Colombia (Type Locality for Parisite-(Ce)) (t) \$75



#75048, Cerussite and Malachite, Tsumeb Mine, Namibia (m) \$135



#75479, Malachite pseudomorphs after Azurite, Milpillas Mine, Mexico (c) \$60

Karbonat Mineralleri



Calcite * CaCO_3

Gaspeite $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{CO}_3$

Magnesite MgCO_3

Rhodochrosite MnCO_3

Siderite FeCO_3

Smithsonite ZnCO_3

Aragonite * CaCO_3

Cerussite PbCO_3

Strontianite SrCO_3

Witherite BaCO_3

Natrite Na_2CO_3

Ankerite $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$

Dolomite * $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Huntite $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$

Azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

Hydrocerussite $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

Malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

Hydromagnesite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Natron $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$



Karbonat Mineralleri

Trigonal

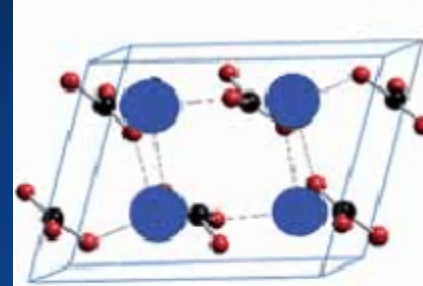


<https://en.wikipedia.org/wiki/Aragonite>

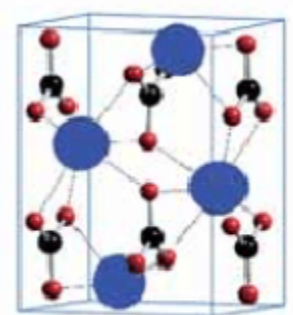
<https://en.wikipedia.org/wiki/Calcite#/media/File:Calcite-20188.jpg>

<https://www.researchgate.net/figure/Different-polymorphs-of-CaCO3-nanoparticles>

Vaterite-belongs-to-the-hexagonal-crystal_fig1_277144257



Calcite



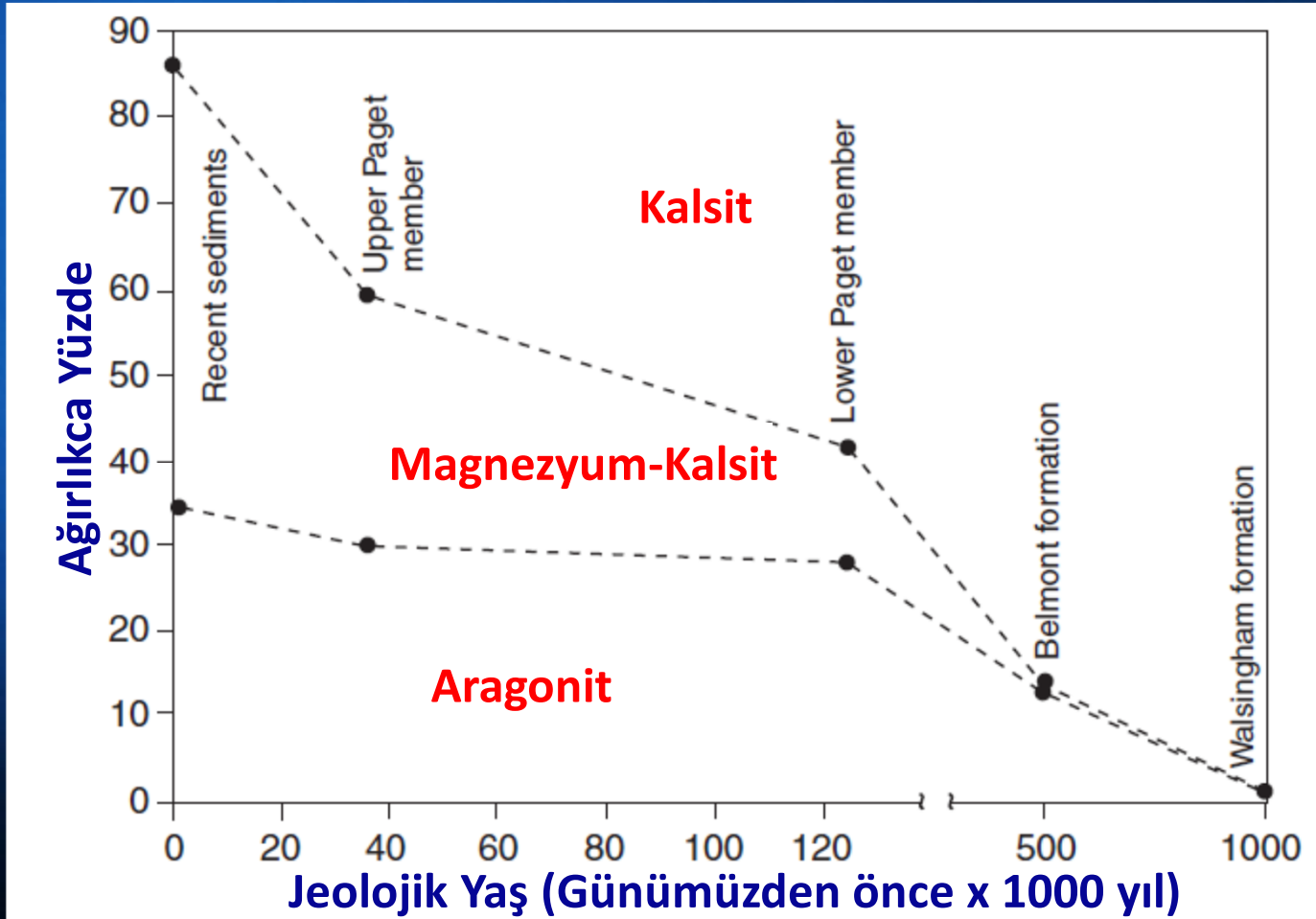
Aragonite

Orthorombik



Güncel karbonat çökelimi ve mineral dönüşümleri

Güncel denizel ortamlarda çökelen karbonat mineralleri ağırlıklı olarak magnezyum-kalsit ve aragonitten oluşur. Bu mineraller zamanla kristal yapısı daha duraylı olan kalsite dönüşürler. Mg-Kalsit, magnezyumca zengin kalsit mineralidir. Hızlı çökelim sırasında kristal yapısında bazı Ca'ların yerine Mg bağlanmıştır. Bunlar zamanla bünyeden atılır, yerlerine Ca bağlanır.



Karbonat Mineralleri

- Kristal yapılarının farklı olmasından dolayı karbonat minerallerinin çözünürlükleri farklıdır.
- Denge sabiti (K) aynı zamanda “çözünürlük çarpımı” olarak da adlandırılır. Bu sayı mineralin çözünebilirliğinin göstergesidir.
- K değeri büyük olan mineral K değeri küçük olan minerale göre daha kolay/bol çözünür.
- Çizelgenin solunda trigonal, sağında orthorombik kristal formuna sahip karbonat mineralleri gösterilmiştir.
- $-\log K = 8.48$ şeklinde gösterilen bir denge sabitinin üstel gösterimi $10^{-8.48}$ şeklindedir.
- $10^{-8.48}, 10^{-17.09}$ dan büyüktür. Dolayısıyla kalsit dolomite göre daha kolay/bol çözünür.

Trigonal	Formül	-log K	Katyon yarıçapı Å	Orthorombik	Formül	-log K	Katyon yarıçapı 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	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	17.09					



Kalsit Çözünürlüğü ve Çözünmüş Karbondioksit



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{\text{calcite}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]^2 = 10^{-8.48}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[2]{10^{-8.48}} = 10^{-4.24} = 0.06 \text{ mmol/L}$$

Tepkimesinde 1 mol kalsitin çözünmesi ile çözeltiye 1er mol Ca ve CO₃ geçer. Ca ve CO₃ derişimleri birbirine eşittir. 25°C'deki denge sabitinin karekökü = CO₃ = Ca aktivitesi = 0.06 mmol/L'dir.

- 0.06 mmol/L = * 40.08 g/mol = 2.4048 mg/L ~ 2.41 mg/L'dir.

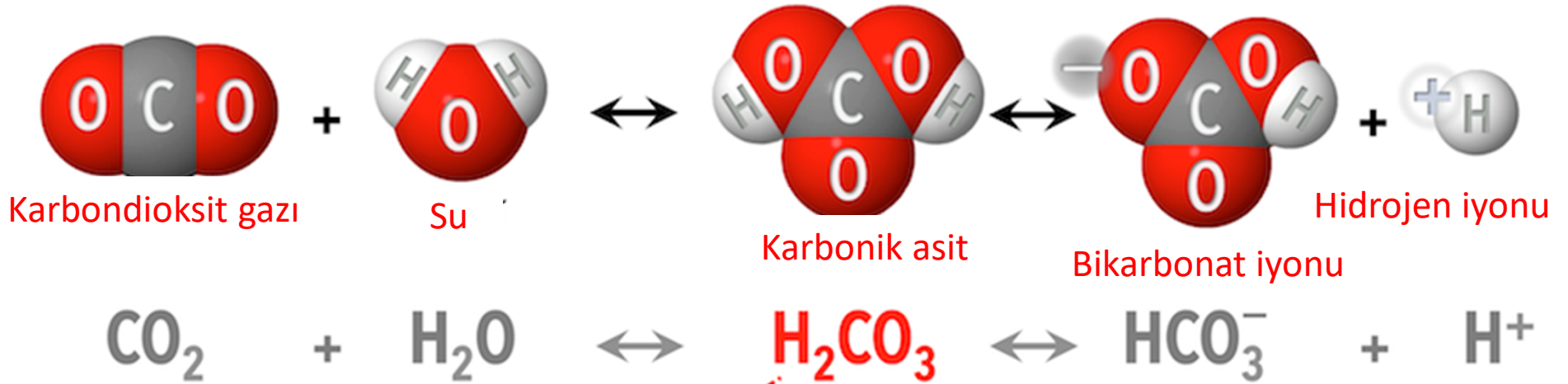
Aşağıdaki çizelgede tipik bir karbonatlı kaya akiferinden boşalan iki karst kaynağına ait veriler sunulmuştur.

Kaynak sularının Ca derişimleri 63 mg/L ve 24 mg/L olup, bu değerler kalsit minerali ile kimyasal dengeye gelmiş bir yeraltısuyunun sahip olabileceği derişimden (2.41 mg/L) ~ 10 ile 30 kat daha büyüktür. Bu sonuç, yeraltısuyunun kalsiti çözmesinde kalsit çözünürlüğü dışında başka faktörlerin de etkili olduğunu göstermektedir. Bu etken çözünmüş karbondioksit gazıdır (CO₂).

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

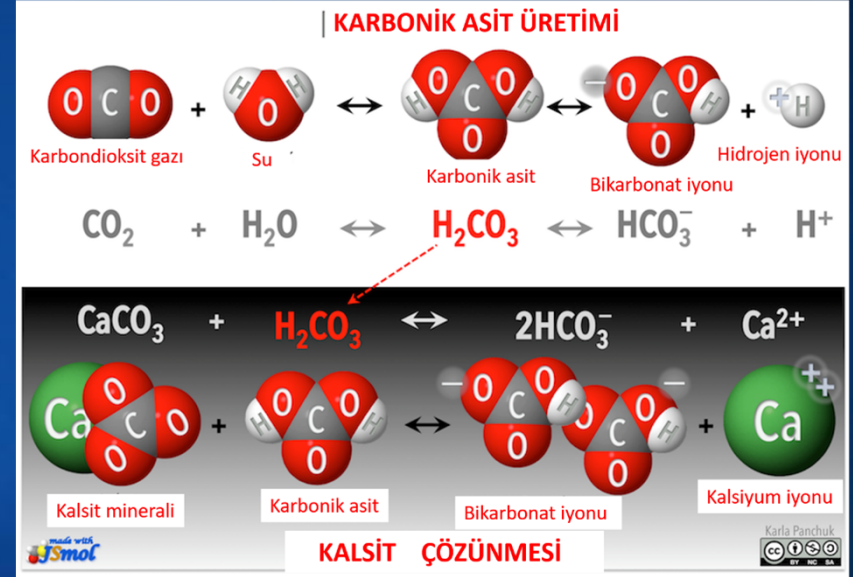
Kalsit Çözünürlüğü ve Çözünmüş Karbondioksit

KARBONİK ASİT ÜRETİMİ



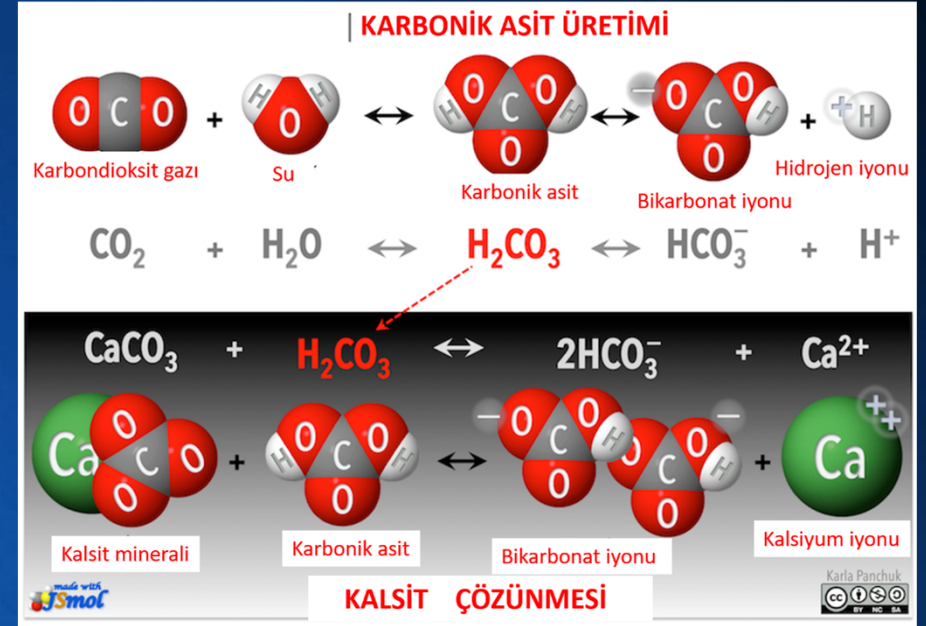
Kalsit Çözünürlüğü ve Çözünmüş Karbondioksit

- Karbonatlı minerallerin çözünmesinde ve çökmesinde temel etken suda çözünmüş karbondioksit gazı ile başlayan bir dizi reaksiyondur.
- Bu reaksiyonlar birbirine çarparak devrilen domino taşları gibi bir diğerini tetikler.
- Süreç CO₂ gazının suyun içine girmesiyle başlar.
- Gazların çözünürlüğü suyun sıcaklığına, gaz basıncına ve suyun tuzluluğuna yani içerdiği çözünmüş madde miktarına (= iyonik güç) bağlıdır.
- Artan sıcaklık ve tuzluluk çözünürlüğü azaltır.
- Artan basınç çözünürlüğü arttırır.
- CO₂ gazı a) atmosferik, b) biyojenik (biyolojik reaksiyonlar) ve c) jeojenik (magmatizma süreçleri) kökenli olabilir.
- Suyu giren CO₂ (CO₂ g) gazı su molekülü (H₂O) ile birleşerek karbonik aside (H₂CO₃) oluşturur.
- Bütün gazlı içeceklerdeki (kola, soda, gazoz vb) gaz CO₂ gazıdır ve bu içeceklerde karbonik asit oluşmasını sağlar.



Kalsit Çözünürlüğü ve Çözünmüş Karbondioksit

- Suda çözünen CO₂ gazının H₂O ile birleşmesi sonucu oluşan H₂CO₃ zayıf bir asittir. Bu asit iki adımda
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (K1)
- Ve
- $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (K2)
- K1 ve K2 karbonik asidin 1. ve 2. ayrışma sabitleri olarak bilinir.
- Karbonik asidin ayrışması ile açığa çıkan H⁺ kalsit (CaCO₃) mineralinin Ca²⁺ ve CO₃²⁻ iyonları arasındaki bağı kırar.
- $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
- Çözeltiye ne kadar çok CO₂ gazı girerse anılan zincirleme reaksiyonlar o denli (sağa doğru) ilerleyerek daha fazla kalsit çözünmesine neden olur.
- Bu mekanizma diğer karbonatlı mineraller için de geçerlidir.
- Çözeltiye ne kadar çok gaz gireceği ilgili gazın kısmi basıncına bağlıdır.



- Atmosferik Basınç atmosferi oluşturan tüm gazların oluşturduğu basınçtır. Toplam basıncın belirli bir gaza (örğ. CO₂) ait olan kısmına kısmi (İng. Partial) basınç denir (Örg. PCO₂).
- P CO₂ ne denli büyükse suya o denli fazla CO₂ gazı girer, kalsit çözünmesi aynı oranda artar.

Kalsit Çözünürlüğü ve Karbondioksit Kısmî Basıncı, P_{CO_2}

- Yandaki çizelgede kalsit minerali ile kimyasal dengeye ulaşmış iki farklı su örneğine ait kimyasal bileşim verileri gösterilmektedir.
- Sağ taraftaki su örneği kısmi basıncı $PCO_2 = 10^{-3.5}$ atm olan atmosferik CO_2 ile dengeye ulaşmış, çözdüğü bu gaz sayesinde 0.44 mmol/L kalsit minerali çözebilmiştir. pH= 8.2'dir.
- Soldaki su biyolojik faaliyetler nedeniyle CO_2 ce zenginleşmiş toprak kök zonu atmosferi ile temas etmiş olup, $PCO_2 = 10^{-1.5}$ atm'dir. Bu su 2 mmol/L kalsit çözmüştür. Daha fazla CO_2 gazı içerdiği için diğer suya göre daha asidiktir, pH= 6.9'dur.
- Sağdaki eşitliği kullanarak yukarıdaki çizelgede verilen sayıları kontrol ediniz.
- Örnek Soru: $10^{-1.5}$ atm'lik CO_2 kısmi basıncı ile dengedeki suyun Ca aktivitesi 2 mmol/L ise, HCO_3^- aktivitesi kaç mmol/L'dir?

	<i>Toprak</i>	<i>Atmosfer</i>
$[P_{CO_2}]$	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$
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

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

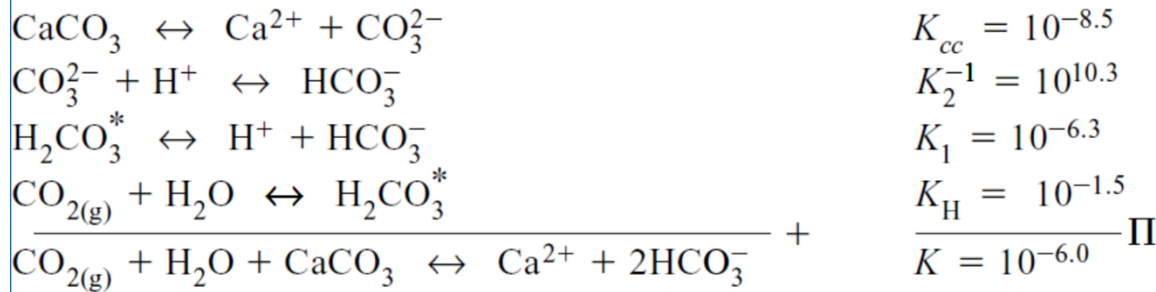
$$[HCO_3^-] = \sqrt[2]{\frac{10^{-6} * [P_{CO_2}]}{[Ca^{2+}]}}$$

$$[HCO_3^-] = \sqrt[2]{\frac{10^{-6} * 10^{-1.5}}{2 * 10^{-3}}}$$

$$[HCO_3^-] = \sqrt[2]{0.5 * 10^{-4.5}} = 0.00397 \text{ mol/L}$$

$$[HCO_3^-] = 3.97 \approx 4.0 \text{ mmol/L}$$

Örnek Sorular



- $\text{PCO}_2 = 1.2 \text{ atm}$ olan maden suyu sodası 5 mmol/L HCO_3^- içermektedir. pH değeri nedir?

- Yandaki kimyasal denge eşitliklerini ve K değerlerini kullanarak aşağıdaki soruları çözünüz.
- pH= 10.5 olan bir suda HCO_3^- içeriği 5 mmol/L ise CO_3^{2-} derişimi mek/L biriminde nedir?
- 10 mol CaCO_3 çözmüş bir su da Ca^{2+} ve CO_3^{2-} aktivite değerleri nedir?
- pH= 8 olan bir suda HCO_3^- içeriği 10 mmol/L ise PCO_2 değeri nedir?
- HCO_3^- içeriği 10 mmol/L , CO_3^{2-} içeriği 5 mmol/L olan suyun pH değeri nedir?
- Ca^{2+} ve CO_3^{2-} içerikleri $10'$ ar mmol/L olan su kaç gram kalsit çözmüştür?

Biyojenik CO₂

Atmosferik CO₂ derişimi oldukça düşüktür. Bu yüzden atmosferik PCO₂ ile dengeye gelmiş sular dikkate değer düzeyde karbonat minerali çözemez. Atmosferle temasta bulunan akarsu, göl, deniz gibi su kütlerinde pH= 8.3 dolayındadır. Biyolojik aktivite bu değeri kısmen değiştirebilir.

Kök zonundaki organik madde oksidasyonu ve terleme reaksiyonları ile oldukça yüksek düzeyde CO₂ üretilebilir.



Biyojenik CO₂ karbonatlı minerallerin çözünmesinde en belirleyici kimyasaldır.

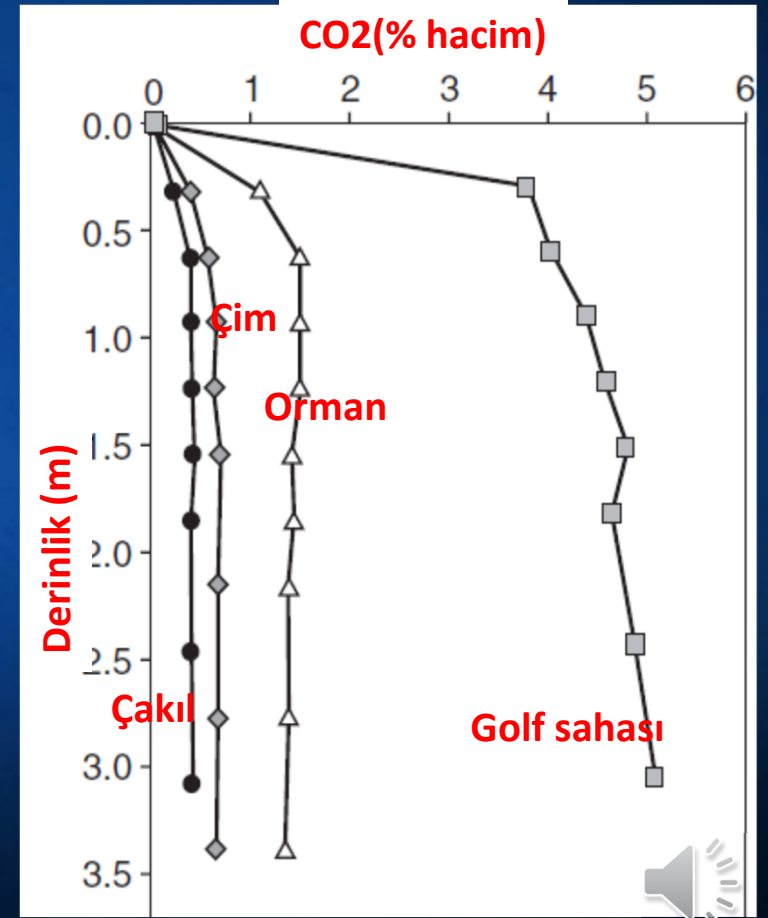
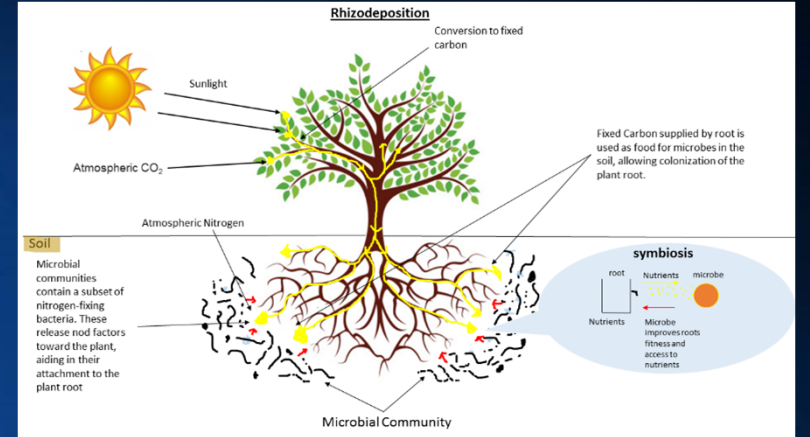
Jeojenik CO₂ güncel ya da yakın jeolojik geçmişte etkili magmatik süreçlerden kaynaklanır.

Tipik P_{CO_2} değerleri:

$$P_{CO_2 \text{ atmosferik}} = 10^{-3.5} \text{ atm}$$

$$P_{CO_2 \text{ biyojenik}} = 10^{-1.5} \text{ ile } 10^{-3.5} \text{ atm}$$

$$P_{CO_2 \text{ jeojenik}} = 10 \text{ ile } 10^{-1} \text{ atm}$$



Biyojenik CO₂, Toprak Karbondioksiti

Yerkürede toprakta PCO₂ değişimi, Koyu= yüksek, Açık= düşük

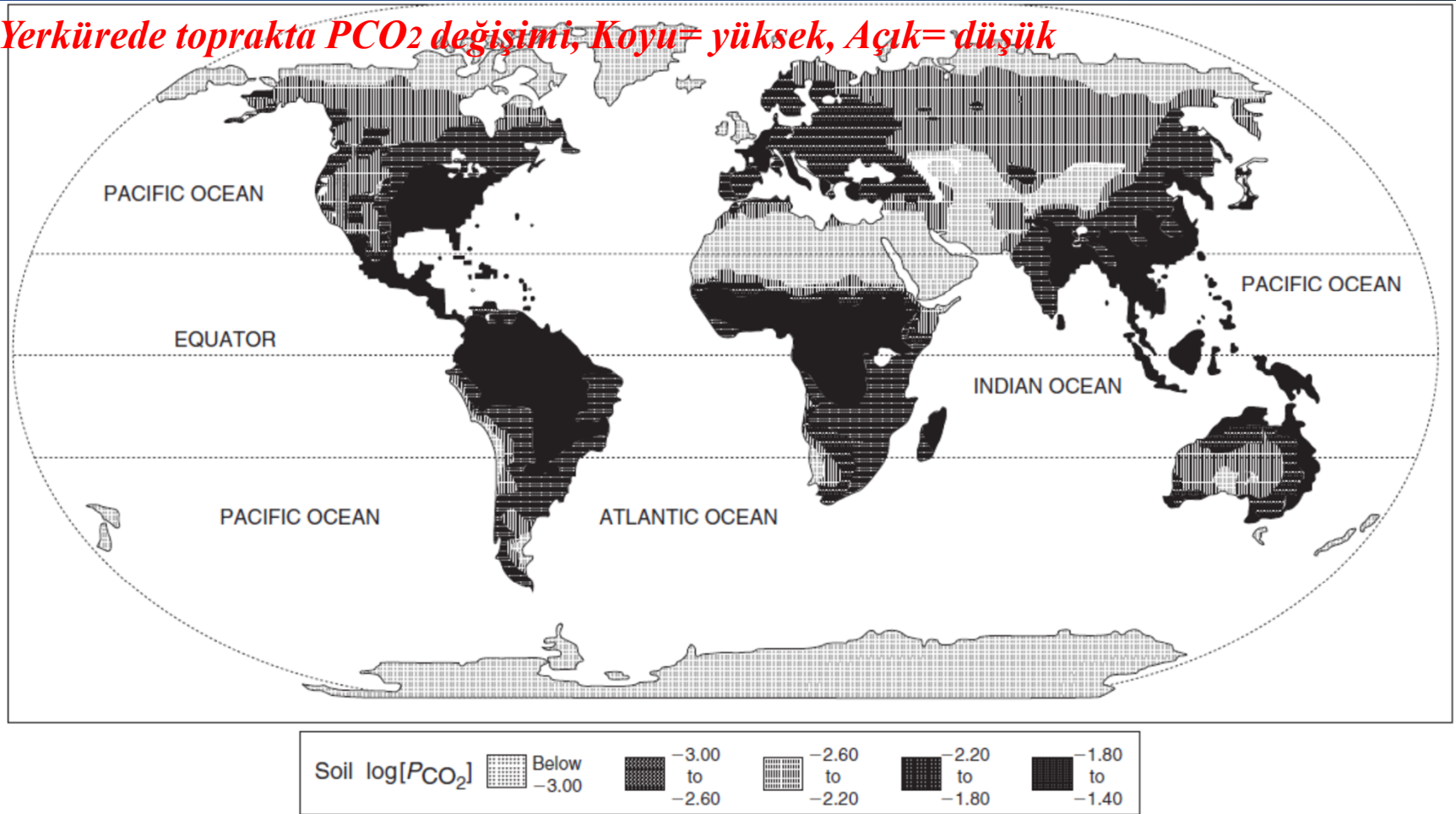


Figure 5.13. Map of soil CO₂ pressure produced with the relationship shown in Figure 5.12 (Brook et al., 1983).

Yüksek yağış ve sıcaklık birlikte biyolojik aktivitenin artmasına neden olurlar. Bu durum toprak zonunda biyojenik CO₂ üretimini arttırır. Bu yüzden tropik bölgelerde karbonatlı mineral çözünmesi ve buna bağlı karstlaşma gelişimi daha yoğun gerçekleşir. Karstlaşma kayaların su ile çözünmesi sürecinin adıdır.



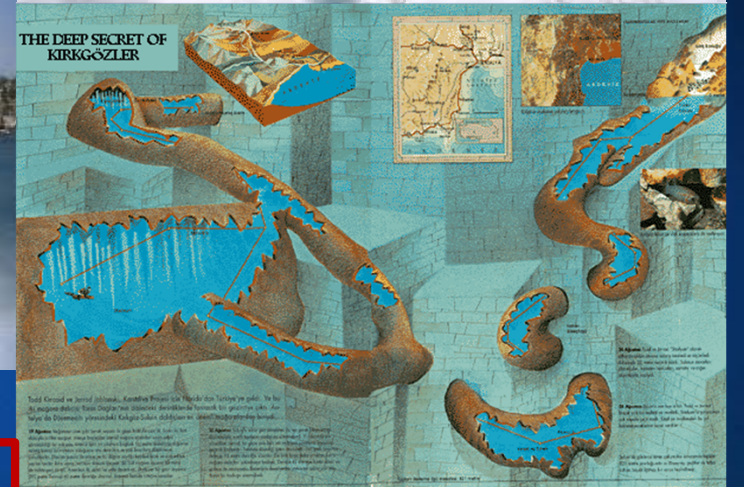
Jeojenik CO₂



Obruklar Konya Kapalı Havzasında jeojenik CO₂ ce zengin yeraltısuyunun karbonatlı kayaları çözmesi sonucu oluşan çöküntü yapılarıdır. CO₂ in kaynağı yakın geçmişe değin devam eden Kuvaterner volkanizmasıdır. Bu jeolojik sürecin etkileri günümüzde de devam etmektedir. Artezyen yapan kuyulardan elde edilen CO₂ kuru buz yapımında kullanılmaktadır.



Jeojenik CO2



Pamukkale travertenleri, dünyanın en büyük traverten çökeli olan Antalya Traverten Platosu, Antalya'daki Kırkgöz ve Düdenbaşı gibi yüksek debili karst kaynakları jeojenik CO2 getirimi ile gerçekleşen hipojenik karstlaşma yapılarıdır. Kırkgöz Kaynakları gerisindeki yeraltı boşluğuna (sağdaki çizim ve fotoğraf) bir stadyum sığabilir.



Toplam İnorganik Karbon (TİK), pH ve Karbonat Alkalinitesi

Toplam İnorganik Karbon (TİK, İng. Total Inorganic Carbon, TIC)

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

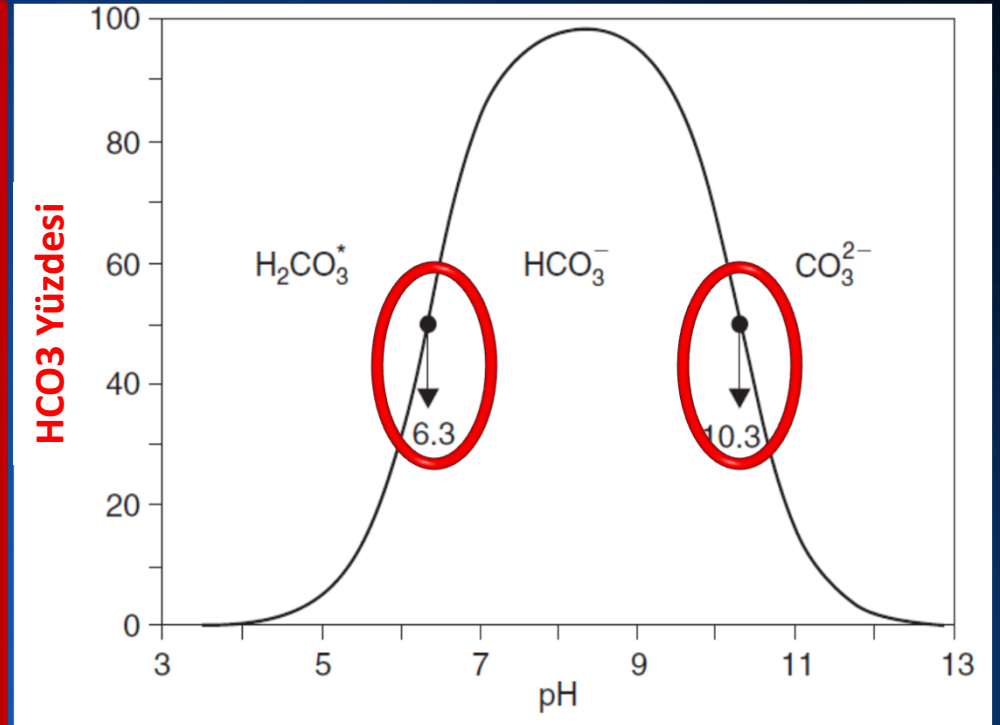
(m= toplam derişim, aktivite değil)

Sudaki inorganik karbon türlerinin toplamını ifade eder. Karbonik asit, bikarbonat ve karbonat iyonlarının toplamından oluşur. Karbon türlerinin bolluk oranları pH değeri tarafından kontrol edilir.

Sağdaki şekilde bu durum sudaki HCO_3^- yüzdesi (yani $HCO_3^-/TİK$ oranı) ile gösterilmektedir. pH 6.3'te çözeltide TİK'un %50 si HCO_3^- , %50'si $H_2CO_3^*$ 'tir. pH 10.3'te ise çözeltide TİK'un %50 si HCO_3^- , %50'si CO_3^{2-} 'tir. CO_3^{2-} ve H_2CO_3 suda birlikte bulunamazlar.

Alkalinite suyun aside nötürleştirme kapasitesidir. Şekilde, bazik bölgedeki karbon türleri HCO_3^- ve CO_3^{2-} tür. Bunların toplamı Karbonat Alkalinitesi olarak adlandırılır.

$$KarbonatAlkalinitesi = m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}}$$



Üçüncü bir alkalinite türü ise Hidroksil Alkalinitesi'dir (OH^-).



$$K_{H_2O} = 10^{-14} = [H^+] * [OH^-]$$

$$\text{Nötr pH} = 7 \text{ de } [H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

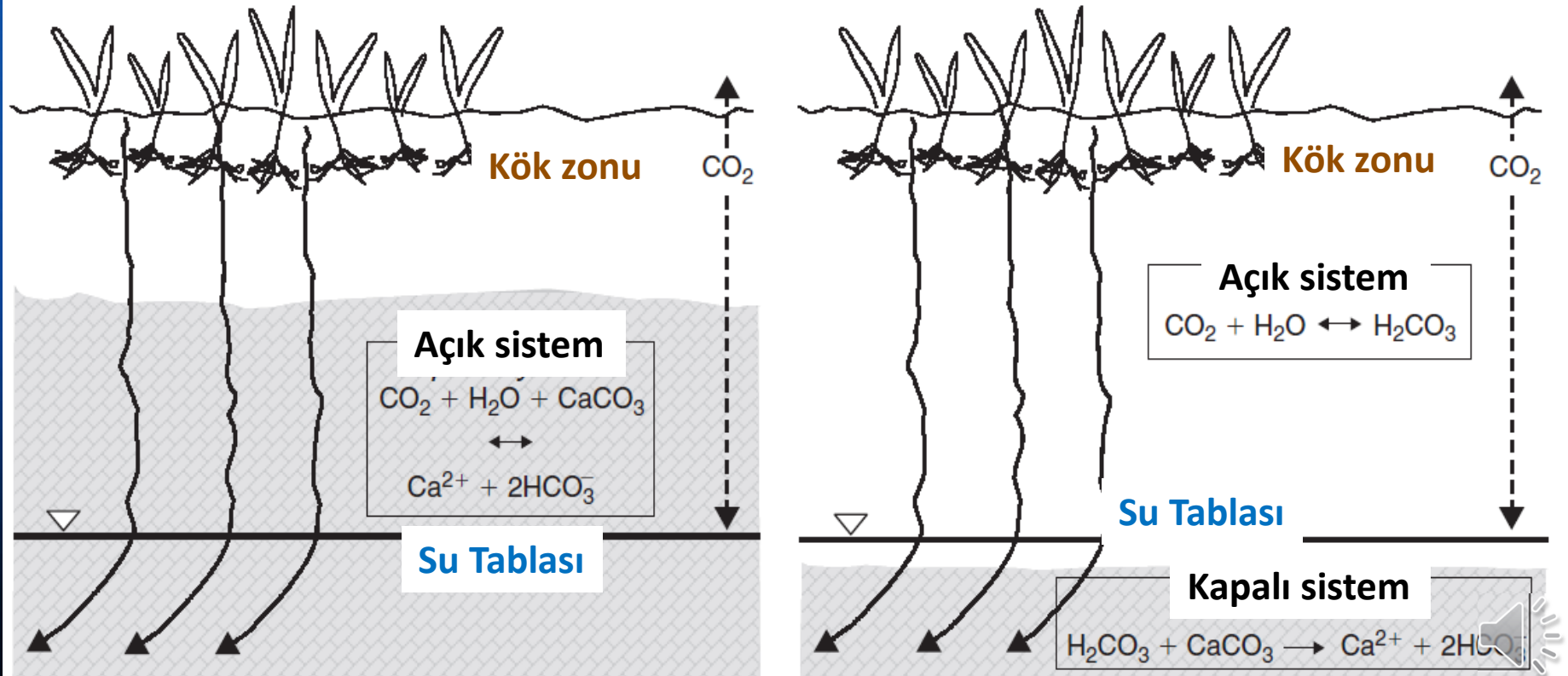
$$\text{pH} = -\log [H^+] = \text{pH} = 7$$

OH^- alkalinitesi pH>9'dan sonra önem kazanmaya başlar.



P_{CO_2} , Kaynağına Açık ve Kapalı Sistemler

Karbonat kimyasında Açık Sistem ve Kapalı Sistem ifadeleri ile karşılaşabilirsiniz. Açık Sistemlerde CO_2 kaynağı zamanda süreklidir. Kapalı Sistemlerde CO_2 sınırlı bir süre üretilir. Tropik ormandaki kök zonu açık sisteme, kış mevsimi yaşanan bölgelerdeki kök zonu kapalı sisteme örnek gösterilebilir. Doğal olarak açık sistemlerde karbonat minerali çözünmesi daha fazla ve uzun sürelidir. Karstlaşmanın en yoğun gerçekleştiği yöreler tropik iklim kuşağıdır. Gerçekte Açık ve Kapalı sistem teorik açıdan olası iki uç durumu (İng. End-member) tanımlar. Gerçekte pek çok sistem bu iki durumun arasında yer alır.



Açık ve Kapalı Sistemlerde Çözünme

Açık Sistemlerde CO_2 kaynağı zamanda sürekli. Kapalı Sistemlerde CO_2 sınırlı bir süre üretilir. Aşağıdaki örnekte bu sistemlerin başlangıç ve sonuç PCO_2 değerlerine göre pH, Ca, Karbonat Alkalinitesi ve Özgül Elektriksel İletkenlik (ÖEİ) değerleri gösterilmiştir.

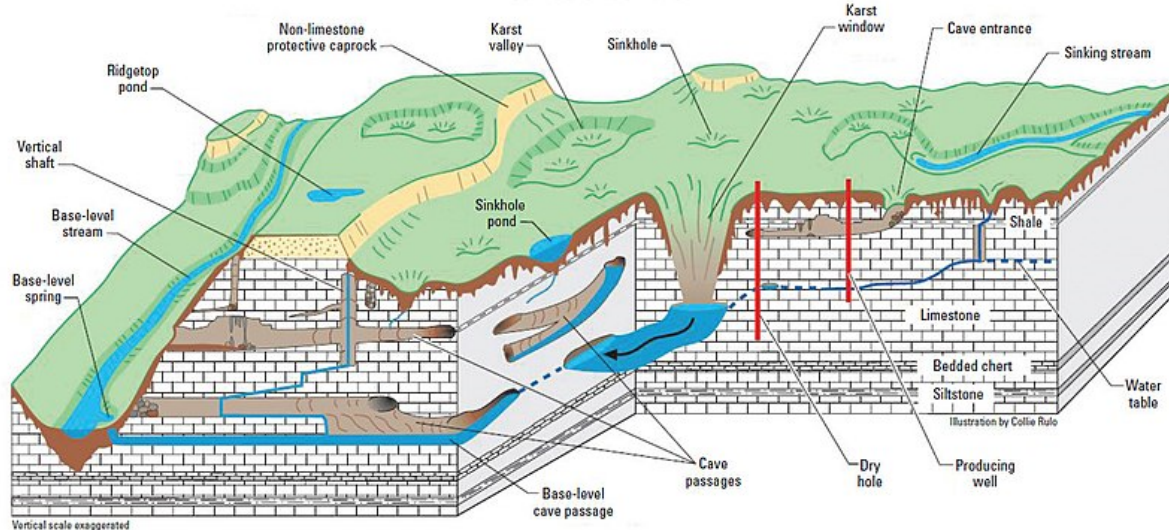
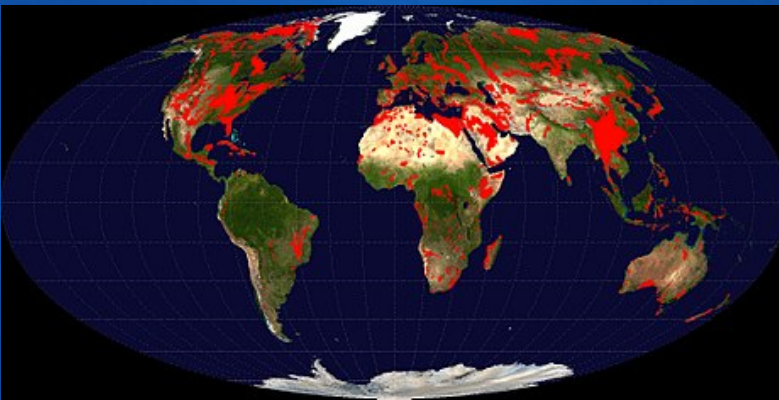
Çözünmüş madde içeriğinin göstergesi olan ÖEİ değeri dikkate alındığında Açık Sistemde daha çok çözünme olduğu görülmektedir. Kapalı sistemde dikkate değer çözünme olması için başlangıç PCO_2 değerinin dikkate değer düzeyde yüksek olması gerekmektedir.

Açık sistemde pH 7'nin altına inebilirse de Kapalı sistemde bu durumla karşılaşılmaz.

		Açık sistem		Kapalı sistem	
		Sabit ve sürekli $[\text{P}_{\text{CO}_2}]$		Başlangıçta bir miktar $[\text{P}_{\text{CO}_2}]$	
$[\text{P}_{\text{CO}_2}]$	Başlangıç	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$
	Sonuç	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	$10^{-2.5}$	$10^{-6.4}$
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 $\mu\text{S/cm}$

Karst (Karst= Kras = Kıraç = Susuz) Hidrojeokimyası

<https://en.wikipedia.org/wiki/Karst>



Karst (Karst= Kras = Kıraç = Susuz) Hidrojeokimyası

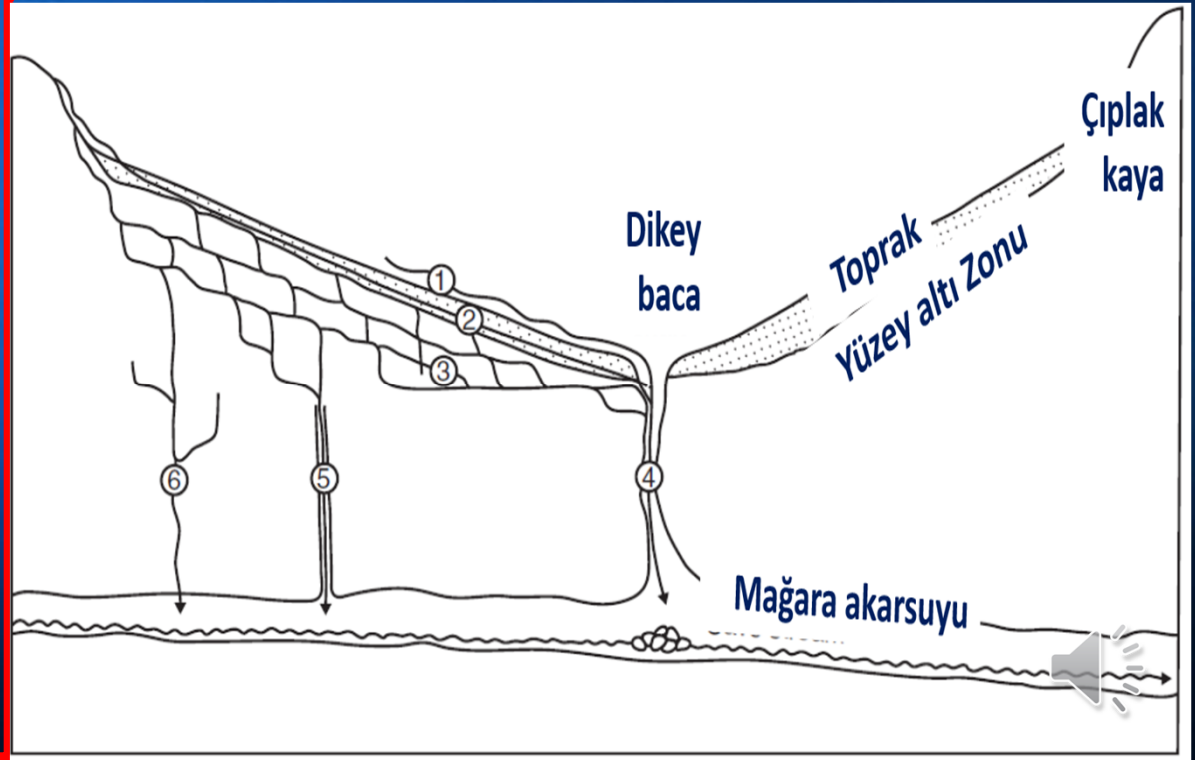
Karst hem jeomorfolojik, hem de hidrojeolojik anlam içeren bir terimdir.

Karst jeomorfolojisi minerallerin çözünmesi sonucu oluşan kendine özgü, dolin, düden, uvala, polya gibi yüzey morfoloji yapıları ile mağaralar gibi yeraltı yapıları ile ilgilenir.

Karst hidrojeolojisi karstlaşmanın geliştiği alanlardaki hidrojeolojik süreçler ile ilgilidir. Erime kanalları yüksek hidrolik iletkenlik zonları oluşturduğundan karst akiferlerinin bir bölümünde akım hızı yüksektir. Bu durumda akım yer yer türbülanslıdır, Darcy yasasına uymaz.

Karstik alanlarda su ya çok az ya da çok boldur. Dünyanın en yüksek debili kaynakları karst kaynaklarıdır.

Akış Bileşeni Numarası	Gözlem Sayısı	Ortalama	Std. Sapma
(a)	Ca derişimi (mg/L)		
1	6	7.5	2.49
2	162	18.7	5.04
3	154	46.5	6.75
4	61	46.8	6.66
5	186	30.6	17.86
6	1714	36.1	6.72



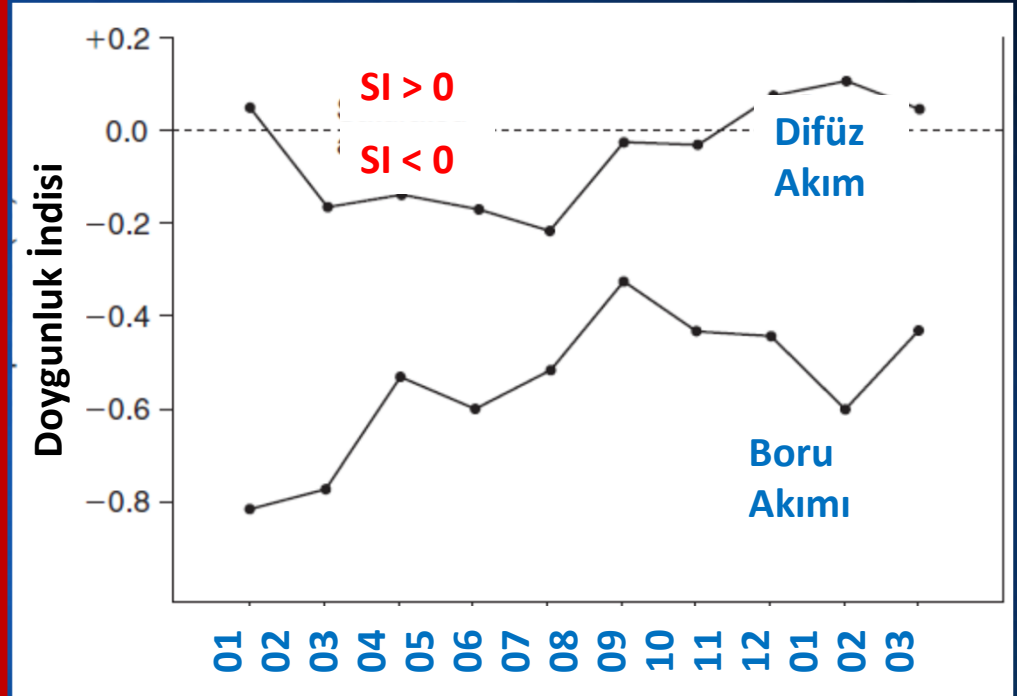
Karst Akiferlerinde Difüz Akım ve Boru Akımı

Akış tipinin su kimyasına etkisi!

Karst akiferlerinde yeraltısuyu akımı kayacın gözeneklerinden (**Difüz akım**) ve erime kanallarından (İng. Conduit) (**Boru Akımı**) gerçekleşir. Erime kanalları bir kaç mm ile birkaç on metre çapında olabilirler. Bu kanallarda hidrolik iletkenlik çok yüksek olduğundan akış çok hızlı, bu nedenle de suyun kaya ile temas süresi azdır. Bu durum mineral çözünmesinin Boru Akımında daha düşük; akış hızının çok daha yavaş olduğu Difüz Akımda ise daha yüksek olmasına neden olur.

Öte yandan, erime kanallarının birbirine bağlanması Boru Akımı sistemlerinde “**Karışım Korozyonu**” olasılığını arttırmaktadır.

Şekilde, Difüz Akım ve Boru Akımı ile beslenen iki karst kaynağında Doygunluk İndisinin aylara göre değişimini göstermektedir.

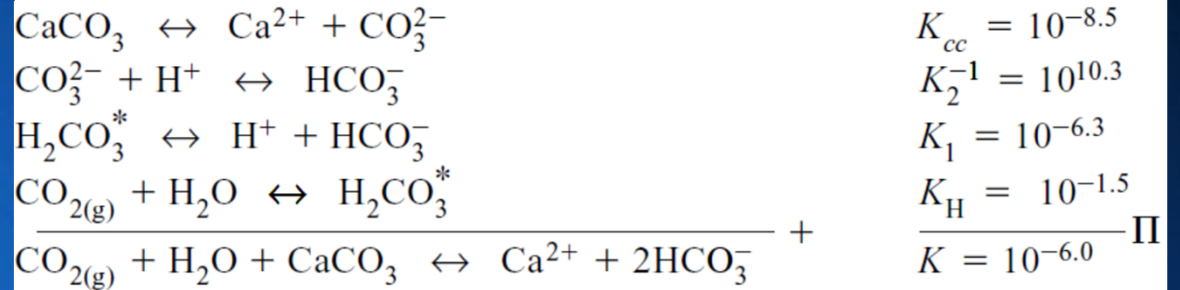


Karstlaşmanın Hidrojeokimyası CO₂ kazanımı ya da kaybı!

Karstlaşma yaygın olarak kalsit, dolomit gibi minerallerden yapılmış karbonatlı kayalarda ve jips, anhidrit gibi buharlaşma (İng. Evaporation) sonucu oluşmuş evaporitik kayalarda gözlenir. Bu derste ilgilendiğimiz karbonatlı kaya karstıdır.

Karstlaşmanın hidrojeokimyasında aşağıdaki süreçler etkilidir.

1. CO₂ kazanımı ya da kaybı
2. Ortak İyon Etkisi
3. İyonik Güç Etkisi
4. Karışım Korozyonu
5. Sıcaklık Değişimi



Karbonatlı mineral örneği olarak kalsitin çözünmesi ile ilgili reaksiyonlar şekilde gösterildiği gibi olup, tüm reaksiyonların toplamı en alt satırda gösterilmiştir.

Eşitlikten sisteme ne kadar çok CO₂ girerse o denli çok çözünme olacağı anlaşılmaktadır. Sisteme her yeni CO₂ girişinde yeniden **ÇÖZÜNME** olmakta, yeni bir kimyasal denge kurulmaktadır. Benzer biçimde sistemden her yeni CO₂ çıkışında da yeniden **ÇÖKELME** olmakta, yeni bir kimyasal denge kurulmaktadır. Karstlaşma yüzeyden aşağıya doğru (Epijenik karstlaşma, Biyojenik CO₂) ya da aşağıdan yukarıya doğru (Hipojenik karstlaşma, Jeojenik CO₂) şeklinde gelişebilir. Kaynağı ne olursa olsun sisteme olan CO₂ girdisinin kısmi basıncı ($P_{\text{CO}_2 \text{ çözelti}}$) atmosferik CO₂ kısmi basıncından ($P_{\text{CO}_2 \text{ atmosferik}}$) çok yüksektir. Bu durumda, daha önce yüksek P_{CO_2} ile dengeye gelmiş su atmosferle temas edince $P_{\text{CO}_2 \text{ atmosferik}}$ ile dengeye gelmek için bünyesindeki fazla CO₂ i salar. Bu durumda, “fazla” CO₂ sayesinde suya girmiş olan Ca ve CO₃ iyonları da birleşerek CaCO₃ şeklinde çökelerler. Yani, daha önce sağa doğru ilerleyen yukarıdaki reaksiyon bu kez sola doğru ilerlemektedir. $P_{\text{CO}_2 \text{ çözelti}} = P_{\text{CO}_2 \text{ atmosferik}}$ olunca çökelim durur. Mağara çökellerinin ve Pamukkale ya da Antalya da gözlenen travertenlerin oluşum şekli budur.

Karstlaşmanın Hidrojeokimyası, Ortak iyon etkisi!

1. CO₂ kazanımı ya da kaybı

2. **Ortak İyon Etkisi**

3. İyonik Güç Etkisi

4. Karışım Korozyonu

5. Sıcaklık Değişimi



$$2. SI_{kalsit} = \log\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}]}{K}\right) = \log\left(\frac{[10^{-5}] * [10^{-5}]}{[10^{-8.5}]}\right) = -1.5$$



$$4. SI_{jips} = \log\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]}{K}\right) = \log\left(\frac{[1.5 * 10^{-3}] * [1.5 * 10^{-3}]}{[10^{-4.5}]}\right) = -1.1$$

$$5. SI_{kalsit} = \log\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}]}{K}\right) = \log\left(\frac{[1.51 * 10^{-3}] * [10^{-5}]}{[10^{-8.5}]}\right) = +0.7$$

Ortak İyon Etkisi çözeltinin mineral çökeltmesine neden olur.

Buradaki kuramsal örnekte bir yeraltısuyu 10^{-5} mol kalsit çözmüştür (Eşitlik 1). Çözeltideki Ca ve CO₃ iyon aktiviteleri 10^{-5} mol/L 'dir. Çözümü basitleştirmek için aktif konsantrasyon = toplam konsantrasyon varsayalım. Eşitlik 2'ye göre $SI_{kalsit} = -1.5$ olup, bu yeraltısuyu karşılaşması halinde daha fazla kalsit çözebilir. Akışına devam eden yeraltısuyu jips minerali ile karşılaşmış ve Eşitlik 3'e göre çözmüştür. Eşitlik 4'e göre $SI_{jips} = -1.1$ olup, yeraltısuyu karşılaşması halinde daha fazla jips çözebilir.

Kalsit ve jips çözünmesi ile suya geçen ortak iyon Ca'dur. Kalsit çözünmesi sonucu suyun Ca aktivitesi 10^{-5} mol/L iken, jips çözünmesinden gelen katkı ile çözeltinin Ca aktivitesi $1.51 * 10^{-3} \text{ mol/L}$ olmuştur.

Bu durumda, Eşitlik 5'e göre $SI_{kalsit} = +0.7$ değerine yükselmiştir. $SI > 0$ olduğu için çözelti kalsit minerali çökeltecektir.

Karstlaşmanın Hidrojeokimyası, İyonik güç etkisi!

1. CO₂ kazanımı ya da kaybı
2. Ortak İyon Etkisi
3. **İyonik Güç Etkisi**
4. Karışım Korozyonu
5. Sıcaklık Değişimi

İyonik Güç >> $I \equiv \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$

Aktivite katsayısı

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

Aktif Konsantrasyon >> $[i] = \gamma_i \cdot m_i$

Çözeltide ne kadar çok iyon varsa ve bunların elektriksel yükleri ne kadar büyükse İyonik Güç (I) o kadar büyük olur.

Sağ üstte kırmızı çerçeve içinde gösterildiği gibi İyonik Güç arttıkça aktivite katsayısının (γ) değeri azalır.

Azalan γ iyonların aktif konsantrasyonlarını “[i]” azalır. Bu durumda, Eşitlik 1 [i] değerleri Eşitlik 3’te daha küçük değerler alırlar.

1. $SI_{kalsit} = \log\left(\frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K}\right) = \log\left(\frac{[1.51 \cdot 10^{-3}] \cdot [10^{-5}]}{[10^{-8.5}]}\right) = +0.7$



3. $SI_{kalsit} = \log\left(\frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K}\right) = \log\left(\frac{[10^{-5}] \cdot [10^{-6}]}{[10^{-8.5}]}\right) = -2.5$

Eşitlik 1’e göre yeraltısuyu kalsite doygundur ve çökeltecektir. Yeraltısuyu akışı sırasında Halit (NaCl) minerali çözmüştür.

Çözeltiye yeni iyonların girmesi iyonik gücü arttırmış, bu da aktivite katsayısı değerini düşürerek aktif konsantrasyonların azalmasına neden olmuştur. Eşitlik 3’e göre $SI_{kalsit} = -2.5$ olduğundan, yeraltısuyu karşılaştığında yeniden kalsit çözecektir.

Karstlaşmanın Hidrojeokimyası, Karışım Korozyonu !

1. CO₂ kazanımı ya da kaybı
2. Ortak İyon Etkisi
3. İyonik Güç Artışı
4. **Karışım Korozyonu**
5. Sıcaklık Değişimi

$$SI_{kalsit} = \log\left(\frac{[Ca^{2+}] * [CO_3^{2-}]}{K}\right)$$

Burada korozyon (İng. Corrosion) kimyasal çözünme anlamında kullanılmaktadır. Karışım Korozyonu (İng. Mixing corrosion, Bogli, 1961) terimi kalsite doymuş suların karışması durumunda yeniden kalsit çözmeleri süreci için kullanılmaktadır. Bu durumun nedeni kalsit denge sabitinin (K) sıcaklıkla doğrusal olmayan (İng. Non-linear) biçimde değişmesidir.

Yeraltısuyu	Karışım Oranı	Sıcaklık (°C)	[Ca ²⁺] mol/L	[CO ₃ ²⁻] mol/L	SI	K (10 ^x)
A	1%	5	7.50E-05	7.50E-05	0.050	-8.30
B	99%	40	5.20E-05	5.20E-05	0.012	-8.58
C	100%	39.65	5.22E-05	5.22E-05	-0.004	-8.56

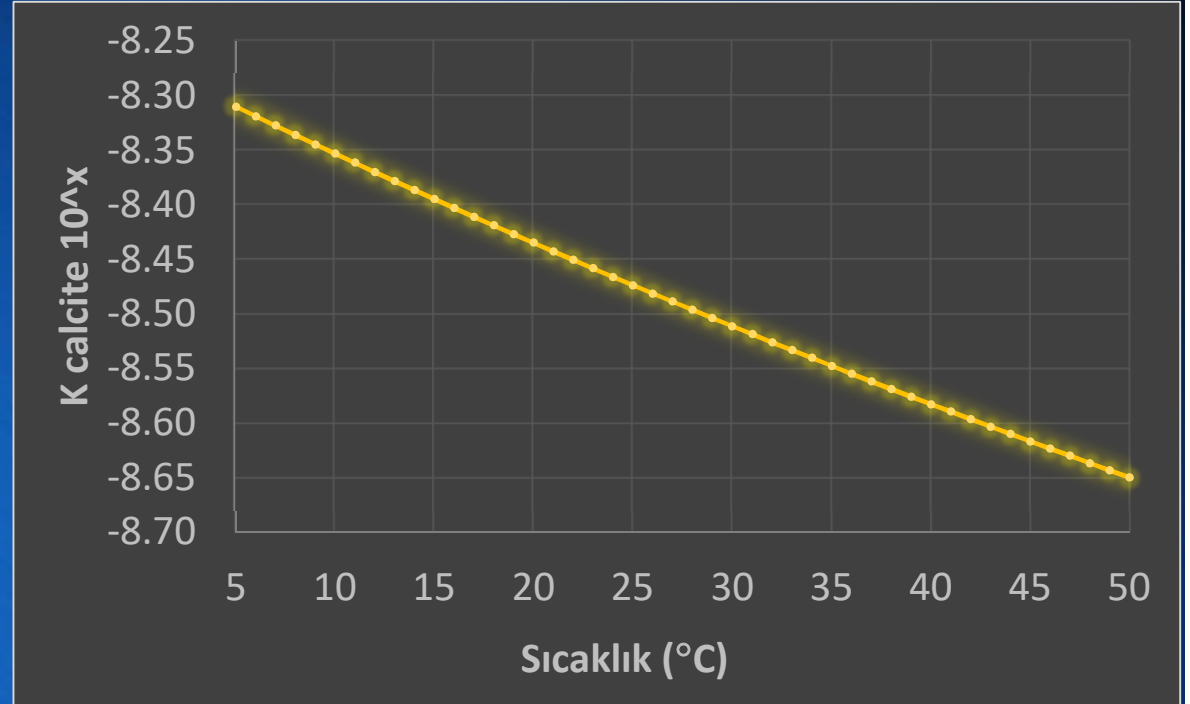
B yeraltısuyu 40 °C sıcaklığa sahip bir kaynak suyudur. Kaynak suyuna yüzeye çıkmadan önce kar erimesinden kaynaklanan 5 °C sıcaklığındaki A suyu % 1 oranında karışmaktadır. Karışım öncesinde her iki su da kalsit mineraline göre doymuş durumdadır ($SI_{kalsit A} = +0.05$, $SI_{kalsit B} = +0.012$). Karışım suyu C'nin sıcaklığı korunumlu karışım yaklaşımıyla 39.65 °C olarak hesaplanmıştır. Benzer biçimde C suyu için hesaplanan iyon aktiviteleri de çizelgede gösterilmiştir. Karışım suyunun kalsite göre doymunluğu $SI_{kalsit C} = -0.004$ olup, $SI < 0$ 'dır. Bu durumda karışım suyu karşılaşması durumunda kalsit mineralini çözecektir.



Karstlaşmanın Hidrojeokimyası, Sıcaklık değişimi !

1. CO₂ kazanımı ya da kaybı
2. Ortak İyon Etkisi
3. İyonik Güç Artışı
4. Karışım Korozyonu
5. **Sıcaklık Değişimi**

$$SI_{kalsit} = \log\left(\frac{[Ca^{2+}] * [CO_3^{2-}]}{K}\right)$$



Yeraltısuyunun minerallere göre doygunluk durumunu etkileyen süreçlerden birisi de sıcaklıktır. Eşitlikten görüldüğü gibi, pay kısmında yer alan iyon aktivitelerinde bir değişiklik olmasa bile denge sabiti (K) değerinin azalması ya da artması SI değerini etkileyecektir. Örneğin, derin dolaşımda 50 °C'de ($K = 10^{-8.65}$) $SI_{kalsit} = +0.082$ ($SI > 0$) olan bir yeraltısuyu yüzeye yaklaşırken kondüktif taşınım ile ısı kaybederek 5 °C sıcaklığa indiğinde $SI_{kalsit} = -0.264$ ($SI < 0$) kalsit mineraline göre yeniden agresifleşecek ve karşılaştığında çözecektir. Bazı kaynak ağzlarında çözünme sonucu oluşan genişlemenin nedenlerinden birisi de budur.

Karstlaşmanın Hidrojeokimyası, Kıyı akiferleri

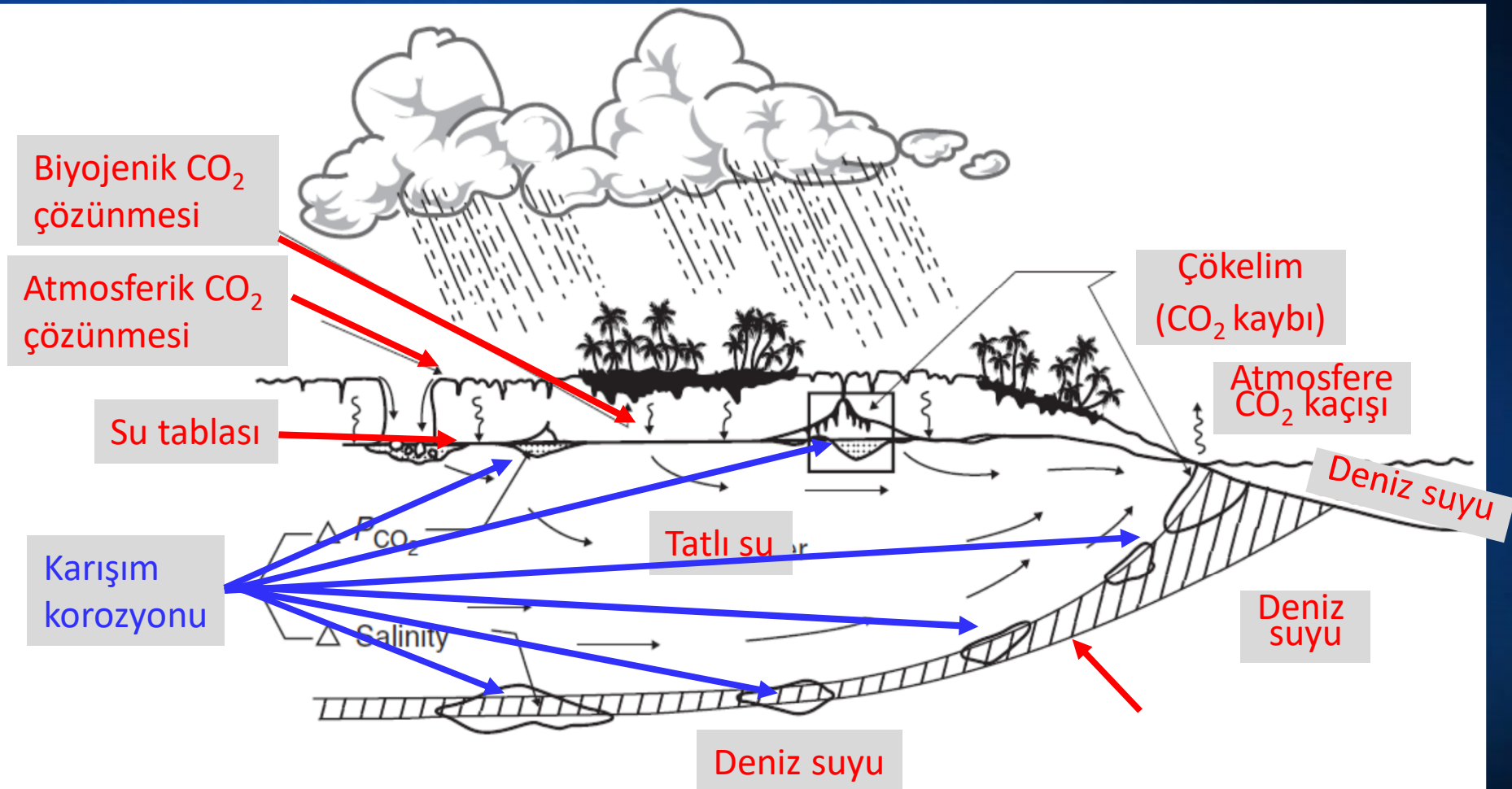
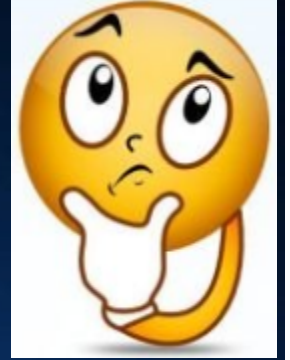


Figure 5.31. Dissolution features in a coastal carbonate aquifer (James and Choquette, 1984).



ÖRNEK SORULAR (Her yıl sorarım :)

Aileniz yeni alınan çamaşır makinesini 10 yıl kullanmayı amaçlamakta olup; TV reklamlarında kireçlenmenin (kalsit çökelişi) makinenizin ömrünü kısaltmaması için kalsit çökelişini engelleyici kimyasal (örğ. Kalgonit) kullanımı önerilmektedir. Siz ise şebeke suyunuzun kimyasal verilerinden -ve bu derste edindiğiniz engin bilgidен- hareketle anılan sıcaklıkta kalsit çökelişi olmayacağını, Kalgonit'e para vermenin anlamsız olacağını, bunun yerine ikinci el bir otomobil alınmasının daha mantıklı olduğunu düşünmektesiniz. Anneniz, çamaşırları her zaman 40°C sıcaklıkta yıkadığına ve çeşme suyunuz 2 şer mg/L düzeyinde aktif Ca^{2+} ve CO_3^{2-} derişimi içerdiğine göre haklı olup olmadığını SI_kalsit değerini belirleyerek gösteriniz. ($Ca^{2+}=40$ g/mol, $CO_3^{2-}=60$ g/mol, $K_{kalsit}=10^{-8.31}$)



4- Karbonik asitin ikinci bozunma reaksiyonu; $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ ($K=10^{-6.5}$) şeklindedir. Eğer su örneğinin HCO_3^- içeriğı 3.9 meq/l ve pH'ı 8.5 ise CO_3^{2-} derişimi kaç meq/l'dir? İyonik aktiviteler ve derişimler arası farkı ihmal ediniz. Çözümü aşağıda gösteriniz.

$$K = \frac{[H^+] * [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad 10^{-6.5} = \frac{10^{-8.5} * [CO_3^{2-}]}{3.9 * 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

$$[CO_3^{2-}] = 0.39 \text{ mol/l} = 390 \text{ mmol/l} = 780 \text{ meq/l}$$



ÖRNEK SORULAR (Her yıl sorarım :)



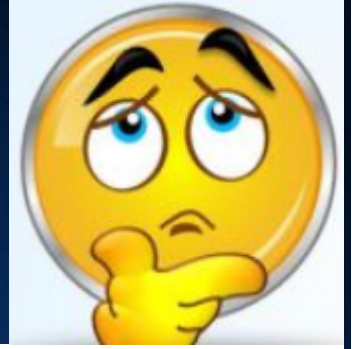
9. Kalsite doymun bir yeraltısuyu , yeraltındaki akımı sırasında bir Halit (NaCl) tabakasından geçmekte ve daha sonra tekrar karbonatlı bir birime girmekte ve burada yeniden kalsit çözmemektedir. Bu durumun nedenini kısa ve özlü biçimde aşağıda açıklayınız.

Cevap: Kalsite doymun olan yeraltısuyu Halit (NaCl) tabakası ile karşılaşınca Na ve Cl iyonları ile dengeye gelme eğiliminde olacak ve bu durumda sudaki Ca ve CO_3 iyonlarının aktivitesi azalacaktır. $SI_{\text{CaCO}_3} < 0$ olacaktır. Yeraltısuyu tekrar karbonatlı bir birimle karşılaştığında denge durumu tekrar değişecek ve Ca ve CO_3 iyonları ile dengeye gelmeye çalışacaktır. Bu süreçte kalsit çözünmesi gerçekleşir.

6. Mağaralarda sarkıt ve dikit tipi çökellerin neden ve nasıl oluştuğunu aşağıda kısaca anlatınız.

Cevap: Yüzeyden yeraltına ilerleyen su, atmosferden ve toprak zonundan aldığı CO_2 ile zenginleşir. P_{CO_2} değeri artar. Bu sırada içinden geçtiği kayacın (kalsit) içindeki iyonları (Ca^{+2} ve CO_3^{-2}) da yapısına alır. Su hareketi sırasında mağara ortamı ile karşılaştığında suyun P_{CO_2} değeri mağara atmosferindeki P_{CO_2} değerinden daha yüksek olduğundan sudaki değer mağara atmosferindeki değerle dengeye gelme eğiliminde olur. Bu durumda sudan uzaklaşan CO_2 ile Ca^{+2} ve CO_3^{-2} iyonları çöker. Mağara ortamında tavanda çökelen yapılar sarkıt, tabanda çökelen yapılar dikit olarak adlandırılır.

ÖRNEK SORULAR (Her yıl sorarım :)



11. (bonus soru): $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ reaksiyonu için $K_2 = 10^{-8.5}$ olduğuna göre, 100 mg/l HCO_3^- içeren pH = 9.00 olan yeraltısuyunun CO_3^{2-} içeriği _____ meq/L olacaktır. ($\text{HCO}_3 = 61 \text{ g}$)

Cevap: $K = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3]}$ ifadesinde kullanılarak CO_3^{2-} içeriği hesaplanır.

$$100 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \times \frac{1 \text{ mol}}{61 \text{ g}} \times 10^{-3} = 1.64 \times 10^{-3} \text{ mol/l olarak } \text{HCO}_3 \text{ derişimi hesaplanır.}$$

pH değeri H^+ iyon derişimini ifade eder. $[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ mol/l}$

$[\text{CO}_3^{2-}] = 5.186 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ olarak bulunur. Bu değeri (mmol/l) x (iyon yükü) = meq/l ifadesiyle 10.37 meq/l şeklinde hesaplanır.

4. Bir yeraltısuyunun bir minerale göre (örneğin kalsit) aşırı doymun olması, ilgili mineralin çözünmesinden kaynaklanmayabilir. Bu durumun nedenini aşağıda kısaca açıklayınız.

Bu durumun nedeni kalsiti oluşturan Ca ve CO_3 minerallerinin başka bileşiklerle CaSO_4 ve NaCO_3 gibi ortama dahil olmasıyla Ca ve CO_3 'ün bireysel iyon aktivitelerinin artmasıyla denge durumu bozulup aşırı doymun hale gelip çökme gerçekleşebilir. Ayrıca yeraltısuyunun sıcaklık ve basınç koşulları değiştiğinde de K parametresi değişeceğinden yeraltısuyu kalsite aşırı doymun hale gelebilir.

Bu konuda neler öğrendik?



- Karbonat kimyası neden önemlidir?
- Başlıca karbonat mineralleri nelerdir?
- Karbonik Asit Sistemi (Kayaç-Su-Atmosfer) nedir?
- Kalsit ($CaCO_3$) neden çözünür ya da çöker?
- Ortak iyon ve iyonik güç etkileri, Karışım korozyonu nedir?
- Karbonat alkalitesi nedir?
- Karbondioksit Kaynağına Açık ve Kapalı Sistemler
- Epijenik ve Hipojenik karstlaşma nedir?
- Mağaralarda sarkıt ve dikitler nasıl oluşur?
- Kıyı ve denizaltı mağaraları nasıl oluşur?

