

2006-132



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

104 T 089

**Toksik Metal İyonlarının Kalsit ve Aragonit Mineralleri i
eşimi Sonucu Oluşan Karbonatların Oluşum Kinetikleri
folojik Karakteristiklerinin Spektroskopik ve Mikroskobi
Tekniklerle İncelenmesi**

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Committee

Q 2006_73326

104 T 089

Bazı Toksik Metal İyonlarının Kalsit ve Aragonit Mineralleri ile Etkileşimi Sonucu Oluşan Karbonatların Oluşum Kinetikleri ve Morfolojik Karakteristiklerinin Spektroskopik ve Mikroskobik Tekniklerle İncelenmesi

PROJE NO: TBAG-2478 (104T089)

DOÇ. DR. TALAL SHAHWAN
DOÇ. DR. AHMET E. EROĞLU
ÖZGE TUNUSOĞLU
ESRA ALTAY
SİNAN YILMAZ

EKİM 2006
İZMİR

Önsöz

Artan endüstriyel aktiviteler ve yakıt tüketimi sonucunda çevre bakımından potansiyel tehlike oluşturabilecek elementlerin yarattığı sorun gün geçtikçe büyümektedir. CaCO_3 minerali, yer kabuğunda büyük miktarlarda bulunuyor olması, oldukça dinamik bir yüzey kimyasına sahip olması ve çeşitli katyonlara karşı yüksek tutma kapasitesi göstermesi nedeni ile jeokimyasal ve çevresel açıdan özel bir öneme sahiptir.

Bu çalışmada, Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının, CaCO_3 'ün iki polimorfü olan kalsit ve aragonit mineralleriyle etkileşimleri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalarda, söz konusu iyonların geniş bir derişim aralığında, hem adsorpsiyon hem de çökelti oluşturma mekanizmaları incelenmiştir. Özellikle yüksek derişimlerdeki çökelti oluşturma mekanizmaları ile ilgili elde edilen sonuçların, bu konudaki evrensel çabalara aydınlatıcı bir katkı olarak literatürde yer alması beklenmektedir.

Bu raporda yer alan çalışmalar, TÜBİTAK tarafından desteklenen 104T089 nolu proje çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

İçindekiler

| <u>Başlık</u> | <u>Sayfa No.</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. Tablo Listesi | 5 |
| 2. Şekil Listesi | 6 |
| 3. Özet | 9 |
| 4. Abstract | 11 |
| 5. Giriş | 13 |
| 6. Genel Bilgiler | 15 |
| 7. Gereç ve Yöntem | 18 |
| 8. Bulgular ve Tartışma | 24 |
| 8.1. Sorpsiyon hızı ve denge değerleri | 26 |
| 8.2. Çökelti Oluşturma Hızı | 33 |
| 8.3. Metal Karbonatlarının Morfolojik Yapıları ve FTIR Spektrumları | 53 |
| 8.4. Kalsit ve Aragonitin Sentezi Sırasında Bazı Organik Maddelerin Etkisinin Araştırılması | 62 |
| Teşekkür | 67 |
| Kaynaklar | 67 |

1. Tablo Listesi

| <u>Tablo</u> | <u>Sayfa</u> <u>No</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Tablo 1: Farklı başlangıç derişimlerindeki Ba^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sırasında zamana bağlı pH değişimi (Sıcaklık $25^{\circ}C$). | 20 |
| Tablo 2: Farklı başlangıç derişimlerindeki Mn^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sırasında zamana bağlı pH değişimi (Sıcaklık $25^{\circ}C$). | 20 |
| Tablo 3: Farklı başlangıç derişimlerindeki Cd^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sırasında zamana bağlı pH değişimi (Sıcaklık $25^{\circ}C$). | 21 |
| Tablo 4: Farklı başlangıç derişimlerindeki Pb^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sırasında zamana bağlı pH değişimi (Sıcaklık $25^{\circ}C$). | 21 |
| Tablo 5: Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sırasında farklı derişimlere bağlı pH değişimi (Sıcaklık $50^{\circ}C$). | 22 |
| Tablo 6: Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sırasında farklı derişimlere bağlı pH değişimi (Sıcaklık $50^{\circ}C$). | 22 |
| Tablo 7: Başlangıç pH'si 10.0'a ayarlanarak yapılmış deneylerin süzme öncesi pH değerleri. | 22 |
| Tablo 8: İkinci-mertebeden hız denklemi kullanılarak elde edilen k_2 ve q_e değerleri. | 28 |
| Tablo 9: Farklı başlangıç derişimlerine sahip Ba^{2+} iyonlarının, kalsit ve aragonit tarafından sorpsiyonuna ait denge sonuçları (Sıcaklık $25^{\circ}C$) | 30 |
| Tablo 10: Farklı başlangıç derişimlerine sahip Mn^{2+} iyonlarının, kalsit ve aragonit tarafından sorpsiyonuna ait denge sonuçları. | 31 |
| Tablo 11: Farklı başlangıç derişimlerine sahip Cd^{2+} iyonlarının, kalsit ve aragonit tarafından sorpsiyonuna ait denge sonuçları. | 31 |
| Tablo 12: Farklı başlangıç derişimlerine sahip Pb^{2+} iyonlarının, kalsit ve aragonit tarafından sorpsiyonuna ait denge sonuçları. | 32 |
| Tablo 13: Wang ve Xu (2001) termodinamik modeline göre hesaplanan dağılım faktörleri. | 33 |
| Tablo 14. Mineral karbonatlarının kristal yapılarına ait ICDD kart numaraları | 33 |
| Tablo 15. XRPD kantitatif analizinde kullanılmak üzere geliştirilen denklemler. | 40 |

2. Şekil Listesi

| <u>Şekil</u> | <u>Sayfa No</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Şekil 1: Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının 1000 mg/L derişimde ve sulu ortamdaki kimyasal türleri. | 24 |
| Şekil 2: Kalsit mineralinin XRPD diyagramı ve tipik bir SEM görüntüsü. | 25 |
| Şekil 3: Aragonit mineralinin XRPD diyagramı ve tipik bir SEM görüntüsü. | 25 |
| Şekil 4: Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının kalsitçe tutulmalarının çalkalama süresine göre değişimi. | 27 |
| Şekil 5: Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının aragonitçe tutulmalarının çalkalama süresine göre değişimi. | 28 |
| Şekil 6: İkinci-mertebeden hız denklemini kullanılarak elde edilen grafikler: (a) iyonların kalsitçe adsorpsiyonu, (b) iyonların aragonitçe adsorpsiyonu. | 29 |
| Şekil 7: Ba^{2+} iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $BaCO_3$ çökeltisinin 104 XRPD sinyelinin zamana karşı değişimi: (a) 1000 mg/L Ba^{2+} , (b) 5000 mg/L Ba^{2+} , (c) 10000 mg/L Ba^{2+} . | 35 |
| Şekil 8: Ba^{2+} iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $BaCO_3$ çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi: (a) 1000 mg/L Ba^{2+} , (b) 5000 mg/L Ba^{2+} , (c) 10000 mg/L Ba^{2+} . | 35 |
| Şekil 9: Mn^{2+} iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $MnCO_3$ çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi: (a) 1000 mg/L Mn^{2+} , (b) 5000 mg/L Mn^{2+} , (c) 10000 mg/L Mn^{2+} . | 36 |
| Şekil 10: Mn^{2+} iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $MnCO_3$ çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi: (a) 1000 mg/L Mn^{2+} , (b) 5000 mg/L Mn^{2+} , (c) 10000 mg/L Mn^{2+} . | 36 |
| Şekil 11: Cd^{2+} iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $CdCO_3$ (Otavite) çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi: (a) 1000 mg/L Cd^{2+} , (b) 5000 mg/L Cd^{2+} , (c) 10000 mg/L Cd^{2+} . | 37 |
| Şekil 12: Cd^{2+} iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $CdCO_3$ (Otavite) çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi: (a) 1000 mg/L Cd^{2+} , (b) 5000 mg/L Cd^{2+} , (c) 10000 mg/L Cd^{2+} . | 37 |
| Şekil 13: Pb^{2+} iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $PbCO_3$ ve $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ çökeltilerinin 111 ve 104 XRPD sinyallerinin zamana karşı değişimi: (a) 1000 mg/L Pb^{2+} , (b) 5000 mg/L Pb^{2+} , (c) 10000 mg/L Pb^{2+} . | 38 |
| Şekil 14: Pb^{2+} iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $PbCO_3$ ve $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ çökeltilerinin 111 ve 104 XRPD sinyallerinin zamana karşı değişimi: (a) 1000 mg/L Pb^{2+} , (b) 5000 mg/L Pb^{2+} , (c) 10000 mg/L Pb^{2+} . | 38 |
| Şekil 15: Oluşan $BaCO_3$ 'ün kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç konsantrasyona karşı değişimi; (a) kalsit yüzeyindeki, (b) aragonit yüzeyindeki | 42 |
| Şekil 16: Oluşan $MnCO_3$ 'ün kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç konsantrasyona karşı değişimi; (a) kalsit yüzeyindeki, (b) aragonit yüzeyindeki | 43 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 17: Oluşan CdCO_3 'ün kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç konsantrasyona karşı değişimi; (a) kalsit yüzeyindeki, (b) aragonit yüzeyindeki | 44 |
| Şekil 18: Oluşan kurşun karbonat bileşiklerin kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç konsantrasyona karşı değişimi; (a) kalsit yüzeyindeki PbCO_3 , (b) kalsit yüzeyindeki $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, (c) aragonit yüzeyindeki PbCO_3 , (d) aragonit yüzeyindeki $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ | 45 |
| Şekil 19: Ca ve Mn elemental dağılımı: (a) kalsit- MnCO_3 yüzeyinde, (b) aragonit- MnCO_3 yüzeyinde. | 46 |
| Şekil 20: Ca ve Cd elemental dağılımı: (a) kalsit- CdCO_3 yüzeyinde, (b) aragonit- CdCO_3 yüzeyinde. | 47 |
| Şekil 21: Ortam pH'sının 10.0'a ayarlandıktan sonra kalsit yüzeyinde oluşan çökeltilerin XRPD diyagramları: (a) BaCO_3 , (b) MnCO_3 , (c) CdCO_3 , (d) PbCO_3 ve $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. | 49 |
| İyon derişimleri: (i) 1000 mg/L, (ii) 5000 mg/L, (iii) 10000 mg/L. | |
| Şekil 22: Ortam pH'sının 10.0'a ayarlandıktan sonra aragonit yüzeyinde oluşan çökeltilerin XRPD diyagramları: (a) BaCO_3 , (b) MnCO_3 , (c) CdCO_3 , (d) PbCO_3 ve $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. | 50 |
| İyon derişimleri: (i) 1000 mg/L, (ii) 5000 mg/L, (iii) 10000 mg/L. | |
| Şekil 23: Ortam sıcaklığının 50°C 'ye yükseltildikten sonra kalsit yüzeyinde oluşan çökeltilerin XRPD diyagramları: (a) BaCO_3 , (b) MnCO_3 , (c) CdCO_3 , (d) PbCO_3 ve $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. | 51 |
| İyon derişimleri: (i) 1000 mg/L, (ii) 5000 mg/L, (iii) 10000 mg/L. | |
| Şekil 24: Ortam sıcaklığının 50°C 'ye yükseltildikten sonra aragonit yüzeyinde oluşan çökeltilerin XRPD diyagramları: (a) BaCO_3 , (b) MnCO_3 , (c) CdCO_3 , (d) PbCO_3 ve $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. | 52 |
| İyon derişimleri: (i) 1000 mg/L, (ii) 5000 mg/L, (iii) 10000 mg/L. | |
| Şekil 25: Oluşan BaCO_3 'ün SEM görüntüleri; (a,b) kalsit yüzeyindeki, (c,d) aragonit yüzeyindeki. | 54 |
| Şekil 26: Oluşan MnCO_3 'ün SEM görüntüleri; (a,b) kalsit yüzeyindeki, (c,d) aragonit yüzeyindeki. | 54 |
| Şekil 27: Oluşan CdCO_3 'ün SEM görüntüleri; (a,b) kalsit yüzeyindeki, (c,d) aragonit yüzeyindeki. | 55 |
| Şekil 28: Oluşan PbCO_3 ve $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ kristallerin SEM görüntüleri (a,b) kalsit yüzeyindeki, (c,d) aragonit yüzeyindeki. | 55 |
| Şekil 29: FTIR spektumları (a): (i) kalsit, (ii) Ba^{2+} -kalsit (500 mg/L Ba^{2+}), (iii) BaCO_3 -kalsit (10000 mg/L Ba^{2+}), (b): (i) aragonit, (ii) Ba^{2+} -aragonit (500 mg/L Ba^{2+}), (iii) BaCO_3 -aragonit (10000 mg/L Ba^{2+}). | 58 |
| Şekil 30: FTIR spektumları (a): (i) kalsit, (ii) Mn^{2+} -kalsit (100 mg/L Mn^{2+}), (iii) MnCO_3 -kalsit (10000 mg/L Mn^{2+}), (b): (i) aragonit, (ii) Mn^{2+} -aragonit (100 mg/L Mn^{2+}), (iii) MnCO_3 -aragonit (10000 mg/L Mn^{2+}). | 59 |
| Şekil 31: FTIR spektumları (a): (i) kalsit, (ii) Cd^{2+} -kalsit (100 mg/L Cd^{2+}), (iii) CdCO_3 -kalsit (10000 mg/L Cd^{2+}), (b): (i) aragonit, (ii) Cd^{2+} -aragonit (100 mg/L Cd^{2+}), (iii) CdCO_3 -aragonit (10000 mg/L Cd^{2+}). | 60 |
| Şekil 32: FTIR spektumları (a): (i) kalsit, (ii) Pb^{2+} -kalsit (100 mg/L Pb^{2+}), (iii) PbCO_3 / $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -kalsit (10000 mg/L Pb^{2+}), (b): (i) aragonit, (ii) Pb^{2+} -aragonit (100 mg/L Pb^{2+}), (iii) PbCO_3 / $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -aragonit (10000 mg/L Pb^{2+}). | 61 |
| Şekil 33: Deneylerde kullanılan organik/yüzey aktif maddelerin yapısal formülleri | 64 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 34: Kalsit oluşum koşullarında hazırlanan kristaller: (a) organik/yüzey aktif madde eklenmeden, (b) PVP eklenerek, (c) PDDA eklenerek, (d) PEG eklenerek (e) CTAB eklenerek, (e) EDTA eklenerek. | 65 |
| Şekil 35: Aragonit oluşum koşullarında hazırlanan kristaller: (a) organik/yüzey aktif madde eklenmeden, (b) PVP eklenerek, (c) PDDA eklenerek, (d) PEG eklenerek (e) CTAB eklenerek, (e) EDTA eklenerek. | 66 |

3. Özet

CaCO₃ mineralinin yer kabuğunda büyük miktarlarda bulunması ve çeşitli katyonlara karşı yüksek tutma kapasitesine sahip olması jeokimyasal ve çevresel açılardan özel bir öneme sahiptir. Doğadaki CaCO₃, kalsit, aragonit ve daha az kararlı olan vaterit biçiminde bulunmaktadır. Çeşitli katyonların CaCO₃ ile olan etkileşim şekli, bu etkileşimin sonucunda tutulan katyon miktarı ve tutulma kararlılığı sorpsiyon mekanizmasına bağlıdır. Bu, söz konusu katyonların çevredeki dağılımında da belirleyici bir faktördür.

Bu çalışmalarda, çevresel etkileri açısından risk taşıyan, periyodik tablodaki çeşitli metal grup/periyotlara mensup Ba²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının kalsit ve aragonit mineralleri ile etkileşimi araştırılmıştır. ¹⁴⁰Ba (t_{1/2}=12.8 g), nükleer fizyon sonucunda büyük miktarlarla meydana gelen ve radyoaktif atık yönetimi açısından önemli bir yere sahip bir radyoizotoptur. Öbür yandan, Mn, Cd ve Pb gibi zararlı olma potansiyeli oldukça yüksek olan ağır elementlerin etkisi, doğaya salınan atıklardan (endüstri, gübre, madencilik, kanalizasyon, yakıt, vs.) kaynaklanmaktadır.

Yapılan araştırmalar kapsamında, tutulma kinetiği, derişim etkisi, pH, sıcaklık, ve oluşan karbonatların morfolojik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Etkileşimin çeşitli aşamalarında, elementlerin derişimi atomik spektrometri teknikleri (ICP-AES ve AAS) kullanılarak saptanmıştır. Kalsit ve aragonitin tutma kapasiteleri geniş bir derişim aralığında (10-10000 mg/L), araştırılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon sonuçları, her iki mineralin etkin performansını ortaya koymuştur. Çökelti oluşum koşulları altında ise, aragonit ile etkileşen iyonların oluşturdukları metal karbonat miktarları kalsite göre daha fazla olmuştur. Tutulma kinetiği hem adsorpsiyon hem de çökelti oluşum aşamalarında incelenmiştir. Adsorpsiyon aşamasında tutulmanın hızlı olduğu ve ikinci-mertebeden hız denklemine uyduğu görülmüştür. Dengeye ulaşıldığında, hem kalsit hem de aragonitçe tutulan iyon miktarı bakımından sıralamanın Pb²⁺ ≅ Cd²⁺ > Mn²⁺ > Ba²⁺ şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Diğer yandan, çökelti oluşum kinetiği genellikle daha yavaş bir gelişim sergilemiş ve BaCO₃ örneğinde olduğu gibi dengeye ulaşmanın haftalar alabileceği görülmüştür. Ba²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının yüksek derişimlerinde zamana bağlı olarak, oluşan çeşitli karbonat türleri (BaCO₃, MnCO₃, CdCO₃, PbCO₃ ve Pb₃(OH)₂(CO₃)₂) X-Işını Kırınımı (XRPD) ile incelenmiştir, XRPD verilerine dayanarak, literatürde ilk kez yer alacak, ikili karbonat karışımları için kantitatif bilgi sağlayabilecek denklemler geliştirilmiştir. Bu denklemler ile, XRPD diyagramından

elde edilen sinyal şiddetini (ya da pik alanlarını) kullanarak oluşan metal karbonatların aragonit veya kalsit yüzeyindeki kütle fraksiyonlarını hesaplamak mümkündür. Tüm derişimlerde, $MeCO_3$ (M=Metal) çökeltileri aragonit üzerinde kalsite göre daha büyük miktarlarda oluşmuştur. Genel olarak, çökelti oluşturma kinetiği başlangıçta hızlı bir artış gösterip daha sonra yavaşlamaktadır. Sonra tekrar yavaşça artan çökelti oluşturma hızının dengeye yaklaşması için, derişime ve metal türüne bağlı olarak, günler veya haftalar gerekebilmektedir. İncelenen dört metal karbonatı arasında, en yavaş kinetiğe $BaCO_3$ 'ın sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca, başlangıç derişiminin artırılması, çöken $BaCO_3$ miktarını, diğer metal karbonatlarına göre, daha fazla etkilemektedir. $MnCO_3$ ve $CdCO_3$ oluşum şekillerine bakıldığında benzer davranışlar görülmektedir. Bu iki mineral kütle fraksiyonu olarak da yakın değerler sergilemektedir. Diğer iyonlardan farklı olarak, Pb^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sonucunda iki ayrı çökelti, serusit ($PbCO_3$) ve hidroserusit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$), ortaya çıkmaktadır. Pb^{2+} iyonları kalsit veya aragonit ile üçlü karışımlar oluşturduğundan, diğer üç element için yapılan kantitatif analizler bu element için yapılamamıştır. Pb^{2+} iyon derişimin artmasıyla, serusitin miktarı artarken, pH'in artırılması daha fazla hidroserusitin oluşmasına neden olmuştur.

Yapılan Kızıl Ötesi Spektroskopi (FTIR) analizlerine göre, Mn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının kalsitçe veya aragonitçe adsorpsiyonu sonucunda bu minerallerin titreşim bantlarında çok az değişiklikler olurken, Pb^{2+} ve Ba^{2+} adsorpsiyonu çeşitli değişikliklere neden olmaktadır. Söz konusu farklılıkların adsorplanan iyon miktarıyla orantılı olduğu bilinmekle birlikte, yapılan çalışmaların sonuçları iyon hacminin de çok etkili olabileceğini göstermiştir.

Karbonat karışımlarının yüzeylerindeki elementlerin dağılımı EDS ile incelenmiş, morfolojik yapıları SEM ile görüntülenmiştir. Buna göre, $BaCO_3$ çökeltisinin kristalleri 1-2 mikron boyutunda ve zeytin tanelerine (*olivary-like*) benzemektedir. $MnCO_3$ kristalleri ise küp şeklinde ve bir kaç yüz nanometre boyutunda oluşmuştur. Çöken $CdCO_3$ 'ın parçaları diğer karbonatlar kadar belirgin bir şekil sergilememekle birlikte, bu parçalar genellikle mikron-altı ve toplu halde bulunan taneciklerden oluşmaktadır. Diğer elementlerden farklı olarak, Pb^{2+} iyonları iki tür çökelti oluşturmaktadır, $PbCO_3$ ve $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. $PbCO_3$ 500 nm - 1 μ m boyutlarında sütuna benzer (*column-like*) kristallerden oluşurken, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ yaklaşık 1 μ m çapında altıgen tabakacıklardan (*hexagonal plates*) oluşmaktadır.

4. Abstract

The large availability and widespread distribution of calcium carbonate, CaCO_3 , in Earth's crust makes it among the most important minerals to investigate in terms of environmentally and geochemically important aqueous-metal partitioning interactions. CaCO_3 is naturally encountered in the forms of calcite and aragonite and less frequently in the form of vaterite. The metal- CaCO_3 interaction is fundamentally subject to the uptake mechanism which forms the principal factor in controlling the dispersion and accumulation of different hazardous metals and consequently the geo- and bio-availability of these metals in the environment.

In this study, the interactions of Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} with calcite and aragonite were investigated over a wide range of experimental conditions. ^{140}Ba ($t_{1/2}=12.8$ d) is produced in a high yield during nuclear fission reactions and is consequently important from radioactive waste management view point. On the other hand, Mn, Cd, and Pb are important examples of the toxic metals discharged into the environment from various sources (industrial waste, fertilizers, mining, municipal sewage, etc.) and thus form a threat to the bioenvironment.

The experiments were conducted to examine the effects of time, concentration, pH, temperature, and kinetics and morphology of the precipitate overgrowth. Bulk analysis of the investigated elements in solutions was determined using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) in addition to Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The uptake experiments of all the elements were carried out over a wide range of initial concentrations (10-10000 mg/L), and the obtained results revealed the outstanding fixation capabilities of calcite and aragonite. The kinetic data corresponding to adsorption were adequately described by the pseudo-second order rate equation. At equilibrium, the extent of adsorption on both minerals followed the order $\text{Pb}^{2+} \cong \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. Comparatively, the precipitate overgrowth proceeded slower than adsorption. In general, aragonite was more effective compared to calcite. At high concentrations of Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} , the formed carbonates (BaCO_3 , MnCO_3 , CdCO_3 , PbCO_3 , and $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) were analyzed using X-Ray Powder Diffraction (XRPD), FT Infrared Spectroscopy (FTIR), and Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS). Using XRPD data, empirical equations for quantification purposes were developed for binary carbonate mixtures. These equations, which are taking place for the first time in literature, were based on the

peak intensities (or peak areas) obtained from XRPD diagrams and allow calculating the mass fractions of the precipitating metal carbonate on the surface of calcite or aragonite. According to the results, the metal carbonates demonstrated a rapid overgrowth at the initial stages of precipitate formation, followed by a slower overgrowth that finally led to approaching equilibrium. Among the metal carbonates studied in this work, BaCO_3 overgrowth was the slowest, requiring a number of weeks to reach equilibrium. Moreover, increasing the initial metal concentration seemed to affect the extent of precipitate formation of BaCO_3 more than the other metal carbonates. The kinetics of MnCO_3 and CdCO_3 precipitate overgrowth showed similar trends, with close mass fractions. Unlike the other ions, the interaction of Pb^{2+} with calcite and aragonite led to the formation of two types of precipitates, cerrusite (PbCO_3) and hydrocerrusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Due to this the quantitative XRPD analysis performed for other metal carbonates could not be performed for lead carbonate species. In general, the increase in initial concentration of Pb^{2+} was accompanied by an increase in the extent of cerrusite formation, while the increase in pH increased the extent of hydrocerrusite formation.

FTIR was used to follow the possible modifications in vibrational modes of calcite and aragonite and the newly emerging vibrations of various carbonate phases. The results showed that while the uptake of Mn^{2+} and Cd^{2+} resulted in minor variations of the vibrational bands of calcite and aragonite, the incorporation of Pb^{2+} and Ba^{2+} ions caused some serious alterations of the recorded bands. In addition to the concentration dependence, the extent of these alterations appears to be dependent on the size of the incoming cation.

The elemental distribution on the surface of carbonates was elucidated using EDS mapping, and the morphology of the precipitated carbonates was recorded using SEM. According to the results, BaCO_3 crystals appeared to be 1-2 micrometers in size with an olivary-like shape. The crystals of MnCO_3 assumed a cubic shape with 200-400 nm size. The particles of precipitated CdCO_3 did not demonstrate a well defined shape like the other carbonates, and its texture appeared to be composed of aggregated sub-micron crystals that form micron sized particles with irregular appearance. Unlike the other cations, Pb^{2+} interaction yielded the formation of two carbonate phases; PbCO_3 , and $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. The former was composed of 500 nm - 1 μm sized column-like crystals, while the latter is composed of hexagonal plates with approximately 1 μm size.

5. Giriş

Yer kabuğunun %4'ünü kalsiyum karbonat oluşturmaktadır. CaCO_3 doğada üç değişik polimorf şeklinde bulunmaktadır; kalsit, aragonit, ve vaterit. Bu polimorfların termodinamik açıdan en kararlısı ve doğada en çok bulunanı kalsittir. Kalsit ismi Yunanca "kireç" anlamına gelen "chalix" kelimesinden gelmektedir. Kalsit, karbonat adı verilen kayanın en önemli bileşenidir; bu tip kayaların yapısının %99'unu kalsit oluşturmaktadır. Aragonit kalsitten daha az kararlıyken, vaterit söz konusu polimorfların en kararsızı ve dolayısıyla doğal kaynaklarda en az bulunanıdır.

Karbonat mineralleri, jeokimyasal açıdan oldukça dinamik yüzeylere ve çeşitli katyonlara karşı yüksek tutma kapasitelerine sahip olmaları nedeniyle çevresel bakımdan özel bir öneme sahiptirler. Bu proje çerçevesinde, doğa sağlığı bakımından risk oluşturan Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit mineralleriyle etkileşimleri çeşitli açılardan incelenecektir.

Baryumun çeşitli radyoaktif izotopları mevcuttur. Bu izotoplardan ^{140}Ba ($t_{1/2}=12.8$ g), fisyon reaksiyonları sonucunda büyük miktarlarda (%6.21) (LIESER, 1995) oluşur ve dolayısıyla radyoaktif atık yönetimi açısından önemli bir yere sahiptir. Baryumun iki formu, baryum sülfat ve baryum karbonat, yeraltı cevherlerinde doğal olarak bulunmaktadır. Baryum bileşikleri boya, tuğla, kiremit, cam, silgi, seramik, böcek ve fare zehirlerinde, yağlarda ve yakıtlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Element, baryumla kirletilmiş suları içerek, atık karışmış bitkileri yiyerek ya da baryum karışmış toz taneciklerini soluyarak vücuda alınabilmektedir. Çok yüksek dozlarda suda çözünen baryum bileşikleri yemek veya içmek felce ve ölüme neden olabilir. Düşük miktarlarda alınan baryum nefes darlığına, kan basıncının artmasına, kalp ritminin değişmesine, sinir reflekslerinin değişmesine, mide tahrişlerine, kanda küçük değişimlere, kas zayıflamasına, karaciğerin, böbreğin, kalbin ve dalağın zarar görmesine neden olabilmektedir.

Mangan doğada yüksek miktarlarda bulunmaktadır. Düşük miktarları insanların ve hayvanların normal fizyolojik işlevleri için gereklidir. Mangan bazı kayaların ve taşların yapısındaki doğal bileşenlerden biridir; havada, suda, toprakta ve yiyeceklerde düşük miktarlarda bulunur. Bunun yanı sıra mangan kok fırınlarından ve santrallerden havaya verilir. Metalik mangan üretilen fabrikalarda çalışan kişiler solunum yoluyla mangana maruz kalırlar. Mangan solunduğunda insan sağlığını etkileyebilir. Devamlı maruziyet kalıcı beyin hasarlarına neden olabilmektedir. Erken bulgularda iştahsızlık, güçsüzlük ve uyku hali görülebilmektedir. Sonrasında

konuşma bozukluğu, kişilik bozuklukları ve denge problemlerine neden olması da mümkündür. Çok yüksek dozlarda ve uzun süreli maruziyetlerde Parkinson hastalığı, akciğerlerde alerji, böbrek ve karaciğerde hasara sebep olabilmektedir.

Kadmiyum, elektronik ürünlerinde, pil, pigment, plastik kararlılaştırıcılar, metal tabakalarda, alaşımlar içeren endüstriyel maddelerde kullanılmaktadır. Kadmiyuma aşırı maruziyet akciğerlerin su toplamasına neden olur. Uzun süreli düşük seviyeli etkiler ise kronik böbrek hastalıklarına ve ayrıca kronik akciğer hastalıklarına yol açmaktadır. İskelet sistemini etkilemekte, hipertansiyon ve diğer kalp rahatsızlıklarına neden olabilmektedir. Kadmiyumun insan sağlığı üzerinde kanserojen etki gösterdiği de bilinmektedir. Kuşlar ve memeliler kadmiyumun aşırı etkilerine karşı göreceli olarak dirençlidirler. Fakat kadmiyuma kronik maruziyetin, böbrek, karaciğer, kalp dokusu, kan damarları ve kemik iliklerinde histolojik değişimlere neden olması muhtemeldir. Kronik maruziyet, ayrıca, ölüm oranlarının artmasına, gelişimin azalmasına, üremenin kısıtlanmasına öncülük eder. Suda yaşayan organizmalarda kadmiyuma maruziyet, gelişimin azalması, üremenin kısıtlanması ve nüfus değişimleriyle sonuçlanabilmektedir.

Kurşun, yerkabuğunda 15 g/ton oranında bulunan doğal metalik bir elementtir. Genellikle saf halde değil, kurşun sülfid, kurşun sülfat ve kurşun karbonat gibi mineral bileşikler halinde bulunmaktadır. Bu metal genellikle işlenebilirliği, yoğunluğu, düşük erime sıcaklığı, korozyon direnci, atomik ışınlara ve x-ışınlarına karşı donukluk özellikleri nedeniyle çok fazla kullanılır. Kurşun genellikle boya, emaye, seramik sır, cam, plastik ve silgi pigmentlerinin bileşiminde yer almaktadır. Bunların yanı sıra akümülatörlerde, lehim, folyo, kablo kaplama,cephane yapımında da kullanılmaktadır. Kurşunun vücuda girişi kurşun tozlarının solunmasıyla gerçekleşebilmektedir. Kurşuna maruz kalan yetişkinler sindirim problemleri, sinir rahatsızlıkları, yüksek kan basıncı, işitme problemleri, kas ve eklem ağrıları ve üreme problemleri ile karşılaşabilmektedirler. Beyin ve sinir sistemlerinin kurşunun zararlı etkilerine karşı daha duyarlı olmasından dolayı element, çocuklar için yetişkinlere olduğundan daha tehlikelidir.

Proje çerçevesinde yürütülmüş olan araştırmalarda tutulma kinetiği, derişim etkisi, pH, sıcaklık, ve oluşan karbonatların morfolojik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneylerden, tutulma hızı ve miktarları, haftalara uzanan çökelti oluşturma kinetiği ve metal karbonatlarının morfolojik ve yapısal özellikleri hakkında bilgi üretilmiştir. Ba²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının kalsit ve aragonit

mineralleriyle etkileşimleri farklı açılardan araştırılmıştır. Etkileşim sonrasındaki element derişimleri atomik spektrometri (ICP-AES ve AAS) kullanılarak saptanmış ve bu elementlerin tutulma hız ve oranları hesaplanmıştır. Elementlerin tutulmaları sonrasında ortaya çıkan karbonat yapılarının mineral içeriklikleri XRPD kullanılarak kalitatif ve kantitatif açılardan incelenmiştir. Karbonatlarda, sorpsiyon veya çökelti oluşumlarından kaynaklanan titreşim bantlarındaki değişiklikler FTIR spektrometri ile kaydedilmiştir. Karbonatların morfolojik yapıları çeşitli büyütmelerde SEM ile görüntülenmiştir. Karbonat karışımlarının yüzeylerindeki elementel dağılım ve miktarlar EDS kullanarak incelenmiştir.

6. Genel Bilgiler

Çeşitli ağır elementlerin ve radyoaktif izotopların CaCO_3 tarafından sorpsiyon davranışları pek çok araştırmaya konu olmuştur. Bu araştırmalarda genellikle kalsit, ya da kalsit-aragonit karışımından oluşan doğal CaCO_3 örnekleri kullanılmıştır, fakat saf aragoniti kullanan çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Yapılan araştırmalar arasında CaCO_3 'ün çeşitli elementlere karşı sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi bulunmakta ve elde edilen verilere dayanarak bu mineralin özellikle ağır metalleri içeren endüstriyel ve belediye atık kontrolü bakımından önemi vurgulanmaktadır (SANCHEZ, 2002; SPECK, 1998; BILINSKI, 1991; ZACHARA, 1991; JOHNSON, 2002; KIRBY, 1994). Bazı çalışmalarda da radyoaktif atık kontrolü bakımından önemli olan çeşitli radyoizotopların kalsitçe tutulma davranışları ele alınarak, CaCO_3 'ün üstün sorpsiyon özellikleri üzerinde durulmuştur (CURTI, 1999; PIRIOU, 1997; TORSTENFELT, 1982; MEECE, 1993; ROBBINS, 1992; MAGARITZL, 1990; BANCROFT, 1977). Kalsitin sorpsiyon mekanizmasını konu alan ve çökelti oluşturma veya eşli çöktürmenin tutulma olayındaki önemine dikkat çeken çok sayıda çalışma literatürde mevcuttur (MARTIN-GARIN, 2002; STIPPS, 1999, NING, 1996, WEIJDEN, 1994; ZACHARA, 1988; FULLER, 1987; DAVIS, 1987; ZACHARA, 1989; PINGITORE, 1988; TERAKADO, 1988; KITANO, 1986; LORENS, 1981). Katyonların karbonat minerallerince tutulmaları kabaca üç mekanizmaya bağlanmaktadır; adsorpsiyon, eşli çöktürme (ya da katı çözeltisi oluşturma), ve çökelti oluşturma (katyon karbonatın ayrı bir faz olarak ortaya çıkması).

Eşli çöktürme mekanizması doygunluk koşulları altında bazı elementler için etkili olmaktadır. Literatür kaynaklarına göre çökelti veya katı çözelti oluşturma olasılığı, tutulan iyonun hacmi ve taşıdığı yüke bağlıdır (CURTI, 1999). Buna göre,

tutulan iyonun hacmi ve yükü, Ca^{2+} hacim ve yük değerlerine ne kadar yaklaşırsa, eşli çöktürme olasılığı o kadar artacaktır. Eşli çöktürmenin tutulan katyon-karbonat iyonu çözünürlük çarpımına da bağlı olduğu belirtilmekte ve Fajans'ın 'çöktürme kanunu'na' dayandırılmaktadır. Bu kanuna göre, tutulan katyonun çökeltideki anyon ile oluşturduğu maddenin çözünürlüğü ne kadar az olursa, söz konusu katyonun maddedeki miktarının o kadar büyük olması beklenmektedir.

Alkali metaller üzerinde yapılan çalışmalara göre, bu katyonların kalsitçe tutulmalarında, eşli çöktürmeden çok mineralin yapısında bulunan boşluklarda (interstitial positions) tutulmalarının söz konusu olduğu ve tutulan katyonun hacmi Ca^{2+} hacmine yaklaştıkça eşli çöktürmenin daha fazla etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir. Aragonit kullanılarak elde edilen veriler ise bu mineralin tam olarak kalsit gibi davranmadığını ve alkali metal iyonlarının Ca^{2+} iyonundan boşalan yerlerde tutulduklarını göstermiştir (KITANO, 1986). Öte yandan, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ve Co^{2+} gibi katyonların karbonat iyonlarıyla daha kararlı çökelti oluşturdukları ve yüksek dağılım katsayılarına sahip oldukları gözlenmiştir (CURTI, 1999).

Sr^{2+} , Ba^{2+} gibi toprak alkali iyonlarıyla yapılan çalışmalarda eşli çöktürmenin varlığı belirli koşullarda tespit edilmiş olup, bununla birlikte bu tip katyonların kalsit üzerindeki dağılım katsayılarının geçiş elementlerin katyonlarına göre daha düşük oldukları görülmüştür (CURTI, 1999; TESORIERO, 1996; GUTJAHR, 1996; MIYAKE, 1988). Kalsit ve aragonit üzerinde yapılan çeşitli çalışmalar, Sr^{2+} , Ba^{2+} ve Ra^{2+} iyonlarının dağılım katsayılarının birbirine çok yakın olduklarını göstermiş (CURTI, 1999; PINGITORE, 1984) ve özellikle Ba^{2+} ile Ra^{2+} arasındaki davranış benzerliğinin bu iyonların yakın hacim (1.35 ve 1.48 Å) ve elektronegatifliklerinden (her ikisi için de 0.9) kaynaklanmış olabileceği ileri sürülmüştür.

İçerdikleri $CaCO_3$ fraksiyonları nedeniyle toprak minerallerinin toprak alkali iyonları tutma kapasitelerinin artması beklenebilir. Daha önce, Ba^{2+} iyonunun $CaCO_3$ -montmorilonit karışımı tarafından tutulma davranışı üzerinde yaptığımız çalışmalar bunu desteklemektedir (SHAHWAN, 2002). Zn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının kalsit-kaolinit ve kalsit-klinoptilolit tarafından tutulmaları üzerinde yaptığımız çalışmalar, söz konusu karışımlardaki kalsitin tutma etkinliğini göstermiştir (SHAHWAN, 2005a; SHAHWAN, 2005b).

Doğal ortamlardaki metal iyonlarının dağılımını öngörmek amacıyla çeşitli yaklaşımlar izlenmektedir. Adsorpsiyon, eşli çöktürme ve çökelti oluşturma gibi konularda, benimsenmiş olan yaklaşımların bir kısmı termodinamik denge esaslarına

dayanırken, diğer kısmı kinetik esaslara dayanmaktadır (MARTIN-GARIN, 2002). Özellikle çökelti oluşturma mekanizması söz konusu olduğu zaman, kinetik aşamaların anlaşılması, metal iyonlarının doğadaki dağılımlarının modellenmesi bakımından büyük bir öneme sahiptir. Bazı metal iyonlarının (Mn^{2+} , Fe^{2+}) sularındaki derişimlerinin çözünürlük seviyesini aşmış olmaları bu metal karbonatlarının yavaş kristal büyüme kinetiğine bağlanmıştır (JENSEN, 2002). Literatürdeki kinetik verilerin azlığı, bu tip çalışmalara önemli bir motivasyon sağlamaktadır (MARTIN-GARIN, 2002).

Çökelti oluşumu (saf ya da katı çözeltisi olarak) sürecinde kristal büyüme kinetiğinin aşırı doymuşluk, pH ve sıcaklığa bağlı olduğu bilinmektedir (STERNBECK, 1997). Çöktürme reaksiyonların bir ara adsorpsiyon aşamasından geçtiği kabul edilmektedir (CURTI, 1999; STIPPS, 1999; KINSMAN, 1969; CHIARELLO, 1997; SHAHWAN, 2005a). Bu ara aşamada katı yüzeyince tutulan iyon genellikle hızlı fakat zayıf bir dışküre kompleksi oluşturur. Son aşamadaysa, daha yavaş bir mekanizmayla bu iyon kararlı bir içküre kompleksi oluşturmak için katının içine nüfus eder. Buna göre, bir katyonun oluşturduğu dışküre kompleksi ne kadar az tersinir olursa, o katyonun çökelti oluşturma etkinliği de o kadar artacaktır. Mn^{2+} ve Cd^{2+} üzerine yapılan çalışmalar, $MnCO_3$ ve $CdCO_3$ oluşum kinetiğinin yavaş olup bir kaç gün kadar sürebileceğini ortaya koymaktadır (FULLER, 1987; WERSIN, 1989). Pb^{2+} iyonunun $CaCO_3$ tarafından tutulmasını konu alan bir çalışmada, hızlı sorpsiyon kinetiğinden söz edilmektedir (GODELITSAS, 2003). Daha önce yayımlanan bir çalışmamız da bu bulguları desteklemektedir (SHAHWAN, 2005c).

Literatür kaynaklarından anlaşılabilceği gibi, metal karbonatlarının oluşum kinetikleri ile morfolojik ve yapısal özelliklerini inceleyen çalışmaların sayısının sınırlı olmasının yanı sıra, bu çalışmaların büyük çoğunluğu kalsit ile ilgilidir. Aragonit üzerine yapılan çalışmaların azlığı ise dikkat çekmektedir (PRIETO, 2003; GODELITSAS, 2003). Bu proje çerçevesinde gerçekleştirilen çalışmalarda, periyodik tablodaki çeşitli metal grup/periyotlara ait olan Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının hem kalsit hem de aragonit mineralleri ile etkileşimi araştırılmıştır. Deneyler, geniş bir derişim aralığında yapılmış ve çökelti oluşum kinetiği haftalarca incelenmiştir. Ortaya çıkan metal-karbonat karışımları XRPD, FTIR, ve SEM/EDS teknikleriyle karakterize edilmiştir.

7. Gereç ve Yöntem

Proje kapsamında yapılan tüm deneyler kesikli (batch) metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde kullanılan kalsit minerali Carlo Erba firmasından temin edilirken, aragonit minerali laboratuvarında üretilmiştir. X-ışınları Kırınımı (XRPD) karakterizasyonu sonuçları, kullanılan kalsit mineralinin çok düşük miktarlarda aragonit içerdiğini, sentezlenen aragonit mineralinin ise tamamen saf olduğunu göstermiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülerine göre kalsit tanecikleri 5-15 µm arasında değişebilen büyüklükte belirsiz morfolojik yapıya sahipken, aragonit 5-10 µm arasında değişen çubuk şeklinde kristal bir yapıya sahiptir.

7.1. Aragonit Sentezi:

Aragonit sentezi için aynı 1 litrelik balon jodede 0.1 M CaCl_2 (Aldrich 22,231-3) ve 0.2 M $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 7791-18-6) olacak şekilde bir çözelti hazırlandı. Daha sonra bu çözelti 1 L erlenmeyer kaba alındı ve sıcaklığı daha önceden 60°C 'ye ayarlanmış olan Multimatics 9S su banyosunun içine yerleştirildi. Bu çözelti termal dengeye gelinceye kadar (yaklaşık 2 saat) su banyosunda karıştırıldı.

Diğer yandan 100 mL'lik balon joje içinde 1 M Na_2CO_3 (Aldrich 22,353-0) çözeltisi hazırlandı ve su banyosunun içine yerleştirildi. Termal dengeye ulaşıldıktan sonra, Na_2CO_3 çözeltisi CaCl_2 - MgCl_2 çözeltisine eklendi. Bu ekleme, peristaltik pompa kullanarak 1.67 mL/dk akış hızı ile gerçekleştirildi. Eklenen ilk damlayla birlikte beyaz çökelek (aragonit) oluşmaya başladı. Na_2CO_3 çözeltisi eklendikten sonra oluşan beyaz çökelekli karışım 30 dakika daha su banyosunda karıştırıldı. Oluşan karışımın pH değeri 8.6 olarak ölçüldü. Daha sonra bu karışım vakumlu filtrasyon düzeneğinde süzüldü ve çökelek saf suyla yıkandı. Son olarak, ayrılan katı tanecikler, önceden sıcaklığı 110°C 'ye ayarlanmış olan etüvde kurumaya bırakıldı.

Oluşan katı taneciklerin aragonit olup olmadığını anlamak için her sentezden sonra XRD analizleri yapıldı. Tamamen saf olduğu belirlenmiş olan tanecikler sonraki deneysel aşamalarda kullanıldı.

7.2. Kinetik Deneyleri:

Bu deneyler geniş bir derişim aralığı kullanarak yapılmıştır. Her bir deneyde, 25.0 mL $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 10326-27-9), MnCl_2 (Aldrich 7773-01-5), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma 10099-74-8) ve $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma 7790-78-5) çözeltileri, çok-

konumlu manyetik karıştırıcı termostat (Selecta, Multimatic 9S) kullanılarak 0.25 g kalsit veya aragonit toz örnekleri ile karıştırıldı. Çözeltiler, başlangıç iyon derişimleri 10, 50, 100, 500, 1000, 5000, ve 10000 mg/L olacak şekilde hazırlandı ve deneyler oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında 5 dakikadan 3 haftaya kadar değişen zaman aralıklarında gerçekleştirildi. Karıştırma süresinin sonunda, katı faz süzülerek çözeltiden ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Bütün deneyler iki paralel halinde yapıldı. Bu deneyler süresince pH ayarlaması yapılmadı. Çözeltilerin pH değerleri her deneyin başlangıç ve bitiminde ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 1, 2, 3 ve 4'de verilmektedir. Beklendiği gibi, başlangıç katyon derişiminin artmasıyla pH değerleri düşmüştür.

7.3. Sıcaklık Deneyleri

Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi, 25.0 mL iyon çözeltileri, su banyo sıcaklığı önceden 50°C'ye ayarlanmış termostatlı çok-konumlu manyetik karıştırıcı kullanılarak 0.25 g kalsit veya aragonit toz örnekleri ile karıştırıldı. Çözeltiler, başlangıç iyon derişimleri 10, 50, 100, 500, 1000, 5000, and 10000 mg/L olacak şekilde hazırlandı ve deneyler atmosfer basıncında yapıldı. Örnekler 24 saat su banyosunda kaldıktan sonra katı faz süzülerek çözeltiden ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Bu deneyler süresince pH ayarlaması yapılmadı. Çözeltilerin başlangıç ve süzme öncesi pH değerleri ölçüldü (Tablo 5 ve 6).

7.4. pH Deneyleri:

Bu bölümdeki deneyler, 0.5 M NaOH ve 0.5 M HCl kullanarak başlangıç pH değerinin 10.0'a ayarlanmasından sonra gerçekleştirildi. Her deneyde 25.0 mL iyon çözeltileri 0.25 g kalsit veya aragonit toz örnekleri ile karıştırıldı. Çözeltiler, başlangıç iyon derişimleri 1000, 5000, ve 10000 mg/L olacak şekilde hazırlandı ve deneyler oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında yapıldı. Örnekler karıştırılıp 24 saat beklendikten sonra katı faz süzülerek çözeltiden ayrıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Çözeltilerin süzme öncesi pH değerleri ölçüldü (Tablo 7).

Tablo 1: Farklı başlangıç derişimlerdeki Ba²⁺ iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sırasında zamana bağlı pH değişimi (Sıcaklık 25°C)

| MİNERAL | ZAMAN | 100 mg/L | | 500 mg/L | | 1000 mg/L | | 5000 mg/L | | 10000 mg/L | |
|----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s |
| KALSİT | 10 dk | 9.8 | | 8.8 | | 9.6 | | 9.3 | | 9.2 | |
| | 30 dk | 9.8 | | 8.6 | | 9.5 | | 9.2 | | 9.1 | |
| | 1 saat | 9.8 | 9.1 | 8.8 | 8.6 | 9.5 | 8.8 | 9.1 | 8.9 | 9.0 | 8.6 |
| | 4 saat | 9.5 | 8.5 | 8.4 | 7.7 | 9.5 | 8.7 | 9.2 | 8.1 | 9.0 | 8.5 |
| | 7 saat | 9.5 | 8.4 | 8.5 | 8.0 | 9.5 | 8.7 | 9.6 | 8.1 | 9.4 | 8.2 |
| | 24 saat | 9.5 | 8.5 | 8.5 | 7.9 | 9.4 | 8.1 | 9.0 | 7.8 | 9.2 | 7.8 |
| | 48 saat | 9.6 | 7.7 | 9.7 | 8.0 | 9.3 | 8.1 | 9.6 | 7.9 | 9.4 | 8.3 |
| ARAGONİT | 10 dk | 10.1 | | 10.0 | | 10.1 | | 10.3 | | 10.2 | |
| | 30 dk | 10.2 | | 10.1 | | 12.0 | | 11.5 | | 11.6 | |
| | 1 saat | 10.1 | 9.9 | 10.1 | 9.7 | 10.5 | 10.1 | 10.5 | 9.8 | 10.5 | 9.8 |
| | 4 saat | 10.1 | 9.2 | 10.0 | 8.5 | 9.9 | 8.4 | 9.9 | 8.4 | 9.9 | 8.3 |
| | 7 saat | 10.3 | 9.0 | 10.2 | 8.2 | 11.1 | 8.2 | 11.0 | 8.0 | 10.8 | 7.9 |
| | 24 saat | 10.2 | 8.9 | 10.1 | 8.2 | 9.8 | 7.7 | 10.2 | 8.0 | 10.9 | 7.8 |
| | 48 saat | 10.7 | 9.5 | 10.8 | 9.5 | 9.8 | 7.7 | 9.5 | 7.7 | 9.2 | 7.6 |

Tablo 2: Farklı başlangıç derişimlerdeki Mn²⁺ iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sırasında zamana bağlı pH değişimi (Sıcaklık 25°C)

| MİNERAL | ZAMAN | 100 mg/L | | 500 mg/L | | 1000 mg/L | | 5000 mg/L | | 10000 mg/L | |
|----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s |
| KALSİT | 10 dk | 8.4 | | 8.1 | | 8.2 | | 7.9 | | 7.7 | |
| | 30 dk | 8.5 | | 8.2 | | 8.4 | | 8.0 | | 7.9 | |
| | 1 saat | 8.3 | 7.9 | 8.2 | 7.7 | 8.2 | 7.1 | 7.8 | 7.0 | 7.7 | 7.1 |
| | 4 saat | 8.5 | 7.7 | 8.3 | 7.5 | 8.0 | 7.5 | 7.7 | 7.1 | 7.6 | 7.0 |
| | 7 saat | 8.6 | 7.9 | 8.3 | 7.7 | 8.2 | 7.4 | 8.1 | 6.9 | 7.8 | 6.8 |
| | 24 saat | 8.3 | 8.0 | 8.1 | 7.9 | 8.0 | 7.2 | 7.8 | 6.9 | 7.6 | 6.8 |
| | 48 saat | 8.4 | 7.8 | 8.1 | 7.5 | 7.2 | 7.6 | 7.3 | 7.0 | 7.2 | 6.9 |
| ARAGONİT | 10 dk | 8.8 | | 8.5 | | 8.2 | | 7.9 | | 7.7 | |
| | 30 dk | 8.2 | | 8.3 | | 8.3 | | 7.9 | | 7.7 | |
| | 1 saat | 8.8 | 8.0 | 8.7 | 7.6 | 8.3 | 7.6 | 7.9 | 7.1 | 7.7 | 6.8 |
| | 4 saat | 8.6 | 7.6 | 8.3 | 7.5 | 8.3 | 7.9 | 7.2 | 7.1 | 7.5 | 6.9 |
| | 7 saat | 8.7 | 7.9 | 8.7 | 7.7 | 8.4 | 7.8 | 8.0 | 7.4 | 7.9 | 6.9 |
| | 24 saat | 8.9 | 7.9 | 8.5 | 7.6 | 8.3 | 7.6 | 7.9 | 7.2 | 7.6 | 6.8 |
| | 48 saat | 8.9 | 7.8 | 8.6 | 7.6 | 8.3 | 7.5 | 7.9 | 7.2 | 7.7 | 6.8 |

Tablo 3: Farklı başlangıç derişimlerindeki Cd²⁺ iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sırasında zamana bağlı pH değişimi (Sıcaklık 25°C)

| MİNERAL | ZAMAN | 100 mg/L | | 500 mg/L | | 1000 mg/L | | 5000 mg/L | | 10000 mg/L | |
|----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s |
| KALSİT | 10 dk | 8.4 | | 7.3 | | 6.8 | | 6.7 | | 6.7 | |
| | 30 dk | 8.5 | | 7.6 | | 6.9 | | 6.7 | | 6.8 | |
| | 1 saat | 8.7 | 8.4 | 7.2 | 7.8 | 6.6 | 7.9 | 6.6 | 6.4 | 6.3 | 6.4 |
| | 4 saat | 8.4 | 8.2 | 7.2 | 7.8 | 6.7 | 7.8 | 6.3 | 6.4 | 6.4 | 6.3 |
| | 7 saat | 8.3 | 7.9 | 7.3 | 7.8 | 6.7 | 7.8 | 6.6 | 6.5 | 6.3 | 6.4 |
| | 24 saat | 8.3 | 8.2 | 7.6 | 8.0 | 6.7 | 7.7 | 6.4 | 6.5 | 6.3 | 6.5 |
| | 48 saat | 8.4 | 7.8 | 7.2 | 7.6 | 6.7 | 8.0 | 6.5 | 6.6 | 3.2 | 6.5 |
| ARAGONİT | 10 dk | 7.4 | | 7.3 | | 6.6 | | 6.3 | | 6.2 | |
| | 30 dk | 8.3 | | 7.3 | | 7.4 | | 6.5 | | 6.5 | |
| | 1 saat | 7.0 | 8.0 | 6.9 | 7.5 | 6.7 | 8.0 | 6.4 | 7.3 | 6.3 | 6.6 |
| | 4 saat | 7.3 | 7.7 | 6.7 | 7.4 | 8.1 | 7.8 | 6.1 | 7.2 | 6.0 | 6.7 |
| | 7 saat | 7.4 | 8.0 | 6.7 | 7.8 | 8.3 | 7.9 | 6.6 | 7.3 | 6.3 | 6.6 |
| | 24 saat | 7.6 | 8.2 | 7.0 | 7.9 | 8.0 | 7.8 | 6.5 | 7.6 | 6.0 | 6.6 |
| | 48 saat | 7.6 | 8.2 | 7.0 | 7.8 | 7.2 | 7.7 | 6.3 | 7.4 | 6.0 | 7.1 |

Tablo 4: Farklı başlangıç derişimlerindeki Pb²⁺ iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sırasında zamana bağlı pH değişimi (Sıcaklık 25°C)

| MİNERAL | ZAMAN | 100 mg/L | | 500 mg/L | | 1000 mg/L | | 5000 mg/L | | 10000 mg/L | |
|----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s |
| KALSİT | 10 dk | 6.3 | | 5.7 | | 5.5 | | 5.1 | | 5.1 | |
| | 30 dk | 8.5 | | 5.8 | | 5.5 | | 5.2 | | 5.0 | |
| | 1 saat | 6.2 | 8.9 | 8.7 | 8.2 | 5.5 | 8.1 | 5.2 | 7.9 | 5.1 | 4.9 |
| | 4 saat | 8.7 | 8.3 | 5.5 | 8.4 | 5.6 | 7.6 | 5.2 | 7.7 | 5.1 | 7.6 |
| | 7 saat | 5.7 | 8.1 | 5.4 | 8.0 | 5.6 | 7.9 | 5.3 | 7.3 | 5.0 | 7.2 |
| | 24 saat | 8.7 | 8.1 | 5.4 | 8.0 | 5.6 | 8.0 | 5.2 | 7.8 | 5.0 | 7.7 |
| | 48 saat | 7.7 | 7.7 | 5.2 | 7.8 | 5.5 | 7.9 | 5.2 | 7.9 | 5.1 | 7.8 |
| ARAGONİT | 10 dk | 8.7 | | 8.2 | | 5.8 | | 5.1 | | 4.8 | |
| | 30 dk | 8.6 | | 8.4 | | 5.6 | | 5.7 | | 5.8 | |
| | 1 saat | 8.8 | 8.6 | 8.2 | 8.2 | 5.5 | 7.7 | 5.4 | 7.5 | 5.2 | 7.4 |
| | 4 saat | 8.9 | 8.3 | 5.6 | 8.1 | 5.5 | 8.2 | 5.2 | 7.8 | 5.0 | 7.6 |
| | 7 saat | 7.0 | 8.0 | 5.2 | 7.8 | 6.2 | 8.4 | 5.9 | 8.0 | 5.8 | 8.0 |
| | 24 saat | 8.0 | 7.8 | 5.4 | 7.6 | 6.6 | 8.1 | 5.8 | 7.9 | 5.5 | 7.7 |
| | 48 saat | 8.4 | 7.9 | 5.2 | 7.6 | 5.6 | 8.1 | 5.2 | 7.8 | 5.2 | 7.7 |

Tablo 5: Ba²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sırasında farklı derişimlere bağı pH değişimi (Sıcaklık 50°C)

| KATYON | 10 mg/L | | 50 mg/L | | 100 mg/L | | 500 mg/L | | 1000 mg/L | | 5000 mg/L | | 10000 mg/L | |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s |
| Ba ²⁺ | 9.6 | 8.3 | 9.6 | 8.3 | 9.6 | 8.3 | 9.5 | 8.3 | 9.4 | 7.8 | 9.3 | 8.9 | 9.1 | 9.7 |
| Mn ²⁺ | 9.1 | 8.1 | 8.7 | 7.8 | 8.6 | 7.7 | 8.3 | 7.6 | 8.1 | 7.4 | 7.8 | 6.9 | 7.7 | 6.8 |
| Cd ²⁺ | 9.1 | 8.1 | 8.7 | 8.1 | 7.8 | 7.8 | 7.3 | 8.0 | 6.7 | 8.0 | 6.2 | 6.3 | 6.1 | 5.9 |
| Pb ²⁺ | 9.5 | 8.0 | 8.8 | 8.0 | 8.2 | 8.1 | 8.2 | 7.5 | 5.3 | 7.4 | 5.0 | 6.9 | 5.0 | 6.8 |

Tablo 6: Ba²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sırasında farklı derişimlere bağı pH değişimi (Sıcaklık 50°C)

| KATYON | 10 mg/L | | 50 mg/L | | 100 mg/L | | 500 mg/L | | 1000 mg/L | | 5000 mg/L | | 10000 mg/L | |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s |
| Ba ²⁺ | 9.8 | 8.4 | 9.8 | 8.6 | 9.8 | 8.2 | 9.7 | 7.8 | 10.2 | 8.3 | 10.1 | 7.7 | 10.1 | 7.5 |
| Mn ²⁺ | 9.4 | 8.3 | 9.0 | 8.0 | 8.8 | 7.7 | 8.5 | 7.4 | 8.2 | 7.4 | 7.9 | 7.1 | 7.1 | 6.4 |
| Cd ²⁺ | 9.4 | 8.5 | 7.9 | 8.3 | 7.3 | 8.2 | 7.4 | 7.9 | 7.6 | 7.8 | 6.2 | 8.0 | 6.0 | 7.3 |
| Pb ²⁺ | 9.6 | 8.2 | 9.0 | 8.1 | 8.5 | 7.3 | 8.0 | 7.5 | 5.3 | 7.1 | 5.2 | 7.0 | 5.1 | 6.7 |

Tablo 7: Başlangıç pH'si 10.0'a ayarlanarak yapılmış deneylerin süzme öncesi pH değerleri.

| MİNERAL | KATYON | 1000 mg/L | | 5000 mg/L | | 10000 mg/L | |
|----------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s | pH _i | pH _s |
| KALSİT | Ba ²⁺ | 10.0 | 8.3 | 10.0 | 8.1 | 10.0 | 9.9 |
| | Mn ²⁺ | 10.0 | 8.2 | 10.0 | 9.5 | 10.0 | 9.4 |
| | Cd ²⁺ | 10.0 | 8.8 | 10.1 | 9.4 | 10.1 | 9.4 |
| | Pb ²⁺ | 10.1 | 9.0 | 10.1 | 10.4 | 10.1 | 10.5 |
| ARAGONİT | Ba ²⁺ | 10.0 | 8.4 | 10.1 | 8.0 | 10.1 | 8.1 |
| | Mn ²⁺ | 10.1 | 8.9 | 10.1 | 9.0 | 10.1 | 9.7 |
| | Cd ²⁺ | 10.1 | 9.8 | 10.0 | 9.4 | 10.0 | 9.2 |
| | Pb ²⁺ | 10.0 | 8.9 | 10.1 | 10.3 | 10.1 | 10.3 |

7.5. Analiz Yöntemleri

Tutunma sonrası sıvıda kalan Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Mn^{2+} derişimleri Varian Liberty Series II Axial view ICP-AES ve Thermo Elemental SOLAAR M6 serisi AAS cihazları kullanılarak tayin edildi. ICP-AES ilk gücü 12 kW, plazma gaz akış hızı 15L/dk ve yardımcı gaz akış hızı 1.5 L/dak olacak şekilde kullanıldı. Sisleştirme siklonik odalı eşmerkezli cam sisleştirici ile sağlandı. Örnekleme akış hızı 1.0 mL/dk olarak ayarlandı.

Katı örneklerin içerik ve yapısal analizinde Philips X'Pert Pro X-Işını Kırınımı cihazı kullanıldı. Cihazın kaynağı Cu K_{α} ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınlarından oluşmaktadır. Diyagramlar 10-60 2θ aralığında çekildi. XRD ile nicelik tayini çalışmalarında $BaCO_3$ (Aldrich cas:513-77-9), $MnCO_3$ (Aldrich cas:598-62-9), $CdCO_3$ (Aldrich cat:28,914-0) ve $PbCO_3$ (Sigma-Aldrich cas:598-63-0) katıları kalsit veya aragonitle, %10, %20, %30, %40, %50, %60, %70, %80 ve %90 oranlarında metal karbonat içerecek ve karışımın toplam kütlesi 1 gram olacak şekilde karıştırıldı. Her bir karışımın XRD analizleri yapıldı. Elde edilen difraktogramlardan, metal karbonatın karakteristik piki ve kalsitin veya aragonitin karakteristik piki bulundu. Bu iki pikin alanları oranından % metal karbonat oranına karşın pik alan oranı çizilerek bir kalibrasyon eğrisi çıkarıldı.

Katıların morfolojik karakterizasyonu için Philips XL-30S FEG SEM/EDS kullanıldı. Örnek yüzeyi üzerinden farklı büyütmelede görüntüler elde edildi. Elemental EDS analizleri, katı yüzey üzerinde yaklaşık $100\mu m \times 100\mu m$ boyutlarında rastgele seçilen alanlarda yapıldı.

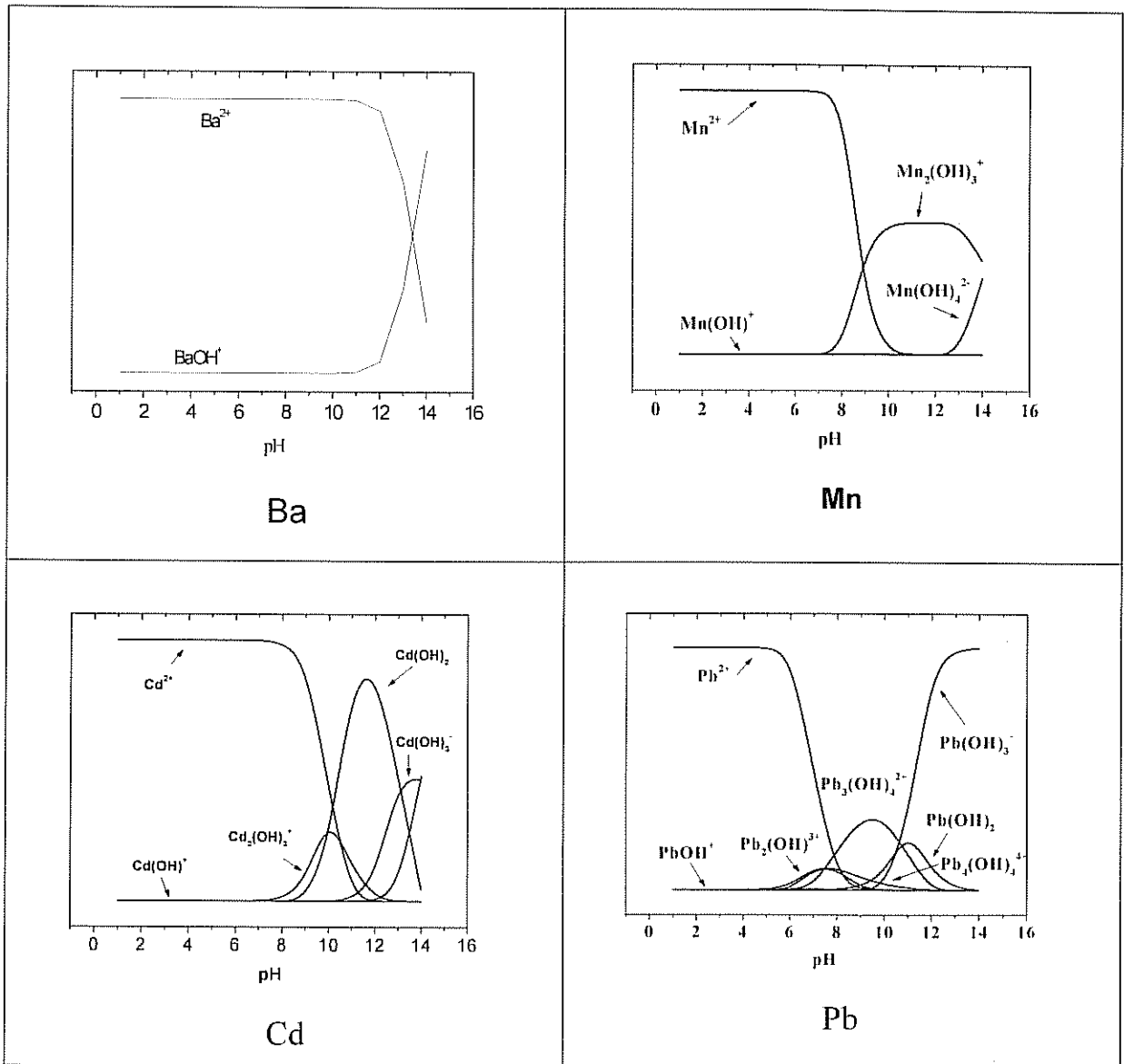
Kalsitin ve aragonitin titreşim bantlarında tutunmadan önceki ve sonraki değişimlerin belirlenmesinde Nicolet Magma 550 FTIR kullanıldı. Katı örnekler KBr ile karıştırıldıktan sonra pelet haline getirildi ve analiz edildi. FTIR spektrumları, $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ orta kızılötesi alanda alındı. Her bir spektrumun çözünürlüğü 4 cm^{-1} olacak şekilde toplam 32 tarama kaydedildi. Sonuçları çevirmek için Omnic 1.3 programı kullanıldı.

7.6. Kimyasal Tür Analizleri

Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının sulu ortamdaki kimyasal türleri, Visual MINTEQ programı (çeşitli derişim, pH, sıcaklık, iyonik güç koşullarındaki iyon türlemesi hakkında teorik bilgi veren bir bilgisayar yazılım programı) kullanılarak kestirildi. Bu dört katyon için belirlenen koşullar ve 1000 mg/L derişimindeki kimyasal türler Şekil 1'de verilmiştir.

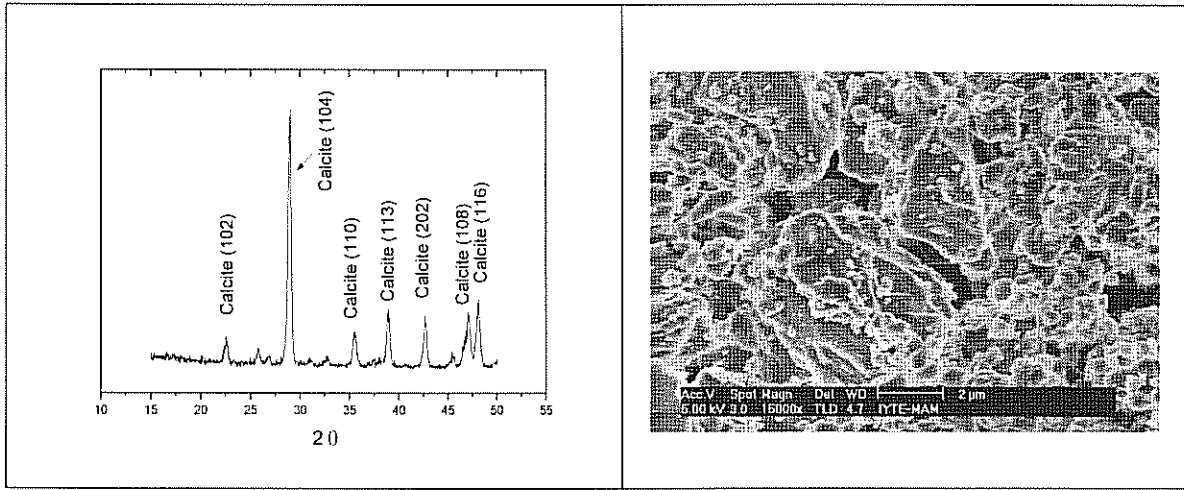
8. Bulgular ve Tartışma

XRPD diyagramları, proje çalışmalarında kullanılan kalsit mineralinin saflık derecesinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerine göre kalsit tanecikleri 5-15 μm arasında değişen büyüklükte ve belirsiz morfolojik yapıya sahiptir. Kalsitin XRPD diyagramı ve SEM görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir. Öte yandan bu çalışmada kullanılmak üzere sentezlenen aragonit mineralinin tamamen saf olduğu ve 5-10 μm arasında değişen çubuk şeklinde kristal bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Aragonitin XRPD diyagramı ve SEM görüntüsü Şekil 3'te gösterilmiştir.

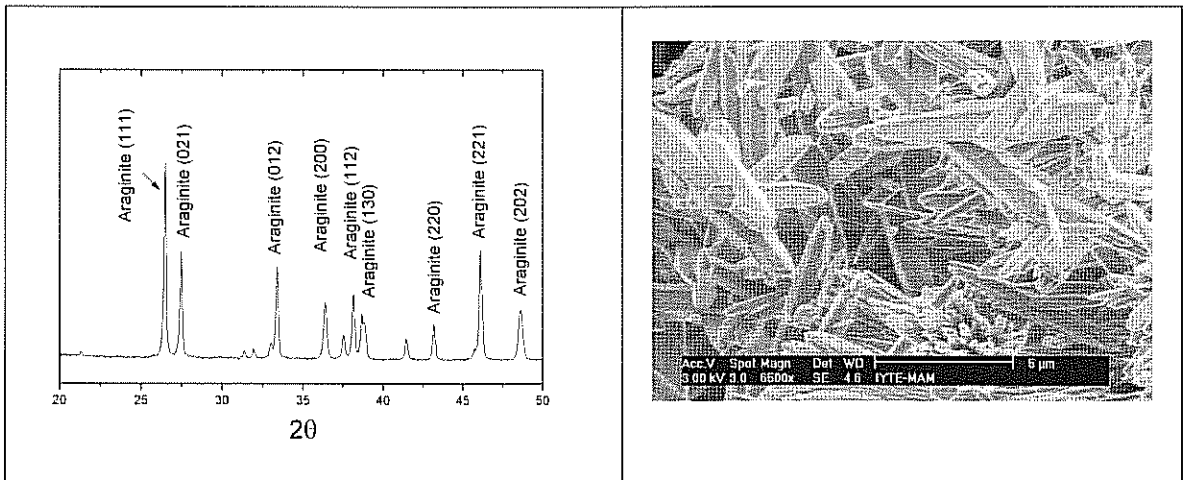


Şekil 1: Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının 1000 mg/L derişimde ve sulu ortamdaki kimyasal türleri.

Gerçekleştirilen çalışmalar katyon değişimi bakımından iki gruba ayrılmaktadır. Birinci grup 10-500 mg/L iyon çözeltilerinden oluşmaktadır. Deney koşulları göz önünde bulundurulduğunda bu derişimdeki iyonların, kalsit ve aragonit tarafından, daha çok adsorpsiyon ve eşli çöktürme mekanizmalarıyla tutulmaları beklenmektedir. Söz konusu derişimlerde yapılan deneylerin amacı adsorpsiyonun hız ve denge değerlerini ortaya çıkarmaktır. Öte yandan ikinci grup, 500-10000 mg/L derişim aralığını kapsamakta ve çökelti oluşturma kinetiği, çökeltilerin içeriği ve morfolojik özelliklerinin incelendiği çalışmalardan oluşmaktadır.



Şekil 2: Kalsit mineralinin XRPD diyagramı ve tipik bir SEM görüntüsü.



Şekil 3: Aragonit mineralinin XRPD diyagramı ve tipik bir SEM görüntüsü.

8.1. Sorpsiyonun Hızı ve Denge Değerleri:

Sorpsiyon mekanizma hızını belirlemek amacı ile, 100 ve 500 mg/L Ba²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ çözeltileri 5 dakikadan 48 saate kadar varan süreler boyunca kalsit ve aragonit ile oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında karıştırılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. Şekillerden anlaşıldığı gibi, Cd²⁺ ve Pb²⁺ sorpsiyonu, her iki derişimde de 30 dakika gibi kısa bir süre içinde dengeye ulaşmaktadır. Bu durum hem kalsit hem de aragonit için geçerlidir. Ba²⁺ ve Mn²⁺ sorpsiyonunun dengeye ulaşması daha uzun süreler gerektirmektedir. Mn²⁺ iyonlarının her iki mineral üzerindeki sorpsiyonu yaklaşık 6-7 saat içinde dengeye gelmektedir. 100 mg/L Ba²⁺ iyonlarının sorpsiyonu 1 saat içinde dengeye ulaşırken, derişimin 500 mg/L'ye yükseltilmesi sorpsiyon kinetiğinin yavaşlamasına neden olmaktadır. Bu derişimdeki Ba²⁺ iyonlarının aragonitçe sorpsiyonunun kalsite göre daha hızlı olduğu görülmüştür.

Kinetik hız sabitlerini belirlemek için, sorpsiyon çalışmalarında en sık kullanılan üç farklı model denenmiştir. Bu modeller, birinci-mertebeden hız denklemi olan Lagergren's modeli (LAGERGREN, 1898), ikinci-mertebeden hız denklemi (HO, 1998), ve Elovich (HAN, 2006) denklemini kapsamaktadır. Söz konusu modeller, sırasıyla, aşağıdaki denklemlerde verilmektedir:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

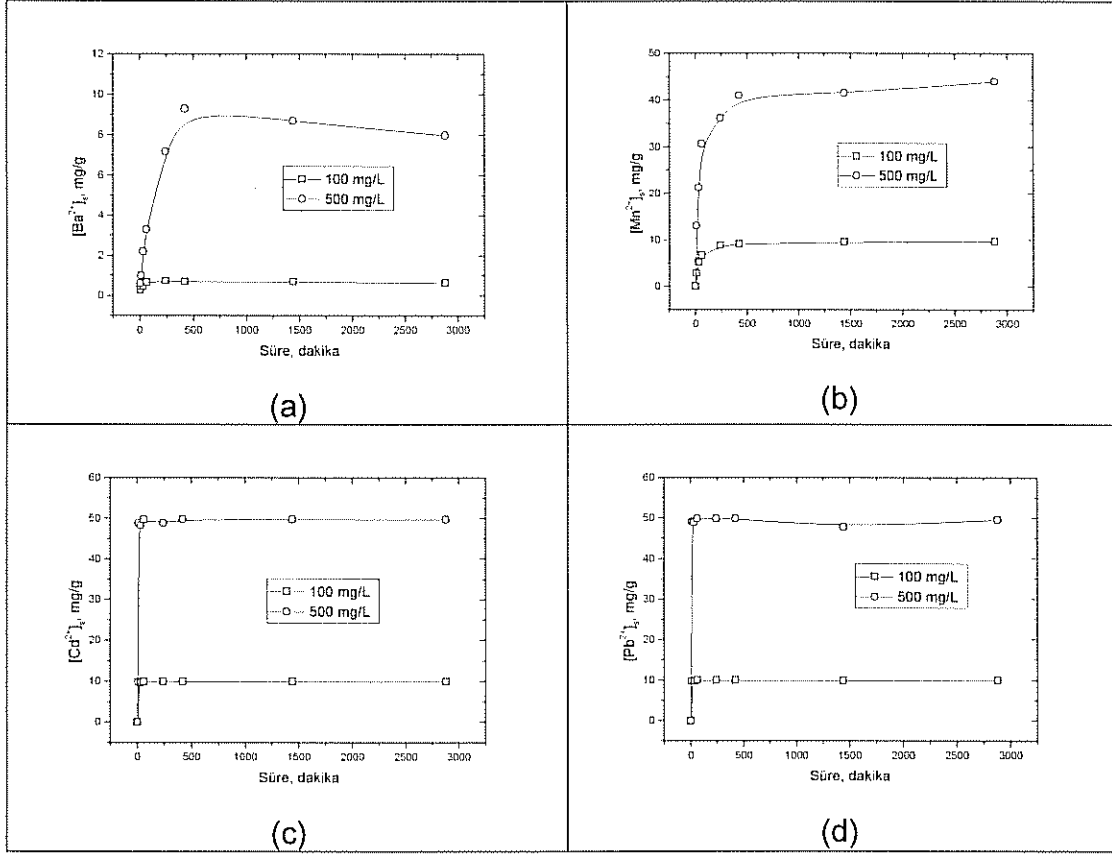
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (3)$$

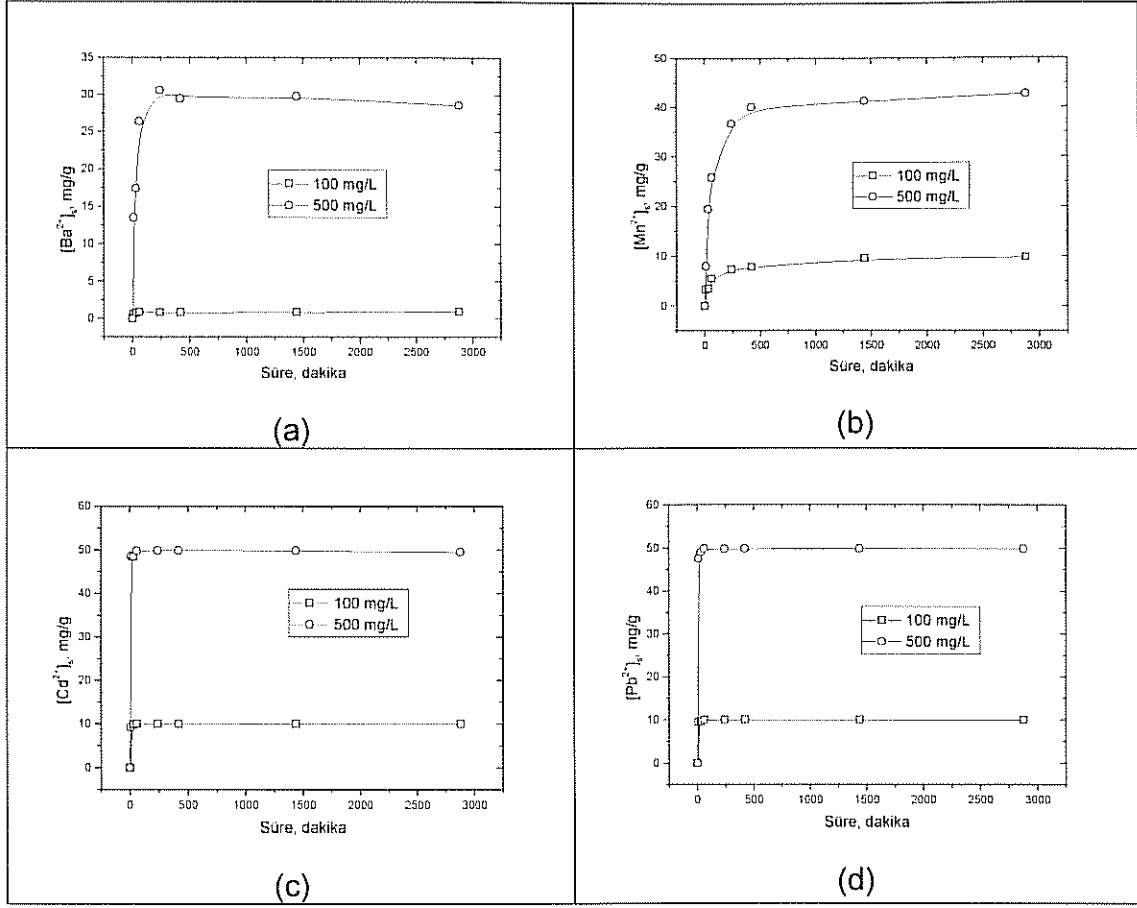
Bu denklemlerdeki q_t , herhangi bir zamandaki kalsit veya aragonit üzerindeki iyon derişimini verirken, q_e ise iyonun dengedeki derişimini temsil etmektedir. Denklemlerdeki k_1 (min⁻¹) ve k_2 (g.mg⁻¹.dk⁻¹), sırasıyla, birinci mertebeden ve ikinci mertebeden hız sabitleridir. Elovich denklemindeki α (mg.g⁻¹.dk⁻¹) başlangıç sorpsiyon hızıyla ve β (g.mg⁻¹) yüzey kaplamasının ölçüsüyle ilgili parametrelerdir.

Söz konusu üç model içinde en iyi sonucu ikinci-mertebeden hız denklemi vermiştir. Deneysel bulguların bu modele uyması sorpsiyonun çok hızlı olduğunu göstermektedir. Bu modelden elde edilen lineer grafikler Şekil 6'da gösterilmiş, k_2 ve q_e değerleri de Tablo 8'de verilmiştir. Sorpsiyon hızı, çok kısa bir süre içinde dengeye

gelen ve matematiksel olarak zamana karşı neredeyse değişim göstermeyen Cd^{2+} ve Pb^{2+} verilerinin modele uymalarına neden olmaktadır.



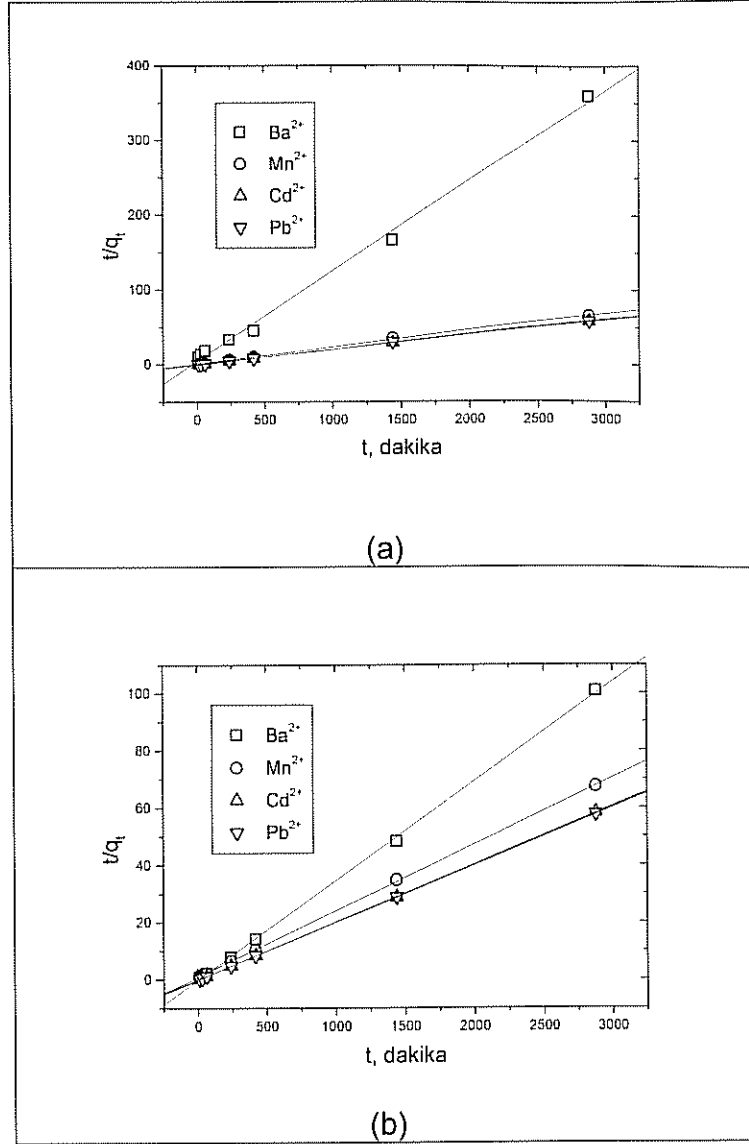
Şekil 4: Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının kalsiçe tutulmalarının çalkalama süresine göre değişimi.



Şekil 5: Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının aragonitçe tutulmalarının çalkalama süresine göre değişimi.

Tablo 8: İkinci-mertebeden hız denklemleri kullanılarak elde edilen k_2 ve q_e değerleri.

| İyon | Kalsit | | | Aragonit | | |
|-----------|-------------------------------------------|--------------|--------|-------------------------------------------|--------------|--------|
| | k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot dk^{-1}$) | q_e (mg/g) | R | k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot dk^{-1}$) | q_e (mg/g) | R |
| Ba^{2+} | 3.1×10^{-3} | 8.3 | 0.9979 | 4.4×10^{-3} | 29.1 | 0.9998 |
| Mn^{2+} | 5.8×10^{-4} | 44.3 | 0.9997 | 3.2×10^{-4} | 44.5 | 0.9999 |
| Cd^{2+} | 1.8×10^{-2} | 49.7 | 1.0000 | 6.1×10^{-3} | 49.9 | 0.9999 |
| Pb^{2+} | 6.8×10^{-3} | 49.3 | 0.9998 | 6.4×10^{-3} | 49.9 | 1.0000 |



Şekil 6: İkinci-mertebeden hız denklemini kullanılarak elde edilen grafikler: (a) İyonların kalsitçe adsorpsiyonu, (b) İyonların aragonitçe adsorpsiyonu.

Tablo 8'deki q_e değerlerine göre, her iki mineralde de sıralamanın $Pb^{2+} \cong Cd^{2+} > Mn^{2+} > Ba^{2+}$ şeklinde olduğu görülmektedir. Bu katyonların denge koşullarındaki sorpsiyon yüzdelerini belirlemek için, başlangıç derişimleri 10, 50, 100 ve 500 mg/L olacak şekilde hazırlanan çözeltilerle, 25°C sıcaklık ve atmosfer basıncı altında sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon yüzdesi hesaplamalarında, aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$\% \text{Sorpsiyon} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\% \quad (4)$$

Burada C_o başlangıç, C_e ise dengedeki iyon derişimidir. Deneysel verilerden hesaplanan söz konusu değerler Tablo 9, 10, 11 ve 12'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, 10-500 mg/L derişim aralığında, hem kalsit hem de aragonit Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının neredeyse tamamını tutmaktadır. Mn^{2+} iyonlarını da büyük oranlarda tutan her iki mineral, aynı afiniteyi Ba^{2+} iyonlarına karşı göstermemektedir. Literatürde, Cd^{2+} iyonlarının Mn^{2+} 'ye göre kalsitçe daha fazla tutulduğunu söyleyen kaynaklar mevcuttur (CURTI, 1999; WANG, 2001). Cd^{2+} iyonunun yarı çapının (0.97Å), Ca^{2+} iyonunun yarı çapına (0.99Å), Mn^{2+} iyonuna göre (0.82Å) daha yakın olması buna neden olarak gösterilmektedir. Dikkat çekici bir başka husus da Ba^{2+} iyonlarının aragonitçe daha fazla tutulmalarıdır. Yaptığımız literatür araştırmamızda bu çerçevede karşılaştırabileceğimiz deneysel bulgulara rastlanmamıştır. Öte yandan literatürde, Ba^{2+} tutulmasında aragonitin kalsite göre daha üstün olabileceğini öngören termodinamik temellere dayanan teorik modeller mevcuttur (WANG, 2001). Ba^{2+} ve Sr^{2+} gibi ikinci grup katyonlarının yarı çaplarının Ca^{2+} iyonunun yarıçapına göre daha büyük olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla 6-koordinasyonlu kalsit hücreleri yerine 9-koordinasyonlu aragonit hücrelerini tercih etmeleri beklenebilir. Ne var ki bu iddiayı kanıtlamak için moleküler düzeyde bilgi toplayabilecek EXAFS gibi yapısal tekniklere ihtiyaç vardır.

Tablo 9: Farklı başlangıç derişimlerine sahip Ba^{2+} iyonlarının, kalsit ve aragonit tarafından sorpsiyonuna ait denge sonuçları

| Mineral | $[C]_o$ (mg/L) | $[C]_i$ (mg/L) | $[C]_s$ (mg/g) | % Sorpsiyon |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| Kalsit | 10 | 3.7 | 0.63 | 63 |
| | 50 | 24 | 2.5 | 52 |
| | 100 | 67 | 3.3 | 33 |
| | 500 | 420 | 8 | 16 |
| Aragonit | 10 | 0.3 | 0.97 | 97 |
| | 50 | 8 | 4.2 | 84 |
| | 100 | 26 | 7.4 | 74 |
| | 500 | 241 | 28.6 | 52 |

Tablo 10: Farklı başlangıç derişimlerine sahip Mn^{2+} iyonlarının, kalsit ve aragonit tarafından sorpsiyonuna ait denge sonuçları

| Mineral | $[C]_0$ (mg/L) | $[C]_l$ (mg/L) | $[C]_s$ (mg/g) | % Sorpsiyon |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| Kalsit | 10 | 0.4 | 0.96 | 96.4 |
| | 50 | 11.7 | 3.83 | 76.6 |
| | 100 | 29 | 7.10 | 71.0 |
| | 500 | 136 | 36.38 | 72.8 |
| Aragonit | 10 | 0.04 | 0.0001 | 99.6 |
| | 50 | 3.1 | 0.006 | 93.8 |
| | 100 | 8.3 | 0.02 | 91.7 |
| | 500 | 28 | 0.05 | 94.4 |

Tablo 11: Farklı başlangıç derişimlerine sahip Cd^{2+} iyonlarının, kalsit ve aragonit tarafından sorpsiyonuna ait denge sonuçları

| Mineral | $[C]_0$ (mg/L) | $[C]_l$ (mg/L) | $[C]_s$ (mg/g) | % Sorpsiyon |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| Kalsit | 10 | ~ 0 | 0.009 | > 99.9 |
| | 50 | ~ 0 | 0.04 | > 99.9 |
| | 100 | 0.2 | 0.09 | > 99.9 |
| | 500 | ~ 0 | 0.5 | > 99.9 |
| Aragonit | 10 | ~ 0 | -0.0003 | > 99.9 |
| | 50 | ~ 0 | -0.0003 | > 99.9 |
| | 100 | ~ 0 | -0.0002 | > 99.9 |
| | 500 | 0.2 | 0.003 | 99.7 |

Tablo 12: Farklı başlangıç derişimlerine sahip Pb²⁺ iyonlarının, kalsit ve aragonit tarafından sorpsiyonuna ait denge sonuçları

| Mineral | [C] ₀ (mg/L) | [C] _i (mg/L) | [C] _s (mg/g) | % Sorpsiyon |
|----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|
| Kalsit | 10 | ~ 0 | 0.005 | > 99.9 |
| | 50 | 0.1 | 0.02 | 99.8 |
| | 100 | 0.2 | 0.05 | 99.8 |
| | 500 | 1.4 | 0.24 | 99.7 |
| Aragonit | 10 | 0.01 | 0.000005 | > 99.9 |
| | 50 | 0.09 | 0.00004 | 99.8 |
| | 100 | 0.09 | 0.000009 | > 99.9 |
| | 500 | ~ 0 | 0.000002 | > 99.9 |

Termodinamik esaslara dayanarak, CaCO₃ tarafından tutulan iyonların katı çözelti (Me_xCa_(1-x)CO₃) oluşturma aşamasındaki dağılım faktörlerini (*partition coefficients*) öngörmek için son yıllarda bazı çalışmalar yapılmaktadır (WANG, 2001; SVERJINSKY, 1992). Kalsit gibi rhombohedral yapılarıdaki dağılım faktörlerini, D_{Me}, saptamak için aşağıdaki denklem kullanılabilir (BÖTTCHER, 1997) :

$$\log D_{Me,ideal} = (\Delta G_f^0, CaCO_3(s) - \Delta G_f^0, MeCO_3(s) - \Delta G_f^0, Ca^{2+}(aq) + \Delta G_f^0, Me^{2+}(aq)) / ((\ln(10))RT)$$

Buradaki ΔG_f^0 terimi, rhombohedral karbonat yapıları ve tutulan katyonların standart Gibbs serbest enerjisini temsil etmektedir. T Kelvin sıcaklığı, R ise ideal gaz sabitidir. Tutulan iyonun bazı özelliklerini katarak, Y. Wang aşağıdaki alternatif denklemi önermiştir (WANG, 2001):

$$-2.303 RT \log K_d = a^*_{MHX}(\Delta G_{n,MH}^{Z+0} - \Delta G_{n,M}^0) + \beta^*_{MHX}(r_M^{Z+} - r_{n,MH}^{Z+}) - (\Delta G_{f,M}^{Z+0} - \Delta G_{f,MH}^0)$$

Denklemdaki K_d dağılım faktörünü, a* ve β* model sabitlerini, r ise iyonik yarı çapı temsil etmektedir. Bu modele dayanarak, Ba²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının kalsit ve aragonitçe tutulmaları için hesaplanan K_d değerleri Tablo 13'te verilmiştir. Elde edilen değerler eğilim olarak yukarıda verdiğimiz Pb²⁺ ≅ Cd²⁺ > Mn²⁺ > Ba²⁺ sıralamaya uymaktadır. Öte yandan, Mn²⁺ iyonunun kalsit ve aragonitçe yaklaşık

aynı oranda tutulacağını öngören model sonuçları elde ettiğimiz deneysel verilerle uyuşmazken, Ba^{2+} iyonunun aragonitçe kalsite göre daha fazla tutulacağı öngörüsü deneysel verilerce desteklenmektedir.

Tablo 13: Wang ve Xu (2001) termodinamik modeline göre hesaplanan dağılım faktörleri

| Metal İyonu | Log K_d | |
|-------------|-----------|----------|
| | Kalsit | Aragonit |
| Ba^{2+} | -1.90 | -0,86 |
| Mn^{2+} | 0.92 | 0.90 |
| Cd^{2+} | 2.52 | 3.09 |
| Pb^{2+} | 2,50 | 3.80 |

8.2. Çökelti Oluşturma Hızı

Daha önce belirtildiği gibi, metal-karbonat çökelti oluşturma hızı, 1000, 5000 ve 10000 mg/L başlangıç derişimleri kullanılarak araştırılmıştır. Çökeltinin oluşum kinetiğini izlemek için 30 dakikadan 3 haftaya kadar uzanan çalkalama süreleri kullanılmıştır. Çeşitli derişimlerdeki Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri sonucunda elde edilen bazı XRPD diyagramları Şekil 7'den Şekil 14'e verilmektedir. Metal karbonatların en şiddetli *hkl* yansımaları şekillerde gösterilmiştir. XRPD diyagramlarındaki mineral karbonatlara ait piklerin tanımlanmasında kullanılan ICDD kart numaraları Tablo 14'te verilmiştir.

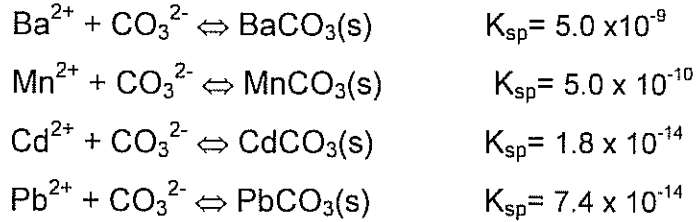
Tablo 14: Mineral karbonatlarının kristal yapılarına ait ICDD kart numaraları

| Mineral | ICDD Numarası |
|----------------------|---------------|
| $CaCO_3$ (kalsit) | 81-2027 |
| $CaCO_3$ (aragonit) | 03-0405 |
| $BaCO_3$ | 71-2394 |
| $MnCO_3$ | 44-1472 |
| $CdCO_3$ | 42-1342 |
| $PbCO_3$ | 76-2056 |
| $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ | 75-0991 |

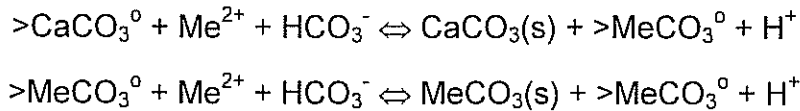
Söz konusu XRPD diyagramlarından anlaşıldığı gibi, iyon derişiminin artmasıyla oluşan metal-karbonat sinyalleri, farklı elementler için farklı oranlarda artmaktadır. Ayrıca, iyonların genelinde, aragonit ile olan etkileşimleri daha fazla metal-karbonat oluşumuna neden olmaktadır. Metal iyonlarının başlangıç derişiminin artmasıyla, metal karbonat sinyallerinin şiddeti artarken, kalsit ve aragonitin sinyal

şiddetlerin azaldığı görülmektedir. Öte yandan, iyonların aragonit ile etkileşimlerinden ortaya çıkan karbonat miktarları, kalsite göre, çalkalama süresi uzunluğuna genellikle daha duyarlıdır. Şekillerden görüldüğü gibi, Ba^{2+} , Mn^{2+} ve Cd^{2+} iyonları sırasıyla $BaCO_3$ (*witherite*), $MnCO_3$ (*rhodochrosite*), ve $CdCO_3$ (*otavite*) minerallerini oluştururken, Pb^{2+} iyonları $PbCO_3$ (*cerrusite*) ile birlikte $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (*Hydrocerrusite*) mineralini de oluşturmaktadır. Her iki kurşun karbonat bileşeni de, Pb^{2+} iyonlarının hem kalsit hem de aragonit ile etkileşimleri sonucunda oluşmaktadır. Fakat serusitin, hidroserusite göre daha büyük oranlarda oluştuğu görülmüştür.

Bilindiği gibi, karbonat çözeltilerindeki metal-karbonat'ın çökelti oluşum olasılığı hem karbonat hem de metal iyonlarının derişimine bağlıdır. Aşırı dugunluk koşullarında çözelti içinde $BaCO_3$, $MnCO_3$, $CdCO_3$ ya da $PbCO_3$ oluşumuna yol açan reaksiyonlar ve ilgili K_{sp} değerleri (SKOOG, 1997) aşağıdaki gibi:

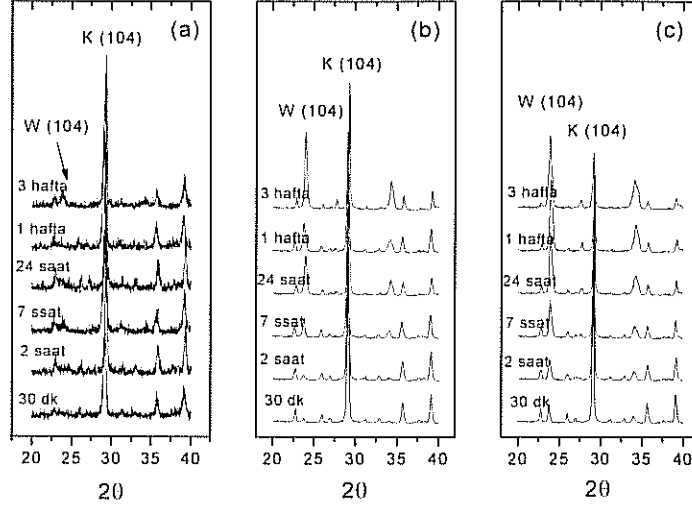


Metal iyonu çözeltilerinde kalsiyum karbonatın varlığı yüzey çökeltme mekanizmasına da yol açması beklenebilmektedir. Bu kapsamda gerçekleşmesi beklenen reaksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilmektedir (ZHU, 2002):

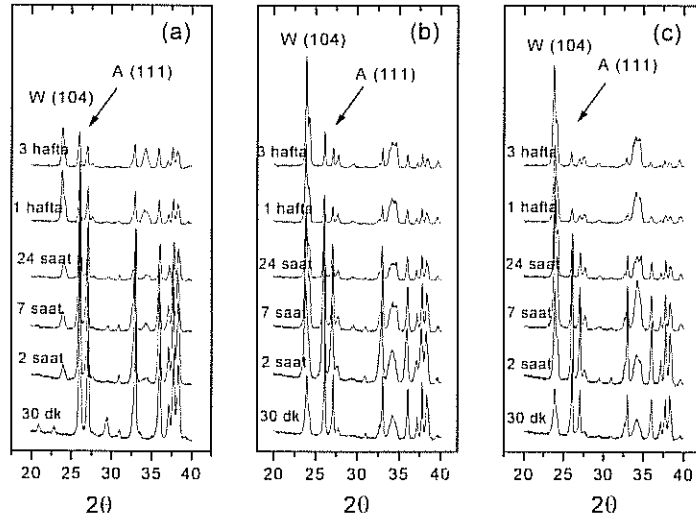


Reaksiyonlardaki '>' işareti, karbonatların katı yüzeyine bağlandığını ifade etmektedir. Reaksiyonlara göre, metal karbonatların bir kısmı çözeltinin içinde oluşurken (*bulk precipitation*), diğer bir kısmı metal iyonlarının katı yüzeyindeki karbonat iyonları ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkmaktadır (*surface precipitation*). Bikarbonat iyonlarının yoğun olduğu ortamlarda, yüzeydeki çökeltmenin çözelti içindeki çökeltme için bir ön adım oluşturmaktadır. Gerçekleştirdiğimiz deneylerdeki pH değerlerin (Tablo 1-6) ve buna bağlı olarak $CaCO_3$ 'ün türleme davranışına bakıldığında, bikarbonat iyonlarının yoğun olması gerektiği ve çökelti oluşumunda önemli bir rol oynadıkları söylenebilmektedir. $BaCO_3$, $MnCO_3$, $CdCO_3$ ve $PbCO_3$ 'ün oluşumu yukarıdaki reaksiyonlarla açıklamak mümkündür. $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 'ün oluşum mekanizması ise hala tam olarak anlaşılmamış olması ile birlikte, ortamdaki karbonat iyonlarının dengesine bağlı olduğu düşünülmektedir (GODELITSAS, 2003). Bu

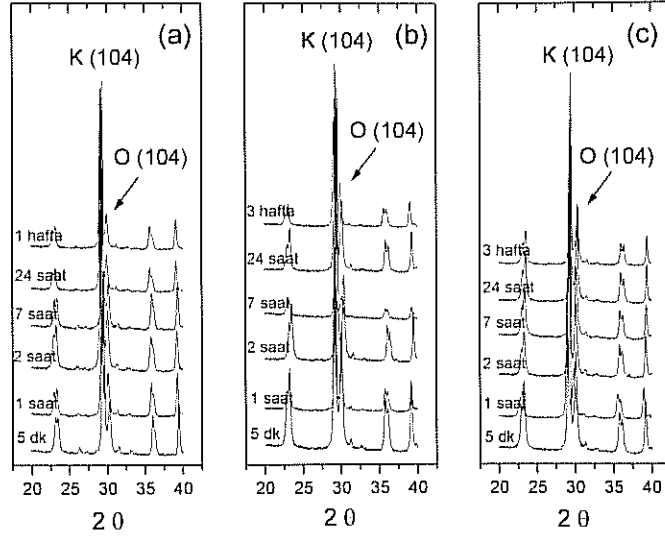
çalışmanın ileriki bir bölümünde anlatıldığı gibi ortam pH'sının yükseltilmesi sonucu $PbCO_3$ 'ün oluşumu azalmış fakat $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 'in oluşumunda büyük bir artış görülmüştür.



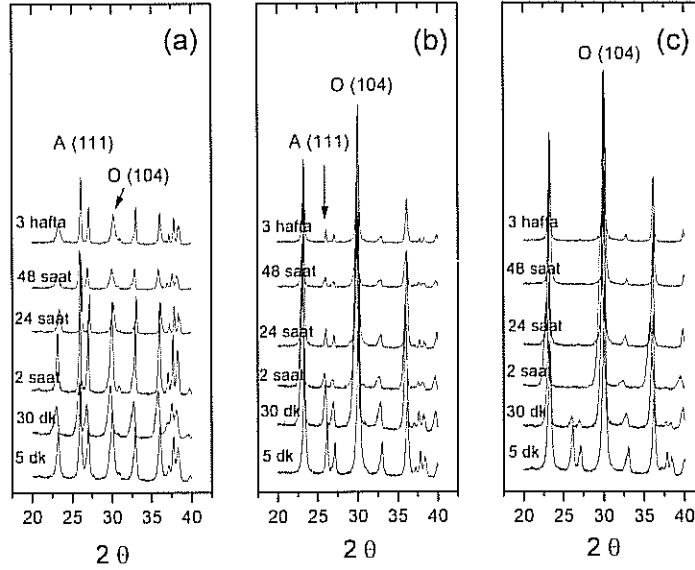
Şekil 7: Ba^{2+} iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $BaCO_3$ çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi; (a) 1000 mg/L Ba^{2+} , (b) 5000 mg/L Ba^{2+} , (c) 10000 mg/L Ba^{2+}



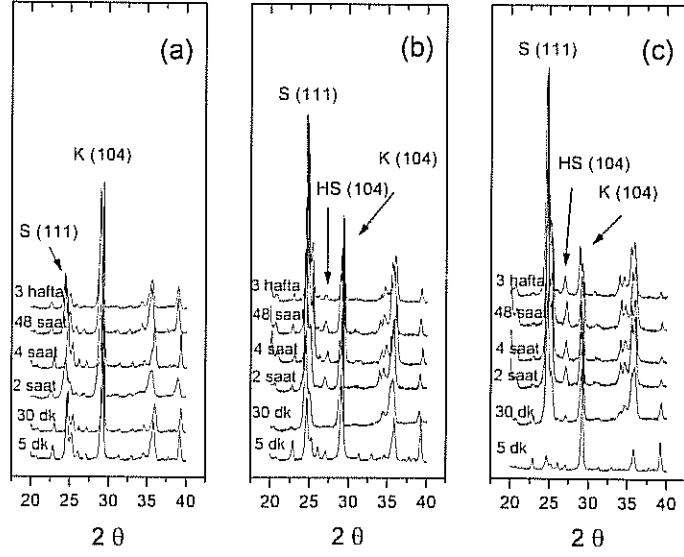
Şekil 8: Ba^{2+} iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $BaCO_3$ çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi; (a) 1000 mg/L Ba^{2+} , (b) 5000 mg/L Ba^{2+} , (c) 10000 mg/L Ba^{2+}



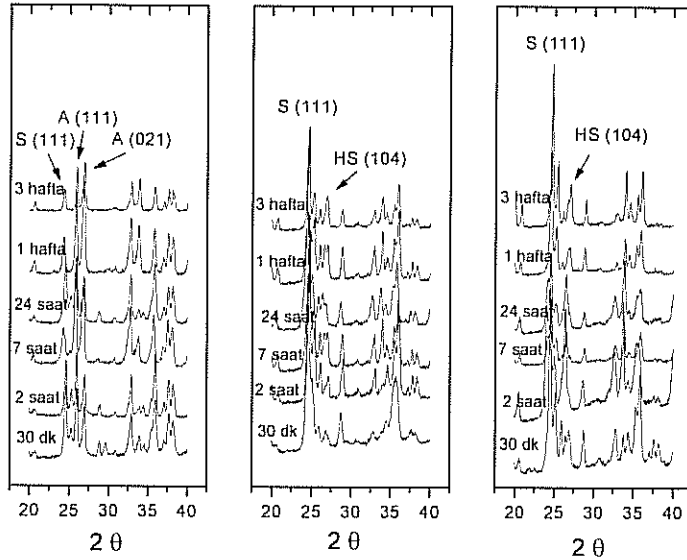
Şekil 11: Cd^{2+} iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sonucunda oluşan CdCO_3 (*Otavite*) çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi; (a) 1000 mg/L Cd^{2+} , (b) 5000 mg/L Cd^{2+} , (c) 10000 mg/L Cd^{2+}



Şekil 12: Cd^{2+} iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sonucunda oluşan CdCO_3 (*Otavite*) çökeltisinin 104 XRPD sinyalinin zamana karşı değişimi; (a) 1000 mg/L Cd^{2+} , (b) 5000 mg/L Cd^{2+} , (c) 10000 mg/L Cd^{2+}



Şekil 13: Pb^{2+} iyonlarının kalsit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $PbCO_3$ ve $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ çökteltilerinin 111 ve 104 XRPD sinyallerinin zamana karşı değişimi; (a) 1000 mg/L Pb^{2+} , (b) 5000 mg/L Pb^{2+} , (c) 10000 mg/L Pb^{2+}



Şekil 14: Pb^{2+} iyonlarının aragonit ile etkileşimleri sonucunda oluşan $PbCO_3$ ve $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ çökteltilerinin 111 ve 104 XRPD sinyallerinin zamana karşı değişimi; (a) 1000 mg/L Pb^{2+} , (b) 5000 mg/L Pb^{2+} , (c) 10000 mg/L Pb^{2+}

İyonların kalsit ve aragonit ile etkileşimleri neticesinde ortaya çıkan karbonatların miktarlarını tespit etmek için kantitatif XRPD kullanılmıştır. Bu amaç için literatürde ilk defa yer alacak, ikili karbonat karışımlarında kullanılabilecek denklemler geliştirilmiştir. Bu denklemlerde, XRPD diyagramından elde edilen sinyallerin şiddetini (ya da pik alanlarını) kullanarak karbonat miktarını (kütle fraksiyonu olarak) hesaplamak mümkündür. Söz konusu denklemler, $BaCO_3$, $MnCO_3$, ya da $CdCO_3$ minerallerinin kalsit veya aragonit ile oluşturdukları ikili karışımlar için kullanılabilir. Kurşun karbonat hem serusit ($PbCO_3$) hem de hidroserusit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) şeklinde oluşabildiği ve dolayısıyla kalsit veya aragonit ile oluşturduğu karışımlar ikili değil üçlü olduğundan, söz konusu yöntem Pb^{2+} iyonuna uygulanamamıştır.

Bilindiği gibi, her hangi bir bileşenden geri yansıyan x-ışınlarının şiddeti o bileşendeki maddelerin miktarıyla doğru, karışımın kütle absorpsiyon katsayısı ile ters orantılıdır (OUHADI, 2003). Yapılan kantitatif XRPD çalışmalarının ilk aşamasında, kalsit, aragonit, ve $MeCO_3$ ($MeCO_3 = BaCO_3, MnCO_3, ya da CdCO_3$) minerallerinin saf fazlarından oluşan yapay $MeCO_3$ -kalsit ve $MeCO_3$ -aragonit karışımları hazırlanarak XRPD diyagramları kaydedilmiştir. Bu karışımlar $MeCO_3$ 'ün kütle fraksiyonu 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80 ve 0.90, kalan kütle fraksiyonu de saf kalsit veya saf aragonit olacak şekilde hazırlanmış ve bu işlemler her karbonat karışımı için üçer kez tekrarlanmıştır. Elde edilen XRPD diyagramlarından, $MeCO_3$ 'ün temel *hkl* çizgilerinin pik alanları, kalsitin 104 yansımasının pik alanı ve aragonitin 111 yansımasının pik alanı, Origin 5.0 yazılım programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu pik alanlarından $MeCO_3$ /kalsit ve $MeCO_3$ /aragonit oranları hesaplanmış ve kütle fraksiyonlarına karşı çizilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Son olarak, elde edilen eğriler Microsoft Excel'de matematiksel denklemlere uydurulmuştur. Eğrilerin standart hata uyumu (standard error fit) yüzde 4'ü geçmediği görülmüştür.

Yapılan bu işlemde yapay olarak hazırlanmış ikili karışımların kütle absorpsiyon katsayısının, $MeCO_3$ 'ün kalsit veya aragonit yüzeyinde çökmesi sonucu oluşan karışımın kütle absorpsiyon katsayısı ile aynı olduğu varsayılmaktadır. Ayrıca, denklem geliştirilmesinde metal karbonatların XRPD yansıma çizgilerinin tamamının alanları yerine sadece en şiddetli çizgilerinin alanları kullanılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen sonuçlardaki hata payının ihmal edilebilir düzeyde olduğu varsayılmıştır.

Yukarıda belirtilen yöntemin izlenmesi sonucunda geliştirilen denklemler Tablo 15'te verilmiştir. Denklemlerin geliştirilmesinde kullanılan pik alanı oranlarının (I_{MeCO_3}/I_{kalsit} ya da $I_{MeCO_3}/I_{Aragonit}$) aralığı da tabloda yer almaktadır. Bu denklemlerde, XRPD sonucunun girilerek $MeCO_3$ kütle fraksiyonunun hesaplanması mümkündür.

Tablo 15: XRPD kantitatif analizinde kullanılmak üzere geliştirilen denklemler.

| Karbonat Karışımı | Denklem | Kullanılan Oran (I_{MeCO_3}/I_{CaCO_3}) |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| BaCO₃-kalsit | $X_W = \frac{0.61(I_W / I_C)}{1 + 0.52(I_W / I_C)}$ | 0.0 - 6.64 |
| MnCO₃-kalsit | $X_R = \frac{0.69(I_R / I_C)}{1 - 0.83(I_R / I_C)}$ | 0.0 - 0.61 |
| CdCO₃-kalsit | $X_O = \frac{0.31(I_O / I_C)}{1 - 0.85(I_O / I_C)}$ | 0.0 - 0.83 |
| BaCO₃-aragonit | $X_W = \frac{0.28(I_W / I_A)}{1 + 0.19(I_W / I_A)}$ | 0.0 - 7.75 |
| MnCO₃-aragonit | $X_R = \frac{0.99(I_R / I_A)}{1 + 0.97(I_R / I_A)}$ | 0.0 - 8.39 |
| CdCO₃-aragonit | $X_O = \frac{0.25(I_O / I_A)}{1 + 0.20(I_O / I_A)}$ | 0.0 - 11.07 |

X_W : BaCO₃'ün (*Witherite*) kütle fraksiyonu,

X_R : MnCO₃'ün (*Rhodochrosite*) kütle fraksiyonu,

X_O : CdCO₃'ün (*Otavite*) kütle fraksiyonu,

I_W, I_R, I_O ve I_C : sırasıyla BaCO₃, MnCO₃, CdCO₃ ve kalsitin 104 yansımalarının pik alanları

I_A : aragonit 111 yansımasının pik alanı

Söz konusu denklemler kullanılarak hesaplanan $MeCO_3$ kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç derişimine karşı çizilen üç boyutlu grafikleri Şekil 15-18'de verilmektedir. XRPD sinyalleri örneğin en üst (bir kaç mikron) kısmından kaynaklandığı için hesaplanan kütle fraksiyonları yüzeydeki karbonat miktarlarını yansıtmakta ve dolayısıyla oylum (*bulk*) içerisindeki kompozisyondan farklı olması beklenmektedir. Şekillerden anlaşıldığı gibi, tüm derişimlerde, $MeCO_3$ çökeltileri aragonit üzerinde kalsite göre daha büyük miktarlarda oluşmuştur. Genel olarak, çökelti oluşturma kinetiği başlangıçta hızlı bir artış gösterip daha sonra

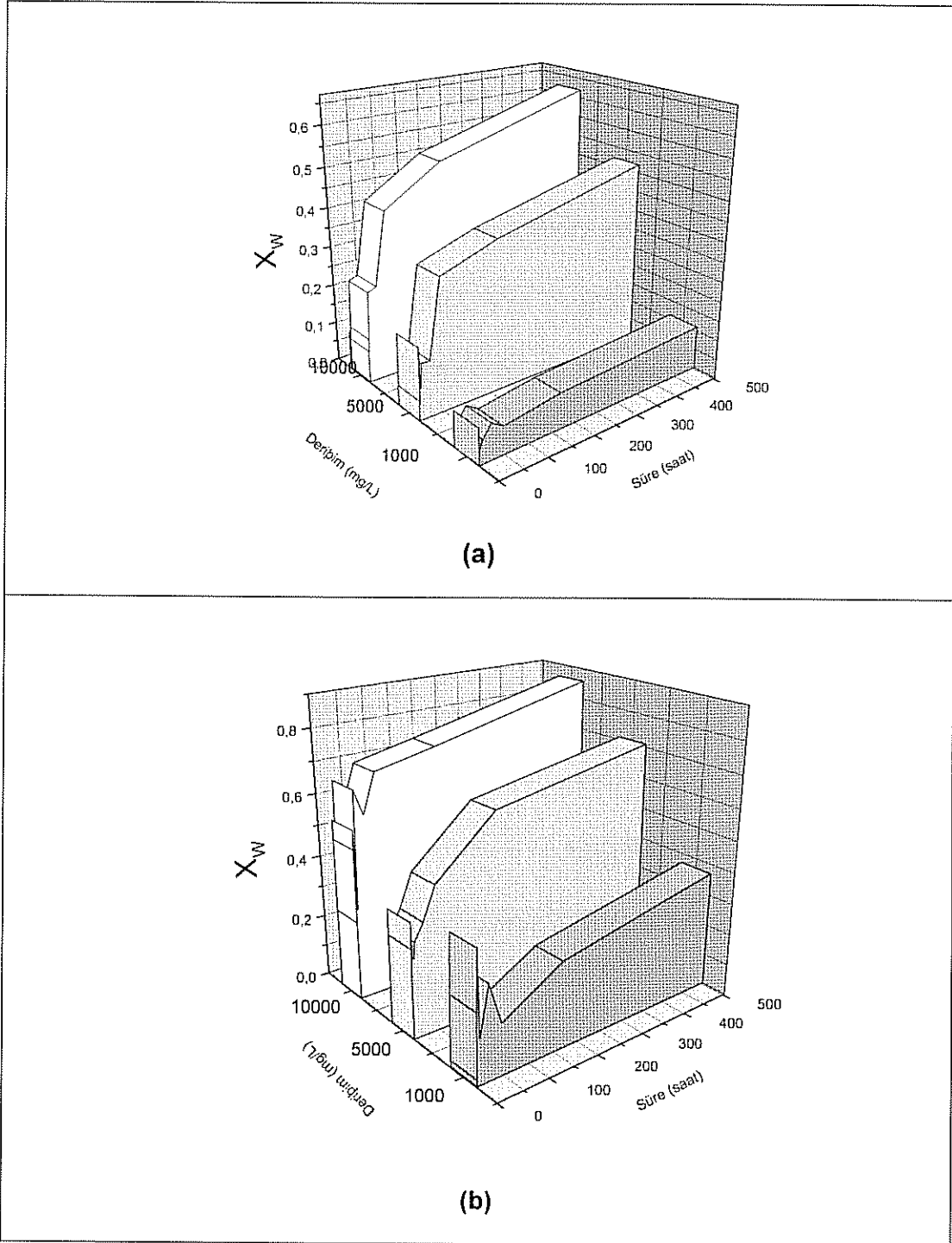
yavaşlamaktadır. Sonra tekrar yavaşça artan çökelti oluşturma hızının dengeye yaklaşması için, derişime ve metal türüne bağılı olarak, günler veya haftalar gerekebilmektedir. Bu davranışı modellemek için kimyasal kinetikte kullanılan hız denklemleri yeterli olmamaktadır.

İncelenen dört iyon karbonatı arasında, en yavaş kinetiğe $BaCO_3$ 'in sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca, başlangıç derişiminin artırılması, çöken $BaCO_3$ miktarını, diğer metal karbonatlarına göre, daha fazla etkilemektedir. Bu durum özellikle 5000 mg/L'den 10000 mg/L'ye yapılan artışlarda kendini göstermektedir. 10000 mg/L iyon derişiminde oluşan $BaCO_3$ 'in aragonit yüzeyindeki kütle fraksiyonu 0.8 civarında iken kalsit yüzeyindeki fraksiyonu yaklaşık 0.6 olmuştur. Düşük derişimlerde kalsitçe sınırlı miktarlarda tutulan Ba^{2+} iyonlarının çökelti oluşturma aşamasında büyük miktarlarda çökmesi ayrı bir çalışmada üzerinde durulması gereken bir husustur.

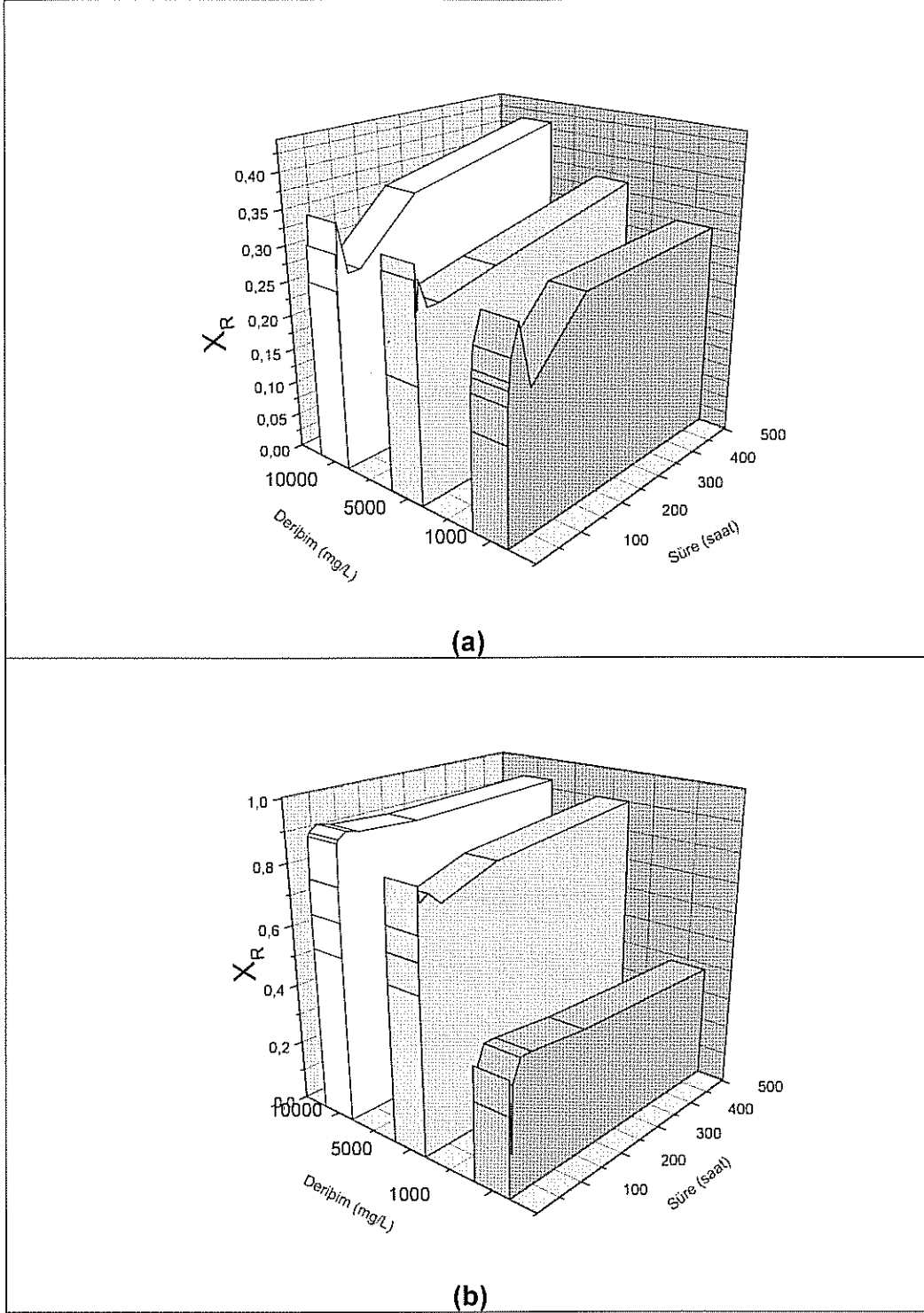
$MnCO_3$ ve $CdCO_3$ oluşum şekillerine bakıldığında benzer davranışlar görülmektedir. Bu iki mineral kütle fraksiyonu olarak da yakın değerler sergilemektedir. 10000 mg/L iyon derişiminde oluşan $MnCO_3$ ve $CdCO_3$ 'in kalsit yüzeyindeki kütle fraksiyonları 0.30-0.35 civarındayken, 0.9 kütle fraksiyonlarıyla aragonit yüzeyini neredeyse kaplamış gibi görünmektedirler. Bu sonucu kontrol etmek amacı ile, EDS haritalama (*mapping*) yöntemini kullanılarak, kalsit ve aragonit yüzeyinde oluşan $MnCO_3$ ve $CdCO_3$ 'in elemental dağılımı görüntülenmiştir. X-ışını haritaları yaklaşık $100\mu m \times 100\mu m$ 'lik boyutundaki alanlarda kaydedilmiştir. Bu haritalar örnek yüzeyindeki atomların karakteristik x-ışını emisyonundan elde edilir. Karbonat örneklerindeki Mn, Cd ve Ca iyon dağılımları Şekil 19 ve Şekil 20'de verilmiştir. Şekillerden anlaşıldığı gibi, Mn ve Cd sinyalleri aragonit yüzeyini büyük ölçüde kaplamaktadır ve dolayısıyla Ca sinyalleri zayıf görünmektedir. Öbür yandan, Mn ve Cd sinyalleri kalsit- $MeCO_3$ yüzeyinde aragonite- $MeCO_3$ 'e göre göreceli olarak daha zayıf görünmektedir.

Diğer iyonlardan farklı olarak, Pb^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit etkileşimleri sonucunda iki ayrı çökelti, serusit ($PbCO_3$) ve hidroserusit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$), ortaya çıkmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi, Pb^{2+} iyonları kalsit veya aragonit ile üçlü karışımlar oluşturduğundan, diğer üç element için yapılan kantitatif analizler bu element için yapılamamıştır. Bu yüzden, Şekil 18 çizilirken kütle fraksiyonu yerine XRPD sinyal alanları kullanılmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi, kalsit ve aragonit yüzeyindeki serusit, hidroserusite göre, daha büyük miktarlarda oluşmaktadır. Ayrıca

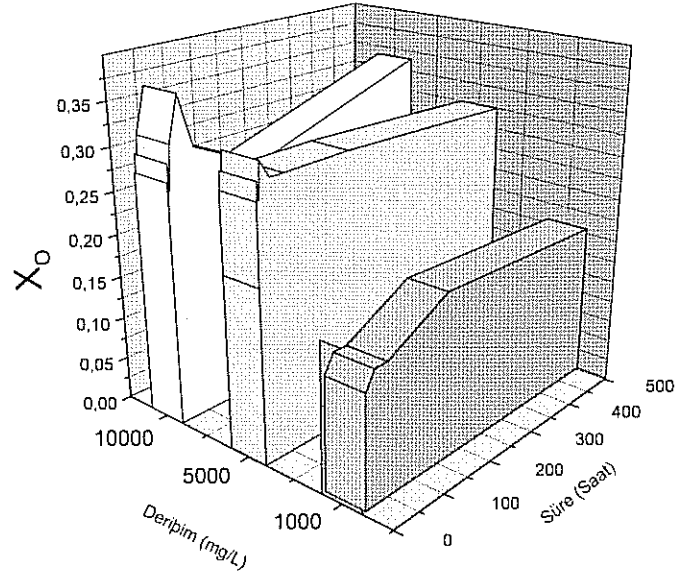
Pb^{2+} iyon derişimin artmasıyla, serusitin miktarı artarken, hidroserusitin miktarında azalmalar meydana gelmektedir. Bunun anlamı, belli bir sıcaklık derecesinde, aşırı doygunluğun artması serusit oluşumu lehine bir faktör olacaktır.



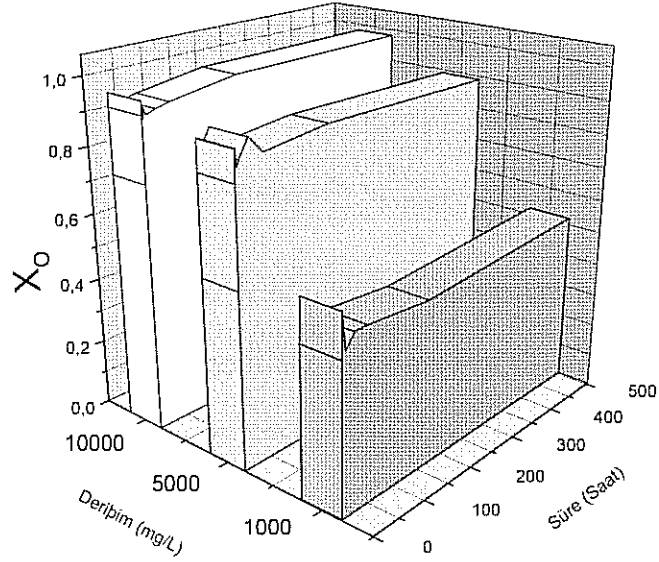
Şekil 15: Oluşan $BaCO_3$ 'ün kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç derişimine karşı değişimi; (a) kalsit yüzeyindeki, (b) aragonit yüzeyindeki



Şekil 16: Oluşan $MnCO_3$ 'ün kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç derişimine karşı değişimi; (a) kalsit yüzeyindeki, (b) aragonit yüzeyindeki

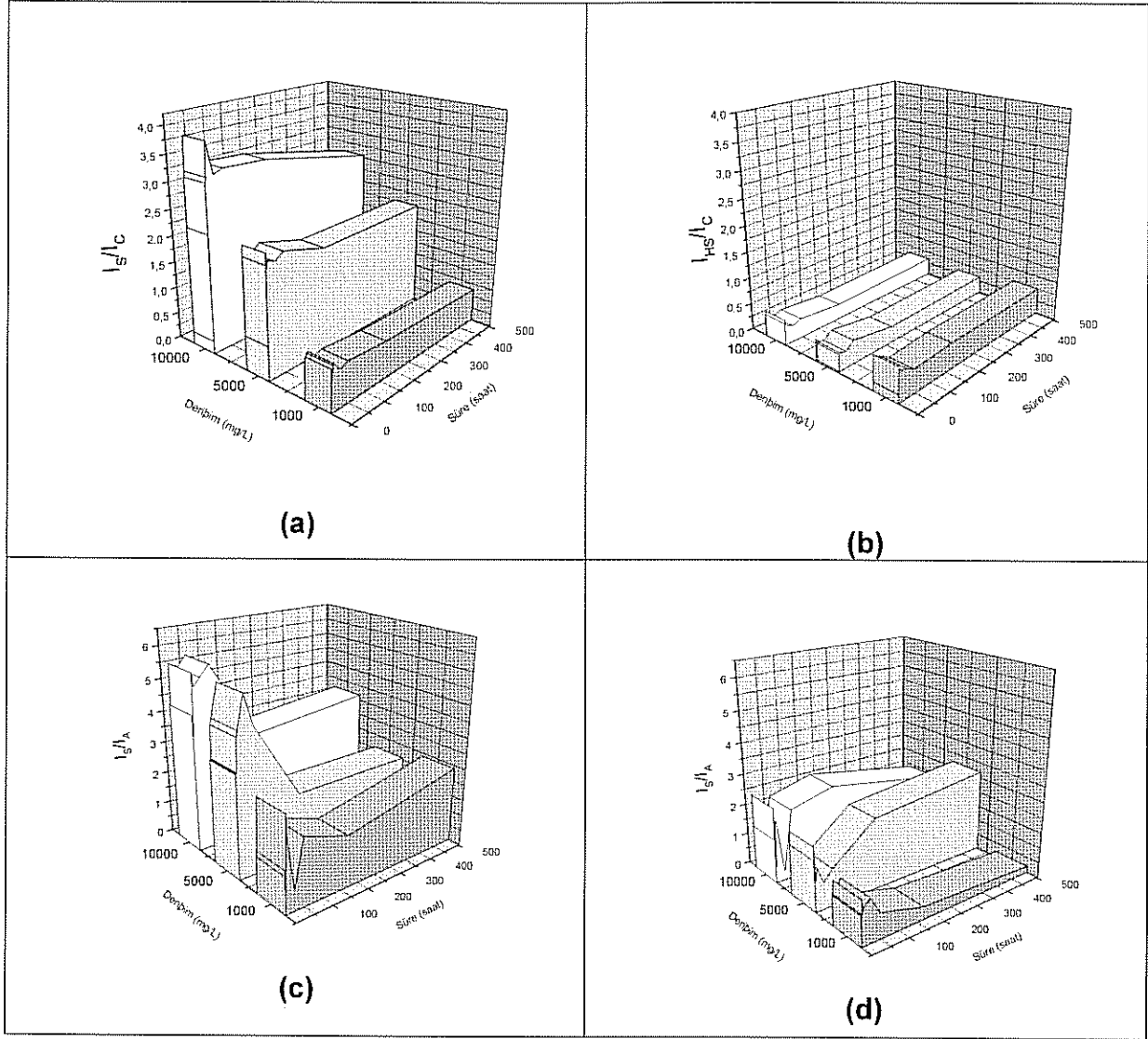


(a)

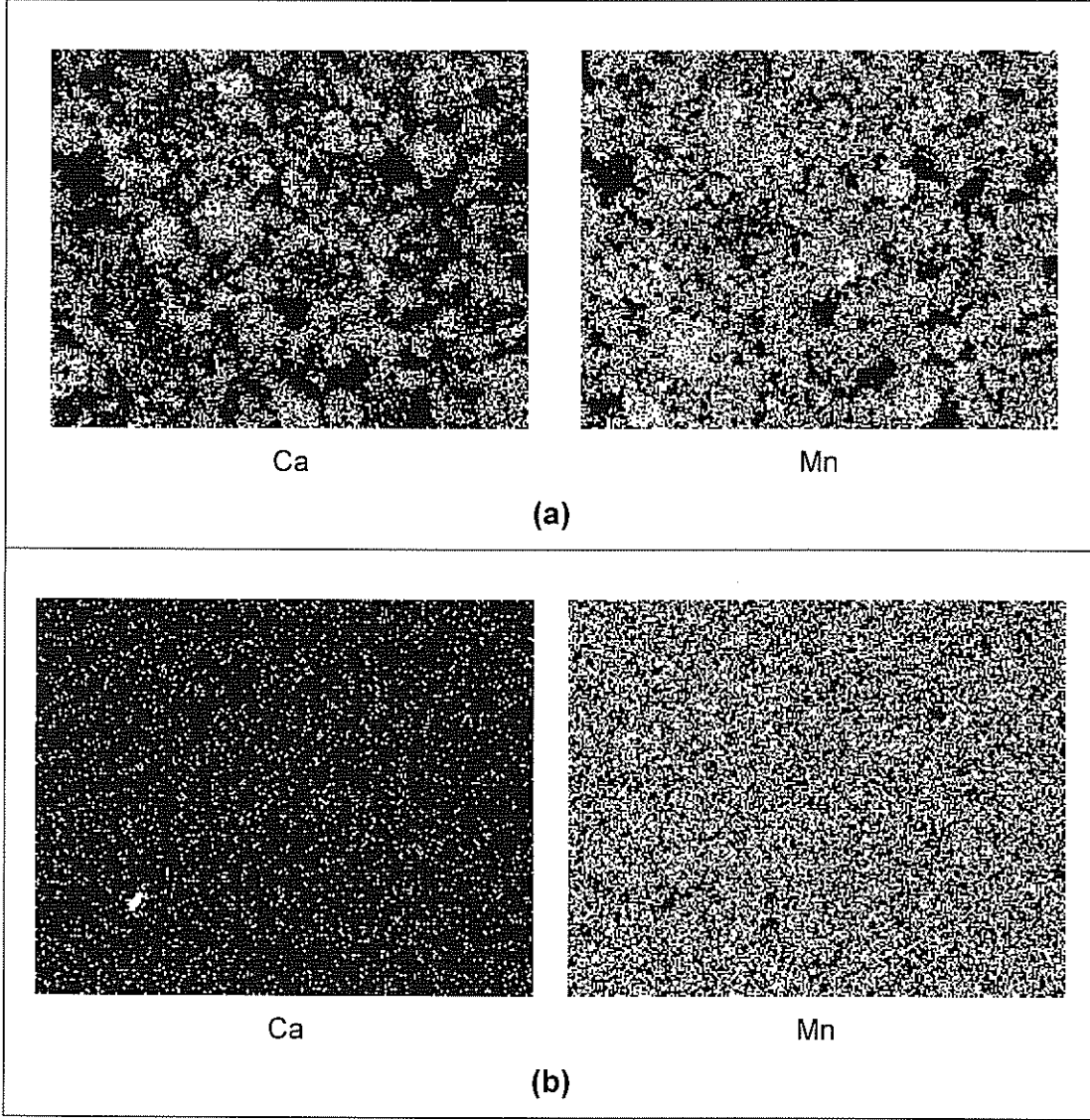


(b)

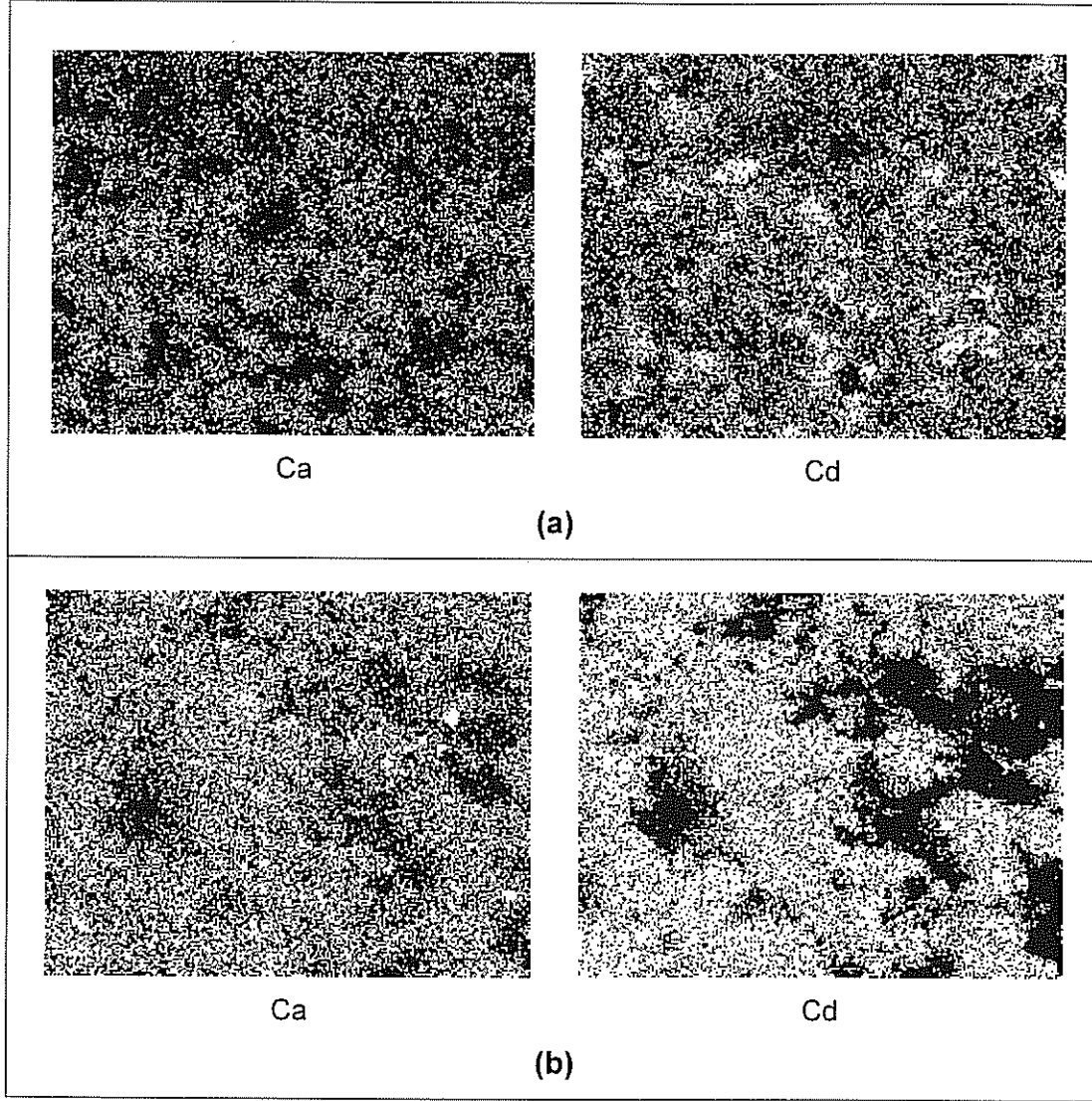
Şekil 17: Oluşan CdCO_3 'ün kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç derişimine karşı değişimi; (a) kalsit yüzeyindeki, (b) aragonit yüzeyindeki



Şekil 18: Oluşan kurşun karbonat bileşiklerin kütle fraksiyonlarının zamana ve başlangıç derişimine karşı değişimi; (a) kalsit yüzeyindeki $PbCO_3$, (b) kalsit yüzeyindeki $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, (c) aragonit yüzeyindeki $PbCO_3$, (d) aragonit yüzeyindeki $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$



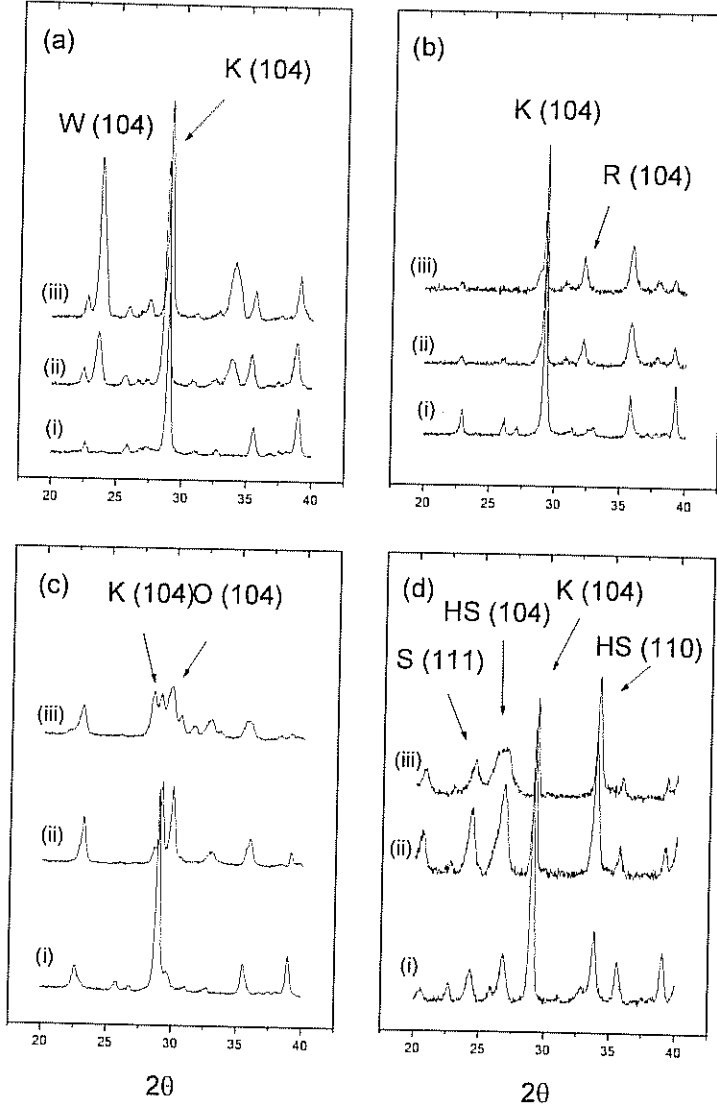
Şekil 19: Ca ve Mn elemental dağılımı: (a) kalsit-MnCO₃ yüzeyinde, (b) aragonit-MnCO₃ yüzeyinde.



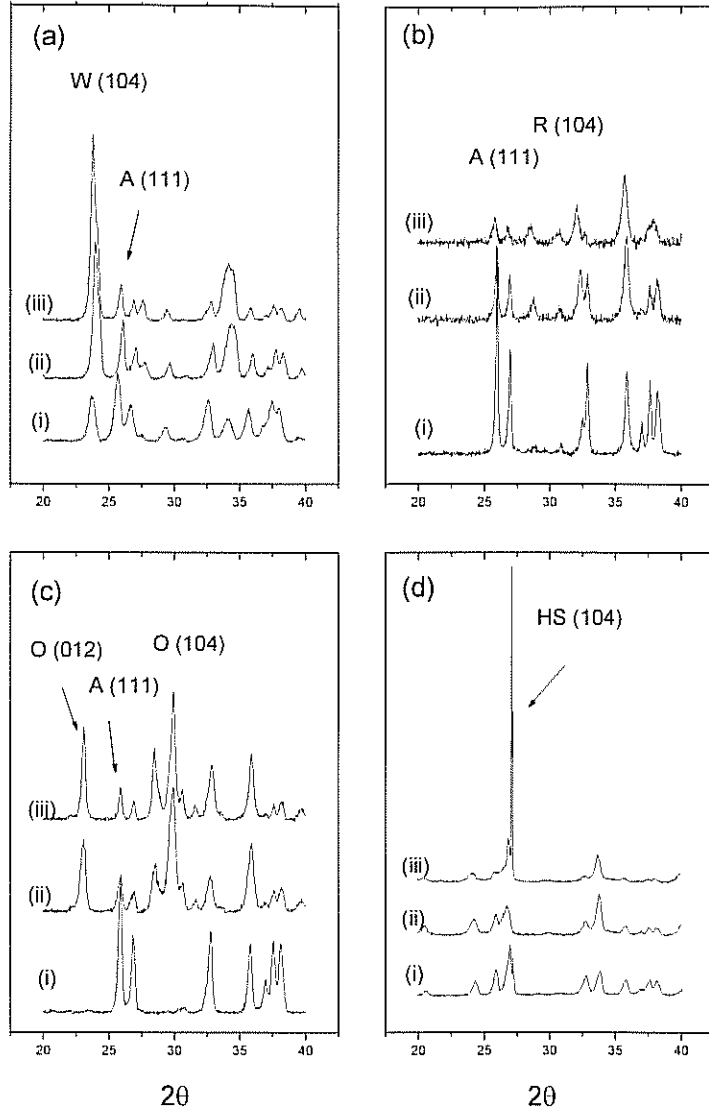
Şekil 20: Ca ve Cd elemental dağılımı: (a) kalsit-CdCO₃ yüzeyinde, (b) aragonit-CdCO₃ yüzeyinde.

Ortam pH'sı 10,0'a yükseltildiğinde oluşan çökeltiler incelenmiştir. Çalkalama süresi 24 saat olan ve 1000, 5000, 10000 mg/L iyon derişimleri kullanılarak hazırlanan örneklerin XRPD diyagramları Şekil 21 ve Şekil 22'de verilmiştir. Teorik olarak pH'nın artmasının, ortamdaki karbonat iyon miktarı ve dolayısıyla çökelmenin artmasına yol açması beklenmektedir. Beklendiği gibi sonuçlar, pH'nın 10.0'a yükseltilmesi sonucunda oluşan metal karbonat miktarlarında değişik oranlarda artışlar meydana geldiğini göstermektedir. Bu artış aragonit durumunda genellikle daha belirgin olmuştur. $BaCO_3$ ve $MnCO_3$ çökeltilerine göre, $CdCO_3$ oluşumundaki artış daha fazladır. İki ayrı çökelti oluşturan kurşun iyonlarının davranışı farklıdır. Ortam pH'sının yükseltilmesi ile serusit ($PbCO_3$) oluşumu azalırken, hidroserusit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) oluşumunda büyük bir artış görülmüştür. Deneyler sırasında pH'nın ayarlanmasında kullanılan OH^- iyonları hidroserusit miktarının yükselmesine neden olmuş olabilir. Ayrıca, literatür kaynaklarına göre, ortamdaki karbonat iyonlarının varlığının serusit-hidroserusit dengesinde belirleyici bir rol oynadığı düşünülmektedir (GODELITSAS, 2003).

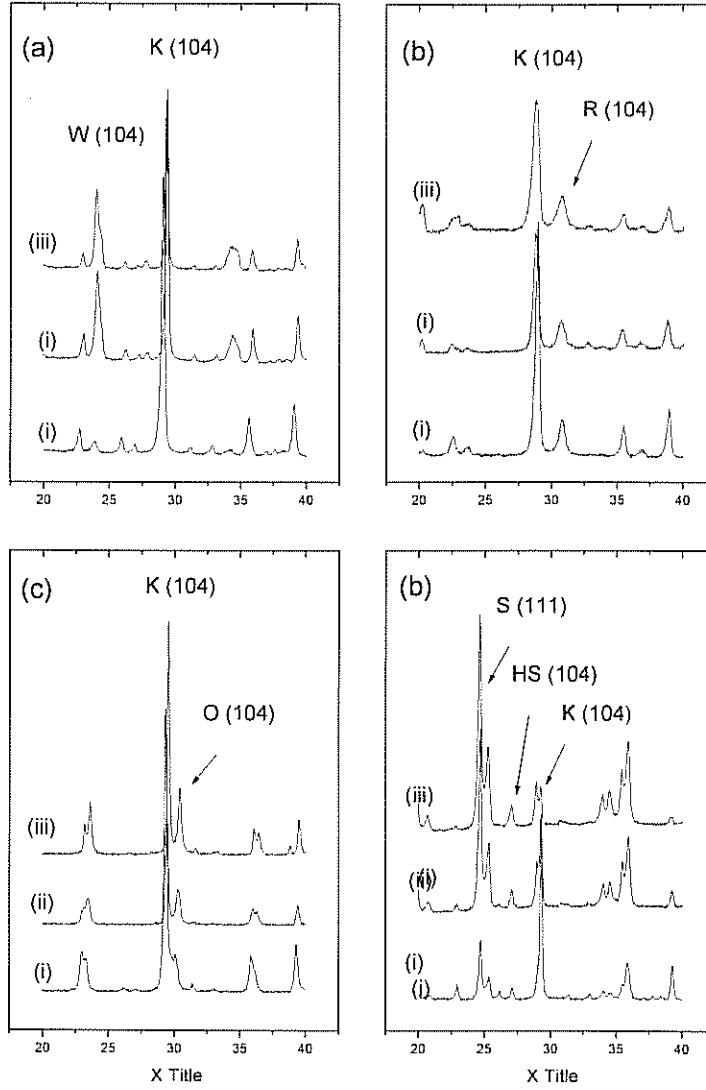
Sıcaklığın çökelti oluşumu üzerindeki etkisini incelemek için deneyler $50^\circ C$ ortamında tekrarlanmıştır. Çalkalama süresi 24 saat olan ve 1000, 5000, 10000 mg/L iyon derişimleri kullanılarak hazırlanan örneklerin XRPD diyagramları Şekil 23 ve Şekil 24'te verilmiştir. Aynı derişimler ve çalkalama süresinde fakat $25^\circ C$ ortam sıcaklığında yapılan deneylere göre, metal karbonat sinyallerin şiddeti genellikle artmış olduğu görülmektedir. Konuyu daha iyi bir şekilde açığa kavuşturmak için, farklı çalkalama süreleri ve ortam sıcaklıkları kullanılarak detaylı bir çalışma gerekmektedir.



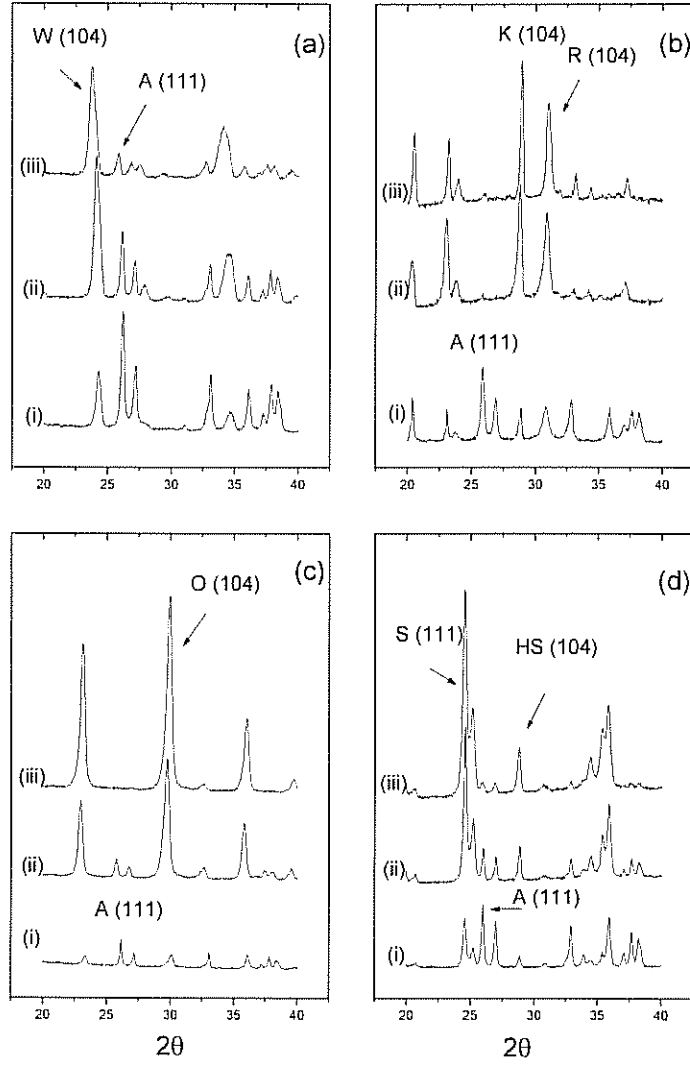
Şekil 21: Ortam pH'sının 10.0'a ayarlandıktan sonra kalsit yüzeyinde oluşan çökeltilerin XRPD diyagramları: (a) BaCO_3 , (b) MnCO_3 , (c) CdCO_3 , (d) $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. İyon derişimleri: (i) 1000 mg/L, (ii) 5000 mg/L, (iii) 10000 mg/L.



Şekil 22: Ortam pH'sının 10.0'a ayarlandıktan sonra aragonit yüzeyinde oluşan çökeltilerin XRPD diyagramları: (a) BaCO_3 , (b) MnCO_3 , (c) CdCO_3 , (d) PbCO_3 ve $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. İyon derişimleri: (i) 1000 mg/L, (ii) 5000 mg/L, (iii) 10000 mg/L.



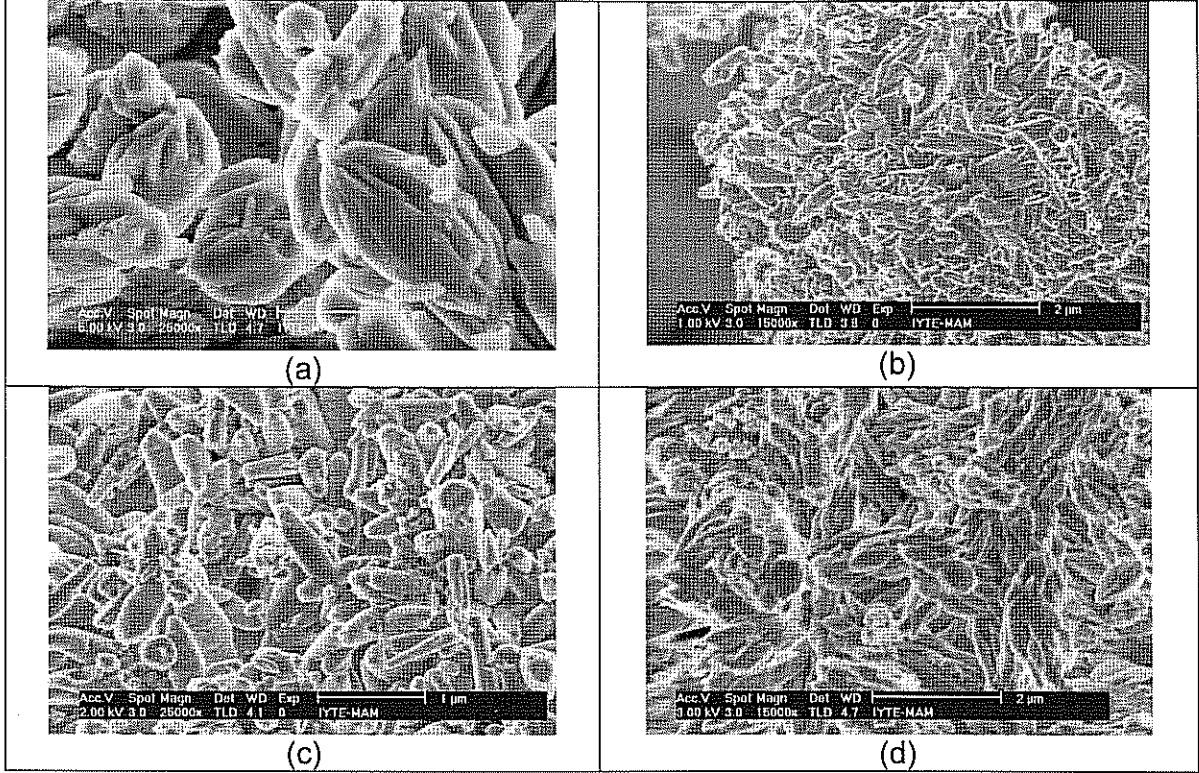
Şekil 23: Ortam sıcaklığının 50°C'ye yükseltildikten sonra kalsit yüzeyinde oluşan çökeltilerin XRPD diyagramları: (a) BaCO₃, (b) MnCO₃, (c) CdCO₃, (d) PbCO₃ ve Pb₃(CO₃)₂(OH)₂. İyon derişimleri: (i) 1000 mg/L, (ii) 5000 mg/L, (iii) 10000 mg/L.



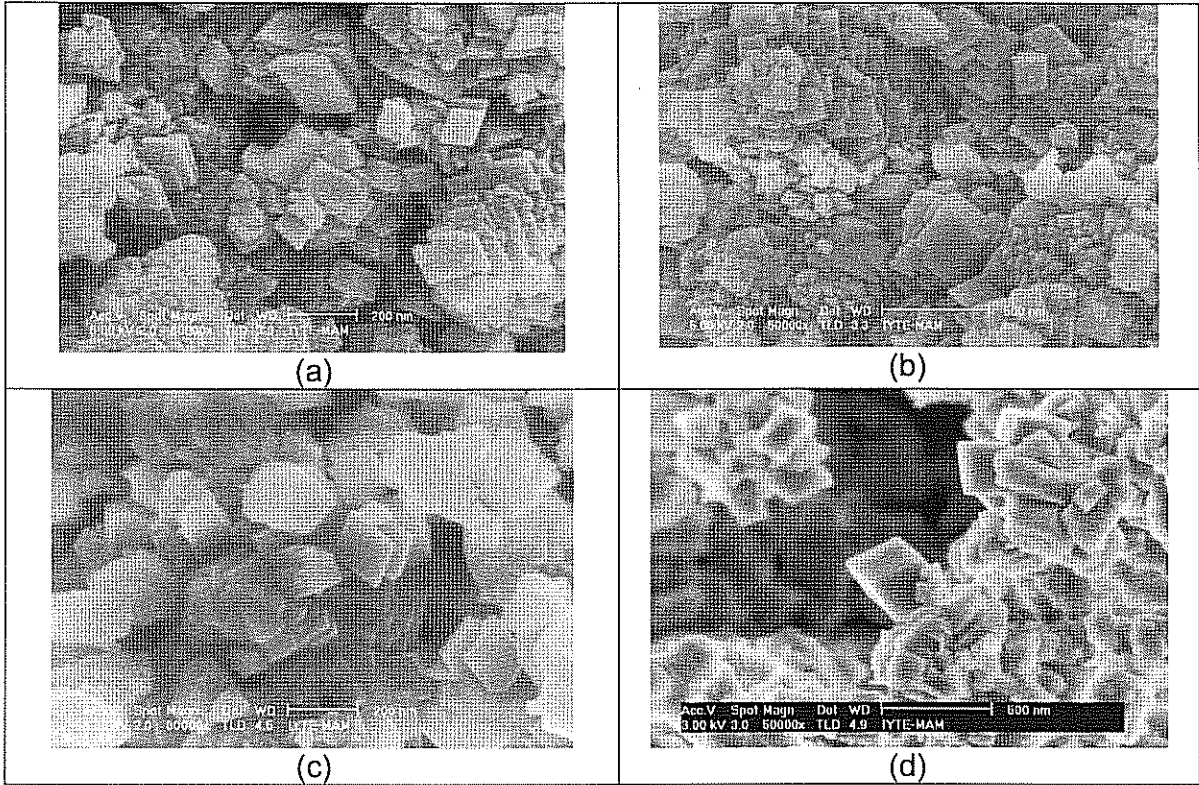
Şekil 24: Ortam sıcaklığının 50°C'ye yükseltildikten sonra aragonit yüzeyinde oluşan çökeltilerin XRPD diyagramları: (a) BaCO_3 , (b) MnCO_3 , (c) CdCO_3 , (d) PbCO_3 ve $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. İyon derişimleri: (i) 1000 mg/L, (ii) 5000 mg/L, (iii) 10000 mg/L.

8.3. Oluşan Metal Karbonatlarının Morfolojik Yapıları ve FTIR spektrumları

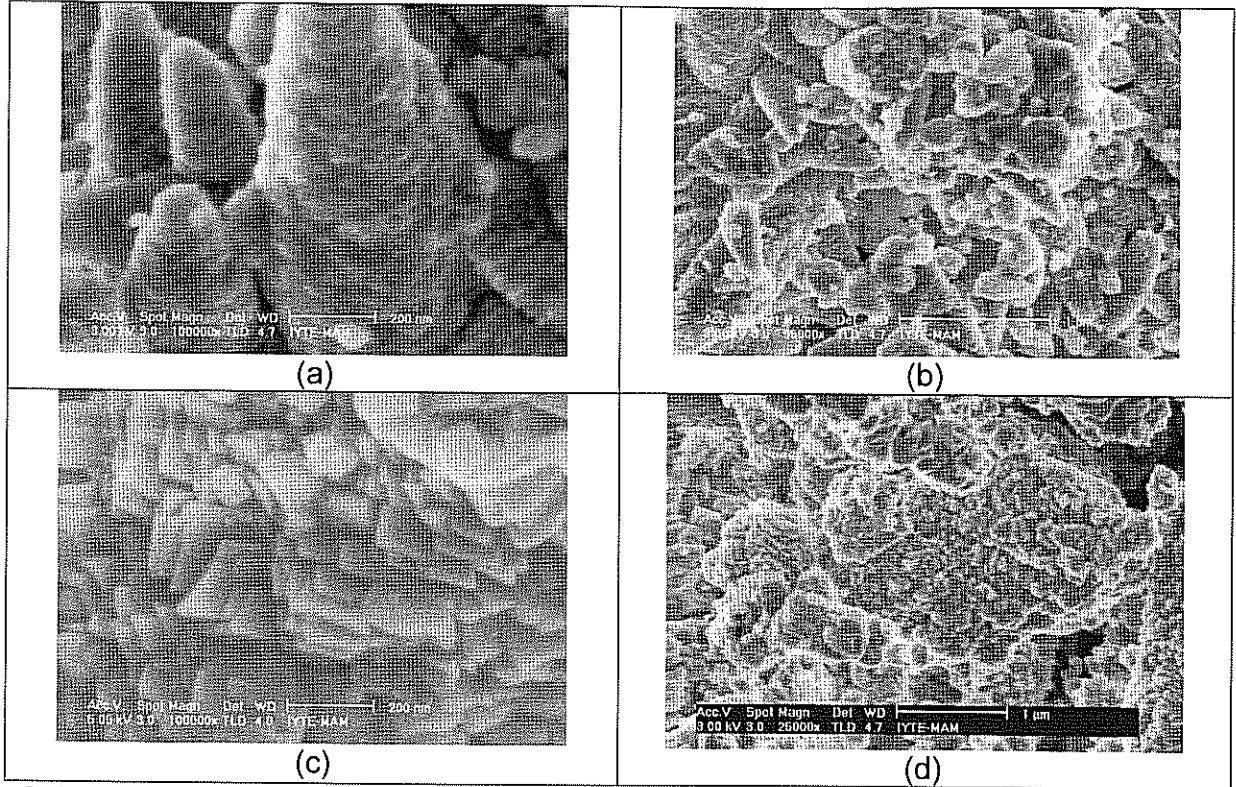
Oluşan MeCO_3 minerallerin morfolojilerini ortaya çıkarmak için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanılmıştır. Çekilen görüntülerin tipik örnekleri Şekil 25, 26, 27 ve 28'de gösterilmektedir. Şekil 25'ten anlaşıldığı gibi, hem kalsit hem de aragonit yüzeylerine çöken BaCO_3 tanecikleri 1-2 μm büyüklüğünde ve zeytin tanesi (*olivary-like*) şekline sahiptir. MnCO_3 'ün SEM görüntülerine göre, mineralin kristal büyüklüğü 200 nm civarında, morfolojisi ise rombohedral ve tabakalı olduğu görülmektedir (Şekil 26). CdCO_3 'ün morfolojik yapısı, Şekil 27, diğerlerine göre daha az belirgindir. Bu karbonatın yapısında 1-2 mikron boyutunda koni şeklini almış kümeler yer almaktadır, ve her küme kenar uzunluğu 100 nm civarındaki tabakacıklardan oluşmaktadır. Şekil 28'de serusit (PbCO_3) ve hidroserusitin ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) kristal yapıları gösterilmiştir. Görüntülere göre, serusit 500 nm - 1 mikron uzunluğunda kolon şeklindeki kristallerden oluşurken, hidroserusit kenar büyüklüğü yaklaşık 500 nm ve hexagonal geometrisine sahip rasgele dağılmış tabakacıklardan oluşmaktadır. Buna benzer sonuçlar önceki bir çalışmamızda yayınlanmıştır (SHAHWAN, 2005c).



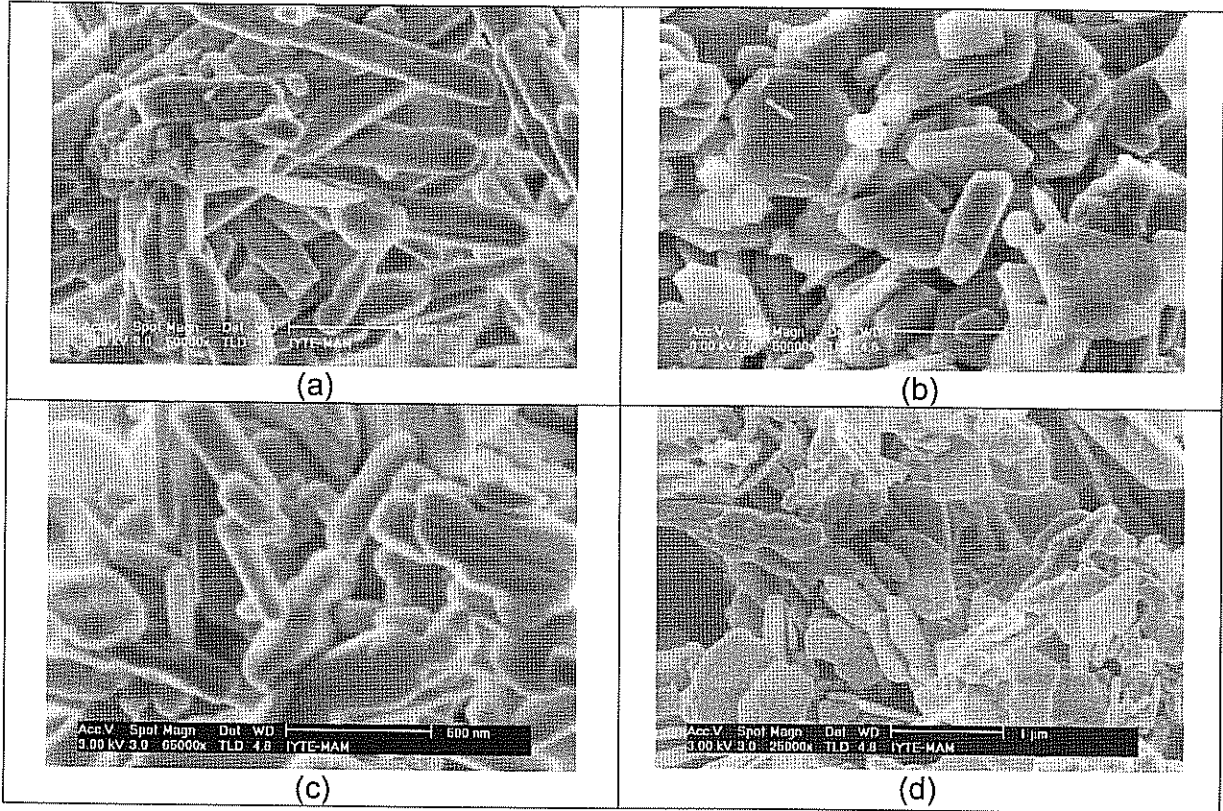
Şekil 25: Oluşan $BaCO_3$ 'ün SEM görüntüleri; (a,b) kalsit yüzeyindeki, (c,d) aragonit yüzeyindeki



Şekil 26: Oluşan $MnCO_3$ 'ün SEM görüntüleri; (a,b) kalsit yüzeyindeki, (c,d) aragonit yüzeyindeki



Şekil 27: Oluşan CdCO₃'ün SEM görüntüleri; (a,b) kalsit yüzeyindeki, (c,d) aragonit yüzeyindeki



Şekil 28: Oluşan PbCO₃ ve Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ kristallerin SEM görüntüleri (a,b) kalsit yüzeyindeki, (c,d) aragonit yüzeyindeki

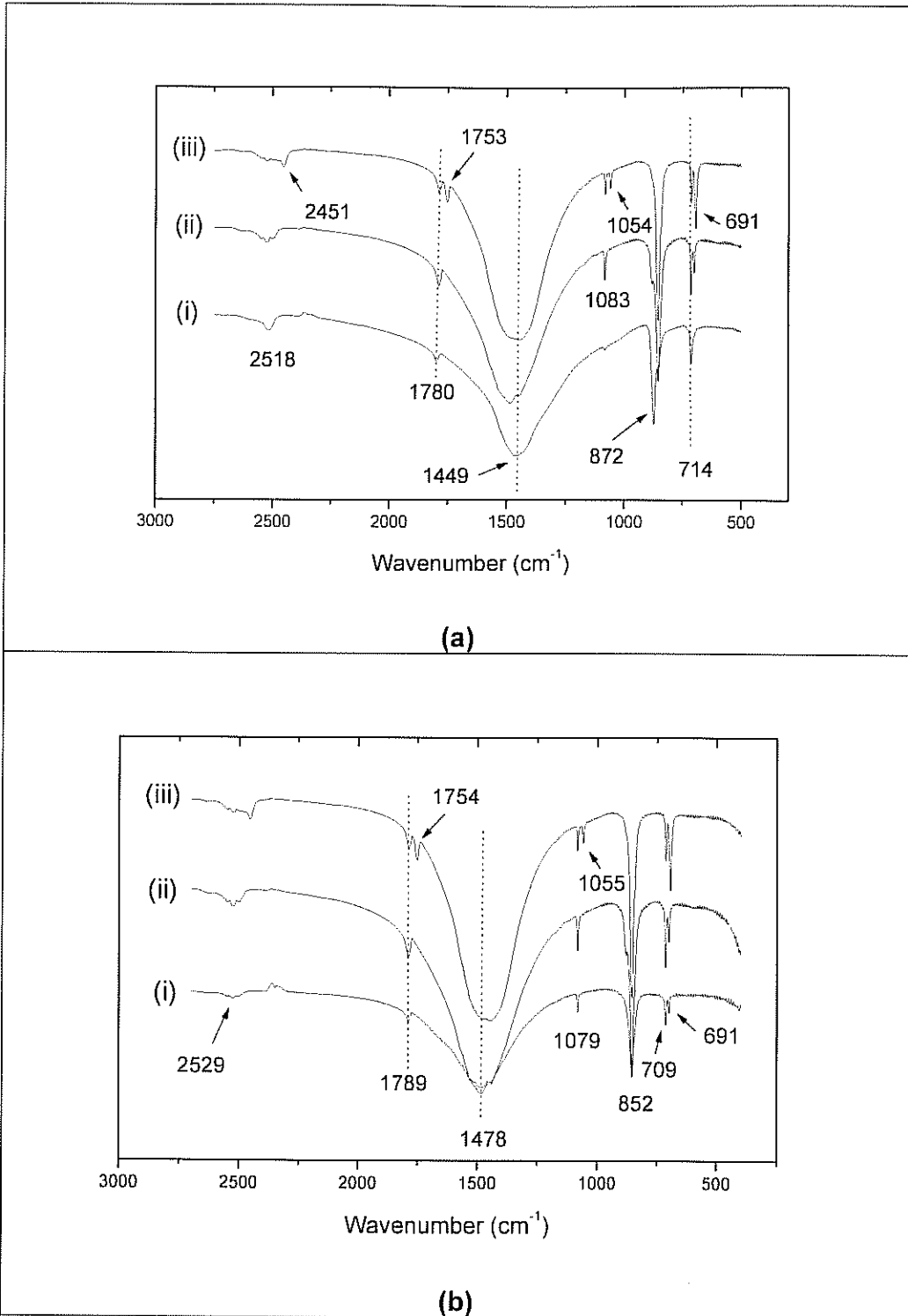
Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının kalsit ve aragonit ile etkileşimleri (hem sorpsiyon hem de çökelti oluşturma mekanizmaları) sonucunda karbonat titreşim bantlarında meydana gelen değişiklikler FTIR ile takip edilmiştir. Bilindiği gibi, karbonat minerallerinin titreşim spektrumları simetrik gerilim (ν_1), dışa doğru bükülme (ν_2), asimetrik gerilim (ν_3), içe doğru bükülme (ν_4) ve ek olarak iki tane de birleşmiş titreşimi ($\nu_1+\nu_3$) ve ($\nu_1+\nu_4$) içerir. Gaz fazında karbonat iyonu nokta grubu D_{3h} olan üçgenimsi düzlemsel forma sahiptir ve seleksiyon kurallarının öngörüsüne göre, simetri özelliklerinden dolayı, ν_1 titreşimi kızılötesi ışınlar karşısında aktif değildir. Teorik olarak karbonat iyonunun D_{3h} simetrisi kalsitte D_3 'e, aragonitte ise C_s 'e inmektedir. Bu, karbonatın titreşim biçimlerinin kalsitte değişmemesine, aragonitte ise ν_1 titreşiminin aktif olmasına, ν_2 ve ν_4 titreşimlerinin yarılmasına neden olmaktadır (NAKAMOTO, 1986). Bu çalışmada kullanılan kalsitin FTIR spektrumunda, ν_2 , ν_3 ve ν_4 titreşim bantları 872, 1449 ve 714 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. Saf kalsitte aktif olmaması beklenen ν_1 titreşim modu 1079 cm^{-1} 'de zayıf bir şekilde görünmüştür. Buna neden olarak kalsit içinde çok az miktarda bulunan safsızlıkları göstermek mümkündür. Diğer taraftan, bu çalışmada kullanılan aragonitin ν_1 , ν_2 , ν_3 ve ν_4 titreşim bantları sırasıyla 1079, 852, 1477 ve 709 cm^{-1} 'de görünmektedir.

Kalsit ve aragonitin Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonları ile etkileşiminden önceki ve sonraki FTIR spektrumları Şekil 29, 30, 31 ve 32'de verilmiştir. Titreşim bantlarındaki değişim karbonat grubunun moleküler çevresindeki değişimi yansıtmaktadır. Şekillerden anlaşıldığı gibi, Mn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının kalsitçe veya aragonitçe adsorpsiyonları (şekillerdeki (ii) spektrumları) bu minerallerin titreşim bantlarında çok az değişikliklere yol açarken, Pb^{2+} ve Ba^{2+} adsorpsiyonları çeşitli farklılıklara neden olmaktadır. Söz konusu farklılıkların adsorplanan iyon miktarıyla orantılı olduğu bilinmekle birlikte, yapılan çalışmaların sonuçları iyon hacminin de çok etkili olabileceğini göstermiştir. Literatürde, konu ile ilgili bilgilerin azlığı yüzünden, bu çalışmada elde edilen sonuçların benzer bulgularla karşılaştırılması mümkün olamamıştır. Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının yarı çapları sırasıyla 0.82, 0.95, 1.18, 1.36 ve 0.99 Å'dur. İlk bakışta, adsorplanan iyonun yarı çapının, Ca^{2+} iyonunun yarı çapından daha büyük olmasının, kalsit veya aragonitteki karbonat gruplarının geometrik yapısını (simetrisini) daha fazla etkilediği ve dolayısıyla titreşim modlarının şiddeti ve enerjisinin değişime uğramasına neden olduğu gözükmektedir.

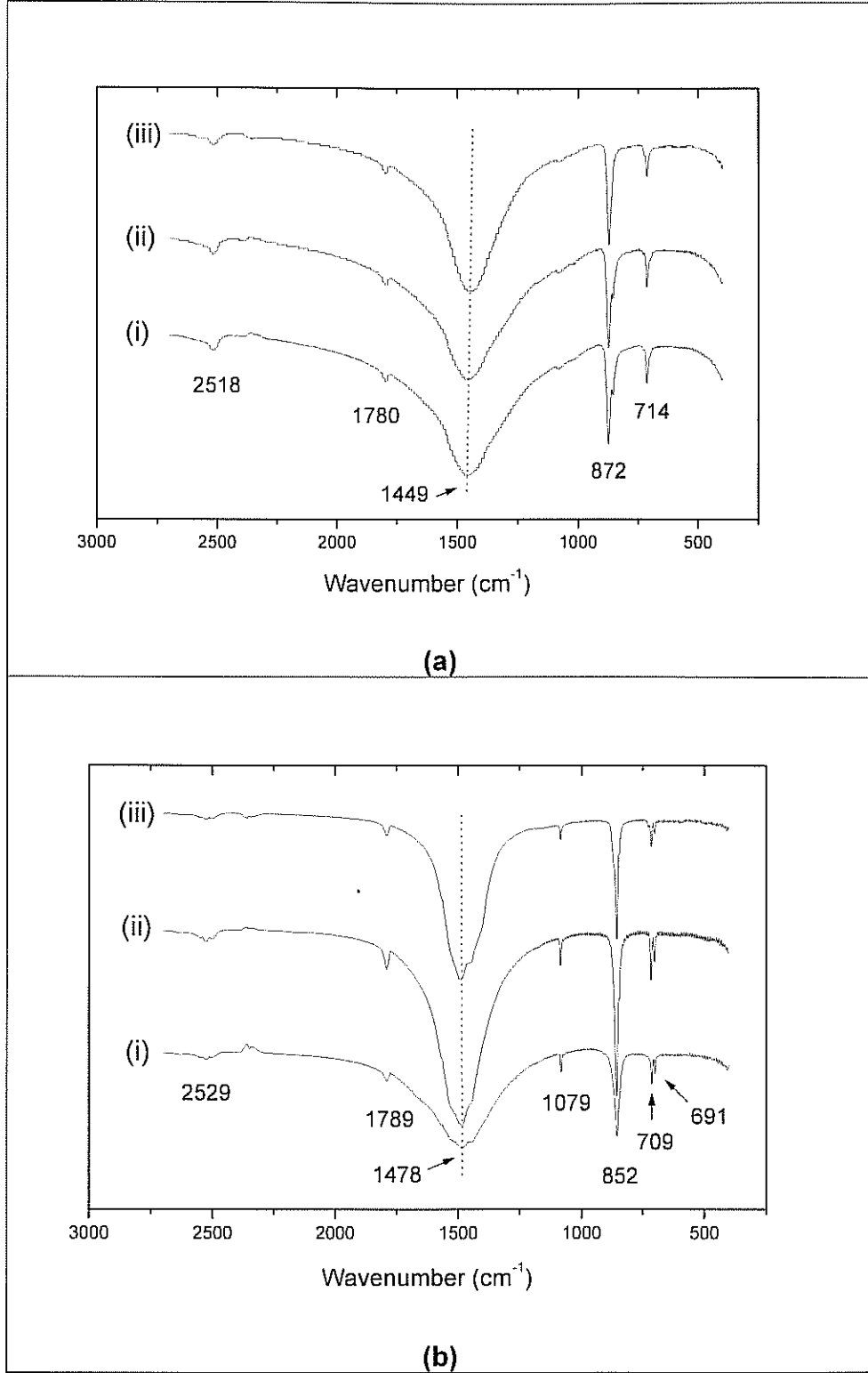
Adsorpsiyon sonucunda, kalsit bantlarındaki en belirgin değişiklik karbonat grup simetrisinin bozulduğuna işaret eden ν_1 titreşimi şiddetinin artmasıdır. Bununla birlikte diğer önemli değişiklik, hem kalsit hem de aragonitin karbonat gruplarının ν_2 ve ν_4 titreşimlerinin yarıması veya çift banda dönüşmesidir. Gözlenen bant kaymaları genellikle daha düşük enerji değerlerine doğru gerçekleşmektedir.

Metal karbonatların kalsit ve aragonit yüzeylerinde çökelti oluşturmasından sonra alınan FTIR spektrumları şekillerde gösterilmektedir (Şekil 29-32 (iii)). Görüldüğü gibi, metal karbonatlarının oluşumu adsorpsiyona göre daha belirgin değişikliklere neden olmaktadır. Söz konusu değişiklikler en fazla BaCO_3 ve $\text{PbCO}_3/\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ çökeltilerinin oluşumundan sonra ortaya çıkmaktadır. BaCO_3 'ın oluşumu daha çok simetrik (ν_1), içe doğru bükülme (ν_4), ve birleşmiş titreşimlerinin ($\nu_1+\nu_3$) çift bant şeklinde görünmelerine yol açmaktadır. $\text{PbCO}_3/\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ oluşumu ise belirgin bir şekilde dışa doğru bükülme (ν_2) ve içe doğru bükülme (ν_4) modlarını etkilemektedir.

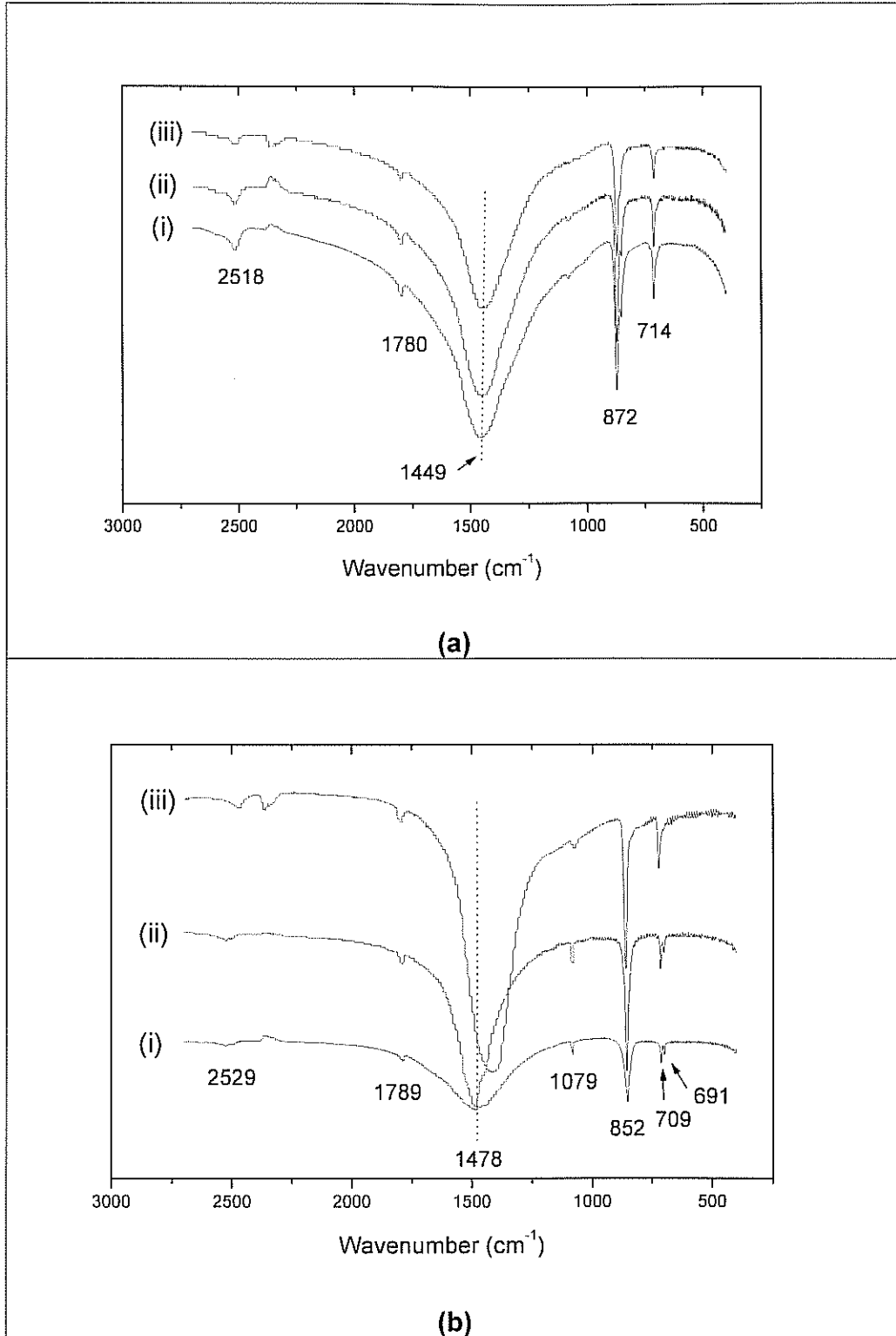
Konu ile ilgili verilen bilgiler genel izlenimler çerçevesinde verilmiştir. Literatürdeki bilgilerin yetersizliği daha geniş çaplı FTIR incelemelerinin yapılmasını gerektirmektedir.



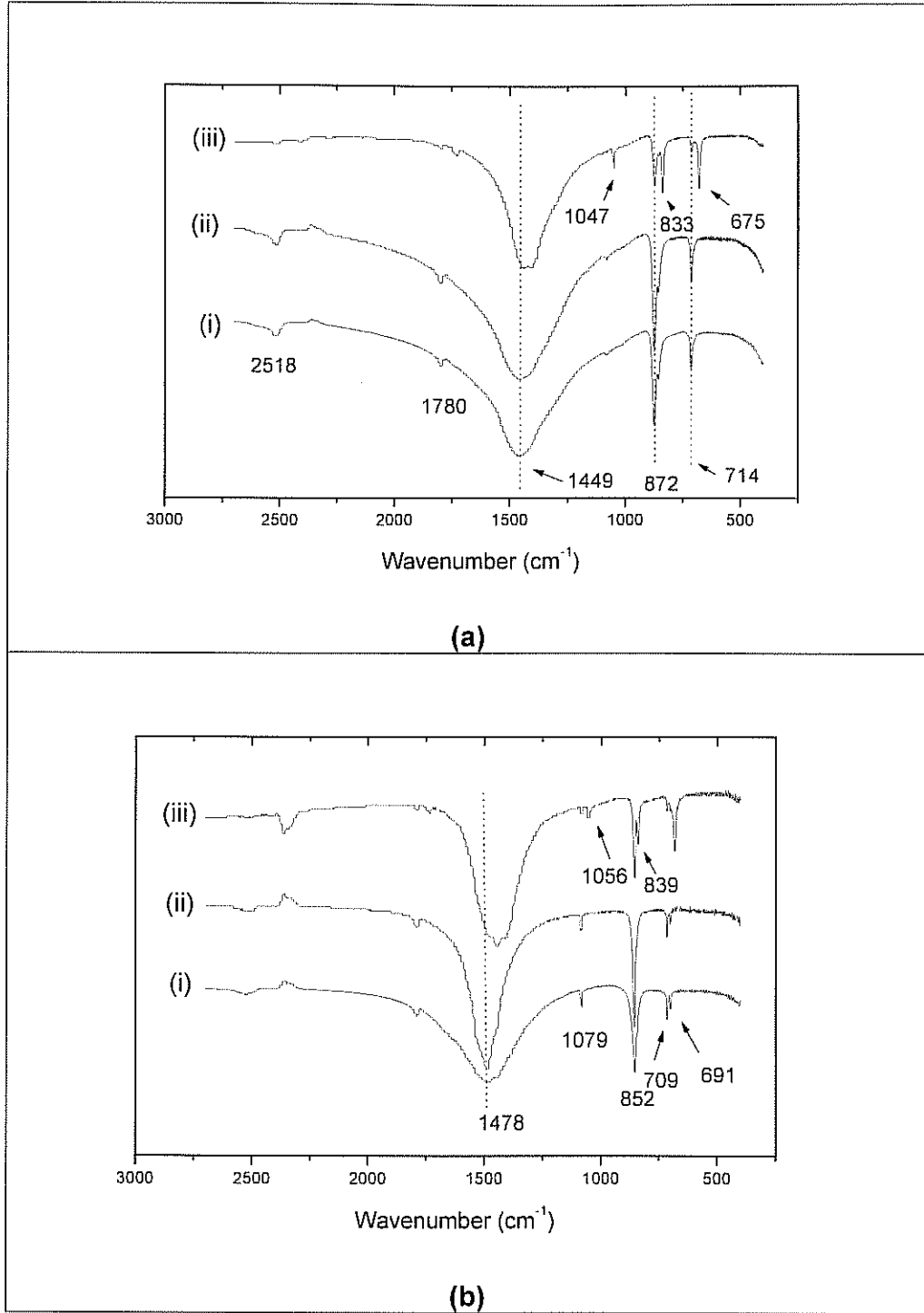
Şekil 29: FTIR spektumları (a): (i) kalsit, (ii) Ba^{2+} -kalsit (500 mg/L Ba^{2+}), (iii) $BaCO_3$ -kalsit (10000 mg/L Ba^{2+}), (b): (i) aragonit, (ii) Ba^{2+} -aragonit (500 mg/L Ba^{2+}), (iii) $BaCO_3$ -aragonit (10000 mg/L Ba^{2+}).



Şekil 30: FTIR spektumları (a): (i) kalsit, (ii) Mn^{2+} -kalsit (100 mg/L Mn^{2+}), (iii) $MnCO_3$ -kalsit (10000 mg/L Mn^{2+}), (b): (i) aragonit, (ii) Mn^{2+} -aragonit (100 mg/L Mn^{2+}), (iii) $MnCO_3$ -aragonit (10000 mg/L Mn^{2+}).



Şekil 31: FTIR spektumları (a): (i) kalsit, (ii) Cd^{2+} -kalsit (100 mg/L Cd^{2+}), (iii) CdCO_3 -kalsit (10000 mg/L Cd^{2+}), (b): (i) aragonit, (ii) Cd^{2+} -aragonit (100 mg/L Cd^{2+}), (iii) CdCO_3 -aragonit (10000 mg/L Cd^{2+}).



Şekil 32: FTIR spektumları (a): (i) kalsit, (ii) Pb^{2+} -kalsit (100 mg/L Pb^{2+}), (iii) $PbCO_3/Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ -kalsit (10000 mg/L Pb^{2+}), (b): (i) aragonit, (ii) Pb^{2+} -aragonit (100 mg/L Pb^{2+}), (iii) $PbCO_3/Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ -aragonit (10000 mg/L Pb^{2+}).

8.4. Kalsit ve Aragonit Sentezi Sırasında Bazı Organik Maddelerin Etkisinin Araştırılması

Gelişme raporlarında belirtildiği gibi, başka bir çalışma kapsamında (ALTAY, 2006) proje ödeneğinden kısmi olarak yararlanılmıştır. Söz konusu çalışmada uygulama amaçlı, çeşitli morfolojik yapılara sahip olabilen kalsit ve aragonit minerallerinin laboratuvar ortamında sentezi ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Bu amaçla, çeşitli organik ve yüzey aktif maddenin reaksiyon ortamındaki varlığının kalsit ve aragonitin morfolojileri üzerindeki etkileri araştırılarak, spesifik morfolojik yapılara sahip kalsit ve aragonit kristalleri elde edilmeye çalışılmıştır.

Organik/yüzey aktif madde eklenmeden, 0.05M CaCl_2 ve 0.05M Na_2CO_3 çözeltilerinden laboratuvar ortamında kalsit (pH=9.0, T=30°C) ve aragonit (pH=9.0, T=90°C) kristalleri hazırlanmıştır. Şekil 34a ve Şekil 35a'da gösterildiği gibi, kalsit kristalleri rhombohedral morfoloji sergilerken, aragonit kristalleri ağaç-dalına benzer (branch-like) bir yapıya sahiptir (ALTAY, 2006).

Proje ödeneğinden yararlanılarak yapılan çalışmalarda PVP, PEG, PDDA, CTAB ve EDTA organik/yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Maddelerin yapısal formülleri Şekil 33'te verilmiştir. Yapıları ve çözebilme kabiliyetleri sayesinde bu maddeler kristal oluşumunun çekirdekleşme (*nucleation*) ve büyüme (*growth*) aşamalarında etki gösterebilmektedirler. Fonksiyonel gruplarını kullanarak katı yüzeyine bağlanabilen söz konusu moleküller, kristalin bazı büyüme noktalarını tıkarken diğer büyüme noktalarının önünü açarak yapının belli bir şekle sokulmasına neden olabilmektedir. Bununla birlikte, EDTA gibi moleküller bağ oluşturdukları Ca^{2+} iyonlarının çözelti ortamındaki derişimini azaltmalarından dolayı polimorf oluşum dengesini değiştirebilme potansiyeline sahiptir.

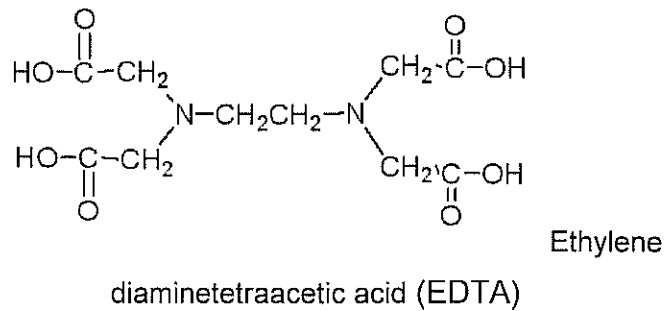
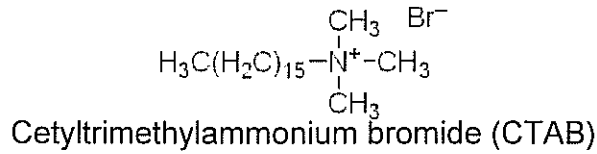
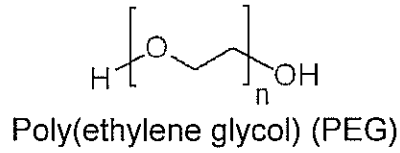
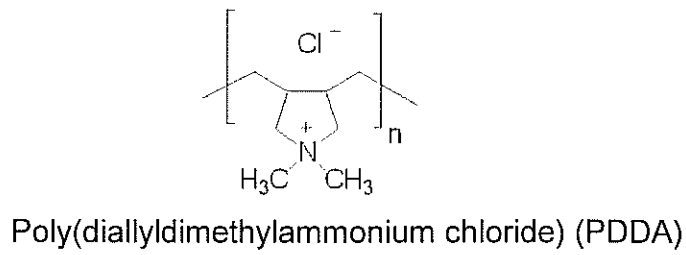
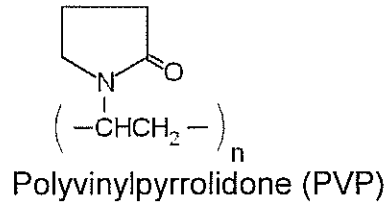
İlgili deneyler hem kalsit hem de aragonit oluşum koşullarında gerçekleştirilerek, bu maddelerin polimorf kararlılığı ve morfolojik yapı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneylerde, 0.2 g organik/yüzey aktif madde 100 mL 0.05M Na_2CO_3 çözeltisine eklendikten sonra pH'ı 9.0'a ayarlandı ve ardından 100 mL 0.05M CaCl_2 çözeltisi eklenerek karışım 24 saat boyunca istenilen sıcaklıkta (kalsit için 30°C, aragonit için 90°C) su banyosunda bırakıldı. Sonuçlara göre, söz konusu maddelerin reaksiyon ortamındaki varlığı kalsit ve aragonitin morfolojik yapılarını ve tanecik boyutunu farklı ölçülerde etkilemiştir. Kalsite göre, aragonitin morfolojik yapısını daha fazla etkileyen bu maddeler aynı zamanda aragonitin oluşumunu büyük ölçüde engellemekte ve kalsite dönüşmesini sağlamaktadır.

Kalsitin oluşum Őartlarında hazırlanan kristallerin bazı SEM görüntüleri Şekil 34'te verilmiştir. PVP varlığında hazırlanan kalsit tanecikleri yaklaşık 7 μm boyutunda ve çoğunlukla yuvarlak Şekle sahiptir (Şekil 34b). PDDA moleküllerinin varlığı rhombohedral kalsit kristallerinin kümelenmesine neden olmaktadır (Şekil 34c). PEG molekülleri ise PVP etkisine yakın bir davranış sergileyerek yaklaşık 8-9 μm boyutunda ve yuvarlak Şekle sahip kalsit kristallerinin oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 34d). CTAB molekülleri eklendiğinde, deformasyona uğramış ve kümelenme eğiliminde olan rhombohedral kalsit tanecikleri oluşmaktadır (Şekil 34e). İncelenen moleküllerin en etkili EDTA olmuştur. Bu molekülün eklenmesi sonucu büyüklüğü 10-20 μm değişen kolona benzer kalsit yapıları oluşmuştur (Şekil 34f) .

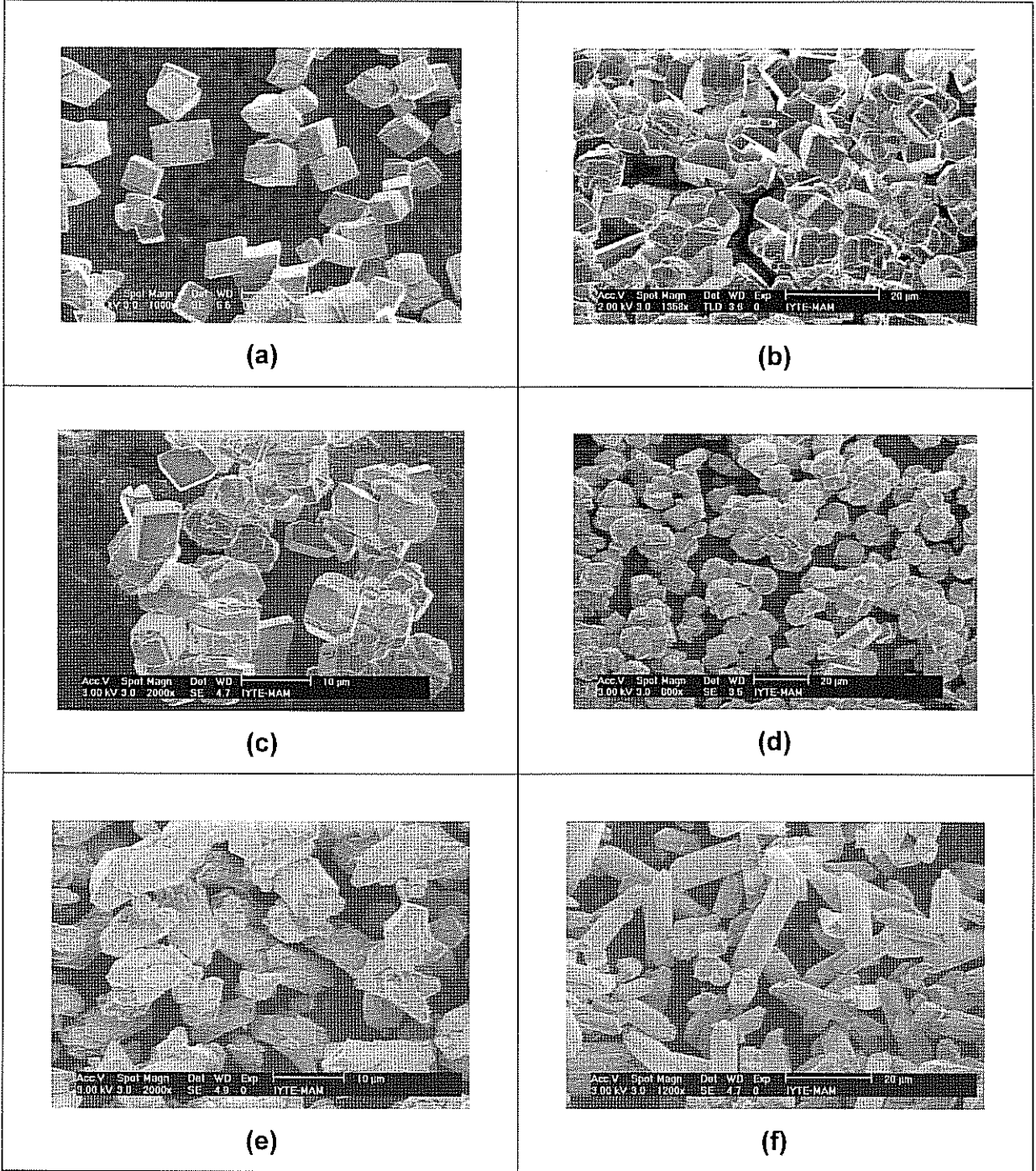
Aragonitin oluşum Őartlarında hazırlanan kristallerin bazı SEM görüntüleri Şekil 35'te verilmiştir. İncelenen yüzey aktif moleküller arasında hem morfoloji hem de polimorf kararlılığı üzerinde en az etkiyi PVP göstermiştir. Bu maddenin varlığında oluşan aragonitin SEM görüntüsü Şekil 35b'de verilmiştir. PDDA eklendiğinde ise, XRPD sonuğlarına göre, aragonitin oluşumu büyük lęde engellenerek 90°C gibi yüksek bir sıcaklıkta kalsit oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan kalsit kristalleri yaklaşık 10 μm büyüklüğünde ve dikdörtgen-prizma Őekindedir (Şekil 35c). Yüksek sıcaklık ve yüzey aktif maddelerin varlığında, aragonitin kalsite dönüşümü literatürde neredeyse işlenmemiş bir konu olup, daha geniş ęaplı katkılar için açık bir alandır. PDDA kadar etkili olmasa da PEG moleküllerin reaksiyon ortamındaki varlığı aragonit oluşumunu engellemektedir. Yapılan kantitatif XRPD analizine göre, uygulanan deney koşullarında gerisi kalsit olmak üzere aragonitin yüzdesi yaklaşık %31 olarak hesaplanmıştır. SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi, kalsit belirgin bir morfolojik yapıya sahip değilken, aragonit kristalleri 30-40 μm büyüklüğünde prizmatik kolonlardan oluşmaktadır (Şekil 35d). Reaksiyon ortamına CTAB eklendiğinde oluşan aragonitin yüzdesi 14 olarak hesaplanmıştır. Aragonit kristalleri, uzunluğu 50 μm 'ye varan ęubuklardan oluşurken, kalsit kristalleri yaklaşık 10 μm kenar uzunluğu olan beşgenlerden oluşmuştur (Şekil 35e). EDTA varlığında aragonit miktarı %25 civarında kalmaktadır. Oluşan kristaller büyük çoğunluğu 10-15 μm uzunluğunda ęubuksu bir görünüm sergilemiştir (Şekil 35f).

Literatürde, ęeřitli yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen kalsit ve aragonitin morfolojik özellikleri ile ilgili ęok sayıda ęalıřma mevcuttur. Ne var ki, özellikle yüksek sıcaklıkta ve organik ya da anorganik katkı maddelerinin varlığında

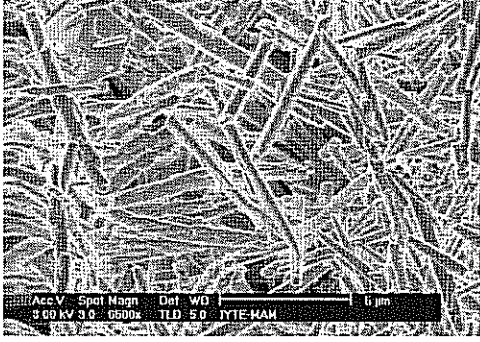
polimorf kararlılığı üzerinde yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. Bu konu hem temel bilim perspektifinden hem de uygulama açısından gelecekte daha geniş çaplı çalışmalar için katkılara açık gibi görünmektedir.



Şekil 33: Deneylerde kullanılan organik/yüzey aktif maddelerin yapısal formülleri



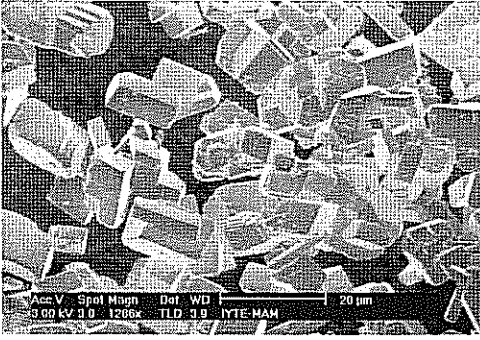
Şekil 34: Kalsit oluşum koşullarında hazırlanan kristaller: (a) organik/yüzey aktif madde eklenmeden, (b) PVP eklenerek, (c) PDDA eklenerek, (d) PEG eklenerek (e) CTAB eklenerek, (e) EDTA eklenerek.



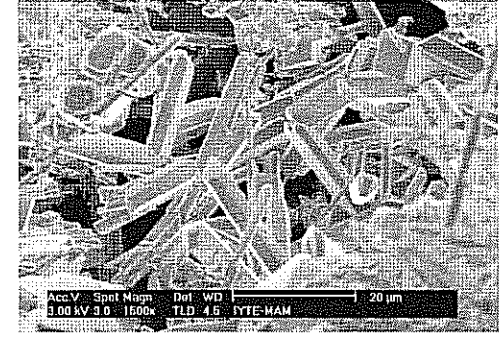
(a)



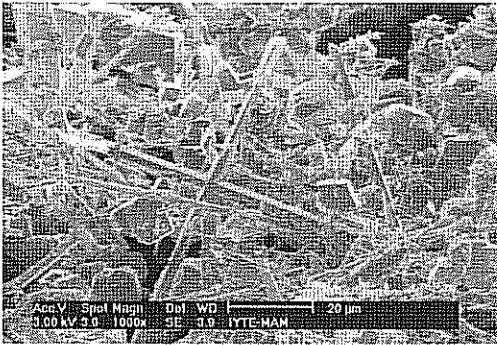
(b)



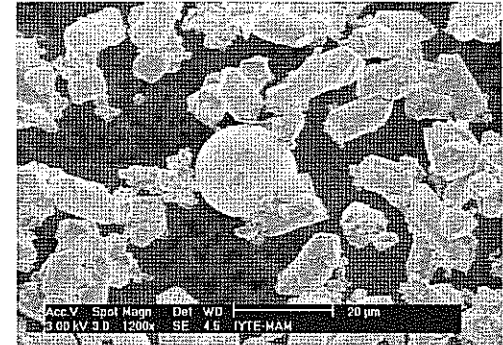
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 35: Aragonit oluşum koşullarında hazırlanan kristaller: (a) organik/yüzey aktif madde eklenmeden, (b) PVP eklenerek, (c) PDDA eklenerek, (d) PEG eklenerek (e) CTAB eklenerek, (e) EDTA eklenerek.

Teşekkür: Proje ekibi, 104T089 nolu proje çerçevesinde verdiği maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a, XRD ve SEM/EDS analizlerinde yardımlarından dolayı İYTE MAM'a ve ICP-AES ölçümlerin alınmasında yardımcı olan Uzman Oya Altungöz'e teşekkür eder.

Kaynaklar

ALTAY, E., *Effect of Reaction Conditions and Organic Additives on the Morphologies of Synthetic Calcium Carbonate*, (M.Sc Tezi), İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, (2006).

BANCROFT G., Brown J.R., Fyfe W. S., Quantitative X-ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA): Studies of Ba²⁺ Sorption on Calcite, *Chemical Geology*, 19, 131-144, (1977).

BILINSKI H., Kozar S., Plavšić M., Kwokal Ž., Branica M., Trace Metal Adsorption on Inorganic Solid Phases under Estuarine Conditions, *Marine Chemistry*, 32, 225-233, (1991).

BÖTTCHER M.E., Tesoriero A.J., Pankow J.F., Comment "Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 61, 661-662, (1997).

CHIARELLO R.P., Sturchio N.C., Grace J.D., Geissbuhler P., Sorensen L.B., Cheng L., Xu S., Otavite-calcite Solid Solution Formation at the Calcite-water Interface Studied in situ by Synchrotron X-ray Scattering, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1467-1474, (1997).

CURTI E., Coprecipitation of Radionuclides with Calcite: Estimation of Partition Coefficients based on a Review of Laboratory Investigations and Geochemical Data, *Applied Geochemistry*, 14, 433-445, (1999).

DAVIS J.A., Fuller C.C., Cook A.D., A Model for Trace Metal Sorption Processes at the Calcite Surface: Adsorption of Cd²⁺ and Subsequent Solid Solution Formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1477-1490, (1987).

FULLER C.C., Davis J.A., Processes and Kinetics of Cd²⁺ Sorption by a Calcareous Aquifer Sand, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1491-1502, (1987).

GARCIA-SÁNCHEZ A., Álvarez-Ayuso E., Sorption of Zn, Cd and Cr on Calcite. Application to Purification of Industrial Wastewaters, *Minerals Engineering*, 15/7, 539-547, (2002).

GODELITSAS A., Astilleros J. M., Hallam K., Harissopoulos S., Putnis A., Interaction of Calcium Carbonates with Lead in Aqueous Solutions, *Environmental Science and Technology*, 37(15), 3351-3360, (2003)

GUTJAHR A., Dabringhaus H., Lacmann R., Studies of the Growth and Dissolution Kinetics of the CaCO₃ Polymorphs Calcite and Aragonite II. The Influence of Divalent

- Cation Additives on the Growth and Dissolution Rates, *Journal of Crystal Growth*, 158, 310-315, (1996).
- HAN R., Zou W., Zhang Z., Shi J., Yang J., Removal of Copper(II) and Lead(II) from Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Sand: I. Characterization and Kinetic Study, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 384-395, (2006).
- HO Y.S., Mckay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70, 115-120-, (1998).
- JENSEN D.L., Boddum J.K., Tjell J.C., Christensen T.H., The Solubility of Rhodochrosite ($MnCO_3$) and Siderite ($FeCO_3$) in Anaerobic Aquatic Environments, *Applied. Geochemistry.*, 17, 503-511, (2002).
- JOHNSON C. A., Furrer G., Influence of Biodegradation Processes on the Duration of $CaCO_3$ as a pH Buffer in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash, *Environmental Science Technology*, 36(2), 215-220, (2002).
- KINSMAN D. J., Holland H. D., The Co-precipitation of Cations with $CaCO_3$ —IV. The Co-precipitation of Sr^{2+} with Aragonite between 16° and 96°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 1-17, (1969).
- KIRBY C. S., Rimstidt J.D., Interaction of Municipal Solid Waste Ash with Water *Environmental Science Technology*, 28, 443-451, (1994).
- KITANO M.O., Coprecipitation of Alkali Metal Ions with Calcium Carbonate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 49-58, (1986).
- LAGREGREN S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24, 1-39, (1898).
- LIESER K. H., Radionuclides in the Geosphere: Sources, Mobility, Reactions in Natural Waters and Interactions with Solids, *Radiochimica Acta*, 70/71, 355, (1995)
- LORENS R.B., Sr, Cd, Mn and Co Distribution Coefficients in Calcite as a Function of Calcite Precipitation Rate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 553-561, (1981).
- MAGARITZL M., Brenner B., Ronen D., Ba and Sr Distribution at the Water-table: Implications for Monitoring Ground-water at Nuclear Waste Repository Sites, *Applied Geochemistry*, 5, 555-562, (1990).
- MARTIN-GARIN A., Gaudet J. P., Charlet L., Vitart X., A Dynamic Study of the Sorption and the Transport Processes of Cadmium in Calcareous Sandy Soils, *Waste Management*, 22, 201-207, (2002).
- MEECE D. E., Benninger L. K., The Coprecipitation of Pu and Other Radionuclides with $CaCO_3$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1447-1458, (1993).
- MIYAKE M., Komarneni S., Roy R., Immobilization of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} Ions using Calcite and Aragonite, *Cement and Concrete Research*, 18, 485-490, (1988).

- NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, (1986). Pp: 86-87.
- NING X., Hochella Jr M.F., Brown Jr G.E., Parks G.A., Co(II) Sorption at the Calcite-water Interface: I. X-ray Photoelectron Spectroscopic Study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2801-2815, (1996).
- OUHADI V.R., Yong R.N., Impact of Clay Microstructure and Mass Absorption Coefficient on The Quantitative Mineral Identification by XRD Analysis. *Applied Clay Science*, 23, 141-148, (2003).
- PINGITORE N.E., Eastman Jr. and M.P., The Experimental Partitioning of Ba²⁺ into Calcite, *Chemical Geology*, 45, 113-120, (1984).
- PINGITORE N.E., Jr., Eastman M.P., Sandidge M., Oden K., Freiha B., The Coprecipitation of Manganese(II) with Calcite: An Experimental Study, *Marine Chemistry*, 25, 107-120, (1988).
- PIRIOU B., Fedoroff M., Jeanjean J., Bercis L., Characterization of the Sorption of Europium(III) on Calcite by Site-Selective and Time-Resolved Luminescence Spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, 194, 440-447, (1997).
- PRIETO M., Cubillas P., Fernández-Gonzalez Á., Uptake of Dissolved Cd by Biogenic and Abiogenic Aragonite: A Comparison with Sorption onto Calcite, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 67, 3859-3869, (2003).
- ROBBINS J. A., Lindner G., Pfeiffer W., Kleiner J., Stabel H. H., Frenzel P., Epilimnetic Scavenging of Chernobyl Radionuclides in Lake Constance, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2339-2361, (1992).
- SHAHWAN T., Atesin A.C., Erten H.N., Zararsiz A., The Uptake of Ba²⁺ Ions by Natural Bentonite and CaCO₃: A Radiotracer, EDXRF and PXRD Study, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*. 254/3, 563, (2002).
- SHAHWAN T., Zünbül B., Akar D., Study of the Scavenging Behavior and Structural Changes Accompanying the Interaction of Aqueous Pb²⁺ and Sr²⁺ Ions with Calcite. *Geochimica Journal*, 39, 317-326, (2005).
- SHAHWAN T., Zünbül B., Eroğlu A.E., Yılmaz S., Effect of Magnesium Carbonate on the Uptake of Aqueous Zinc and Lead Ions by Natural Kaolinite and Clinoptilolite, *Applied Clay Science*, 30, 209-218, (2005).
- SHAHWAN T., Zünbül B.; Tunusoğlu O.; Eroğlu A.E., AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR Characterization of Zn²⁺ Retention by Calcite, Calcite-kaolinite, and Calcite-clinoptilolite Minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 471-478, (2005).
- SKOOG M.D., West D.M., Holler F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Harcourt Brace & Company, Florida (1997).

SPECK P. J. H. R., de Graaff J. W. M., Nieuwenhuis J. D., Zijlstra J. J. P., Optimizing the Process of Sulphuric Acid Injection into Limestones, *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 331-335, (1998).

STERNBECK J., Kinetics of Rhodochrosite Crystal Growth at 25°C: The Role of Surface Speciation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 785-793, (1997).

STIPPS S. L. S., Toward a Conceptual Model of the Calcite Surface: Hydration, Hydrolysis, and Surface Potential, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3121-3131, (1999).

SVERJINSKY D.A., Molling P.A., A Linear Free Energy Relationship for Crystalline Solids and Aqueous Ions., *Nature*, 356, 231-234, (1992).

TERAKADO Y., Masuda A., The Coprecipitation of Rare-earth Elements with Calcite and Aragonite, *Chemical Geology*, 69, 103-110, (1988).

TESORIERO A.J., Pankow J.F., Solid Solution Partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to Calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1053-1063, (1996).

TORSTENFELT B., Andersson K., Allard B., Sorption of Strontium and Cesium on Rocks and Minerals, *Chemical Geology*, 36, 123-137, (1982).

van der WEIJDEN R. D., van der Weijden C. H., Comans R. N. J., Sorption and Sorption Reversibility of Cd on Calcite under Simulated Riverine, Estuarine and Marine Conditions, *Marine Chemistry*, 47, 65-79, (1994).

WANG Y., Xu H., Prediction of Trace Metal Partitioning Between Minerals and Aqueous Solutions: A Linear Free Energy Correlation Approach, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1529-1543, (2001).

WERSIN P., Charlet L., Karthein R., Stumm W., From Adsorption to Precipitation.: Sorption of Mn^{2+} on $\text{FeCO}_3(\text{s})$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2787-2796, (1989).

ZACHARA J. M., Cowan C. E., Resch C. T., Sorption of Divalent Metals on Calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1549-1562, (1991).

ZACHARA J. M., Kittrick J. A., Dake L. S., Harsh J. B., Solubility and Surface Spectroscopy of Zinc Precipitates on Calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 9-19, (1989).

ZACHARA J. M., Kittrick J. A., Harsh J. B., The Mechanism of Zn^{2+} Adsorption on Calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2281-2291, (1988).

ZHU C., Estimation of Surface Precipitation Constants for Sorption of Divalent Metals Onto Hydrrous Ferric Oxide and Calcite, *Chemical Geology*, 188, 23-32, (2002).

51
167

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Proje Kodu: TBAG-2478 (104T089) |
| Proje Başlığı: Bazı Toksik Metal İyonlarının Kalsit ve Aragonit Mineralleri ile Etkileşimi Sonucu Oluşan Karbonatların Oluşum Kinetikleri ve Morfolojik Karakteristiklerinin Spektroskopik ve Mikroskobik Tekniklerle İncelenmesi |
| Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Yürütücü: Doç. Dr. Talal R.A. Shahwan Araştırmacılar: <ul style="list-style-type: none">- Doç. Dr. Ahmet E. Eroğlu- Özge Tunusoğlu- Esra Altay- Sinan Yılmaz |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Kimya Bölümü Fen Fakültesi İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Urla 35430 İzmir |
| Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/07/2004 – 01/07/2006 |
| Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışmada, Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının, $CaCO_3$ 'ün iki polimorfü olan kalsit ve aragonit mineralleriyle etkileşimleri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalarda, söz konusu iyonların geniş bir derişim aralığında, hem adsorpsiyon hem de çökelti oluşturma kinetiği ve oluşan metal karbonatların yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Analizlerde ICP-AES, XRPD, FTIR ve SEM/EDS teknikleri kullanılmıştır. |
| Anahtar Kelimeler: Kalsit, Aragonit, Çökelmek, Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} |
| Projeden Kaynaklanan Yayınlar: 3 adet yayın hazırlandı, bir tanesi kabul edildi, iki tanesi ise incelemededir. Kabul edilen makale: E. Altay, T. Shahwan, M. Tanoğlu, Morphosynthesis of $CaCO_3$ at Different Reaction Temperatures and the Effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the Particle Morphology and Polymorph Stability, Powder Technology, Mayıs 2007'de kabul edilmiştir. |
| Bilim Dalı: Kimya |
| Doçentlik B. Dalı Kodu: 201 |