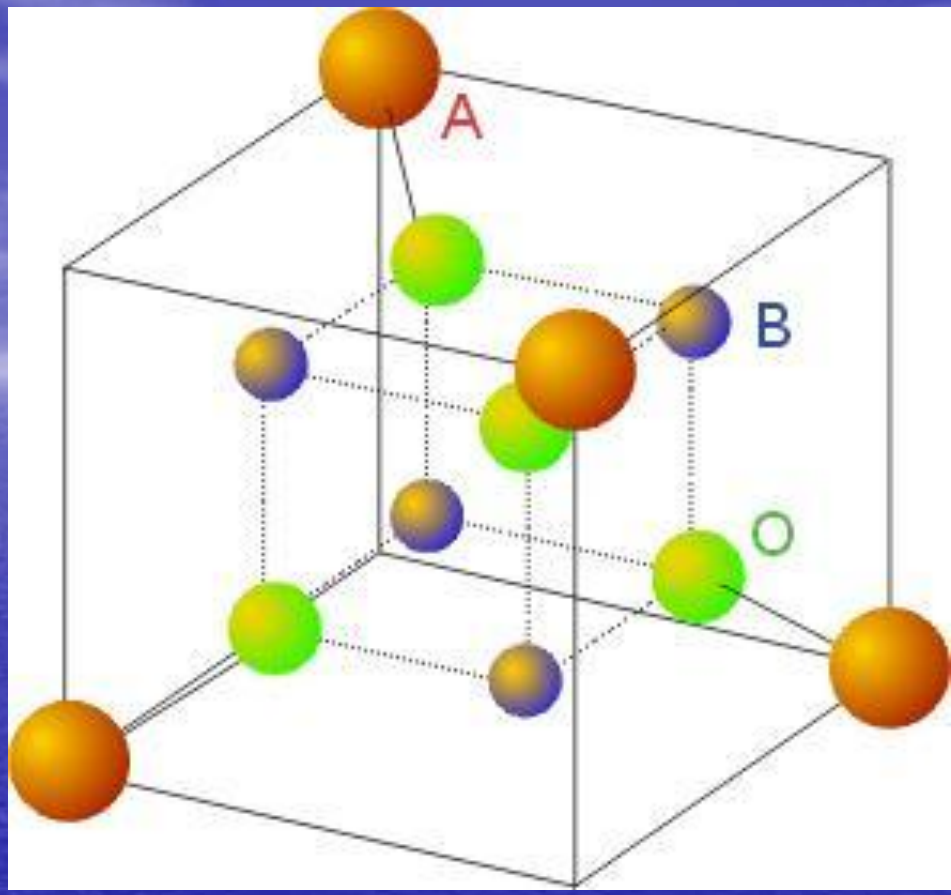


JEOKİMYA

JEOKİMYANIN TANIMI VE İÇERİĞİ

Kelime anlamıyla “yer” ve “kimya” kelimelerinden oluşan ve kısaca yer kimyası olarak adlandırılan “jeokimya”, yeryuvarı ve çevresinde gelişen tüm kimyasal olayları inceleyip jeolojik bir perspektif altında değerlendirmeye tabi tutan bir bilim dalıdır.

Yeryuvarını oluşturan maddelerin kimyasal içerikleri, elementlerin bu maddeler içerisindeki dağılımları ve hareketleri, bu hareketleri denetleyen olayların araştırılması jeokimyanın daha detaylı konularını oluşturmaktadır.

Jeokimyanın İlgili Olduğu Dallar Ve Uğraşı Alanları



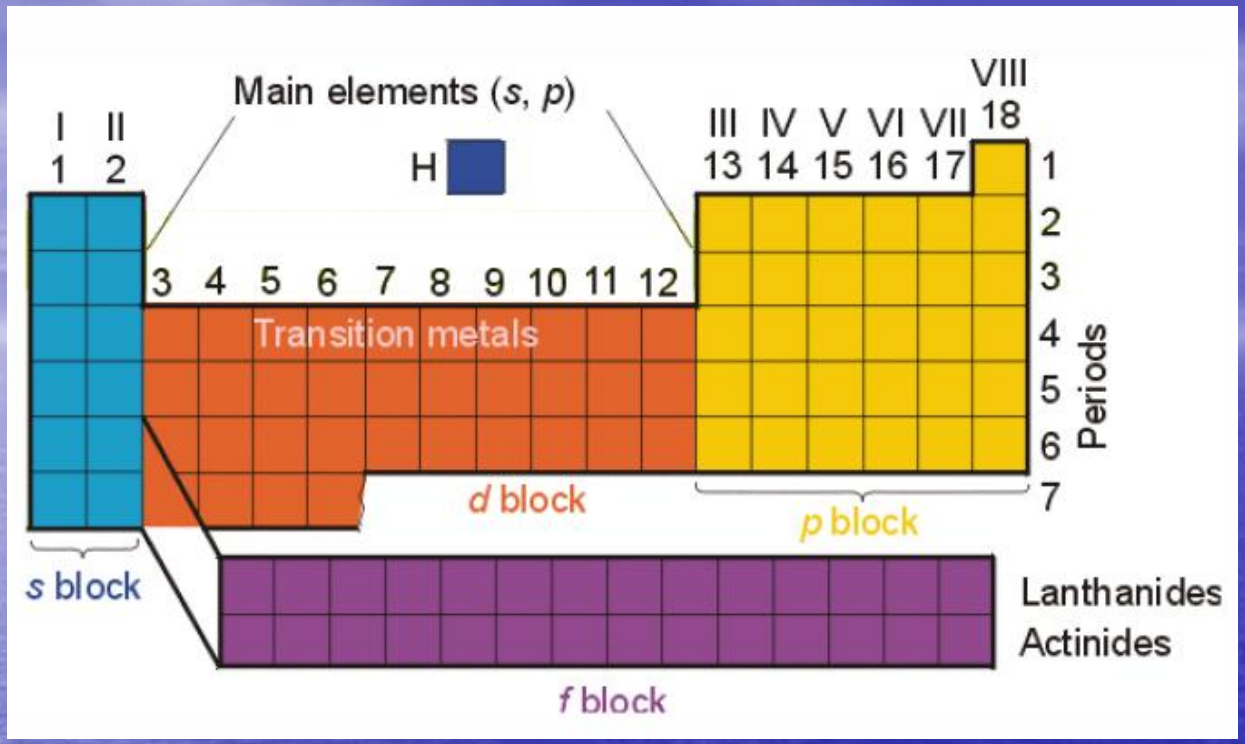
KRİSTAL YAPISI, KİMYASI VE MİNERALLERİN BİLEŞİMİ

GİRİŞ

Yeryuvarında değişik kayaç gruplarında değişik mineraller ve/veya bileşikler halinde bulunan elementler, çok değişik olaylara bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Hidrotermal bozunma, oksidasyon, çözelti halinde taşınma gibi olaylar elementlerin bulundukları ilksel ortamından uzaklaşmasına veya başka formlara dönüşmesine yol açabilir.

Elementlerin kimyasal davranışlarında bu değişikliklerin oluşması başta iyon yarıçapı olmak üzere bağ türleri, koordinasyon kavramı, elektronegativite, iyon potansiyeli, yer değiştirme, izomorfizma (eşbiçimlilik) ve polimorfizma (çok biçimlilik) gibi element ve/veya minerallere ait bazı kavramlara bağlıdır.

Periyodik Çizelge



s, p : temel grup elementleri
d : geçiş elementleri
f : iç geçiş elementleri
4f : lantanitler
5f : aktinitler

1A	1	Alkali Metaller
2A	2	Toprak Alkali Metaller
1B	11	Para Metalleri
6A	16	Kalkojenler
7A	17	Halojenler
8A	18	Soy Gazlar

I A												III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1 H 1.01	II A																2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	I B	II B	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.1	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La* 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 181.0	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac** 227.0	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)									

* Lanthanide Series	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
** Actinide Series	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

$$I_1 < I_2 < I_3 < I_4$$

$Al(g) \longrightarrow Al^+(g) + e^-$	$I_1 = 580$ kJ/mol	birinci
$Al^+(g) \longrightarrow Al^{2+}(g) + e^-$	$I_2 = 1815$ kJ/mol	ikinci
$Al^{2+}(g) \longrightarrow Al^{3+}(g) + e^-$	$I_3 = 2740$ kJ/mol	üçüncü
$Al^{3+}(g) \longrightarrow Al^{4+}(g) + e^-$	$I_4 = 11{,}600$ kJ/mol	dördüncü

İYON YARIÇAPI

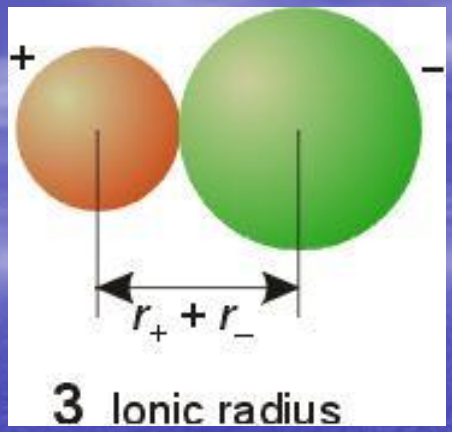
Mineraller arasında element dağılımını kontrol eden en önemli faktörlerden biri olan iyon yarıçapı ilk olarak Golsdschmidt (1937) tarafından X-ışınları difrakto çalışmaları sonucunda tanımlanmıştır. İyon yarıçapının ortaya konulması teorik olarak jeokimyanın gelişmesine çok önemli katkılar sağlamıştır. İyon yarıçapı angstrom (Å) cinsinden ölçülür (1 Å = 10^{-8} mm'dir).

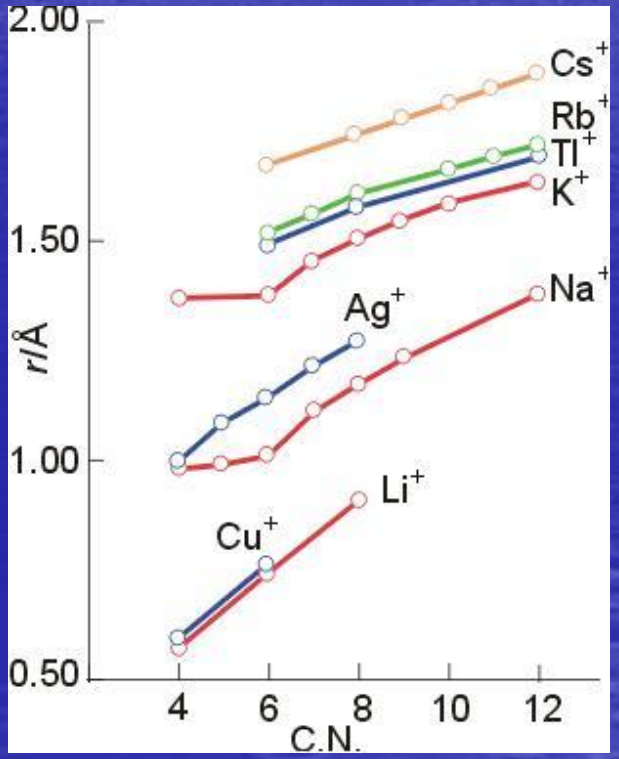
Bütün elementler son yörüngelerinde barındırdıkları elektron sayılarına göre davranış sergilerler. Son yörüngelerinde boşluk bulunan elementler ya elektron alarak veya elektron vererek soygazlara benzemeye çalışırlar. Eğer bir element elektron vererek duraylı duruma geçerse pozitif yüklü olur ve katyon olarak adlandırılır. Verilen elektron sayısına göre elementler 1+, 2+ veya 3+ yüklü iyonlar (katyonlar) oluştururlar. Eğer elementler elektron alarak dengeli duruma geçerse, negatif yüklü olurlar ve anyon olarak adlandırılırlar. Katyonlardaki gibi alınan elektron sayısına göre 1-, 2- veya 3- yüklü iyonlar (anyonlar) oluştururlar.

İyon Yarıçapları

1. Grup boyunca artar (Lantanit büzülmesi artışı sınırlar)
2. Aynı yüklü iyonlarda periyot boyunca azalır.
3. Koordinasyon sayısı arttıkça, iyon yarıçapı artar.
4. Katyonun yükü arttıkça yarıçapı azalır (Fe^{2+}> Fe^{3+})
5. Genellikle katyon yarıçapları anyonlardan küçüktür. (!!! istisna: Cs^{+} > F^{-})

6. yarıçap oranı = r(katyon)/r(anyon) (< 1)
   Kristal yapıları öngörmede kullanılır





“ Yarıçap Oranı Kuralı”

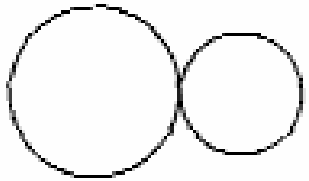
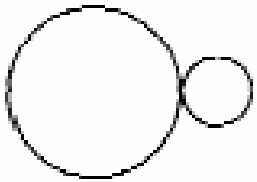
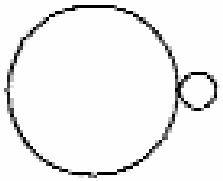
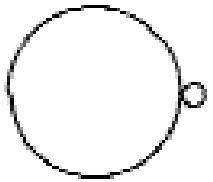
$$\rho = \frac{r^+}{r^-}$$

Yapıçap oranı, bir bileşikte koordinasyon sayısını verir.

Yarıçap oranı arttıkça, koordinasyon sayısı artar

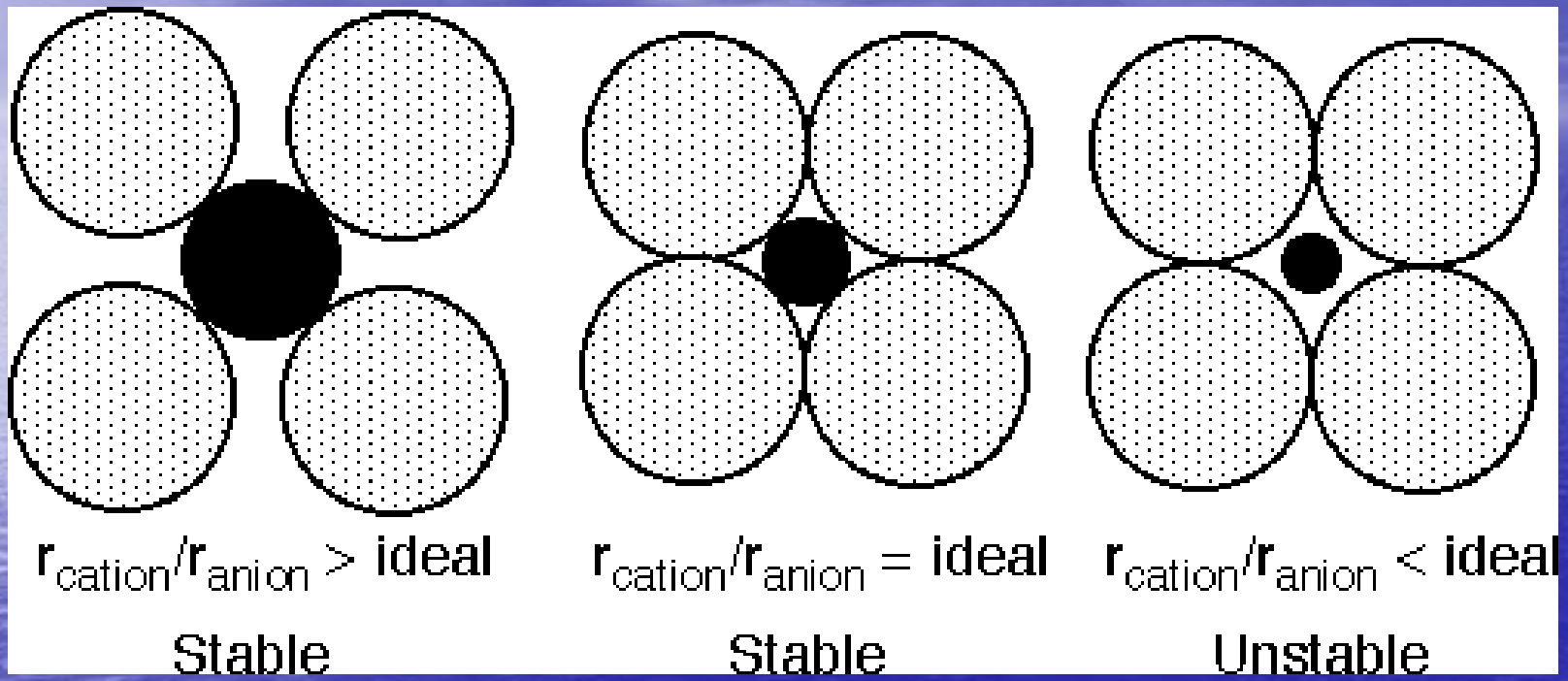
r_{cation}/r_{anion} = 0·225 (tetrahedral) 0.414 (octahedral) 0.73 (cubic)

r^+/r^-	Koordinasyon Sayısı
1.000 - 0.732	8 (cube)
0.732 - 0.414	6 (octahedron)
0.414 - 0.225	4 (Tetrahedron)
0.225 - 0.155	3 (Triangle)
0.155 - 0	2 (linear)

Coordination number	Radius ratio	Diagram
8	> 0.7	
6	0.4–0.7	
4	0.2–0.4	
3	0.1–0.2	

Yarıçap oranı

İyonik katılarda kararlı yapılar



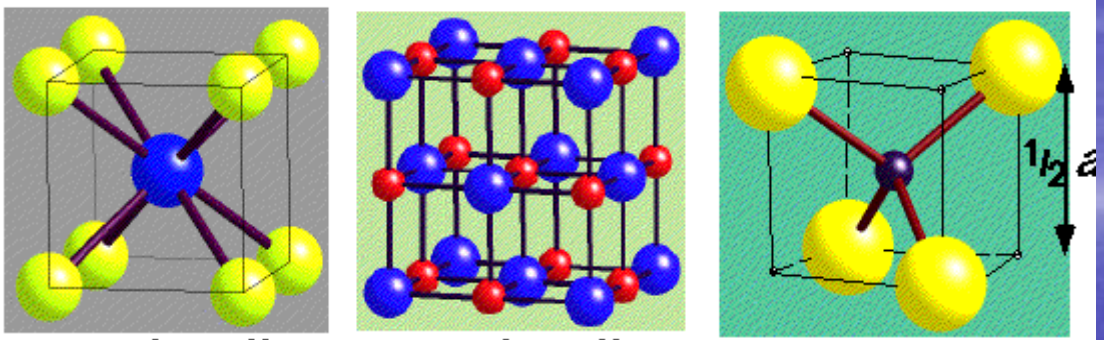
Sıkışık istifenmelerde Yarıçap oranı

r_{cation}/r_{anion} = 0·225 — 0.414

tetrahedral | octahedral

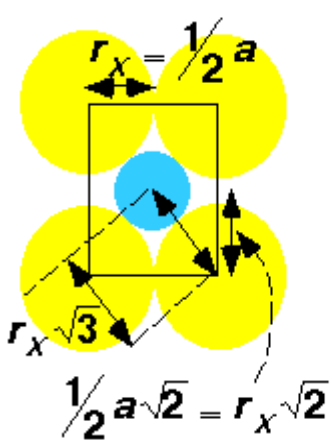
Limiting Radius Ratios

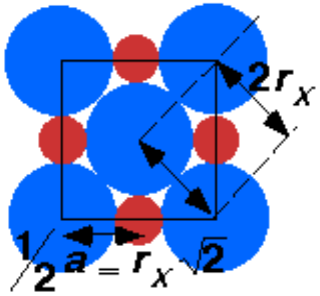
CsCl 8:8 | **NaCl 6:6** | **ZnS 4:4**

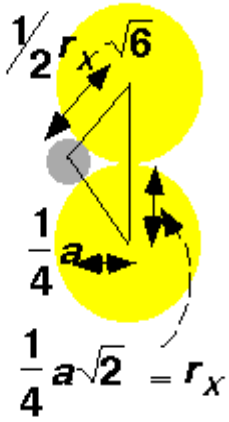


unit cell | *unit cell* | *1/8th unit cell*

cell side a | face diagonal $a\sqrt{2}$ | body diagonal $a\sqrt{3}$







$r_M + r_X = r_X\sqrt{3}$

$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$

$= 0.732$

$r_M + r_X = r_X\sqrt{2}$

$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$

$= 0.414$

$r_M + r_X = \frac{1}{2}r_X\sqrt{6}$

$r_M / r_X = \frac{1}{2}\sqrt{6} - 1$

$= 0.225$

Örnek:

$r(K^+) = 1.33$ Å

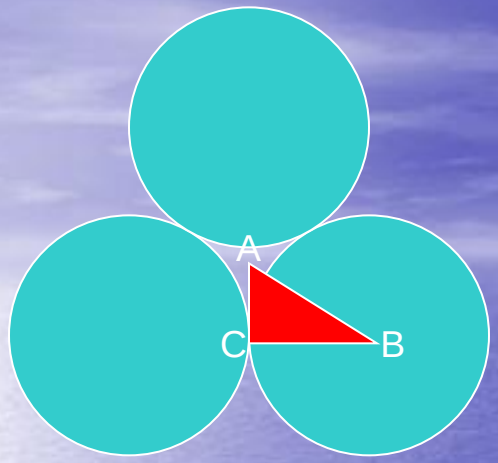
$r(Br^-) = 1.95$ Å

$$\rho = \frac{r^+}{r^-} = 0.68$$

CN ≈ 6

“NaCl” yapısı

Yapıçap Oranı (KS= 3 için)



KS : 3 olan düzenlenme

A, boşluğun merkezi ≡ r^+ yarıçapı
B, kürenin merkezi ≡ r^- yarıçapı

r ABC dik açılı üçgen, CAB açısı 60° olmalı.

Sin(60°) = 0.866 = BC/AB = $r^-/r^+ + r^-$

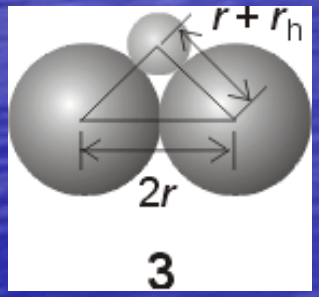
0.866 $(r^+ + r^-) = r^-$ 0.866 $r^+ + 0.866\ r^- = r^-$

0.866 $r^+ = r^- - 0.866\ r^-$ 0.866 $r^+ = (1 - 0.866)\ r^- = (0.134)\ r^-$

$\therefore\ r^+/r^- = 0.134/0.866 = 0.155$

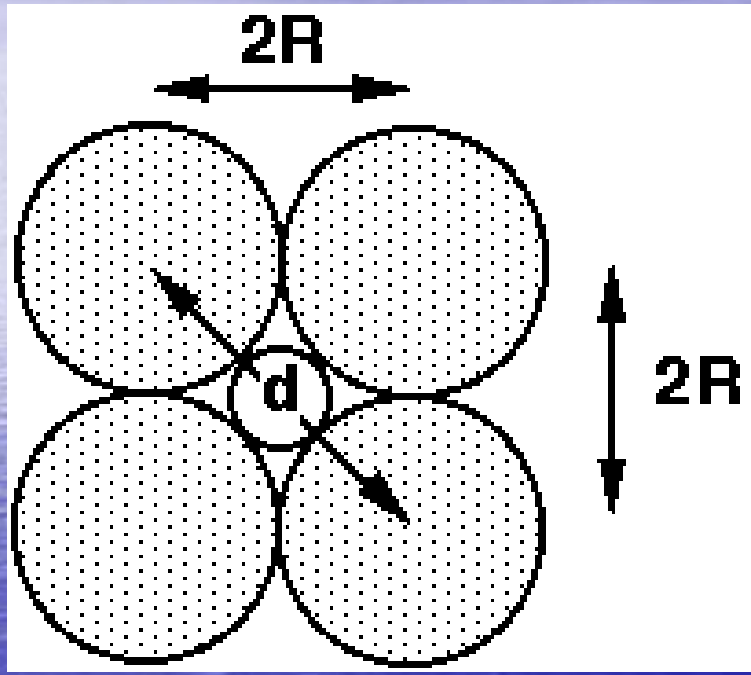
Boşluğu dolduracak en büyük katyonun yarıçapı, anyonun yarıçapının % 15.5 i olmalıdır.

Koordinasyon sayısı	3	4	6	8
r^+/r^-	0.155	0.225	0.414	0.732
yapı	kovalent	ZnS	NaCl	CsCl



Yapıçap Oranı (KS= 6 için)

Sıkışık İstiflemede Oktahedral konum



$$d = 2R_{anion} + 2r_{cation}$$

$$\text{also } d = \sqrt{[(2R_{anion})^2 + (2R_{anion})^2]}$$

$$\text{Therefore: } r_{cation}/r_{anion} = 0{\cdot}414$$

Örnek: NaCl ve ZnS bileşiklerinin yarıçap oranlarına bakarak koordinasyon sayılarını tahmin ediniz.

- NaCl r_+/r_- = 113/167 (KS = 4) = 0.667
  r_+/r_- = 116/167 (KS = 6) = 0.695 KS = 6

  – ZnS r_+/r_- = 74/170 (KS = 4) = 0.435 KS = 4

  r_+/r_- = 88/170 (KS = 6) = 0.518

SORU: NaCl (58.5 akb) kristalinin yoğunluğu 2.167 g/cm^3 dür.
NaCl bileşiğinin iyon yarıçapı nedir?

Birim hücrede 4 tane NaCl bulunur.

(58.5)(g/mol)(1mol/6.02x10^{23})(4 NaCl/birim hücre) = 3.88 x 10^{-22} g/birim hücre

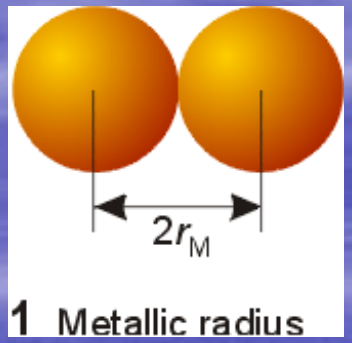
Birim hücre hacmi (a^3) = 3.88x10^{-22}g / 2.167g/cm^3 = 1.79.10-^{22} cm^3

Birim hücre kenar uzunluğu a = 5.64.10^{-3} cm

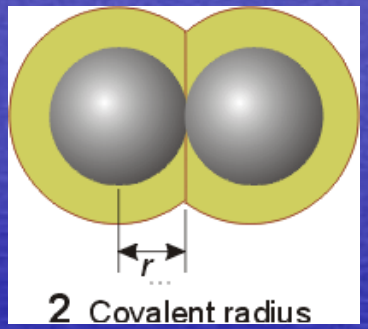
r = 5.64.10^{-8}/2 = 2.82.10^{-8} cm

Nötral Atomların Yarıçapları

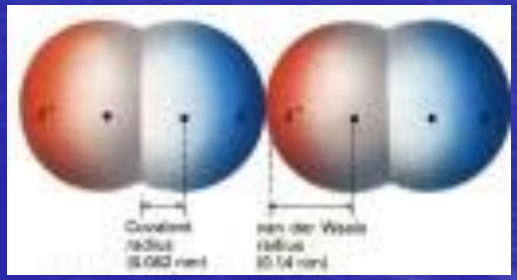
1. **Kovalent Yarıçap**
2. **Metalik Yarıçap**
3. **Van der Waals Yarıçapı**
4. **İyonik Yarıçap**



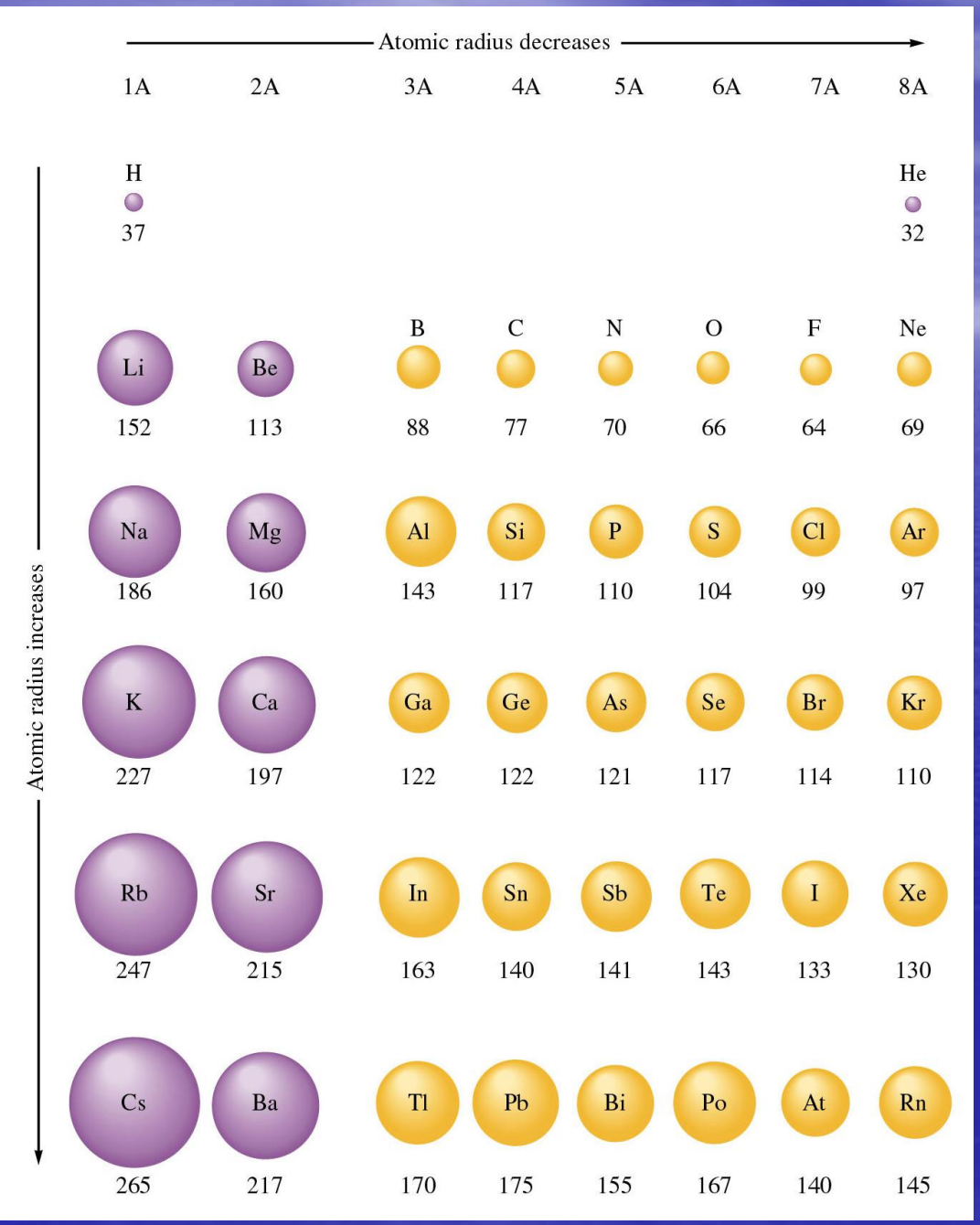
Kovalent yarıçap,kovalent bağı oluşturan
iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklığın yarısıdır.



van der Waals yarıçap,
birbiri ile temas halinde olan
moleküller arasındaki uzaklığı temel alır.



Çekirdekler arasındaki uzaklık, VDW yarıçapları
toplamından büyükse bir bağ oluşmadığı söylenebilir.



Bir periyot boyunca, Z^* arttığı için yarıçap azalır

Bir grup boyunca, yeni kabuk ilave edildiği için yarıçap artar

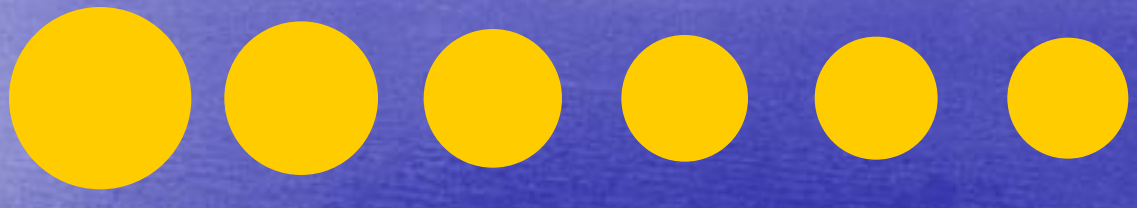
İstisna:
Ga' un yarıçapı Al' dan düşüktür

Nedeni:
"d-blok büzülmesi"

$Z^*_{Ga} > Z^*_{Al}$

çünkü, d orb. perdelenmesi düşüktür

Atom Yarıçapları (Å)



Na	Mg	Al	Si	P	S
1.90	1.60	1.43	1.32	1.28	1.27

Metal yarıçapı

Elektron sayısı arttığı halde boyut niçin azalır ?

Atom Yarıçapı (Å)



Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.90	1.60	1.43	1.32	1.28	1.27		
1.86						1.40	1.92

metallic radii

van der Waals radii

Fosfor ve kükürt atomlarının boyutunun benzer, olmasına neden olan zıt faktörler neler olabilir?

İzoelektronik Türler

İzoelektronik atomlar ve iyonlar aynı elektron dizilişine sahiptir

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$



Cl^-	Ar	K^+
181 pm	174 pm	133 pm

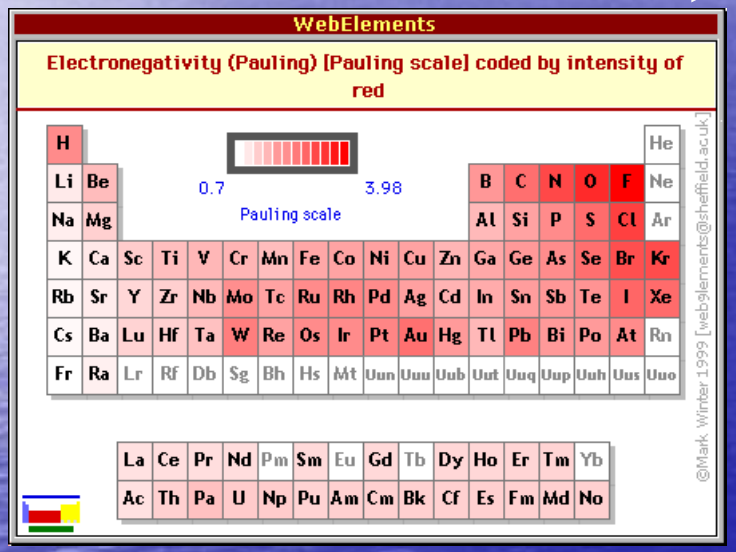
ionic and covalent radii

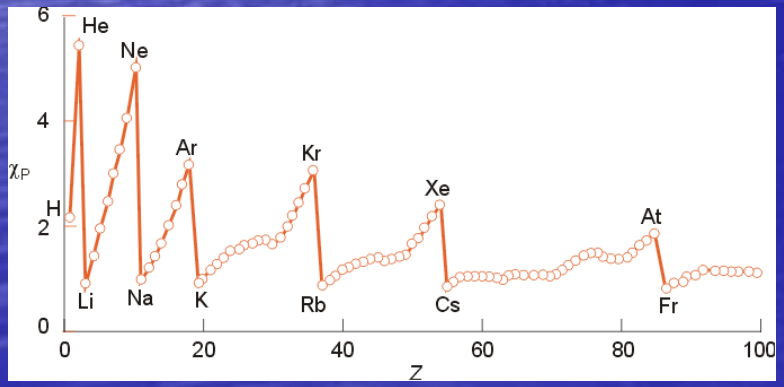
Elektronegatiflik, χ

Molekül içindeki atomların bağ elektronlarını kendine çekme yeteneğidir.

χ artar

χ azalır





Kural

$\Delta\chi > 2$: iyonik bağ

$2 > \Delta\chi > 0.5$: polar kovalent bağ

$\Delta\chi < 0.5$: apolar kovalent

Geleneksel ölçek 0 ile 4 arasındadır.

F için $\chi = 4$ kabul edilmiştir.

Elektronegatiflik, χ

(not: $\Delta H_{d\,(A-B)} = D_{(A-B)}$)

Pauling tanımı:

A-B kovalent bağının ayrışma enerjisi, aynı çekirdekli A-A ve B-B bağlarının ayrışma enerjilerinin ortalamasıdır. İlave enerji, A ve B arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanmalıdır (kovalent bağdaki iyonik karakter). İyonik karakter, A ve B nin elektronegatiflik farkı ile ilişkilidir.

$$D_{(A-B),theory} = \tfrac{1}{2} (D_{(A-A)} + D_{(B-B)})$$

$$\Delta'_{(A-B)} = D_{(A-B),experimental} - D_{(A-B),theory}$$

$$\chi_A - \chi_B = 0.102\ (\Delta'_{(A-B)})^{1/2}$$

$\Delta'_{(A-B)}$ *iyonik rezonans enerjisi*

$A\text{-}B \longleftrightarrow A^+ B^-$

0.102 dönüşüm faktörü

(kJ/mol $\leftrightarrow$ eV)

ÖRNEK: H-F molekülü

$D_{(H-F),teori} = ½ (D_{(H-H)} + D_{(F-F)}) = ½ (436 + 158) = 297$ kJ/mol

$\Delta'_{(H-F)} = D_{(H-F),denel} - D_{(H-F),teori} = 566 – 297 = 269$ kJ/mol

$\chi_F – \chi_H = 0.102 (\Delta'_{(H-F)})^{½} = 0.102 (269)^{½} = 1.67$

Pauling seti $\chi_F = 4.0$ bu nedenle $\chi_H = 4.0 – 1.67 = 2.32$

Not: Sonuç çizelgedeki 2.2 değerinden farklıdır, çünkü Pauling aritmetik ortalama yerine geometrik ortalama kullanmıştır.

Diğer atomlar için benzer hesaplamalar yapılır

$(\Delta_{(H-Cl)})^{½} = 0.98$ eV, H atomuna göre $\rightarrow \chi_{Cl} \approx 3.2$
$(\Delta_{(H-Br)})^{½} = 0.73$ eV, H atomuna göre $\rightarrow \chi_{Br} \approx 2.9$
$(\Delta_{(H-I)})^{½} = 0.25$ eV, H atomuna göre $\rightarrow \chi_{I} \approx 2.5$

Elektronegatiflik, χ (not: $\Delta H_{ie\ A} = IP_A$)

Mulliken tanımı:

Elementlerin elektronegatifliği Eİ ve İE ile ilgilidir.

A-B için, A^+B^- ve A^-B^+ arasındaki elektronegatiflik farkı şöyle verilir:

$$\chi_A - \chi_B = ½ ([İE_A + Eİ_A] - [İE_B + Eİ_B])$$

$$\chi_A = ½ ([İE_A + Eİ_A])$$ (these are then scaled to fit the ≈ 0-4 scale)

This method makes a lot of sense, but is not used because values of $\Delta H°_{ea}$ have not been accurately determined for many elements.

Elektronegatiflik, χ

The Allred-Rochow tanımı:

Elektronu atoma doğru çeken kuvvet, atomun etkin çekirdek yükü ve atom yarıçapı ile orantılıdır .

$$\text{Force} = \frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Z^* = etkin çekirdek yükü
e = elektron yükü
ε_0 = boşluğun geçirgenliği
r = atom yarıçapı

$$\chi = 0.359\,(Z^*/r^2) + 0.744$$

KRİSTALLERDEKİ BAĞLAYICI KUVVETLER

Birçok element normal olarak atomlar halinde değil atomların birleşmesinden oluşan moleküller halinde bulunur (Örneğin; O_2 ve N_2 gibi). Buna karşın soygazlar basit atomlar halinde bulunurlar. Bu durum tamamen elementlerin son yörüngelerinde bulundurdukları elektron sayıları ile ilgilidir. Son yörüngelerinde boşluk bulunan elementler ya elektron alarak veya elektron vererek soygazlara benzemeye çalışırlar. Kristallerdeki atomları birbirine bağlayan elektriksel bir kuvvettir. Bu kuvvetin cinsi ve şiddeti minerallerin sertlik, klivaj, elektrik ve ısı iletkenliği gibi özelliklerini denetleyen asıl faktördür. Genel olarak, bir bağ ne kadar kuvvetli ise minerallerin sertliği ve ergime derecesi o derece yüksek olur. Örneğin; elmasın son derece sert olan yapısı tamamen bileşiminde bulunan karbon atomlarını birbirine bağlayan elektriksel kuvvetin yüksekliğindendir.

İşte bu elektriksel bağlar aslında kimyasal bağlardır. Dört çeşit kimyasal bağ vardır:

a) İyonik Bağ

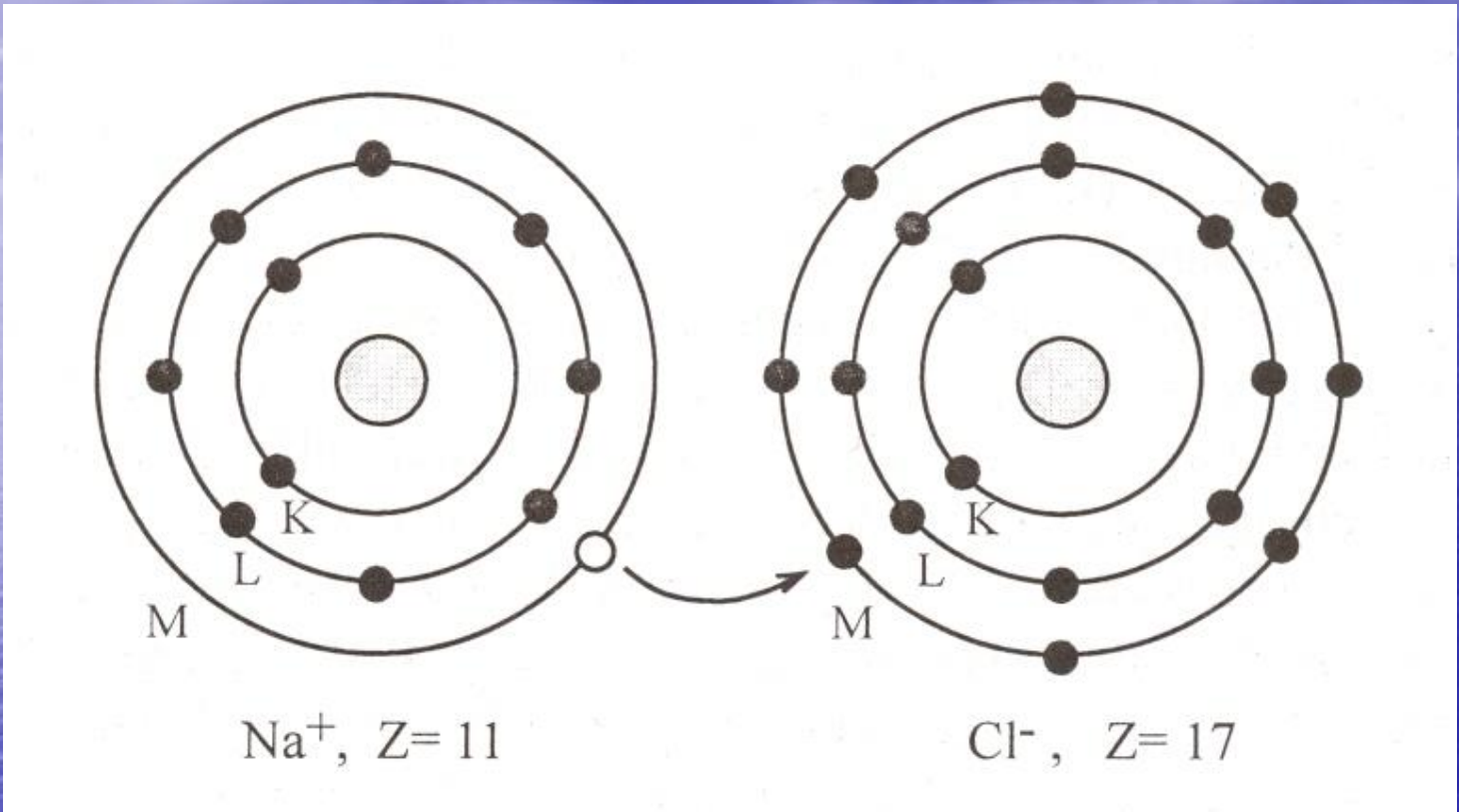
b) Kovalent Bağ

c) Metalik Bağ

d) Van der Waals Bağı

A) İYONİK BAĞ

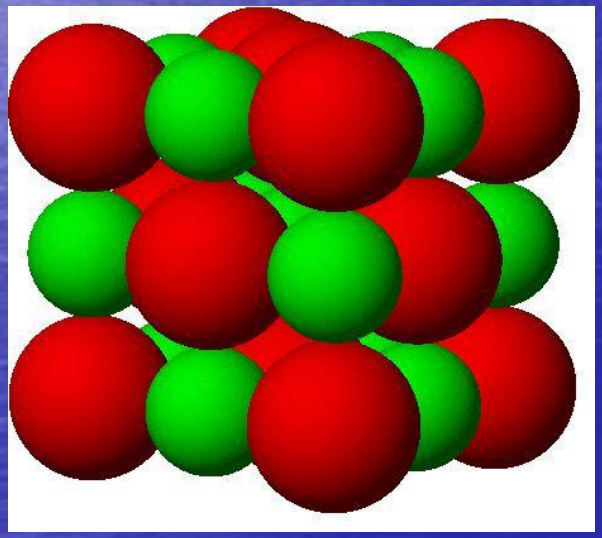
Bir elementin son yörüngesinde boşluk bulunur ve bu tür elementler duraysızdırlar. Örneğin; sodyum son yörüngesinde bir elektron bulunur. Bu nedenle sodyum bu elektronunu başka cins atomlara bağışlayarak 1+ yüklü kararlı bir iyona dönüşür. Verilen bu elektronu kabul eden diğer element (örneğin son yörüngesinde bir elektron boşluğu bulunan Cl) ise 1- yüklü kararlı bir iyona dönüşür. Farklı yüke sahip (pozitif ve negatif) iki iyon arasında çekici bir elektrostatik kuvvet gelişir. Bu kuvvet iyonların yükleri ile doğru, iki iyonun merkezleri arasındaki uzaklığın karesi ile ters orantılıdır. Buna göre Na ve Cl birbirlerine bağlanmış olurlar. Böylece herhangi bir elementin fazlalık elektronunu vermesi ve diğer bir elementin de verilen bu elektronu kabul etmesi sonucu her iki elementin birbirine bağlanması şeklinde ortaya çıkan bağa ***iyonik bağ*** denir (Şekil 1).



Şekil 1. Na ve Cl atomları arasında elektron alışverişi ve sonunda Na^+ ve Cl^- iyonlarının oluşumu.

NaCl

- r Na^+ = 1.02Å, r Cl^- = 1.81Å
- yarıçap oranı = 0.563
- anyonlar ymk, oktahedral boşluklar Na^+ ile dolmuş
- KS (Na^+) = 6; KS (Cl^-) = 6
- Örnekler: LiX,NaX, KX, RbF,RbCl, MnO,FeO,CoO, NiO,CdO MgO,CaO,SrO,BaO,TiO,VO



ymk birim hücre

Birim hücrede

$Na^+ = 4$

$Cl^- = 4$

$a = 2r^+ + 2r^-$

İyonik bağ ile mineraller arasında da çok önemli bir ilişki söz konusudur. Zira bir mineralin kendisini oluşturan iyonlara ayrılıp ayrılmayacağını denetleyen faktörlerden biri bağın türüdür. Örneğin su içinde çözüldüğünde Ca^{2+} ve $CO^{2}_{3}{}^{-}$ iyonlarına kolaylıkla çözülebilir. Çünkü bu iki iyon arasındaki bağ iyoniktir. Buna karşın $CO^{2}_{3}{}^{-}$ iyonu kendisini oluşturan C ve O iyonlarına ayrılmazlar. Bunun nedeni C ve O arasındaki bağın iyonik olmayıp kovalent karakterde olmasıdır ve kovalent bağla bağlanan iyonları birbirinden ayırmak kolay değildir.

İyonik bağla bağlanan bileşikler orta derecede bir sertlik ve yoğunluk değerine sahip olur. Ergime ve kaynama noktaları oldukça yüksektir. Isı ve sıcaklığı iyi iletmezler. Bu tür bağlarda bağın elektrostatik yükü iyonun tüm çeperlerini etkilediğinden, bağ içindeki katyon mümkün olan en yüksek sayıda anyon tarafından sarılır. Bu nedenle iyonik bağlı bileşiklerde simetri son derece iyi gelişmiştir. Diğer bir deyişle iyonik bağ tek yönlü değildir.

İyonik bağla bağlanan bileşiklere bileşiğin dayanıklılığı (yani onu parçalamak için uygulanması gereken enerji miktarı) iki faktöre bağlıdır:

a) İki iyonun merkezleri arasındaki uzaklık,

b İyonların toplam yük miktarı.

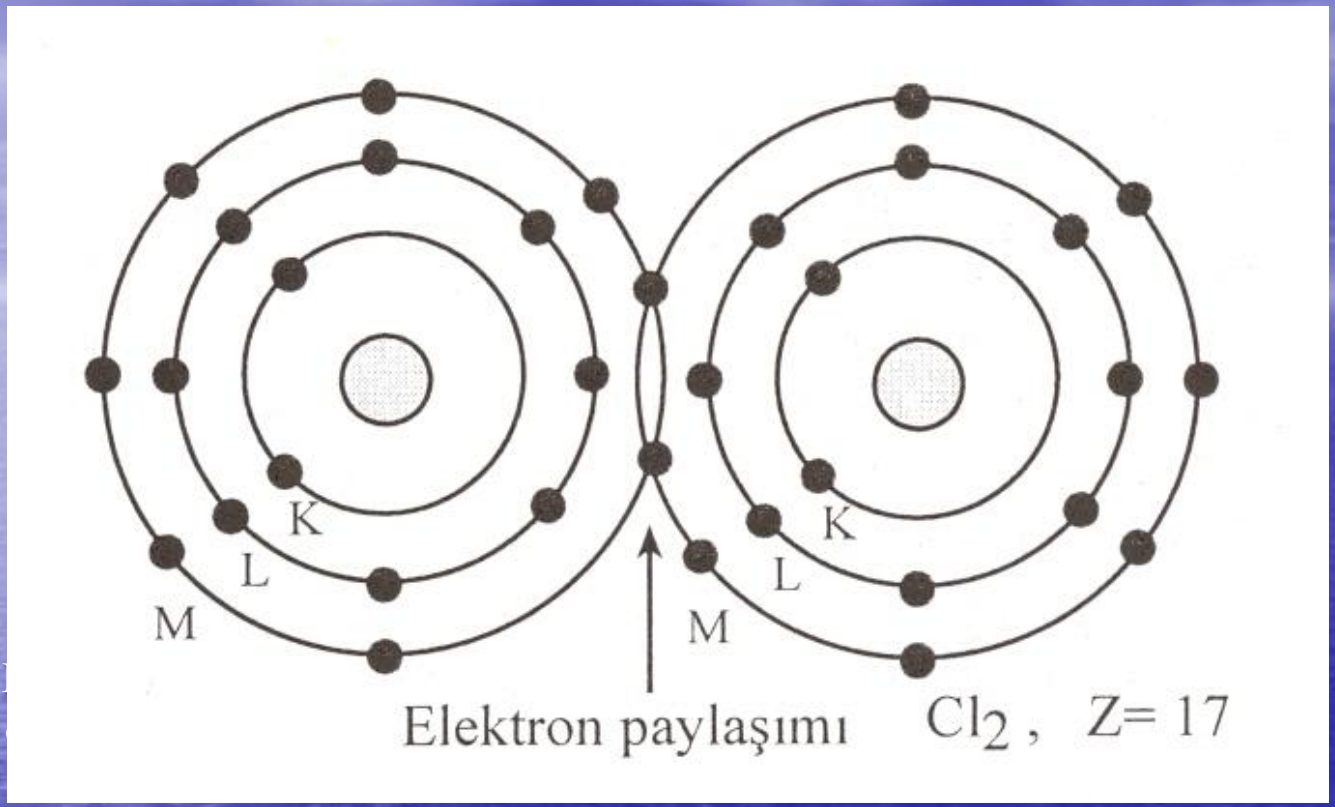
İyonların merkezleri arasındaki uzaklık iyonik bağın dayanıklılığını (bir iyonik bağın gücü, bileşiğin ergime noktası ile ölçülür) ters yönde etkiler. Yani, uzaklık arttıkça bağın gücü azalır (Çizelge 1). İyon yükü ise iyonik bağın gücünü doğrusal olarak etkiler ve iyon yükü arttıkça bağın gücü de artar. Yani, iyon yükleri yüksek olan iyonlar arasındaki iyonik bağlar, iyon yükü küçük olan iyonlar arasındaki iyonik bağlara nazaran daha sağlamdır.

Çizelge 1. İyonik bağlı bileşiklerde iyonlar arası uzaklık ile bağ gücü arasındaki ilişki.

Bileşik	**İyonlar arası uzaklık (Å)**	**Ergime derecesi (°C)**	**Sertlik (mohs)**
NaF	2,31	988	3,2
NaCl	2,81	801	
NaI	3,23	651	
MgO	2,10	2800	6,5
CaO	2,40	2580	4,5
SrO	2,57	2430	3,5
BaO	2,76	1923	
NaF	2,31	988	
KF	2,67	846	
RbF	2,82	775	

B) KOVALENT BAĞ

İyonik bağlarda bir iyonun bıraktığı elektron bir diğer iyon tarafından alınmaktadır. Bu şekilde her iki iyon da duraylı hale geçer ve soygazlara benzer. Son yörüngelerinde elektrona ihtiyaç duyan atomlar son derece aktiftirler. Örneğin halojenler. Bu elementlerden Cl son yörüngesinde yedi elektron bulundurur ve sekizinci elektronu bulup argona benzemek ister. Bu nedenle kendisine en yakın elektron verebilecek bir atomu arar. Böylece bir atoma en yakın elektron verici diğer bir klor atomudur. Böylece iki klor atomu bir araya gelerek bir elektronu paylaşırlar. Sonuçta aynı cins iki atomun son yörüngelerindeki elektronu paylaşarak oluşturdukları bu bağa ***kovalent bağ*** denir (Şekil 2). Bu tür bağlar kimyasal bağlar arasında en sağlam olanıdır ve bu tür bileşikler genellikle çözünmez oluşları, son derece duraylı olmaları ve çok yüksek ergime ve kaynama noktaları ile karakteristiktirler (Çizelge 2). Bunlar çözünmüş iyon oluşturmazlar ne katı halde, ne de çözündüklerinde elektriği iletmezler. Buna örnek olarak su molekülü içindeki H-O arasındaki bağ verilebilir. İki atom yüksek derecede kovalent bağla bağlıdır. Bu nedenle suyu kendisini oluşturan H ve O atomlarına ayırmak çok güçtür ve bunun için son derece yüksek bir enerjiye ihtiyaç vardır.



Şekil 2.

Çizelge 2. Kimyasal bağların genel özellikleri.

	Bağ Türü			
Özellik	**İyonik**	**Kovalent**	**Metalik**	**Van der Waals**
Bağ gücü	Güçlü	Çok güçlü	Değişken, genellikle orta	Zayıf
Sertlik	Orta-yüksek	Yüksek	Az-orta	Yumuşak kristal
Kırılganlık	Kırılgan	Kırılgan	Bükülebilir	Plastik
Elektriksel	Kötü iletken	Yalıtkan	İyi iletken	Yalıtkan
Ergime ısısı	Orta-yüksek	Yüksek	Değişken	Düşük
Çözünürlülük	Çözünür	Düşük çözünürlük	(asit ve alkaliler dışında) çözünmez	Organik çözücülerde çözünebilir
Örnekler	Halit (NaCl) Kalsit ($CaCO_3$)	Elmas (C) Sfelarit (ZnS)	Bakır (Cu) Gümüş (Ag)	İyot (I_2) Organik bileşikler

Klor örneğinde, elementin son yörüngesinde bulunan bir eksiklik başka bir klor atomu ile elektron paylaşılarak giderildiğinden iyonik bağın bütün gücü bu paylaşılan bir elektron bölgesinde toplanmıştır. Bu nedenle bağ gücü yöne göre değişir ve sonuçta oluşan simetri, iyonik bağlı bileşiklerdekine göre daha kötüdür. Ancak periyodik tablonun orta kesiminde bulunan elementlerin son yörüngelerinde 2, 3 veya 4 elektron boşluğu vardır. Örneğin C, Al, Si. Bu elementler elektron ihtiyaçlarını tek bir atom ile değil birkaç atom ile paylaşarak gidermek zorunda olduklarından kovalent bağ gücü her paylaşılan elektrona eşit derecede paylaştırılır. Sonuçta (mesela bir) karbon atomu son yörüngesindeki 4 eksik elektronu 4 ayrı karbon atomu ile paylaşarak doldurur ve böylece bir karbon tetrahedronu oluşturur. Bağ gücü her paylaşılan elektron bölgesinde son derece yüksek olduğundan, oluşan bu tetrahedron son derece kırılgan ve polarize özelliği olan bir bileşik oluşturur. Bu nedenle elmas doğadaki en sert maddedir. Al ve Si da benzer şekilde kovalent bağlar ürettiklerinden oluşan bileşikler son derece duraylı gruplar oluştururlar. Silikat grupları gibi.

C) VAN DER WAALS BAĞI

Van der Waals bağı elektron paylaşımı ile değil atomların çekirdekleri ve elektronları arasındaki elektriksel yük dağılımı ile gelişen ve dipol momenti olarak adlandırılan farklı yüklü moleküllerin birbirlerini çekmesi ile oluşan bağlardır. İki farklı atomdan oluşan bileşiklerde ortak elektronlar her iki atom tarafından eşit kuvvetle çekilmezler. Örneğin HCl molekülünde klor atomu ortak elektron çiftini hidrojene göre daha büyük bir kuvvetle çeker. Bu durumda eksi yüklerin ağırlık merkezi artı yüklerin ağırlık merkezi ile çakışmaz ve eksi yüklerin ağırlık merkezi klor atomunun çekirdeğine daha yakın bir noktada bulunur. Dolayısıyla, iyon bağlarında olduğu gibi hidrojenden bir elektronun klor atomuna verilmesi söz konusu değildir. Elektron çifti her iki atomun da çekim alanı içinde, fakat klor çekirdeğine daha yakındır. Bu nedenle molekülde klorun bulunduğu bölge kısmi bir negatif yükle, hidrojenin bulunduğu bölge ise pozitif bir yükle yüklenir. Molekülün tümü nötr olduğundan, klor atomunun bulunduğu bölge ne kadar negatif ise hidrojen atomunun bulunduğu bölge de o oranda pozitiftir. Böyle moleküller (zıt kutupları olan) *polar moleküller* denir ve bu şekilde oluşan bağlara da polar bağlar veya *Van der Waals bağları* denir.

Böylece nötr özellikli moleküllerin bir tarafında pozitif yük diğer tarafında ise negatif yük gelişebilir ve böyle moleküller çift kutuplu olarak davranabilirler. Böylece kristal oluşumunda bu tür moleküllerde pozitif kutup komşu negatif kutup ile yan yana dizilir. Ve örneğin Cl_2 molekülleri katı Cl_2'e dönüşür. Sonuç olarak Van der Waals bağı, moleküllerin yüzeylerinde bulunan kalıntı elektriksel yük etkisiyle nötr moleküllerin birbirine bağlanmasıyla oluşan bağ türüdür.

Van der Waals bağ türü kimyasal bağlar arasında en zayıf olanıdır ve organik bileşikler ile katılaştırılmış gazlarda görülür (Çizelge 2). Normalde minerallerde gözlenmez. Fakat oluştuğunda klivaj yapısına son derece uygun düşük sertlikte zonlar oluşturur. Bu tür bağa en bilinen örnek grafittir. Grafit, kovalent bağlı karbon atomlarından oluşan karbon katmanlarının Van der Waals bağla birbirlerine bağlanmasıyla oluşur.

D) METALİK BAĞ

Metallerin en önemli yapısal özelliği, elektronlardan oluşan bir bulut tarafından bağlanan metal atom çekirdeğidir. Elektron bulutu içerisindeki elektronlardan çoğu ait oldukları çekirdeklere herhangi bir bağlılık göstermezler ve yapı içinde veya dışına doğru serbestçe hareket edebilirler. Çünkü metal atomlarda en dış yörüngede az sayıda elektron vardır. İç yörüngelerde bulunan elektronlar, çekirdeğin pozitif yükünün en dış elektronlara uygulayacak olduğu çekim gücünü azaltırlar. Böylece en dış yörüngedeki elektronlar rahatlıkla hareket ederek başka atomların çekim alanına girebilirler. Bu tür elektronları bir atomun dış elektronları değil, bir başka atomun serbest halde bulunan elektronları olarak da düşünmek mümkündür. Böylece metalik bağ oluşur. Nabit metaller metalik bağla bağlanırlar ve yüksek plastisite, bükülebilirlik, düşük sertlik, düşük ergime ve kaynama noktaları ile karakteristiktirler (Çizelge 2). En dış elektronların serbestçe hareket etmelerinden ötürü, metal bağla bağlanan bileşikler ısı ve elektriği iyi derecede iletirler.

KOORDİNASYON PRENSİBİ

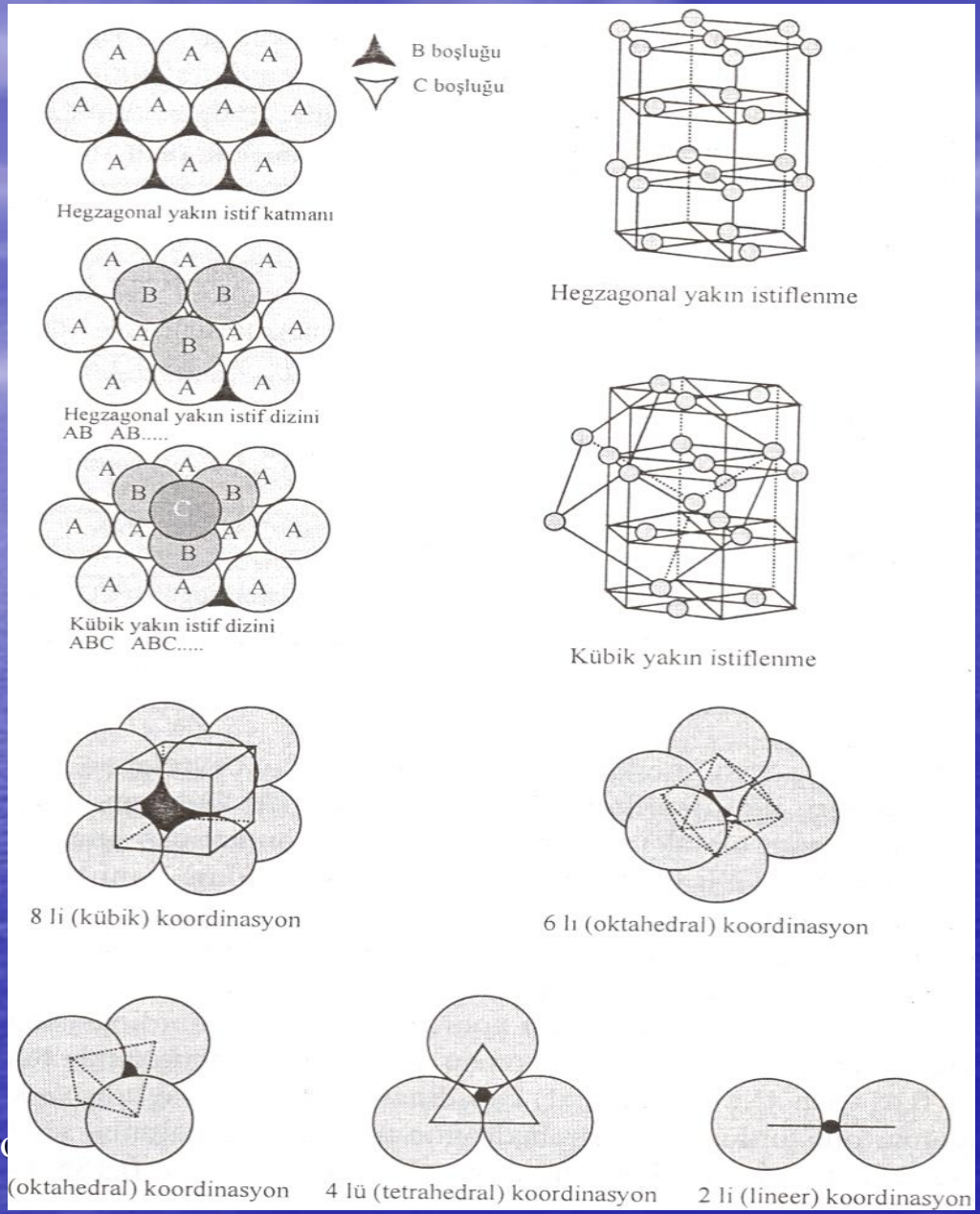
Farklı iyonlar elektrostatik kuvvetler altında bir kristal yapısı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde, her iyon büyüklüğü ölçüsünde mümkün olan en fazla sayıda karşıt yüklü iyon ile birleşir veya koordine olur. Böylece her kristal yapısında, bir katyon koordine olan anyonların merkezinde bulunur. Bu şekilde, herhangi bir kristal kafesinde bulunan bir katyonu aynı pozisyonda ve en yakın durumda çevreleyen anyon sayısına *koordinasyon sayısı* denir. Bu sayı hem anyonlar hem de katyonlar için kullanılabilir. Örneğin, halit (NaCl) yapısında her Na^+ katyonu altı komşu Cl^- anyonu ile bağlıdır. Buna göre Na^+ Cl^- ile 6'lı koordinasyondadır. Cl^- anyonu da altı komşu Na^+ katyonuna bağlı olduğundan Cl^- içinde Na^+ ile 6'lı koordinasyondadır denilir. Anyon ve katyonların koordinasyon sayılarındaki eşitlik mineral formülünde de görülür ve formülde bir Na ile bir Cl iyonu bulunur. Buna karşın floritte (CaF_2) her Ca atomu sekiz F atomundan oluşan bir koordinasyon polihedronunun merkezinde bulunur ve Ca, F ile sekizli koordinasyondadır (Çizelge 3). F ise dört Ca atomuna bağlıdır ve böylece Ca ile dörtlü koordinasyondadır. Yani dört Ca atomuna karşı sekiz F atomu söz konusudur ki bu da mineral formülünde her Ca atomuna karşın iki F atomunun bulunduğunu gösterir.

Çizelge 3. Gözlenen ve iyon yarıçaplarından beklenen koordinasyon sayılarının karşılaştırılması ve koordinasyon türü. Anyon olarak O^{2-} kullanılmıştır (r_a=1,32 Å).

(r_a / r_b)	Beklenen koordinasyon	Gözlenen koordinasyon	Aralık	Geometrik şekil
1,35	12	12	>1	Yakın hekzagonal veya yakın kübik istiflenme (nabit metaller)
1,11	12	8-12		
0,92	8	8	0,73 – 1,00	Kübik kristallenme ($CsCl_2$)
0,83	8	6, 8		
0,82	8	6, 8		
0,69	6	6	0,73 – 0,41	Oktahedral koordinasyon (NaCl, $CaCO_3$ Oktahedronu)
0,65	6	6		
0,61	6	6		
0,46	6	4, 6		
0,26	4	4	0,41 – 0,23	Tetrehedron (ZnS tetrahedronu)
0,15	3	4	0,23 – 0,15	Eşkenar üçgen (Co_3, NO_3, BO_3)
0,15	3	4		
<0,15	2	3, 4	<0,15	Lineer koordinasyon $(UO_2)^{2+}$, $(NO_2)^{2-}$

Aslında gerek Ca ve gerekse F atomlarının iyon büyüklükleri dikkate alındığında, her iki atomun birbiriyle 8'li koordinasyona sahip olacağı bir yapının oluşabileceği görülür. Ancak, yapı böyle olmayıp Ca F ile 8'li koordinasyon yaparken, F Ca ile 4'lü koordinasyon yapmaktadır. Çünkü kristal oluşumunda, yapı içindeki tüm iyonların sayısı öyle seçilmelidir ki kristal elektriksel olarak nötr olabilsin.

Koordinasyon sayısı merkezdeki katyon ile onu çevreleyen anyonun iyon büyüklükleri ile orantılıdır. Kristal bünyesinde bulunan anyon ve katyon (iyon yarıçapı olarak) aynı büyüklükte ise iyon yarıçap oranı (r_a / r_b) 1 olur. Bu durumda 12'li bir koordinasyon söz konusudur. Yani bir katyon 12 anyon ile bağlanır. Oluşan sistem ya kübik veya hegzagonal yakın istiflenmedir. Koordine olan katyon, anyondan bir miktar küçükse (r_a / r_b = 0,732 – 1) 8'li koordinasyon (kübik sistem) oluşur. Yarıçap oranları <0,732 ise 6'lı (oktahedral) koordinasyon 8'li koordinasyona göre daha duraylıdır ve katyon birbirine komşu altı anyonun merkezinde bulunur. (r_a / r_b) < 0,414 ise 4'lü (tetrahedral) koordinasyon daha duraylıdır ve katyon dört anyonun oluşturduğu bir tetrahedronun merkezinde bulunur. (r_a / r_b) < 0,155 ise 2'li (çizgisel) koordinasyon oluşur (Şekil 3).



Şekil 3. Koordinasyo

ELEKTRONEGATİVİTE

Elektronegativite, "bir molekül içerisindeki bir atomun kendisine elektron çekebilme yeteneğidir". Boyutsuz bir değer olan elektronegativite, moleküllerdeki atomlar arası bağların gücünden hesaplanmıştır. Elektronegativite kovalent bir bağın iyonik olabilme ölçüsüdür ve bir moleküldeki iki atomun yük elektronlarını ne ölçüde eşit olarak paylaşabileceklerini gösterir.

- Elektronegativite değerleri periyotlarda sağa doğru artar, gruplarda ise aşağıya doğru azalır (Çizelge 4).
- Elektronegativite değeri düşük olan elementler, elektron verici; elektronegativite değeri yüksek olan elementler ise elektron alıcıdırlar. Buna göre Cs en düşük elektronegativite değerine (0,7) sahip olan elementtir ve güçlü bir elektron vericidir; buna karşın F en yüksek elektronegativite değerine (4,0) sahip elementtir ve güçlü bir elektron alıcıdır.

Çizelge 4. Ana gruplardaki elementlerin elektronegativite değerleri.

Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5		N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8		P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 2,0	Sc 1,3	Ti 1,5	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9						

Elementlerin elektronegativite değerleri arasındaki farklılık, bu elementlerin atomları arasında oluşan bağın iyonik olabilme derecesi ile ilişkilidir. Buna göre elektronegativite değerleri birbirine yakın iki element iyonik özelliği son derece düşük kovalent bağ oluşturur. Elektronegativite değerleri arasındaki fark arttıkça iyonik özelliği o oranda artan bağlar oluşur (Çizelge 5).

Çizelge 5. Oksijenle yapılan basit bir kimyasal bağın % iyonik karakteri ile elektronegativite farklılıkları arasındaki ilişki

Elektro-negativite farkı	% iyonik özellik	Elektro-negativite farkı	% iyonik özellik	Elektro-negativite farkı	% iyonik özellik
0,1	0,5	1,2	30	2,3	74
0,2	1	1,3	34	2,4	76
0,3	2	1,4	39	2,5	79
0,4	4	1,5	43	2,6	82
0,5	6	1,6	47	2,7	84
0,6	9	1,7	51	2,8	86
0,7	12	1,8	55	2,9	88
0,8	15	1,9	59	3,0	89
0,9	19	2,0	63	3,1	91
1,0	22	2,1	67	3,2	92
1,1	26	2,2	70		

Kimyasal Bağın Cinsi Hakkında Genel Kurallar

Çizelge 5 ve 6'da verilen değerler kullanılarak verilen iki element arasındaki bağın iyonik özelliği belirlenebilir. Genel olarak periyodik çizelgede komşu olarak bulunan iki element arasında güçlü bir kovalent bağ vardır. Buna karşın periyodik çizelgenin farklı uç bölgelerinde yer alan elementler arasında güçlü iyonik bağlar oluşur (örneğin NaCl ve CsF'de olduğu gibi). Metaller ile kompleks anyonlar arasındaki bağlar da güçlü iyonik karakter gösterirler (örneğin $CaCO_3$, $NaNO_3$, $MgSO_4$ gibi).

Oluşan bağın cinsi konusunda daha genel yorumlar da yapmak mümkündür. Bunun için iyon yarıçapları ve elektronegativite değerlerini dikkate almak gerekir. Buna göre:

a) Herhangi bir katyon ve iki anyondan, iyon yarıçapı daha büyük olan anyonun oluşturacağı bağlar daha kovalenttir (Örneğin MgS, MgO'den daha kovalenttir).

b) Herhangi bir anyon ve iki katyondan, iyon yarıçapı daha küçük olan katyonun oluşturacağı bağlar daha kovalenttir (Örneğin MgO, BaO'dan daha kovalenttir).

c) İyon yarıçapları benzer fakat yükleri farklı olan iyonlardan, daha büyük yüklü olan iyon en kovalent bağı oluşturur (Örneğin CaO'daki Ca-O bağı Na_2O'daki Na-O bağından daha kovalenttir).

d) Periyodik çizelgenin orta kesimindeki periyotların ortasında yer alan metallerin iyonları, periyodik cetvelin ilk iki veya üç grubundaki iyonlara oranla, anyonlarla daha kovalent bağlar yaparlar. (Örneğin CdS, CaS'den; FeO, MgO'den daha kovalenttir).

İYON POTANSİYELİ

Elementlerin ince taneli tortullar içerisindeki zenginleşmesinin bir sebebi, bu elementlerin hidroksitler halinde kil ile birlikte çökelmesidir. Herhangi bir iyonun bir hidroksit halinde çökelebilmesi, en azından teorik olarak, iyon yükünün iyon yarıçapına oranı olarak ifade edilen iyonik potansiyel kavramına bağlıdır.

İyonik potansiyel tanımına göre, su içerisinde bulunan herhangi bir pozitif yüklü iyon, çevresindeki su moleküllerinin negatif yüküne yakınlık duyar. Bu olay, bir bakıma metalik iyon ile H iyonu arasında oksijene karşı bir yarış olduğu şeklinde düşünülebilir.

Eğer metal ve oksijen arasındaki çekim, hidrojen ve oksijen arasındaki çekimden daha zayıf ise, metal su içerisinde çözünmüş katyon halinde kalır ve hareketine devam eder.

Na^{+}'nın davranışı buna örnek olarak verilebilir

Eğer metal ve oksijen arasındaki çekim ve oluşan bağ, hidrojen ve oksijen arasındaki çekimden daha sağlam ise bu durumda metal bir veya daha fazla sayıda oksijen atomu ile birleşerek bir anyon (hidroksit) oluşturur ve H^+ iyonu serbest kalır.

Örneğin, S^{6+} su ile reaksiyona girerek SO^{2-}_4 anyonunu oluşturur.

$$S^{6+} + 4H_2O \rightarrow SO^{2-}_4 + 8H^+$$

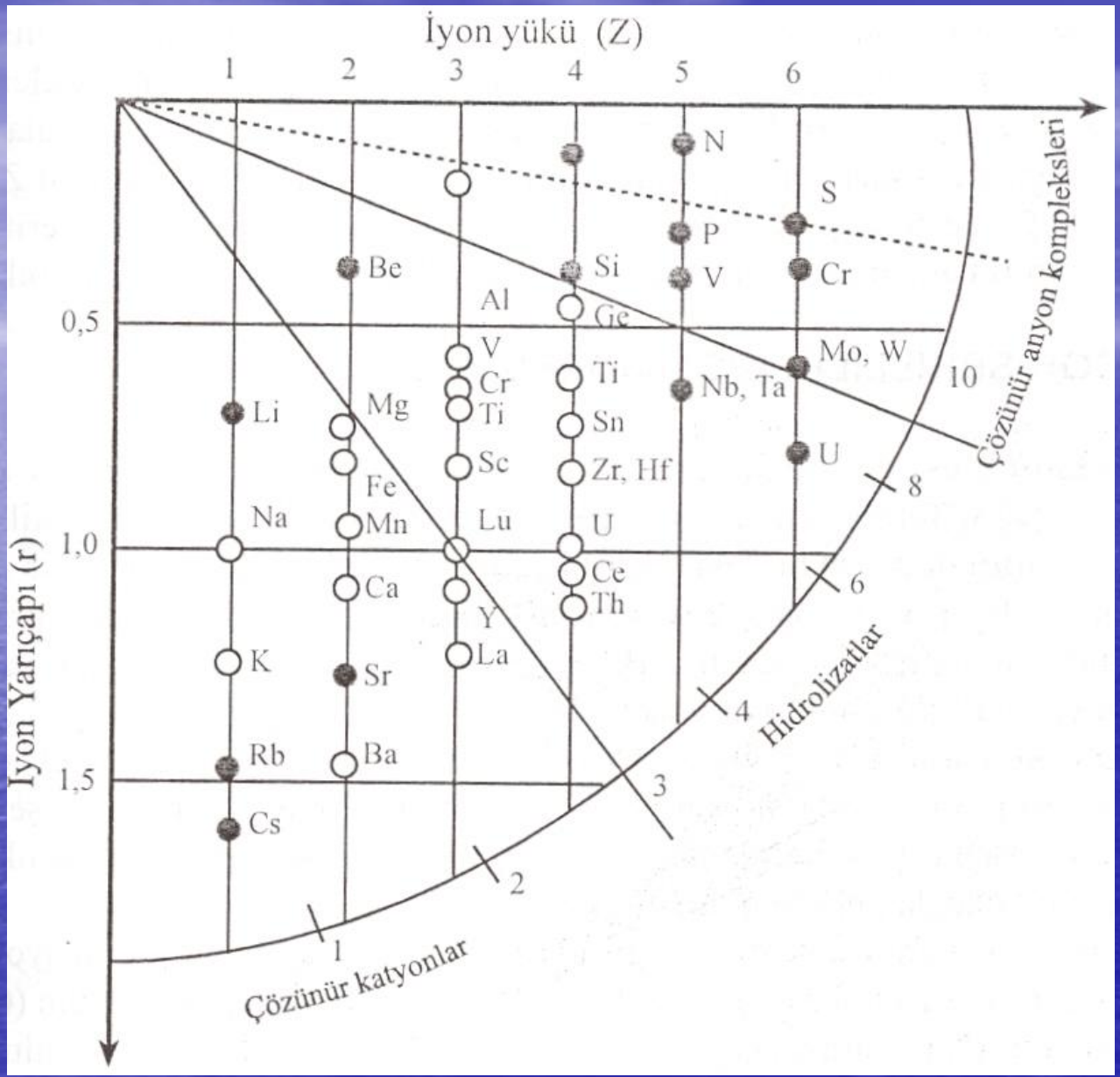
Eğer her iki bağ da benzer güçte ise çözünmez hidroksit kompleksleri $[Zn(OH)_2]$ oluşur.

Böyle durumlarda küçük iyon yarıçaplı ve büyük yüklü iyonlar en sağlam metal-oksijen bağlarını oluşturur. Böylece iyon potansiyeli, herhangi bir iyonun serbest mi davranacağı, oksijenle bir anyon mu oluşturacağı, yoksa bir hidroksit olarak mı çökeleceğini denetleyen bir ölçüdür (Çizelge 6 ve Şekil 4).

İyonik potansiyel kavramı daha çok sedimanter ortamlarda ve özellikle (boksit ve sedimanter demir-oksit gibi) hidroksit içeren tortular içerisinde iz elementlerin davranışlarının incelenmesinde kullanılabilir.

Çizelge 6. İyon potansiyel değerine göre çeşitli bileşiklerin oluşumu.

İyon Potansiyeli (Z / r)	**Metallerin davranış şekilleri**
1 – 3	Jeokimyasal olarak hareketli elementler. Kolay çözülür katyonlar.
4 – 5	Elektron vererek bazıları oluştururlar. Normal pH'da çözülebilirler.
4 – 5 ve 10 – 12	Amfoterdirler. Zor çözülürler. Oksit ve hidroksitler oluştururlar.
10 – 12	Elektron alarak asitleri oluştururlar. Anyon kompleksleri oluşturmaya eğimlidirler.
> 12	Aşırı polarizasyon ve hidratizasyon söz konusudur.



Şekil 4. Bazı elementlerin sulu (sedimanter) ortamlarda davranışlarını kontrol eden iyon potansiyeli diyagramı.

İZOMORFİZMA (EŞ ŞEKİLLİLİK)

İzomorfizma kristal yapıları aynı fakat kimyasal formülleri farklı maddeler için kullanılır

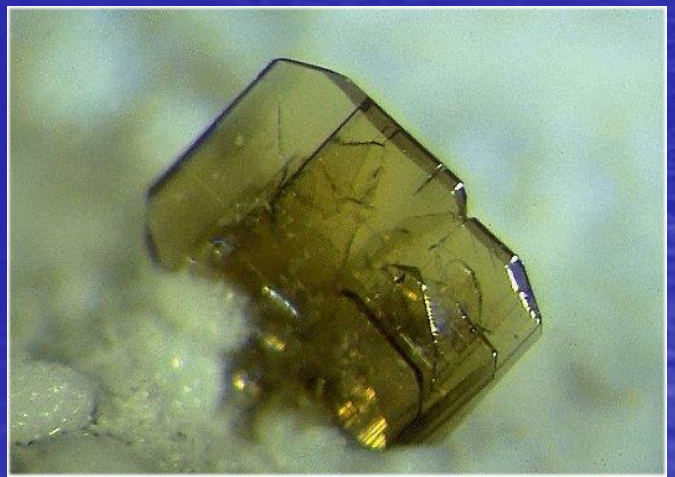
Olivinin formülü $(Fe, Mg)_2SiO_4$ olarak yazılır. Buna göre olivinde hem Mg ve hem de Fe bulunur. Bu iki elementin oranı örnekten örneğe değişirken bu elementlerin SiO_4'e oranları sabittir. Hatta Mg genellikle Fe'den daha fazladır. Bu mineral için her türlü Mg/Fe oranı mümkündür. Sonuçta oluşan her iki uç ürünün, yani Fe'li olivin (fayalit = Fe_2SiO_4) ve Mg'lu olivinin (forsterit = Mg_2SiO_4) kristal şekli ve yapısı çok benzerdir. Bu olaya *izomorfizma* denir ve olivinin forsterit ve fayalitin bir karışımı olduğu şeklinde ifade edilir. Diğer bir deyişle olivinin forsterit ve fayalitin katı bir ergiyiği olduğu şeklinde ifade edilir. Bu olayın nedeni Fe ve Mg'un çok benzer özellik göstermeleri nedeniyle olivinin yapısına birlikte veya ayrı ayrı girebilmeleridir. Benzer olaylar piroksen ve amfibolde de görülür. Fakat bu bütün Mg'lu yada Fe'li minerallerin izomorf olduğu anlamına gelmez.

Forsterit



Orthorhombic





İzomorflukla ilgili bazı kurallar:

a) İki bileşik tamamen aynı yada çok benzer kristal şekline sahipse bunlar izomorfturlar.

b) İzomorf iki bileşik, iyon yarıçapları birbirinin aynı yada çok benzer iyonlar içermelidir.

c) İzomorf iki bileşik katı erigiyik serisi oluşturabilir. Yani iki uç ürünü farklı oranlarda içeren homojen kristaller oluşturabilir.

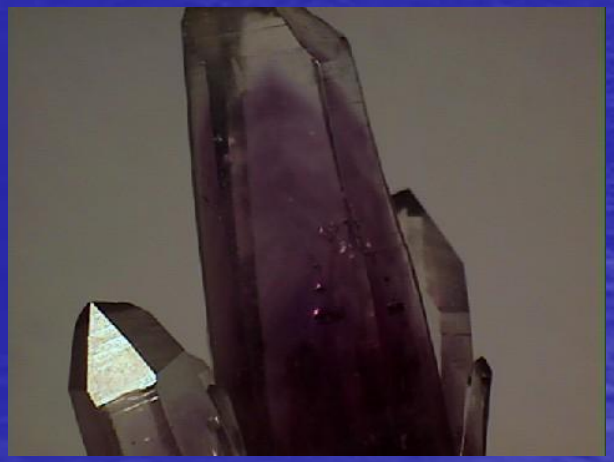
d) İzomorfluğun en iyi ve katı ergiyiğin en mükemmel geliştiği bileşikler, iyonları benzer kovalent karakter gösteren bileşiklerdir. Örneğin, Zn^{2+} ve Fe^{2+} birbirlerine çok yakın büyüklükte olmalarına rağmen, sfelaritin yapısı pirotinin yapısından farklıdır. Çünkü Zn-S bağı Fe-S bağına göre daha kovalenttir. Bu nedenle sfelarit ve pirotin arasında ancak çok sınırlı bir şekilde katı ergiyik gelişebilir.

POLİMORFİZMA (ÇOK ŞEKİLLİLİK)

Polimorfizma izomorfizmanın tam tersidir. İzomorfizma kristal yapıları aynı fakat kimyasal formülleri farklı maddeler için kullanılırken, *polimorfizma* kimyasal formülleri aynı fakat kristal yapıları farklı olan maddeler için kullanılır. Diğer bir deyişle, izomorfizma bir maddenin birden fazla kristal yapısında kristallenebilmesidir. Bu şekilde oluşan değişik kristal yapılı maddeler birbirlerinin polimorfu olarak adlandırılırlar (Çizelge 7). Örneğin, kimyasal bileşimleri $CaCO_3$ olan kalsit ve aragonit ile SiO_2 olan kuvars, tridimit ve kristobalit polimorftur. Maddelerin polimorf olmalarını sağlayan kriterler tam olarak bilinmemekle birlikte, sıcaklık ve basıncın bu olayda önemlidir.







Çizelge 7. Polimorf minerallerden bazılarının genel özellikleri.

Bileşim	Mineral	Kristal sistemi	Sertlik	Yoğunluk (g/cm^3)
C	Elmas	Kübik	10	3,52
	Grafit	Hekzagonal	1	2,23
FeS_2	Pirit	Kübik	6	4,99
	Markasit	Rombusal	6	4,85
$CaCO_3$	Kalsit	Hekzagonal	3	2,71
	Aragonit	Rombusal	3,5	2,93
SiO_2	Düşük kuvars	Hekzagonal	7	2,65
	Yüksek kuvars	Hekzagonal	7	2,53
	Yüksek tridimit	Hekzagonal	6,5	2,20
	Yüksek kristobalit	Kübik	6,5	2,20
	Koezit	Monoklinik	7,5	3,01
	Stişovit	Tetragonal		4,30

Yer Değiştirmeli Polimorfizma

Yer değiştirmeli polimorfizma olayında, bir mineral sahip olduğu şekilden başka bir şekile dönüşürken iç yapısında büyük bir değişiklik olmaz ve sadece az miktar bir enerji gerektirir. Bu tür dönüşümde, mineral yapısındaki atom veya iyonlar az oranda yer değiştirmeye maruz kalır ve atomlar arası bağ açısında az oranda değişim olur (kinkleşme). Buna karşın, kristal yapısı bozulmaz ve hiçbir bağ bozulmaz.

Yeniden Yapılanmalı Polimorfizma

Yeniden yapılanma ile bir mineral başka bir forma dönüşürken, mineralin iç yapısında önemli değişiklikler olur. Atomlar arası bağlar bozulur ve yapısal birimler yeniden ve farklı bir şekilde düzenlenir. Bu tür dönüşüm yüksek bir enerji gerektirir ve geri dönüşümü mümkün değildir.

Düzen – Düzensizlik Dönüşümü İle Polimorfizma

Bu tür polimorfizma daha çok alaşımlarda gelişir.

DİADOHİ

İzomorfi olayında iki kristalin birbirine benzer kristal yapısı veya izotipliği koşulu vardır. Genellikle de bir katyon alışverişi söz konusudur. *Diadohi* ise bir elementin kafeste başka bir element için ayrılmış olan yeri alması demektir.

Başka bir deyişle kesintili veya kesintisiz karışım kristal dizilerinde (izomorf seriler) karşılıklı yer değişen (yani karışan) elementler o minerale özgüdürler (Örneğin feldispatlarda Ca-Na-K karışımları),

diadoh element ise bu üçünün dışında kalan yabancı elementtir (Mg, Fe). Birçok element kabukta önemli oranda varlık gösterirler (Örneğin Ti % 0.47). Ancak bu elementler az veya çok kendi minerallerini oluşturdukları kadar diadoh olarak başka minerallere de yayılırlar.

Diadohide kristal yapısı veya tip benzerlikleri ile ilgili olmaksızın, bazı yabancı yapı taşları (atomlar, iyonlar) kristal kafesine girerler ve esas yapıtaşının yerini alırlar. Doğal minerallerde bu olaya her zaman rastlanır ve bu nedenle ideal saflıkta bir mineral ancak sentetik yoldan elde edilebilir. Bu davranışın karışım kristallerle ilgisi yoktur. Yabancı elementler mineralde çoğu kez % 1'den az bir oranda bulunurlar. Diadohi jeokimyasal göç ile ilgili etkenler arasında önemli bir rol oynar. Burada yine atom büyüklüğünde uyarlılık gerekmektedir. Örneğin plajiyoklaslarda Ca^{2+} (r = 1.00 Å) nın yerine Y^{3+} (r = 1.12 Å) tarafından yeri alınır. PbS'de S yerine Te, La; Pb yerine Ag geçerlidir.

KLASİK DİADOHİNİN TÜRLERİ

A) SAKLAMA (CAMOUFLAGE)

Yer değiştiren ana ve iz elementler aynı iyon yarıçap ve valans değerdedir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Kamuflaj türü diadohiye bazı örnekler.

Sözkonusu mineral (Å)	Saklanan r_a (Å) (yer alan)		Saklayan r_a (yeri alınan)
Zirkon $ZrSiO_4$ 0.79 $(Zr, Hf)SiO_4$	Hf^{4+}	0.78	Zr^{4+}
Olivin 0.66	Ni^{2+}	0.69	Mg^{2+}
Al-Silikatlar 0.51	Ga^{3+}	0.62	Al^{3+}
Silikatlar ve Kuvars SiO_2 0.42 $(Si,Ge)O_2$	Ge^{4+}	0.53	SiO^{4+}

B) YAKALAMA (CAPTURING)

Yer değiştiren ana ve iz elementler farklı iyon yarıçapı veya valans değerindedirler. İz orandaki büyük (+) yüklü veya küçük iyon yarıçaplı elementler daha düşük veya daha büyük iyon yarıçaplı ana elementler tarafından yakalanır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Minerallerde iz elementlerin ana elementlere yakalanması.

Mineral	Yakalanan(yabancı element)	r_a (Å)	Yakalayan (asıl element)	r_a (Å)
Monazit $CePO_4$	Th^{4+}	1.02	Ce^{3+}	1.07
Ti-mineralleri	Nb^{5+}	0.69	Ti^{4+}	0.68
Mg-Silikatlar	Sc^{3+}	0.81	Mg^{2+}	0.66
Yitroflorid $(Ca,Y)F_2$	Y^{3+}	0.92	Ca^{2+}	1.00
Feldispat	Sr^{2+}	1.12	Ca^{2+}, Na^{+}	1.00
	Ba^{2+}	1.34	K^{+}	1.33

C) YAKALANMA (ADMISSION)

Küçük elektrik yük değerli veya büyük iyon yarıçaplı bir eser elementin daha yüksek elektrik yüklü veya küçük iyon yarıçaplı bir ana elementin yerini alması olayıdır. Bu durumda kristalin kafes enerjisi azalır (Örneğin Li^{+1}'un Mg^{+2} yerine geçmesi veya O^{-2}'in F^{-1} tarafından yerinden edilmesi gibi).

Burada görüldüğü gibi birçok elementler yabancı bünyelerde yoğunlaşmamaktadır. Bu olay maden yatakları konusunda da önem ayrışması sonucu Ni yoğunlaşmaları olur. Bu nedenle Batı Anadolu'da ofiyolitik serpantinli kayaçlarda yer yer Ni zenginleşmesi görülür (Çaldağ, Manisa). Çünkü Ni silikat ortamda kolay kristalleşemez ve olivin Fe'in yerini alır.

Diadohinin gerçekleşmesi için sağlanması gereken koşullar şunlardır:

1. Yapıtaşlarının birbirlerine yakın büyüklükte olmaları (atom-iyon yarıçapları),

2. Kristal bağlarının uygunluğu,

3. Elektrostatik nötrlüğün sağlanması.

Magmatik ortamda elektronegativitenin diadohiye etkisi:

a) Eş yarıçaplı iki katyondan elektronegativitesi daha düşük olan ve,

b) Eş elektronegatif ve eş değerli iki katyondan da küçük iyon yarıçaplı olan diadoh yeğlenir.

Genellikle kafes enerjisinin büyüdüğü koşullarda diadohi gerçekleşir. Yani eser elementin yerleşmesi ile kafes enerjisi artacak ise diadoh yerleşme kolaylaşacaktır.

KARIŞIM KRİSTALLER VE DİADOHİ

Katı çözelti türleri:

* Kesintisiz karışım kristalleşmeler (Plajiyoklaslar, olivinler vb.)

* Kesintili karışım kristalleşmeler (Alkali feldispatlar, KCl-NaCl vb.)

* Diadoh yerleşimler (yabancı elementin yerleşimi)

Özünde bu üç ayrı kavramın herbiri kendine özgü bir katı çözelti olayıdır.

Bir karışım kristalde çeşitli elementlerden oluşan yapı taşları istatistiksel dağılım ile kafese yerleşirler (homojenlik). Bazı hallerde ise farklı dizilmeler söz konusu olabilmektedir. Örneğin dolomit $CaMg(CO_3)_2$ veya bazı metal fazlarında farklı elementler değişik düzeylerde yerleşerek kristal kafesini oluştururlar. Karışım kristal sınıflamaları içerisinde önemli bir tanımlama sistematiği de yer değiştirme veya yerini alma şeklindeki karışımlardır. Bu durumda aynı kafes pozisyonları çeşitli atom veya iyonlar tarafından istatistiksel bir dağılım biçiminde doldurulmuştur. Yerini alma olayının en kolay türü basit yerleşmedir. Bu bir elementin aynı değerde başka bir element

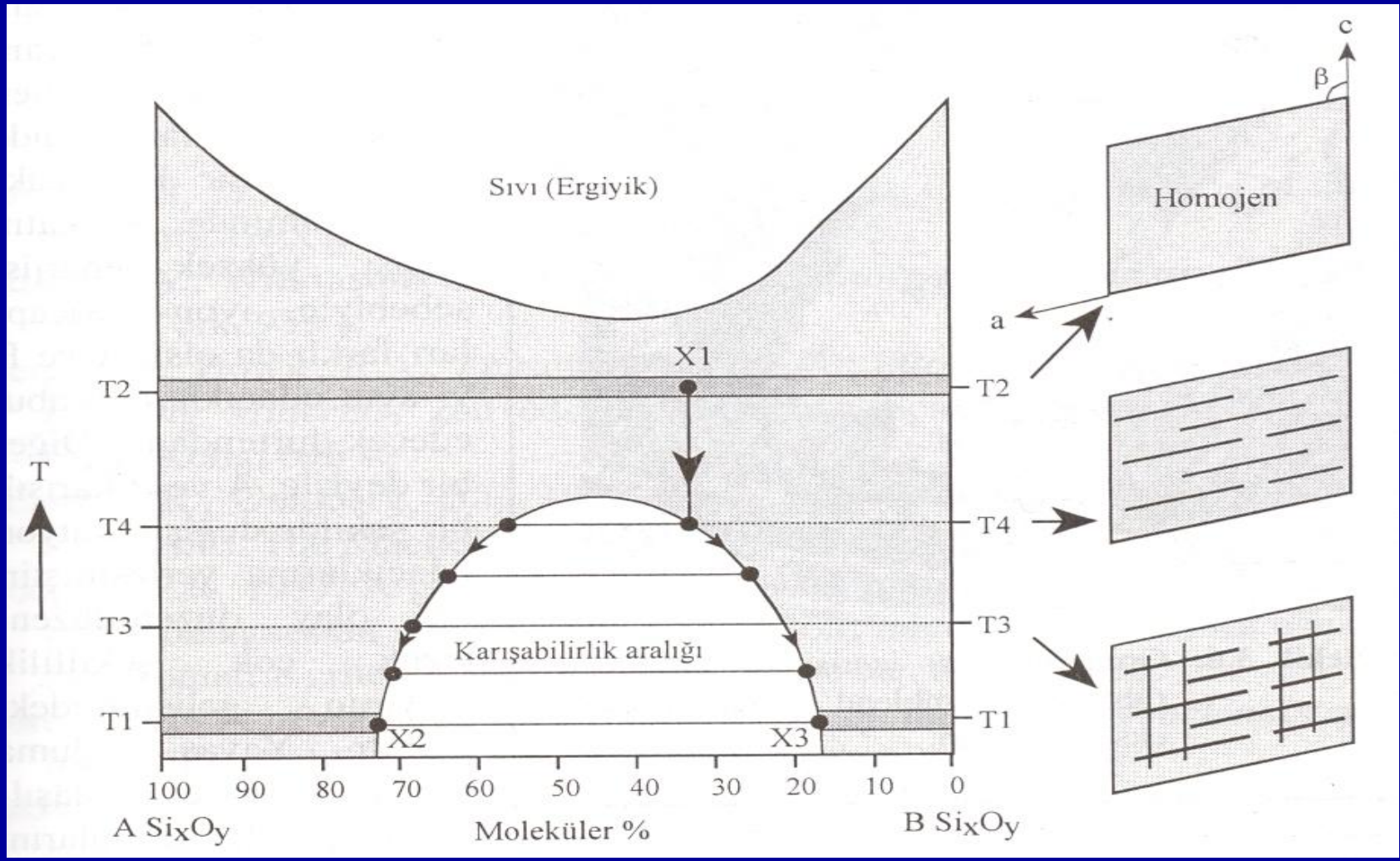
Bağlantılı yerini alma: Bu durumda ise yer değiştiren elementler aynı elektrik yük değerde değilse, aradaki nötrleşmeme farkı ikinci bir diadoh element ile kapatılır. Tek kafes pozisyonunda yerini almaya örnek, monazit Ce PO_4 – (Ce^{+3}, Ca^{+2}, Th^{+4}) (PO_4) verilebilir. Çift kafes pozisyonunda yerini alma olayında ise en güzel örnek plajiyoklastır. Plajiyoklasta Ca^{+2} yerine geçen her Na^{+1} için Al^{+3} yerine bir Si^{+4} yer değiştirerek denge sağlanır.

Mineraller, elementlerin jeolojik olarak evre boyunca yer değiştirmesi, yığışması, bollaşması, kısaca göçü olayında birer araç gibidirler. Mantodan başlayan göç; bir yandan volkanik olaylarla gaz ve malzeme taşıyarak hızlı yoldan, diğer taraftan jeotektonik olaylar ile de uzun süreçlerde, okyanusların ve kabuğun oluşumunu sağlamış ve diadohinin önemli katkısı ile değişik katmanların farklı jeokimyasal görünüm kazanması gerçekleşebilir. Bu farklı görünüm kayaların genel kimyasal bileşiminde de gözlenir. Ancak jeokimyasal incelemelerde bu yeterli değildir. Element bollaşmalarının kökeni aranırken hangi mineralin taşıyıcı rolü oynadığı önemlidir.

EKSOLÜSYON

Eksolüsyon, ilksel olarak homojen bir katı ergiyik çözeltisinin, özellikle soğumaya bağlı olarak sistemin kimyasal bileşiminde herhangi bir değişiklik olmaksızın iki veya daha fazla minerale ayrılması işlemidir. Eksolüsyon özellikleri genellikle mikron boyutunda olduğundan güçlü mikroskoplarla gözlenebilir. Manyetit içinde hematit, kalkopirit içinde bornit, alkali feldispatlar içinde Na'ca zengin feldispatlar, amfibol içinde grunerit (Şekil 5) önemli bazı eksolüsyonlardır.

Şekil 5 eksolüsyon olayının gelişimini göstermektedir. X ekseni, kimyasal olarak birbirine çok yakın yapıda, bileşimleri ASi_xO_y ve BSi_xO_y olan iki monoklinik silikat mineralinin kimyasal değişimini göstermektedir. A ve B'nin iyon yarıçapları arasındaki fark yaklaşık olarak % 25'dir. Grafikten de görüleceği gibi düşük sıcaklık şartlarında bu iki uç üye arasında katı ergiyik oluşumu çok nadirdir. Buna karşın bu iki silikat yüksek sıcaklıklarda tam bir katı ergiyik oluşturabilir. Sıcaklık azaldıkça sıvı karışmazlığı artacağından karışabilirlik boşluğu (aralığı) da giderek büyür (Şekil 5).



Şekil 5. ASi_xO_y ve BSi_xO_y bileşimli iki silikat mineraline ait sıcaklık-bileşim diyagramı.

Bu iki silikattan oluşan maddenin bileşiminin T2 sıcaklığında X1 olduğunu varsayalım. Bu noktada katı ergiyik tam olarak gözlenmekte, yani iki farklı bileşen homojen olarak tek bir faz halinde bulunmaktadır. Bu sıcaklık ortamında silikatın yapısı yüksek enerjisi sebebiyle, iyon yarıçapları farklı da olsa A ve B'yi aynı odacıklarda kabul edecek durumdadır. Diğer bir deyişle, A ve B karışık bir şekilde değişik katyon odacıklarına yerleşmiştir. Bu olay düzen-düzensizlik çok şekillilik olayının gelişimindeki gibidir. Yavaş soğuma sonucu T4'e ulaşıldığında silikat, yapısındaki enerji değişikliği nedeniyle A ve B katyonlarını bulundurdukları ortamlarda barındıramaz. Katyon yarıçaplarındaki farklılıktan ötürü, önce katyonlar difüzyonla bulundukları odacıklardan çıkarılır.

Bir tarafta A^{+}'nın yoğun olarak bulunduğu ASi_xO_y oluşurken, diğer tarafta da B^{+}'nın yoğun olarak bulunduğu BSi_xO_y oluşur. Bu olay karışmazlık olayının başlangıç aşamasıdır. Yani bu noktada, ilksel olarak homojen yapılı bir mineral, kimyasal olarak farklı iki minerale dönüşür. T4'ten itibaren soğuma devam ettikçe karışmazlık aralığı gitgide büyür ve ana mineral içinde yeni mineral eksolüsyonları oluşur. En düşük sıcaklık T1'e gelindiğinde kimyasal bileşimi $(B, A)Si_xO_y$ olan ana mineral (X_3) içinde, kimyasal bileşimi $(A, B)Si_xO_y$ olan iri taneli ve ana mineralin kristalografik eksen düzlemleri boyunca yerleşmiş uzantılar (X_2) (eksolüsyon lamelleri) oluşur. Bu olay, tamamen azalan sıcaklığa bağlı olarak kristalin farklı iyon yarıçapına sahip katyonları bir arada bulundurmasını sağlayan enerjisinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

METEORİTLER

Meteoritler, basit olarak uzaydan kaynaklanan ve yer atmosferinden geçerek dünya yüzeyine ulaşan katı parçalardır. Bunlar değişken şekilli olup mikroskobik parçacıklardan tonlarca ağırlığı olan büyük hacimli parçacıklara kadar değişebilirler.

Uzay devamlı gelişmekte olan bir sistem olduğundan, yeni oluşan yıldızlar olduğu gibi oluşumunu tamamlamış ve parçalanmakta olan yıldızlar da uzayda bulunmaktadır. Parçalanmakta olan yıldızların kalıntıları olan asteroidler uzayda özellikle Mars ve Jüpiter arasında bir kuşak halinde bulunur.

Dolayısıyla meteoritik parçacıkların bu kuşaklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Parçalanmış yıldızların kalıntıları olmaları nedeniyle meteoritik malzemelerin varlığı güneş sistemini anlayabilmek, elementlerin jeokimyasal davranışları hakkındaki bilgilerimizi geliştirebilmek ve Dünya ile diğer yıldızların iç yapıları hakkında bilgi edinebilmek için son derece önemlidirler. Dünya yüzeyine her yıl yaklaşık 3500 meteoritin düştüğü, atmosfere giren malzemenin kütlesinin 10^7 ile 10^8 ton arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Buna karşın gözlenen meteor yağmurlarından sonra, her yıl sadece birkaç meteorit elde

METEORİTLERİN SINIFLANDIRILMASI

Meteoritler çok değişken kimyasal ve mineralojik bileşime sahip olabilirler. Ancak genel olarak bir meteoritin bileşiminde silikatlı mineraller, diğer mineraller ve/veya metalik Fe ve Ni alaşımları bulunur. Kimyasal olarak ise meteoritler tamamen metal bileşimli olanlardan tamamen silikat bileşimli olanlara kadar değişmektedir.

Bu nedenle meteoritler genel bileşimsel olarak taşlar, demirler ve demirimsi taşlar olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Bu gruplamada meteoritin metal içeriği dikkate alınır.

Taş türü meteoritler de metal içeriği %1 veya daha az olanlar (akondiritler) ve metal içeriği yaklaşık %10 olanlar (kondiritler) olmak üzere iki alt gruba ayrılır. Sonuçta, meteoritler kimyasal olarak metal içeriklerine göre dört alt sınıfa ayrılırlar:

- Kondiritler,
- Akondiritler,
- Demirli taşlar,
- Demirler (Çizelge 8).

Çizelge 8. Meteoritlerin metal içeriğine göre sınıflandırılması.

Meteorit türü		**Metal içeriği**
Taşlar	Kondirit	Yaklaşık %10 metal
	Akondirit	Yaklaşık %1 veya daha az oranda metal
Taşımsı demirler	Taşımsı demirler	Yaklaşık %50 oranında metal
Demirli meteoritler	Demirli meteoritler	%90'dan fazla metal

KONDİRİTLER

Meteorit grupları arasında en önemli olanlar kondiritlerdir. Bunlar bir miktar metal ve sülfür içeren kondrüller içermeleri nedeniyle kondirit olarak adlandırılmışlardır. Kondrüller ise daha çok silikatlardan oluşan ince taneli bir matriks içinde dağılmış, çapları birkaç mm'ye ulaşan (<0,1 mm - > 20 mm) sferoidal silikat kütleleridirler. Çoğunlukla olivin veya piroksen veya bir miktar cam ile birlikte piroksen ve olivin içeren kondrüller, var olan silikatlı malzemenin ergimesi sonucu oluşan ergiyiğin hızla kristallenmesi sonucu gelişen fakat daha sonra değişken dereceli termal metamorfizmaya maruz kalan camsı damlacıklardır.

Olivin, piroksen, plajiyoklas ve kamasit çoğu kondiritlerde gözlenen asıl minerallerdir. Taenit, apatit, dubrelit, şraybersit, kromit ve nabit bakır ise tali minerallerdir.

Mineralojik bileşimlerine göre ve özellikle kondiritler içindeki silikatların Fe içeriği ile metal ve sülfürlerin Fe içeriği arasındaki ilişkiye göre kondiritler çok değişik gruplara ayrılabilirler:

1. Enstatit (E) kondiritler,

2. Yüksek Fe, düşük metal içerikli (H) kondiritler,

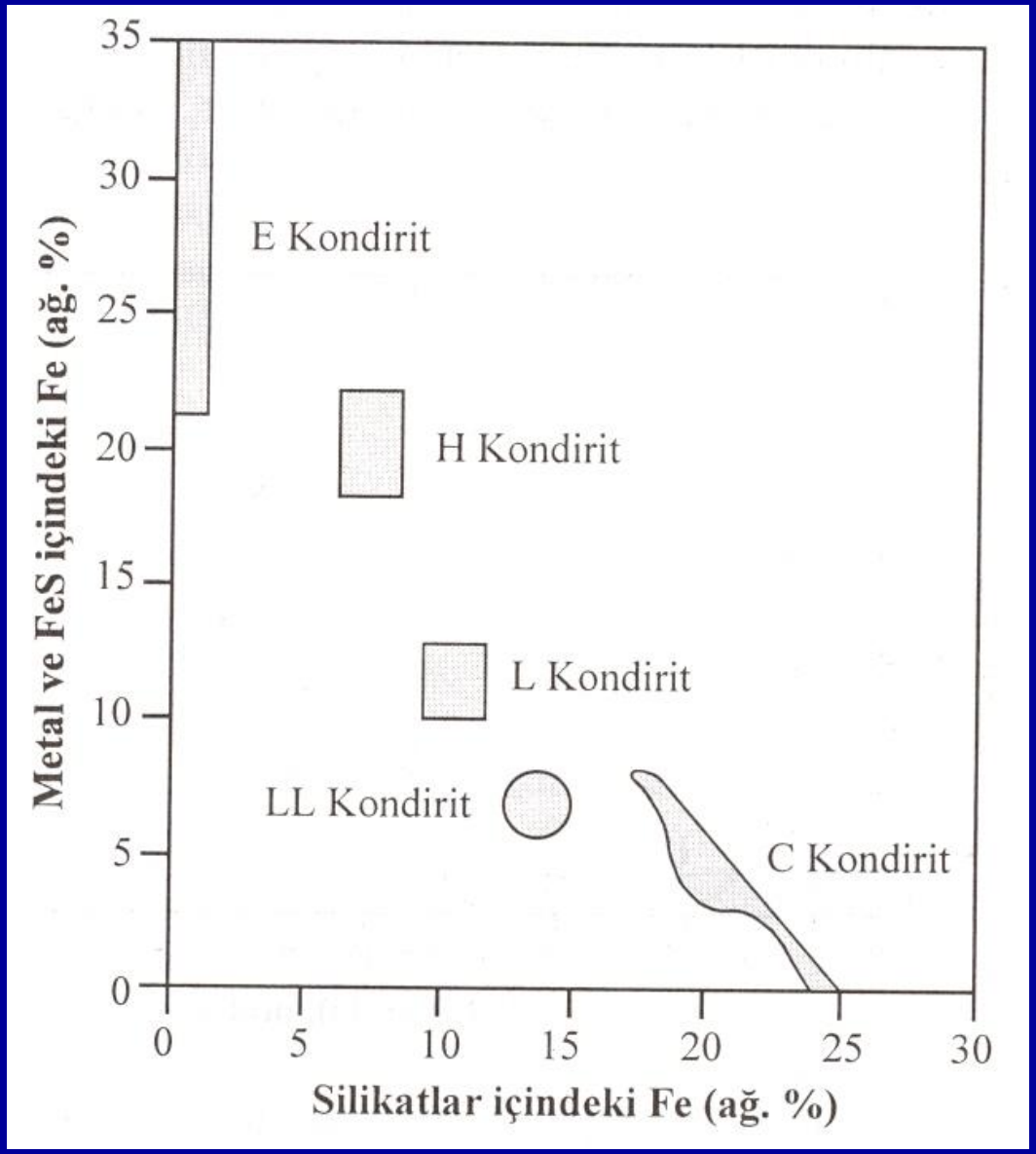
3. Karbonatlı (C) kondiritler,

4. Düşük karbonlu (L) kondiritler,

5. Düşük karbonlu – düşük Ca – piroksenli (LL) kondiritler (Çizelge 9 ve Şekil 6).

Çizelge 9. Bazı meteoritik kondiritlerin kimyasal bileşimleri.

	Kondiritler						Akondiritler				
	Karbonatlı Kondirit	Karbonatlı Kondirit	Enstatit Kondirit	H-Grup Kondirit	L-Grup Kondirit	LL-Grup Kondirit	Ortalama Aubrit	Ortalama Diojenit	Ortalama Ureilit	Ortalama Ökrit	Ortalama Hovardit
	Tip I	Tip II									
Fe	0	0	20,04	17,89	6,89	0,70	2,29	0,79	3,94	0,80	0,33
Ni	0	0	1,96	1,75	1,24	0,04	0,17	0,03	0,11	-	0,11
Co	0	0	0,07	0,08	-	0,81	-	-	0,05	-	0,05
FeS	15,07	7,67	7,27	4,96	7,31	5,18	1,25	1,12	1,66	0,41	0,73
SiO_2	22,56	28,69	41,53	36,40	39,41	40,52	54,01	52,11	40,83	48,17	49,75
TiO_2	0,07	0,09	-	0,13	0,14	0,09	0,06	0,19	0,15	0,51	0,11
Al_2O_3	1,65	2,19	1,55	2,70	3,73	3,00	0,67	1,18	0,54	13,91	8,71
MnO	0,19	0,21	-	0,31	0,31	0,32	0,14	0,32	0,40	0,46	0,78
FeO	11,39	21,08	0,34	8,93	13,95	19,45	0,97	16,05	12,16	15,99	13,26
MgO	15,81	19,77	23,23	23,39	23,31	25,65	35,92	25,85	37,43	7,10	16,10
CaO	1,22	1,92	0,74	1,66	1,68	1,51	0,91	1,41	0,87	10,94	6,53
Na_2O	0,74	0,22	1,26	0,96	0,70	1,07	1,32	0,004	0,11	0,67	0,95
K_2O	0,07	0,04	0,32	0,08	-	0,13	0,10	0,001	0,04	0,13	0,28
P_2O_5	0,28	0,32	0,18	0,08	0,12	0,35	0,22	0,01	0,08	0,11	0,07
H_2O	19,89	12,42	-	0,30	0,07	0,44	1,14	0,14	-	0,44	0,25
Cr_2O_3	0,36	0,44	0,56	0,52	0,27	0,64	0,06	0,80	0,85	0,39	0,42
NiO	1,23	1,50	-	-	0	-	0,26	-	-	-	-
CoO	0,06	0,08	-	-	-	0	-	-	-	-	-
C	3,10	2,78	-	0,1	-	0,26	-	-	2,23	-	-
Diğerleri	6,95	0,62	0,86	-	-	-	0,51	-	-	-	-
Toplam	100,65	100,04	99,91	100,28	99,13	100,16	100,00	100,00	101,45	100,03	101,05

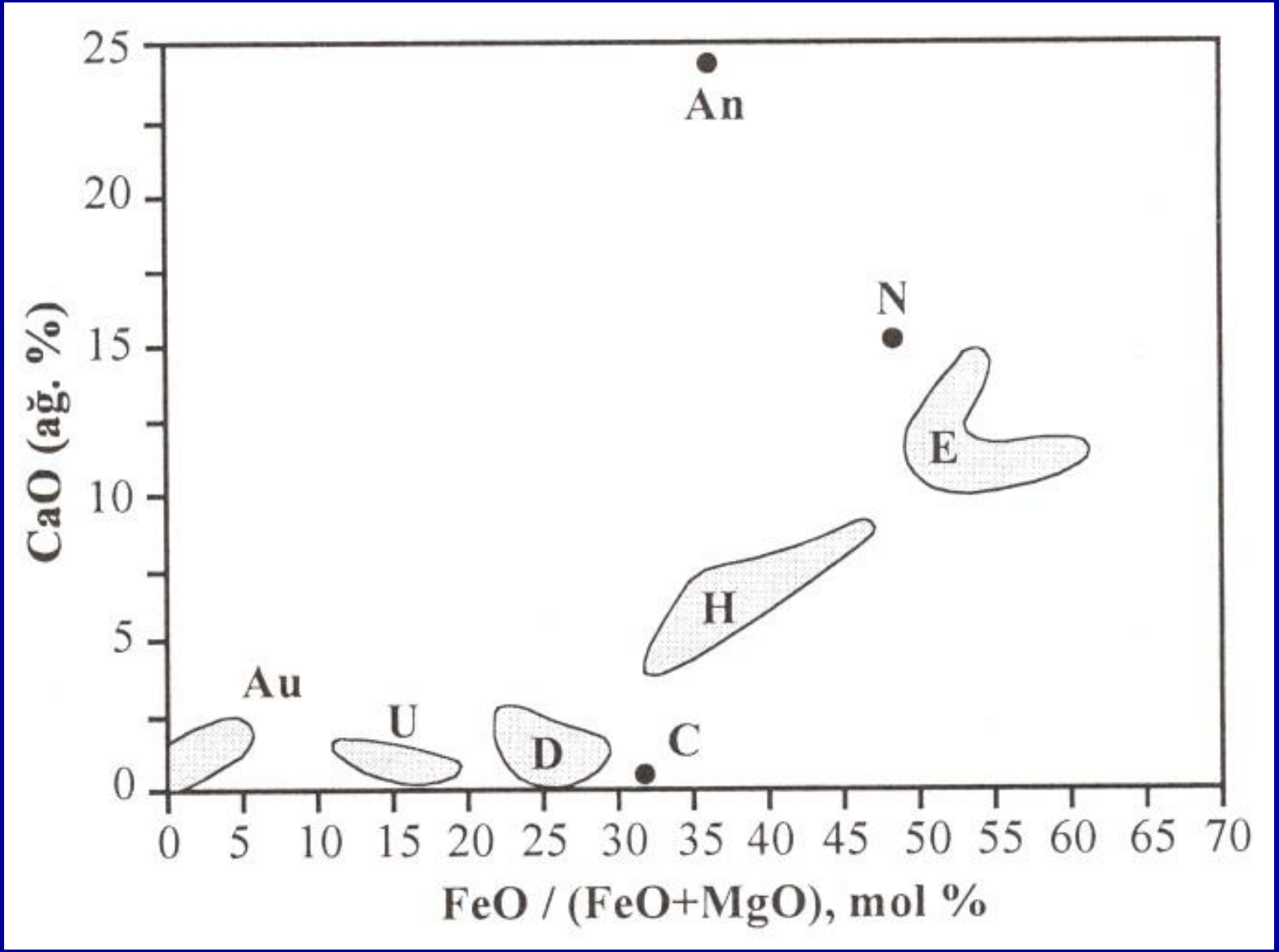


Şekil 6. Fe içeriğine göre kimyasal olarak kondiritlerin sınıflandırılması. E enstatit; H yüksek demir, düşük metal; L düşük karbonlu; LL düşük karbonlu, düşük Ca – piroksenli; C karbonatlı kondirit.

AKONDİRİTLER

Akondiritler kondiritlere göre daha düşük metalik Fe-Ni içeriğine sahiptirler ve daha iri dokuludurlar. Birçok akondiritin breşik yapılı olmasına karşın bir kısım akondiritler (magmatik kümülatlarda gözlenen katmanlanma gibi) iyi gelişmiş magmatik dokular gösterirler. Bazıları ise uzaysal lavlarda gözlenen boşluklu yapılar sunarlar ki bu onların volkanik bir kökene sahip olduğunun göstergesi olarak düşünülebilir. Bu nedenle bu tür akondiritlerin meteorit olarak tanımlanması çok zordur. Akondiritler değişken bir mineralojik yapıya sahip olmakla birlikte plajiyoklas ve piroksen gözlenen asıl minerallerdir. Bir kısım akondiritler ise olivin bakımından zengindir. Kamasit, taenit, troilit, şraybersit, kromit, manyetit ve kristobalit akondiritlerde bulunabilen tali minerallerdir. Akondiritler de kimyasal ve mineralojik olarak farklı gruplara ayrılabilirler (Çizelge 9 ve Şekil 7):

1. Aubrit,
2. Ureilit,
3. Diojenit,
5. Ökrit,
6. Çasignit,
7. Naklit



Şekil 7. CaO ve FeO/(FeO+MgO) içeriklerine bağlı olarak akondiritlerin sınıflandırılması ve karşılaştırılması. Au: aubrit, U: ureilit, D: diojenit, H: hovardit, E: ökrit, An: angrit, N: naklit, C: çasignit.

DEMİRLİ METEORİTLER

Kimyasal bileşimi çoğunlukla Fe ve Ni'den oluşan meteoritlerdir. Bu tür meteoritlerin sınıflaması Ni, Ga ve Ge içeriklerine göre yapılır. Gerek kimyasal bileşimine ve gerekse yapısal özelliklerine göre demirli meteoritler üç gruba ayrılabilir:

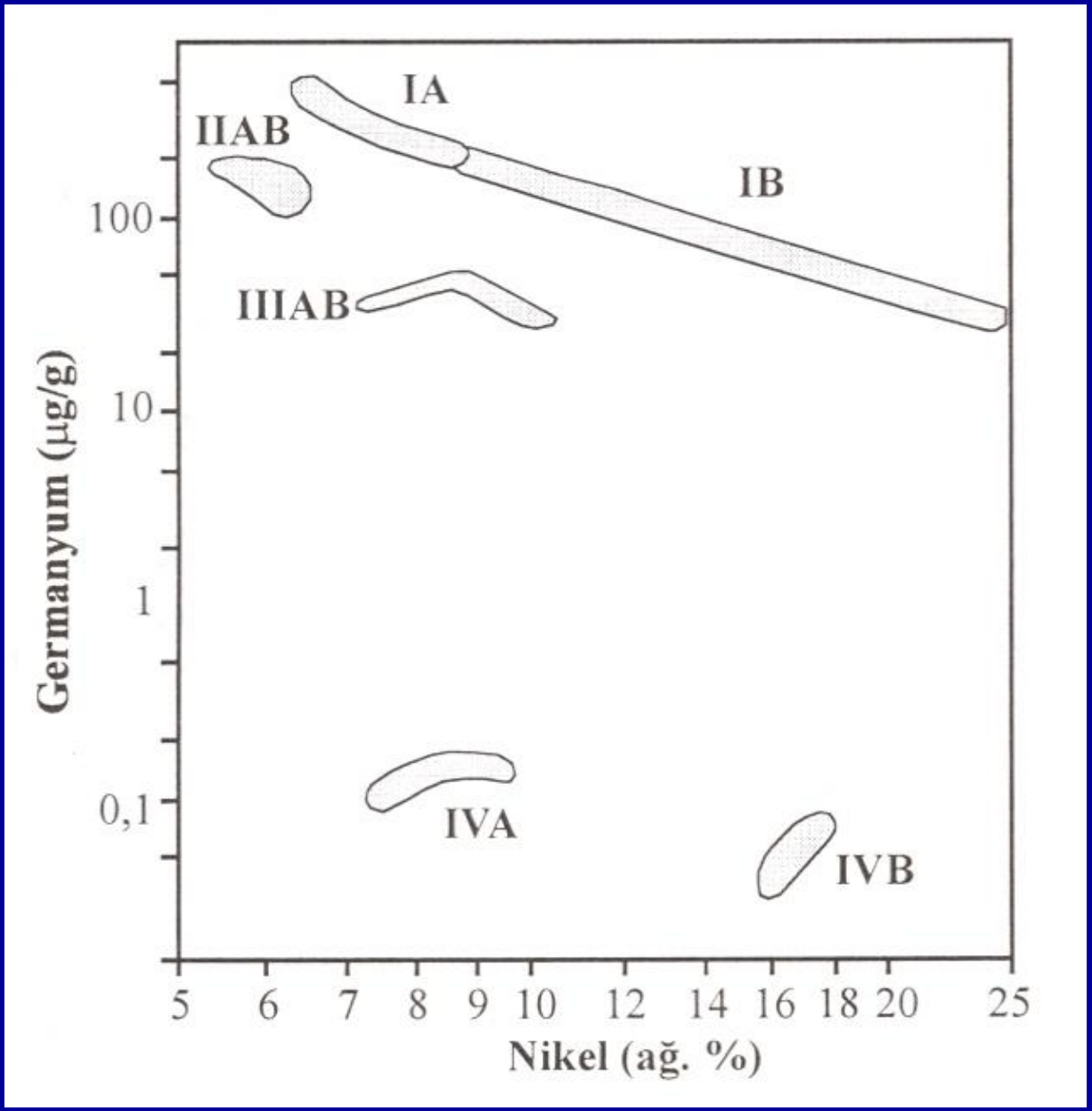
1. Hegzaedritler,

2. Oktaedritler,

3. Ataksitler.

Ayrı bir sınıflama da Şekil 8'de verilmiştir.

Hegzaedritler tamamen büyük kristalli ve kübik kamasitten oluşur. Oktaedritler de kamasitten oluşmakla birlikte Fe-Ni' li fazın soğuması esnasında gelişen yenmiş yüzeyli (etched) kristallerin varlığıyla karakteristiktir. Ataksitler ise Ni'ce zengindirler ve ince taneli iç içe büyüme yapılı kamesit ve taenit minerallerinden oluşur. Bazı demirli meteoritler ise başlıca troilit, grafit, piroksen, olivin ve sfelaritten oluşan birkaç cm çaplı nodüller içerir.



Şekil 8. Değişik demirli meteoritlerin Ge-Ni (logaritmik ölçekte) içeriklerine göre sınıflandırılması.

TAŞIMSI DEMİRLER

Bu tür meteoritler kaba dokulu olup yaklaşık eş bollukta silikat ve metal fazlarından oluşur.

Pallasit ve mezosiderit olarak iki gruba ayrılırlar.

Pallasitler başlıca iç içe büyüme gösteren kamasit ve taenitten oluşur.

Olivin pallasitler içinde bulunan asıl silikat fazıdır. Buna ilave olarak az miktarda nabit bakır, troilit ve şraybersit de içerirler.

Mezosideritler pallasitlerden çok farklıdırlar. Çoğunlukla kataklastik yapılıdırlar. İnce taneli saçınımlar ve küçük parçalar halinde metal fazları ile olivin içerirler.

METEORİTLERİN KÖKENİ

Meteoritlerin taşlar, demirler ve taşımsı demirler olmak üzere üç ana gruba ayrılması, bunların yeryuvarı dışında silikatlı bir ortamda metalce zengin bir çekirdeğe farklılaşan oluşuklar olduğunu gösterir. Böyle bir kütlenin parçalanması farklı türde meteoritlerin oluşmasına yol açmıştır. Buna göre, demirler, çekirdek kısmı; taşımsı demirler, silikat-metalik çekirdek arasındaki bölgeyi; taşlar ise silikat kısmını yansıtır. Buna karşın, meteoritlerin bir ortak kütleden değil de farklı kütlelerden kaynaklandığını ortaya koyan veriler de vardır. Bu verilerden en önemlisi, farklı meteorit kütlelerinden yapılan oksijen izotop analizleridir. Bu analizlerden elde edilen $^{18}O/^{16}O$ ve $^{17}O/^{16}O$ oranları ayırt edilmiş olan farklı meteorit türleri için son derece karakteristik sonuçlar verir.

Meteoritlerin oluşumu ve kökeni üzerine değişik görüşler olmasına karşın, genel olarak bir (H tipi, L tipi ve LL tipi) kondiritin oluşum aşamaları maddeler halinde şöyle sıralanabilir:

1. Gaz bulutundan Fe ve Ni metalinin yoğunlaşması.

2. Bu yoğunlaşma esnasında kondrüllerin oluşması.

3. Sıcaklığın aşırı düşmesi sonucu, yoğunlaşmanın durması ve ilk 2 aşama ile 3. aşamanın bir kısmında oluşmuş olan malzemenin aglomera haline dönüşerek (topaklaşarak) uzaysal cisimleri oluşturması.

4. Oluşan bu uzaysal kütlelerin ısıtılması, metamorfizmaya uğratılması ve böylece bazı uçucuların bu kütlelerin bünyelerinden kaçışı.

5. Isınmanın yavaşlaması ile uzaysal kütlelerin topaklaşarak ve birbirlerine karışarak daha büyük kütleli meteoritlerin ana kütlelerini ortaya çıkarması.

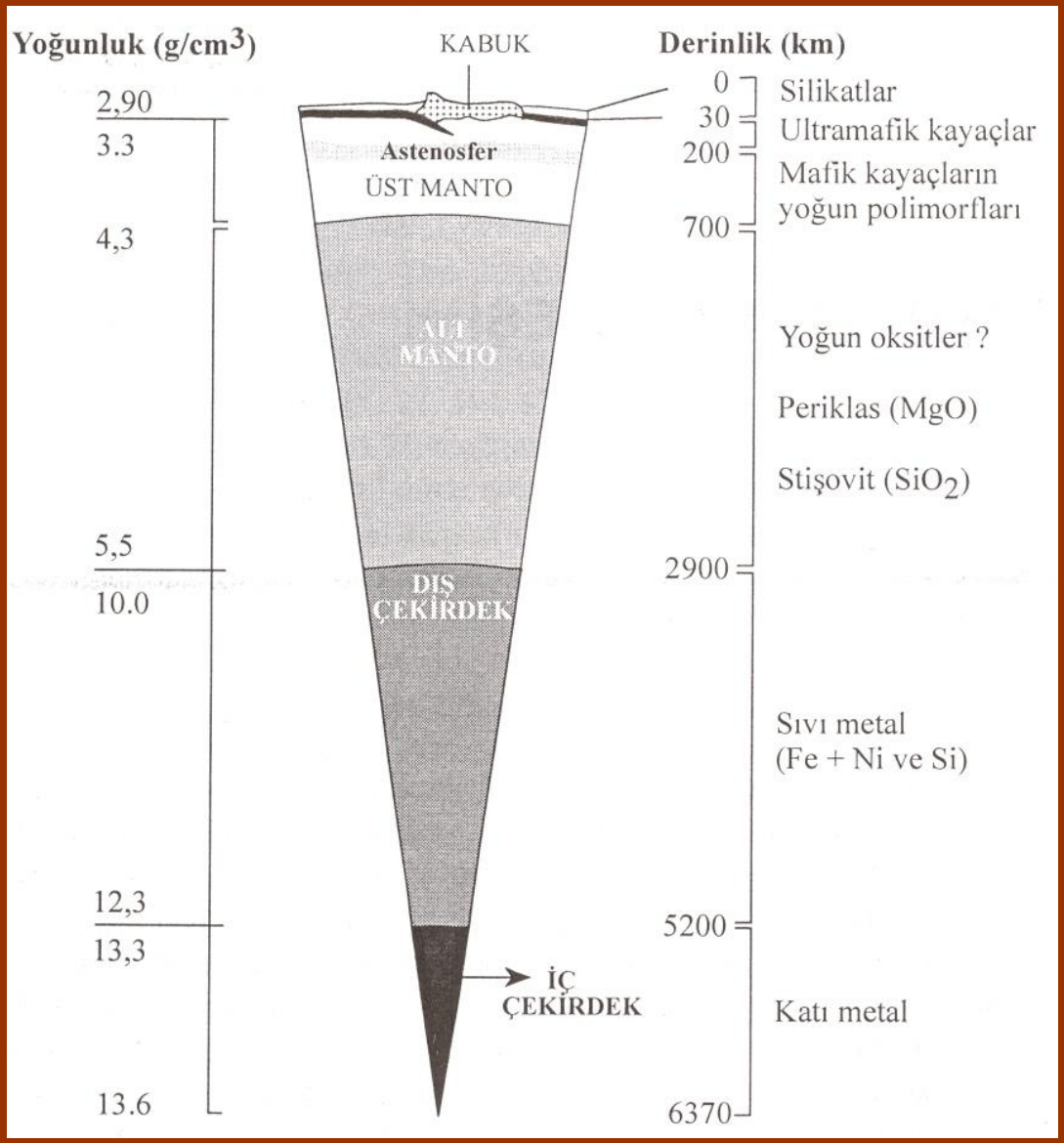
6. Bu meteoritik kütlelerin parçalanması.

7. Bu parçaların yeryuvarının çekim gücü altına girmesi ve son olarak yeryuvarı atmosferine çekilmeleri.

YERYUVARININ BİLEŞİMİ

GİRİŞ

Yeryuvarının fiziksel yapısı ve kimyası hakkındaki bilgiler gelişen analitik imkanlar sayesinde hayli artmıştır. Ancak analitik verilerin kullanılabilecek olduğu kısım sadece yeryuvarının üst kısmıdır. Tüm yeryuvarı kesitine (Şekil 1) genellendiğinde bu bilgiler son derece azdır. Diğer bir deyişle, yeryuvarının üst kısmı (okyanusal ve kıtasal kabuğu) için doğrudan veriler elde etmek mümkündür. Ancak, bu doğrudan verileri, yeryuvarının çok daha derin kesimlerinden elde etmek o kadar kolay değildir. Bu nedenle, yeryuvarı hakkında daha açıklayıcı bilgiler için dolaylı verilere ihtiyaç vardır. Özellikle sismoloji bu verilerin elde edilmesinde büyük rol oynamıştır. Günümüz imkanlarıyla kıtalarda ancak 15 km, okyanuslarda ise sadece birkaç km'lik sondaj yapılabilmekte, dolayısıyla örnek alımı sadece bu derinlikle sınırlı kalmaktadır.



Şekil 1. Yeryuvarının genelleştirilmiş bir kesiti.

Sismik veriler yeryuvarının kabuk, manto, ergimiş haldeki dış çekirdek ve katı halde bulunan iç çekirdek olmak üzere dört ana zondan oluştuğunu ortaya koymuştur (Çizelge 1).

Çizelge 1. Yeryuvarının derinliği boyunca gözlenen süreksizlik zonlarına göre yeryuvarının bileşimi.

Yeryuvarının Bölümleri	**Atmosfer**	**Kabuk**	**Manto**	**Çekirdek**	
				Dış	İç
Ortalama kalınlık (km)		17	2880	3470	
Ortalama yoğunluk (10^3 kg/m^3)		2,8	4,5	11,0	
Toplam kütleye oranı (%)	0,00009	0,5	67,2	30	2
Asıl bileşenler	N_2, O_2	Silikat ve diğer kompleks oksitler	Mg silikatlar	Fe, S (sıvı)	Fe, Ni (katı)

YERYUVARININ KİMYASAL BİLEŞİMİ

Yeryuvarının kimyasal bileşiminin elde edilebilmesi için direkt olarak örnek alımının yapılabilecek olduğu bölümler kabuk, hidrosfer ve atmosferdir. Bu üç bölüm de yeryuvarının tüm kütlesinin sadece %1'den az bir kısmını oluşturur. Bu nedenle yeryuvarının geneline ait bir kimyasal bileşim elde edilebilmek için direkt olmayan yöntemler kullanılmaktadır. Bunun için iki yöntem vardır:

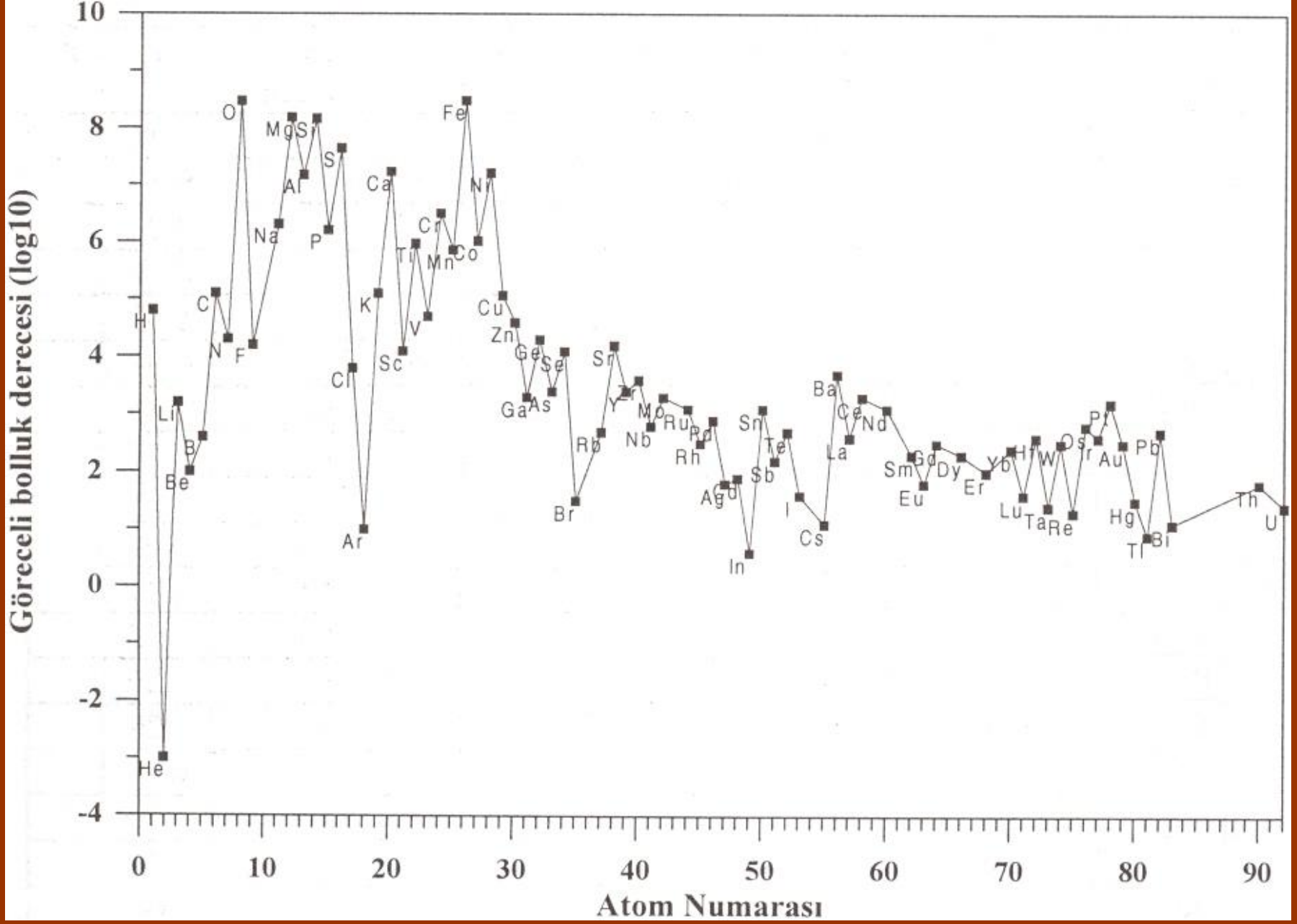
a) Yeryuvarının bütün bölümlerinin her birine ait bir ortalama kimyasal bileşim elde etmeye çalışmak ve bu sonuçları temsil ettikleri bölümlerin toplam kütlelerine göre ağırlıklı ortalamalarını alarak birleştirmek.

b) Yeryuvarını oluşturan maddenin kaynağını belirleyerek, bu kaynağın kimyasal bileşimini tespit etmek ve böylece yeryuvarının ortalama kimyasal bileşimini ortaya koymaya çalışmak.

Çizelge 2. Yeryuvarının ortalama kimyasal bileşimi. A) Smith (1979) ve B) Ganapathy ve Anders (1974)'ten alınmıştır. Aksi yazılmadığı durumlarda değerler µg/g'dır.

Atom No	Element	A	B	Atom No	Element	A	B	Atom No	Element	A	B
1	H	78	66	30	Zn	93	93	59	Pr	0,16	
3	Li	2,7		31	Ga	5,5		60	Nd	0,87	
4	Be ng/g	56		32	Ge	13,8		62	Sm	0,26	
5	B ng/g	470		33	As	3,6		63	Eu	0,10	
6	C	350	220	34	Se	6,1		64	Gd	0,37	
7	N	9,1	19	35	Br ng/g	134		65	Tb	0,07	
8	O %	28,5	31,3	37	Rb	0,58		66	Dy	0,45	
9	F	53		38	Sr	18,2		67	Ho	0,10	
11	Na	1580	850	39	Y	3,29		68	Er	0,29	
12	Mg %	13,21	1,83	40	Zr	19,7		69	Tm	0,04	
13	Al %	1,77	13,7	41	Nb	1,00		70	Yb	0,29	
14	Si %	14,34	15,1	42	Mo	2,96		71	Lu	0,05	
15	P	2150	1830	44	Ru	1,48		72	Hf	0,29	
16	S %	1,84	2,91	45	Rh	0,32		73	Ta ng/g	29	
17	Cl	25	45	46	Pd	1,00		74	W	0,25	
19	K	170	130	47	Ag ng/g	80		75	Re ng/g	76	
20	Ca %	1,93	2,28	48	Cd ng/g	21		76	Os	1,10	
21	Sc	12,1		49	In ng/g	2,7		77	Ir	1,06	
22	Ti	1030	928	50	Sn	0,71		78	Pt	2,10	
23	V	103		51	Sb ng/g	64		79	Au	0,29	
24	Cr	4780	4160	52	Te	0,94		80	Hg ng/g	9,9	
25	Mn	590	470	53	I ng/g	17		81	Tl ng/g	4,9	
26	Fe %	35,87	31,7	55	Cs ng/g	59		82	Pb	0,13	
27	Co	940		56	Ba	5,1		83	Bi ng/g	3,7	
28	Ni %	2,04	1,72	57	La	0,48		90	Th ng/g	65	
29	Cu	57		58	Ce	1,28		92	U ng/g	18	20

Çizelge 2'de de görüldüğü gibi farklı iki araştırmacının elde ettiği sonuçlar birbirine çok benzemektedir. Yeryuvarının yapısında en bol bulunan elementler Fe (%35,87), O (%28,50), Si (%14,34), Mg (%13,21), Ni (%2,04), S (%1,84), Ca (%1,93) ve Al (%1,77)'dir. Bu sekiz element yeryuvarının %99,50'sini oluşturur. Na, Cr, Mn, Co, P, K ve Ti diğer önemli bileşenlerdir. Elementlerin yeryuvarındaki göreceli bolluk dereceleri (kütlesel oran olarak) Şekil 2'de verilmiştir.



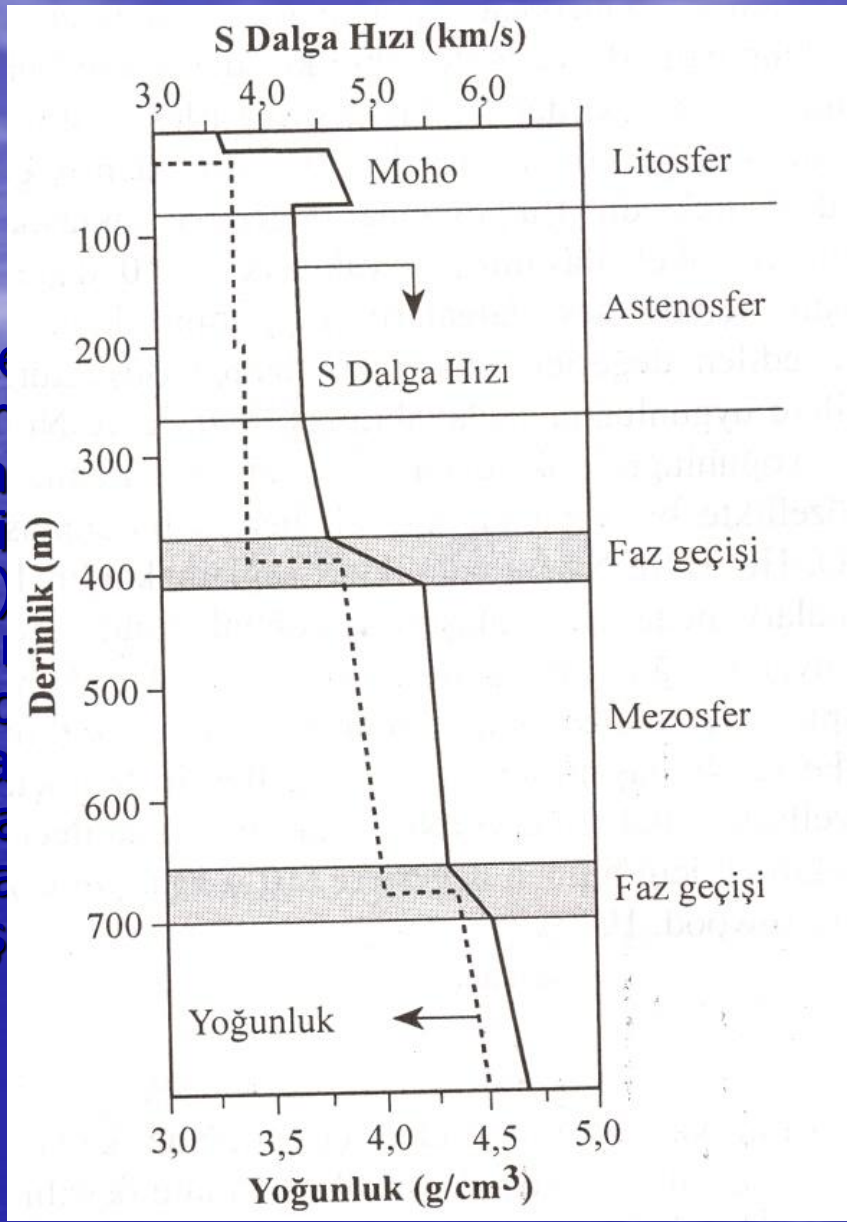
Şekil 2. Elementlerin yeryuvarındaki bolluk dereceleri.

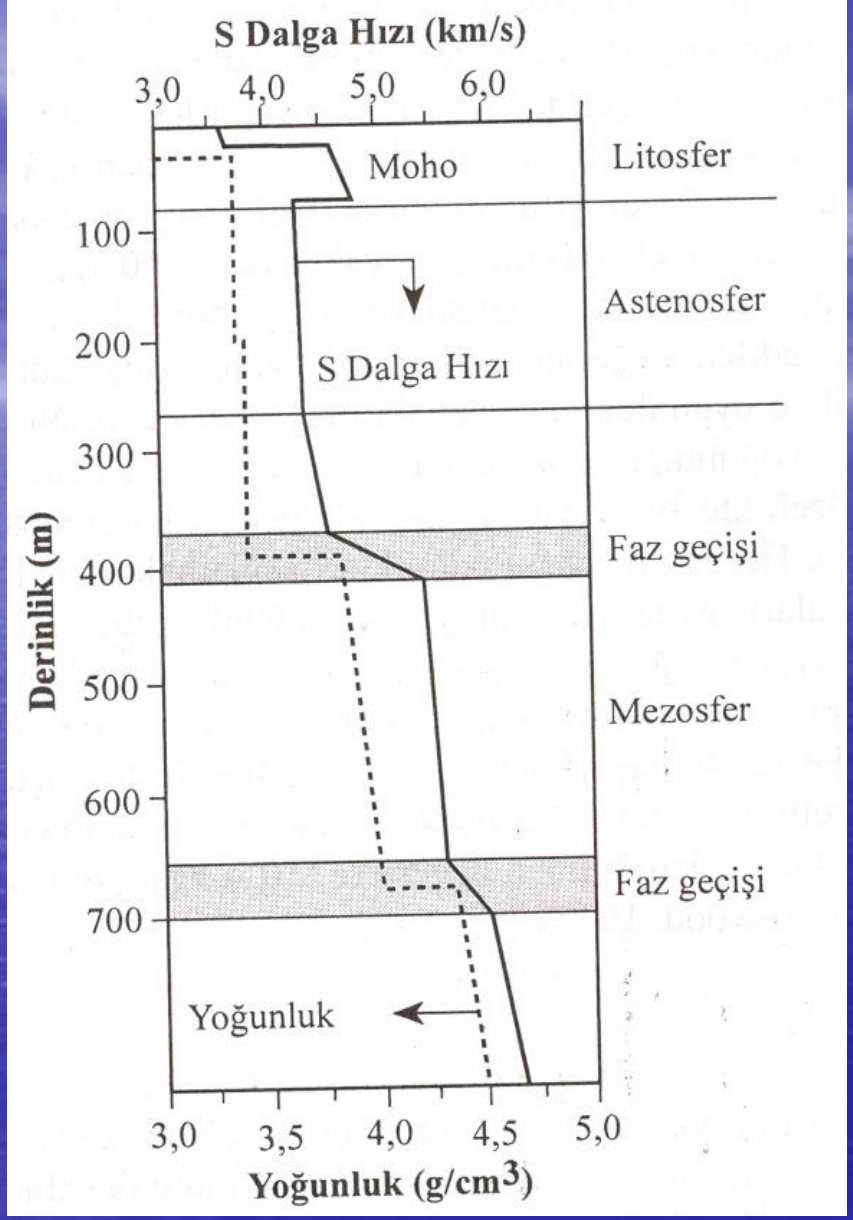
ÇEKİRDEK

Çekirdeğin yapısı hakkında kesin bir veriye ulaşmak mümkün değildir. Demirli ve nikelli meteoritlerin varlığından yola çıkarak yapılan bütün çalışmaların ortak görüşü, çekirdeğin genel olarak bir demir ve nikel karışımından oluştuğudur. Silikatlar ve daha değişik bileşikler üzerinde yapılan deneyler sonucunda silikatlar da dahil bütün bileşiklerin kimyasal yapılarının bozularak yoğun metallere ayrıldıkları belirlenmiştir. Silisyum ve kükürtten özellikle kükürt Fe ve Ni ile alaşım yapabilecek ve alaşımın yoğunluğunu çekirdek için bilinen değerlere indirilebilecek bir elementtir.

MANTO

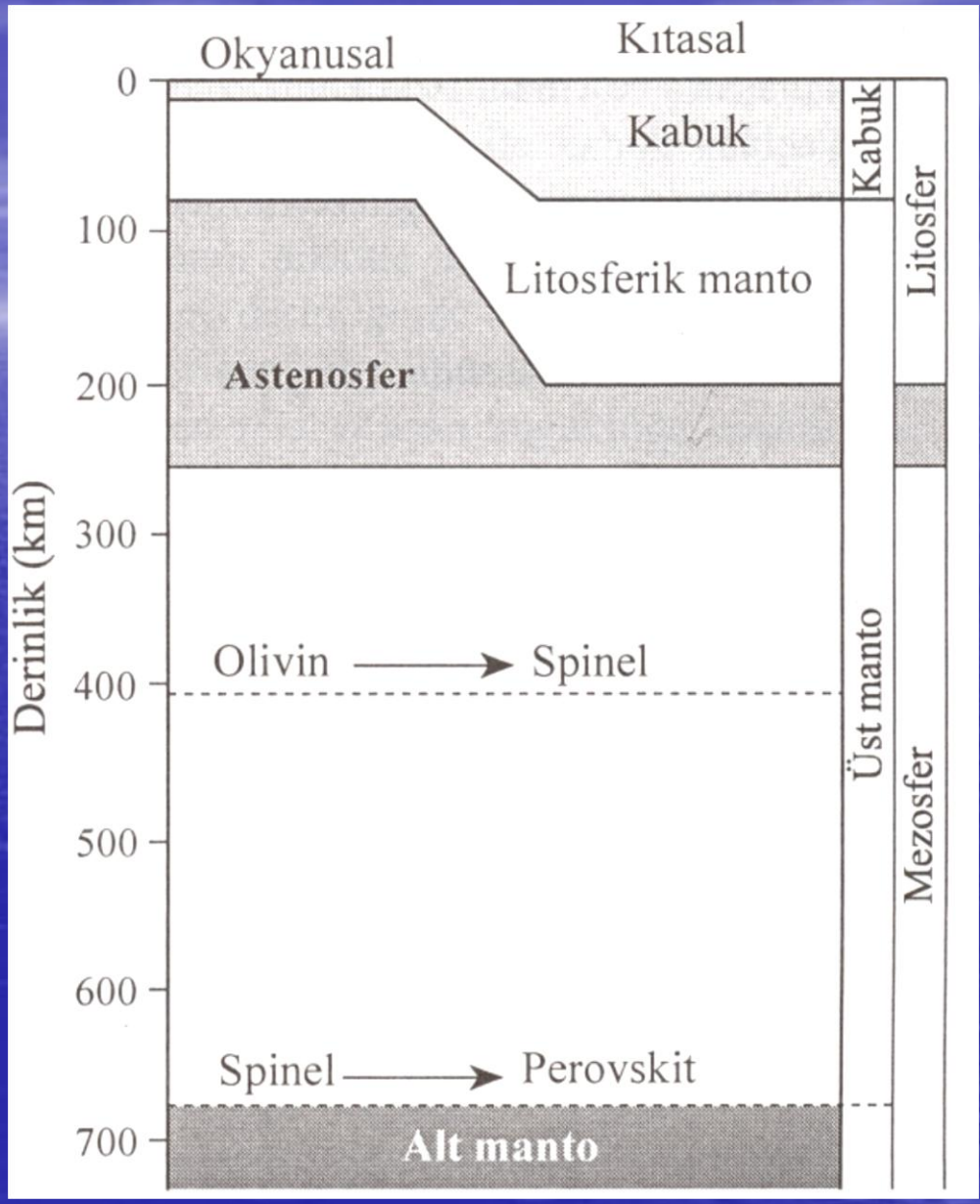
Manto, yeryuvarının kabuk k
devam eden bölümü olup üst ve alt
Üst manto, Moho süreksizliğinden ba
devam eder. Mantonun bu kısmı li
manto) ve astenosferi kapsar (Şekil 1)
dış kabuktur ve plaka tektoniği kura
ve kıtasal levhalardan oluşur. Lito
hızlarında çok ani bir düşüşün olma
özellikle okyanusal kabuk altında sıca
bir bölgedir. Astenosfer, litosferin ta
250 km derine kadar devam eden düş





Şekil 1. Yeryuvarının ilk 700 km'lik kesiminin yapısı ve bu zonda S dalga hızları ile yoğunluk değerlerinin değişimi.

Üst manto içinde iki faz dönüşüm zonu bulunur. Birincisi, ~400 km derinlikte gözlenir. Bu ilk dönüşüm zonunda, olivin yapısına sahip Mg ve Fe ortosilikatlar spinel yapısına değişim gösterir. İkinci faz dönüşüm zonu ise ~670 km derinliktedir. Bu derinlik üst manto-alt manto sınırına karşılık gelir ve ikinci dönüşümün gerçekleştiği zondur. ~400 km derinlikten itibaren yapısını koruyan spinel, bu derinlikte (~670 km) perovskit yapısına dönüşüm yapar (Şekil 2).



Üst Mantonun Mineralojik ve Kimyasal Bileşimi

Mantoya ulaşıp örneklemek hala mümkün olamadığından dolayı, mantonun bileşimine ait veriler için dolaylı veriler kullanmak gerekir. Bu veriler:

a) Jeofiziksel veriler

b) Üst mantonun bölümsel ergimesi sonucu oluştuğu düşünülen bazaltik magmanın incelenmesi

c) Yeryüzüne ulaşan ve manto kökenli olduğu tahmin edilen ultramafik kayaçlar

d) Uzaydan kaynaklanan parçaların (meteoritlerin) incelenmesi

e) Sentetik pirolit modelidir.

Manto Kökenli Ultramafik Kayaç Parçaları

Manto kökenli ultramafik kayaçlar ya ofiyolitik komplekslerde olduğu gibi bulundukları yere tektonik olarak itilmişlerdir. Yada hem kıta içi ve hem de okyanus içi ortamlarda gelişen silise doygun olmayan derin manto kökenli alkalen bazaltlar veya kimberlitler içinde ksenolitler halinde yeryüzüne ulaşmışlardır. Kimyasal ve yapısal olarak en az değişikliğe uğramış olan en az altere ultramafik kayaç örnekleri ksenolitlerden elde edilmiştir. İki tür ultramafik kayaç örneği (manto parçaları) bilinmektedir:

1) Kimberlitler içerisinde yüzeye ulaşan granatlı lerzolit (peridotit) ksenolitleri (veya nodülleri)

2) Alkalen bazalt veya nefelinitler içerisinde yüzeye ulaşan spinel lerzolit ksenolitleri.

Meteoritlerden Elde Edilen Veriler

Meteoritler güneş sistemi içinde eliptik yörüngelerde hareket eden ve zaman zaman yeryuvarının atmosferine girerek yeryüzüne kadar ulaşan parçalardır. Kondiritler, akondiritler, demirimsi taşlar ve demirler olarak dört ana gruba ayrılırlar. Bunlardan özellikle kondiritler silikat mineralleri ile değişen oranlarda metal alaşımları ve demir sülfürler içerirler. Bunların bileşiminde bulunan Mg, Si, Al, Ca ve Fe gibi uçucu olmayan elementlerin bolluk oranı güneşteki bolluk derecelerine benzediğinden kondiritlerin yeryuvarının ortalama bileşimini belirlemede kullanılabileceği kabul edilmektedir. Kondiritlerden özellikle C tipi karbonatlı kondiritler, güneş sistemine ait gaz bulutunun ilksel bileşimini yansıtır. Bu nedenle yeryuvarının da bu malzemenin yoğunlaşması sonucu oluştuğu varsayımından hareket edildiğinde, C tipi kondiritler mantonun bileşimini hesaplamada kullanılabilir.

Bu hesaplamalar sonucunda:

a) Mantonun ağırlıkça %90'dan fazlasının SiO_2, MgO ve FeO'dan oluştuğu ve bunlar dışında hiçbir oksitin %4'ten fazla bir oranda bulunmadığı,

b) Al_2O_3, CaO ve Na_2O'in toplam oranının %5-8 arasında olduğu

c) Mantonun %98'den fazla bir kısmının a ve b'de verilen bu altı oksitten oluştuğu ve bunlar dışında hiçbir oksitin %0,6'dan fazla bir oranda bulunmadığı belirlenmiştir.

Elbette güncel manto belirtilen bu bileşimden bir miktar farklılıklar gösterecektir. Jeolojik zaman sürecinde, kabuğun oluşumuna yol açan olaylar manto malzemesinin devamlı ve geri döndürülemez bir değişime uğramasına neden olur. Ancak kabuğun yeryuvarının %1'den daha az bir kısmını kapsaması nedeniyle mantoda meydana gelen bu değişim fazla önemsenecek bir boyutta değildir. Şu an için yerkabuğunda bulunan bütün örnekler incelendiğinde, verilen bu kimyasal bileşim sadece lerzolitlerden elde edilebilir. Bu sonuç, alkalen bazalt ve kimberlitlerde bulunan ksenolitlerden elde edilen sonuçlarla da uyuşmaktadır.

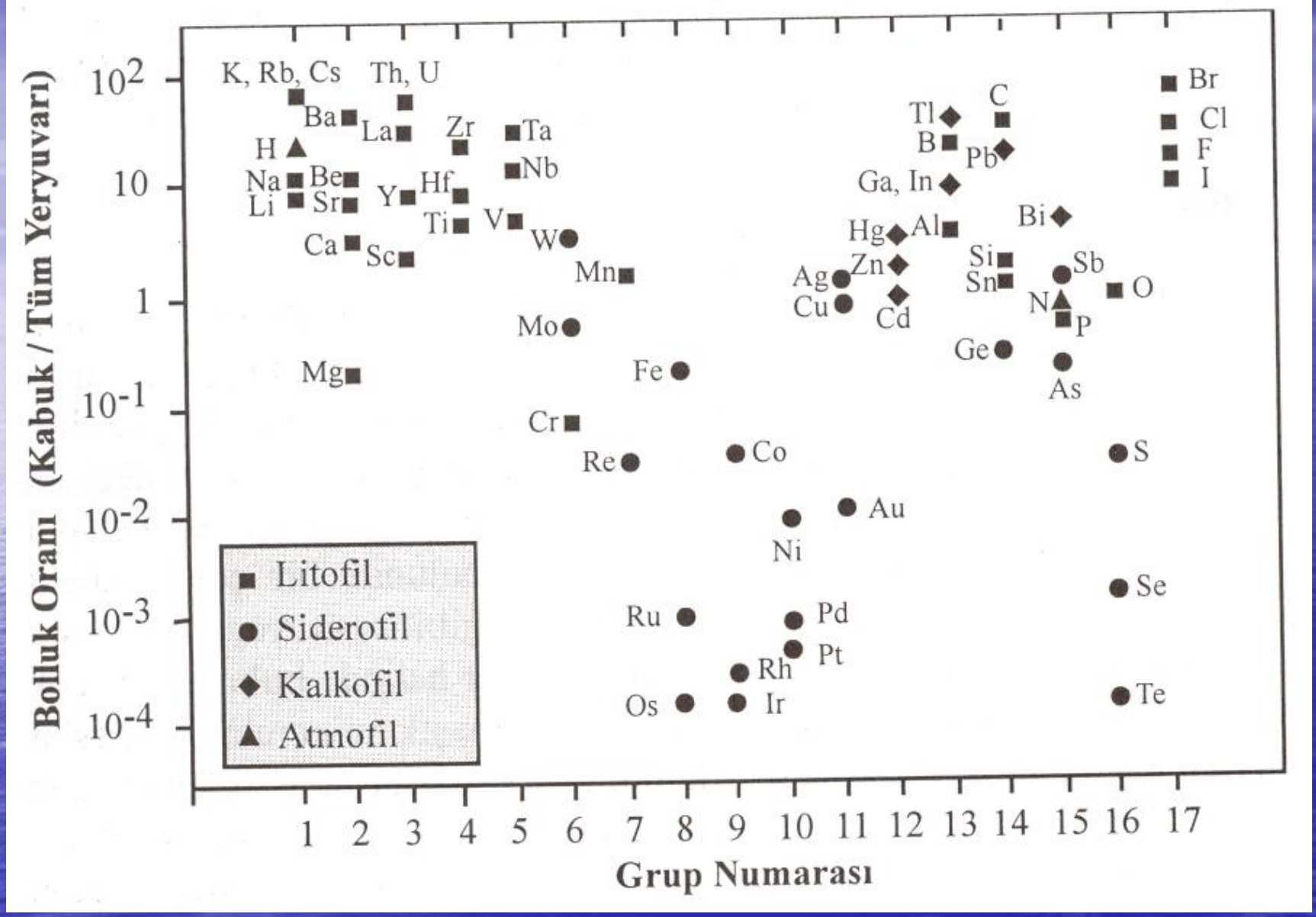
Alt Manto Bileşimi

Üst mantonun yaklaşık 250 km'ye kadar olan derinliklerinin başlıca piroksen ve olivin minerallerinden oluşan lerzolit türü peridotitlerden oluşmaktadır. Mantonun derinliğine doğru inildikçe yoğunluk gittikçe artmaktadır. Yoğunluk artışı özellikle yaklaşık 400 km derinlikte çok daha büyük boyutludur. Bu derinlik bir faz dönüşüm sınırıdır. Bu zondaki yüksek basınçtan ötürü 6 koordinasyonlu ortorombik sistemde kristallenen olivin daha yoğun yoğun olan 4 koordinasyonlu kübik sistemde kristallenen spinel yapısına dönüşür. Bu dönüşüm yaklaşık 670 km'ye kadar duraylılığını korur. Bu derinlikten itibaren artık spinel yapısı da duraylı kalmaz ve perovskit oluşturmak üzere yapısını kaybeder. Böylece yoğunluğu 3,3 g/cm^3 olan olivinden yoğunluğu 4,3 g/cm^3olan perovskite kadar bir değişim olur. Sonuç olarak, alt manto şartlarında silikatların duraylı olamayacağı, bozularak çok daha yoğun oksitlere dönüşecek oldukları ve dolayısıyla alt mantonun MgO ve SiO_2 gibi yoğun oksitlerden oluştuğu söylenebilir.

KABUK

Şu anda bilinen elementlerin çoğu yeryuvarının kabuğunda bulunan minerallerden elde edilmektedir. Bu zonda en yoğun olarak bulunan elementler silikat minerallerinin çatısını oluşturan oksijen ve silisyumdur. Bu nedenle, kabuğun yapısında Si ve O dışındaki diğer elementleri değişen oranlarda içeren silikatlar bulunur. Silikatlar dışında diğer bileşiklerde hayli fazladır. Nabit halde bulunan bir çok element olduğu gibi oksit, karbonat, sülfat veya fosfat gibi basit veya karmaşık oksitler halinde bulunan veya sülfitler veya halitler halinde bulunan bir çok element vardır. Yerkabuğunda bulunan bu karmaşık mineralojik bileşim nedeniyle kabuk içinde elementlerin bolluk derecelerini belirlemek son derece güçtür.

Birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalar sonucunda elementlerin yer kabuğunda değişik kayaç birimleri içindeki bolluk dereceleri belirlenmiş ve bu değer CLARK değeri olarak adlandırılmıştır. Şekil 3'te elementlerin yerkabuğundaki bolluk derecelerini kütle oranları halinde logaritmik ölçekte göstermektedir. Polonyum (Po), aktinyum (Ac), protoaktinyum (Pa), uranyumdan (U) büyük atom numaralı tüm elementler ve teknetyum (Tc), prometiyum (Pm) gibi bazı elementler radyoaktif olmaları ve uzun ömürlü izotopları olmaması nedeniyle grafikte gösterilmemiştir. Kabuk içinde bolluk derecesi 1 ppb'den az olan elementler de vardır. Bunlardan bazıları tellür (Te), platin grubu elementler (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) olup bu elementler daha çok yeryuvarının çekirdeğinde yoğunlaşmıştır. Buna karşın helyumdan ksenona kadar bütün soygazlar yeryuvarında çok düşük konsantrasyonlarda bulunur.

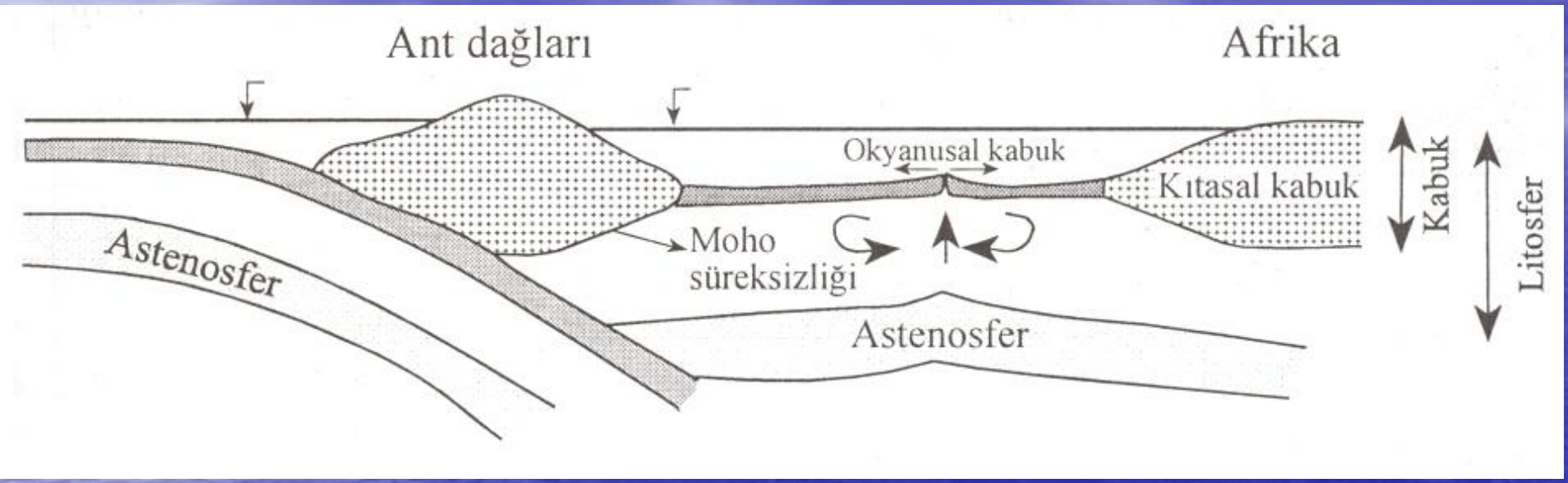


Şekil 3. Yeryuvarının geneline oranla kabuktaki element bolluk derecesi.

Yeryuvarı kabuğu magmatik, sedimanter ve metamorfik kayaçlardan oluşur. Metamorfik kayaçlar yer yer çok geniş alanlar kaplasa da bileşimleri ilksel kayaçlarının cinsine göre sedimanter veya magmatik kayaçlardan çok farklı değildir. Sedimanter kayaçlar da yerkabuğunun yaklaşık %5'ini oluşturur. Bu nedenle kabuğun genel kimyasının hesaplanmasında magmatik kayaçlar dikkate alınmıştır. Magmatik kayaçlar magma kaynaklı kayaçlardan olduğundan, oluşumlarının anlaşılması için magma oluşumunun ve ona yol açan olayların iyi bilinmesi gerekir.

Özellikle plaka tektoniği teorisinin geliştirilmesinden sonra kabul oluşumu daha iyi anlaşılmıştır. Bu teoriye göre mantodaki konveksiyon akımlar sonucunda bir taraftan yerkabuğuna yeni malzeme eklenirken, diğer taraftan ona eşdeğer büyüklükte kabuk malzemesinin yitirilmesi gerekir (Şekil 4). Mantodaki konveksiyon akımlarının gelişmesini sağlayan enerji mantoda bulunan ^{238}U, ^{232}Th ve ^{40}K gibi izotopların radyoaktif bozunmasıdır.

Okyanusal ortamlarda yeni magmanın eklenmesiyle oluşan kabuk okyanusal kabuk, kıtasal ortamlarda gelişimini devam ettiren kabuk ise



Şekil 4. Plaka tektoniğine göre yeryuvarına okyanus ortası sırtlarda yeni malzeme eklenirken, benzer oranda malzemenin yitimle manto içine dalımı.

Kıtasal Kabuk

Kıtasal kabuğun kalınlığı değişkenlik sunar. Ortalama kalınlığı 30-50 km arasında olmakla birlikte 80 km'ye varan kabuklar da belirlenmiştir. Kıtasal kabuk kendi içerisinde homojen olmayıp granodiyoritik ve tonalitik bileşime sahip bir üst kabuk ve daha bazik kayaçların yer aldığı bir alt kabuktan oluşur. Bu iki bölüm arasında varlığı sadece sismik verilerle anlaşılabilen Conrad süreksizliği bulunur. Yeryuvarında değişik bölgelerdeki kıtasal kabuklardan alınan çok sayıda magmatik, metamorfik ve sedimanter kayaçların kimyasal analizleri sonucunda belirlenen ortalama kıtasal kabuk bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kıtasal kabuğun ortalama kimyasal bileşimi. (a) Pakiser ve Robinson (1967), (b) Goldschmidt (1954), (c) Taylor (1964) ve (d) Harris (1977).

Oksit	(a)	(b)	(c)	(d)	İyon	(d)	
	% Ağırlık					% Ağırlık	% Hacim
SiO_2	59,2	57,9	60,3	61,9	Si^{4+}	28,9	0,88
TiO_2	0,8	1,2	1,0	0,8	Ti^{4+}	0,5	0,04
Al_2O_3	15,8	15,2	15,6	15,6	Al^{3+}	8,3	0,47
Fe_2O_3	3,4	2,3		2,6	Fe^{3+}	1,8	0,09
FeO	3,6	5,5	7,2	3,9	Fe^{2+}	3,0	0,25
MnO	0,1	0,2	0,1	0,1	Mn^{2+}		
MgO	3,3	5,3	3,9	3,1	Mg^{2+}	1,9	0,26
CaO	3,1	7,1	5,8	5,7	Ca^{2+}	4,1	1,15
Na_2O	2,1	3,0	3,2	3,1	Na^{+}	2,3	1,07
K_2O	3,9	2,1	2,5	2,9	K^{+}	2,4	1,71
H_2O	3,0	-	-	-	O^{2-}	46,5	94,07
P_2O_5	0,2	0,3	0,2	0,3	P^{5+}		

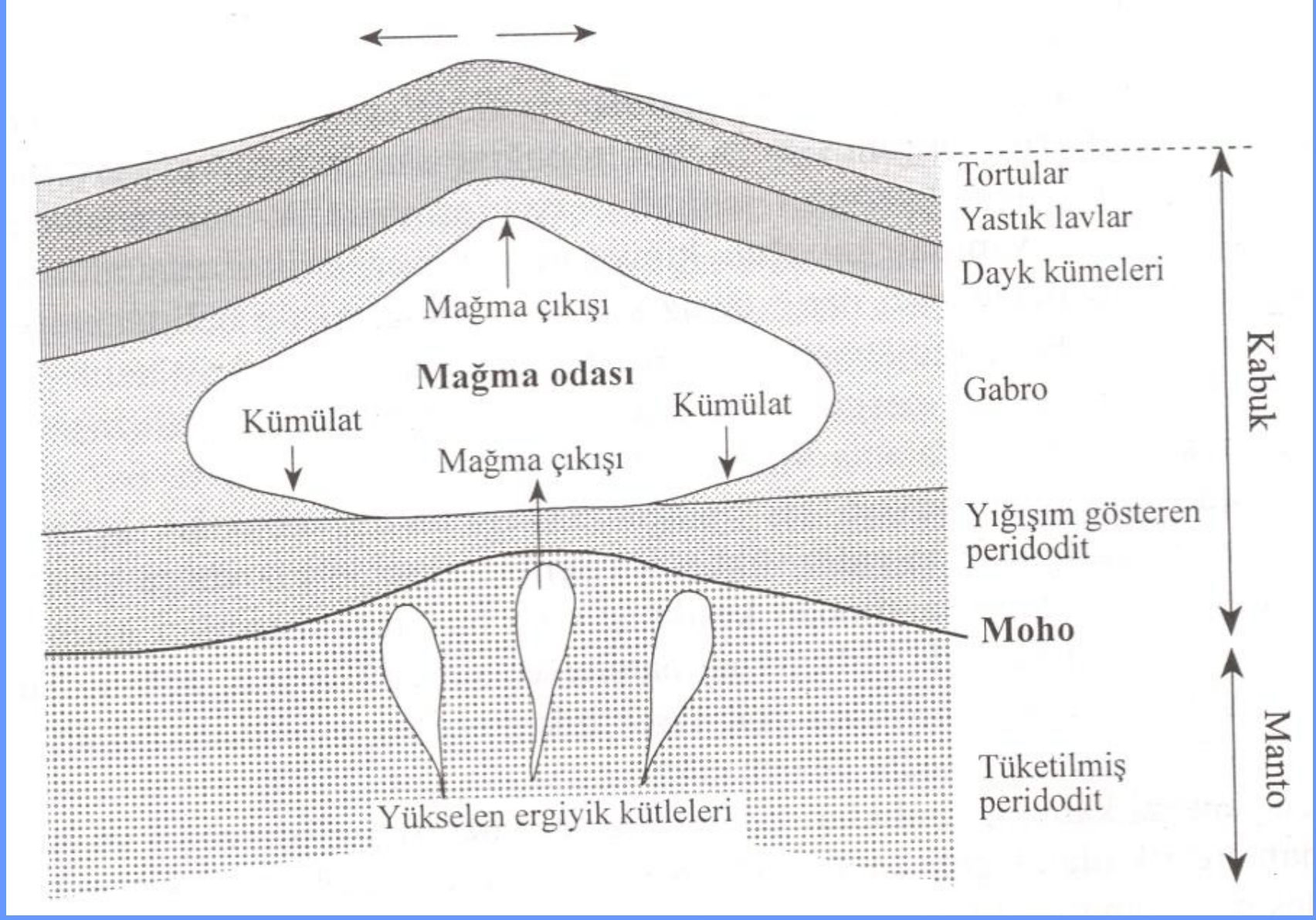
Okyanusal Kabuk

4-5 km'lik su derinliklerinde örnek almak son derece zor ve pahalı bir teknoloji gerektirir. Okyanus tabanının topografyası, yapısı ve yayılımı hakkındaki bilgiler yoğun jeofizik ve oşinografik çalışmalarla belirlenmiştir. Okyanusal kabuğun kimyasına ait veriler ise günümüzde halen devam etmekte olan derin deniz sondaj çalışmaları ile belirlenmeye çalışılmaktadır.

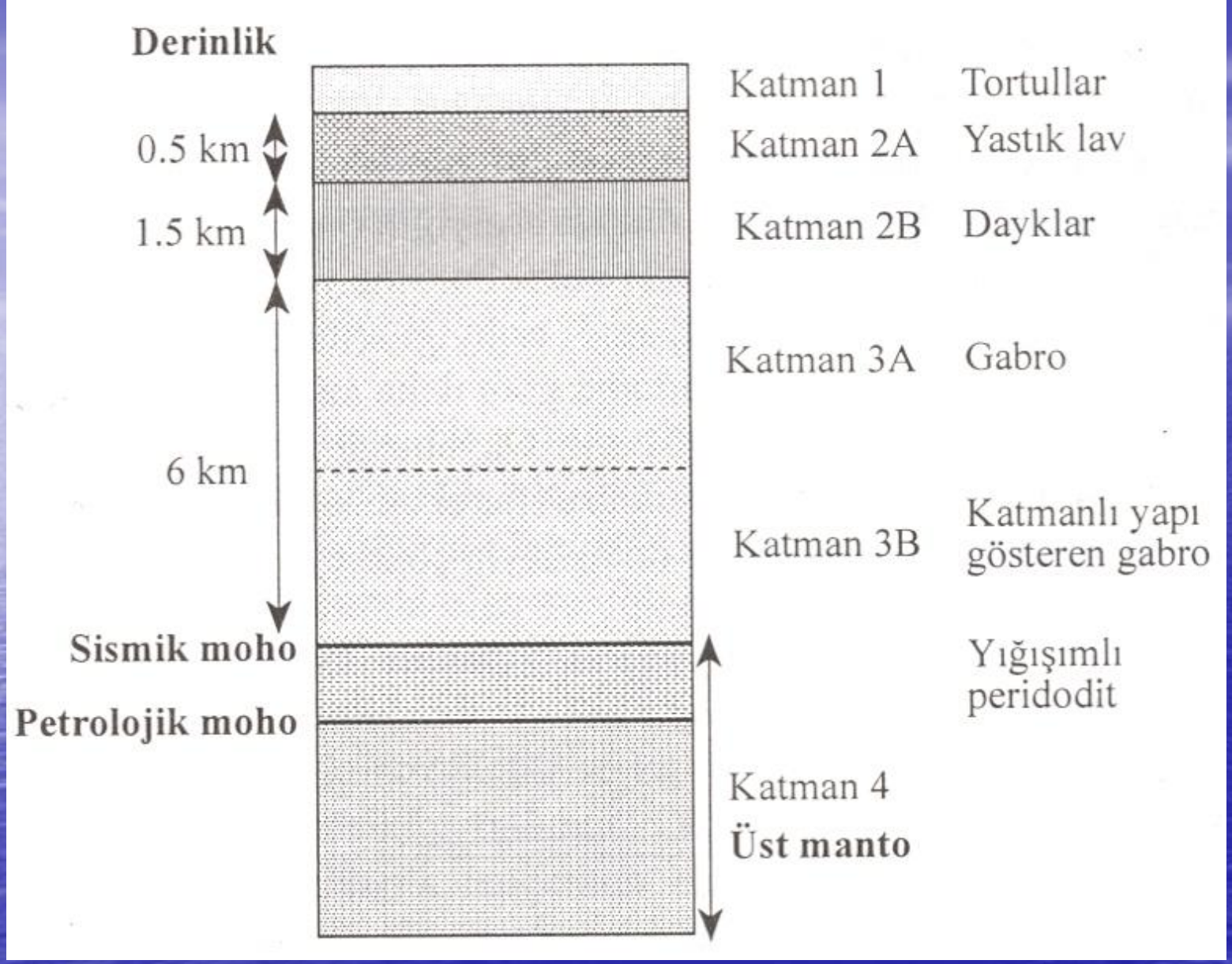
Okyanusal kabuk kalınlıkları bölgesel olarak değişim gösterebilir ve her zaman ardışık olarak gelişen 3 ayrı katmandan oluşur (Şekil 5 ve 6). Su kütlesinin hemen altında yer alan ilk katman çört, kil gibi tortullardan oluşur ve magmatik faaliyetlerle oluşturulan kabuğa sonradan ilave olur. İkinci katman bazalttan oluşur ve iki alt gruba ayrılır. Katman 2A, kırıklı ve boşluklu bir yapıya sahip olup düşük yoğunluklu ve yüksek porozitelidir. Bu nedenle bu katman içerisindeki sismik dalga hızları, bazaltlar üzerinde laboratuarda belirlenenden daha düşüktür. Okyanus ortası sırttan uzaklaştıkça bu katman incelir. Katman 2B ise normal bazalt bileşiminde olup 2A'ya göre daha yüksek sismik dalga hızı gösterir.

Sadece sismik veriler ışığında 3. katmanın özellikleri kesin olarak belirlenemez. Ofiyolitler üzerinde gerçekleştirilen petrolojik çalışmalar 3. katmanın gabro ve ultramafiklerden oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu katman da 3A ve 3b olmak üzere iki seviyeye ayrılır. Okyanus ortası sırt ekseninden uzaklaştıkça katman 3B'nin kalınlığında artış gözlenir. Bu kalınlık artışı ya eksenden uzaklaştıkça gelişen intrüzyona yada mantodan malzeme eklenmesine bağlıdır. 3A seviyesi genellikle çok iyi gelişmiştir. Bu seviye içerisinde sismik dalga hızları homojendir. 3A seviyesinin sırt ekseni yakınında varlığı tartışılmakta ise de eksenden uzaklaştıkça homojen bir kalınlığa sahiptir.

Bu 3. katmandaki gabro yığışımlı peridotit sınırı sismik moho olarak tanımlanır ve sismik olarak mantonun üst sınırı olarak kabul edilir (Şekil 5 ve 6). Buna karşın petrolojik moho sınırı daha derinde yer alır ve yığışımlı peridotitin masif peridotite dönüştüğü sınır olarak kabul edilir.



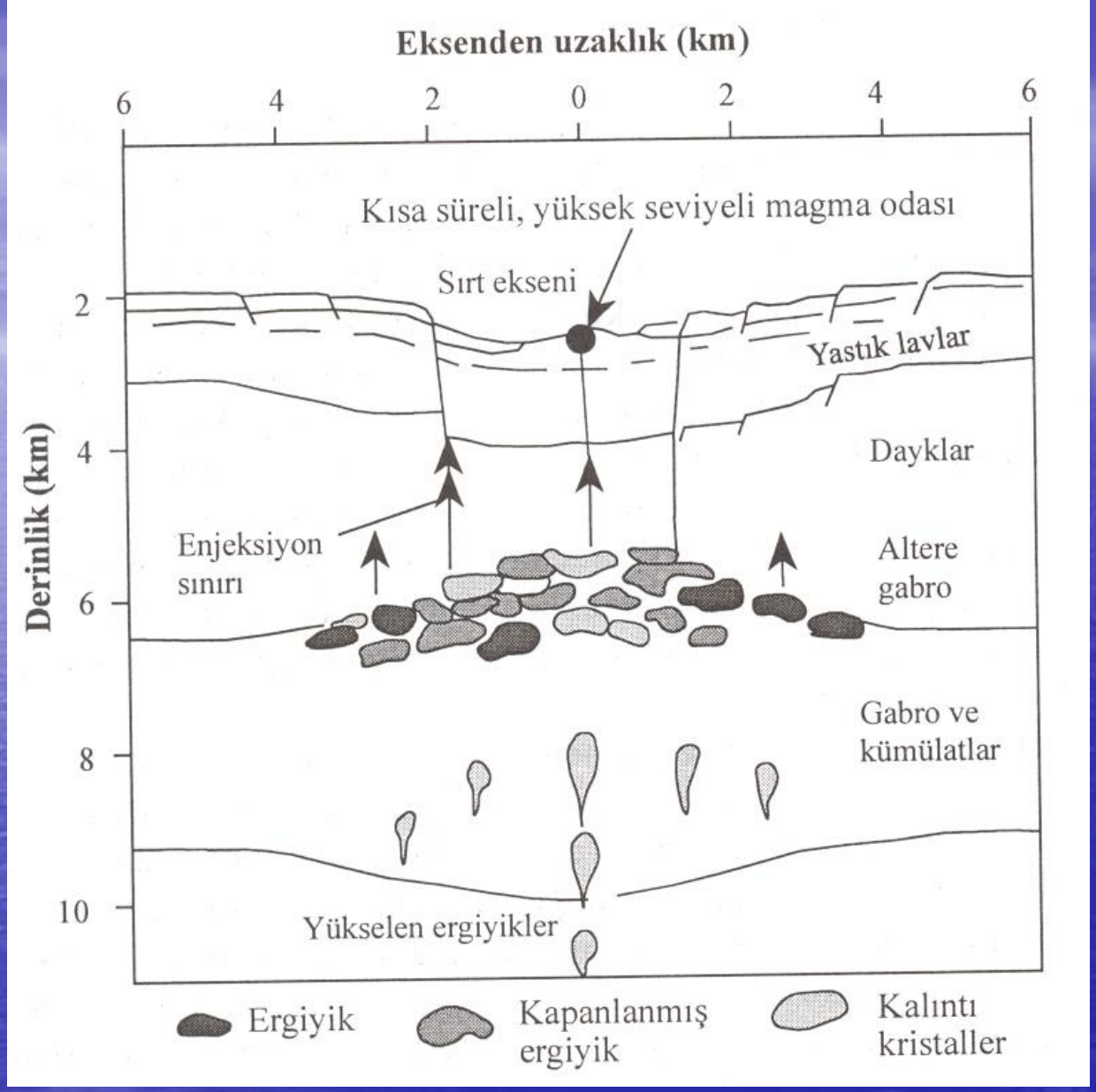
Şekil 5. Açılma ekseni boyunca meydana gelen magmatik işlemler sonunda okyanusal kabuğun yapısının gelişimi. Magma odasının genişliği yaklaşık 10 km'dir.



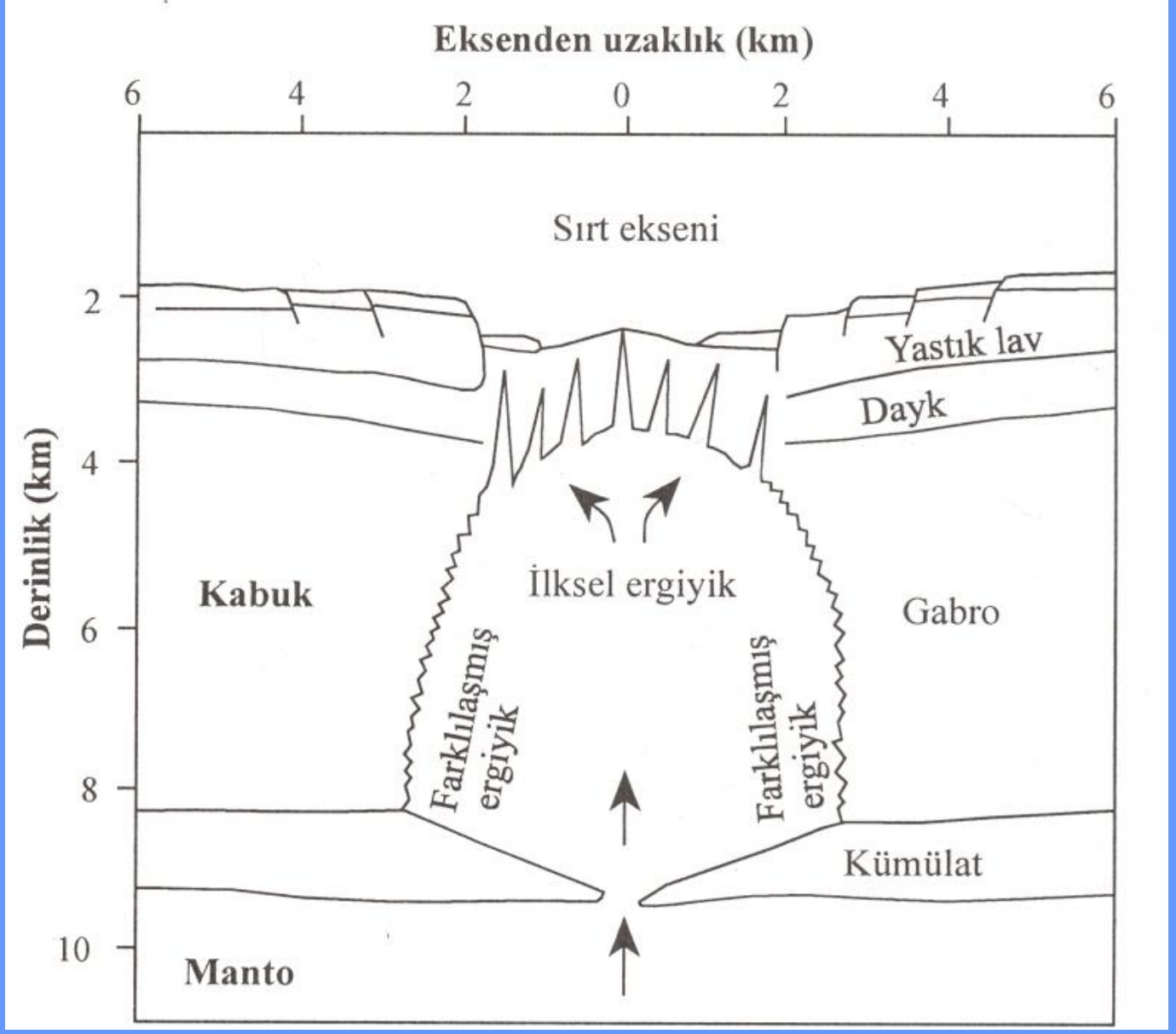
Şekil 6. Okyanusal kabuğun genelleştirilmiş bir kesiti.

Magmanın Depolanması ve Çıkışı

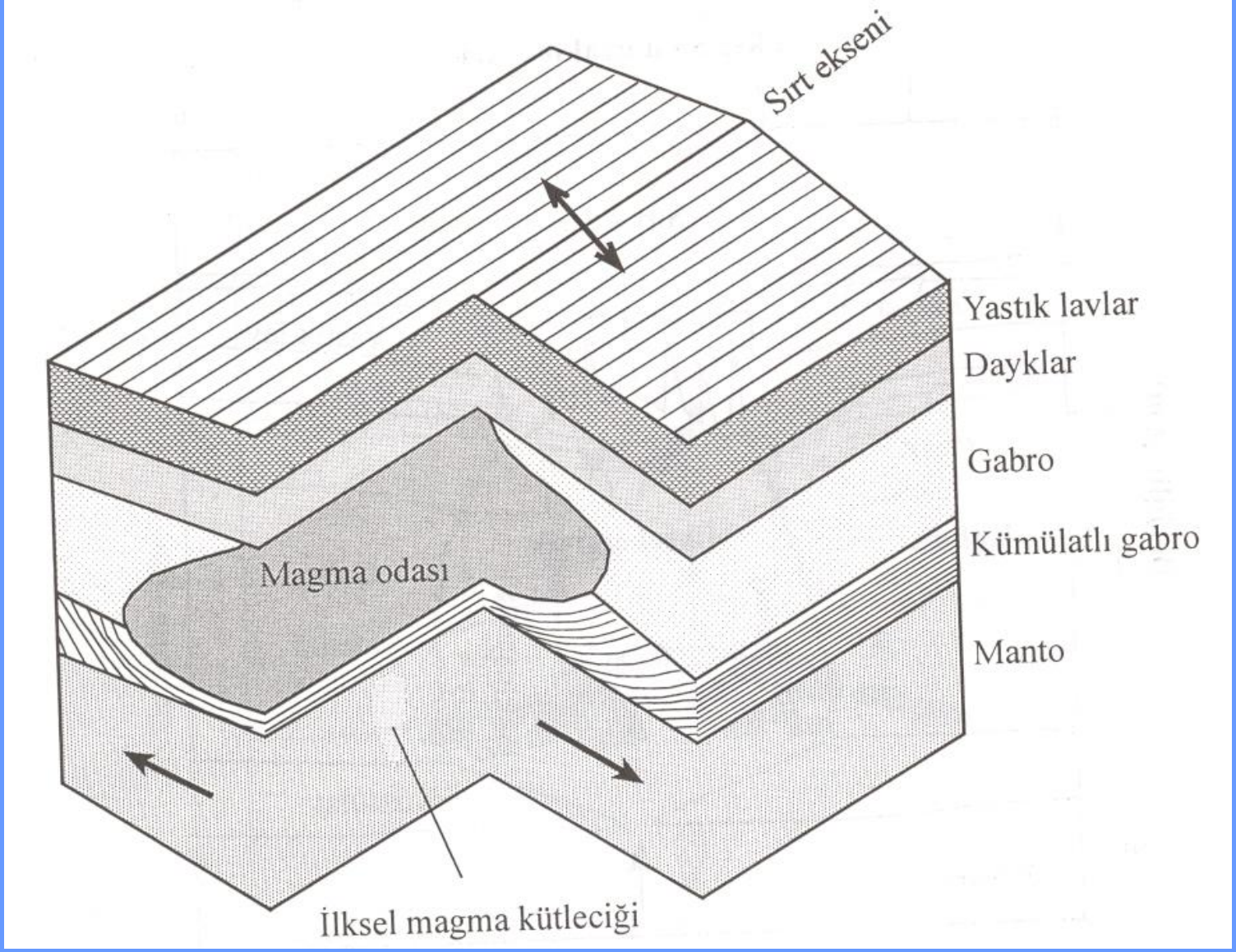
Okyanusal kabuğun gelişimi için okyanus sırtın altında bir magma odasının varlığı kabul edilir. Bu aynı zamanda ofiyolit komplekslerin yapısını açıklanması için de gereklidir. Yapılan sismik çalışmalar, magma odalarının varlığı ve büyüklüklerinin sırt boyunca gelişen açılmayla orantılı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Isısal modelleme çalışmaları, hareket hızı 0,5-0,9 cm/yıl olan sırtların altında devamlı bir magma odasının varlığını ortaya koymuştur. Bu yayılma hızının altında devamlı magma odasının varlığı, mümkün olamaz. Yayılma hızı arttıkça oluşacak magma kütlesi de büyüyecektir (Şekil 7, 8 ve 9).



Şekil 7. Açılma hızı yavaş okyanus ortası sırtlarda gelişen sürekli oluşumlu magma kütlecikleri.



Şekil 8. Yüksek açılma hızlı okyanus ortası sırtlarda gelişen magma odası.



Şekil 9. Açılma hızı yüksek okyanus ortası sırt eksenleri altında bulunduğu öngörülen açık sistem magma odasının şematik gösterimi. Magma odası, eksen altında zaman zaman oluşan ergimiş mantosal diapirlerle sürekli olarak tamamlanır.