Serial Powerpoint Presentasi: Karst Hydrogeochemistry

HIDROGEOKIMIA KARST

**Tjahyo Nugroho Adji
KARST RESEARCH GROUP
FAC. OF GEOGRAPHY--GADJAH MADA UNIVERSITY
INDONESIA**

Interaksi udara-batu gamping-air

- air hujan dari udara dan jatuh ke permukaan
 - proses fisik dan kimia yang melibatkan unsur gas, cair dan padatan
 - perpindahan massa antara udara, air, dan batuan
-

**Dikenal sebagai sistem batuan karbonat
dan disebut sistem CO₂-H₂O-CaCO₃**

-
- dikenal Karst Dinamic System (KDS)
 - proses yang terjadi di interface/batas adalah transfer massa atau difusi
 - proses kimia lebih dominan terjadi di air

1. ketika terjadi hujan, gas karbondioksida (CO_2) di atmosfer masuk ke dalam air melalui proses difusi

2. air yang mengandung CO_2 bersenyawa membentuk asam karbonat (*carbonic acid*) dengan reaksi kimia CO_2 (di air) + H_2O ----- H_2CO_3 , dan dapat dikatakan bahwa gas karbondioksida larut dalam air

3. H_2CO_3 merupakan asam kuat, maka dapat mengalami *dissociation* (perpecahan) yaitu yang pertama H_2CO_3 ----- $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ dan yang kedua adalah HCO_3^- ----- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ dengan proporsi yang kecil di atas pH 8,4 sehingga dapat diabaikan.

4. ketika air dan batuan karbonat berinteraksi, terjadi pelepasan ion dan kemudian terjadi reaksi pelarutan karbonat $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

5. CO_3^{2-} bergabung dengan ion H^+ yang lepas pada reaksi (3) sehingga $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$

Precipitation

Dissolution

Gaseous
Phase

$\text{CO}_2(\text{g})$

$\text{CO}_2(\text{aq})$

H_2O

H_2CO_3

Aquatic
Phase

H^+

HCO_3^-

Ca^{2+}

CO_3^{2-}

HCO_3^-

Solid
Phase

CaCO_3

SISTEM HIDROLOGI KARST

Karst Water Balance

$$QB = Qa + QI + Qd + QR - Qs$$

- QB= total output
- Qa = aliran permukaan non-karst (allogenic)
- QI = run-off dari internal karst
- Qd = infiltrasi yang bersifat diffuse
- QR= sungai permukaan dalam karst (autogenik)
- QS = simpanan di akuifer

$$QB = Qa + QI + Qd + QR - Qs$$

- QB= total output
- Qa = aliran permukaan non-karst (allogenic)
- QI = run-off dari internal karst
- Qd = infiltrasi yang bersifat diffuse
- QR= sungai permukaan
- QS = simpanan di akuifer

2 komponen utama airtanah karst

Conduit Flow

DEBIT BULANAN

SELONJONO (lt/dt)
Tinggi tempat 475 m dpal
Tipe terdrainase bebas
Perenial
Jernih di musim penghujan

GREMENG (m3/dt)
Tinggi tempat 250 m dpal
Tipe resurgence
Perenial
Keruh dimusim penghujan

TELENG (lt/dt)
Tinggi tempat 250 m dpal
Tipe terbendung
Perenial
Jernih di musim penghujan

PONJONG (lt/dt)
Tinggi tempat 225 m dpal
Tipe terbendung
Perenial
Jernih di musim penghujan

BENDUNGAN (m3/dt)
Tinggi tempat 437,5 m dpal
Tipe terbendung
Perenial
Jernih di musim penghujan

GEDAREN (lt/dt)
Tinggi tempat 250 m dpal
Tipe terbendung
Perenial
Jernih di musim penghujan

Epikarst sebagai tandon utama

DIFFUSE FLOW SYSTEM

Approaches "Darcy" Flow

CONDUIT FLOW SYSTEM

Approaches Pipe Flow

Pelarutan Batuan Karbonat

- Secara umum, dari proses kimia diatas, tampak bahwa batuan gamping akan larut dalam air yang asam (H_2CO_3)
- Air yang asam dalam hal ini adalah air yang undersaturated (meteoric water) thd. mineral gampingan (kalsit, dolomit, dll)
- Tingkat pelarutan turun secara drastis pada tingkat kejenuhan sekitar 65-90% (Fetter, 1994)

Max.

0

0

50

100

Kejenuhan (%)

Laju pelarutan (g/dt/cm²)

Dissolution Rate vs. % Saturation

Faktor-faktornya

1. Kandungan CO₂ dan suhu dalam air

- Gas CO₂ masuk ke air melalui interface udara-air dan membentuk CO₂ di larutan

- CO₂ terlarut kemudian bereaksi dengan air membentuk asam karbonat

- Jika kita ingat Henry's Law, bahwa kemudahan larut gas karbondioksida di air akan sebanding dengan tekanan parsialnya dan berbanding terbalik dengan suhu, maka

$$K_{\text{CO}_2} = [\text{H}_2\text{CO}_3] / P_{\text{CO}_2}$$

- P_{CO₂} adalah tekanan parsial gas karbondioksida, sehingga konsentrasi CO₂ terlarut akan naik seiring dengan naiknya P_{CO₂} pada fase gas
- Akan tetapi, CO₂ terlarut dan P_{CO₂} akan turun seiring dengan naiknya temperatur

Henry's Law

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$
- $K_{\text{CO}_2} = [\text{H}_2\text{CO}_3] / P_{\text{CO}_2} [\text{H}_2\text{O}]$
- di air $[\text{H}_2\text{O}] = 1$, diabaikan, sehingga
- $[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}$
- $K_{\text{CO}_2} = [\text{H}_2\text{CO}_3] / P_{\text{CO}_2} \dots\dots\dots (1)$
- $\text{H}_2\text{CO}_3 = P_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{CO}_2} \dots\dots\dots (2)$

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \dots\dots\dots(3)$$

- Jika rumus 1 dikombinasikan dengan rumus 3 rumus untuk mencari K_1 diatas, maka tekanan parsial gas karbondioksida :

$$\text{PCO}_2 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / K_1 \text{ KCO}_2$$

- Secara teoritis maka tekanan parsial gas karbondioksida adalah tekanan pada fase gas yang dianggap berada pada kondisi setimbang/equilibrium dengan sampel air yang dianalisis. Sehingga, tidak penting untuk mengetahui tekanan gas karbondioksida di udara pada saat sampel diambil

Sehingga, jika suhu air naik, maka tingkat pelarutan batuan karbonat akan turun, dan sebaliknya, karena :

Ingat hukum Raoult-Dalton untuk kesetimbangan fase udara-fase air :

$$C_A = P_A / (R \cdot T) \text{ dimana } C_A = \text{konsentrasi larutan}$$
$$P_A = \text{tekanan parsial gas di larutan}$$
$$R = \text{universal gas constant}$$
$$T = \text{suhu}$$

Sehingga, jika $1/RT$ dianggap sebagai Z_A dimana Z_A adalah **koefisien fugasitas** larutan pada fase udara, maka

$C_A = P_A \cdot Z_A$ dan **$Z_A = 1/RT$** , maka **koefisien fugasitas** berbanding terbalik dengan **suhu**

■ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$,
ekuilibriumnya :

■ $C_A = P_A \cdot Z_A$

■ $\text{H}_2\text{CO}_3 = P_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{CO}_2}$

■ Sehingga jelas bahwa konsentrasi H_2CO_3 dalam air akan turun seiring dengan naiknya suhu, dan sebaliknya

Table 5.2
Equilibrium Constants for Carbonate Reactions^a

$T(^{\circ}\text{C})$	pK_w	pK_{CO_2}	pK_1	pK_2	pK_c	pK_a	pK_d
0.0	14.94	1.11	6.58	10.63	8.38	8.22	16.56
5.0	14.73	1.19	6.52	10.55	8.39	8.24	16.63
10.0	14.53	1.27	6.46	10.49	8.41	8.26	16.71
15.0	14.35	1.34	6.42	10.43	8.43	8.28	16.79
20.0	14.17	1.41	6.38	10.38	8.45	8.31	16.89
25.0	14.00	1.47	6.35	10.33	8.48	8.34	17.00
30.0	13.83	1.52	6.33	10.29	8.51	8.37	17.12
35.0	13.68	1.58	6.31	10.25	8.54	8.41	17.25
40.0	13.53	1.68	6.30	10.22	8.58	8.45	17.39

^aAll values are expressed as negative logarithms (pK s).

K_w , K_{CO_2} , K_1 , and K_2 are from Harned and Owen (1958); K_c and K_a are from Plummer and Busenberg (1982); K_d is from Langmuir (1971).

SATURATION INDEX (CALCITE)

2. pH

Table 2. Distribution of carbonate species as a function of pH at 20°C (from Fetter, 1994).

pH	H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻		CO ₃ ²⁻
2.00	99.99 %	Naik ↑	0.01 %	↓	
3.00	99.96 %		0.04 %		
4.00	99.60 %		0.40 %		
5.00	96.00 %		4.00 %		
6.00	70.60 %		29.40 %		
6.38	50.00 %		50.00 %		
7.00	5.20 %		94.80 %		
8.00	2.30 %		97.70 %	Naik	
9.00			96.00 %	↑	4.00 %
10.00			70.60 %		29.40 %
10.38			50.00 %		50.00 %
11.00			5.20 %		94.80 %
12.00			2.30 %		97.70 %
13.00			0.20 %		99.80 %
					Naik ↓

- **Berarti : semakin kecil pH, maka proses pelarutan akan semakin intensif**
- **Tetapi faktor ini tidak berdiri sendiri, karena juga berasosiasi dengan komponen lain seperti :**
 - **Suhu**
 - **CO₂ terlarut**
 - **Asal air**

3. Pengaruh dari ion lain

- Pada sistem KDS ion mayor selain Ca^{2+} dan HCO_3^- biasanya juga terlarut dalam air, biasanya Mg^{2+} punya proporsi yang cukup tinggi, sementara SO_4^{2-} biasanya kecil
- Ion alkali bahkan sering dijumpai pada sistem ini jika lokasinya dekat dengan laut atau danau yang asin di daerah arid
- Pengaruh ion-ion tersebut adalah terhadap kemudahan untuk melarutkan batuan gamping (solubility)

Penambahan 0,1 % larutan NaCl (ion lain) meningkatkan pelarutan sebesar 10-20%

Contoh di alam

(a)

(b)

(c)

Penambahan ion sejenis menurunkan tingkat pelarutan

Hujan

Menambah proses pelarutan

Cl^- , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-}
 NO_3^- , Ca^{2+} , HCO_3^-

Memperlambat Proses pelarutan

Sandstone

Presipitasi mineral²
yg. mengandung
 CO_3^{2-} dan Ca^{2+}

Ca^{2+} dan HCO_3^- sudah jenuh dalam air dan
memperlambat dissolution process

4. Mixing

- Teori percampuran (mixing) pertama kali diperkenalkan oleh Bogli (1964) yaitu jika ada dua air karst yang sama-sama sudah jenuh terhadap kalsit, maka jika bercampur akan menghasilkan air yang agresif terhadap batuan gamping
- Adanya tenaga mekanis karena ada dua air yang bercampur memiliki PCO_2 yang berbeda
- Contoh 1) air di gua dan 2) mixing dengan air laut

Mixing – perkembangan gua sangat cepat pada zone sedikit dibawah muka air, dimana terjadi mixing antara air vadose yang jenuh CO_2 dan air freatik yang punya CO_2 sedikit & sudah jenuh terhadap kalsit akan menghasilkan air yang agresif terhadap kalsit

- vadose (air perkolasi dari atas menuju muka air)
- air freatik (air pada zone jenuh air)

Mixing dengan air laut

Garis A,B,dan C pada tekanan parsial CO₂ yang berbeda-beda

Tingkat pelarutan batuan karbonat

- **Agresivitas airtanah karst** : sifat mudah atau tidaknya air untuk melarutkan batuan karbonat
- Dipengaruhi oleh faktor-faktor seperti yang sudah dijelaskan diatas
- Ingat konsep equilibrium reaksi kimia

Kandungan bikarbonat terlarut

Equilibrium

dissolution

precipitation

Pendekatan Kinetik

- Ingat hukum termodinamika
- **Law of mass action** bahwa tingkat reaksi akan sebanding terhadap konsentrasi efektif dari ion yang bereaksi
- $A + 2B = C$, maka $\text{rate} = [A] [B]^2$
- atau $\text{rate} = k [A] [B]^2$

- Reaktan A dan B bereaksi menghasilkan produk C dan D
- Konsentrasi A dan B menurun sampai mencapai nilai yang tidak berubah menurut waktu
- Konsentrasi C dan D naik sampai mencapai nilai yang tidak berubah menurut waktu

Konsentrasi

Waktu

- Reaksi tersebut berjalan terus sampai suatu ketika konsentrasi A, B, C, dan D mencapai konstant
- Jika kemudian rasio $[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$ diberi notasi K dan pada kondisi tersebut dinamakan equilibrium, maka K dikenal sebagai **equilibrium constant**
- $$K = \frac{[C]^c [D]^d \text{ (produk)}}{[A]^a [B]^b \text{ (reaktan)}}$$
- [] bisa mol/liter atau yang lain atau bisa pula besaran aktivitas ion-nya

- Equilibrium konstant bisa juga disebut sebagai rasio antara reaksi ke-kanan (*forward reaction*) dan reaksi ke-kiri (*reverse reaction*)
- Reaksi ke-kanan (fr) = $k_2 [A]^a [B]^b$
- Reaksi ke-kiri (rr) = $k_1 [C]^c [D]^d$
- Jika fr = rr, maka
- $$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K$$
- Angka K tergantung dari unit yang digunakan dan suhu air
- Nilai K untuk mineral-mineral yang mudah larut dikenal sebagai **solubility product** atau **K_{sp}**
- Biasa disajikan dalam nilai logaritma
- K_{sp} kalsit = $10^{-8,48}$
- K_{sp} gipsum = $10^{-4,6}$
- dst

Hubungan antara Aktivitas – Konsentrasi Ion

- $[Ca^{2+}]$ = aktivitas ion kalsium
- (Ca^{2+}) = konsentrasi ion kalsium (mmol/liter)
- Pada kenyataannya, konsentrasi efektif suatu ion di air berbeda dengan konsentrasi aktualnya, karena ada perbedaan jumlah valensi (+ atau -)
- Konsentrasi efektif dari suatu ion terlarut dikenal sebagai **aktivitas ion**
- Rasio antara aktivitas ion dan konsentrasi ion dikenal sebagai koefisien aktivitas (γ)
- $(\alpha) = \gamma \cdot m$, dimana γ = koefisien aktivitas
 m = konsentrasi dalam molalitas

Debye-Huckle Theory

- Teori ini mengemukakan model bahwa koefisien aktivitas dari suatu ion dapat dihitung atas dasar efek dari interaksi ion-ion terlarut
- $\log \gamma_i = (-A z_i^2 \cdot \sqrt{I}) / (1 + B a_o \sqrt{I}) + bI$
- dimana
 - A = konstanta tergantung nilai suhu dan tekanan
 - z_i = valensi ion yang akan dicari
 - I = kekuatan ion, dicari dengan rumus
- $I = 1/2 \sum (m_i \cdot z_i)^2$, m = molalitas; z = valensi
 - B = konstanta tergantung suhu dan tekanan
 - a_o = tetapan atas dasar eksperimen

Indeks kejenuhan (SI) terhadap mineral CaCO_3

- Ingat bahwa reaksi proses pelarutan kalsit adalah :

- Jika kita sudah tahu koefisien aktivitas dari Ca^{2+} dan CO_3^{-} , ingat : $[\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3] K_2 / [\text{H}^+]$ dan K_{Sp} kalsit pada 25°C adalah $10^{-8.48}$, maka pada T larutan sampel dapat didekati dengan formula:

$\ln K_{T2} - \ln K_{T1} = (H^\circ R / R) (1/T1 - 1/T2)$, kemudian

- SI terhadap CaCO_3 dapat dicari, karena menurut Davis:
- $\text{SI kalsit} = \text{KIAP kalsit} / K_{\text{Sp kalsit}}$, sementara :
- $\text{KIAP kalsit} = [\text{CO}_3] \times [\text{Ca}^{2+}]$

Contoh

Element	mg/l	A_{wv}	m	z	$m.z^2$	I	log				log
							γ	γ	α		α
EC (mikroS/cm)	570										
T (°C)	21.1										
pH	6										
Eh (mV)	350										
Na ⁺	37	22.99	0.001609	+1	0.00161	0.0089	-0.042	0.909	0.00146		-2.83
K ⁺	1	39.10	2.56E-05	+1	2.6E-05	0.0089	-0.043	0.906	0.00002		-4.63
Ca ²⁺	24	40.08	0.000599	+2	0.0024	0.0089	-0.163	0.687	0.00041		-3.39
Mg ²⁺	39	24.31	0.001605	+2	0.00642	0.0089	-0.161	0.691	0.00111		-2.96
Fe ²⁺	7	55.87	0.000125	+2	0.0005	0.0089	-0.160	0.691	0.00009		-4.06
HCO ₃ ⁻	220	61.02	0.003606	-1	0.00361	0.0089	-0.041	0.910	0.00328		-2.48
SO ₄ ²⁻	40	96.06	0.000416	-2	0.00167	0.0089	-0.165	0.684	0.00028		-3.55
Cl ⁻	55	35.45	0.001551	-1	0.00155	0.0089	-0.043	0.906	0.00141		-2.85
					0.01777						

Note : K_{Sp} calcite at 25°C is $10^{-8.48}$ and K_{Sp} gypsum at 25°C is $10^{-4.6}$

The data T (°C) in all borehole is not at 25°C, hence, all of T are to be converted by this formula :

$\ln KT_2 - \ln KT_1 = (H^\circ R / R) (1/T_1 - 1/T_2)$ page 108 of the note

SI with respect to calcite

1. CO₃ activity, by formula,

[CO₃] = [HCO₃] K₂ / [H⁺]

[CO₃] = $10^{-2.48} \times 10^{-10.33} / 10^{-5.7}$

[CO₃] = $10^{-7.11}$

2. KIAP Calcite = [Ca²⁺] [CO₃²⁻]

KIAP Calcite = $10^{-3.39} \times 10^{-7.11}$

KIAP Calcite = $10^{-10.5}$

3. SI = KIAP calcite/K_{Sp} calcite

SI = $10^{-10.5} / 10^{-8.50}$

SI = $10^{-2.0}$

SI = undersaturated

Klasifikasi Tingkat Pelarutan Dengan SI

Fase Pelarutan atau Pengendapan terhadap Mineral Karbonat (CaCO_3)

Nilai SI	Klasifikasi	Proses Hidrogeokimia
Negatif (<0)	Tidak jenuh (undersaturated)	Masih mampu melarutkan kalsit
0	Seimbang (equilibrium)	Setimbang
Positif (>0)	Jenuh (supersaturated)	Mengkristal /membentuk padatan (solid)

Klasifikasi agresivitas menggunakan diagram agresivitas kimia pada sistem pH – T°C – CaCO₃

- derajat keasaman-suhu-kesadahan
- Menghitung selisih pH (ΔpH) dan selisih TAC (ΔTAC) tiap sampel searah aliran sungai bawah tanah
- TAC adalah nilai yang dimunculkan untuk mewakili kandungan CaCO₃ terlarut dengan asumsi bahwa 1 TAC = 10 mg/lit CaCO₃

Kelas agresivitasnya

- Kelas 1 : saturated water (air jenuh)
- Kelas 2 : moderately saturated water (air agak jenuh)
- Kelas 3 : slightly saturated water (air sedikit jenuh)
- Kelas 4 : equilibrated water (air setimbang)
- Kelas 5 : slightly aggressive water (air sedikit agresiv)
- Kelas 6 : moderately agresive water (air agak agresiv)
- Kelas 7 : aggressive water (air agresiv)

AGRESIVITAS AIR TANAH KARST SUNGAI BRIBIN

Analisis hidrokemograf

Analisis hidrograf – pemisahan base flow sungai bawah tanah