

JEOTERMAL AKIŞKANLARDA SU-KAYAÇ ETKİLEŞİMİ

Halim MUTLU

ÖZET

Jeotermal akışkanlara yönelik su-kayaç etkileşimi çalışmaları minerallerin denge durumları ve doygunluk indekslerinin saptanması, çeşitli iyon aktivite ve faz diyagramlarının oluşturulması ile akışkanların rezervuar sıcaklıklarının hesaplanması gibi çeşitli termodinamik uygulamaları kapsamaktadır. Bu hesaplamalar WATEQ, WATEQF, WATSPEC, PHREEQE, SOLMINEQ ve SOLVEQ gibi literatürden kolaylıkla temin edilebilecek çeşitli jeokimyasal yazılım programları ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, sulardaki çeşitli ana iyonlar için hazırlanan diyagramlar sulardaki çözünmüş katıların kökeni ve ayrıca karışım, kaynama gibi jeokimyasal işlevlerin belirlenmesinde oldukça sık kullanılmaktadır. Bu çalışmada, termal suların jeokimyasal değerlendirilmesi ülkemizin muhtelif bölgelerinde yapılan araştırmalardan derlenen su kimyası verileri ile tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Su kimyası, su-kayaç etkileşimi, jeotermal.

ABSTRACT

Water-rock interaction studies for geothermal fluids comprise a series of thermodynamic applications including estimation of equilibrium states and saturation indices of minerals and assessment of reservoir temperatures of fluids on the basis of various ion activity and phase diagrams. These computations are carried out with a variety of softwares such as WATEQ, WATEQF, WATSPEC, PHREEQE, SOLMINEQ and SOLVEQ that can be easily obtained from the literature. Moreover, diagrams based on abundance of various major ions are widely used to determine the origin of dissolved solids as well as assessment of some geochemical processes such as mixing and boiling. In this study, geochemical assessment of thermal waters is discussed based on water chemistry data compiled from previous investigations conducted in different geothermal fields in Turkey.

Key Words: Water chemistry, water-rock interaction, geothermal.

1. GİRİŞ

Su-kayaç etkileşimi jeotermal sahaların sıcaklık potansiyelinin tespit edilmesinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Rezervuar sıcaklığının en az hata ile veya gerçeğe en yakın bir şekilde belirlenmesi jeotermal arama çalışmalarının sonraki aşamalarına ışık tutmakla beraber jeotermal potansiyelin ne amaçla kullanılması gerektiğine de yardımcı olmaktadır. Son yıllarda, kimyasal analiz teknikleri ve jeotermometre denklemlerindeki gelişmeler rezervuar sıcaklıklarının daha hassas olarak hesaplanmasına olanak tanımaktadır. Jeotermometre denklemlerinin kullanılması bunların esas alındığı jeokimyasal süreçlerin ve bazı temel kimyasal prensiplerin bilinmesini öngörmektedir. Kimyasal modellemenin amacı kısaca aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [1]:

Kimyasal reaksiyon modellemesinde, mevcut veriler (1) hangi tür kimyasal reaksiyonların oluştuğu, (2) söz konusu reaksiyonların ne yönde geliştiği ve ne kadar devam ettiği, (3)

reaksiyonların ne çeşit şartlar altında oluştuğu (açık-kapalı ortam, denge durumu, sabit veya değişken sıcaklık v.b.) ve (4) su bileşimi ve mineralojinin, doğal işlevler ve sistemde oluşan düzensizliklere karşı nasıl değiştiğinin saptanmasında kullanılmaktadır. Eldeki veriler ise sıvı fazlarına ait kimyasal analiz sonuçları, hidrojeoloji, mineraloji, gaz kompozisyonları, izotopik veriler ve diğer ilgili bilgilerden oluşmaktadır. Büyük ölçüde zihinsel bir egzersiz olan kimyasal reaksiyon modellemesi (1) denge ayrıştırması (equilibrium speciation), (2) kütle-denge ve (3) reaksiyonun ne şekilde geliştiğine yönelik hesaplamalar ile yürütülür.

2. JEOKİMYASAL TEORİ

Termal suların jeokimyasal değerlendirilmesinde sudaki bileşik ve iyonların termodinamik davranışlarının bilinmesi gerekir. Bu bölümde, jeotermal suların jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde sıkça kullanılan termodinamik yaklaşımlar verilmiştir.

2.1. İyonik Ayrıştırma (Ionic Speciation)

İyonik ayrıştırma veya denge ayrıştırması, sıvı bileşiklerin dengesel olarak serbest iyonlar, iyon çiftleri veya karmaşıklar şeklinde ifade edilmesidir. Bir başka deyişle, denge ayrıştırma hesapları, sıvı fazdaki iyonik formların sudaki dağıtımını esas almaktadır. Bu tür bir iyonik dağıtıma yönelik literatürde çok sayıda yazılım sistemi mevcuttur (WATEQ: [2]; WATEQF: [3]; WATSPEC: [4]; PHREEQE: [5]; SOLMINEQ: [6]; SOLVEQ: [7]). Bunlardan WATSPEC programı [4], WATEQ'in [2] gelişmiş bir sürümüdür. Oluşum birlikteliği göstermeyen kimyasal bileşikler, çözeltide genellikle serbest iyon ve değişik iyon çiftleri şeklinde bulunurlar. WATSPEC programı farklı bileşiklere ait toplam konsantrasyonlardan (bir su örneğine ait kimyasal analiz sonuçları) yola çıkarak, su örneğinin detaylı kimyasal bileşimini (tüm serbest iyonlar ve iyon çiftleri) hesaplar. 18 adet toplam element konsantrasyonu, 70 adet bileşik ve 40 adet mineralden oluşan model, bileşikler arasında homojen bir dengenin varlığını esas almaktadır. Örneğin, bir su kompozisyonu içindeki toplam sodyum konsantrasyonu (Σm_{Na}), tüm sodyum bileşikleri konsantrasyonları toplamına eşittir.

$$\Sigma m_{Na} = m_{Na^+} + m_{NaHCO_3^0} + m_{NaCO_3^-} + m_{NaCl^0} + m_{NaSO_4^-} \quad (1)$$

İyonik bileşiklere ait konsantrasyonların hesaplanması söz konusu bileşiklerin sıcaklık bağımlı çözünme reaksiyonlarını esas almaktadır. Örnek olarak, değişik sodyum bileşikleri, karbonat ve su için reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Diğer serbest iyon ve iyon çiftlerinin de göz önüne alınmasıyla, n sayıda reaksiyon elde edilir. n bilinmeyenli n denklemin aritmetik çözümü sonucunda, su içindeki bileşik ve iyonların konsantrasyonları hesaplanır. WATSPEC programı bu problemi sürekli fraksiyon ve yineleme (iterasyon) metodu kullanarak çözmektedir. Yukarıda gösterilen reaksiyonların denge sabitleri sıcaklığın fonksiyonu olarak değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda daha doğru sonuç alınabilmesi için, WATSPEC programındaki bazı bileşiklerin denge sabitleri sıcaklık bağımlı çözünürlük denklemleri [8] kullanılarak hesaplanabilir. Alterasyon mineralleri ile denge halinde olan jeotermal suların bileşiminde basıncın fazla bir etki göstermediğini vurgulanmıştır [9]. Bununla birlikte, jeotermal sistemlerdeki çözelti/mineral dengesinin 1–200 barlık bir aralıkta basınçtan fazla etkilenmediği ortaya konmuştur [10]. Bu nedenle, denge – doyumluk hesaplamalarının 1 barlık basınç altında gerçekleştirilmesi ile elde edilen sonuçlar oldukça güvenilirdir.

2.2. Aktivite-Konsantrasyon İlişkisi

Çözelti içindeki bir bileşiğin termodinamik davranışı, bu bileşiğin konsantrasyonu ile değil aktivitesi ile belirlenir. Ancak, çözülmüş bir iyon veya bileşiğin aktivitesini laboratuarda ölçmek mümkün değildir. Bir iyonun kimyasal aktivitesi, molal konsantrasyonun aktivite katsayısı (γ) olarak bilinen bir faktörle çarpımına eşittir. Aktivite ve konsantrasyon arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlerle verilmektedir:

$$m_i = \frac{c_i}{w_i} 10^{-3} \quad (9)$$

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (10)$$

c_i = i iyonunun konsantrasyonu (mg/l veya ppm)

w_i = i iyonunun gram formül ağırlığı

a_i = i iyonunun aktivitesi

m_i = i iyonunun molalitesi

γ_i = i iyonunun aktivite katsayısı

Çözülmüş bileşiklerin aktivite katsayılarının hesaplanması için çok sayıda denklem önerilmiştir. Bunlardan Debye-Hückel denklemi seyreltik çözeltiler (jeotermal sularda) için en sık kullanılanıdır:

$$-\log \gamma_i = \frac{A.z_i^2.\sqrt{I}}{1 + a_0.B\sqrt{I}} \quad (11)$$

A ve B = Sıcaklığa bağlı Debye-Hückel çözücü parametreleri (Tablo 1),

I = İyonik güç

z = İyon yükü

a_0 = İyon efektif çapı

Tablo 1. Debye-Hückel Denkleminde Kullanılan Sıcaklık ve İyon Bağımlı Parametreler [11].

T°C	A	B (x 10 ⁻⁸ Å)	a ₀ (x 10 ⁸ Å)	İyon
0	0.4883	0.3241	2.5	NH ₄ ⁺ ,
5	0.4921	0.3249	3	K ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
10	0.4960	0.3258	3.5	OH ⁻ , HS ⁻ , F ⁻
15	0.5000	0.3262	4	SO ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³ , HPO ₄ ⁻²
20	0.5042	0.3273	4.0 – 4.5	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻
25	0.5085	0.3281	4.5	CO ₃ ⁻² ,
30	0.5130	0.3290	5	Sr ⁺² , Ba ⁺² , S ⁻²
40	0.5221	0.3305	6	Ca ⁺² , Fe ⁺² , Mn ⁺²
50	0.5319	0.3321	8	Mg ⁺²
60	0.5425	0.3338	9	H ⁺ , Al ⁺³ , Fe ⁺³

Debye-Hückel bağıntısı, sadece belirli bir yüke sahip iyonlar (katyon veya anyon) için kullanılmaktadır. Yüksüz veya nötr iyon ve bileşikler için ise, aşağıda verilen ampirik formül kullanılır.

$$\gamma_i = e^{0.1I} \quad (12)$$

Aktivite katsayısı, katı bileşik konsantrasyonunun idealden gösterdiği sapmaların ölçümü olarak tanımlanır. Sıvı haldeki bir bileşiğin aktivite katsayısı çözeltinin tuzluluğuna bağlıdır. Seyreltik çözeltilerde, bileşik ve iyonların aktivite katsayısı 1'e eşittir ve bu durumda molaliteri de aktivitelere eşittir. Çözeltinin toplam çözülmüş madde içeriği (TDS) veya tuzluluğu arttıkça, aktivite katsayısı da 1'den farklı değerler alır. Tuzluluğu ifade etmek için kullanılan termodinamik terim olan iyonik güç (I) aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (13)$$

I = İyonik güç
 m_i = i iyonunun molalitesi
 z_i = i iyonunun yükü

3. AKIŞKAN-MİNERAL DENGESİ

3.1. Teori

Enerji dengesi, mevcut enerji veya sistemdeki her bir bileşiğin Gibbs Serbest Enerjisine bağlıdır. İdeal bir sistemde, serbest enerji bileşiğin molalitesinin logaritması ile doğru orantılı olarak değişim gösterir. Ancak, gerçek sistemler ideal davranış göstermediklerinde dolayı idealden sapmalar ortaya çıkar. Böylece, termodinamik olarak etkin konsantrasyonlar veya aktiviteler (a) ideal olmayan sistemlerde molal konsantrasyonların yerini alır. Belirli sıcaklık, basınç ve kimyasal kompozisyon şartlarında, her bileşik için, bir standart veya referans durum tanımlanır ve referans durumda serbest enerji için bir değer belirlenir. Gerçek sistemlerdeki bileşiklerin serbest enerjisi için bileşiğin standart durumdaki değeri referans alınır. Gerçek sistemdeki bir bileşiğin Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$G_i = G_i^\circ + R T \ln a_i \quad (14)$$

G_i = i bileşiğinin Gibbs serbest enerjisi
 G_i° = i bileşiğinin standart haldeki Gibbs serbest enerjisi
 R = Ünlversal gaz sabiti ($8.314472 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ veya $1.987 \times 10^{-3} \text{ kkal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 T = K cinsinden sıcaklık
 a_i = i bileşiğinin aktivitesi

Tanımdan yola çıkarak, reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi:

$$\Delta G_R = \sum v_j G_j (\text{tepkimeden çıkanlar}) - \sum v_k G_k (\text{tepkimeye girenler}) = 0 \quad (15)$$

ΔG_R = Reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi
 G_j = Tepkimeden çıkan bileşiklerin Gibbs serbest enerjisi
 G_k = Tepkimeye giren bileşiklerin Gibbs serbest enerjisi
 v_j = Tepkimeden çıkan bileşiklerin stokiyometrik sabitleri
 v_k = Tepkimeye giren bileşiklerin stokiyometrik sabitleri

Bileşiklerin standart haldeki (25°C) serbest enerji değerleri birçok jeokimya kaynak kitabında verilmektedir [11, 12]. Bileşiklerin aktivitesi ve reaksiyonun serbest enerjisi arasındaki denge ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$-\Delta G_R^\circ = R T (\sum v_j \ln a_j - \sum v_k \ln a_k) \quad (16)$$

Aşağıdaki denklemde, tepkimeye giren ve tepkimeden çıkan bileşiklerin aktiviteleri bir oran şeklinde gösterilmiştir. Reaksiyon dengede gerçekleştiğinde, *Kütle Devinim Kanunu* olarak bilinen bu oran sabit bir değer olacaktır. Örneğin, tepkimeye giren **B** ve tepkimeden çıkan **X** ve **Y** bileşikleri arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir:



b, x, y = Stokiyometrik reaksiyon sabitleri
 \mathbf{B} = Tepkimeye giren bileşik

X,Y = Tepkimeden çıkan bileşikler

Bu reaksiyon için *Kütle Devrim Kanunu* yazılır ve aktivite oranları denge sabiti olarak alınır;

$$K_{eq} = \frac{(a_X)^x (a_Y)^y}{(a_B)^b} \quad (18)$$

K_{eq} = Denge sabiti

$(a_X)^x, (a_Y)^y$ = Tepkimeden çıkan bileşiklerin aktiviteleri

$(a_B)^b$ = Tepkimeye giren bileşiğin aktivitesi

Saf katı bir maddenin aktivitesi 1'e eşit olacak şekilde, katılar için duraylı ortamlarda standart bir durum tanımlanmıştır.

Denklem denge sabiti cinsinden ifade edilirse:

$$-\Delta G_R^\circ = R T \ln K_{eq} \quad (19)$$

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (20)$$

$$\log K_{eq} = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303RT} \quad (21)$$

Denge sabiti değerleri genellikle yukarıdaki denklem kullanılarak hesaplanır. K_{eq} değeri dengede sabit tutulduğunda, reaksiyondaki herhangi bir bileşiğin aktivitesindeki değişiklik diğer bileşiklerin aktivitelerinde de bir değişikliğe neden olacaktır. Bu da denge oluşumunu sağlayacaktır.

3.2. Termodinamik Denge Durumu (Mineral Doygunluğu)

Denklem (17)'deki **B** saf bir katı veya mineral olduğunda, aktivitesi 1'e eşit olacak ve denklem (18) aşağıdaki şekle dönüşecektir:

$$K_{eq} = (a_X)^x (a_Y)^y \quad (22)$$

Bu tür bir ifade, katı malzemenin (fazın) iyonik aktivite ürünü olarak tanımlanır (ionic activity product, IAP). Denklem (22)'deki denge sabiti (K_{eq}) genellikle katının çözünme sabiti (solubility product, K_{sp}) olarak alınır. Denge-dışı koşullarda, bir çözeltinin gerçek iyonik aktivite ürünü (IAP) çözünme ürününe (K_{sp}) eşit değildir. Herhangi bir çözeltinin bir katı faz veya minerale göre doyumluk durumunu ortaya koyan doyumluk indeksi (Dİ) şu şekilde tanımlanır:

$$IAP > K_{sp} \text{ veya } D\dot{I} = IAP / K_{sp} > 1 \text{ aşırı doyum} \quad (23)$$

$$IAP = K_{sp} \text{ veya } D\dot{I} = IAP / K_{sp} = 1 \text{ doyum (denge hali)} \quad (24)$$

$$IAP < K_{sp} \text{ veya } D\dot{I} = IAP / K_{sp} < 1 \text{ doyum değil} \quad (25)$$

İyon ayrıştırma programlarının çoğunda, mineral çözünme reaksiyonlarına yönelik denge sabitleri Van't Hoff Denklemi kullanılarak hesaplanır (denklem 26). Bu denklem yaklaşık 100°C'ye kadar hassas sonuçlar vermektedir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda mineral çözünürlükleri için önerilen [8] termodinamik veri tabanı kullanılabilir.

Van't Hoff denklemi:

$$2.303 \log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{-\Delta H_{25^\circ C}}{R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (26)$$

K_{T_1} = Reaksiyonun standart haldeki (25°C) denge sabiti

K_{T_2} = Reaksiyonun istenilen sıcaklıktaki denge sabiti

$T_1 = 273.15^\circ K$

T_2 = İstenilen sıcaklık (°K olarak)

$\Delta H_{25^\circ C}$ = Reaksiyonun standart haldeki entalpisi

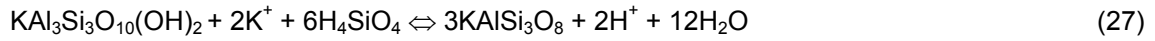
R = Ünlversal gaz sabiti, $18.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

3.3. Aktivite Diyagramları

Mineraller ve sıvı fazdaki bileşikler arasındaki kimyasal dengeyi ortaya koyan aktivite diyagramları jeokimyacılar için önemli bir referans teşkil eder. Bu tür diyagramlar, minerallerin çeşitli jeokimyasal işlevler ile oluştuğu kimyasal ortamların belirlenmesine ve yorumlanmasına olanak verirler.

Aktivite diyagramlarının çizilmesinde, istenilen sıcaklık ve basınç altında reaksiyonların Gibbs serbest enerjilerini hesaplayabilen SUPCRT-92 bilgisayar kodu [13] kullanılmıştır. SUPCRT-92 çözücü ve çözünenlerin elektrotstatik özelliklerini göz önüne alarak, istenilen sıcaklık ve basınç altında reaksiyonların G° değerini hesaplayarak denge sabiti için daha güvenilir sonuçlar sağlar.

Bir aktivite diyagramının oluşturulmasında ilk yapılacak şey, sistemde yer alacak minerallerin tespit edilmesidir. Daha sonra, diyagramda ortak sınır oluşturan iki mineral fazı arasında (örneğin, muskovit ve K-feldspat arasında) bir reaksiyon yazarak, söz konusu reaksiyonun belirli bir sıcaklıktaki denge sabiti (K_{eq}) hesaplanır.



Muskovit

K-feldspat

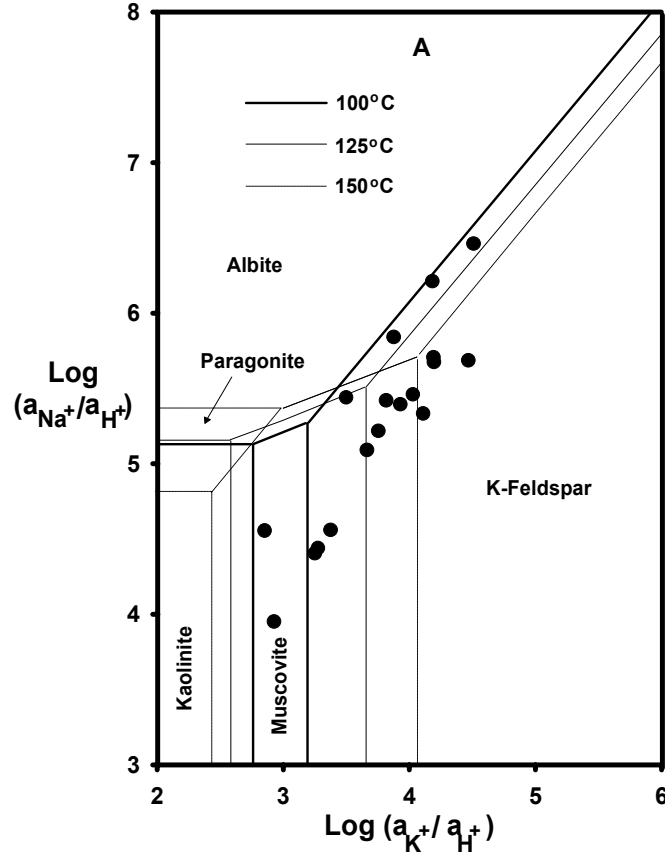
$$K_{eq} = \frac{a_{K-feld}^3 a_{H^+}^2 a_{H_2O}^{12}}{a_{mus} a_{K^+}^2 a_{H_4SiO_4}^6} = \frac{a_{H^+}^2}{a_{K^+}^2 a_{H_4SiO_4}^6} \Rightarrow \log K_{eq} = -2 \log (a_{K^+} / a_{H^+}) - 6 \log a_{H_4SiO_4}$$

Yukarıdaki reaksiyonda, alüminyumun katı fazlar (mineraller) içerisinde saklı tutulduğu kabul edilmiştir ancak bu, alüminyumun hiçbir zaman çözeltiye geçmeyeceği anlamına gelmemelidir. Çözeltideki bileşikler sadece K^+ ve H^+ şeklinde olduğundan, $\log a_{H_4SiO_4}$ için belirli bir değer alınarak (örneğin çalışılan sahadaki ortalama H_4SiO_4 aktivitesi olarak -2.7) katı fazların ve suyun (muskovit ve K-feldspat) aktivitelerinin 1'e eşit kılınmasıyla, denge sabitini a_{K^+}/a_{H^+} cinsinden yazmak mümkündür. Benzer şekilde, denge sabiti Na-içeren mineraller için a_{Na^+}/a_{H^+} şeklinde ve K- ve Na-içeren mineraller arasındaki reaksiyon için ise, her iki oranın kombinasyonu şeklinde olacaktır. Bu reaksiyonlar, belirli sıcaklık, basınç ve silika aktivitesi ($a_{H_4SiO_4}$) için tanımlanan katı fazlara ait faz sınırlarını göstermektedir (Şekil 1).

$$100^\circ C \text{ de, } -9.757 = 2 \log (a_{K^+} / a_{H^+}) + 6 \log a_{H_4SiO_4} \Rightarrow \log (a_{K^+} / a_{H^+}) = 3.22 \quad (28)$$

$$125^\circ C \text{ de, } -8.814 = 2 \log (a_{K^+} / a_{H^+}) + 6 \log a_{H_4SiO_4} \Rightarrow \log (a_{K^+} / a_{H^+}) = 3.70 \quad (29)$$

$$150^\circ C \text{ de, } -8.002 = 2 \log (a_{K^+} / a_{H^+}) + 6 \log a_{H_4SiO_4} \Rightarrow \log (a_{K^+} / a_{H^+}) = 4.10 \quad (30)$$

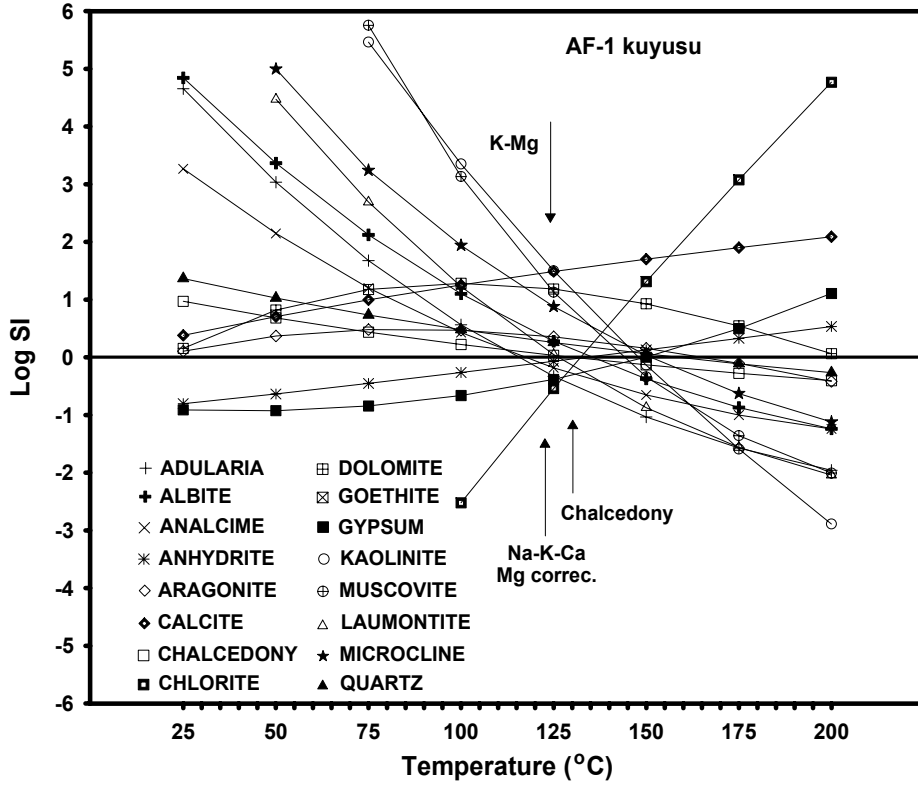


Şekil 1. Ömer – Gecek (Afyon) Sıcak Suları İçin Hazırlanan Aktivite Diyagramı [14].

3.4. Mineral Doygunluk Hesaplamaları

Bu tür bir modelleme, farklı sıcaklıklarda belirli bir su kompozisyonundan çökelebilecek minerallerin denge durumu ile ilişkilidir (Şekil 2). Eğer bir mineral grubu belirli bir sıcaklıkta veya sıcaklık aralığında denge durumuna yakınlık gösteriyorsa (Doygunluk İndeksi (DI) = 1), su kompozisyonun bu minerallerle denge halinde olduğu ve bu denge sıcaklığının rezervuar sıcaklığını yansıttığı kabul edilir. Diğer taraftan, bu tür sıcaklık tahmini esas olarak katı eriyik minerallerinin saf fazlarına yönelik bir denge durumunu yansıttığından, elde edilen sonuçlar sadece bir yaklaşımdır [14]. Karışıma uğramış suların (sığ sular), yüksek sıcaklığa sahip olsalar dahi, hidrotermal minerallere göre denge durumu göstermedikleri göz ardı edilmemelidir.

Termodinamik denge durumuna bağlı bu tür diyagramların oluşturulması toplam element konsantrasyonlarının alt bileşiklerine ayrıştırılmasını gerektirmektedir. Bu çalışmada, literatürde mevcut bu çeşit programlardan biri olan WATSPEC [4] kullanılmıştır. Bu tür diyagramlar, herhangi bir jeotermal sahadan toplanmış su örneklerinin kimyasal bileşimi esas alınarak söz konusu sahanın rezervuar sıcaklığının belirlenmesinde oldukça faydalıdır (kimyasal jeotermometre uygulamalarına destek).



Şekil 2. Ömer – Gecek (Afyon) Sıcak Suları İçin Hazırlanan Mineral Doygunluk Diyagramı [14].

4. JEOTERMOMETRE UYGULAMALARI

4.1. Jeotermometre Teorisi

Genellikle jeotermal sistemlerin rezervuar sıcaklıklarının belirlenmesi için kullanılan jeotermometreler, rezervuarda mineral/su dengesinin olduğu temelini esas alırlar. Kimyasal jeotermometreler silika ve katyon jeotermometreleri olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

4.2. Silika Jeotermometreleri

Silika jeotermometreleri, çeşitli silika minerallerinin çözünürlüklerindeki sıcaklık bağımlı değişimlerini esas almaktadır. Sıcaklık 340°C'nin altına düşüğe, bütün silika minerallerinin çözünürlüğü logaritmik olarak azalır. Kuvars, kalsedon, α -kristobalit, opal-CT (β -kristobalit) ve amorf silikanın çözünürlüğü 20 ile 250°C arasındaki sıcaklıklarda doğrusal bir ilişki sergiler. 300°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve ticari amaçlı sondajlarda ulaşılan derinliklerde, basınçtaki değişimlerin kuvars ve amorf silika çözünürlüğü üzerinde fazla bir etkisi yoktur [15, 16]. 300°C üzerinde ise, basınçta ve toplam çözünmüş madde içeriğindeki (TDS) en ufak değişiklik bile dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir. 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, erimiş silika kuvars çözünürlüğü tarafından kontrol edilmektedir [17]. Kuvars jeotermometresi aşağıda verilen varsayımlar göz önüne alınarak kullanılır:

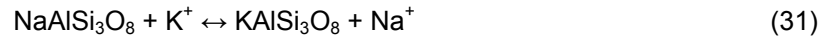
- *Rezervuardaki akışkanlar kuvars ile denge halindedir,
- *Yüzeğe yükselme sırasında, sıcak ve soğuk sular arasında herhangi bir karışım yoktur,
- *Yükselen ya kondüktif olarak soğumakta ya da 100°C'de buhar ayrılması ile adyabatik bir soğuma (kaynama) gerçekleşmektedir.

Kimyasal jeotermometreler kullanılarak rezervuar sıcaklıklarının belirlenmesinde, çözücülerin oluşturduğu komplekslerin genellikle ihmal edildiği ve analitik konsantrasyonların söz konusu sıvı bileşiklerin aktivitesine eşit kılındığı belirtilmiştir [18]. Silika jeotermometrelerinin uygulanmasında, analiz edilmiş silika konsantrasyonunun genellikle $H_4SiO_4^\circ$ bileşiğinin aktivitesine eşit olduğu kabul edilir. Diğer bir ifadeyle, silika jeotermometresinin esas alındığı kuvars ve kalsedon çözünürlük eğrileri $H_4SiO_4^\circ$ sıvı bileşiği ve söz konusu katılar arasında bir dengenin var olduğuna işaret etmektedir. Sıcak sulardaki silika büyük ölçüde $H_4SiO_4^\circ$ formunda olduğundan, analiz edilen silika konsantrasyonunun $H_4SiO_4^\circ$ bileşiğini temsil ettiği yaklaşımının, pH değeri 9 ile 10 arasında değişen sular için geçersiz olduğu ve analiz edilen silikanın ancak rezervuar sıcaklığının $200^\circ C$ 'yi geçtiği durumlarda $H_4SiO_4^\circ$ bileşiğinin yerine kullanılabileceği vurgulanmıştır [18].

$180^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda çözülmüş silika konsantrasyonunun kalsedon tarafından kontrol edilmesi nedeniyle, kuvars jeotermometrelerinin kullanımı sakıncalı olabilir. Bu nedenle, kalsedon jeotermometreleri geliştirilmiştir [19, 20]. Rezervuar sıcaklıkları $180^\circ C$ 'nin altında ise, sadece kuvars değil kalsedon jeotermometresinin de hesaplanması gerektiği önerilmiştir [17].

4.3. Katyon Jeotermometreleri

Katyon jeotermometreleri, belirli çözülmüş elementlerin oranlarını sabitleyen sıcaklık bağımlı değişim reaksiyonlarını esas almaktadır. Oluşum birlikteliği gösteren alkali feldspatlar arasındaki Na^+ and K^+ değişimi katyon jeotermometrelerinin esas alındığı temel için verilebilecek en güzel örnektir.



Yukarıda verilen reaksiyonun denge sabiti (K_{eq}):

$$K_{eq} = \frac{[KAlSi_3O_8] \cdot [Na^+]}{[NaAlSi_3O_8] \cdot [K^+]} \quad (32)$$

Köşeli parantezler içinde verilen bileşiklerin aktivitesidir. Denklem (32)'ün kullanılması için yapılan varsayımlar şunlardır:

*Katı fazların (minerallerin) aktiviteleri 1'e eşittir (yukarıdaki örnekte albit ve K-feldspat)

*Çözülmüş bileşiklerin aktiviteleri konsantrasyonlarına eşittir.

Bu durumda, denklem (32) aşağıdaki şekle dönüşür;

$$K_{eq} = \frac{Na}{K} \quad (33)$$

Çözülmüş bileşiklerin konsantrasyonları meq/l veya mg/kg gibi farklı birimlerle verildiğinde, denge sabitinin (K_{eq}) değeri de buna uygun olarak ayarlanmalıdır. Değişim reaksiyonu iki adet K^+ ve bir adet Mg^{+2} gibi tek ve iki değerli iyonları kapsadığında, denge sabiti şu şekilde yazılır:

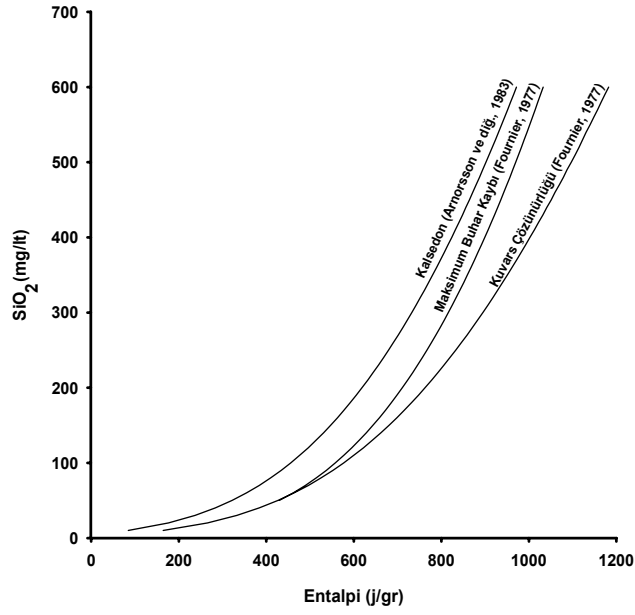
$$K_{eq} = \frac{K}{\sqrt{Mg}} \quad (34)$$

Denklem (32)'ü denklem (33)'e indirgemek için, reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan fazlara ait uç kompozisyonların saf halde buldukları varsayılmaktadır. Ancak katı eriyik serilerinde çok farklı katyon yer alabildiğinden (örneğin plajiyoklazlardaki Na ve Ca ve simektitlerdeki Na, Ca, Mg, K ve Li), bu duruma doğal sistemlerde pek rastlanılmamaktadır. Reaksiyonlar gerçek aktiviteler yerine saf haldeki uç kompozisyonlar şeklinde yazıldıklarında, katı çözeltinin ihmal edilmesi belki de katyon jeotermometrelerinin tek dezavantajıdır. Aynı tipteki katyon çiftleri için bile birçok araştırmacı tarafından farklı denklemler geliştirilmiştir. Bu denklemlerdeki farklılık, su kimyasındaki değişim ve

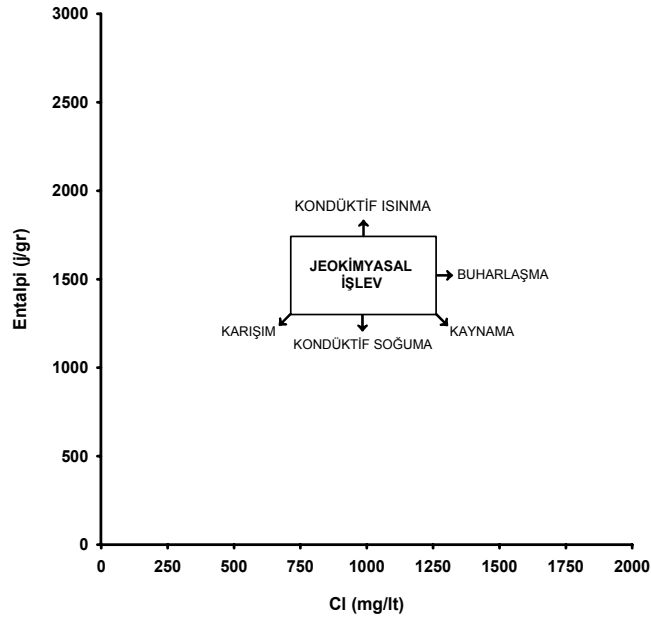
farklı alanlardaki jeotermal akışkanlarda farklı katı çözeltileri oluşturan mineral (örneğin feldspatlar) çözünürlüklerinden kaynaklanmaktadır. Bazı durumlarda, sıcaklık ve su tuzluluğu da kullanılacak jeotermometre tipinin seçimi için bir kriter olabilmektedir. Özellikle sıcak su kaynaklarına uygulandıklarında, katyon jeotermometrelerinin aynı sonucu verdikleri ender rastlanılan bir durumdur.

4.4. Karışım Diyagramları

Termal suların rezervuar sıcaklıkları, entalpi-silika (Şekil 3) ve entalpi-klorür (Şekil 4) diyagramları ile de incelenebilir. Bu diyagramlarda sıcak suların maruz kaldıkları kaynama, karışım, soğuma ve buharlaşma gibi çeşitli işlevler ayırt edilebilir. Her iki diyagramda yeryüzüne çıkış, kaynama ve rezervuar sıcaklıklarına karşılık gelen entalpi değerleri Buhar Tablosundan [22] temin edilebilir.



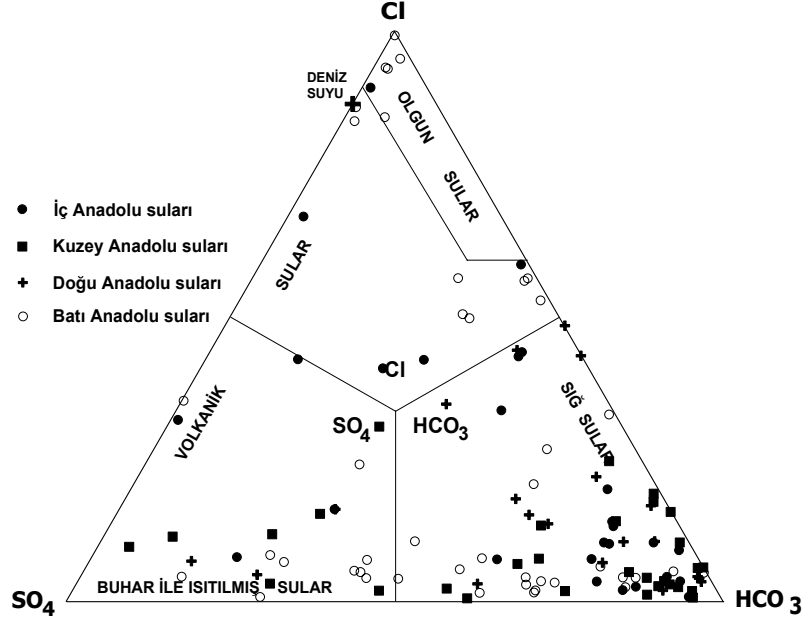
Şekil 3. Entalpi-Silika Diyagramı [19].



Şekil 4. Entalpi-Klorür Diyagramı [21].

5. TÜRKİYE'DEKİ SICAK SULARIN JEOKİMYASAL KARAKTERİSTİKLERİ

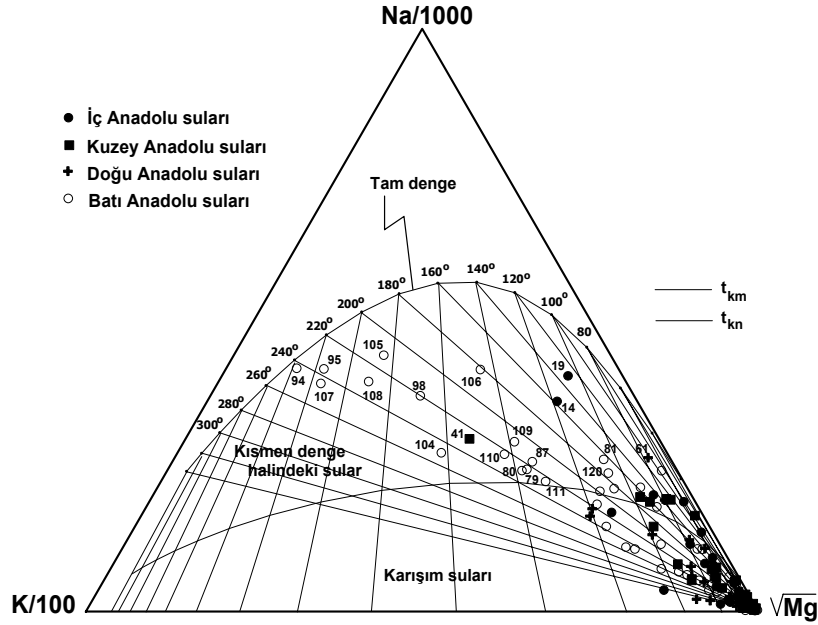
Bu bölümde, Türkiye'deki termal suların jeokimyasal karakteristikleri, rezervuar sıcaklıkları ve mineral doygunluk durumları Cl-SO₄-HCO₃ (Şekil 5), Na/1000-K/100-√Mg (Şekil 6) ve doygunluk indeksi (Şekil 7) diyagramları ile açıklanmıştır.



Şekil 5. Türkiye Sıcak Suları İçin Cl-SO₄-HCO₃ Üçgen Diyagramı [23].

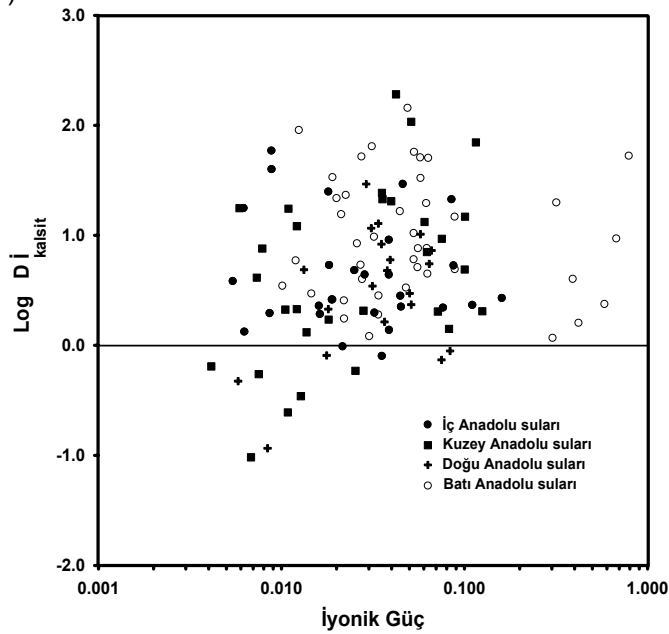
Şekil 5'den de görüleceği üzere, ülkemizdeki sıcak sular genellikle Ca-HCO₃, Na-HCO₃ ve kısmen Na-Cl tipindedir. Kuzey ve Batı Anadolu sıcak suları nadiren Na- ve Ca-SO₄ karakteri sergilerler. Suların HCO₃ bakımından zengin olmaları rezervuar kayaçlarının genellikle karbonatlı (mermer ve kireçtaşı) birimlerden oluşması ve derin kökenli CO₂ gazının suda çözünmesi ile yakından ilişkilidir.

Na/1000-K/100-√Mg [24] diyagramında (Şekil 6), Türkiye'deki jeotermal suların rezervuar sıcaklıklarının 250°C'ye kadar çıktığı görülmektedir. Rezervuar sıcaklıkları bakımından bölgeler gruplandırıldığında, açılma tektoniği ve buna bağlı olarak jeotermal gradyanın yüksek olduğu Batı Anadolu bölgesindeki termal sularının en yüksek rezervuar sıcaklıklarına sahip olduğu görülmektedir. Neojen volkanizmasının yaygın olarak gözlemlendiği İç ve Doğu Anadolu bölgeleri ise ikinci sırayı paylaşmaktadır.



Şekil 6. Türkiye Sıcak Suları İçin Na/1000-K/100-√Mg Üçgen Diyagramı [23].

CO₂ bileşiminin yüksek olduğu sularda, üretim sırasında karşılaşılabilecek en önemli sorunlardan biri kalsit kabuklaşmasıdır. Bu bölümde, ülkemiz sıcak sularında oluşabilecek kalsit kabuklaşması sayısal olarak değerlendirilmiştir. Şekil 7'de, sıcak suların debi sıcaklıklarında kalsite göre hesaplanan doygunluk indeksi değerleri iyonik gücün fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Buna göre, yüksek sıcaklıklı Batı Anadolu bölgesi termal suları kalsite göre aşırı doygun durumdadır. Özellikle Denizli, Aydın ve İzmir gibi sıcak su üretiminin yoğun olduğu bölgelerdeki sular en yüksek kalsit doygunluğunu göstermektedir (Şekil 7).



Şekil 7. Türkiye Sıcak Suları İçin Doymunluk İndeksi (Kalsite Göre)-İyonik Güç Diyagramı [23].

KAYNAKLAR

- [1] PLUMMER, L.N., PARKHURST, D.L., and THORSTENSON, D.C., "Development of reaction models for groundwater systems", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 665-685, 1983.
- [2] TRUESDELL, A.H. and JONES, B.F., "WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters", *J. Res. U. S. Geol. Survey*, 2, 233-248, 1974.
- [3] PLUMMER, L.N., JONES, B.F., and TRUESDELL, A.H., "WATEQF-A FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters", *U. S. Geol. Survey, Water Resources Investigation Report*, 76, 1976.
- [4] WIGLEY, T.M.L., "WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions", *British Geomorph. Res. Group Tech. Bull.*, 20, 1977.
- [5] PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C., and PLUMMER, L.N., "PHREEQE-A computer program for geochemical calculations" *U.S. Geol. Sur. Water-Resources Investigations Rep.*, 80, 1980.
- [6] KHARAKA, Y.K., GUNTER, W.D., AGGARWAL, P.K., PERKINS, E.H., and DEBRAAL J.D., "SOLMINEQ 88: A computer program code for geochemical modeling of water-rock interactions", *U.S. Geol. Sur. Water-Resources Investigations Rep.*, 88-4227, 1988.
- [7] REED, M.H. and SPYCHER, N.F., "Users Guide for SOLVEQ: A Program for Computing Aqueous-Mineral-Gas Equilibria", Revised Edition, Department of Geological Sciences, University of Oregon, Eugene, Oregon, 1990.
- [8] ARNÓRSSON, S., GUNNLAUGSSON, E., and SVAVARSSON, H., "The chemistry of geothermal waters in Iceland-I. Calculation of aqueous speciation from 0° to 370°C", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1513-1532, 1982.
- [9] ARNÓRSSON, S., GUNNLAUGSSON, E., and SVAVARSSON, H., "The chemistry of geothermal waters in Iceland-II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 547-566, 1983.
- [10] HELGESON, H.C., DELANY, J.M., NESBITT, H.W., and BIRD, D.K., "Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals", *Amer. J. Sci.*, 278A, 1-229, 1978.
- [11] DREVER, J.I., "The geochemistry of natural waters", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ., 1982.
- [12] GARRELS, R.M. and CHRIST, C.L., "Solutions, Minerals, and Equilibria", Freeman, Cooper and Company, San Francisco, 1965.
- [13] JOHNSON, J.W., OELKERS, E.H., and HELGESON, H.C., "SUPCRT-92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C", *Computers and Geosciences*, 18, no. 7, 899-947, 1992
- [14] MUTLU, H., "Chemical geothermometry and fluid-mineral equilibria for the Ömer-Gecek thermal waters, Afyon Area, Turkey", *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 80, 3-4, 303-321, 1998.
- [15] FOURNIER, R.O. and ROWE, J.J., "The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures", *Amer. Min.*, 62, 1052-1056, 1977.
- [16] FOURNIER, R.O. and POTTER, R.W., II, "An equation correlating the solubility of quartz in water from 25° to 900°C at pressures up to 10,000 bars", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1969-1974, 1982.
- [17] FOURNIER, R.O., "Water Geothermometers Applied to Geothermal Energy"; D'amore, F., Coordinator, Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development, UNITAR, United States of America, 37-69, 1991.
- [18] ARNÓRSSON, S., "Geochemistry and Geothermal Resources in Iceland", D'amore, F., Coordinator. Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development, UNITAR, United States of America, 145-196, 1991.
- [19] FOURNIER, R.O., "Chemical Geothermometers and Mixing Models for Geothermal Systems", *Geothermics*, 5, 41-50, 1977.
- [20] ARNÓRSSON, S., GUNNLAUGSSON, E., and SVAVARSSON, H., "The chemistry of geothermal waters in Iceland-III. Chemical geothermometry in geothermal investigations: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 567-577, 1983.
- [21] TRUESDELL, A.H. and FOURNIER, R.O., "Calculation of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling spring waters of mixed origin", *Proc. Second U.N. Symposium on Geothermal Resources*, San Francisco, CA, p. 837-844, 1975.

- [22] HENLEY, R.W., TRUESDELL, A.H., BARTON, P.B., and WHITNEY, J.A., "Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems", Reviews in Economic Geology - Volume 1, Society of Economic Geologists, 267 p, 1984.
- [23] MUTLU, H. and GÜLEÇ, N., "Hydrogeochemical outline of thermal waters and geothermometry applications in Anatolia, Turkey", Journal of Volcanology and Geothermal Research, 85, 485-504, 1998.
- [24] GIGGENBACH, W. F., "Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Ca-Mg geothermometers", Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2749-2765, 1988.

ÖZGEÇMİŞ

Halim MUTLU

1962 yılında Üsküdar'da doğmuştur. 1984 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünü bitirmiştir. Yüksek Lisans eğitimini 1988 yılında South Dakota School of Mines (ABD), Doktora eğitimini ise 1996 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesinde tamamlamıştır. 1988-1998 yılları arasında MTA Genel Müdürlüğünde çalışan Dr. Mutlu, halen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Yatakları ve Jeokimya Anabilim Dalında Profesör olarak görev yapmaktadır. Uzmanlık alanı sıcak sular ve izotop jeokimyası olan Dr. Mutlu'nun yaklaşık 70 kadar makale ve bildirisi bulunmaktadır.