

# JEOTERMAL SULARIN KİMYASAL ANALİZİ

Ahmet EROĞLU  
Niyazi AKSOY

## ÖZET

Sular geçtikleri ortam boyunca kayalarla temas ederek bazı maddeleri çözer ve kendileri ile birlikte taşırlar. Sıcak su, buhar ve gazlardan oluşan jeotermal akışkan içerisindeki çözülmüş maddelerin derişimleri, su-kayaç ilişkisi, süresi ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değişir. Bir jeotermal sahadaki jeotermal akışkanın doğadaki hareketi, türü, kökeni, yaşı, maksimum hazne kaya sıcaklığı, beslenme yüksekliği ve diğer sularla karışım oranları su kimyası ile açıklanabilir. Gaz-sıvı fazların çevreye verildiği durumlarda içerdikleri zararlı türlerin hava-su-toprakta oluşturacağı çevresel etkilerin araştırılması ve böylece kontrol edilebilmesi için de kimyasal analizler önemlidir. Jeotermal enerji üretim ve ısıtma sistemleri her ne kadar “temiz” olarak bilinse de doğaya verilen sıvı ve gaz, içerdği maddeler yüzünden pek temiz değildir. Bu maddelerin zararlı etkilerinin belirlenmesi ve gerekirse kontrolü, doğru analiz yöntemlerine başvurulmasını gerektirmektedir.

Bu makalenin amacı, jeokimya alanında uzmanlaşmış bir çok araştırmacının bildiklerini yinelemekten çok, su kimyası, jeotermal suların sınıflaması, rezervuar sıcaklığının belirlenmesinde kullanılabilecek çeşitli jeotermometreler ile önemi sıkça belirtilen kimyasal analiz metotları hakkında bazı bilgileri hatırlatmak; bu alanda çalışmaya yeni başlayacak kişiler için ön bilgi sağlamaktır.

## 1. GİRİŞ

Jeotermal suların çözülmüş kimyasal madde miktarı yüksektir. Elementlerin çözünürlüğü su-mineral dengesine bağlıdır ve daha çok mineral şeklindedir. Elementlerin miktarları, sıcaklığın ve bulunduğu ortamın karakteristik bir özelliğidir. Su kimyası verileri jeotermal sistemlerin sıcaklığı, beslenme ve boşalma bölgeleri, diğer sularla karışım oranlarını açıklamakta kullanılabilir [1-8].

Jeotermal suların bulunduğu ortamlarda su-kayaç ilişkisi ve oluşacak reaksiyon hızı sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklık, genellikle reaksiyon hızını artırıcı yönde etki eder. Ortam sıcaklığındaki her 10°C'lik artış, reaksiyon hızını 2-3 kat artırır. Bu nedenle 200°C sıcaklığa sahip bir ortamda gerçekleşen reaksiyonun hızı, 20 °C sıcaklığa sahip diğer bir ortama göre  $2^{10}$ -  $3^{10}$  kat daha hızlıdır. Yüksek sıcaklığa sahip ortamlarda kayaların daha fazla altere olması bunun kanıtıdır [9].

## 2. SU KİMYASI

### 2.1. Nötr Bileşikler

Jeotermal sularda yüksek derişimlerde silika, arsenik ve bor bileşikleri bulunur. Silika derişimi genellikle 100-300 ppm arasında değişir. Bu değer silisyum minerallerinin ortamda çözünmesine bağlı olarak 700 ppm'e kadar çıkabilir. Çözünen silika ortam koşullarına bağlı olarak kuvars, kristobalit,

kalsedon, opal veya amorf formda olabilir. Arsenik, arsenoik asit ( $H_3AsO_3$ ) veya arsenik asit ( $H_3AsO_4$ ) formunda bulunur. Bor, sulara borik asit ( $H_3BO_3$ ) olarak bulunur. Derişimi, organik maddelerce zenginleşmiş sedimanter kayalarda 1000 ppm'e kadar çıkabilir. Andezitlerden gelen sulara diğer volkanik kayalara oranla çok daha fazla bor bulunur. Klorürlü sular genellikle 10-50 ppm arasında bor içerir.

## 2.2. Katyonlar

Jeotermal sulara  $Na^+$ ,  $K^+$  gibi alkaliler,  $Li^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  gibi nadir alkaliler,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  gibi toprak alkaliler,  $Al^{3+}$  ve  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  gibi geçiş elementleri görülmektedir [6].

Sodyum ve potasyum, jeokimya değerlendirmelerinde çok karşılaşılan katyonlardır; jeotermal sulardaki Na/K oranları fazla değişmediğinden jeotermometre uygulamalarında sıkça kullanılırlar. Sıcak sulara Na/K oranı 10'dan büyüktür. Na derişimi 200-2000 ppm arasında değişir. Na/K oranının 15'e yakın ve küçük olması, akışkanın yeryüzüne çıkış hızının yüksek olduğu "yukarı akış" (up flow) bölgesini gösterir. Daha yüksek değerler ise yanıl akışları ve yüzeye yakın kondüktif soğumayı belirtmektedir.

Ender alkali elementlerden Li, Rb, Cs derişimleri yüzeye yaklaştıkça azalmaktadır. Termal sulardaki tipik derişimleri  $Li < 20$  ppm,  $Rb < 2$  ppm,  $Cs < 2$  ppm'dir. Bu derişimler, riyolitik, andezitik karakterli rezervuar kayalardan veya benzer bileşime sahip sedimanter kayalardan gelen sulara 1-10 ppm arasında değişirken, bazaltik ortamdaki gelen sulara 0.1 ppm'den küçüktür.

Jeotermal sulardaki Ca derişimi, doğada yaygın olarak gözlenen  $CaCO_3$  (kalsit, aragonit),  $CaSO_4$  (anhidrit, jips),  $CaF_2$  (florit) ve diğer kalsiyum minerallerinin ortamdaki çözünürlüğü ile ilgilidir.  $CO_2$  gazının kısmi basıncı  $CaCO_3$ 'ün çözünürlüğü ve çökmesini etkiler. Ortam basıncı  $CO_2$ 'nin kısmi buhar basıncının altına düşerse, serbest kalan  $CO_2$  açığa çıkar ve ortamdaki  $CaCO_3$  çöker. Yüksek sıcaklığa sahip sistemlerde, sıcak su içerisinde çözülmüş Ca derişimi genellikle 50 ppm'den küçüktür. Na/Ca oranı jeotermometre olarak da kullanılır. Yüksek değerlerin doğrudan rezervuardan beslenmeyi gösterdiği kabul edilmektedir [6].

Sulardaki Mg derişimi, suyun içinden geçtiği başta ferromagnezyen mineraller içeren ultrabazik kayalar olmak üzere dolomitin çözünürlüğü ile ilgilidir. Yüksek sıcaklığa sahip jeotermal sulara Mg derişimi 0.01-0.1 ppm arasındadır. Daha yüksek derişimler yüzeye yakın kayalardan ya da sığ sulara karışımı göstermektedir.

Alüminyum, klorürlü sulara saptanamayacak derecede az bulunurken, asit sulara kayaların liçi yolu ile binlerce ppm'e ulaşır.

Demir, klorürlü sulara tuzluluk ve pH değerlerine bağlı olarak 0.001-1 ppm arasında bulunmaktadır.  $180^\circ C$ 'den daha yüksek sıcaklığa sahip sular pirit ile denge halindedir. Bu sıcaklığın altında pirit ve markazit aşırı doygun haldedir ve buharlaşma ya da soğuma ile çökme başlamaktadır. Klorürlü sulara demirin daha da fazlalaşması, yüzeye yakın minerallerin asidik sular ile liç olduktan sonra klorürlü sulara karıştığını göstermektedir [6].

Mangan, jeotermal sulara eser miktarda bulunur. Nadiren 0.01 ppm'i aşar.

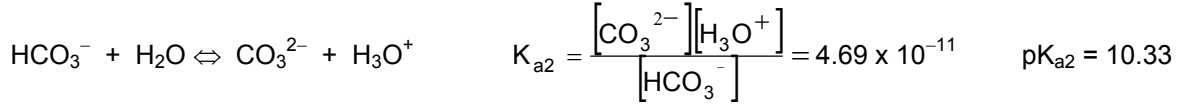
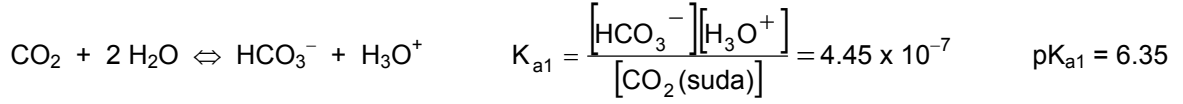
Jeotermal sulara amonyum ( $NH_4^+$ ) iyonu ve amonyak gazı ( $NH_3$ ) da bulunur. Yüksek miktarda  $NH_4^+$  yüzeye yakın yerde buhar etkisiyle ısınan suların bir ürünüdür. Derin sedimanter kayalardan gelen sulara da yüksek miktarda  $NH_4^+$  bulunur.

## 2.3. Anyonlar

Jeotermal sulara  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$  ve  $I^-$  bulunmaktadır. Bikarbonat derişimi, jeotermal sulardaki toplam karbonat ( $CO_2$ (suda),  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) derişimi, akışkanın pH'sı ve

karbondioksit gazının kısmi basıncı ile değişir. Karbon dioksit ile bikarbonat ve karbonat iyonlarının su kimyası üzerinde büyük etkisi vardır. Bu türlerin birbirine oranı suyun pH'sını tamponlayabileceği gibi, özellikle karbonat bir çok mineralin çökmesine neden olabilir [10].

Suda çözünen CO<sub>2</sub> aşağıdaki denge tepkimelerine neden olur.



pH değeri, suda, CO<sub>2</sub>'den türemiş formların hangisinin bulunacağını anlamamıza yarar [10]. Örneğin, pH = pK<sub>a1</sub> = 6.35 ise, suda, birbirine eşit derişimde olmak üzere CO<sub>2</sub>(su) ve HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vardır. Aynı şekilde, pH = pK<sub>a2</sub> = 10.33 ise, suda, birbirine eşit derişimde olmak üzere HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vardır. Suyun pH'sı 4.3'ün altındaysa tamamen CO<sub>2</sub> (suda), pH 8 ile 9 arasında ise tamamen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pH 11.8'in üzerinde ise tamamen CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vardır. Diğer pH'larda hangi türlerin ne oranda bulunacağı da CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> tür diyagramından anlaşılabilir [10]. Bu üç türün tamamı aynı anda bulunamaz. Basıncın azalmasıyla CO<sub>2</sub> gazı ortamdaki ayrılırsa pH yükselir.

Doğrudan beslenen sistemlerde HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> derişimi azdır. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oranının artmasının sıcaklık yükselimi zonundan uzaklaşmayı gösterdiği belirtilmektedir .

Derin jeotermal sularda sülfat miktarı 50 ppm'den azdır. Yüzeğe yakın yerlerde hidrojen sülfürün yükselimi ile artış gösterir. Yüzeğe yakın sularındaki sülfat artışı yüzeğe yakın buhar yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır.

Klorür, jeotermal sistemlerin aranması ve yorumlanmasında çok kullanılan bir iyonudur. Bir kez çözüldükten sonra başka minerallerin bünyesine kolay girmemesi nedeniyle doğrudan jeotermal suyu karakterize eder. Yüksek derişim doğrudan, derinden ve yüksek debili bir beslenmeyi gösterir. Eş klorür haritaları yüksek sıcaklık bölgelerinin ve fay sistemlerinin bulunmasında kullanılır. Düşük klorür derişimi yüzeğe yakın sularının giriş doğrultularını belirtir. Kaynama ya da karışım etkilerini gidermek için Cl/B, Cl/As, Cl/ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> oranlarından yararlanır.

Jeotermal sularda florür miktarı genellikle 10 ppm'den daha azdır. Yüksek sıcaklığa sahip jeotermal sularda, CO<sub>2</sub> kısmi basıncının etkisiyle Ca çökelirken, çok miktarda açığa çıkmadığı sürece florür derişimi düşüktür. Volkanik gazların yoğunlaşması sonucu yüzeğe yakın sularında miktarı artar.

Bromür, jeotermal sularda çok az bulunur. Sadece deniz suyu girişimi olan ya da denizden beslenen sistemlerde ve evaporitik serilerden gelen sularda ölçülebilecek seviyededir. Br/Cl, Br/I oranları deniz suyu karışımını gösterir.

İyot, evaporitler ve yüzeğe yakın organik maddelerce zengin sedimanter kayalardan jeotermal sistemlere geçer.

### 3. KİMYASAL ANALİZ

Herhangi bir numunenin kimyasal analizi kabaca şu basamaklardan oluşur; *metot seçimi*, *numunenin alınması ve ölçüme hazırlanması* (bu basamak numunenin fiziksel durumu ve girişim etkilerinin olup olmasına göre düzenlenir), *standart çözeltilerle metot kalibrasyonu*, *tayin edilecek maddenin*

(analit) ölçümü ve sonuçların hesaplanması. Metot seçimi, kimyacı-jeokimyacının aşağıdaki sorulara vereceği cevaplara bağlıdır:

1. Hangi analit tayin edilecektir?
2. Numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri nelerdir? (Katı, sıvı, gaz, homojen, vb.)
3. Analitin tahmini konsantrasyon (derişim) aralığı nedir?
4. Numunenin diğer bileşenleri ve bunların derişimleri nelerdir? Numune matriksinin girişim etkisi var mıdır?
5. Analiz için gerekli doğruluk ve kesinlik dereceleri nedir?
6. Metodun tayin sınırı nedir?
7. Ne kadar numune gereklidir? (Hacim, ağırlık, vb.)
8. Kaç tane numune analiz edilecektir?
9. Numune gerektiği gibi alınmış mıdır; sistemi temsil etmekte midir?
10. Metodu test etmek için herhangi bir Standart Referans Madde (Standard Reference Material, SRM) veya Sertifikalı Referans Madde (Certified Reference Material, CRM) var mıdır?

Bir çok jeotermal akışkan, farklı derişimlere sahip olmakla birlikte, benzer çözünmüş maddelerden oluşur. Derişim farklılıklarının, sıcaklık, gaz miktarı, ısı kaynağı, kayaç tipi ve geçirgenliği, sistemin yaşı ve akışkanın başka su kaynaklarıyla karışıp karışmadığına bağlı olduğu bilinmektedir [6]. Analiz edilen maddeler  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  gibi anyonlar;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  gibi katyonlar;  $\text{SiO}_2$ , As ve B bileşikleri gibi nötr maddeler, soy gazlar (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), ve  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  gibi gazlardır. Bunların dışında eser miktarda bulunan bir çok elementin derişimi de belirlenmekte ve farklı hesaplamalarda kullanılmaktadır. Jeotermal akışkan sıvı ve buhar fazlarından oluşabileceği ve bazı analitler her iki fazda da bulunabilecekleri için bu fazlara uygun numune alma metodlarını kullanmak oldukça önemlidir. Örneğin, bor, akışkanın pH'sına bağlı olarak çoğunlukla borik asit şeklinde sıvı fazda bulunur [6,11]; bu sıvı numune alma metodunun kullanılmasını gerekli kılar. Ayrıca çok az miktarda da olsa buhar fazına geçtiği düşünülüyorsa, bu fazın da uygun bir yöntemle örneklenmesi ve analiz edilmesi gerekir.

Son yıllarda özellikle çevresel etkilerin belirlenmesinde, jeotermal sular da dahil olmak üzere pek çok numunede, elementlerin toplam derişimi kadar farklı türlerinin tayin edilmesi de önem kazanmıştır. Bazı maddelerin biyokimyasal, jeokimyasal ve ekolojik özelliği derişime olduğu kadar oksitlenme basamağına ve yapısına da bağlıdır. Arsenik bu elementlere örnek gösterilebilir; inorganik As kanserojen sayılmakta ve +3 oksitlenme basamağının +5'e göre daha zehirli olduğu bilinmektedir. Jeotermal sularda As daha çok *arsenit* (+3,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) formunda bulunur. Akışkan yüzeye çıktığında ise havadaki oksijen ile etkileşerek *arsenat* (+5,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) formuna yükseltgenir [6,11-13]. Arseniğin farklı formlarının oluşmasında bazı mikrobiyolojik organizmaların da etkili olduğu [14,15], bir takım alg ve bakterilerin inorganik As'yi organik formlara (metil-, dimetil-, trimetil-As) dönüştürdüğü [11] bilinmektedir.

Cıvanın davranışı bir açıdan As'ye benzemektedir; inorganik Hg de bazı algler ve bakteriler tarafından metil-, dimetil-, etil-Hg gibi organik formlarına dönüştürülmektedir. Bir çok bitki ve hayvanın metil-Hg'yi absorpladığı ve metil-Hg'nin en zehirli form olduğu göz önüne alındığında, jeotermal akışkandaki Hg derişimlerinin belirlenmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Cıvanın As'den ayrıldığı yer buhar basınçlarındaki farklılıktır. Jeotermal buharda As'nin bulunmadığı belirtilirken [11] elementel Hg'nin değişen derişimlerde buhar fazına geçtiği bilinmektedir [11,16]. O halde, Hg'nin çevresel etkisini belirlemek için hem sıvı hem buhar fazı örneklenmelidir.

### 3.1. Suların Örneklenmesi

Geleneksel analiz yöntemleri, numunenin bulunduğu yerden laboratuvara getirilmesi ve uygun bir metot ile analiz edilmesine dayanır. Analizden önce ve analiz sırasında gösterilecek dikkat ve hassasiyetin, doğru ve tutarlı sonuçlara ulaşmak için ön koşul olduğu açıktır. Kimyasal analizi,

numunenin alınmasından sonuçların elde edilmesine kadar geçen süreç olarak tanımlarsak, bu sürecin başarısını analizin ayrı ayrı her basamağının başarısı belirleyecektir [17].

### 3.1.1. Numune Kaplarının Temizlenmesi

Plastik ve cam numune kap-kapakları, pipet vb. malzeme, daha önceki numunelerden kalıntı olmaması için iyice temizlenmelidir. Bir çok laboratuvarında başvurulan temizleme işlemi şöyledir:

1. Tüm kap-kapaklar ılık su ve tercihan iyonik olmayan bir deterjanla yıkanır; deterjan kalıntısı kalmayana kadar musluk suyu ile durulanır.
2. Kap-kapaklar asitten etkilenmeyen koruyucu bir eldiven veya plastik maşa ile %10'luk HNO<sub>3</sub> (~1.5 M) içine daldırılarak 24 saat bekletilir. Sadece temizleme amaçlı bu seyreltik asit çözeltisi teknik saflıkta HNO<sub>3</sub>'ten hazırlanabilir.
3. Asitten çıkarılan malzeme önce musluk suyu, sonra deiyonize su ile iyice durulanır (her biri ile 3-5 kez 10-15 saniye süreyle çalkalamak yeterlidir) ve tozsuz bir ortamda kurutulur.

Bu şekilde temizlenmiş ve kurutulmuş tüm malzeme, kontaminasyon olasılığına karşı ağız kapalı büyük plastik torbalar içinde saklanmalı ve kullanımdan hemen önce çıkarılmalıdır.

### 3.1.2. Numune Alma (ve Saklama) Basamağı

Jeotermal sahada örnekleme nasıl yapılacağı (*otomatik* veya *manüel*) önceden belirlenmeli, otomatik örnekleme yapılacaksa kullanılacak malzemenin kontaminasyona yol açmayacağından emin olunmalıdır. Akışkandan numune almada kullanılacak tipik cihazlar için bir çok kaynak kitaba başvurulabilir [16,18]. Örnekleme stratejisi, çalışmanın amacı ve alanın yapısına göre belirlenmelidir. Bu arada, eğer sıcak suların numune alınıyorsa çok dikkat edilmeli; mümkünse korunaklı, sıcağa dayanıklı, ıslanmayan eldiven giyilmeli ve sıcak su önce plastik bir kovaya alınıp soğutulduktan sonra numune kaplarına aktarılmalıdır. Bazı örnekleme cihazlarında soğutma işlemi otomatik olarak yapıldığı için ayrıca önlem almaya gerek yoktur [16,18].

Numune kabı, yapılacak analize göre belirlenmeli, kontaminasyona neden olmayacak malzeme seçilmelidir. Uçucu analitlerin kabın gözeneklerinden kaçarak, bazı eser elementlerin ise kap yüzeyine yapışarak düşük sonuçlara neden olabileceği göz önüne alınmalıdır. Jeotermal saha örnekleme çalışmalarında kullanılacak numune kabı seçiminde dikkat edilmesi gereken bir özellik de kabın sıcağa dayanıklılığıdır. Ne yazık ki tüm analizlere uygun tek tip bir örnek kabı yoktur. En çok kullanılan malzeme çeşitli plastik şişeler ve cam kaplardır. PTFE (Teflon) kaplar, bir çok kimyasal maddeye inert, fiziksel olarak sağlam ve sıcağa dayanıklı oldukları için kontaminasyona fazla açık olmadıkları için ideale yakın bir seçenektir; ama pahalıdır. Daha ekonomik plastik malzeme seçenekleri, düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen (LDPE ve HDPE) ile polipropilen (PP) olabilir. Kontaminasyon olasılığı açısından (bir çok polimerin üretimi sırasında katalizör olarak bazı metal tuzları, kimyasal bileşikler vb. kullanılmaktadır) LDPE'nin HDPE ve PP'ye göre daha iyi olduğu, ancak, LDPE'nin 80°C, HDPE'nin 110°C, PP'nin ise 130°C'nin üzerinde kullanılmaması gerektiği belirtilmektedir [17].

Özellikle eser element tayinlerinde renkli plastik kullanılmaması önerilir. Bazen, şeffaf veya beyaz kabın kendisinden çok renkli kapağı kontaminasyon kaynağı olabilir.

Numune kabı seçiminde malzemenin gaz geçirgenliği de göz önüne alınmalıdır. Değişik gazlara olan geçirgenliklerine bakıldığında bu üç polimer HDPE<PP<LDPE şeklinde sıralanabilir [17]. Analitin formunun O<sub>2</sub> vb. gazlarla etkileşip başka formlara dönüşebileceği (H<sub>2</sub>S, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> tayinleri) veya gözeneklerden kaçıp gideceği (Hg tayini) durumlarda cam kaplar daha iyi bir seçenektir. Organik numunelerin saklanması da cam kaplar kullanılır.

Bazı analizlerde ise cam kap kesinlikle kullanılmamalıdır. Çoğu cam malzeme %70 - %100 arasında SiO<sub>2</sub> ve değişik oranlarda diğer bazı elementlerin oksitlerini içerir [17]. Cam iç yüzeyinin aşınması, Si, B, Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Al tayinlerinde hatalı sonuçlara neden olabilir.

Numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin zamanla değişebileceği ve analitin orijinal formunda saklanması mümkün olmadığı durumlarda, analizin **arazide** (yerinde, *in situ*) yapılması gerekir. Numune sıcaklığı, pH, redoks potansiyeli, elektrik iletkenlik, çözülmüş oksijen miktarı arazide ölçülmelidir. Akar bir sistemden numune alınıyorsa akış hızı da not edilmelidir. Bunların dışında, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ve CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> tayinleri de yerinde yapılması tercih edilen analizlerdendir. Bu mümkün değilse, analiz, her analit için uygun bir örnekleme/saklama işleminden sonra laboratuvarında yapılabilir.

Daha önce de bahsedildiği gibi, arazi/çevreyi daha iyi anlamak ve yorumlamak için bazen bir analitin farklı formlarının (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, As(III)/As(V), Cr(III)/Cr(VI) vb.) belirlenmesi gerekir. Buradaki her bir tür orijinal formunda saklanmalıdır ki bu her zaman mümkün değildir. Numune kompozisyonunda oluşabilecek değişiklikler (sıcaklık, pH, O<sub>2</sub> içeriği vb.), türlerin birbirine veya farklı türlere dönüşmesine neden olabilir. Böyle durumlarda en iyi saklama yöntemi, her bir türü sadece o türe seçici davranan bir çözüne almak veya adsorbana tutturaktır. Türler, yerinde veya laboratuvarında ayrı ayrı geri alındıktan sonra tayin edilebilir.

Yapılması planlanan analizin türüne göre, sıvı numune alma/saklama önerileri aşağıda verilmektedir. Numunenin katı asılı madde içermesi halinde, tersi özellikle planlanmamışsa, örnekleme sırasında ilk basamak süzme işlemidir. Bu amaçla, farklı gözenek boyutlu filtre kağıtları ve vakumlu süzme sistemi ile birlikte genellikle 0.45µm veya 0.2µm gözenekli selüloz asetat, polikarbonat, nylon vb. membran filtreler kullanılır [6,18,19].

### 3.1.2.1. Katyonlar/Eser Elementler (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, ...)

Numune kabı (1000 mL, PE veya PP), süzölmüş numune ile 2-3 kez çalkalanır ve boşaltıldıktan sonra içine, numune pH'sını 2'nin altına düşürmeye yetecek kadar, analitik saflıkta derişik HNO<sub>3</sub> konur. (1000 mL numune için 5 mL yeterli olacaktır.) Kap, içinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde numune ile doldurulur ve yine iç kısmı numune ile çalkalanmış kapakla kapatılır. Numune pH'sının 2'nin altında olup olmadığı benzer şekilde hazırlanmış ayrı bir kapta pHmetre veya pH indikatör kağıdıyla test edilebilir. Numune, buzdolabında 4°C'de saklanır ve analizden önce çıkarılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir.

### 3.1.2.2. Anyonlar (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)

Numune kabı (1000 mL, PE veya PP), süzölmüş numune ile 2-3 kez çalkalanıp boşaltıldıktan sonra hiç bir katkı maddesi eklenmeksizin, içinde hava kalmayacak şekilde doldurulur. Numune, buzdolabında 4°C'de saklanır ve analizden önce çıkarılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Bu numune *toplam çözülmüş madde* (total dissolved solids, TDS) tayininde de kullanılır.

### 3.1.2.3. Çözülmüş Gazlar/Kararsız Maddeler (H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

Daha önce de belirtildiği gibi bu analizler tercihan arazide yapılmalıdır. Ama bu mümkün değilse, anyon numunesine benzer şekilde, hiç bir katkı maddesi eklenmeksizin numune alınabilir. Tek fark, plastik numune kabı yerine aynı hacimde cam şişe kullanılmasıdır. Numune, buzdolabında 4°C'de saklanır ve analizden önce çıkarılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir.

Yukarıdaki temel numunelerin dışında spesifik analizler için de numune alınabilir. Bunlar izleyen bölümlerde açıklanmıştır.

### 3.1.2.4. Seyreltilmiş Silika Numunesi (SiO<sub>2</sub>)

Derişimi 100 mg/L'nin üzerinde ise silika bazı polimerleşme ve çökeltme tepkimeleri vermektedir [18]. Başvurulacak tayin metoduna göre numunenin seyreltilmesi gerekebilir. Polimerleşmiş silikanın amonyum molibdofosfat ile tepkimeye girmemesinden dolayı spektrofotometrik molibdosilikat yöntemi,

yüksek silika içeren numunelerin analizinde kullanılmaz. Böyle bir olasılık varsa, numuneler alınırken 1/10 kez (10 mL numune + 90 mL deiyonize su) seyreltilmelidir. Herhangi bir katkı maddesi eklenmez. Silika derişimi hakkında bir ön bilgi yoksa, 1/100, 5/100 veya 2/10 kez seyreltilmiş numuneler de hazırlanabilir. Numune, buzdolabında 4°C'de saklanır ve analizden önce çıkarılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir.

### 3.1.2.5. Cıva (Hg) Numunesi

Daha sonra Hg tayini yapılacaksa, 1000 mL'lik cam şişe süzölmüş numune ile 2-3 kez çalkalanır ve boşaltıldıktan sonra içine, numune pH'sını 2'nin altına düşürmeye yetecek kadar, analitik saflıkta derişik HNO<sub>3</sub> konur. (1000 mL numune için 5 mL yeterli olacaktır.) Kap, içinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde numune ile doldurulur ve kapatılır. Buzdolabında 4°C'de saklanır ve analizden önce çıkarılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Diğer bir saklama şekli, cıva numunesine, 1000 mL numuneye 2 mL olmak üzere K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi eklemektir. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi, (1+1) HNO<sub>3</sub> içinde hazırlanmalı, derişimi ağırlık/hacimce % 20 olmalıdır. [18,19].

### 3.1.3. Numune Kabının Etiketlenmesi

Örnekleme sonrası karışıklık yaşanmaması için, numune kaplarının, numune alınır alınmaz anlaşılır bir şekilde etiketlenmesi gerekir. Bu konuda bir çok laboratuvar ve çalışanı kendi etiketleme yöntemini geliştirmiştir. Arazi ve numune ile ilgili mutlaka bilinmesi gereken bilgiler aşağıda verilmiştir. Bunlara başka parametreler de eklenebilir.

Numunenin alındığı yer (bölge)  
 Numunenin alındığı spesifik kuyu, havuz, ırmak vb. No.  
 Numune kabı No.  
 Numunenin alındığı tarih-saat  
 Numuneyi alan kişi  
 Ölçülen sıcaklık (°C)  
 Ölçülen pH (sıcaklık belirtilerek)  
 (Akar bir numune ise akış hızı)  
 (Buhar/sıvı sistemli bir akışkan ise ölçülen basınç vb.)  
 Filtre edilip edilmediği  
 Asitlenip asitlenmediği  
 Seyreltilip seyreltilmediği, seyreltme faktörü  
 Ne için alındığı (katyon, anyon, Hg, vb.)

Numune kabı üzerine sığması mümkün değilse, bu bilgiler, bir not defterine kaydedilmeli; kap üzerine, laboratuvar/çalışan tarafından belirlenecek kısaltmalar yazılmalıdır. Örneğin; Rejep Jeoloğlu, 20 Ekim 2003 tarihinde, saat 9:30'da Balçova BD9 kuyusundan, silika tayini için 1/10 kez seyrelterek aldığı numune kabını şu şekilde etiketleyebilir:

BAL-BD9-20EKİM2003-9:30-Si(1/10)-RJ

veya

BAL-BD9-Si(1/10)  
 20EKİM2003-9:30  
 RJ

Numune alma ve saklama koşulları ile ilgili geniş bilgi için [19] numaralı kaynağa başvurulabilir.

### 3.2. Numunenin Analizi

Bu başlık altında, öncelikle numunenin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi için yapılması gereken işlemlerden bahsedilecektir. İlk bölümler sıcaklık, pH, iletkenlik, redoks potansiyeli, çözülmüş oksijen miktarı gibi arazide yapılması gereken ölçümler ve analizleri içermektedir. Sonraki bölümlerde, başvurulacak metoda uygun şekilde saklanan numunelerin laboratuvar analizleri hakkında genel bilgi verilecek, bir çok kaynak ve standart metot kitabında bulunabilecek analiz metotlarının birebir açıklaması yerine, okuyucu, ilgili kaynaklara yönlendirilecektir. Arazi ve laboratuvarında kullanılan tayin metotlarının ana hatlarıyla açıklanmasından sonra analitik metotların temel ilkeleri, başvuru kalibrasyon stratejileri ve doğruluk testlerinden bahsedilecektir.

#### 3.2.1. Arazide (Yerinde) Yapılması Gereken Ölçümler

##### 3.2.1.1. Sıcaklık

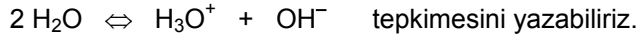
Ölçüm, pHmetre veya kondüktometrelerde bulunan sıcaklık probu ile yapılır. Cam termometreler de kullanılabilir.

##### 3.2.1.2. pH

Numunenin çökeltme, koagülasyon, içerdiği elementlerin türü vb. bir çok kimyasal özelliği pH'ya çok bağlı olduğundan, neredeyse en çok ölçülen parametredir. Sulu çözeltiler için pH değeri 0-14 arasında değişir. pH şöyle tanımlanır;

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (a_{\text{H}^+} : \text{H}_3\text{O}^+ \text{ iyonu aktivitesi, mol/L})$$

Sulu çözeltiler için



Suyun iyon-çarpımı sabiti,  $K_{su}$

$$K_{su} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{şeklinde ifade edilir ve } 25^\circ\text{C}'\text{deki değeri } 1.01 \times 10^{-14} \text{e eşittir.}$$

Burada  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ve  $[\text{OH}^-]$ , sırasıyla hidronyum ve hidroksit iyonlarının mol/L cinsinden aktivitesidir.

$K_{su}$  farklı sıcaklıklarda farklı değerlere sahiptir [20]. Laboratuvarındaki deneylerin çoğu 20-25°C civarında yapıldığı için, hesaplamalarda  $K_{su}$  değeri olarak genellikle  $1.01 \times 10^{-14}$  değeri kullanılır.

pH ölçümleri çoğunlukla pHmetre ile yapılır. İndikatör olarak cam, referans olarak Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot kullanılır. Bu iki elektrot genellikle tek elektrot görünümü (kombine) bir tasarıma sahiptir. Bir çok pHmetrede elektrot sistemi ile birlikte bir sıcaklık probu da vardır. Jeotermal alanlardaki sıcak suların pH'sı ölçülürken sıcaklık da ölçülmeli;  $K_{su}$  değeri sıcaklıkla değiştiği için, pH ölçülen sıcaklığa göre düzeltilmelidir. Bir çok pHmetre bu düzeltmeyi yapar. Yüksek hassasiyet gerektirmeyen pH ölçümleri ise dar aralıklı indikatör kağıtlarla yapılabilir.

Çözelti kimyasında pH çok önemli olduğu ve ölçümler sırasında sıkça hata yapıldığı için pHmetre ve elektrotlarla ilgili bir kaç önemli noktayı hatırlamakta yarar vardır. İlk olarak referans elektrodun iç çözeltisi kontrol edilmeli; dökülmüş, azalmış ise kullanım kitapçığında açıklandığı şekilde tamamlanmalıdır. Uzun süre kullanılmadıysa indikatör elektrodun membranı kurumuş ve pH değişimlerine cevap vermiyor olabilir. Bu durumda yapılması gereken, elektrodu musluk suyu veya tercihan 0.05 M potasyum hidrojen ftalat (pH=4.00, 25°C) çözeltisi içinde en az bir saat bekletmektir. Bundan sonra sıra elektrot sisteminin kalibrasyonundadır. pHmetrenin kullanım kitapçığında bu işlem detaylı olarak açıklansa da bir kaç kritik nokta akılda tutulmalıdır. Kalibrasyon için tampon çözeltiler



kullanılır. Genellikle **duyarlık** ve **eğim** kalibrasyonu olmak üzere iki ayarlama yapılır. Deiyonize su ile iyice yıkanmış ve toz-lif bırakmayan iyi kalite kağıt mendille kurulanmış elektrot önce pH=7.00 tamponuna daldırılır ve dengeye gelmesi beklendikten sonra *duyarlık (sensitivity)* düğmesiyle pH 7.00'a ayarlanır. Aynı yıkama ve kurulama işleminin ardından elektrot bu kez, numunenin beklenen pH'sına yakın pH değeri olan tampon çözeltiye daldırılır (Örneğin, numune asidik ise pH=4.00, basik ise pH=10.00 tamponu). pH, *eğim (slope)* düğmesiyle belirtilen pH'ya ayarlandıktan sonra kalibrasyon tamamlanır. pH=7.00 tamponuyla bir kez daha test edilen elektrodun doğru çalıştığından emin olunduktan sonra numune pH'sı ölçülür.

### 3.2.1.3. Spesifik İletkenlik

Bir çözeltinin iletkenliği, içerdiği iyonların tipleri ve derişimleri ile orantılıdır ve çözülmüş maddelerin derişimleri hakkında bilgi verir. İletkenlik ölçümleri kondüktometre ile yapılır ve aralarında santimetre seviyesinde bir mesafe bulunan iki platin (Pt) elektrot arasındaki direncin ölçülmesi prensibine dayanır. İletkenlik, direncin tersidir ve birçok kondüktometre ile direnç, iletkenlik ve spesifik iletkenlik değerleri direkt olarak alınır. Bu tür uygulamalarda genellikle spesifik iletkenlik (siemens/cm) birimi kullanılır.

Kondüktometre de pHmetre gibi önceden kalibre edilmeli ve kalibrasyon çözeltileri ile numune aynı sıcaklıkta ölçülmelidir. Doğru iletkenlik değerini elde etmek için bazen sıcaklık düzeltme faktörü kullanılır (Bir çok cihazda bu otomatik olarak yapılır). Kalibrasyon için, ölçülen sıcaklıktaki iletkenlik değerleri bilinen standart potasyum klorür (KCl) çözeltileri kullanılır [19,21,22].

İletkenlik hücreleri, iyon kromatografalarda detektör olarak da kullanılırlar.

### 3.2.1.4. Toplam Çözünmüş Madde Miktarı (TDS)

Bu değer, benzer işlemlerden sonra kondüktometre ile ölçülür. Bir çok cihaz, pH, iletkenlik, direnç, toplam çözülmüş madde miktarı, sıcaklık gibi parametreleri arazide ölçebilecek şekilde tasarlanmıştır. Arazide ölçüm mümkün değilse numune bir katkı maddesi eklenmeksizin buzdolabında 4°C'de saklanmalı ve çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilip analiz edilmelidir. Toplam çözülmüş madde miktarı, filtre edilmiş numunelerin krozede kurutulup tartılmasıyla da belirlenebilir. *Toplam katı madde* için süzme işlemine gerek yoktur.

### 3.2.1.5. İndirgenme/Yükseltgenme (Redoks) Potansiyeli (Eh)

Doğal suların kimyasını anlamak için gerekli diğer bir parametre redoks potansiyelidir. Değişik pH ve pEh değerlerinde bir analitin hangi formda bulunabileceği pE-pH diyagramından anlaşılabilir [10].

Redoks potansiyeli ölçümlerinde standart pH/mV metreler, indikatör olarak platin (Pt), referans olarak Ag/AgCl veya kalomel elektrotlarla birlikte kullanılır. Kalibrasyon, farklı sıcaklıklardaki potansiyel değeri bilinen Zobell çözeltisi ( $3 \times 10^{-3}$  M  $K_4Fe(CN)_6$  ve  $2 \times 10^{-2}$  M  $K_3Fe(CN)_6$ ) ile yapılır [19].

### 3.2.1.6. Çözünmüş Oksijen Miktarı

Suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısını anlamak için en çok başvuru parametrelerden biridir. Sulardaki indirgeyici madde miktarını saptamak için gereken *kimyasal oksijen ihtiyacı (COD)* ve suların mikroorganizmalar tarafından ne kadar kirletildiğini saptamak için gereken *biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD)*'nin belirlenmesinde çözülmüş oksijen miktarı kullanılır.

Bu parametre, genellikle polarografik veya galvanik tip proplarla, bir membrandan geçen çözülmüş moleküler oksijenin ölçülmesiyle belirlenir [19]. Arazi ölçümleri için portatif ölçüm cihazları kullanılır. Portatif cihazlar yoksa, genellikle iyodometrik titrasyon metoduna başvurulur. Numuneye eklenen  $Mn^{2+}$ , çözeltideki çözülmüş oksijenle tepkimeye girerek yüksek oksitlenme basamağına dönüşür. Oksitlenen Mn, iyodür iyonunun ( $I^-$ ) varlığında, yeniden  $Mn^{2+}$ 'ya çevrilir. Bu arada çözeltide, oksijen miktarına eşdeğer iyot ( $I_2$ ) açığa çıkar. Çözünmüş oksijen, standart tiyosülfat çözeltisiyle titre edilen

iyot miktarından hesaplanır. Söz konusu metot ve bu metotta yapılabilecek değişikliklerle ilgili geniş bilgi [19] numaralı kaynakta bulunabilir.

### 3.2.2. Arazide (Yerinde) Yapılması Gereken Analizler

#### 3.2.2.1. Hidrojen Sülfür (H<sub>2</sub>S)

Sularda genellikle toplam kükürt (H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup>) belirlenir. Sulardaki hidrojen sülfüre, organik maddelerin bozunması, sülfatın mikroorganizmalar tarafından indirgenmesi gibi tepkimeler neden olur. Hidrojen sülfür çok zehirlidir. Bir çok standarda göre maruziyet sınırı 10-20 ppm arasındadır [23]. Kötü kokusu uyarı olarak değerlendirilebilir; ancak 150-200 ppm'in üzerindeki derişimlerinde koku alma hissi kaybolur. Kapalı alanlardaki derişiminin hacimce 2000 ppm'i aşması halinde ölüme neden olabilir [23-25]. Yüksek seviyede bulunması muhtemel yerlerde hidrojen sülfür derişiminin sürekli takip edilmesi gerekir. Hidrojen sülfür bir çok jeotermal sahada da bulunur ancak seviyesi daha düşüktür.

H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup> tayinlerinde genellikle spektrofotometrik metilen mavisi metodu, iyodometrik titrasyon ve gaz-duyarlı probalar kullanılmaktadır. Metilen mavisi metodu, kullanılan amin türevi reaktifin belirli koşullarda H<sub>2</sub>S ile tepkimesi sonucu oluşan mavi rengin spektrofotometrik ölçümüne dayanır [19]. İyodometrik titrasyonda, numuneye fazlaca eklenen iyodun hidrojen sülfür ile olan tepkimesinden artan miktar, standart tiosülfat çözeltisi ile titre edilir [19,20]. Gaz-duyarlı probalar aslında elektrokimyasal hücrelerdir ve çözünmüş H<sub>2</sub>S'nin hücre membranından geçerek ölçülmesi prensibiyle çalışır [20].

Arazide yapılan tayinlerde genellikle metilen mavisi yöntemiyle çalışan hazır kitler kullanılır. Toplam kükürt tayini yerinde yapılamıyorsa, bir gün içinde analiz edilmek üzere saklanabilir. Bunun için, kabı doldurmadan önce her 100 mL numune için 4 damla 2 N çinko asetat eklenmesi önerilmektedir [19]. Diğer bir öneri ise, H<sub>2</sub>S numunesinin NaOH/CdCl<sub>2</sub> içeren bir kaba alınmasıdır [18].

#### 3.2.2.2. Amonyak (NH<sub>3</sub>)

Diğer analit tayinlerinde olduğu gibi NH<sub>3</sub> tayininde de uygulanacak metot, derişim, numune matrisi, istenen kesinlik ve doğruluk dereceleri gibi analitik parametrelere bağlıdır. İçme suları, bazı yüzey suları gibi fazla kirli olmayan numuneler için direkt metotlar önerilirken, daha kirli ve ağır matrislere sahip sularda öncelikle bir destilasyon işlemine gerek olduğu belirtilmektedir [19]. Nispeten düşük NH<sub>3</sub>-N derişimleri için genellikle spektrofotometrik nessler (20-5000 µg/L) veya fenat (phenate) (10-500 µg/L) metodu önerilirken, 5 mg/L'den büyük derişimler için destilasyon sonrası standart H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titrasyon önerilmektedir [19]. Hidrofobik, gaz-geçirgen membranlı amonyak seçici elektrot kullanımı da düşünülebilir. Ancak, bu metot kullanılacaksa, numune herhangi bir katkı maddesi eklenmeksizin saklanmalı ve 24 saat içinde titre edilmelidir. Bir günden daha uzun süre saklanması gerekiyorsa, numune pH'sı derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 2'nin altına düşürülmelidir. Asitlik ayarlaması derişik HCl ile de yapılabilir [18]. Arazide yapılan tayinlerde çoğunlukla nessler metodunun baz alındığı hazır kitler kullanılır.

#### 3.2.2.3. Nitrat/Nitrit (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

Bu iyonların tayininde spektrofotometri, iyon kromatografi ve iyon seçici elektrotlar kullanılmaktadır [19,20]. Çeşitli NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> derişimleri için kullanılması önerilen tayin metotları [19] numaralı kaynakta ayrıntılı olarak verilmiştir.

Arazide, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> genellikle hazır kolorimetrik kitlerle, numune alınır alınmaz tayin edilir. Eğer NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> derişimleri ayrı ayrı belirlenecekse analizin hemen yapılması, 1-2 günlük bekleme süreleri için katkı maddesi eklenmeksizin 4°C'de veya -20°C'de dondurularak saklanması önerilmektedir. Daha uzun süre saklanacaksa, 1000 mL'lik numuneye 2 mL derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ekleyerek 4°C'de saklanmalıdır. Asitlenerek saklanan numunelerde NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ayrı ayrı tayin edilemez [19].

### 3.2.2.4. Silika (SiO<sub>2</sub>)

Silika, çeşitli sularda asılı koloidal partiküller halinde, polimer halinde, silis asidi veya silikat iyonu şeklinde olmak üzere bolca bulunur. Akışkanın temas ettiği bir çok yüzeyde silika veya silikat çökelmesine neden olduğundan, yüksek SiO<sub>2</sub> değerleri istenmeyen bir duruma işaret eder.

Silika tayininde gravimetri, UV-VIS spektrometri, atomik spektrometri (AAS, ICP-AES, ICP-MS) gibi teknikler kullanılır [6,19]. Metot seçimi, silikanın derişimine olduğu kadar bulunduğu forma da bağlıdır. Spektrofotometrik molibdat metodu genellikle düşük silika derişimleri için kullanıldığı, jeotermal sular ise çoğunlukla yüksek seviyede silika içerdiği için numune alınırken bir seyreltme basamağına gerek duyulur. Arazideki silika tayinlerinde genellikle molibdosilikat metodunun baz alındığı hazır kitler kullanılır.

### 3.2.2.5. CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Çözünmüş CO<sub>2</sub> neredeyse tüm doğal sularda bulunur. Temiz bir atmosfere sahip bölgelerdeki doğal sular bile, atmosferde % 0.036 oranında bulunan CO<sub>2</sub>'nin sudaki çözünürlüğünden dolayı az da olsa asidiktir. Çözeltideki CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> miktarları nötralleşme titrasyonlarıyla belirlenir. Suyun pH'sı 4.3 – 8.2 arasındaysa iki titrasyon yapılır; ilkinde pH 4.3'e düşene kadar standart HCl eklenir (sudaki HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>'ün tamamı çözünmüş H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'e dönüştürülür). İkincisinde pH 8.2'ye yükselene kadar standart NaOH eklenir (sudaki HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>'ün tamamı CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>'ye dönüştürülür) [6,26]. Ölçülen pH 8.2'nin üzerindeyse, sadece HCl ile titrasyon yapılır ve pH önce 8.2'ye, sonra 4.3'e düşürülür. Tüm titrasyonlarda eklenen standart çözelti hacimleri, sonraki hesaplamalarda kullanılmak üzere kaydedilir. Sulardaki H<sub>2</sub>S, olası girişim etkisini önlemek için uzaklaştırılmalıdır. Bu amaçla titrasyondan önce bir oksitleme (sülfat formuna) veya çöktürme (gümüş sülfür şeklinde) basamağına gerek duyulur [6].

## 3.2.3. Laboratuvarda Yapılması Gereken Analizler

### 3.2.3.1. Katyonlar (Metaller), Eser Elementler

Sıvı numunelerdeki metal tayinlerinde bir kaç strateji vardır. Çözünmüş metaller (*dissolved metals*) tayin edilecekse, 0.45 µm gözenekli polikarbonat veya selüloz asetat membran filtreden geçirilmiş numune; asılı metallerin (*suspended metals*) tayininde ise membran filtre üzerinde kalan kısım analiz edilir. Bu ikisinin toplamı toplam metal (*total metals*) derişimini verir. Toplam metal derişimini belirlemenin diğer bir yolu, filtre edilmemiş numunenin çeşitli yöntemlerle bozundurulması ve sonra analiz edilmesidir. Metaller bir de asit-ekstraksiyon işleminden sonra (*acid-extractable metals*) analiz edilebilir. Burada da filtre edilmemiş numunenin ılık seyreltik asitle ekstraksiyonu söz konusudur [19]. Daha önce de belirtildiği gibi, jeotermal sularda genellikle filtre edilmiş numunede çözünmüş metal tayini yapılır.

İnorganik katyonların tayininde, fazla duyarlı olmamakla birlikte nadiren kolorimetri, bazen iyon kromatografi kullanılsa da, en çok başvurulan teknikler atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ile indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (ICP-OES) gibi atomik spektrometrik tekniklerdir. Son yıllarda indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS) kullanımı da oldukça yaygınlaşmıştır. Atomlaştırma tekniklerine göre atomik absorpsiyon spektrometri, **alev** (flame atomization, **FAAS**), **elektrotermal** (electrothermal atomization, **ETAAS** veya graphite furnace AAS, **GFAAS**), **hidrür oluşumu** (hydride generation, **HGAAS**), **soğuk-buhar** (cold-vapor Hg, **CVAAS**) gibi farklı isimlerle adlandırılır. Sıvı numunelerin analizinde başvurulan söz konusu teknikler kadar yaygın olmasa da, iletken veya iletken maddelerle karıştırılmış katı numunelerin, bir çözme işlemine gerek olmaksızın direkt analizinde, **akkor boşalımli** atomlaştırma tekniği (glow discharge, **GD**) de kullanılır. AAS ile yapılan tayinlerde, element derişimleri, olası girişim etkileri, çözelti hacmi gibi parametreler, hangi atomlaştırma tekniğinin kullanılacağını belirleyecektir.

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (ICP-OES), AAS'ye göre daha geniş çalışma aralığı, multielement tayin yapabilme özelliği, termal bozunmaya karşı dirençli (refrakter) elementlerin tayininde daha duyarlı sonuç vermesi gibi özellikleriyle, metal tayinlerinde AAS ile birlikte en sık başvurulan tekniktir. Ark ve kıvılcım, akkor boşalım ve lazer kaynaklı atomlaştırıcılarla birlikte katı numunelerin direkt analizinde de kullanılır.

Metal tayinlerinde, AAS ve ICP-OES'ye son yıllarda çok önemli bir teknik eklenmiştir; indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS). Bu teknik, AAS ve ICP-OES'nin tayin becerilerinin çoğuna ve daha fazlasına sahiptir; çok daha geniş çalışma aralığı, daha duyarlı ölçümler, periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun tayin edilebilmesi gibi avantajları vardır. Bu üç teknikle ilgili geniş bilgi dördüncü bölümde verilecektir.

### 3.2.3.2. Anyonlar ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ )

Karbonat ve bikarbonat tayinlerinin arazide yapılması gerektiği daha önce belirtilmişti. Bunun için en sık başvurulan yöntem nötralleşme titrasyonudur. Diğer iyonların tayininde genellikle spektrofotometri, iyon kromatografi (IC), çeşitli titrasyonlar ve iyon seçici elektrotlar (ISE) kullanılmaktadır [6,19,20]. Belirtilen anyonlardan karbonat ve bikarbonat dışındakilerin tamamı, bir anyon değiştirici kolonda ayrılıp, detektör olarak kondüktometre kullanan bir IC ile tayin edilebilir. (Eluent olarak genellikle  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  karışımı kullanılır.) Tayin metodu olarak IC kullanılacaksa, numunenin 0.2  $\mu\text{m}$  gözenekli membran filtreden süzülmesi gerekir.

Özellikle arazideki  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  ve  $\text{F}^-$  tayinlerinde iyon seçici elektrot (ISE) kullanımı oldukça artmıştır. Prensibi, cam elektrotlu pHmetrelerin çalışma prensibine benzer. Derişimi bilinen çözeltilerle kalibre edilen ISE numuneye daldırılır ve ölçülen değerden analit miktarı hesaplanır. İyodür ve bromür tayinlerinde standart tiosülfat titrasyonu sıkça uygulanır [6]. Klorür daha çok Mohr titrasyonu ile belirlenir. Standart olarak  $\text{AgNO}_3$ , indikatör olarak  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  kullanılır [19,20]. Sülfat tayininde başvurulacak metot, sülfat derişimine olduğu kadar numune matrisine de bağlıdır. İyon kromatografi dışında, türbidimetri ve gravimetri de sıkça kullanılır [19,20]. Fosfat tayinlerinde ise kolorimetrik vanadomolibdofosforik asit metodu en sık başvurulan metottur.

### 3.2.3.3. Çözünmüş Gazlar/Kararsız Maddeler ( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )

Saklama koşulları açısından aynı başlık altında toplansalar da bu maddeler aslında birbirlerine fazla benzemez.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  tayinlerinden önceki bölümlerde bahsedilmiştir.  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Mn}$ 'nin oksitlenme ve çökeltme,  $\text{Ca}^{2+}$ 'nın da  $\text{CaCO}_3$  oluşumuna neden olarak çökeltme olasılığından dolayı arazide tayin edilmeleri gerektiği belirtilmektedir [18]. Yine daha önce belirtildiği gibi, bu metalik elementleri orijinal hallerinde saklama ve uygun bir geri alma işlemiyle çözeltilmeye alma olanağı varsa, tayin metodu olarak AAS, ICP-OES veya ICP-MS kullanılabilir.

## 3.3. Jeotermal Suların Analizinde Kullanılan Metotlar

Daha önce de defalarca bahsedildiği gibi, herhangi bir analitin tayininde kullanılacak metodun seçiminde, analitin derişimi, olası girişim etkileri, numune miktarı, istenen duyarlılık-kesinlik, analiz masrafı vb. gibi bir çok parametre göz önünde bulundurulur. Jeotermal sahadan alınan numunede tayin edilecek analitlere önceden karar verildiğinden kalitatif tayin metotlarına ancak genel bilgi edinmek için başvurulur; sahayı doğru yorumlamaya yarayacak bilgi ise kantitatif analiz metotlarının kullanılmasıyla elde edilir. Numuneler, bazen gravimetri ve titrimetri gibi klasik, bazen de atomik-moleküler spektrometri ve kromatografi gibi enstrümental analiz yöntemlerine başvurulmasını gerekli kılar. Bu bölümde söz konusu analiz yöntemleri genel hatlarıyla açıklanacak, spesifik analizler hakkındaki detaylar için okuyucu ilgili kaynaklara yönlendirilecektir.

### 3.3.1. Gravimetri

Gravimetrik tayinlerin çoğunda analit, bir reaktif katkısıyla, çözünürlüğü az olan bir çökelek halinde çöktürülür. Daha sonra süzülüp kurutulan çökelek, bazen olduğu gibi, bazen de başka bir kimyasal maddeye dönüştürüldükten sonra hassas terazide tartılır. Ölçülen ağırlıktan analit derişimi hesaplanır. Jeotermal sularda  $\text{SO}_4^{2-}$  tayininde en sık kullanılan metotlardan biridir. Girişim etkilerini gidermek ve uygun tepkime ortamını sağlamak için gerçekleştirilmesi gereken basamaklardan sonra çöktürücü reaktif ( $\text{BaCl}_2$ ) eklenir ve oluşan  $\text{BaSO}_4$  süzülüp kurutulduktan sonra tartılır [19].

### 3.3.2. Titrometri

Titrimetrik metotlarda, analit ile tepkimeye giren standart reaktifin hacim, kütle veya elektrik yük cinsinden miktarı belirlenir ve buradan analit derişimi hesaplanır. Metot, derişimi bilinen bir standart çözeltinin hacminin ölçülmesine dayanıyorsa **volumetrik titrimetri**, standardın kütlesinin ölçülmesine dayanıyorsa **gravimetrik titrimetri**, tepkimenin tamamlanması için gerekli kulon cinsinden elektrik yük miktarının ölçülmesine dayanıyorsa **kulometrik titrimetri** olarak adlandırılır. Numunenin analizinden önce genellikle bir *ayarlama basamağına* ihtiyaç vardır. Burada, standart reaktifin (**titrant**) kesin derişimi belirlenir. Bu bölümde, titrimetrik metotların en çok kullanılan türü olan volumetrik titrasyonun çeşitli uygulamalarından bahsedilecektir.

#### 3.3.2.1. Nötralleşme (Asit/Baz) Titrasyonları

Nötralleşme titrasyonlarında analit derişimi, kuvvetli asit veya kuvvetli baz standart çözeltinin (titrant), analit-titrant arasındaki eşdeğerlik noktasına ulaşmak için gereken hacminin ölçülmesiyle belirlenir. Titrant, küçük hacimlerle eklenir ve indikatörün renk değişiminden dönüm noktası bulunur. Standart çözeltilerin derişimi genellikle **molarite (M)** cinsinden ifade edilir. Molarite, 1 litre çözeltideki çözünmüş reaktifin mol sayısıdır (mol/L veya mmol/mL).

Numunedeki analit derişiminin belirlenmesinde analit-titrant arasındaki tepkimeye bakılır. Harcanan standart çözelti hacmi ve tepkimedeki stokiometrik oranlardan analit miktarına gidilir. Buradaki hesaplamalarda molarite değerleri kullanılır. Standart derişim birimi olarak **normalite (N)** kullanıldığı da olur. Normalite, 1 litre çözeltideki çözünmüş reaktifin eşdeğer sayısıdır. Titrasyon hesaplamalarında normalite kullanımı için analitik kimya kitaplarından yararlanılabilir.

#### 3.3.2.2. Çöktürme Titrasyonları

Bu tür titrasyonlarda analit, eklenen titrant ile tepkimeye girerek çözünürlüğü az olan bir çökelek oluşturur. Analit biter bitmez titrant çözeltideki indikatör ile birleşir ve renk değişiminden dönüm noktası belirlenir. En çok kullanılan çöktürücü reaktif gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) olduğundan, gümüşün Latince adından esinlenilerek bu tür titrasyonlara **argentometrik titrasyonlar** da denir.

Jeotermal sulardaki klorür ( $\text{Cl}^-$ ) tayininde, potasyum kromat ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) indikatörü eklenen numunenin  $\text{AgNO}_3$  ile titre edilerek direkt olarak belirlenmesine dayanan Mohr metodu kullanılır. Bu metotla ilgili daha geniş bilgi için [19,20] numaralı kaynaklara başvurulabilir.

#### 3.3.2.3. Redoks Titrasyonları

Yükseltgenme/indirgenme tepkimelerinde bir maddeden diğere elektron transferi olur. Bir yükseltgen elektron alarak tepkimedeki diğere türün oksidasyon basamağını artırır; kendisi indirgenir. Bir indirgen ise elektron vererek diğere türü indirger; bu arada kendisi yükseltgenerek elektron alabilecek duruma gelir. En çok kullanılan yükseltgenler, başta  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{Ce(IV)}$  olmak üzere  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBrO}_3$  ve  $\text{I}_2$ , indirgenler ise  $\text{Fe(II)}$  ve  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 'dir. Jeotermal sularda daha çok, titrant olarak  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , indikatör olarak nişastanın kullanıldığı iyodometrik titrasyonlara başvurulur (örneğin,  $\text{H}_2\text{S}$  tayini) [19,20].

### 3.3.3. Potansiyometri

En genel tanımıyla potansiyometri, analiz sırasında potansiyel ölçümüne dayanan analitik metotları kapsar. Bir elektrokimyasal hücreye daldırılan indikatör ve referans elektrot çifti ile çözelti potansiyeli okunur. İndikatör elektrodun potansiyeli analitin derişimi (aktivitesi) ile değişirken, referans elektrodun potansiyeli analitten bağımsızdır. Referans elektrot devreyi tamamlar; sabit, bilinen bir potansiyeli vardır. Yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar **kalomel ( $Hg_2Cl_2$ )** ve **Ag/AgCl** elektrotlarıdır. İndikatör elektrotlar **metalik**, **membran** ve **iyon seçici alan etkili transistörler (ISFET)** olmak üzere üç çeşittir [20]. Metalik elektrotlar kullanım amaçlarına göre birinci sınıf, ikinci sınıf ve redoks elektrotları olarak sınıflandırılır. Buradaki *sınıf* sözcüğü bir kalite ifadesi değil, elektrot-analit etkileşiminin derecesini gösteren bir ifadedir. Birinci sınıf elektrotta metal, çözeltide kendi katyonuyla dengededir. Bakır (Cu) metali, Cu(II) tayininde kullanıldığında birinci sınıf metalik elektrot ismini alır. Birinci sınıf metalik elektrotlar girişim etkilerine açık olduklarından fazla kullanılmazlar. İkinci sınıf elektrotlarda, bir metalik elektrot kendi katyonunun değil, onunla kararlı bir kompleks oluşturan anyonun tayininde kullanılır. Buna Ag metalinin  $Cl^-$  tayininde kullanılması örnek verilebilir. Bir de redoks tepkimelerinde kullanılan metalik elektrotlar vardır. Bu tip elektrotlar Pt, Au gibi inert metallere üretilirler ve daldırıldıkları çözeltideki redoks potansiyelinin ölçülmesine yararlar.

Potansiyometrik metotlar laboratuvar ve arazide yapılan bir çok analizde yaygın olarak kullanılırlar. pH ölçümleri ve  $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$  tayinleri, cam/kalomel veya cam/Ag-AgCl elektrot düzeneği ve pHmetre ile yapılabilir. Buradaki **cam elektrot** tipik bir membran elektrotudur. Hidronyum ( $H_3O^+$ ) iyonu dışında  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  gibi tek yüklü başka katyonlar için de cam membran elektrotlar geliştirilmiştir [20].

Son yıllarda  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  gibi bazı anyonlarla  $Ca^{2+}$  ve  $K^+$  gibi bazı katyonların tayininde, çalışma prensibi cam elektrotlara benzeyen **sıvı-membran elektrot**lara da başvurulmaktadır. Bu elektrotlarda analite seçici davranan sıvı iyon değiştirici, gözenekli bir disk tarafından tutulur [20].

Cam ve sıvı-membran elektrotlar dışında bir de **kristalin-membran elektrot**lar vardır. Bu elektrotlar bazı anyon ve katyonlara seçici davranan katı membranlara sahiptir;  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $S^{2-}$  gibi iyonların tayininde sıkça kullanılırlar [20].

Membran indikatör elektrotlarla çalışırken olası girişim etkilerine dikkat edilmelidir. Elektrodun analit ve diğer türlere olan seçiciliği ve analit/interferant derişim oranı göz önünde bulundurulmalıdır.

Çeşitli sularda çözünmüş gazların analizinde de potansiyometrik metotlara başvurulur. Bu amaçla geliştirilmiş gaz-duyarlı problemler vardır. Bu problemler hidrofobik bir polimerden yapılmış bir membran içerirler. Hidrofobik membran çözünmüş gazın geçişine izin verirken suyu dışarıda tutar [20].  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  vb. gibi jeotermal alanda da belirlenmesi gereken bir çok çözünmüş gazın tayini için gaz-duyarlı problemler geliştirilmiştir.

### 3.3.4. Spektrometri

Spektroskopi, ışının madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Eskiden daha çok elektromanyetik dalgalarla madde arasındaki etkileşimi ifade etmekte kullanılan spektroskopi teriminden, bugün diğer enerji formları ile madde arasındaki etkileşim de anlaşılmalıdır. Spektrometri terimi ise özellikle elektromanyetik ışın şiddetinin çeşitli detektörler yardımıyla ölçülmesini ifade eder. Elektromanyetik ışın  $\delta$ -ışınlarından radyo dalgalarına kadar çok geniş bir aralığı içerirse de optik spektrometrik yöntemler denildiğinde UV-VIS-IR bölgeleri anlaşılır. Optik cihazlar birbirine benzer. Ancak, kullanıldıkları spektral bölgeye göre farklı özellikte bileşenler içerir.

Spektrometrik yöntemler ışının absorpsiyon, emisyon, lüminesans (floresans-fosforesans), saçılma şiddetinin ölçülmesine dayanır. Bu yöntemler atomik ve moleküler spektroskopi başlıkları altında incelenebilir. Spektroskopik yöntemler numune ve içerdiği analitler hakkında hem kalitatif hem kantitatif bilgi verdiğinden bir çok alanda çok yaygın olarak kullanılırlar.

### 3.3.4.1. UV-VIS Moleküler Absorpsiyon Spektrometri

Absorpsiyon ölçümlerinde ışın şiddeti analitin uyarılmasından önce ve sonra olmak üzere iki kez ölçülür. Işın demetinin analit ile etkileştikten sonraki şiddetinin (P) önceki şiddetine (P<sub>0</sub>) oranına **geçirgenlik (T)** denir. Geçirgenlik ve **absorbans (A)** absorpsiyon spektrometride en çok kullanılan terimlerdenidir; aşağıdaki gibi ifade edilirler:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \%T = \frac{P}{P_0} \times 100$$

Geçirgenlik ile absorbans (A) arasındaki ilişki şöyledir:

$$A = -\log_{10} T$$

Absorpsiyon spektrometride kantitatif hesaplamalarda **Beer Yasası** kullanılır. Buna göre absorbans, analitin absorptivitesi, ışık yolu ve analit derişimi ile doğru orantılıdır. Derişim mol/L, ışık yolu cm cinsinden verildiğinde absorptivite *molar absorptivite* olarak adlandırılır ve ε ile gösterilir. UV-VIS spektrometrelerde genellikle 1 cm'lik saydam hücreler kullanılır.

$$A = \epsilon b C$$

Belirli bir aralıkta absorbans ile analit derişimi arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu derişim aralığına düşecek şekilde hazırlanan standart çözeltilerin absorbansı okunur ve bu değerler analit derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Aynı işlemler numune ile tekrarlanır ve grafikten analit derişimi bulunur. Beer Yasası ve uygulamaları, kullanımındaki sınırlamalar, eşitlikten sapmalar vb. hakkında daha geniş bilgi için Analitik Kimya ve Enstrümental Analiz kitaplarına başvurulabilir [20,27,28].

Yukarıda da bahsedildiği gibi, optik cihaz denildiğinde UV-VIS-IR spektral bölgelerinde çalışan cihazlar anlaşılmaktadır. Aslında sadece görünür (VIS) bölgede çalışan cihazlar için kullanılması gereken *optik cihaz* terimi, tasarımlarının VIS spektrometrelere çok benzemesinden dolayı UV ve IR bölgeleri için geliştirilen cihazlar için de kullanılır. Bu cihazlarda, çalışılan spektral bölgeye göre değişen ama çalışma prensibi açısından birbirine benzeyen özelliklere sahip optik bileşenler bulunur. Bunlar, kararlı-sürekli bir ışık kaynağı, içine numune konan saydam bir hücre (küvet), çalışılacak dalgaboyunu seçen bir filtre veya monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir detektör ve sinyal işlemcidir.

Absorpsiyon ölçümlerinde kullanılan optik cihazlar çeşitli isimler alabilirler. **Spektrofotometre** ile dalgaboyu taraması yapılabilir; dalgaboyu seçicisi olarak monokromatör, detektör olarak foton detektörü kullanılır. **Spektrometre**, spektrofotometre ile hemen hemen aynı özelliklere sahiptir; foton (çoğaltıcı) detektör kullanmayan cihazlara denir. Örneğin, IR bölgesinde termal detektör kullanıldığı için IR cihazları genellikle IR spektrometre adını alır. **Fotometrede**, dalgaboyu seçicisi olarak filtre, detektör olarak daha ekonomik bir foton detektörü kullanılır. Spektral özellikleri bilinen analitlerin rutin tayinlerinde fotometre kullanımı yaygındır. Bir çok analitik kimyacı fotometre ve **kolorimetre** terimlerini birbirinin yerine kullanır. Doğru tanımla kolorimetrik tayinlerde insan gözü detektör olarak kullanılır. Farklı derişimlere (dolayısıyla aynı rengin açıktan koyuya tonlarına) sahip analit standartları hazırlanır; numunedeki analitin oluşturduğu renk bu standartların rengiyle kıyaslanarak derişim belirlenir.

Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi jeotermal suların analizinde, arazi ve laboratuvarında olmak üzere, spektrometrik yöntemler en sık kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B, SiO<sub>2</sub> tayinlerinde bu metotlara başvurulur. Arazide uygulanan hazır kitlerin çoğunluğu kolorimetrik kitlerdir.

### 3.3.4.2. Analitik Atomik Spektrometri

Atomik spektrometri ifadesinden yıllarca, öncelikle **atomik absorpsiyon spektrometri (AAS)** ve **indüktif eşleşmiş plazma optik (atomik) emisyon spektrometri (ICP-OES)** anlaşıldı. 1950'lerde ticari AAS cihazlarının ortaya çıkışıyla birlikte bu teknik, element tayinlerinde en çok başvurulan metot

oldu. Sonraki yıllarda ICP-OES tekniği AAS'nin yanında yerini aldı. Hem AAS hem de ICP-OES çeşitli analizlerde standart metod haline geldi. 90'lı yıllarda ise bu iki tekniğe **indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS)** eklendi. Bugün bu üç teknik de element tayinlerinde çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Diğerleri kadar popüler olmayan **atomik floresans spektrometri (AFS)** ile birlikte söz konusu teknikler **analitik atomik spektrometri** ortak ismi altında toplanırlar. Bu tekniklerin tamamı özellikle kantitatif analizlerde kullanılırlar; ancak ICP-OES ve ICP-MS'ten kalitatif bilgi de elde edilir. Burada çok kısa bir şekilde moleküler spektrometri ile atomik spektrometri arasındaki farkı vurgulamak gerekir. Temel analiz işlemleri ve genel prensipler açısından birbirine benzeyen bu iki spektrometrik metod arasındaki en önemli fark, moleküler spektrometrik metotlarda moleküllerin, atomik spektrometride ise uygun bir atomlaştırma işleminden sonra gaz halinde atomlarına/iyonlarına dönüşen elementlerin absorpsiyon, emisyon veya detektöre ulaşan iyon sayılarının ölçülmesidir.

### 3.3.4.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometri

Analitik Kimya ve Enstrümental Analiz kitapları AAS ile ilgili temel bilgiler için ideal başvuru kitaplarıdır [20,21,27,28]. Tekniğin spesifik özellikleri, çeşitli numunelere uygulanması, bir çok standart metod vb. hakkında daha detaylı bilgi için başvurulacak kitaplar da mevcuttur [29-33]. Takip eden bölümlerde yeni başlayanlar için genel bilgiler bulunmaktadır.

AAS cihazlarının tasarımı, dalgaboyu seçicisi, detektör ve sinyal işlemci açısından UV-VIS spektrometreye benzese de, ışık kaynağı ve numune hücresi açısından farklılık gösterir. Sürekli ışık kaynakları, zayıf duyarlılıkları ve doğrusal olmayan kalibrasyon grafikleri vermelerinden dolayı ticari AAS cihazlarında kullanılmazlar. Onların yerine çizgi kaynakları kullanılır. Çizgi kaynakları elemente özgü oldukları ve çok dar ışık çizgileri verdikleri için oldukça spesifiktir. En sık kullanılan ışık kaynağı **oyuk katot lambasıdır** (hollow cathode lamp, **HCL**). Oyuk katot lambasının yaydığı ışın daha sonra, uygun bir teknikle atomlaştırılan, optik yol üzerindeki atomlar tarafından absorplanır ve absorpsiyon değerinden kantitatif sonuçlara gidilir. Tek elemente özgü oyuk katot lambaları dışında birden çok metalin alaşımından oluşan multielement lambalar da vardır.

Atomik absorpsiyon spektrometrenin UV-VIS spektrometreden ayrıldığı diğer bir nokta numune hücresidir. Daha doğrusu AAS cihazlarında herhangi bir numune hücresi yoktur. Bunun yerine çözeltideki metalik elementleri atomlarına dönüştüren bir **atomlaştırıcı** vardır. Burada atomlaştırıcının görevi temel enerji seviyesinde atom oluşturmaktır. İzleyen bölümlerde en sık kullanılan atomlaştırma tekniklerinden bahsedilecektir.

#### 3.3.4.2.1.1. Alev Atomlaştırma (FAAS)

Kullanım kolaylığı ve ekonomik oluşu nedeniyle en çok kullanılan atomlaştırıcıdır. Bu tekniğe özellikle 0.1-10 ppm arasındaki element derişimlerinin belirlenmesinde başvurulur. İngilizce (flame AAS) karşılığında dolayı **FAAS** kısaltmasıyla tanınır. Bu teknikte numune çözeltisi, yükseltgen gaz akışı ile kapiler bir boru içinden sisleştiriciye gönderilerek aerosol haline dönüştürülür. Yanıcı gaz ile karışan aerosol çeşitli yüzeylere çarptırılır ve çok daha küçük parçacıklara ayrılır. Büyük parçacıklar karışma odacığının dibinden atık kabına giderken küçük parçacıklar alevde gönderilir. Sıcak alevde yakılarak önce çözücüsü uzaklaştırılan, sonra ucu hale getirilen atomik buhar HCL'den gelen ışığı absorbe eder. Işın demetinin atom bulutu ile etkileşiminden önce ve sonraki şiddeti ölçülür ve buradan kantitatif hesaplamalar yapılır. HCL'nin ışığını atomlar kadar alevde mevcut diğer moleküller, yanma ürünleri de absorplar; küçük katı tanecikler ise ışığın saçılmasına neden olur. Bu tür girişimleri azaltmanın yolu bir zemin düzeltme tekniğinin kullanılmasını gerektirir. *Sürekli-ışın kaynağı (D<sub>2</sub>)* başta olmak üzere *çift çizgi* vb. gibi zemin düzeltme teknikleri sıklıkla kullanılır. Spektral girişimler dışında kimyasal girişimler de çok sık gözlenir. FAAS ile yapılan herhangi bir analizde spektral ve kimyasal girişimler hakkında bilgi sahibi olmak ve bunları gidermek çok önemlidir. Aksi halde hatalı sonuçların elde edilmesi kaçınılmazdır. Girişimler ve onları giderme yolları hakkında detaylı bilgi için bir çok kaynağa başvurulabilir [20,21,27-33].

Alev atomlaştırıcılarda çeşitli yükseltgen/yanıcı gaz karışımları kullanılır ama en sık kullanılanlar hava/asetilen (hava/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ~ 2300 °C) ve nitroz oksit/asetilen (N<sub>2</sub>O/ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ~ 2800 °C) karışımlarıdır.



Alev AAS'ye çok benzeyen bir teknik **alev emisyon spektrometridir** (flame emission spectrometry, **FES**). Adından da anlaşılacağı üzere aleve gönderilen aerosol yakılarak atomlaştırılır. Oluşan atomların bir kısmı aynı zamanda uyarılmış haldedirler. Üst enerji seviyelerinden temel seviyeye inerken yaydıkları emisyon şiddetinin ölçülmesi alev emisyon spektrometrimin temelini oluşturur. FES, düşük uyarılma enerjilerinden dolayı özellikle toprak alkali elementlerin tayininde çok sık kullanılır. Tekniğin avantajı HCL'ye ihtiyaç duyulmamasıdır.

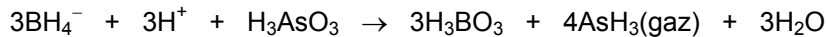
### 3.3.4.2.1.2. Elektrotermal Atomlaştırma (ETAAS)

Bu yöntemde numune çözeltisi aleve püskürtülerek değil, bir grafit tüpün içine enjekte edildikten sonra elektrik akımı ile ısıtılarak atomlaştırılır. Bir mikropipet veya otomatik enjektör ile 10-20 µL numune grafit küvete enjekte edilir ve sırasıyla **kurutma** (80-120 °C), **kül etme** (400-1000 °C), **atomlaştırma** (1200-2500 °C) basamakları uygulanır. Bu basamaklarda uygulanan sıcaklıklar elemente ve numune matrisine göre değişir. Bazı hallerde matris değiştirici eklemek gerekebilir. Grafit küvet içindeki atomik buhar HCL'den gelen ışığı absorplar. Bu absorpsiyon işleminden önce ve sonraki ışın şiddeti atom bulutu içindeki elementin derişimiyle orantılıdır. İngilizce (electrothermal AAS) karşılığından dolayı **ETAAS** olarak kısaltılır; atomlaştırma ünitesinin grafit fırın (graphite furnace) olması nedeniyle önceden **GFAAS** şeklinde kısaltıldıysa da şimdi ETAAS kısaltması daha yaygındır. FAAS'de olduğu gibi ETAAS'de de zemin düzeltme tekniklerine ihtiyaç duyulur. *Sürekli-ışın kaynağı (D<sub>2</sub>) ve çift çizgi* teknikleri dışında *Zeeman etkisine* dayalı zemin düzeltme ve *Smith-Hieftje* zemin düzeltme teknikleri de kullanılır. Alev AAS'ye göre daha duyarlıdır; ETAAS ile 0.1 ppb civarındaki element derişimleri bile belirlenebilir. Diğer bir avantajı numune hacminin kısıtlı olduğu durumlarda rahatlıkla başvurulabilecek bir teknik olmasıdır; bir ölçümde sadece 10-20 µL numune gerekir. Ölçümlerdeki standart sapmanın FAAS'ye göre yüksek, ölçüm süresinin uzun olması tekniğin önemli dezavantajlarından. Sadece bir ölçüm 1-2 dakika sürer.

Kurutma, kül etme, atomlaştırma basamaklarından sonra, numune matrisinin bir sonraki ölçümü etkilememesi için, sıcaklık atomlaştırma sıcaklığının 200-300°C üzerine veya maksimum sıcaklığa (2800-3000°C) yükselttilerek grafit küvetin içi temizlenir. Bu dört sıcaklık basamağı sırasında da grafit tüpün içinden ve dışından sürekli inert gaz (Ar veya N<sub>2</sub>) geçirilir. Duyarlık artışı için atomlaştırma basamağında tüp içi gaz akışı durdurulur veya çok düşük bir seviyede tutulur. Tüpün içinden geçen gaz numune matrisini uzaklaştırırken dıştaki gaz akımı grafit tüpün yanmasını önler. Ayrıca, grafit tüpün ısıtıcı birimle olan bağlantıları su sirkülasyonu ile soğutulur.

### 3.3.4.2.1.3. Hidrür Atomlaştırma (HGAAS)

Bir atomlaştırma yönteminden çok numune gönderme tekniğidir. Özellikle As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, Se, Te gibi kovalent hidrür oluşturan elementlerin ppb seviyesindeki tayinlerinde kullanılır. Çözeltideki element kuvvetli bir indirgen (genellikle NaBH<sub>4</sub>) eklenmesiyle hidrürüne dönüştürülür. Oluşan hidrür/sıvı karışımı bir gaz/sıvı ayırıcıdan geçirilir; sıvıdan ayrılan hidrür bir inert gaz (N<sub>2</sub>) ile süpürülerek atomlaştırıcıya gönderilir. Atomlaştırıcı olarak alev veya elektrikle ısıtılan kuvars T-tüp kullanılır. Kuvars tüp içinde ısıtılan hidrür atomlarına ayrışır ve HCL'nin ışığını absorplar. Element derişimi yukarıda açıklandığı şekilde, ışığın şiddetinin absorpsiyon öncesi ve sonrası ölçülerek orantısının bulunmasıyla belirlenir. İngilizce "hydride generation" tanımından **HGAAS** şeklinde kısaltılır. Asitlendirilmiş bir numunede As'nin HGAAS ile tayininde aşağıdaki tepkime geçerlidir:



### 3.3.4.2.1.4. Soğuk-Buhar Atomlaştırma (CVAAS)

Sadece cıva (Hg) tayininde kullanılan bu teknik prensip olarak HGAAS'ye çok benzer. En belirgin farkı, Hg'nin oda sıcaklığında da yeterli buhar basıncına sahip olması nedeniyle herhangi bir atomlaştırma ünitesine gerek duyulmamasıdır. Çözeltideki Hg, öncelikle çeşitli yükseltgenlerle muamele edilerek Hg<sup>2+</sup> formuna dönüştürülmüş olmalıdır. Tepkime kabındaki Hg<sup>2+</sup> bir indirgen (SnCl<sub>2</sub>)

eklenmesiyle elementel hale gelir ve inert gaz ile kuvars T-tüpe taşınır. Atomik Hg buharı HCL ışığını absorplar ve absorpsiyon değerinden Hg derişimi bulunur.

Buraya kadar açıklanan atomlaştırma teknikleri sulu çözeltiler içindir. Katı numunelerin analizi, sulu çözeltiler analizleri kadar yaygın değildir. Katı numune bir sıvı içinde süspansiyon haline getirildikten sonra grafit küvete yerleştirilebilir ve ETAAS ile analiz edilebilir. Ayrıca, metalik numunelerde akkor boşalım tekniğine de başvurulabilir.

### 3.3.4.2.2. Optik (Atomik) Emisyon Spektrometri

Kimyasal analizlerde ilk kullanılan atomik spektrometri tekniği emisyon spektrometridir. Alev püskürtülen elementlerin yaydığı ışıktan kalitatif analiz yapılmasına dayanan alev testleriyle başlamış, metallerin ark ve kıvılcım atomlaştırma teknikleri kullanılarak analiz edilmesiyle devam etmiştir. Günümüzde ise en çok başvuru alan atomlaştırma teknikleri plazma kaynaklıdır. **Doğru akım plazma (DCP)** ve **mikrodalga-ile-oluşmuş plazma (MIP)** kaynakları çeşitli analizlerde kullanılmaktadır. Ancak, plazma kaynaklarının en önemlisi **indüktif eşleşmiş plazma (ICP)**'dir. Bu bölümde daha çok indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (**ICP-OES**) üzerinde durulacaktır.

Atomik emisyon spektrometri ile atomik absorpsiyon spektrometri arasındaki en önemli fark, absorpsiyon analizlerindeki atomlaştırıcının görevi sadece atomlaştırma iken, emisyon analizlerindeki atomlaştırıcının hem atomlaştırma hem uyarma işlevi görmesidir. Yüksek sıcaklığı ve inert atmosferi, plazmayı alev veya grafit fırına göre daha etkin bir kaynak yapar. Bu sayede, AAS ile duyarlı sonuç elde edilemeyen refrakter bileşiklerin analizi de kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Çok sayıda elementin aynı anda veya çok kısa sürede ölçülmesi de önemli avantajlarından birisidir.

Plazma, nötr gaz, katyon ve elektron içeren iletken bir gaz karışımı olarak tanımlanabilir. Plazma gazı olarak argon (Ar) kullanıldığından, indüktif eşleşmiş plazmada Ar, iyonlaşmış Ar ve elektron bulunduğunu söyleyebiliriz. İndüktif eşleşmiş plazma iç içe üç kuvars borudan oluşan **hamlaç (torch)** ile oluşturulur. Argon, en dış ve ara borudan helezonik bir şekilde geçerek borunun ucuna, indüksiyon bobininin sardığı bölüme ulaşır. Genellikle bakırdan yapılmış, su soğutmalı indüksiyon bobini, hamlaca, 27 veya 40 MHz frekansında ve 0.5-1.5 kW arasında güç sağlar. Bu güç sayesinde hamlacın ucunda manyetik alan yaratılır. Tesla bobini adı verilen sistemle kıvılcım oluşturularak argonun iyonlaşması sağlanır. Plazma artık hazırdır. Numune çözeltileri bir peristaltik pompa yardımıyla sisleştiriye gönderilir ve argon ile çarpıştırılarak aerosol üretilir. Küçük çaplı damlacıklar taşıyıcı argon ile en içteki ince borudan hamlaca ulaşır; atomlaşma/iyonlaşma gerçekleşir.

Plazmada oluşan atom ve iyonların emisyonu değişik şekillerde ölçülebilir. ICP-OES cihazları, sırayla ölçüm yapanlar (**sequential**) ve aynı anda ölçüm yapanlar (**simultaneous**) olmak üzere iki bölümde incelenebilir. Sequential cihazlarda monokromatörle birlikte sadece bir detektör (fotoçoğaltıcı tüp) vardır. Seçilen dalgaboyundaki ışık detektöre gönderilir ve ışın şiddeti ölçülür. Bu işlem her bir element veya daha doğru bir deyişle her bir dalgaboyu için tekrarlanır. Simultane cihazlarda ise tüm ışın emisyonları aynı anda ölçülür. Bir tip cihazda çok sayıda fotoçoğaltıcı detektör, önceden belirlenmiş dalgaboylarında ölçüm yapmak için sabit slitlerin arkasına monte edilmiştir. Diğer tip simultane cihazlar ise echelle monokromatör ve iki boyutlu yük-enjeksiyon detektörlü bir tasarıma sahiptir. Tüm ışınlar tek detektör ile ölçülür. Simultane cihazların bir avantajı da analizlerde *ıç standart kalibrasyonu* yapılmasına imkan vermesidir.

ICP-OES cihazlarında ölçüm **dikey** (vertical) veya **yatay** (axial) plazma pozisyonlarında yapılabilir. Bazı firmalar her iki plazma pozisyonunda da ölçüm yapan cihazlar üretmişlerdir. Yatay plazmanın dikey plazmaya üstünlüğü daha duyarlı sonuçlar vermesidir. Ancak, bu pozisyon dikey plazmaya göre daha dar lineer çalışma aralığına sahiptir. ICP-OES tekniğinin AAS tekniklerine kıyasla, inert Ar atmosferinde daha etkin bir atomlaştırma yapması, multielement ölçüm yapma özelliği ve lineer çalışma aralığının daha geniş olması gibi avantajları vardır. Dikey plazmalı sistemlerin duyarlılığı FAAS ile elde edilen duyarlıklara yakınen yatay plazmalı sistemler 5-10 kat daha duyarlı sonuçlar verir. AAS tekniklerine göre dezavantajı, cihazın fiyatı ve işletim masrafının daha yüksek olmasıdır.

ICP-OES hakkında detaylı bilgi için okuyucu çeşitli kaynaklara başvurabilir [20,21,27,28,32-34].

### 3.3.4.3. Atomik Kütle Spektrometri (AMS)

Kütle spektrometri organik ve inorganik madde tayinlerinde kullanılan çok amaçlı analitik tekniklerden biridir. Son yıllarda bir çok bilim dalında çeşitli kütle spektrometrelere başvurulmaktadır. Burada bahsedilecek olan atomik (inorganik) kütle spektrometri ile maddenin elemental kompozisyonu, derişimleri ile birlikte öğrenilebilir. Periyodik tablodaki elementlerin tamamına yakını bu teknikle belirlenebilir. Atomik kütle spektrometre **iyonlaştırıcı**, **kütle analizörü** ve **detektör** olmak üzere başlıca üç bölümden oluşur. İyon kaynağının görevi numuneyi atomlaştırmak ve iyonlarına ayırıştırmaktır. Bu basamakta atomlar genellikle (+1) değerlikli iyonlarına dönüşürler. Bu iyonlar daha sonra kütle analizöründen geçerek kütle/yük (m/z) oranlarına göre birbirlerinden ayrılırlar; (+1) değerlikli olduklarından kütle/yük oranı hangi element olduğunu da verecektir. Son basamak, iyonların uygun bir detektör (elektron çoğaltıcı tüp) ile ölçülmesidir.

İnorganik kütle spektrometreleri kullandıkları iyon kaynaklarına göre isimler alır; termal iyonlaştırma kütle spektrometri (TIMS), ikincil iyon kütle spektrometri (SIMS), akkor boşalım kütle spektrometri (GDMS) vb. Elementel analizlerde en yaygın kullanılan teknik **indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS)**'tir. Burada kullanılan plazma ICP-OES'de kullanılan argon plazma ile aynıdır. Kütle analizörü olarak **kuadrupol kütle analizörü** kullanılır. Bu tip analizörlerin en büyük avantajı çok hızlı tarama yapma kapasiteleri ve diğer kütle analizörlerine göre nispeten ekonomik olmalarıdır. Tüm spektrum saniyeler içinde elde edilebilir. Öyle ki (kuadrupol)-ICP-MS cihazları, m/z ölçümlerini sırayla yapmalarına karşın aynı anda yapıyormuş gibi hızlı sonuç verirler. Bu hızlı tarama özelliği iç standart kalibrasyonuna imkan verdiği için ayrıca önemlidir.

Bir ICP-MS cihazı başlıca şu bölümlerden oluşur; **sisleştirici**, **ICP**, **aktarıcı koniler**, **iyon lensleri**, **kütle analizörü** ve **detektör**. Ayrıca, cihazın bazı bölümlerinin vakum altında çalıştırılması gerektiğinden çeşitli vakum pompalarına ihtiyaç duyulur. Analiz sırasında numune çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla sisleştiriciye gönderilir ve aerosol haline dönüştürülür. Oluşan aerosol taşıyıcı gaz (Ar) ile ICP'ye taşınarak atomlaştırılır/iyonlaştırılır. Periyodik tablodaki bir çok elementin birinci iyonlaşma enerjisi argonun birinci iyonlaşma enerjisinden (15.76 eV) küçük olduğu için elementler plazmada (+1) yüklü iyonlar oluşturur. Cihazın MS kısmında örnekleyici (sampler) ve sıyırıcı (skimmer) olmak üzere su soğutmalı iki aktarıcı koni vardır. İyonlar bu koniler tarafından atmosferik basınçtaki ICP'den yüksek vakum bölgesine çekilir. İyon lens sistemi ile odaklanan iyonlar kütle analizörüne gönderilir ve burada m/z oranlarına göre ayrılır. Kuadrupol kütle analizörü belirli bir zaman diliminde sadece belirli m/z oranına sahip iyonların geçişine izin verir ve bu iyonların sayısı elektron çoğaltıcı tüp detektörü ile sırayla ölçülür.

Günümüzde ICP-MS cihazları, AAS ve ICP-OES kadar olmasa da bir çok laboratuvarında yerini almıştır. ICP-MS'in yaygınlaşmasının nedenlerini kısaca sıralamak gerekirse şunlar söylenebilir; ilk neden tekniğin yüksek duyarlığdır. Bir çok element için tayin sınırı ng/L'nin altındadır. İzotop oranlarının belirlenmesine olanak tanınması, multielement tayinlerde kullanılabilmesi, kalitatif bilgi vermesi gibi nedenler ICP-MS'in üstünlüklerindedir. Ayrıca çalışma aralığı diğer metotlara oranla çok geniştir. Birçok element için ng/L–mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir. Diğer atomik spektrometrik tekniklerde de kullanılan numune verme sistemleri (her çeşit sisleştiriciler, hidrür oluşturma, elektrotermal atomlaştırma, lazer aşındırma vb.) ICP-MS'le de kullanılabilir. Tekniğin önemli özelliklerinden birisi de elementlerin kütle spektrumlarının oldukça basit ve elemente özel nitelik taşımasıdır.

ICP-MS'le yapılan ölçümlerde bir takım girişim etkileri de söz konusudur. İzobarik, moleküler ve matriks kaynaklı girişimlerin belirlenmesi ve giderilmesi gerekir. Bunların kaynağının bilinmesi etkilerinin tamamen giderilmesi veya azaltılmasını olanaklı kılar. Tekniğin en önemli dezavantajı gerek cihazın satın alma fiyatı, gerekse işletim masrafının oldukça yüksek olmasıdır. Nispeten yeni bir teknik olmasına karşın ICP-MS hakkında oldukça detaylı bilgi edinilebilecek kaynaklar mevcuttur [20,21,27,28,32-34].

### 3.3.5. Kromatografi

Bir çok analizde, analitin numune matrisinden ayrılması gerekir. Aksi halde girişim etkileri tayini güçleştirecek ve bazen imkansız hale getirecektir. Analiti matrisden ayırmak için eskiden çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyon, damıtma, vb. ayırma yöntemleri kullanılırken günümüzde bir çok analizde klasik yöntemlerin yerine daha çok kromatografik yöntemlere başvurulmaktadır.

Kromatografik sistemler çeşitli şekilde sınıflandırılabilirler. Durgun ve hareketli fazların tipine göre yapılan sınıflamada **sıvı kromatografi (LC)**, **gaz kromatografi (GC)** ve **süperkritik akışkanlı kromatografi (SFC)** isimleri kullanılır. Bu yöntemlerde hareketli faz sırasıyla sıvı, gaz ve süperkritik akışkandır. Eskiden analitlerin ayrılması için durgun faz bir kolona dolduruluyor ve numune kolonun tepesinden veriliyordu. Çözücünün eklenmesiyle analit hareketli faz ve durgun faz içinde gidip gelerek yerçekimiyle birlikte kolonda yol alıyordu (elüsyon işlemi). Bu işlem saatlerce sürdüğünden araştırmacılar daha pratik yollar aradılar. Bunun sonucunda **yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC)** yöntemi geliştirildi. Bu yöntemde elüsyon işlemi yerçekimi ile değil bir pompa ile basınç altında yapılır. Bir HPLC cihazının başlıca parçaları şöyledir; *hareketli faz ayarlama ve verme sistemi (pompa sistemi)*, *manuel veya otomatik numune enjeksiyon vanası*, *analitik kolon*, *detektör*. HPLC cihazlarında çözücü kolondan yüksek basınç altında geçirilir. Bu sayede daha küçük tanecik boyutlu durgun fazlar da kullanılabilir; kolon verimi artar. Analiz süresi, saat mertebesinde dakika mertebesine inmiştir.

Kromatografi yöntemlerinden hem kalitatif hem kantitatif bilgi alınabilir. Numunenin kolona enjeksiyonu ile analitin detektörde okunması arasındaki süreye *alınma zamanı* denir ve  $t_R$  ile gösterilir. Durgun fazda az tutunan analit kolondan çabuk çıkarken, çok tutunan daha geç çıkar. Standart çözeltilerden analitin alınma zamanı ve farklı derişimler için pik boyu bulunur. Numunenin enjeksiyonundan elde edilen pik boyu analit derişimiyle orantılı olacaktır. Derişim kalibrasyon grafiğinden belirlenir.

HPLC metotları ayırma prensiplerine göre dağılıma, adsorpsiyon, iyon-değişirme ve boyut eleme (jel geçirgenlik) kromatografi başlıkları altında incelenebilir. Bu metotlar ve diğer kromatografik yöntemler hakkında geniş bilgi almak için bir çok kaynak mevcuttur, ancak başlangıç için enstrümental analiz kitapları yeterli olabilir [21,27,28]. Bu bölümde iyon-değişirme kromatografi üzerinde durulacaktır. İyon-değişirme kromatografi veya kısaca **iyon kromatografi, IC** kısaltmasıyla gösterilir.

Daha önceki bölümlerde bir çok iyonun tayininde iyon kromatografi kullanılabileceği belirtilmişti. Bunlar arasında jeotermal alanda da belirlenmesi gereken  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  gibi anyonlar ve  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  gibi katyonlar da vardır. Bir çok firma çeşitli uygulamalar için anyon ve katyon derişirici kolonlar üretmektedir. Tüm iyonların az ya da çok iletken olması, üretiminin basit ve minyatür hale getirilmesinin kolaylığı gibi nedenlerle kondüktometrik detektörler iyon kromatografi uygulamalarında en sık kullanılan detektör tipidir. Bu tip detektörün en önemli dezavantajı, eluent (hareketli faz) olarak kullanılan çözeltilerin de yüksek derişimde iyonlar içermesi ve bunun neden olduğu yüksek iletkenliktir. Ancak bu problemi giderici yollar da bulunmuştur. Çözüm yollarından biri, eluentin iletkenliğini bastırmak için analitik kolondan önce başka bir iyon derişirici kolon kullanılmasıdır. Bu kolon sadece eluent iyonlarını nötralize eder. İkinci yöntemde ise elektrolitik bastırma uygulanır. Kondüktometrik detektörler kadar yaygın olmasa da elektrokimyasal prensiplerle çalışan detektörler de mevcuttur. Ayrıca, gerek IC gerek HPLC bir ön-ayırma tekniği olarak da kullanılabilir ve diğer tekniklerle eşleştirilebilir.

### 3.4. Gaz Analizleri

Buharın yoğun olduğu sahalardaki çevresel etki açısından, deşarj edilen en önemli fazın buhar fazı olduğu belirtilmektedir [23]. Jeotermal sistemlerde en çok bulunan gaz  $CO_2$ 'dir [1]. Ayrıca,  $H_2S$ ,  $NH_3$  başta olmak üzere eser miktarlarda  $Hg$ ,  $B$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  ve  $Rn$  bulunduğu, çok sıcak alanlarda arseniğin de  $H_3AsO_3$  şeklinde buhar fazına geçebileceği belirtilmektedir [6].

Jeotermal sahanın kimyasal açıdan daha iyi yorumlanması, jeotermometri uygulamaları ve salınan gazın çevresel etkilerinin belirlenmesi için sıvı faz dışında gaz fazının da analiz edilmesi gerekir. Gaz numunelerinin alınmasında izlenmesi gereken yollar çeşitli kaynaklarda bulunabilir [16,18,26]. Amaca göre fumarol, havuz, kuyubaşlarından alınacak numuneler standart metotlarla analiz edilmelidir. En çok kullanılan metotlar gaz kromatografi [6,19], indikatör titrasyonları, potansiyometrik titrasyonlardır. Örneğin, H<sub>2</sub>S iyodometrik, CO<sub>2</sub> pHmetrik titrasyon yöntemiyle tayin edilebilir. Argon, CH<sub>4</sub>, He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO tayinlerinde ise uygun kolonlar kullanılarak gaz kromatografi (GC) tekniğine başvurulur [6].

Gaz kromatografi, buhar fazındaki numunelerin, uçucu türlerin ve sıcaklıkla bozunmayan maddelerin tayininde en sık kullanılan tekniktir [20,21,27,28]. Numune gaz halinde ise direkt olarak, sıvı fazda ise buharlaştırılarak kromatografik kolonun tepesine enjekte edilir. Sıvı fazın buharlaştırılma işlemi cihazın girişindeki sıcaklığı ayarlanabilen enjeksiyon ünitesinde gerçekleştirilir. Bu tekniğin adı hareketli fazın gaz olmasından kaynaklanır. Analitler katı durgun faz üzerinde fiziksel yollarla tutunarak birbirlerinden ayrılıyorlarsa *gaz-katı kromatografi*, GSC olarak adlandırılır. *Gaz-sıvı kromatografi*, GLC'de ise yüksek sıcaklığa dayanıklı, uçucu olmayan bir sıvı faz katı sorbent üzerine ince bir film oluşturacak şekilde kaplanmışır. Burada analitler sıvı film tabakasında ayrışırlar. Analitin ve kullanılan detektörün tipine göre hareketli faz olarak He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gibi inert gazlar kullanılır. Gaz kromatografideki taşıyıcı gazın tek işlevi analitin kolondan geçmesini sağlamaktır; sıvı kromatografide olduğu gibi analit-hareketli faz etkileşimi yoktur. Gaz kromatografi uygulamalarının büyük çoğunluğu gaz-sıvı kromatografi (GLC) uygulamalarıdır. GLC tekniğinin yaygınlığından dolayı sıvı faz genellikle belirtilmez ve kısaca GC olarak kullanılır. Gaz kromatografi hakkında detaylı bilgi için çeşitli analitik kimya ve enstrümental analiz kitaplarına başvurulabilir [20,21,27,28].

Bir GC cihazı başlıca şu bölümlerden oluşur; akış hızı kontrollü taşıyıcı gaz, sıcaklık kontrollü numune enjeksiyon sistemi, kromatografik kolon ve kolon fırını, analitin cinsi ve numune tipine göre seçilecek bir detektör. HPLC'de olduğu gibi öncelikle standart çözeltilerle alıkonma zamanı ( $t_R$ ) ve standartların pik boyları belirlenir; daha sonra bu bilgi kullanılarak kalitatif ve kantitatif analiz yapılır.

### 3.5. Katı Analizleri

Jeotermal sahadaki toprak-kayaç numuneleri değerlendirmelerde yardımcı olabilir. Gerek jeolojik ve jeotermal yorum yapılabilmesi, gerekse emisyon ile deşarj edilen kirleticilerin belirlenmesi açısından bu tip numunelerin analizi gereklidir. Toprak numunelerinin tam bozundurma işlemine gerek duyulmaksızın, kurutulduktan ve elekten geçirildikten sonra, 1 M HCl ile liç edilerek analiz edilebileceği belirtilmektedir [6]. Toprak zerrelere yüzeyine tutunmuş olan türlerin jeotermal alanın karakteristiğini vereceği, tam çözme işleminin ise analizi gereksiz yere zorlaştıracağı ileri sürülmektedir. Numune alma işleminin nasıl yapılacağı [6] nolu kaynakta detaylıca açıklanmaktadır. Liç etme aşamasından sonra süzölmüş numunelerin analizi, suların analizinde de kullanılan metotlar kullanılarak yapılabilir.

### 3.6. Kalibrasyon Yöntemleri

Gravimetri ve titrimetri dışındaki analitik metotlarla yapılan kantitatif analizlerde bir kalibrasyon basamağına ihtiyaç vardır. Gravimetrik metotlarda bir kimyasal tepkime sonucu elde edilen maddenin ağırlığı, titrasyonlarda ise dönüm noktasına ulaşıncaya kadar eklenen titrantın hacmi numunedeki analit miktarı hakkında bilgi verecektir. Atomik ve moleküler spektrometri, kromatografi ve diğer bir çok analitik teknikte öncelikle metodun kalibrasyonu yapılmalıdır. Kalibrasyon, analit derişimiyle ölçülen parametre (elektrik sinyali, emisyon şiddeti, absorpsiyon, iyon sayısı vb.) arasındaki ilişkinin belirlenmesi işlemidir. Bunun için farklı derişimlere sahip standart analit çözeltileri hazırlanır ve bu standartların bir fiziksel özelliği ölçülür. Analite ve numune matriksine göre çeşitli kalibrasyon stratejileri izlenebilir. Bunlar, *i) direkt kalibrasyon*, *ii) standart ilave yöntemi*, *iii) iç standart yöntemidir*.

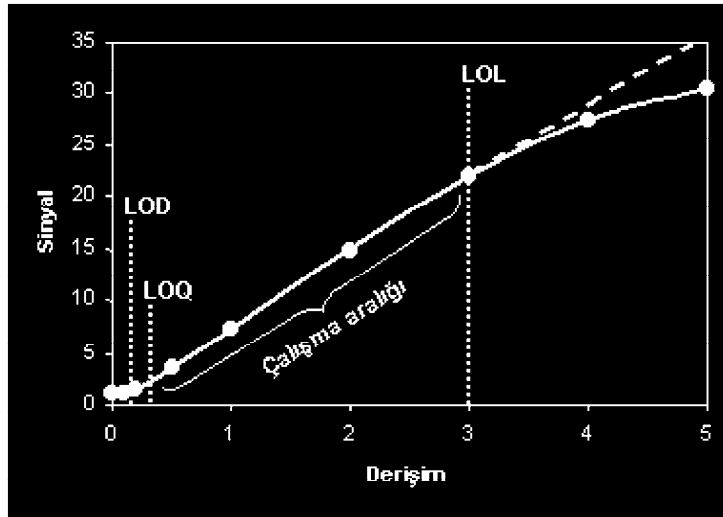
Bahsedilen yöntemlerin açıklamalarına geçmeden önce bir noktayı hatırlamakta yarar vardır. Bu, kullanılan metottan kaynaklanabilecek analitik sapmaları azaltmak için gereken "tanık" (kör, blank)

sinyalinin ölçümüdür. Tanık çözeltisi, analitin eklenmediği ama tüm katkı maddelerinin aynı işlemlerden geçirilerek hazırlandığı çözeltidir. Bu sinyal ölçüm sisteminden, analit çözeltisini hazırlamakta kullanılan reaktiflerin birinden veya bir kaçından, numuneyi seyreltmekte kullanılan su veya diğer çözügenlerden kaynaklanıyor olabilir. Bu nedenle tanık ölçümü mutlaka yapılmalı ve elde edilen sinyal standart çözeltilerin sinyalinden çıkarılmalıdır.

### 3.6.1. Direkt Kalibrasyon

Bu yöntemde analit derişimi kesin olarak bilinen standart çözeltiler hazırlanır ve tanık çözeltisiyle birlikte her birinin sinyali elde edilir. Çalışma standartları yüksek derişime sahip stok standart çözeltinin seri seyreltilmesiyle hazırlanır. Standartların sinyalleri derişime karşı grafiğe geçirilir ve kalibrasyon grafiği çizilir (Şekil 1). Bu grafik  $y=A+Bx$  şeklindedir. Burada  $y$  cihazın cevabına,  $x$  ise analit derişimine karşılık gelir. Eşitlikteki  $A$ , doğrunun  $y$  eksenini kestiği noktayı,  $B$  ise eğimini verir. Buradaki  $B$  aynı zamanda kalibrasyon grafiğinin (ölçüm metodunun) duyarlılığının da göstergesidir; ne kadar büyük ise metot o kadar duyarlıdır. Kantitatif hesaplamalarda bu grafiğin lineer bölgesi kullanılır. Lineer bölgedeki noktalar “en küçük kareler” yöntemiyle birleştirilir ve kalibrasyon doğrusu elde edilir. Fazla yaygın olmasa da, yeterince veri varsa grafiğin lineerlikten saptıktan sonraki bölümü de kullanılabilir. Analit derişimini bulmak için, numune sinyali okunur. Bu değerden  $x$  eksenine paralel bir doğru çizilir. Doğrunun kalibrasyon grafiğini kestiği noktadan aşağıya inilir ve  $x$ 'i kestiği nokta belirlenir. Bu nokta analit derişimini verir. Örneğin, bu grafiğe göre 15 birim sinyal veren analit derişimi 2 birimdir.

Bazı analizlerde numune matrisi analit sinyalini, çoğunlukla azaltmak üzere, etkiler. Böyle durumlarda numune içeriği yaklaşık olarak biliniyorsa, matrisle benzeyen standartlar hazırlanabilir ve kalibrasyon grafiği bu çözeltilerden elde edilen sinyaller ile oluşturulabilir. Örneğin, %40 Cr ve %60 Ni'den oluşan bir paslanmaz çelik numunesinin asit karışımında çözüldüğünü ve içerdiği eser miktardaki As'nin tayin edileceğini varsayalım. Bu durumda As standartları aynı asit karışımı ile ve aynı oranda Cr ve Ni içerecek şekilde hazırlanarak numuneye benzetilebilir. (Bu sadece spesifik bir örnektir; çok yüksek seviyede Cr ve Ni -veya daha pahalı bir element- içeren standartlar hazırlamak ekonomik olmayabilir.)



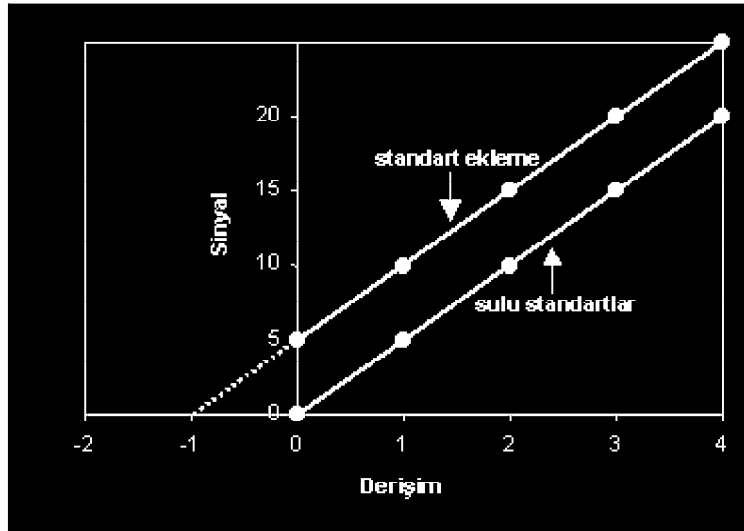
**Şekil 1.** Tipik bir kalibrasyon grafiği. LOD, tayin sınırı; LOQ, kantitatif ölçüm sınırı; LOL, lineerlikten saptama noktası.

Enstrümental analizlerde sık karşılaşılan bir durum da cihazın cevabının analiz sırasında değişmesidir. Duyarlık kaybı, gürültünün artması vb. gibi değişimler büyük problemlere işaret edebilir ve hemen giderilmesi gerekir. Bazen sinyal çok az değişir. Cihazın stabil hale gelmesi için yeterince beklenmemişse sinyal sabitlenene kadar numune analizine geçilmemelidir. Eğer iç standart kullanılmıyorsa, kalibrasyonun değişip değişmediği, bir standart çözeltinin önceden belirlenen

süreler içinde veya her 10-20 ölçümden sonra yeniden ölçülmesiyle anlaşılabilir. Değişmişse, kalibrasyonu tekrarlamakta yarar vardır.

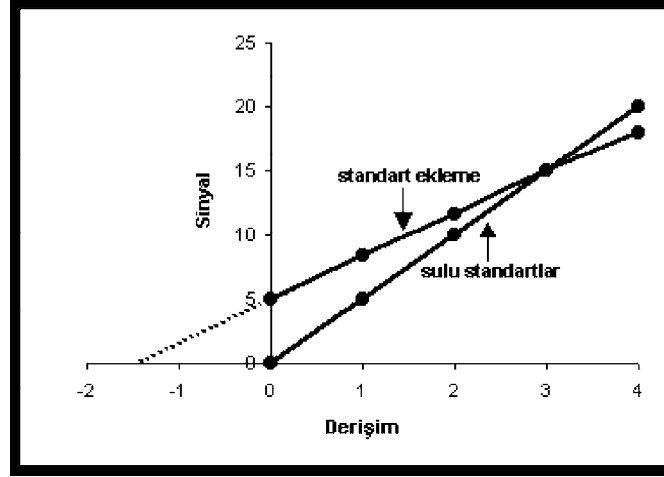
### 3.6.2. Standart Ekleme Yöntemi

Bu kalibrasyon yöntemi genellikle numune matriksinin analit sinyalini bastırıldığı durumlarda uygulanır. Bu uygulamalar hakkında bilgi edinmek için bir çok kaynağa başvurulabilir [17,27,31,33]. En sık kullanılan standart ekleme yönteminde numuneye farklı derişimlerde olacak şekilde dışarıdan standart çözelti eklenir ve yeni çözeltilerin sinyali okunur. Diğer bir yöntemde, belirli bir hacimde numune alınır ve standartlarla diğer katkı maddeleri eklendikten sonra belirli bir hacime seyreltilir. Bu işlem aynı hacimde numune, farklı hacimlerde standart çözelti eklenerek tekrarlanır ve tüm çözeltiler aynı hacime seyreltilir. Numune matriksi analit sinyalini etkilemiyorsa standart ekleme grafiği Şekil 2'deki gibi sulu standart grafiğine paralel olacaktır. Bu grafikte standart ekleme doğrusu  $x$  eksenini (-) tarafında kesecek şekilde uzatılırsa, bu nokta analit derişimini verecektir (- işareti göz ardı edilir). Sinyal bastırılmıyorsa, normal kalibrasyon grafiği ile standart ekleme grafiğinden elde edilen sonuçlar aynı olacaktır. Örneğin, Şekil 2'deki grafiklerin, numunedeki bir analite ait olduğunu ve numunenin direkt ölçümünün 5 birim sinyal verdiğini varsayalım. Sulu standart grafiğine göre analit derişimi 1 birim olacaktır. Numune matriksi sinyali bastırmıyorsa standart ekleme grafiği şekildeki gibidir. Yukarıdaki açıklamaların ışığı altında standart ekleme grafiğini  $-x$  yönünde uzatırsak, bu doğrunun  $x$  eksenini kestiği nokta analit derişimini verecektir ki, bu değer de 1 birimdir. İki derişim değerinin aynı olması, numune matriksinin sinyali bastırmadığını ve standart ekleme grafiğinin tayin metodunu doğruladığını göstermektedir.



Şekil 2. Numune matriksinin girişim yapmadığı durumlardaki standart ekleme grafiği.

Numune matriksi sinyali bastırıyorsa, iki grafiğin eğimleri birbirinden farklı olacaktır (Şekil 3). Bu durumda standart ekleme grafiğinden elde edilen sonuç doğruya daha yakındır. Örneğin, şekildeki grafiğe göre analit derişimi 1 birim değil 1.4 birim civarındadır. Standart ekleme numune seyreltikten sonra da yapılabilir. Bastırma etkisi azalacağından Şekil 2'dekine benzer bir grafik elde edilebilir. Elde edilen sonucun seyreltme faktörüyle çarpılması unutulmamalıdır. Ayrıca, tüm standartların ve ekleme yapılan çözeltilerdeki analit derişimlerinin lineer çalışma aralığı içinde olmasına dikkat edilmelidir. Eklenecek standart derişimleri, numunede beklenen analit derişimine göre belirlenir. Tahmini derişim  $x$  ise, standart eklemeler  $0.5x$ ,  $x$  ve  $2x$  olacak şekilde yapılabilir. Yüksek derişimlerde numunenin seyreltilmesi ve daha sonra standart eklenmesi gerekir. Seyreltme faktörü, ölçüm sonuçları lineer çalışma aralığının içine düşecek şekilde ayarlanmalıdır. Bu metot bazen sadece iki çözelti ile uygulanır; ilki numunenin kendisi, diğeri standart eklenmiş numunedir. Bu durumda analit derişimi bir formül ile hesaplanabilir [27].



**Şekil 3.** Numune matrisinin analit sinyalini bastıracağı durumlardaki standart ekleme grafiği.

### 3.6.3. İç Standart Yöntemi

Bu yönteme özellikle metottan gelebilecek veya enstrümental ölçümler sırasında oluşabilecek hataların giderilmesi/azaltılması için başvurulur. İç standart tüm çözeltilere (numune, kalibrasyon standartları, tanık çözelti) aynı derişimde olacak şekilde eklenir. Kalibrasyon grafiği oluşturulurken analit sinyalinin iç standart sinyaline oranı hesaplanır ve bu oran ( $y$ ) analit derişimine ( $x$ ) karşı çizilir. Elde edilecek grafik direkt kalibrasyon grafiği gibidir. Burada iç standardın analit ile aynı davranışı gösterdiği varsayılır. Bir madde, iç standart olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- Kimyasal davranışı analitin davranışına benzemelidir; böylece, ölçüm sırasında analit sinyali herhangi bir şekilde etkilenirse, iç standart sinyali de etkilenecektir.
- Numune matrisinde bulunmamalıdır; veya eklenen miktar numunede zaten var olan şeyenin çok üzerinde olmalıdır.
- Analit sinyalinden ayırdedilebilecek bir şekilde, farklı bir bölgede sinyal vermelidir. Örneğin, simultane ICP-OES ölçümlerinde, analitin emisyon dalgaboyundan farklı bir dalgaboyunda sinyal veren bir iç standart kullanılabilir. ICP-MS'te ise iç standarda ait farklı bir  $m/z$  oranı seçilebilir. Sequential ICP-OES ve AAS ölçümlerinde iç standart metodu uygulanamaz.

Bahsedilen kalibrasyon metotlarından biri veya birkaçı ile elde edilen sonuçlar açık bir şekilde rapor edilmelidir. Kullanılan metodun duyarlılığı, lineer çalışma aralığı, her bir numunenin kaç kez analiz edildiği, her bir çözeltinin kaç kez ölçüldüğü, ölçümlerin standart sapması, tayin sınırı, doğruluk, kesinlik gibi performans kriterleri belirtilmelidir [19-21,27-34]. Sonuçlar bu performans kriterlerinin ışığı altında değerlendirildikten sonra rapor edilmelidir.

### 3.7. Doğruluk Testleri

Sonuçların doğruluğundan emin olmak için analizde kullanılan metod test edilmelidir. Bu testler izleyen bölümde açıklanmaktadır.

#### 3.7.1. Standart Referans Maddelerin Analizi

Doğruluk testleri içinde en güvenilir olanlardan biri *standart referans madde (SRM)* veya *sertifikalı referans madde (CRM)* analizidir. Bu maddeler çok farklı matrislerde, çok sayıda analit içeriyor olabilir. Benzer matris ama farklı analit derişimlerine sahip referans maddeler de vardır. Metodu test etmek için kullanılacak SRM matrisi numune matrisine benzemeli ve mümkünse numunedekine



yakın bir analit derişimine sahip olmalıdır. Numune ile aynı şekilde hazırlanmış SRM'in analizinden elde edilen derişim sertifikada belirtilen derişime çok yakınsa metodun doğruluğundan emin olunabilir.

### 3.7.2. Geri kazanım testi

Bu testte, numuneye bilinen bir derişimde analit eklenir (spike) ve kullanılan metot ile eklenen derişim bulunmaya çalışılır. Eklenen miktarın bulunması halinde metodun başarılı olduğuna hükmedilir. Aksi halde metot söz konusu tayin için uygun değildir. Geri kazanım (spike recovery) testi standart ekleme metoduna benzer.

Bahsedilen testlerin dışında, eldeki veriler kullanılarak yapılabilecek doğruluk testleri de vardır. Bunlar yük denklığı, toplam çözünmüş madde (TDS), elektrik iletkenlik gibi parametrelerin belirlenmesine dayanır. En çok kullanılan testler yük denklığı ve TDS testleridir.

### 3.7.3. Yük denklığı

Çözümler çözünmüş madde içerse de sonuçta nötrdür; pozitif yüklerin molar derişimleri toplamı negatif yüklerin molar derişimleri toplamına eşit olmalıdır. Bu eşitlik kullanılırken, hesaba katılan katyon ve anyonların değerlikleri de göz önüne alınır. Örneğin  $\text{Na}^+$  iyonunun katkısı  $1 \times [\text{Na}^+]$  iken  $\text{Al}^{3+}$  iyonunun katkısı  $3 \times [\text{Al}^{3+}]$ 'dir. Aynı şekilde  $\text{Cl}^-$  iyonunun katkısı  $1 \times [\text{Cl}^-]$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonunun katkısı  $2 \times [\text{SO}_4^{2-}]$ 'dir.

Yük denklığı hesaplamalarına geçmeden önce jeotermal suların analizinde kullanılan derişim birimlerini hatırlamakta yarar vardır. Bir çok reaktifin derişimini belirtmekte molarite (M, mol/L) kullanılabilir. Ancak analit derişimleri genellikle **ppm** (parts-per-million) cinsinden verilir. Aslında katı numunelerdeki maddelerin derişimini **mg/kg** cinsinden belirtmekte kullanılan **ppm**, yüksek seviyede çözünmüş madde içermeyen sulardaki derişimler için de kullanılabilir. Yani, yoğunluğu 1 kg/L (1 g/mL) olan sular için **ppm = mg/kg = mg/L** olacaktır. Ancak jeotermal suların yoğunluğu 1 g/mL'den büyüktür. Bu durumda **ppm  $\neq$  mg/L**'dir. Söz konusu birimleri birbirine dönüştürmek için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılabilir.

$$\text{derişim (mg/L)} = \text{derişim (mg/kg)} \times \text{yoğunluk (kg/L)}$$

$$\text{derişim (mg/kg)} = \frac{\text{derişim (mg/L)}}{\text{yoğunluk (kg/L)}}$$

Yük denklığı formülüne göre bir numunedeki katyon ve anyon derişimleri milieşdeğer/litre (meq/L) cinsinden birbirine eşit olmalıdır. Aşağıdaki formül kullanılarak **mg/L**, **meq/L**'ye dönüştürülebilir.

$$\text{meq/L} = \text{mg/L} \times \left[ \frac{\text{iyon yükü}}{\text{mol kütle (mg)}} \right]$$

Bu eşitliğe göre 1.0 mg/L  $\text{Na}^+$  iyonunun meq/L değeri şöyle hesaplanabilir:

$$\text{Na (meq/L)} = 1.0 \text{ mg/L} \times \left[ \frac{1}{22.99 \text{ (mg/mmol)}} \right] = 0.0435 \text{ meq/L}$$

Aynı şekilde 1.0 mg/L  $\text{CO}_3^{2-}$ 'nin meq/L değeri

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ (meq/L)} = 1.0 \text{ mg/L} \cdot \left[ \frac{2}{60.01 \text{ (mg/mmol)}} \right] = 0.0333 \text{ meq/L'dir.}$$

Söz konusu eşitlik kullanılarak, farklı iyonlar için mg/L–meq/L dönüşüm faktörleri hesaplanabilir. Yukarıda da belirtildiği gibi yük denklığı formülüne göre katyon ve anyon derişimleri için

$$\sum \text{meq/L (katyon)} = \sum \text{meq/L (anyon)}$$

yazılabilir. Elde edilen sonucun kabul edilebilmesi için

$$\frac{\sum \text{katyon} - \sum \text{anyon}}{\sum \text{katyon} + \sum \text{anyon}} \times 100$$

işleminin sonucu % 5'ten küçük olmalıdır [19].

### 3.7.4. Kütle denklığı

Sonuçların doğruluğunu test etmekte kullanılan diğer bir metottür. Burada deneysel ölçüm sonucu belirlenen toplam çözünmüş madde (TDS) miktarı ile sıvı numunenin içerdiği analitlerin ayrı ayrı belirlenmiş derişimlerinin toplamı (mg/L cinsinden) karşılaştırılır. Ölçülen TDS değeri, hesaplanandan genellikle daha büyüktür [19]. Bunun nedeni, enstrümental ölçüm sırasında katkıda bulunan bir türün bazen hesaplamada dikkate alınmamasıdır. Eğer

$$1.0 < \frac{\text{ölçülen TDS}}{\text{hesaplanan TDS}} < 1.2$$

ise sonuç kabul edilebilir. Aksi halde analiz tekrar edilmelidir.

## 4. KİMYASAL VERİLERİN UYGULAMADA KULLANILMASI

### 4.1. Jeotermal Suların Sınıflaması

Volkanik ve tektonik kuşaklardaki yüksek sıcaklığa sahip sular baskın anyonlarına göre sınıflandırılırlar (Şekil 4) [1,6,7,35].

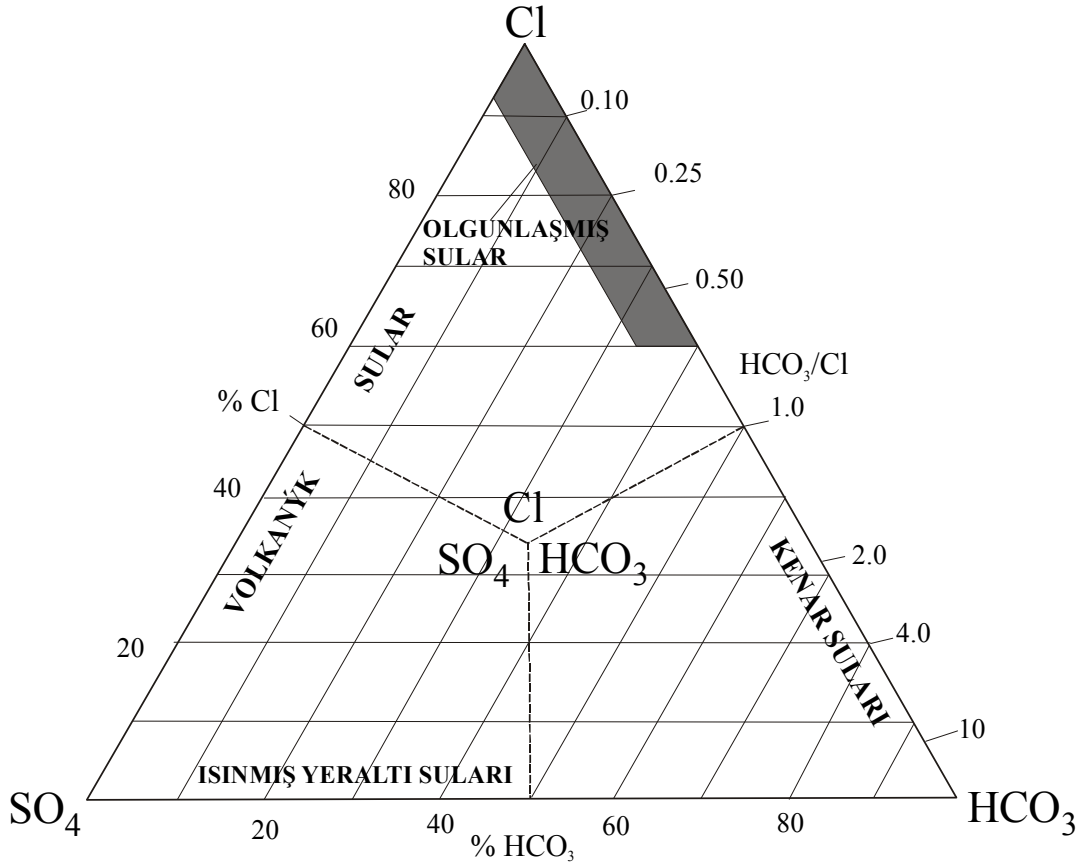
#### 4.1.1. Klorürlü Sular

Jeotermal suların önemli bir kısmı köken olarak yüksek sıcaklıklı, nötr pH'ya sahip, klorürlü sulardır. Derin hidrotermal sistemlerden sondajlar ile alınan sıcak suların bu derinlikte nötr klorürlü olması bunun kanıtıdır. Karşılaşılan diğer suların bu sudan türediğı kabul edilmektedir [1,3,6].

NaCl, KCl ve SiO<sub>2</sub> bu suların ana bileşenleridir. As, B, I, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, Li, Rb, Cs gibi minör bileşenleri de bulunur. Cl/SO<sub>4</sub> oranı genellikle yüksektir. Bu tür sular en az 1500 m derinlikteki rezervuar sistemlere aittir. Suların sıcaklığı 200-300°C arasındadır. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> ve bazı hidrokarbon gazları içerirler. Gazın toplam suya oranı % 0.01-0.1 mol arasında değişir. Nötr sular yüzeye ulaştığında, buhar ve CO<sub>2</sub> kaybı nedeniyle borat, silikat ve karbonat iyonlarının etkisiyle az da olsa bazik olurlar. Suyun sıcaklığı kalsit ve silikanın doyma sıcaklığına yakındır.

Yüzeyde bulunan, yüksek klorürlü sıcak su çıkışları, o bölgenin derin jeotermal sistemle doğrudan bağlantısını gösterir. Kaynak bölgeleri, bölgesel topografya nedeniyle sıcaklık yükseliminin olduğu bölgenin tam üzerinde olmayabilir. Yeryüzünde yüksek debili bir akış veya gayzer olabilir.

Bu tür sulara baskın anyon olan klorür 10.000 ppm'e kadar çıkabilir. Tuzlu su formasyonlarının ya da deniz suyunun etkisi ile 100.000 ppm'i geçen jeotermal sahalar da vardır. Katyonlardan sodyum ve potasyum yaklaşık 10/1 oranında bulunur. Derinlik ve sıcaklıkla orantılı olarak artan silika ve bor önemli bileşiklerdir. Sülfat ve bikarbonat derişimleri değışkendir; klorür derişimiyle kıyaslandığında çok küçüktür. Karbondioksit ve hidrojen sülfür ana gazlardır.



Şekil 4. Jeotermal suların anyonlarına göre sınıflaması.

#### 4.1.2. Sülfatlı Sular

Klorürlü suların buhar fazında bulunan  $H_2S$ 'in yükseltgenmesi sonucu asit sülfatlı sular oluşur. Sıcak asidik sular kayaları çözümlenerek yüzeyde krater ve mağaraları oluşturur. Ortamın pH'sı 2.8 civarındadır. Asidik ortamda karbonik asite dönüşeceği için bikarbonat yüksek derişimde bulunmaz. Buharlaşıma sırasında buharla taşınan bileşikler, bu suda yoğunlaşacağı için  $NH_3$ , As, B derişimleri artar. Asidik su ile reaksiyona giren yüzey kayaları ve metalik katyonlardan Na, K, Mg, Ca, Al, Fe su içerisinde yüksek derişimlere ulaşır.

#### 4.1.3. Asit Sülfat-Klorürlü Sular

Bu suların pH'sı 2-5 arasında değişir. Klorürlü ve sülfatlı suların karışımıdır. Karışım klorürlü ve sülfatlı suların doğrudan karışımı olabileceği gibi, klorürlü suların içindeki  $H_2S$ 'in yüzeye yakın bölgelerde yükseltgenmesi ile de meydana gelmektedir.

Aktif volkanik bölgelerde, yüksek sıcaklığa sahip, düşük basınçlı buhar sıcak kayadan yüzeyde daha soğuk bir seviyeye yükselerek yoğunlaşır. Volkanik buharlardan gelen hidrojen florür nedeniyle bu termal suların florür derişimleri genellikle yüksektir. Buhar sıcaklığının düşmesiyle florür, klorür ve sülfür gazları azalır; asit-sülfat klorürlü sular daha sonra asit sülfatlı sulara dönüşür.

#### 4.1.4. Bikarbonatlı Sular

Bu tip sular, gaz ve buharın yüzeye yakın bölgelerdeki yer altı sularını ısıtması ile oluşur.  $CO_2$  açısından zengin ve nötr sulardır. Jeotermal sistemin üst kısmını bir kabuk gibi kavrır ve sınırlarında yer alır. Sedimanter ve metamorfik karbonatlı kayalardan sisteme girer.

Bu sular, düşük klorür, yüksek  $\text{HCO}_3$ 'lu ve farklı  $\text{SO}_4$  içeren sulardır. Durgun halde, kayaçla reaksiyona girerek nötr bikarbonatlı veya bikarbonat sülfatlı suları meydana getirirler. Kalsiyumun yüksek sıcaklıklarda az çözünmesi, potasyum ve magnezyumun killer tarafından bağlanması nedeniyle, sodyum bu tip sulara genellikle ana katyondur. Yüksek sıcaklıklarda, sülfat derişimi  $\text{CaSO}_4$  çözünürlüğü ile sınırlıdır. Rezervuar kayaçta meydana gelen alterasyonla Cl, B, Br, As, Cs hemen suya geçer. Bu maddelerin tekrar tepkimeye girmeleri zordur. Özellikle klorür korunur.

#### 4.1.5. Seyreltik Klorürlü-Bikarbonatlı Sular

Bu tür sular, derin klorürlü suların yer altı suları ile seyrelmesi veya yanal akışlar sırasında karışması sonucu oluşur. En derişik anyon  $\text{HCO}_3$ 'tür. Bu sular nötr pH'a sahiptir. Yer altı suları karışımı nedeniyle Mg miktarı artar. Sıcaklık yükselimi olan bölgelerin ve jeotermal sahaların kenar bölgelerinde bulunur. Kaynakların çevresinde travertenleşme ya çok azdır, ya da yoktur.

#### 4.2. Maksimum Rezervuar Sıcaklığının Belirlenmesi

Jeotermal sistemlerde sıcak su ile kayaç arasındaki çözünürlük veya iyon değişimine dayalı tepkimelerin dengeye ulaşmaları sıcaklığın bir fonksiyonudur. Rezervuar sıcaklığını kestirmek için çözünürlüğe ve iyon değişimine dayalı jeotermometre bağıntıları geliştirilmiştir [2,9,36-41]. Bunlar, izleyen bölümlerde verilmektedir (Tablo 1 – Tablo 6).

Su, gaz ve izotop jeotermometreleri jeokimya çalışmalarının önemli bir parçasıdır. Sondajlar ile keşfedilebilecek hazne kaya sıcaklıklarının tahmin edilmesinde çabuk ve ekonomik çözümler sağlarlar. Üretim aşamasında, soğuk su girişimi, karışım, basınç azalması nedeniyle kaynama-buharlaşma olup olmadığının belirlenmesinde kullanılırlar. Önerilen jeotermometreler, mineral derişimlerinin sadece su-kayaç ilişkisine bağlı, tepkimelerin devamlı, tepkimeye giren minerallerin kayaçta fazlası ile mevcut, su-kayaç arasındaki tepkimenin dengeye ulaşmış olduğu varsayımına dayanır. Değişik jeotermometre eşitlikleri kendi içlerinde ve diğer gruptaki jeotermometre bağıntıları ile farklı sonuçlar verebilir. Teorik olarak, bütün katyon oranları ve yüksüz bileşik derişimleri, denge koşulları devam ettiği sürece jeotermometre olarak kullanılabilir [9].

##### 4.2.1. Silika Jeotermometreleri

Silika çözünürlüğünün sıcaklık-silika formu arasındaki değişim ilişkisine dayalı silika jeotermometreleri Tablo 1'de gösterilmiştir [9,39,42-44]. Silika çözünürlüğü basınç ve tuzluluk ile değişir. Tuzların  $300^\circ\text{C}$ 'ye kadar silika çözünürlüğüne etkisi çok azdır. Bu sıcaklığa kadar basıncın etkisi de ihmal edilecek kadar az olmasına rağmen,  $300^\circ\text{C}$ 'den sonra kuvars çözünürlüğünü etkiler. Silika, kuvars, kalsedon, kristabolit, opal ve amorf formda olabilir.

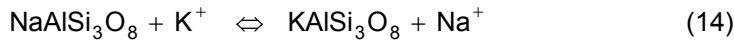
Her bir silika formu farklı kinetiğe sahiptir. Derinde ve  $180^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kuvarsın çözünürlüğü çözünmüş silika derişimini etkiler. Kuvarsa göre daha yüksek çözünürlüğe sahip olan kalsedon  $140^\circ\text{C}$ 'den daha düşük sıcaklıklarda görülür.

**Tablo 1.** Silika Jeotermometreleri

Silika Formu	Eşitlik	Kaynak	Eşitlik No
Kuvars (adyabatik soğuma) (25-250 °C)	$t = [1309 / (5,19 - \log S)] - 273$	[39]	(3)
Kuvars (maks. buharlaşma, 100°C)	$t = [1522 / (5,75 - \log S)] - 273$	[39]	(4)
Kuvars (25-900 °C)	$t = -42.2 + 0.28831S - 3.6686 * 10^{-4} S^2$ $+ 3.1665 * 10^{-7} S^3 + 77.034 . \log S$	[42]	(5)
Kuvars (adyabatik soğuma)	$t = -53.5 + 0.11236S - 0.5559 * 10^{-4} S^2$ $+ 0.1772 * 10^{-7} S^3 + 88.390 . \log S$	[42]	(6)
Kuvars (0-350 °C)	$t = -55.3 + 0.3659S - 5.3954 * 10^{-4} S^2$ $+ 5.5132 * 10^{-7} S^3 + 74.360 \log S$	[6]	(7)
Kuvars (adyabatik soğuma) (0-350 °C)	$t = -66.9 + 0.1378.S - 4.9727 * 10^{-5} S^2$ $+ 1.0468 * 10^{-8} S^3 + 87.841 . \log S$	[6]	(8)
Kalsedon	$t = [1032 / (4,69 - \log S)] - 273$	[39]	(9)
Kalsedon	$t = [1112 / (4,91 - \log S)] - 273$	[43]	(10)
$\alpha$ - Kristobalit	$t = [1000 / (4,78 - \log S)] - 273$	[39]	(11)
$\beta$ - Kristobalit	$t = [781 / (4,51 - \log S)] - 273$	[39]	(12)
Amorf Silika	$t = [731 / (4,52 - \log S)] - 273$	[39]	(13)

(t °C ), ( S, SiO<sub>2</sub>, mg/l)**4.2.2. Katyon Jeotermometreleri****4.2.2.1. Na-K Jeotermometreleri**

Alkali feldspatlar (Na-feldspat -albit-, K-feldspat -adularya-) ile Na-K iyonları denge sıcaklığına bağlı olarak Eşitlik 14'de görüldüğü gibi birbirleri ile yer değiştirir.



Na-K jeotermometreleri Eşitlik 14'ün denge sabiti Eşitlik 15 temel alınarak geliştirilmiştir.

$$K = \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{K}^+]} \quad (15)$$

Burada iki iyonun oranı söz konusudur ve bu oran (Na/K) karışım veya buharlaşma etkisinden daha az etkilenecektir. Bu nedenle Na-K jeotermometreleri silika jeotermometrelerinden daha kullanışlıdır. Düşük sıcaklıklarda (<120°C) Na-K oranları, sadece feldspatlar tarafından değil, örneğin killer tarafından da değiştirilebileceği için bu sıcaklıklarda kullanılmaları hatalı sonuçlar verebilir [6]. Na/K oranı için önerilen jeotermometre bağıntıları Tablo 2' de verilmiştir.

**Tablo 2.** Na/K Jeotermometreleri

Eşitlik	Kaynak	Eşitlik No
$t = 856 / [\log(Na / K) + 0,857] - 273$	[38]	(16)
$t = 1390 / [\log(Na / K) + 1,750] - 273$	[41]	(17)
$t = 1217 / [\log(Na / K) + 1,483] - 273$	[45]	(18)
$t = 883 / [\log(Na / K) + 0,780] - 273$	[46]	(19)
$t = 933 / [\log(Na / K) + 0,993] - 273$	[43]	(20)
$t = 1178 / [\log(Na / K) + 1,470] - 273$	[47]	(21)
$t = 733.6 - 770.551Y + 378.189Y^2 - 95.753Y^3 + 9.544Y^4$	[43]	(22)
(t, °C), (t >120 için geçerli), (Na, K mg/l) / Y, Na/K molar değerinin logaritması)		

**Tablo 3.** Na -K-Ca Jeotermometresi

Eşitlik	Eşitlik No
$t = 1647 / \left[ \log\left(\frac{Na}{K}\right) + \beta \cdot \left[ \log\left(\frac{\sqrt{Ca}}{Na}\right) + 2.06 \right] + 2.47 \right] - 273$	(23)
(t, °C), ( Na, K, Ca ppm), (t<100 °C için β=4/3), ( t>100 °C için β=1/3)	

**Tablo 4.** Mg Düzeltmeli Na-K-Ca Jeotermometresi

<p>1. Na-K-Ca jeotermometre sıcaklığı 70°C den küçük ise düzeltme gereksizdir.</p> <p>2. <math>R = (Mg / (Mg + 0,61Ca + 0,31K)) * 1000</math></p> <p>3. <math>R &gt; 50</math> ise ölçülen sıcaklık alınır, jeotermometre ile hesap yapılması gereksizdir.</p> <p>4. R, 5–50 arasında ise Mg düzeltmesi</p> $\Delta t_{Mg} = 10,664 - 4,7415 * \log R + 325,87 * (\log R)^2 - 1,032 * 10^5 * (\log R)^2 / T_{NaKCa} - 1,968 * 10^7 * (\log R)^2 / T_{NaKCa}^2 + 1,065 * 10^7 * (\log R)^3 / T_{NaKCa}^2$ <p>5. <math>R &lt; 5</math> ise Mg düzeltmesi</p> $\Delta t_{Mg} = -1,03 + 57,971 * \log R + 145,05 * (\log R)^2 - 36711 * (\log R)^2 / T_{NaKCa} - 1,67 * 10^7 * \log R / T_{NaKCa}^2$ <p>6. Hesaplanan <math>\Delta t_{Mg} &lt; 1,5</math> ise dikkate alınmaz.</p> <p>7. Mg düzeltmeli Na-K-Ca sıcaklığı = <math>T_{Na-K-Ca} - \Delta t_{Mg}</math></p>
---

#### 4.2.2.2. Na-K-Ca Jeotermometresi

Düşük sıcaklık ve yüksek kalsiyum derişimine sahip sularda Na-K jeotermometreleri yüksek sıcaklıklar verir. Na-K-Ca jeotermometresi düşük pH ve yüksek sülfatlı asitli sularda ve yüksek bikarbonatlı ve sülfatlı sığ sularda iyi sonuçlar verir (Tablo 3) [48]. Jeotermometre bağıntısı, düşük sıcaklığa sahip sistemlerde (<100-120°C), yüksek oranda CO<sub>2</sub> veya Mg içeren sularda K-Mg jeotermometrelerinden daha güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar. Yüksek Mg derişimi söz konusu ise, jeotermometrede Mg düzeltmesi yapılması gerekir (Tablo 4).

**Tablo 5.** Na-Li Jeotermometresi

Eşitlik	Kaynak	Eşitlik No
$t = 1000 / [\log(Na / Li) + 0,389] - 273$ (Cl<0.3 mol durumunda geçerli), (Na ve Li mol)	[40]	(24)
$t = 1195 / [\log(Na / Li) + 0,130] - 273$ ( Cl>0.3 mol durumunda geçerli), (Na ve Li mol)	[40]	(25)
$t = 1590 / [\log(Na / Li) + 0,779] - 273$ (Na, Li ppm) (t, °C)	[49]	(26)

**Tablo 6.** K-Mg ve Li-Mg Jeotermometreleri

Eşitlik	Kaynak	Eşitlik No
$t^{\circ}C = 4410 / [14 - \log((K^2 / Mg))] - 273$	[41]	(27)
$t^{\circ}C = 1195 / [\log((Li / \sqrt{Mg})) + 5,47] - 273$	[49]	(28)
(t, °C ), (K, Mg, Li ppm)		

**4.2.2.3. Na-Li Jeotermometresi**

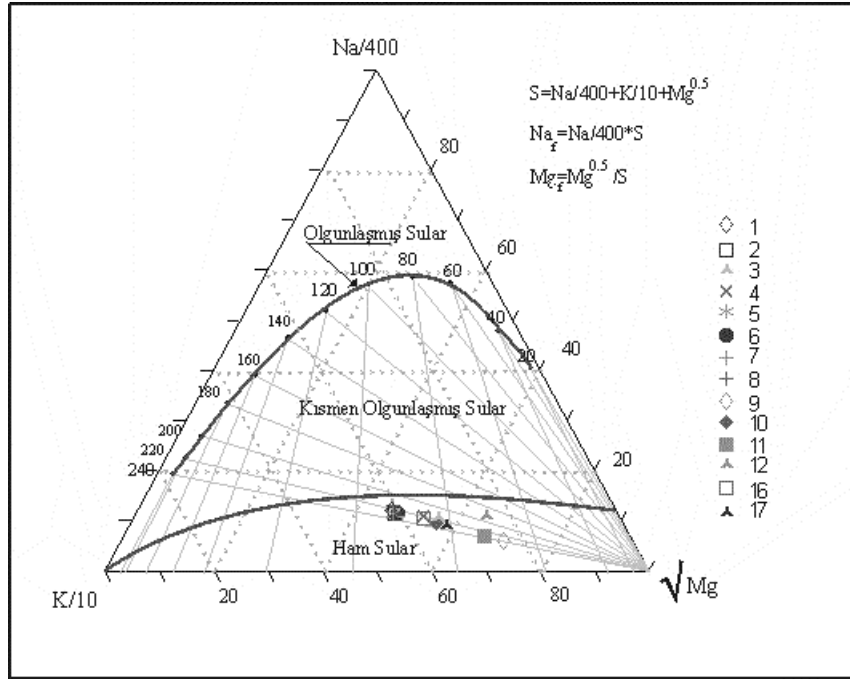
Na/Li oranının azaldığı bölgelerde sıcaklık artışı gözlenmiştir. Li ender bulunan bir elementtir; suya Li minerallerinden geçer. Na ve Li oranının derinlerden yüzeye kadar aynı kaldığı kabul edilebilir [6,7]. Bazı kaynaklarda önerilen Na-Li jeotermometre eşitlikleri Tablo 5'te sunulmuştur [40,49].

**4.2.2.4. K-Mg ve Li-Mg Jeotermometreleri**

Magnezyum iyon değişimi düşük sıcaklıklarda daha hızlı olduğu için, bu jeotermometreler sıcak suyun yüzeye ulaşmasından hemen önceki su-kayaç dengesinden etkilenir ve genellikle gösterdikleri sıcaklık kaynaklarda çıkış sıcaklığıdır (Tablo 6).

**4.2.2.5. Na-K-Mg Jeotermometresi**

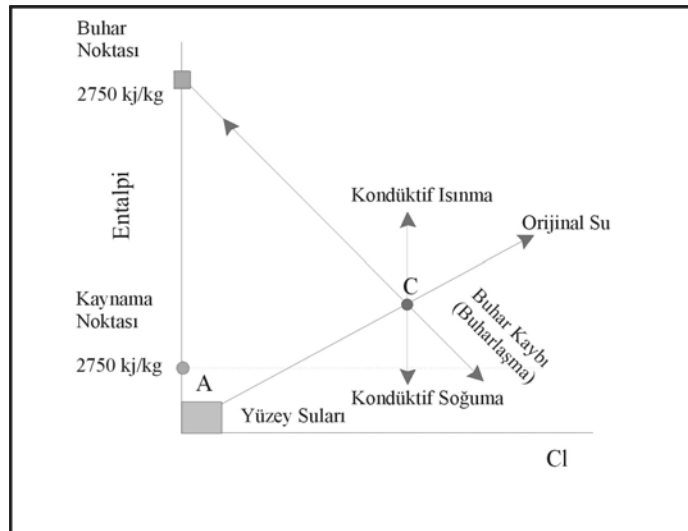
Na-K jeotermometresi (Eşitlik 17) ve K-Mg jeotermometresi (Eşitlik 27) farklı sıcaklıklar verir. K-Mg jeotermometresinden elde edilen değerler genellikle daha küçüktür. Bunun nedeni, akışkanın asıl çıkış bölgesindeki sıcaklık azalmasına K-Mg jeotermometresinin daha hızlı karşılık vermesi, yani Mg iyon değişiminin hızla gerçekleşmesidir. Na-K-Mg jeotermometresi, söz konusu iki jeotermometrenin Na/1000-K/100-Mg<sup>1/2</sup> üçgen diyagram çözümüdür (Şekil 5) [41]. Suların kökeni, dengeye ulaşmış olmalarının kontrolü ve uygun jeotermometre seçiminde kullanılır.



Şekil 5. Na-K-Mg üçgen diyagramıyla suların denge durumları ve rezervuar sıcaklıklarının belirlenmesi [41].

#### 4.2.3. Karışım Modelleri

Jeotermal sular, yüzeye çıkışları sırasında diğer sularla karışabilir. Silika ve klorür miktarının jeotermal suyun kökeninde olduğu gibi korunduğu varsayıldığında, maksimum hazne kaya sıcaklığı, buharlaşma ve kondüktif soğuma, entalpi-silika [39] ve entalpi-klorür [50] değişimi ile karışım oranları kullanılarak açıklanabilir. Burada karışım oranları ve karışım modeline dayalı hazne kaya sıcaklığı, grafik yöntem kullanılarak açıklanmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Entalpi-Cl karışım modeli ile hazne kaya sıcaklığının grafik yöntemi ile belirlenmesi.



Bu yöntemde, klorür derişimleri yatay ekseninde, sıcaklık veya entalpi değerleri ise düşey ekseninde bulunur. Her bir örneğin içerdiği silika miktarına göre kuvars jeotermometreleri kullanılarak örneğin temsil ettiği hazne kaya sıcaklığı hesaplanır. Grafik, sıcaklık-klorür veya entalpi-klorür olarak istenilen şekilde hazırlanabilir. Entalpi değerleri kullanılacaksa, buhar tablolarından yararlanılır. Her bir örnek için bulunan maksimum hazne kaya sıcaklığına göre, doymuş suyun entalpisi buhar tablolarından bulunur. Düşey eksene, doymuş buhar entalpisi 2750 kJ/kg işaretlenir. Bu nokta suyun buhar noktasıdır. Buharlaşıma entalpisi 150-300°C arasında çok az değişir; bu değeri 2750 kJ/kg olarak almak büyük bir hataya neden olmaz. Örnekler, Cl-sıcaklık (entalpi) değerlerine göre grafiğe yerleştirilir. Bu değerler daha sonra tek tek buhar noktası ile birleştirilir. Elde edilen doğrulardan en sağda kalanının üzerinden geçtiği örnek noktası, meteorik suların bulunduğu noktadan geçen bir doğru ile birleştirilir, (Şekil 3., AC doğrusu). Elde edilen şekilde, C noktasındaki suyun orijinal suyu temsil ettiği varsayılarak, diğer suların referans alınan bu suya göre konumları incelenir. C noktasının altında kalan sular yüksek oranda Cl içermelerine rağmen düşük sıcaklığa sahiptirler, böyle bir durum kondüktif soğuma ile açıklanır. Benzer şekilde kondüktif ısınma ve buharlaşma da bu grafiklerde görülebilir (Şekil 3). AC hattı, yüzey suları ile orijinal suyun karışım hattıdır. A noktası %100 yüzey suları, C noktası %100 jeotermal suyu temsil etmek üzere, bu hat üzerine düşen bir noktanın, AX uzunluğunun AC'ye oranı soğuk ve sıcak suların karışım oranlarını verir [4,6,9].

## KAYNAKLAR

- [1] ELLIS, A.J., MAHON, W.A.J., "Chemistry and Geothermal System", New York Academic Press, 1977.
- [2] ELLIS, A.J., Chemical geothermometry in geothermal systems, *Geothermics*, 25, 219-226, 1979.
- [3] HENLEY, R.W., TRUESDELL, A.H., BARTON, P.B., WHITNEY, J.A., ROBERTSON, J.M. (Eds), "Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems", Society of Economic Geologists, 1984.
- [4] ŞAHİNCİ, A., "Jeotermal sistemler ve jeokimyasal özellikleri", İzmir:Reform Matbaası, 1991.
- [5] ŞAHİNCİ, A., "Doğal suların jeokimyası", İzmir Reform Matbaası, 1991.
- [6] NICHOLSON, K., "Geothermal Fluids", Springer-Verlag, 1993.
- [7] KOGA, A., "Hydrothermal geochemistry – Textbook for the fifth international group training course on geothermal energy (advanced)", Kyushu, Kyushu University, 1994.
- [8] YILDIRIM, N., "Uygulamalı Jeokimya - 2000'li yıllarda jeotermal enerji, yaz okulu ders notları", Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 1999.
- [9] ARNORSSON, S., "Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use", Vienna, International Atomic Energy Agency, 2000.
- [10] MANAHAN, S.E., "Environmental Chemistry", 6<sup>th</sup> Ed., Lewis Publishers, 1994.
- [11] BROWN, K.L., "Environmental Aspects of Geothermal Development", Pre-Congress Courses, Pisa-Italy, 18-20 May 1995.
- [12] BALLANTYNE, J.M., MOORE, J.N., "Arsenic geochemistry in geothermal systems", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 475-483, 1988.
- [13] WEBSTER, J.G., "The solubility of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and speciation of As in dilute and sulphide-bearing fluids at 25 and 90°C", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1009-1017, 1990.
- [14] GIHRING, T.M., BANFIELD, J.F., "Arsenite oxidation and arsenate respiration by a new Thermus isolate", *FEMS Microbiology Letters*, 204, 335-340, 2001.
- [15] LANGNER, H.W., JACKSON, C.R., McDERMOTT, T.R., INSKEEP, W.P., "Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone National Park", *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3302-3309, 2001.
- [16] ASTM E 947-83, "Standard specification for sampling single-phase geothermal liquid or steam for purposes of chemical analysis".
- [17] HOWARD, A.G., STATHAM, P.J., "Inorganic Trace Analysis – Theory and Practice", John Wiley and Sons Ltd., 1993.
- [18] LUND, J.W., LIENAN, P.J., LUNIS, B.C. (Editors), "Geothermal Direct-Use, Engineering and Design Guidebook, Geo-Heat Center, Oregon Institute of Technology, 1988.
- [19] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup> Ed., APHA, 1995.

- 
- [20] SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 7<sup>th</sup> Ed., Harcourt College Publishers, 1996.
- [21] RUBINSON, K.A., RUBINSON, J.F., "Contemporary Instrumental Analysis", Prentice-Hall, 2000.
- [22] HUNT, D.T.E., WILSON, A.L., "The Chemical Analysis of Water", 2<sup>nd</sup> Ed., The Royal Society of Chemistry, 1986.
- [23] BROWN, K.L., "Environmental Aspects of Geothermal Development", Pre-Congress Courses, Pisa-Italy, 18-20 May 1995.
- [24] EPA, Health Assessment Document for Hydrogen Sulfide, EPA/600/8-86/026A, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, 1986.
- [25] NRCC, Hydrogen Sulfide in the Atmospheric Environment, No.18467, National Research Council Canada, Ottawa Canada, 1981.
- [26] GIESE, L.B., "Applied Sciences in Geothermal Energy", Kurs Notları, İYTE, İzmir, 2001.
- [27] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., "Principles of Instrumental Analysis", 5<sup>th</sup> Ed., Harcourt Brake College Publishers, 1998.
- [28] WILLARD, H.H., MERRITT, Jr., L.L., DEAN, J.A., SETTLE, Jr., F.A., "Instrumental Methods of Analysis", 7<sup>th</sup> Ed., Wadsworth Publishing Company, 1988.
- [29] WELZ, B., SPERLING, M., "Atomic Absorption Spectrometry", 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley-VCH Verlag, 1999.
- [30] HASWELL, S.J. (Editor), "Atomic Absorption Spectrometry – Theory, Design and Applications", Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [31] EBDON, L., EVANS, E.H., FISHER, A., HILL, S.J., "An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry", John Wiley and Sons, Ltd., 1998.
- [32] DEAN, J.R., "Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley and Sons, 1998.
- [33] JENNISS, S.W., KATZ, S.A., LYNCH, R.W., "Applications of Atomic Spectrometry to Regulatory Compliance Monitoring", 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-VCH, Inc., 1997.
- [34] MONTASER, A., GOLIGHTLY, D.W. (Eds), "Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry", 2<sup>nd</sup> Ed., VCH Publishers, Inc., 1992.
- [35] WHITE, D.E., "Magmatic, connate and metamorphic waters", Bull. Geol. Soc.Amer., 68, 1659-1682, 1957.
- [36] MAHON, W.A.J., "Silica in hot water discharged from drillholes at Wairekei, New Zealand", N.Z.J.Sci., 10, 206-221, 1966.
- [37] WHITE, D.E., "Geochemistry applied to the discovery, evaluation and exploitations of geothermal energy resources", Geothermics, Special Issue 2,1, 58-60,1970.
- [38] TRUESDALL, A.H., "Summary of Section III. Geochemical technics in exploration. Proc. 2<sup>nd</sup> UN Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources", San Fransisco, 1975, 1, 837-844, 1976.
- [39] FOURNIER, R.O., "Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems", Geothermics, 5, 41-50, 1977.
- [40] FOULLIAC, C., MICHARD, G., "Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs", Geothermics, 10, 55-70, 1981.
- [41] GIGGENBACH, W.F., "Geothermal solute equilibria - Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators" Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2749-2765, 1988.
- [42] FOURNIER, R.O., POTTER, R.W., "A revised and expanded silica (quartz) geothermometer", Geothermal Resources Concl Bull., 11, 3-9, 1982.
- [43] ARNORSSON, S., "Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems. Implications for chemical geothermometry investigations" Geothermics, 12, 119-128, 1983.
- [44] FOURNIER, R.O., "Applications of geochemistry in geothermal reservoir development", D'AMORE, F. (Ed), "Water geothermometers applied to geothermal energy", Rome, Unitar Publication, 1991.
- [45] FOURNIER, R.O., "A revised equation for the Na/K geothermometer", Geothermal Resources Concl Transactions, 3, 221-224, 1979.
- [46] TONANI, F., "Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration", Procc. Adv. Eur. Geot. Res., Second Symposium, Strasbourg, 428-443, 1980.
- [47] NIEVA, D., NIEVA, R., "Developments in geothermal energy in Mexico, Part 12. A cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources", Heat Recovery Systems & CHP, 7, 243-258, 1987.

- [48] FOURNIER, R.O., TRUESDALL, A.H., "Na-K-Ca geothermometer for natural waters", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1255-1275, 1973.
- [49] KHARAKA, Y., MARINER, R.H., "Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins", in NAESER, N.D., MCCULLOCH, T.H. (Eds), "Thermal History of Sedimentary Basins: Methods and Case Histories", Springer-Verlag, 1989.
- [50] TRUESDELL, A.H., FOURNIER, R.O., "Calculation of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling spring waters of mixed origin", *Proc. Second UN Symposium on Geothermal Resources*, San Francisco, CA, 837-844, 1975.

## **ÖZGEÇMİŞLER**

### **Ahmet EROĞLU**

1963 Ordu doğumludur. ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1985 yılında mezun olmuştur. Aynı Bölümün Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda 1988 yılında Yüksek Lisans, 1996 yılında Doktora derecelerini almıştır. 2000 yılından beri İYTE Kimya Bölümü'nde öğretim üyesidir.

### **Niyazi AKSOY**

1962 Gümüşhane doğumludur. 1984 yılında İTÜ Maden Fakültesi Petrol Mühendisliği Bölümü'nü bitirmiştir. 1984-1994 yılları arasında MTA'da jeotermal sahalarda sondaj ve kuyu testleri konularında çalışmıştır. 2001 yılında DEÜ'de Uygulamalı Jeoloji alanında doktora yapmıştır. Halen DEÜ'de öğretim üyesi olarak çalışmaktadır.