



**JEOTERMAL KAYNAKLI ARSENİĞİN YERALTISUYU VE
YÜZEYSEL SULARDAKİ JEOKİMYASAL DAVRANIŞI: BİRLİKTE
ÇÖKELME, ADSORBSİYON, pH-Eh**

**(GEOCHEMICAL BEHAVIOUR OF ARSENIC FROM GEOTHERMAL
RESOURCES IN GROUNDWATER AND SURFACE WATER: CO-
PRECIPITATION, ADSORPTION, pH-Eh)**

Sevgi Tokgöz GÜNEŞ¹, Cihan GÜNEŞ²

ÖZET/ABSTRACT

Jeotermal sistemlerden kaynaklanan arsenik kirliliğinin yüzeysel ve yeraltılarında açığa çıkması, bu suların içme ve sulama amaçlı kullanımlarını riske sokmaktadır. Bu sulardaki, arsenik kirliliği sucul ekosistemleri de etkilemektedir. Çalışmada, Balçova (İzmir) ve Gediz Ilıca (Kütahya) jeotermal alanlarından kaynaklanan arseniğin, yüzeysel ve yeraltılarında taşınım ve türleri, depolanması ve giderim mekanizmaları incelenmektedir. Sularda, Phreeqc yazılımı ile türleştirme, çözünme/çökme ve soğuk sular ile karışım dikkate alınmak suretiyle modeller yapılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, arsenik derişimlerinin mineral çökelimleri, adsorbsiyon, redoks (Eh) ve pH tarafından kontrol edilmekte olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon genellikle yeraltısularındaki arseniği kontrol eden ana proses iken, yüzeysel sularda yüksek arsenik derişimlerinin bulunması herhangi bir tepkisel taşınımına uğramadığını göstermektedir.

The release of arsenic (As) from geothermal systems into surface waters and groundwaters compromises the use of these waters as drinking and irrigation water resources. In these waters, arsenic contamination can also affect aquatic ecosystems. This study examines the release of arsenic in Balçova (Izmir) and Gediz Ilıca (Kütahya) geothermal areas, its transport and speciation of As in the receiving waters, as well as the deposition and removal mechanisms occurring in the both natural environments. The systems are modeled using the Phreeqc code, taking into account aqueous speciation, dissolution/precipitation as well as , mixing with cold waters. The results of this study suggest that the partitioning is controlled by several processes including mineral precipitation, adsorption, pH and oxido-reduction. Adsorption is often the main process controlling the fate of As in the groundwater whereas in surface waters high As concentrations are due to its nonreactive behavior.

ANAHTAR KELİMELELER/KEYWORDS

Arsenik, Phreeqc, Jeotermal, Adsorbsiyon, Redoks, Yeraltısuyu, Yüzeysel su
Arsenic, Phreeqc, Geothermal, Adsorption, Redox, Groundwater, Surface water

¹ DEÜ, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tinaztepe Kampüsü, İZMİR sevgi.tokgoz@deu.edu.tr

² DEÜ, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Tinaztepe Kampüsü, İZMİR

1. GİRİŞ

Yeraltısuyu ve yüzeysuların yüksek arsenik (As) içeriği önemli sağlık problemleri oluşturmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1993 yılında ve ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ise, Ocak 2001'de içme sularında bulunabilecek en yüksek As miktarını 0,05 mg/L'den 0,01 mg/L değerine indirmiştir (WHO, 1993; USEPA, 2001).

Son yıllarda, özellikle güney Asya ülkeleri ve Arjantin, Şili, Çin, Macaristan, Meksika, Amerika ve Hindistan gibi ülkelerde bulunan yeraltısularındaki yüksek As derişimleri önemli araştırmalara konu olmaktadır. Bu ülkelerdeki As kirliliğinin en temel kaynağı alüvyonal ve volkanik sedimentler ve daha sonra sırası ile yüksek alkalinite, kapalı havza gölleri, termal kaynaklar, madencilik, pestisitler ve çeşitli kayaçlardır. Güney Asya ülkeleri, Macaristan ve Çin'de bulunan yeraltısularında, alüvyonal sedimentlerdeki sulu demiroksitlerin (HFO) indirgen ortamda çözünmesine bağı yüksek As derişimleri vardır. Arjantin, Şili ve Meksika'da alüvyonal akiferlerin yüksek ve nötral pH değerlerinde yükseltgen şartlara ve termal kaynaklara; Amerika ve Kanada'da ise, farklı redoks şartlarının alanlar üzerindeki etkileri ve özellikle yüksek tuzluluğa bağı iyon şiddetine, yüksek pH ve yükseltgen şartlara bağı olarak As derişimleri yüksek değerlerdedir (Nicolli, vd., 1989; Sancha, 1999; Smedley vd., 2001; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Stollenwerk, 2003; Webster ve Nordstrom, 2003; Nriagu vd., 2007; Buschmann vd., 2008).

Genel olarak birçok durumda As; kükürtlü ve demirli minerallerin içeriğinde var olduğundan, bu minerallerin çözünümüne bağı olarak yeraltısuyuna geçer (Smedley ve Kinniburgh, 2002; Prohaska ve Stinger, 2005). Şeylin yaygın olduğu Yeni Zellanda, Japonya, Alaska ve Kaliforniya gibi alanlardaki sıcak sularda arsenik derişimleri yüksek değerler alırken, kayaçlarının çoğunluğunu genç bazaltların oluşturduğu Hawaii ve İzlanda gibi yerlerde düşük derişimlerde bulunmaktadır (Webster ve Nordstrom, 2003). Ülkemizde Menderes Masifi ile ilişkili jeotermal kaynaklardaki As derişimleri oldukça yüksek değerlerdedir. Reenjeksiyon uygulamaları genellikle sığ derinliklere ve önceden jeokimyasal etki değerlendirme çalışmaları yapılmadan gerçekleştirilmektedir. Bu durumun sonucunda, jeotermal alanlara yakın alüvyon akifer ve nehir sularında ciddi ağır metal, Bor (B) ve As kirliliği problemleri oluşmaktadır (Özgür, 2001; Gemici ve Tarcan, 2002; Gemici ve Tarcan, 2004; Gemici vd., 2004; Tarcan vd., 2005; Doğdu ve Bayarı, 2005).

Yeraltısularında As bulunumu; mineral çözünme/çökelme, adsorbsiyon/desorbsiyon, yükseltgenme/indirgenme tepkime mekanizmaları ve biyolojik dönüşüm ile kontrol edilir (Le Guern vd., 2007). As hareketliliğini kısıtlayan ve arttıran en önemli mekanizma genellikle adsorbsiyon ve desorpsiyondur. Adsorbsiyon-desorbsiyon etkisini, metal oksit ve oksihidroksitler (Fe-Al-Mn), kil mineralleri, karbonatlar ve hümik asitler oluşturmaktadır (Stollenwerk, 2003). As adsorbsiyonu; adsorblayıcı katı yüzeyi, pH, Eh, As derişimi ve türleri, tepkime kinetiği ve rekabet halinde olduğu fosfat, sülfat, silikat, organik ligantlar, kalsiyum ve magnezyum derişimlerine bağıdır. Demir oksihidroksitler [götit (FeOOH), lepidokrozit (FeOOH), amorf Fe(OH)₃, ferrihidrit (5Fe₂O₃.9H₂O)] As adsorblayıcı olarak yüksek yüzey alanına ve potansiyeline sahip minerallerdir (Le Guern vd., 2007). Genel anlamda, jeotermal kaynaklı As kirliliği sıcak kaynaklarla ilişkili yeraltısularında ve daha fazla oranda da yüzeysularda gözlemlenmektedir (Webster ve Nordstrom, 2003). Tepkime mekanizmaları, metal ve metalloidlerin değışen Eh, pH ve çözelti kompozisyonunda katı ve kompleks tepkisel yüzeylerde jeokimyasal modellemeler ile oldukça başarılı bir şekilde ortaya konabilmektedir (Le Guern vd., 2003, 2007; Apello ve Postma, 2005).

Arsenik, doğal ortamındaki uygun koşulların varlığında jeokimyasal yollarla iyi bir yeraltısuyu ve yüzeysulu yönetimiyle ve arıtma kapasitesinin aşılmamış olduğu durumlarda yüksek oranda problem olmaktan çıkabilmektedir (Wang ve Mulligan, 2006). As hareketliliği

katı faz üzerine sorbsiyon dışında, yüksek biriktirme kapasitesine sahip bitkiler ve mikrobiyal organizmalar gibi (Visoottivisetht vd., 2002; Waring ve Maher, 2005) fizikokimyasal ve biyolojik teknikler ile de sınırlanabilmektedir. Ancak, As hareketliliğinin sınırlanması zamana ve su ortamının özelliklerine bağlı olarak tersinir bir durumdur ve As su ortamında tekrar hareketli hale gelebilmektedir (Wang ve Mulligan, 2006).

As suda çözülmüş, çökelmiş ve adsorblanmış olarak tüm varlığı ile canlı ekosistemi ve bitkiler ile etkileşime geçerek biyokimyasal döngüye katılmaktadır. Örneğin, Filipinlerde Mt. Apo jeotermal alanından etkilenen çevrede içme suyu sağlama amaçlı olarak temiz su kaynakları bulunup halkın kullanımına sunulmuş ancak, As zehirlenmesi belirtileri ortadan kalkmamıştır. Sonuçta, yenilebilir sulu bitkiler içinde As birikimi olası nedenler arasında gösterilmiştir (Webster, 1999; Webster ve Nordstrom, 2003).

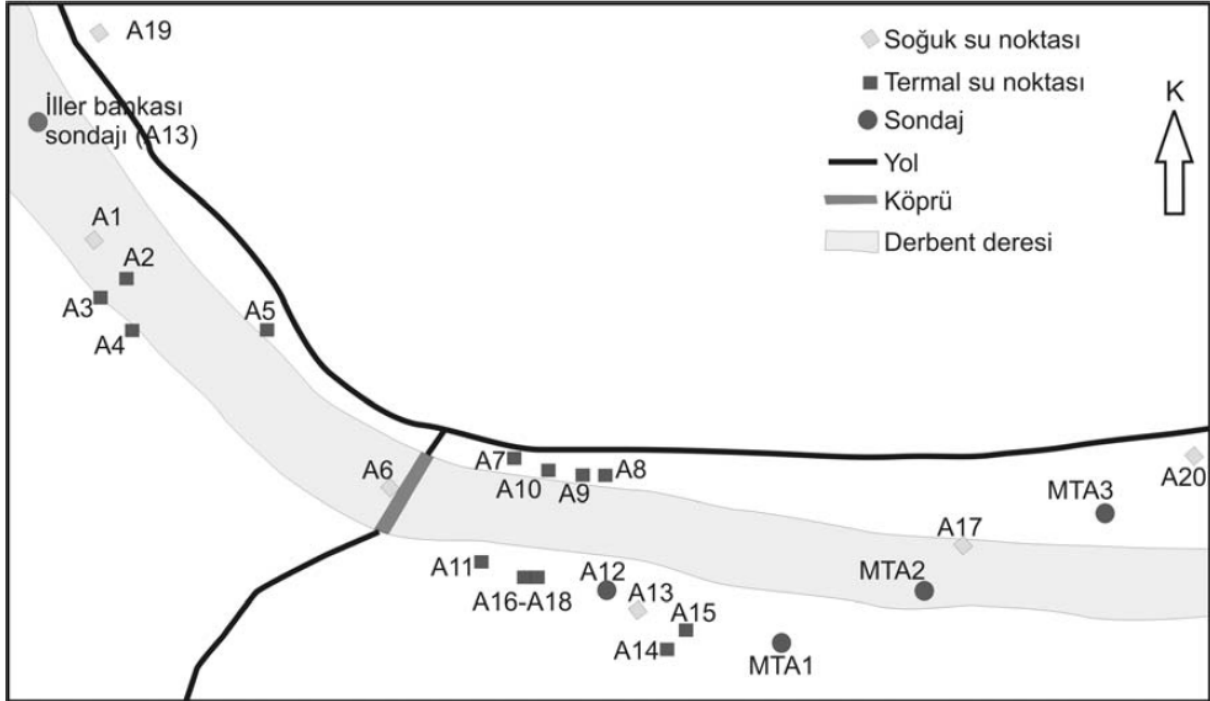
As kirliliği yönetiminde su ortamlarında, As hareketliliğini arttıran ve azaltan proseslerin neler olduğu hakkında detaylı bilgiye ihtiyaç vardır. Bu araştırmanın amacı, Batı Anadolu'da örnek çalışma sahası olarak seçilen Gediz Ilıca (Kütahya) ve Balçova (İzmir) jeotermal sahalarında gözlemlenen yüksek As içeriğinin jeotermal sahalar ile ilişkili yüzeyselsu ve yeraltısuları üzerinde yarattıkları etkilerin boyutunun ve nedenlerinin, suların karışımı, sulardaki As türleri ve mineral doygunlukları ile ilişkisinin bir değerlendirmesini yapmaktır. Gediz Ilıca ve Balçova jeotermal alanlarında sıcak sular alüvyon akifer ve yüzeyselsular için en önemli kirlitici kaynaklardır. Balçova Ilıca Deresi ve Gediz Ilıca Derbent Deresi havzaları ve bu havzalardaki alüvyon akiferleri, Türkiye'de karşılaşılabilecek daha büyük ölçekli jeotermal arsenik kirliliği problemlerinin çözüm yollarını yansıtabilecek iyi örneklerdir. Jeotermal atıksuların içeriğindeki As, alüvyon akiferlere girdiğinde yüksek değerlerde kalabildiği gibi genellikle standardın altındaki derişimlere kadar azalabilmektedir. Jeotermal suların soğuk alüvyon akiferlere girdiğinde As derişim ve tür değışimlerinin nedenleri, sulardaki karışım etkisi, As içeriğini arttıran ve sınırlayan etkin mekanizmaların tanımlanması bu çalışma kapsamında yer almaktadır.

2. JEOLJİK VE HİDROJEOLJİK ÖZELLİKLER

Gediz Ilıca jeotermal alanında, temeli Paleozoyik yaşlı Menderes Masifi'ne ait gnays, şist ve mermerler, üzerinde ise sırasıyla Kretase yaşlı Dağardı ofiyolitik melanji, Neojen Kuvaterner yaşlı sedimentler ve volkanik kayaçlar bulunmaktadır (Burçak vd., 2007). Neojen sedimentler, geniş bir yayılıma sahiptir ve çakıltası, kumtaşı, kil, silt, marn ve kireçtaşlarından oluşmaktadır. Gediz Ilıca jeotermal alanı sıcak suları, birçok kaynaktan Derbent Deresi'ne ve dere boyunca dar bir alüvyon akifere boşalım yapmaktadır. Yaz aylarında Derbent Deresi ortalama akışı (22 L/s) sadece sıcak suların egemenliğinde olmaktadır. Gediz Ilıca jeotermal alanında Maden Tetkik Arama (MTA) tarafından 1995 tarihinde açılan ve 76 °C sıcaklığa sahip yüksek debide sıcak su çıkması nedeniyle terk edilen 6 m derinliğindeki kuyu (GI-1) ve çevresindeki kaynaklar turizm amaçlı olarak kullanılmaktadır. Tüm yıl boyunca özellikle yerli turizmin yararlandığı tesislerin kullandığı ve GI-1 kuyusundan akan kullanım fazlası sıcak sular, Gediz Nehri'ni besleyen kollardan birisi olan Derbent Deresi'ne boşaltılmaktadır (Şekil 1).

Balçova jeotermal alanı İzmir ilinin 10 km batısında yer almaktadır ve Türkiye'deki en büyük ısıtma sistemine kaynak sağlamaktadır. Sıcak sular, Agamennon fayı boyunca boşalım yapmakta ve jeotermal üretim kuyuları bu fay zonunda yer almaktadır (Şekil 2). Jeotermal alanın kuzey kısmı deniz kıyısına kadar içinden Ilıca Deresi'nin geçtiği önemli bir yerleşim ve tarım alanıdır. Tarım alanları, jeotermal kaynakların olduğu alanda 50 m'den deniz kıyısında 200 m derinliğe ulaşan alüvyon akifer üzerinde ve özellikle kuzeyde deniz tarafında yer almaktadır. Yüksek hidrolik iletkenliğe sahip alüvyon akiferde kil boyutunda malzeme oranı

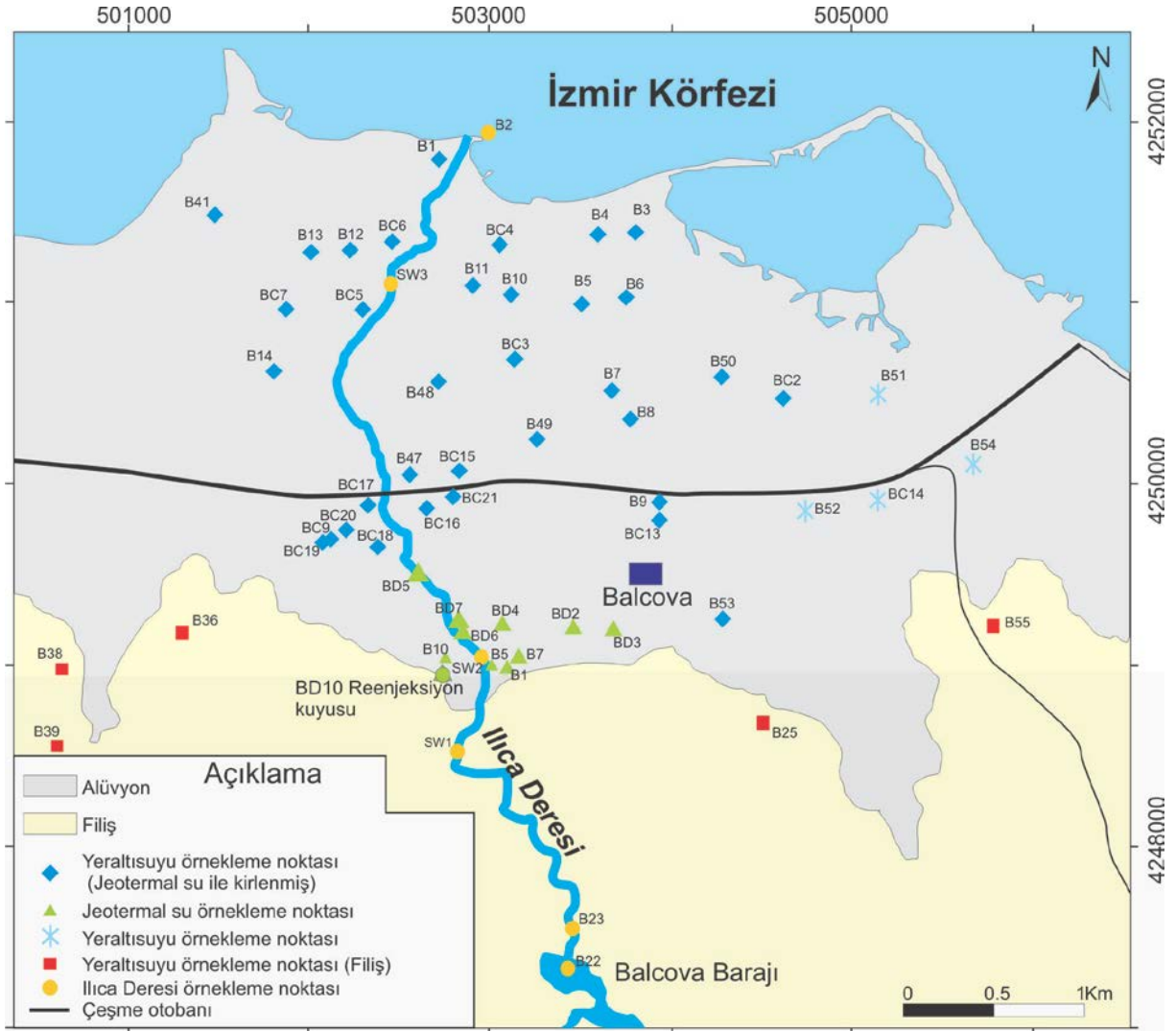
% 7-33 arasında değişmektedir (Şimşek, 2005). Tarım alanlarında, seracılık ve narenciye bitkilerini sulama amaçlı olarak kullanılan 10-80 m aralığında değişen derinliklerde çok sayıda kuyu bulunmakta ve genel yeraltısuyu seviyeleri 11-20 m arasında değişmektedir (Şimşek, 2005; Özer, 2005). 2004-2005 sezonunda jeotermal alanda üretilen atık termal suların (4,2 milyon m³) % 37'si BD-10 no'lu 750 m derinliğindeki kuyuya, % 63'ü ise Ilıca Deresi'ne boşaltılmıştır (Aksoy, 2005). Bu jeotermal alan ve çevresindeki alüvyon akiferde jeotermal alanın çevresel etkilerini ortaya koyma amaçlı olarak günümüze kadar kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Özer, 2005; Arık, 2005; Aksoy vd., 2008). Bu çalışmalarda; yanlış enjeksiyon uygulamaları, kuyu tasarım yanlışlıkları ve yüksek çekim oranları jeotermal kirliliğin en önemli nedenleri olarak gösterilmektedir. Özellikle, alüvyon akiferde yüzeyden 60 metrenin altındaki sulara jeotermal kirlenmenin yoğun olduğu belirtilmektedir. Şimşek ise, jeotermal kirlenmenin başlıca nedenleri olarak yukarıda sayılan bulgulara ek olarak, sıcak suların alüvyon zeminin düşük kotlarından denize doğru hareketi ve alanı besleyen Derbent Deresi üzerinde Balçova Barajı olması nedeni ile alüvyon akiferin soğuk su ile beslenememesini göstermiştir (Şimşek, 2005).



Şekil 1. Gediz Ilıca (Kütahya) jeotermal alanı sıcak ve soğuk suları örnekleme noktaları (ölçeksiz) (Güneş, 2006)

3. YÖNTEMLER

Balçova jeotermal alanına ait 94 adet su analiz sonuçları literatürden derlenmiştir (Aksoy, 2001; Özer, 2005; Arık, 2005; Aksoy vd. 2008). Bu veriler ile, Gediz Ilıca jeotermal alanına ait 84 adet (Güneş, 2006) su analiz sonuçları model uygunluğu açısından bir ön çalışmadan geçirilerek seçilmiştir. Bu bağlamda, modellemeler için gerekli olan bir örnek noktasında, pH, Eh, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺, Al³⁺, ΣAs, B³⁺, Ba²⁺, ΣFe, ΣMn, (SO₄)²⁻, Cl⁻, ve (HCO₃)⁻ analizlerinin tamamının yapılmış olmasına dikkat edilmiştir. Ancak, Balçova sahasında gerçekleştirilmiş çalışmaların birçoğunda eksik Eh ölçümleri için olası Eh değerleri (-60 mv- +30 mv) kullanılmıştır. Örnek noktalarının PHREEQC-2.15.0 jeokimya programında wateq4f ve phreeqc veri tabanları kullanılarak anyon-katyon yük dengesine ve



Şekil 2. Balçova (İzmir) jeotermal alanı jeoloji haritası ve sıcak-soğuk su örnekleme noktaları (Özer, 2005 ve Arık, 2005'den uyarlanmıştır.)

analitik geçerliliklerine bakılmıştır (Parkhurst ve Appelo, 1999; Ball ve Nordstrom, 1991). Örnekleme noktalarından, anyon-kasyon analiz yük denge yüzde hata oranları % 5 değerinin altında olanları seçilerek modelleme hesaplarında önemli bir etkiye sahip olmayacak uygun analiz bileşenlerinden $[Na^+, Cl^-, Ca^{2+}, (SO_4)^{2-}]$ birisi ile yük dengesi yüzde hataları sıfırlanmıştır.

pE-pH diyagramlarının oluşturulmasında ve tüm model hesaplamalarında PHREEQC-2.15.0 programı ve bu program içeriğine uyumlandırılmış olarak wateq4f, lnl (Wolery, 1992), minteq.v4 (Allison vd., 1991) veri tabanları kullanılmıştır. Wateq4f veri tabanı içeriğinde var olan ve hesaplamalarda kullanılan bazı As türleri denge katsayıları (log K) değerleri (Appelo ve Postma, 2005 düzeltme: http://www.xs4all.nl/~appt/a&p/As_p425.pdf) Çizelge 1'de verilmektedir. pE, pH hesaplamasında olduğu gibi elektron derişiminin eksi logaritması $[pe = -\log(e^-)]$ olarak tanımlanabilir. pE ve Eh arasındaki ilişki $pE = [Eh] F/2,303 RT$ olarak tanımlanabilir (Appelo ve Postma, 2005). Burada; Eh volt olarak, F faraday sabiti (96,484 kJ/Volt/eşdeğer gram), R gaz sabiti (8,314 J/K/mol), T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

pE-pH diyagramı hesaplamalarında, Gediz Ilıca alanından bir jeotermal suyun analiz sonucu ve $pH=1-13$ aralığı kullanılmıştır. Hesaplamalarda girdi olarak, pH 0,5 birim pE ise 1 birim değiştirilerek 466 adet pE-pH kombinasyonu üretilmiş ve her pE-pH girdisine örnek derişimleri eklenerek “pH-pE files for PHREEQC” programı ile (Merkel ve Planer-Friedrich, 2008) çözeltiler oluşturulmuştur. pE-pH kombinasyonundaki sayıya suyun duraylılık alanı dışına düşen noktalar dahil değildir. Hesaplama sonunda her bir çözeltiden elde edilen türlerin dağılımları Microsoft EXCEL programına aktarılmış ve burada her hesaplamadaki baskın tür belirlenerek pE ve pH değerine göre diyagrama işlenmiştir. Çözelti kompozisyonunda hesaplamalar için alkalinite (toplam HCO_3^-) analizleri, azalan pH değerlerinde ortamdan karbondioksit olarak ayrılıp yüksek anyon-katyon yük dengesi hatası oluşturarak hesapları durduracağından toplam inorganik karbona (C^{+4}) çevrilmiştir. Hazırlanan pE-pH diyagramları ve modeller su kompozisyonundaki farklılıklar nedeni ile tüm jeotermal alanlarda geçerli olmayabilecektir. Dolayısıyla, her bir özel durum için yeni bir pE-pH diyagramı ve modellerin hazırlanması gerekmektedir. Bu diyagramlarda, baskın türlerin hesaplamaları termodinamik veri tabanına bağlıdır. Çalışma kapsamında hesaplanan diyagramlarda sadece çözülmüş türlerin pE-pH denge ilişkileri dikkate alınmıştır. Tepkime, oran, yollar ve herhangi bir mineral ile denge durumu göz önünde bulundurulmamıştır. Katı fazlar için doygunluk alanlarının oluşturulmasında doygunluk indekslerinden (SI) yararlanılmıştır. Diyagram ve modellemeler organik türleri içermemektedir. Alüvyon akifer ve yüzeyselsular için yapılan modellemelerde daha etkin olan suların yatay hareketi temel alınmış düşey yönde oluşan (yağmur suyu, yeraltısu tablası seviye değişimi gibi) hareketler göz ardı edilmiştir.

Çizelge 1. Wateq4f veri tabanı içeriğinde var olan ve hesaplamalarda kullanılan bazı As türlerine ait denge katsayısı (logK) değerleri (http://www.xs4all.nl/~appt/a&p/As_p425.pdf)

Tür	Tepkime	LogK (denge katsayısı)
As(V)	$H_2AsO_4^- \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H^+$	-7,16
As(III)	$H_3AsO_3 \leftrightarrow H_2AsO_3^- + H^+$	-9,15
As(V)/As(III)	$H_3AsO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2AsO_4^- + 3H^+ + 2e^-$	-21,65

4. SULARIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Balçova ve Gediz Ilıca jeotermal alanlarından seçilen örnekleme noktalarına ait istatistiksel veriler Çizelge 2 ve Çizelge 3’de verilmektedir.

4.1. Jeotermal Sular

Her iki alandaki jeotermal sularında Na-HCO₃-SO₄ iyonları baskındır. Kaynak ve kuyu çıkış sıcaklıkları ile As içerikleri sırasıyla Gediz Ilıca alanında 37,5-77 °C ve 0,104-0,172 mg/L arasında Balçova’da ise, 62-138 °C ve 0,164-1,420 mg/L arasındadır. Sırasıyla, Gediz Ilıca ve Balçova jeotermal sularının; elektriksel iletkenlik değerleri 2309-4220 $\mu S/cm$ ve 1582-2080 $\mu S/cm$, toplam Fe değerleri ise 0,055-1,717 mg/L ve 0,024-1,35 mg/L arasındadır. Her iki jeotermal alandaki sıcak suların Al değerleri (Gediz-Ilıca 0,006-9,7 mg/L, Balçova 0,019-5,05 mg/L), ΣMn (Gediz-Ilıca 0,015-0,341 mg/L, Balçova 0,009-0,16 mg/L) ve Fe değerlerinden yüksektir. Ancak, genel ortalamada Fe daha yüksek kalmakta sonra Al ve daha az derişimde ΣMn bulunmaktadır. Eh değerleri Balçova alanında -60 ile +30 mV (Aksoy, 2001), Gediz Ilıca -59 ile 129 mV aralığında olarak indirgen ve yükseltgen geçiş şartları arasındadır. Sıcak suların rezervuardan yükselimde karbondioksit (CO₂) kaçışına ve üst

seviyelerdeki soğuk sular ile karışım oranlarına bağlı olarak pH değerleri mevsimsel değişimlerden etkilenmektedir ve her iki alanda da benzer olarak Gediz Ilıca alanında 6,1-8,0 ve Balçova’da ise 6,55-8,9 aralığında bulunmaktadır.

Çizelge 2. Balçova jeotermal alanı ve yakın çevresindeki suların kalite parametrelerinin istatistiksel sonuçları (Aksoy, 2001; Özer, 2005; Arık, 2005; Aksoy vd., 2008)

	Balçova jeotermal suları (mg/L)			Balçova Ilıca Deresi suları (mg/L)			Jeotermal sudan etkilenen Balçova Ilıca Deresi (mg/L)			Balçova Alüvyon akiferi (mg/L)	Jeotermal (Balçova) sudan etkilenen alüvyon akifer (mg/L)		
	Min	Max	Ort	Min	Max	Ort	Min	Max	Ort		Min	Max	Ort
pH	6,55	8,90	7,38	7,70	7,90	7,82	7,80	9,80	8,8	6,65	6,70	7,32	7,09
Eh (mV)	-60,0	30,0	22,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T(°C)	62,0	138,0	116,3	18,2	21,6	17,9	19,0	40,1	27,4	20,5	20,9	30,0	24,6
Ec	1582,0	2080,0	1911,5	449	873	660,8	1384	2236	1810	946	467	1954	1533,1
ΣAs	0,164	1,420	0,371	0,001	0,0015	0,001	0,064	0,182	0,123	<0,001	0,001	0,016	0,003
ΣFe	0,024	1,350	0,345	0,055	0,230	0,136	0,010	0,563	0,299	0,162	0,010	0,553	0,151
Al ³⁺	0,019	5,050	0,217	0,003	0,240	0,074	0,021	0,126	0,058	0,081	0,007	0,180	0,033
ΣMn	0,009	0,160	0,051	0,004	0,340	0,133	0,016	0,100	0,056	0,030	0,000	0,013	0,003
B ³⁺	2,90	21,33	10,56	0,02	0,60	0,17	3,35	9,50	6,43	0,15	2,12	5,24	3,30
P ⁶⁺	0,020	0,144	0,072	-	-	-	-	-	-	0,026	0,02	0,033	0,026
Ba ²⁺	0,061	0,528	0,136	0,014	0,028	0,022	0,021	0,122	0,059	0,014	0,017	0,095	0,047
Na ⁺	323,1	530,7	404,0	11,0	13,3	12,2	10,3	392,8	229,1	62,3	98,5	208,0	143,0
Ca ²⁺	5,6	41,0	24,6	41,0	75,4	59,3	22,1	64,1	40,2	72,3	61,5	166,3	118,6
Mg ²⁺	1,9	24,0	10,0	25,7	54,0	40,0	5,4	33,6	17,5	35,7	27,5	54,2	37,9
Cl ⁻	90,0	280,0	207,9	18,0	40,0	25,8	17,0	208,0	135,0	80,8	70,0	193,0	143,1
(SO ₄) ²⁻	137,8	251,6	184,7	24,0	82,0	49,5	117,0	296,0	192,3	140,8	123,0	296,0	204,8
(HCO ₃) ⁻	390,0	783,0	636,6	230,0	373,3	308,3	225,0	595,0	411,0	241,6	288,7	530,0	434,7
SiO ₂	81,2	226,1	156,9	11,0	15,8	13,3	-	-	-	26,7	23,1	35,8	30,6

Ec (elektriksel iletkenlik) = μS/cm, (-) ölçülmemiş değer,

4.2. Yüzeyselsular

Gediz Ilıca jeotermal alanı ve yakın çevresinde kirliliğe maruz kalmamış yüzeyselsularda Mg-Ca-SO₄-HCO₃ iyonları baskın, pH değerleri yağışlı sezonda (Ekim-Nisan) 8,6 değerinden kurak sezonda (Mayıs-Eylül) 6,9 değerine kadar düşmektedir. Baskın iyonların fazlalığı ve pH değerleri çok geniş bir aralık sunmaktadır ve dere suları kimyasal içeriği ile dere ve alüvyon akifer sedimanları arasında oluşabilecek adsorbsiyon/desorbsiyon mekanizmaları üzerinde olumsuz etkilere neden olabilecek düzeydedir. Eh’in 36,4-73,7 mV değerleri yıl boyu yükseltgen ortama yakın geçiş şartlarını yansıtmaktadır. ΣAs en yüksek değeri 0,009 mg/L ve Fe ise 0,069-0,191 mg/L arasındadır. Genel ortalama değerleri ile benzer olarak, Mn değerleri (0,08-0,02 mg/L) düşük, Al değeri (0,055-0,705 mg/L) ise Mn ve Fe değerlerine

göre daha yüksektir. Jeotermal kaynakların dereye boşalım noktasından itibaren dere sularındaki As içerikleri kirlilik başlangıç noktasında 0,078 mg/L ve jeotermal alandan çıkış noktasında ise 0,136 mg/L seviyesine kadar çıkmaktadır.

Ilıca Deresi'nin kirlenmeden önceki durumu Ca-Mg-HCO₃ baskınlığında pH değerleri (7,7-7,9) daha kararlı ve düşük As içeriklidir (As<0,002). Balçova alanında jeotermal sudan etkilenen Ilıca Deresi ile ilgili literatürde sadece 2 noktada ölçüm bulunmuştur. Jeotermal suların dere sularına karışımı sonrasında bu iki noktada suların karakteri yüksek oranda jeotermal suların hakimiyetine dönüşerek, seviyelerine kadar çıkmaktadır. Ilıca Deresi'nde pH (7,8-9,8) oldukça yüksek değer aralığı ile dikkat çekmektedir.

Çizelge 3. Gediz Ilıca (Kütahya) jeotermal alanı ve yakın çevresindeki suların kalite parametrelerinin istatistiksel sonuçları (Güneş, 2006)

Gediz Ilıca	Gediz Ilıca jeotermal suları (mg/L)			Gediz Ilıca Derbent deresi (mg/L)			Jeotermal sudan etkilenen Derbent Deresi (mg/L)			Jeotermal sudan etkilenen Gediz Ilıca alüvyon akiferi (mg/L)		
	Min	Max	Ort	Min	Max	Ort	Min	Max	Ort	Min	Max	Ort
pH	6,10	8,00	6,73	6,90	8,60	7,43	6,80	8,30	7,27	6,70	8,10	7,29
Eh(mV)	-59,0	120,2	59,7	36,4	73,7	55,1	3,7	96,6	55,5	12,1	99,3	69,5
T(°C)	37,5	77,0	67,5	8,0	23,0	15,1	11,7	45,4	31,6	7,5	22,8	17,0
Ec	2309	4220	3113	892	1216	1108	969	2930	2111	844	2150	1224
ΣAs	0,104	0,172	0,150	-	0,009	0,000	0,078	0,136	0,107	0,005	0,042	0,024
ΣFe	0,055	1,717	0,502	0,069	0,191	0,133	0,148	2,254	0,647	0,000	0,790	0,232
Al ³⁺	0,006	9,703	0,379	0,055	0,705	0,250	0,031	0,674	0,330	0,005	0,820	0,199
ΣMn	0,015	0,341	0,080	0,020	0,054	0,033	0,028	0,154	0,085	0,000	0,051	0,012
B ³⁺	5,62	10,97	7,867	0,3	0,87	0,53	0,04	7,61	4,455	0,04	5,37	1,17
Ba ²⁺	0,038	0,052	0,044	-	-	-	0,054	0,093	0,073	0,028	0,078	0,042
Na ⁺	411,5	681,8	539,8	25,8	36,0	28,6	63,9	448,2	284,0	2,0	264,3	48,6
Ca ²⁺	67,5	319,3	162,3	71,1	175,1	112,7	78,6	279,6	145,7	31,6	233,9	101,2
Mg ²⁺	53,4	96,6	68,5	53,5	108,4	87,6	61,8	96,6	77,1	81,8	139,8	101,6
Cl ⁻	62,0	106,0	92,2	22,3	25,0	24,3	25,0	74,0	52,2	7,0	70,0	30,3
(SO ₄) ²⁻	747	1689	986	230	375	328	252	953	637	21	611	250
(HCO ₃) ⁻	630	1206	1027	321	537	422	380	928	721	492	829	681
Si ⁴⁺	26,5	49,9	37,3	9,1	13,2	10,7	9,5	30,2	22,8	8,5	29,1	16,5
F ⁻	2,40	5,60	4,00	0,20	0,30	0,25	0,30	4,70	2,18	0,10	1,10	0,39

Ec (elektriksel iletkenlik) = µS/cm, (-) ölçülmemiş değer

4.3. Yeraltısuyu

Balçova alanında jeotermal sulardan kirlenmemiş alüvyon akiferin üst seviyelerindeki kuyulardan (0-30 m) alınan su örneklerinin As içerikleri <0,002 mg/L, B içerikleri <0,15 mg/L ve toplam Fe içerikleri ise, 0,01-0,553 mg/L aralığında değişim göstermektedir.

Klorür, her iki alandaki yeraltısularında (<80 mg/L) jeotermal sulara (<280 mg/L) göre düşük derişimlerde bulunduğu ve sularda çok düşük oranlarda tepkime vererek sorbsiyon veya çökeltme davranışı gösterdiğinden suların karışım hesaplarında izleyici olarak kullanılmıştır. Balçova alüvyon akiferi sularından elde edilen klorür içeriklerine göre

jeotermal suların, alüvyon akiferde akım yolu üst ve dış sınırlarında en fazla 1/3 oranında seyrelmelere maruz kaldığı hesaplanmıştır. Alüvyon akiferde yüksek oranda oluşan seyrelmeler, örneklerin alındığı yağışlı aylarda görülmüştür. Bu seyrelmelere göre As miktarlarının (0,001-0,016 mg/L) olağan dışı azalmasına rağmen suların B içerikleri daha az oranlarda azalarak 2,12-5,24 mg/L değerleri ile jeotermal suyun akiferdeki varlığının en büyük kanıtı olmaktadır. Alüvyon akifer sularının üst zonlarındaki bölümünün büyük bir kısmını jeotermal sular oluşturmaktadır. As değerlerinin düşük olması 6,7-7,32 aralığındaki ve ortalamada 7,09'luk pH değeri ile, yükseltgen şartlar etkisi, iyon şiddeti (0,0259 değerinden 0,0237 değerine düşüş) ve Fe-Al-Mn-Ba değerlerindeki azalmaların etkileri ile ilişkili olabilir. Jeotermal suların reenjeksiyon ve dereye boşaltım noktası yakınında ve aynı zamanda diğer kuyulara göre daha derin kuyulardan (60-80 m) alınan alüvyon akifer sularının As içerikleri 0,011-0,170 mg/L arasında toplam Fe ise, 0,055-1,22 mg/L aralığındadır. Yüksek As içeriği olan noktalarda jeotermal suların seyrelme oranları da çok düşüktür. Bu durumda, alüvyon akiferde derinlere inildikçe jeotermal suların varlığına bağlı indirgen şartların etkisi ortaya çıkarak kirlilik belirtilerini arttırmaktadır.

Gediz Ilıca jeotermal alanı alüvyon akiferinden 2004-2005 yaz sezonundaki (yeraltısuyu seviyesi düşümü nedeni ile) örnekleme noktalarından örnek alınamaması sebebi ile ancak 3 örnekleme noktası seçilebilmiştir. Alüvyon akifer örneklerinin kurak sezon As içerikleri 0,022-0,042 mg/L arasında ölçülmüştür. Yağışlı sezonda içmesuyu As içeriğinin 0,026 mg/L değerinden 0,005 mg/L değerine indiği gözlemlenmiştir.

4.3.1. Eh ve pH Değişimine Bağlı Olarak Sulardaki Arsenik Türleri

Çözünebilir arseniğin organik ve inorganik olarak iki temel formu vardır. Organik formlarına göre daha toksik olan inorganik form birçok yeraltısuyunda yaygın olarak rastlanan yükseltgen ($Eh > 100mV$) şartlarda daha baskın olarak arsenat [$As(V)$], daha zehirli ve $As(V)$ 'den on kat daha fazla çözünebilir olan arsenit [$As(III)$] olarak bulunmaktadır. Ancak, yeraltısuyunda $As(V)$ 'in $As(III)$ 'e indirgenebilmesi nedeni ile her iki formda benzer zehir etkisi yaratabilecek form olarak dikkate alınmaktadır (National Research Council, 1999).

Jeotermal sular, yüzeyselsu ve yeraltısuyu içeriğindeki As hareketliliği ve buna bağlı olarak katı faz ile tepkimesinin boyutunun tanımlanabilmesi için çözünmüş As türlerinin tespiti oldukça önemlidir. Eh ve pH, As türlerini kontrol eden en önemli faktörlerdir. Arsenik sudaki diğer anyonik formlu elementler (Se, Sb, Mo, V, Cr, U, Re) gibi yeraltısularında indirgen ve yükseltgen şartların farklılığına ve pH değişimine bağlı olarak oluşan anyonik türler nedeni ile hareketlilik kazanır. Arseniğin birlikte çökelim, anyon değişimi ve adsorbsiyon tarafından uzaklaştırılmasında negatif yüzey yüküne sahip anyonik türler önemli rol oynar (Prohaska ve Stinger, 2005; Appelo ve Postma, 2005). Örneğin, yeraltısuyunda yükseltgen şartlarda ve doğal pH aralığında (6-9) baskın olarak bulunan $As(V)$ 'in (Şekil 3 ve 4b) anyonik formdaki net moleküler yükü negatiftir (-1 veya -2) ve uygun jeokimyasal şartlarda kolaylıkla sudan uzaklaşabilir. Ancak, $As(III)$ yeraltısuyu doğal pH aralığında baskın olarak yüksüz [$H_3AsO_3^0$] daha az olarakta ($8,25 < pH$) negatif (-1) anyonik formda bulunur (Şekil 3 ve 4a) ve sudan uzaklaşması oldukça zordur (National Research Council, 1999).

Sularda As türlerinin analitik teknikler ile belirlenmesinde; duyarlılık, sistem heterojenliği, örnekleme ve analitik yaklaşımlarda çoklu tekniklerin kullanılması gibi karmaşık problemler söz konusudur (Prohaska ve Stinger, 2005). Alternatif olarak, kimyasal termodinamikte sayısal metotlar kullanarak element türleri başarılı bir şekilde modellenenmektedir. Şöyle ki,

herhangi bir tepkimenin oluşum şartları ve olabirliliği, kompleks heterojen şartlarda ilgili denge kompozisyonu (fazlar içindeki türler), mineral topluluğunun stabilite araştırmaları, olası tepkisel yol veya denge kararlılığı, Eh ve pH değişimine bağlı türlerin değişimi, kimyasal termodinamik ile hesaplanabilir (Prohaska ve Stinger, 2005).

Çizelge 4’de; PHREEQC programı wateq4f, minteq.v4 ve lnl termodinamik veri tabanlarında bulunan olası etkin arsenik türlerinin dağılımları verilmektedir. Bu bölümde, As türlerinin belirlenmesinde Eh-pH diyagramları, toplam anyon ve katyon çözelti derişiminde pH değişimine ve farklı karakterli suların karışımına bağlı As türlerinin hesaplanmış değişimleri verilmiştir.

Çizelge 4. PHREEQC programı wateq4f, minteq.v4 ve lnl termodinamik veri tabanlarında bulunan etkin arsenik türlerinin dağılımları

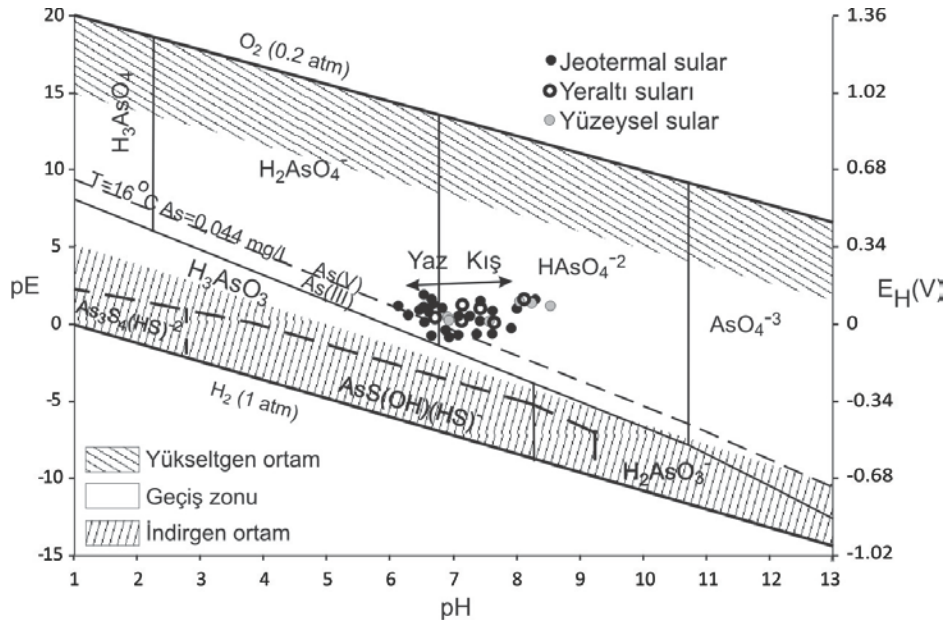
Wateq4f.dat	Minteq.v4.dat	Lnl.dat
$As_3S_4(HS)^{-2}$	AsO_3^{-3}	AsH_3
AsO_3^{-3}	AsO_4^{-3}	AsO_2^-
AsO_4^{-3}	$HAsO_3^{-2}$	AsO_3F^{-2}
$AsS(OH)(HS)^-$	$HAsO_4^{-2}$	AsO_4^{-3}
$HAsO_3^{-2}$	$H_2AsO_3^-$	$HAsO_2$
$HAsO_4^{-2}$	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_3F^-$
$H_2AsO_3^-$	H_3AsO_3	$HAsS_2$
$H_2AsO_4^-$	H_3AsO_4	$HAsO_3^{-2}$
H_3AsO_3	$H_4AsO_3^+$	$HAsO_4^{-2}$
H_3AsO_4		$H_2AsO_3^-$
$H_4AsO_3^+$		$H_2AsO_4^-$
		H_3AsO_3
		H_3AsO_4

Şekil 3’de, Gediz Ilıca jeotermal alanından seçilen bir sıcak su örneğinin kimyasal kompozisyonundan çizilen pE-pH diyagramında aynı alandaki jeotermal su ($As=0,104-0,172$ mg/L, iyon şiddeti= $0,035-0,057$ mol/kg), jeotermal sudan etkilenmeyen yüzeysel su ($As<0,001-0,009$ mg/L, iyon şiddeti= $0,014-0,024$ mol/kg), jeotermal sudan etkilenen yüzeyselsu ($As=0,078-0,136$ mg/L, iyon şiddeti= $0,020-0,044$ mol/kg) ve jeotermal sudan etkilenen yeraltısuyu ($As=0,005-0,042$ mg/L, iyon şiddeti= $0,016-0,034$ mol/kg) örnekleri gösterilmektedir. Sıcak suların Eh değerleri en düşük -59 mV en yüksek $+120$ mV ve ortalama $59,7$ mV, alandaki jeotermal sular ile etkileşimde olan soğuk sular ise jeotermal sulara benzer olarak $3,7$ mV ile $99,3$ mV aralığında indirgen ve yükseltgen ortam arasındaki geçiş şartlarını yansıtmaktadır.

Yüzeyselsu ve yeraltısuyu örnekleri jeotermal sularla içeriklerindeki fiziksel ve kimyasal bileşenlere (T, Ec, B, As, Fe,...) göre karışım durumundadır. Eh-pH diyagramındaki su noktalarına göre As(V) baskınlığı açıkça görülmektedir. Yağışlı sezonda pH artışına bağlı olarak $HAsO_4^{-2}$, yaz sezonunda ise, jeotermal suların yüzeyselsu ve yeraltısularına baskınlığı artmakta ve/veya tamamen sıcak sular hakim olmakta, buna bağlı olarak da sıcaklık ve pH düşüşü ile $H_2AsO_4^-$ baskın tür haline gelmektedir. Oluşan -1 ve -2 değerlikli anyonlar sudan As uzaklaşmasına zemin hazırlamakta ve jeotermal suyun yeraltısularına ve oradanda içme sularına karışması ile As derişimindeki azalmayı desteklemektedir. Ancak, Şekil 3’de kullanılan jeotermal suyun sıcaklığı $71,7$ °C seviyesinden yeraltısularında görülen sıcaklık olan 16 °C’ye ve As içeriği $0,044$ mg/L seviyesine düşürüldüğünde (diyagramda kesikli çizgi ile gösterilen) H_3AsO_3 baskınlık alanındaki artışa bağlı olarak bazı örneklerde As(III) derişimi artmaktadır.

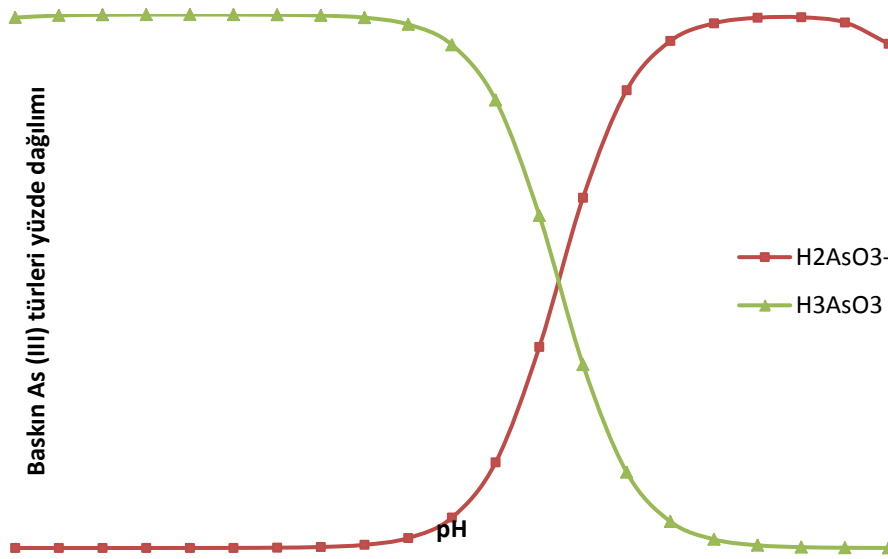
Şekil 4a ve 4b’de Balçova jeotermal sularının indirgen ve yükseltgen ortam geçiş şartlarında ($pe= -1$, ortalama iyon şiddeti= $0,021$ mol/kg), pH değişimine bağlı olarak arsenit

ve arsenat türlerinin ($\Sigma As=0,419$ mg/L) değişimi verilmektedir. pH değeri ortalama 7,38 (6,55-8,9 aralığında) değerinde bulunan Balçova jeotermal suları arsenit türlerinden nötral olan H_3AsO_3 (pH=7,38 ve $As(III)=0,0002$ mg/L) ve arsenat (pH=7,38 ve $As(V)=0,4188$ mg/L) olarak $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ baskın türlerini barındırmaktadır. Jeotermal suların yüzde yüze yakın oranda $As(V)$ türlerini barındırması, jeotermal suyun alüvyon akiferdeki hareketinde As derişiminin azalmasında etkin rol oynayacak türü sağladığını göstermektedir. Şekil 5'de, Gediz Ilıca jeotermal su örneğinin içeriğindeki $As(III)$ ve $As(V)$ türleri, PHREEQC programında geniş bir pH değişimini baz alarak yükseltgen şartlara yakın (y_+ işaretli ve $pE=1$), redoks sıfır (0 işaretli $pE=0$) ve indirgen şartlara yakın (i işaretli ve $pE=-1$) ortamlara göre modellendiğinde elde edilen grafik görülmektedir. Grafığe göre, $As(III)$ indirgen ortama yakın şartlarda, $pH \leq 6,7$ değerlerinde suda baskın olarak kalabilmektedir. Ancak, yükseltgen ortama yakın şartlarda pH 6,5 değerinden sonra suda çok düşük seviyelerde bulunabilmektedir. Bu özellik, indirgen ve yükseltgen ortam geçiş zonundaki Balçova ve Gediz Ilıca jeotermal suları ve yakın çevresindeki alüvyon akiferlerde gözlemlenen As derişiminin azalmasını desteklemektedir ve As hareketliliğini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak türlerin derişiminin etkin rol oynadığını göstermektedir.

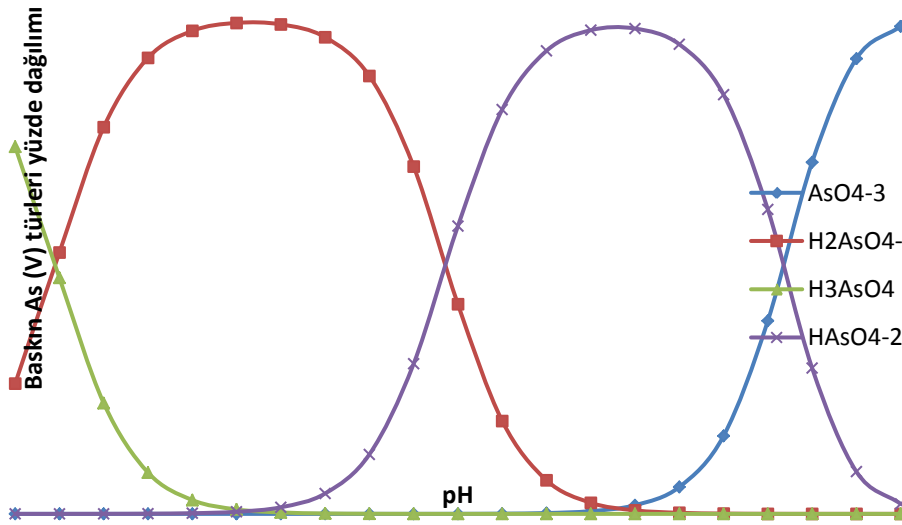


Şekil 3. Gediz Ilıca jeotermal sularını yansıtan bir örneğin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları kullanılarak 1 bar atmosfer basıncında hesaplamaları yapılmış Eh-pH diyagramı

Balçova Ilıca Deresi (BID) ($\Sigma As=0,001$ mg/L, ortalama iyon şiddeti ($OİŞ$) =0,012 mol/kg) ve Gediz Ilıca Derbent deresi (GIDD) ($\Sigma As=0,009$ mg/L, $OİŞ=0,020$ mol/kg) sularına jeotermal suların karışımı ΣAs derişimlerini (BID $\Sigma As=0,182$ mg/L, GIDD $\Sigma As=0,136$ mg/L) yükseltmektedir. Her iki alandaki alüvyon akiferlerde jeotermal suların hareketi sırasında As derişimleri özellikle Balçova alanında içme suyu standardı olan $\Sigma As < 0,01$ mg/L değerinin altına kadar düşmesine rağmen dere sularında suların karışımından kaynaklanan seyrelmeye bağlı bir düşüş haricinde azalma gözlemlenmemektedir. Dere suları içindeki arsenik türlerinin dağılımında $As(V)$ baskınlığı olmasına rağmen, GIDD'de E_h değerlerinin 3,7 mV değerine kadar düşerek indirgen ortam şartlarına yönelmesi ve pH 6,8-8,3 yüksek değişim aralığı, BID'de ise, pH 7,8-9,8 yüksek değer aralığı adsorbsiyon üzerinde önemli etkiler oluşturabilecek niteliktedir.



Şekil 4a. Balçova jeotermal sularının indirgen ve yükseltgen ortam geçiş şartlarında pH değişimine bağlı olarak arsenit türlerinin dağılımları (iyon şiddeti 0,017, As=0,419 mg/L) (PHREEQC wateq4f veritabanı güncellenmiş As logK değerleri ile hesaplanmıştır.)

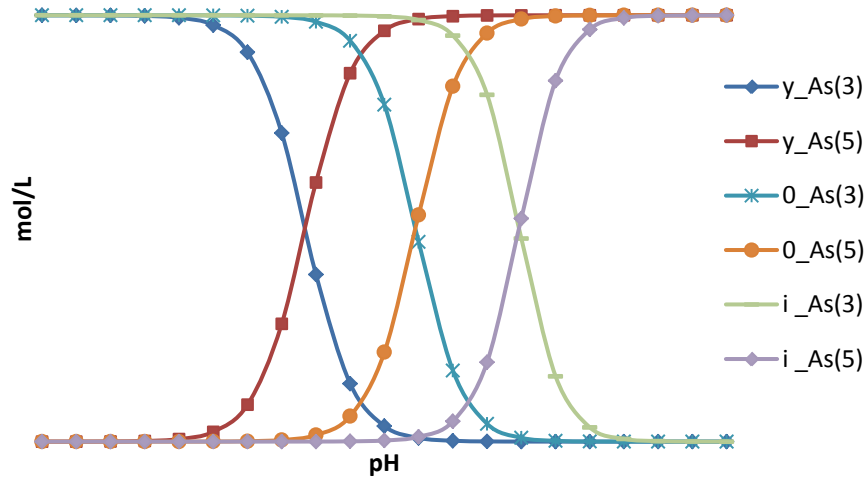


Şekil 4b. Balçova jeotermal sularının indirgen ve yükseltgen ortam geçiş şartlarında pH değişimine bağlı olarak arsenat türlerinin dağılımları (iyon şiddeti 0,017) (PHREEQC wateq4f veritabanı güncellenmiş As logK değerleri ile hesaplanmıştır.)

Yağışlı sezonda Derbent Deresi sularının pH değerleri 8,1-8,6 ve kurak sezonda ise, 6,8-6,9 aralığında ölçülmüştür. İçmesuyu amaçlı kullanılan yeraltısularında ise, pH değerleri benzer olarak yağışlı sezonda 7,4 ve kurak sezonda ise 6,7 olmaktadır. Bu pH değerleri sulardaki çözünmüş As(III) türlerinin çok düşük derişimlerde olmasını gerektirirken jeotermal su kullanımına bağlı derelere yapılan yüksek boşalımlar suların Eh değerleri üzerinde önemli etki yaratarak As(III) derişimlerini yükseltmektedir (Şekil 6a-b).

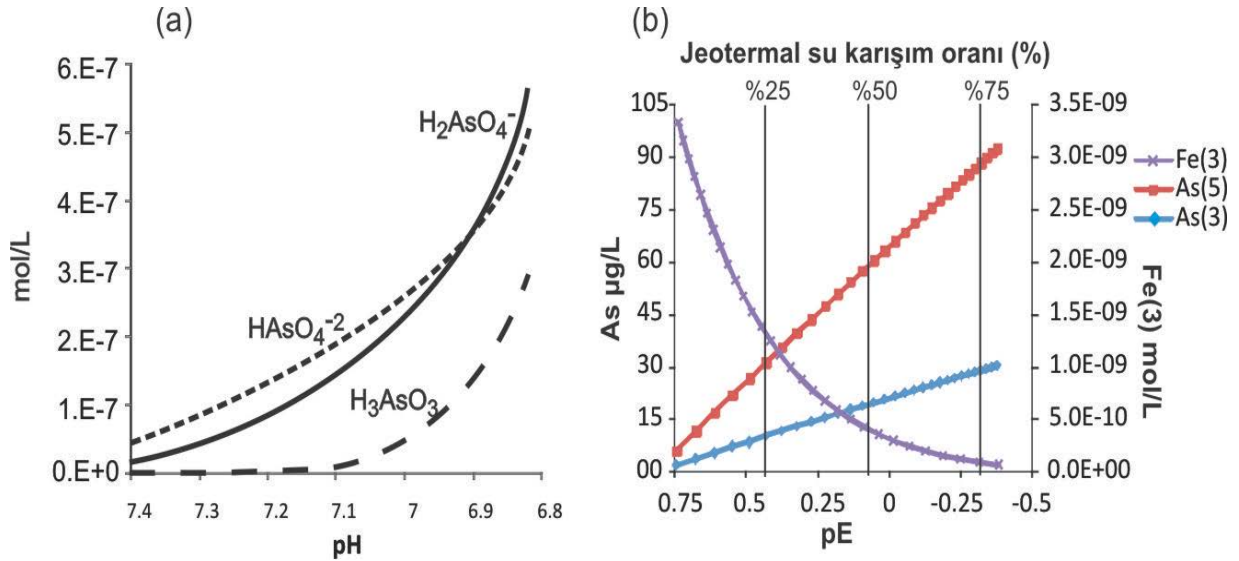
Şekil 6a'da, Gediz Ilıca jeotermal sularının ($\Sigma\text{As}=0,1557$ mg/L) yağmurlu sezonda yeraltısularından karşılanan içme sularına ($\Sigma\text{As}= 0,005$ mg/L) ve Şekil 6b'de ise, kurak sezonda Derbent Deresi'ne ($\Sigma\text{As}= 0,009$ mg/L) karıştığında As türleri ve derişimlerin

değişimi verilmektedir. Modelde PHREEQC programı ile, jeotermal su örneği içmesuyu üzerine 20 ve dere suları üzerine de 30 karışım adımında eklenerek her adımdaki As türleri grafiğe işlenmiştir. Modelde herhangi bir mineral ile denge (çözünme-çökeltim) ve adsorbsiyon şartları dahil edilmemiştir.



Şekil 5. Ilıca jeotermal su örneğinin kompozisyonundan PHREEQC programında geniş bir pH değişimini baz alarak yükseltgen (y_ işaretli ve pE=1), redoks sıfır (0 işaretli pE=0) ve indirgen (i_ işaretli ve pE=-1) ortam şartlarına göre toplam As(III) ve As(V) türlerinin değişimleri

Şekil 6a'da yeraltısularında baskın tür olan HAsO_4^{2-} yerini H_2AsO_4^- türüne bırakmakta ve H_3AsO_3 ortamda artış göstermektedir. İçmesuları yağmurlu sezonda Cl^- değerine göre (44-24 mg/L) % 45 oranında yağmur suları ile seyrelmesine rağmen, As değeri 0,025 mg/L değerinden 0,005 mg/L değerine düşmüştür. Burada dikkat çekici olan, As derişimindeki düşmenin seyrelme oranından çok daha yüksek olması (1/5) ve model verilerinde pH 7,4 değerinde ortamda; H_3AsO_3 türünün çok düşük değerlerde ve daha çok adsorblanma özelliğine sahip arsenat türlerinin (HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^-) ise yüksek oranda baskın olmasıdır. Şekil 6b'de, jeotermal suyun Derbent Deresi'ne karışımı arttıkça ve indirgen şartlara doğru oluşan düşüşe (pE düşüşüne) ve düşük pH değerine (pH 6,78-6,9) bağlı olarak As(V) baskın ancak As(III) de önemli miktarda ortamda artmaktadır. Karışımında kullanılan jeotermal suyun Cl^- içeriği 90 mg/L ve temiz dere suyunun Cl^- içeriği ise 25 mg/L'dir. Dere sularına jeotermal suların karışımı modellemede son durumda (%78,5 jeotermal su) toplam As 0,122 mg/L, sıcaklık 60,1°C, pH 6,78 ve pE -0,379 değerlerini vermiştir. Derbent Deresi'nde jeotermal alandan çıkış noktasında ölçülen karışım oranı % 75,4 (74 mg/L Cl^-) As 0,136 mg/L, sıcaklık 37,5°C, pH 7,5 ve pE ise 0,4 değerlerindedir. Ayrıca, Derbent Deresi'nin akış yönünde jeotermal kirlilik başlangıç noktasından itibaren jeotermal su karışan son noktaya kadar Eh 36,4 mV değerinden 3,7 mV değerine kadar düşmektedir. Bu durumda, Derbent Deresi içeriğindeki arseniğin herhangi bir tepkisel neden ile azalırma uğramadığını göstermektedir.



Şekil 6. Gediz Ilıca jeotermal alanında karakteristik bir jeotermal suyun ($\Sigma\text{As}=0,156$ mg/L) (a) içme suyu olarak kullanılan yeraltısularına ($\text{As}=0,026$ mg/L) ve (b) Derbent Deresi'ne ($\text{As}=0,0085$ mg/L) artan oranlarda karıştırıldığında türlerin derişimlerinde görülen değişim hesapları sonuçları.

5. SULARDAKİ MİNERAL DOYGUNLUK ÖZELLİKLERİ, ARSENİK TAŞINIM VE ADSORBSİYONU

Demir hidroksit [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] ve götit (FeOOH) çözünmüş As derişiminin kontrolünde çok önemli bir rol oynar. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, çözelti pH artışına ve ΣAs derişimine (<1 mg/L) göre, As(V) ve As(III)'ü kısa sürede (<5 dak.) adsorblama, düşük pH ve indirgen şartlarda serbest bırakma özelliğine sahip minerallerden birisidir (De Carlo ve Thomas, 1985; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Appelo ve Postma, 2005; Gustafsson ve Bhattacharya, 2007). Götit mineralinin, yükselen pH ve artan ΣAs derişimlerinde (0,001mM-0,1 mM) ΣAs adsorblama miktarları azalmaktadır (Gustafsson ve Bhattacharya, 2007).

Diğer potansiyel As adsorbanları; kil mineralleri, alüminyum oksit, mangan oksit ve karbonatlardır (Stollenwerk, 2003). Adsorblama gücü önem derecesine göre halloysite, kaolinit, illit ve montmorillonit önemli As(V) adsorblayıcı kil mineralleridir (Lin ve Puls, 2000). Karbonat minerallerinin arsenik adsorblaması ve/veya arsenik ile birlikte çökeli mi henüz tam olarak aydınlatılmış değildir. Jeotermal sulardan çökelen kalsit minerali çok düşük oranlarda As kapanlayabilmesine rağmen, kalsit çökeli mi pH değerini yükselterek adsorblanmış arseniğin serbest kalmasına yol açabilmektedir (Le Guern vd., 2007). Buna karşıt olarak çözelti karakterizasyonu, anyonik rekabet, pH gibi değişkenlere bağlı olarak kalsit yüzeyine, önemli oranlarda As(V) adsorblayabilmekte ve belkide nütüre yakın pH aralıklarında çözünmüş arseniğin sudan uzaklaştırılmasında etkili olabilir (Alexandratos vd., 2007).

Çizelge 4'de, Balçova jeotermal alanından seçilmiş bazı örneklerde As ile ilişkili minerallerin PHREEQC programı termodinamik denge modellemesi ile hesaplanan SI değerleri verilmektedir.

Balçova ve Gediz Ilıca jeotermal suları reenjeksiyon ve alüvyon akifere boşalım noktalarından itibaren karbonatlar (kalsit, dolomit,...), hidroksitler (amorfe $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, gibsit, götit, boehmit), kil mineralleri (kaolinit, illit, Ca-montmorillonit), $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ ve hematit minerallerine aşırı doygundur (Çizelge 4). Balçova jeotermal sularının, reenjeksiyon noktasından itibaren alüvyon akifer üst zonu içinde çok kısa bir mesafedeki hareketinde toplam Fe, As ve ağır metal içeriklerinde önemli miktarlardaki düşüş ($\text{As}<0,01$

mg/L) ve jeotermal suyun alüvyon akiferdeki akım yolunda bikarbonat $[(\text{HCO}_3)^{2-}]$ derişimindeki azalma, uygun şartları ve karbonat minerallerin çökeldiklerini doğrulamaktadır. Jeotermal sudaki katyon değişimine bağlı olarak Na^+ ve K^+ derişimlerinin azalıp Ca^{2+} ve Mg^{2+} derişimlerinin artması özellikle karbonat çökelimlerini arttırmaktadır. Bu durumda, suların pH değerlerinde yükselimler gözlemlenmesi beklenirken suların pH değerleri tersine azalmakta ve sülfat $[(\text{SO}_4)^{2-}]$ derişimleri ise artmaktadır. ΣFe miktarı reenjeksiyon noktasından çok daha uzak noktalardaki su örneklerinde tekrar yüksek miktarlarda bulunabilmektedir. Akım yolundaki pH düşüşü, $(\text{SO}_4)^{2-}$ ve ΣFe artışı, kuvvetli ihtimal olarak alüvyon akifer matriksinde Fe içeren bir mineralin (pirit) varlığıyla açıklanabilir.

Çizelge 4. Balçova jeotermal alanından seçilmiş bazı örneklerde As ile ilişkili minerallerin doygunluk katsayıları (SI) (Örnekler genel doygunlukların bir kısmını yansıtmakta, tüm sahayı temsil etmemektedir.)

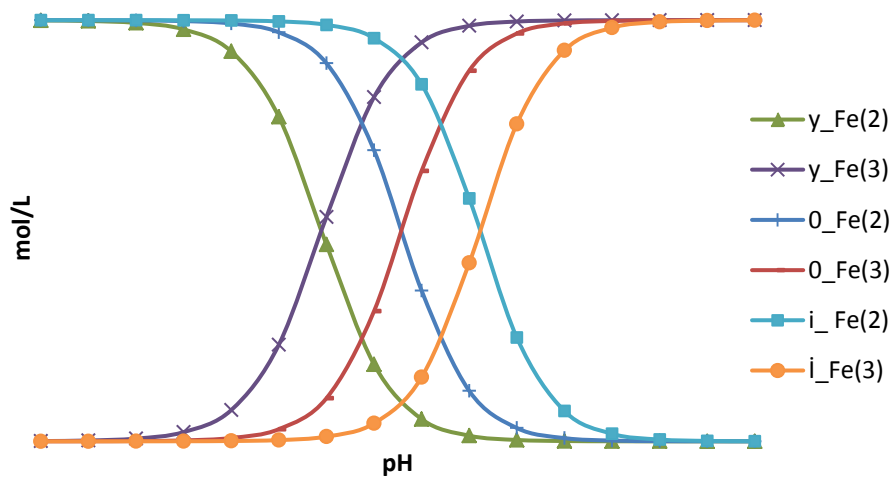
Mineral (Mineral formülü)	Jeotermal su	Jeotermal Reenjeksiyon	Derin Yeraltısuyu	Yeraltısuyu	Kirlenmiş Yeraltısuyu	Ilca Deresi	Kirlenmiş Ilca Deresi
Kalsit (CaCO_3)	1.2	0.6	0.1	-0.4	0.2	0.7	0.4
Dolomit (CaMgCO_3)	1.3	1.2	0.1	-1.1	0.3	1.4	0.7
Siderit (FeCO_3)	-1.7	0.8	0.0	-0.9	-0.2	-1.1	0.5
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	10.6	11.6	8.6	1.9	5.0	5.8	11.0
Scorodit [$\text{Fe}(\text{AsO}_4).2(\text{H}_2\text{O})$]	-9.2	-8.2	-9.8	-8.2	-7.2	-7.8	-7.0
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2.4\text{w}$	-10.4	-10.6	-12.3	-17.0	-14.7	-13.7	-11.2
Boehmit (AlOOH)	-1.7	-0.5	-0.2	1.3	1.8	0.6	-0.3
Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	-2.2	-0.4	0.1	1.8	2.3	1.1	0.0
Götüt (FeOOH)	6.3	6.3	4.6	6.5	7.7	8.1	7.3
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$	-2.3	-0.5	-1.8	0.6	2.0	2.4	0.9
$\text{Fe}_3(\text{OH})_8$	-8.0	-1.6	-4.9	-1.4	2.3	3.0	1.0
Hematit (Fe_2O_3)	14.9	14.8	11.3	14.9	17.4	18.2	16.6
Maghemit (Fe_2O_3)	-1.2	2.4	-0.2	4.7	7.3	8.2	5.1
Magnetit (Fe_3O_4)	17.9	18.3	13.4	14.9	18.2	18.8	19.2
Montmorillonit-Ca $\text{Ca}_{0.165}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4.1	0.5	2.2	5.1	6.1	2.8	4,0
Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	-2.5	1.4	2.9	5.8	6.7	4.0	4,4
İllit $(\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-3.8	0.6	1.9	4.1	5.1	2.2	3,2

SI<0 (-) doymamış, SI=0 doygun, SI>0 (+) aşırı doygun

Balçova ve Gediz Ilca jeotermal alanındaki dere sularının yüksek arsenik içerikleri ve mineral doygunluk özellikleri benzerdir (Çizelge 4). Dere suları jeotermal su karışımından önce, karbonatlar (kalsit, dolomit), $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, oksihidroksit ve hidroksitler (gibbsit, götüt, boehmit, amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$), oksitler (hematit, maghemit, magnetit) ve kil minerallerince (Ca-montmorillonit, kaolinit, illit) aşırı doygundur. Jeotermal suların dere sularına karışımı genel anlamda, siderit, boehmit ve gibbsit mineraline olan aşırı doygunluğu ortadan kaldırma dışında bir doygunluk değişimi yaratmamaktadır. Bu minerallerden , boehmit ve gibbsit As sınırlayıcı özelliklere sahiptir ve ortamda çökelimlerinin sınırlanması ve dere sularındaki jeotermal su boşalımının yüksekliğine bağlı Eh azalması, yüksek As derişiminin sebeplerinden ikisi olabilir ancak yeterli güvenilirliğe sahip değildir. Benzer durumdaki alüvyon akiferde As derişimlerinin azalmasına rağmen derelerdeki As derişimlerinin azalmamasının nedenleri daha geniş bir ölçekte araştırılmasını gerektirmektedir. Derelerde var olan örneklemelerden elde edilen verilerin yetersizliği nedeni ile bu alanlardaki

çalışmalarda; kinetik faktörler, su derinliğine bağlı Eh-pH şartları, Fe mineralleri ile aşırı doygun olmasına rağmen bu minerallerin çökeline olup olmadığı ve biyolojik aktivite gibi konu başlıklarında araştırmalar gereklidir. Gayzer, sıcak havuz ve kaynakların atmosfere açık sınır çizgilerinde oluşan renkli çökelimlerin (özellikle sarı ve kırmızı tonları) As içerikleri genellikle yüksektir (~%2) ve çökelimler suda askıda katı olarak taşınabilmektedir (Webster ve Nordstrom, 2003). Jeotermal suların karbondioksitçe zenginliği atmosfer şartları ile karşılaştığında basınç düşüşüne bağlı olarak gaz kaçışına neden olmakta ve kaynaklar çevresinde önemli miktarlarda sarı ve kırmızı tonlarında renklenmeler içeren sulu demir oksit (HFO) ve CaCO_3 çökelimleri görülmektedir. Bu durum, yükseltgen şartlarda, suların pH değerlerini 7'nin üzerine yükseltmekte ve adsorbsiyon etkisi için gerekli metaloksit ve oksihidroksitler, kil mineralleri ve karbonatların doygunluk şartlarının üzerinde olmaları ile de sulardaki As içeriğinin azalmasında etkin olabilecek uygun şartları oluşturmaktadır. Ancak, arazi gözlemlerinde jeotermal kaynak çıkışlarının herhangi bir karışım olmadan direk atmosfer temasında bu durum gözlemlenirken, suların yüzeysel sulara direk karışımı gerçekleştiğinde durgun su yüzeyinde karbonat tabakaları dışında çökelimler gözlemlenmemektedir.

Şekil 7, Gediz Ilıca jeotermal su örneğinin indirgen ortama yakın, nötr ve yükseltgen ortama yakın şartlara maruz kaldığında demir türlerinin davranışını vermektedir. İndirgen ortama yakın şartlarda, düşük pH değerlerinden $\text{pH}=7,85$ değerine kadar $\text{Fe}(2)$ baskınlığı vardır. Bu durumda, HFO moleküllerinin çökeltme şartlarının zayıf olduğu görülmektedir. Jeotermal sular yüksek oranlarda soğuk yükseltgen içerikli sularla karışım durumunda olmadığında, indirgen şartlarda $\text{Fe}(2)$ baskın formu nedeni ile yüksek As içeriği normaldir. Yükseltgen şartlarda ise, $\text{Fe}(3)$ 'ün pH'ın 6,5 değerinden sonra bulunumu ve pH'ın 7,1 değerinden itibaren baskınlığı HFO molekülleri için uygun çökeltme ortamlarını yaratmaktadır. Balçova jeotermal alanındaki kirlenmiş alüvyon akiferdeki suların pH'daki 6,7-7,32 aralığı çökeltme şartları için yeterli $\text{Fe}(3)$ derişimlerini sağlayarak düşük As derişimi değerlerini oluşturabilir. pH 7,6 değerinden sonra ortamın pH değeri daha fazla artarsa HFO moleküllerine adsorblanmış As türlerini (H_2AsO_3^- , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) serbest bırakmasını sonuçlayabileceğinden, As derişim ve hareketliliğini arttıran bir durum olabilir ve bu Gediz Ilıca alanı alüvyon akiferinde (pH 6,7-8,1 As 0,005-0,042) gözlemlenmektedir.



Şekil 7. Gediz Ilıca jeotermal su örneğinin düşük indirgen, nötr ve yükseltgen ortam şartlarına maruz kaldığında demir türlerinin davranışını

Şekil 8’de, Gediz Ilıca ve Balçova alanlarındaki jeotermal ve jeotermal suların kirlenmiş alüvyon akifer sularındaki Fe ve As arasındaki derişim değışimi verilmektedir. Demirin 1 mg/L ve arseniğin 0,4 mg/L derişim aralığı içerisindeki örnekler, indirgen ortam özellikleri baskın jeotermal suları yansıtmaktadır. Fe ile As arasındaki yüksek derişimlerde görülen ters orantı; ortamda yersel olarak Fe ile denge durumunda bir mineral olmaması ve ortamın pH ve Eh özelliklerinden kaynaklanabilir. Şekil 8’de en dikkat çekici özellik yüksek As veya yüksek Fe derişimi durumunda bileşenlerden birisinin ortamdaki derişiminin azlığının gözlemlenmesidir.

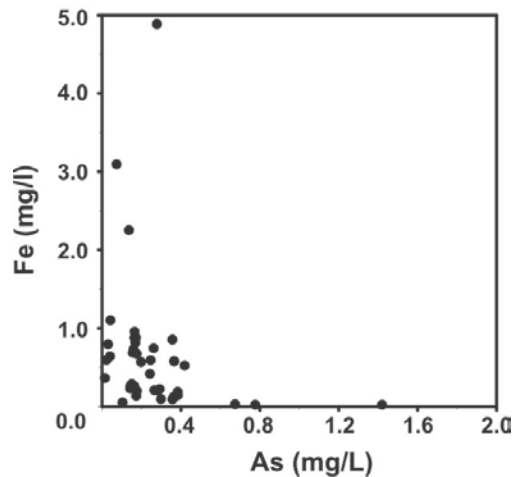
Suların genel içeriklerine bakıldığında analiz edilen bileşenlere göre (Çizelge 2), anyonik adsorbsiyon rekabeti gösterebilecek $H_2BO_3^-$, HCO_3^- ve $(SO_4)^{2-}$ dışında yüksek derişime sahip bir anyon yoktur. Alüvyon akiferde, yükseltgen ortamda, karbondioksit kaçıışı ve kalsit çökeline bağlı olarak bikarbonat derişim azalması eğilimindedir. Aynı durumda Sülfat ise, jeotermal suyun içeriğindeki çözülmüş kükürt gazı miktarı, hava kirliliğine bağlı olarak oluşan asit yağmurlarına ve/veya ortamdaki kükürtlü mineral varlığıyla (pirit) ilişkili olabilecek derişim artışı eğilimindedir. Jeotermal derin kuyularda kabuklaşma sorununu önleme amaçlı kullanılan fosfat bazlı inhibitörler, As adsorbsiyonunda anyonik rekabete neden olabilecek diğeri bir etken olmasına rağmen, ortamda yüksek derişimlerde bulunmamaktadır.

Jeotermal sistem kaynaklı arseniğin yüzeysel sulara olan karışımı, adsorblanmış (dere sedimanları) olarak canlı ekosistemi ve bitkilerle etkileşime geçerek biyokimyasal döngüye katılacaktır (Webster ve Nordstrom, 2003). Balçova jeotermal alanındaki Ilıca deresine 2004-2005 sezonunda boşaltılan jeotermal suların biyokimyasal döngüye katılabilecek (BDK) As miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$BDK = \text{toplam üretim (ton/yıl)} \times \% \text{ dereye boşaltım} \times \text{sudan uzaklaşan } \Sigma \text{As ton/yıl}$$

$$BDK = 4,2 \text{ milyon ton} \times 0,63 \times 0,0001187 \text{ As ton/yıl} = 314,5 \text{ ton/yıl}$$

Aynı durumun, Balçova alüvyon akiferindeki kuyularda As derişimlerinin düşüklüğü de göz önüne alındığında çok daha fazla oranda gerçekleşmesi muhtemel bir olgudur. Ancak, alanda reenjekt edilen jeotermal suyun hangi oranda alüvyon akifere boşaldığı belirsizdir.



Şekil 8. Ilıca ve Balçova jeotermal suları ve jeotermal suların kirlenmiş alüvyon akifer sularındaki Fe ve As arasındaki derişim değışimi

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Balçova ve Gediz Ilıca jeotermal alanı sıcak suları ısıtma amaçlı kullanımdan sonra, içeriğinde yüksek ağır metal, bor (2,9-21,33 mg/L) ve arsenik (0,104-1,42 mg/L) derişimleri

barındırmasına rağmen herhangi bir arıtma uygulanmadan dere ve alüvyon akifer gibi alıcı ortamlara boşaltılmıştır. Her iki jeotermal alan çevresindeki dere ve alüvyon akiferlerde jeotermal suyun baskınlığı kimyasal ve fiziksel su özelliklerinin (örneğin bor= 2,12-9,5 mg/L) kirlenmenin olmadığı yakın çevresi ile (bor=0,02-0,87 mg/L) bağlı karşılaştırılması ile kolaylıkla ortaya konabilmektedir. Gediz Ilıca ve Balçova jeotermal alanı ve yakın çevresinde kirliliğe maruz kalmış dere sularının As içerikleri 0,182 mg/L değerlerine kadar çıkarken, kirlenmiş alüvyon akiferlerin üst zonlarındaki (0-60 m) sularda As 0,01 mg/L değerinin altına kadar inmektedir.

Her iki alandaki yeraltısuların, indirgen ve yükseltgen ortam arasındaki geçiş şartlarında, genel pH aralığında (6,7-8,1) arsenat (H_2AsO_4^- ve HAsO_4^{2-}) türlerini baskın olarak (% 100 değerine yakın oranda) içermesi, alüvyon akiferlerde gözlemlenen As derişiminin azalmasını desteklemektedir. Ancak, modelleme sonuçlarına göre yeraltısularında, jeotermal suyun baskınlığı ortamın Eh değerlerini indirgen şartlara ve pH değerlerini de 6,7 değerine düşürürse veya daha altına indirirse, sıcaklık düşüşü ile birlikte ortamda H_3AsO_3 baskınlığını yaratmaktadır. Bu durum, sahadaki derin alüvyon akiferlerde ve bazı yersel noktalarda yüksek As derişimlerine neden olabilmektedir.

Balçova ve Gediz Ilıca jeotermal suları reenjeksiyon ve alüvyon akifere boşalım noktalarından itibaren akım yolları boyunca karbonatlar (kalsit, dolomit,...), hidroksitler (amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, gipsit, götit, boehmit), kil mineralleri (kaolinit, illit, Camontmorillonit), $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ ve hematit minerallerince aşırı doygunudur. Bu durumda, hidroksitler başta olmak üzere, kil mineralleri, $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ ve kalsit çökelimleri As derişimlerinin azalmasında önemli etkiye sahip olabilir. Balçova jeotermal sularının, reenjeksiyon noktasından itibaren alüvyon akifer üst zonu içinde çok kısa bir mesafedeki hareketinde toplam Fe, As ve ağır metal içeriklerinde önemli miktarlardaki düşüş ($\text{As} < 0,01$ mg/L) ve jeotermal suyun alüvyon akiferdeki akım yolunda bikarbonat [HCO_3^{2-}] derişimindeki azalma, uygun şartları ve bazı minerallerin çökeldiklerini doğrulamaktadır. Jeotermal sudaki katyon değişimine bağlı olarak, Na^+ ve K^+ derişimlerinin azalırken Ca^{2+} ve Mg^{2+} derişimlerinin artması özellikle karbonat çökelimlerini arttırmaktadır. Bu durumda, suların pH değerlerinde yükselimler gözlemlenmesi beklenirken suların pH değerleri tersine azalmakta ve sülfat [SO_4^{2-}] derişimleri ise artmaktadır. ΣFe miktarı, reenjeksiyon noktasından çok daha uzak noktalardaki su örneklerinde tekrar yüksek miktarlarda bulunabilmektedir. Akım yolundaki pH düşüşü, $(\text{SO}_4)^{2-}$ ve ΣFe artışı, alüvyon akifer matriksinde yüksek ihtimal pirit varlığıyla yada tarım alanlarında gübre kullanımı ile ilişkili olabilir.

Arseniğin rekabet halinde olduğu fosfat ortamda az miktarlarda, bor (H_2BO_3^- ve H_3BO_3), bikarbonat [HCO_3^{2-}] ve sülfat [SO_4^{2-}] ise yüksek derişimlerde bulunmaktadır. Ancak, bu şartlar As derişimlerinin azalmasını engellemekle birlikte sudaki çözünmüş bor derişiminin 2,12 mg/L değerinin daha altına düşmesini engellemektedir. Bu durumda, arseniğin bor ile rekabetinde arsenik daha yüksek adsorbsiyona uğramaktadır.

Gediz Derbent Deresi ve Balçova Ilıca Deresi'nde jeotermal suların dere suları üzerindeki etkisi özellikle As (0,182 mg/L) ve B'un (9,5 mg/L) yüksek derişimleriyle ortaya çıkmakta ve akım yolu boyunca As derişimleri herhangi bir tepkisel neden ile azalırma uğramaktadır. Gediz Ilıca alanında Derbent Deresi'nde pH (6,8-8,3) ve Eh (3,7-96,6 mV) değerleri oldukça geniş bir aralıkta, Balçova Ilıca Deresinde ise pH (7,8-9,8) değerlerindeki yükseklik dikkati çekmektedir. Dere sularında yüksek As derişimlerinin olması, su-katı oranındaki suyun fazlalığı, yüksek ve değişken akım koşulları, çökeltme ve adsorbsiyon kinetiği, yersel indirgen alanlarla ilişkili desorbsiyon, yüksek pH, yersel ve mevsimsel geniş pH salınımına (pH 6-9) bağlı adsorbsiyonun etkisizliği veya desorbsiyonla ilişkili olabilir.

Balçova Jeotermal alanında kullanılmış termalsuların % 63 oranında Ilıca Deresi'ne boşaltılması dere üzerinde önemli bir kirlilik yaratarak kullanımını engellemektedir. Ilıca Dere'sine yapılan sıcak su boşalmalarının kış aylarında olması, alüvyon akifer yeraltısuyu seviyelerinde yüksek olması ile büyük oranda İzmir Körfezi'ne boşalmasını sağlamaktadır. Dere kenarlarındaki tarımsal sulama amaçlı kullanılan kuyularda kış aylarında (Mart) yapılan örneklemelerden elde edilen kimyasal kirletici derişimleri diğer dereden uzak noktalara göre bir farklılık göstermeyerek dere sularının büyük oranda körfeze boşaldığını desteklemektedir. Ancak bu durumda, % 37 oranında yapılan reenjeksiyon sularının alüvyon akiferde akım yolunda hareket eden su olduğu ortaya çıkmaktadır. Alüvyon akiferde yükseltgen zon olarak tanımlayabileceğimiz üst zon (0-60 m) jeotermal su içeriğini kısmen arıtılmaktadır. Ancak, 60 m'den daha derin alüvyon akifer içeriğindeki jeotermal sular kimyasal karakterlerini korumaktadır. Bu durumda, reenjeksiyon uygulamasının yapıldığı zon alüvyon akiferin kirlenmesini engellemede yetersiz kalmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, PHREEQC (versiyon 2.15.0) yazılımı ile yapılan kütle dengesi modellemeleriyle, suların fiziksel ve kimyasal çözünmüş bileşenleri programda girdi verisi olarak kullanılıp; iyon şiddetleri, türlerin dağılımları, doygunluk indeksleri (SI), Eh (pE)-pH diyagramları, karışım modelleri, pH ve pE değişimine bağlı türlerin değişimleri gibi birçok hidrojeokimyasal problemlerin çözümüne yarar sağlayacak uygulamalarda başarılı sonuçlar alınmıştır.

KAYNAKLAR

- Aksoy N. (2001): "Balçova-Narlidere Jeotermal Sahasının Doğal ve Yapay İzleyicilerle İncelenmesi", Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir (Doktora Tezi).
- Aksoy N. (2005): "Balçova-Narlidere Jeotermal Sahası Rezervuar Gözlemleri: 2000-2005", Türk Tesisat Kongresi, TESKON-2005, Jeotermal Seminer Kitabı, s. 227-246, 23-26 Kasım, 2005.
- Aksoy N., Şimşek C., Gündüz O. (2008): "Groundwater Contamination Mechanism in a Geothermal Field: a Case Study of Balçova, Turkey", Journal of Contaminant Hydrology: DOI:10.1016/j.conhyd.2008.08.06.
- Alexandratos V. G., Elzinga E. J., Reeder R. J. (2007): "Arsenate Uptake by Calcite: Macroscopic and Spectroscopic Characterization of Adsorption and Incorporation Mechanisms", Geochim. Cosmochim. Acta, Cilt 71, s.4172-4187.
- Allison J. D., Brown D. S., Novo-Gradac K. J. (1991): "MINTEQA2/PRODEFA2: A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems", Version 3.0 user's manual: U.S. Environmental Protection Agency, s.106.
- Appelo C. A. J., Postma D. (2005): Geochemistry, Groundwater and Pollution", 2nd. edition A.A. Balkema, Amsterdam, s.649.
- Arık V. E. (2005): "Narlidere (İzmir) Kıyı Kesiminin Hidrojeolojisi", Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Ball J. W., Nordstrom D. K. (1991): "User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters", U.S. Geological Survey Open-File Report, s.91-183.
- Burçak M., Sevim F., Hacısalihoğlu Ö. (2007): "Discovering a New Buried Geothermal Field which Have Been Found out Using Geological-Geophysical and Geoghemical Methods in Uçbas-Saphane, Kutahya Western Anatolia, Turkey", Thirty-Second Workshop on

- Geothermal Reservoir Engineering proceedings Stanford University, Stanford, California, January 22-24, SGP-TR-183.
- Buschmann J., Berg M., Stengel C., Winkel L., Sampson M. L., Trang P. T. K., Viet P. H., (2008): "Contamination of Drinking Water Resources in the Mekong Delta Floodplains: Arsenic and Other Trace Metals Pose Serious Health Risks to Population", *Environ. Internat. Cilt 34*, s.756-764.
- De Carlo E. H., Thomas D. M., (1985); Removal of Arsenic from Geothermal Fluids by Adsorptive Bubble Flotation with Colloidal Ferric Hydroxide", *Environmental Science and Technology, Cilt 19*, s.538-544.
- Doğdu M. S., Bayari C. S. (2005): "Environmental Impact of Geothermal Fluids on surface Water, Groundwater and Streambed Sediments in the Akarcay Basin, Turkey". *Environmental Geology, Cilt 47, No. 3*, s.325-340.
- Gemici Ü., Tarcan G. (2002): "Distribution of Boron in Thermal Waters of Western Anatolia, Turkey and Examples on Their Environmental Impacts", *Environmental Geology, Cilt 43*, s.87-98.
- Gemici Ü., Tarcan G. (2004): "Hydrogeological and Hydrogeochemical Features of the Heybeli Spa, Afyon, Turkey: Arsenic and the Other Contaminants in the Thermal Waters", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. Cilt 72, No. 6*, s.1107-1114.
- Gemici Ü., Tarcan G., Çolak M. Helvacı C. (2004): "Hydrogeochemical and Hydrogeological Investigations for Thermal Waters in Emet Area (Kütahya-Turkey)", *Applied Geochemistry, Cilt 19*, s.105-117.
- Gustafsson J. P., Bhattacharya P. (2007): "Geochemical Modelling of Arsenic Adsorption to Oxide Surface", (Ed.: J.O. Nriagu, P. Bhattacharya, A.B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven and R.H. Loeppert), *Arsenic in Soil and Groundwater Environment: Biogeochemical Interactions, Health Effects and Remediation, Trace Metals and Other Contaminants in the Environment, Cil 9, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda*, s. 159-206 10.1016/S0927-5215(06)09001-1.
- Güneş C. (2006): "Gediz Kaplıcaları'nın (Kütahya) Hidrojeolojik ve Hidrojeokimyasal Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Le Guern C., Baranger P., Crouzet C., Bodenan F., Conil P. (2003): "Arsenic Trapping by Iron Oxyhydroxides and Carbonates at Hydrothermal Spring Outlets", *Applied Geochemistry, Cilt 18*, s.1313-1323.
- Le Guern C., Conil P., Baranger P. (2007): "Dynamics of Arsenic at Hydrothermal Spring Outlets: Role of Fe Oxyhydroxides and Carbonates", (Ed.: J. O. Nriagu, P. Bhattacharya, A. B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven and R. H. Loeppert), *Arsenic in Soil and Groundwater Environment: Biogeochemical Interactions, Health Effects and Remediation, Trace Metals and Other Contaminants in the Environment, Cilt 9, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda*, s. 501-523 10.1016/S0927-5215(06)09001-1.
- Lin Z., Puls R. W. (2000); "Adsorption, Desorption and Oxidation of Arsenic Affected by Clay Minerals and Aging Process", *Environ. Geol., Cilt 39*, s.753-759.
- Merkel B. J., Planer-Friedrich B. (2008): "Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems", (Ed.: Darrell Kirk), *Nordstrom 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, s. 230.
- Mkandawire M., Dudel E. G. (2005): "Accumulation of Arsenic in Lemna Gibba L. (duckweed) in Tailing Waters of Two Abandoned Uranium Mining Sites in Saxony, Germany", *Sci. Total Environ., Cilt 336*, s. 81-89.

- National Research Council (1999): "Arsenic in Drinking Water: Washington", DC, National Academy Press, s.310.
- Nicolli H. B., Suriano J. M., Peral M. A. G., Ferpozzi L. H., Baleani O. A.,(1989): "Groundwater Contamination with Arsenic and Other Trace-Elements in an Area of the Pampa, Province of Cordoba, Argentina", *Environmental Geology and Water Sciences*, Cilt 14, No. 1, s.3-16.
- Nriagu J. O., Bhattacharya P., Mukherjee A. B., Bundschuh J., Zevenhoven R., Loeppert R. H. (2007): "Arsenic in Soil and Groundwater: an Overview", (Ed.: P. Bhattacharya, A. B. Mukherjee, J. Bundschuh, R. Zevenhoven and R. H. Loepper)t, *Arsenic in Soil and Groundwater Environment: Biogeochemical Interactions, Health Effects and Remediation, Trace Metals and Other Contaminants in the Environment*, Cilt 9, Elsevier B. V., Amsterdam, Hollanda, s.3–60 10.1016/S0927-5215(06)09001-1.
- Özer, Z., (2005): "Balçova (İzmir) Kıyı Kesiminin Hidrojeolojisi" Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi), İzmir.
- Özgür N. (2001): "Origin of the High Boron Contents in the Thermal Waters of the Rift Zones of the Menderes Massif, Western Anatolia, Turkey", *International Geology Review* Cilt 43, s.910-920.
- Parkhurst D. L., Appelo C. A. J. (1999): "User's Guide to PHREEQC (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations".
- Prohaska T., Stinger G. (2005): "Speciation of Arsenic", in *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health* (Ed.: R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso and K. G. Heumann), John Wiley and Sons, ISBN: 0-470-85598-3 Chichester, İngiltere, s. 69-85.
- Sancha A. M. (1999): "Full-Scale Application of Coagulation Processes for Arsenic Removal in Chile: A Successful Case Study", *Arsenic Exposure and Health Effects*, s.373-378.
- Smedley P. L., Kinniburgh D. G. (2002): "A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters", *Appl. Geochem.*, Cilt 17, s.517-568.
- Smedley P. L., Kinniburgh D. G., Huq I., Luo Z., Nicolli H. B. (2001): "International Perspective on Naturally Occurring Arsenic Problems in Groundwater", (Ed.: W. R. Chappell, C. O. Abernathy, R. L. Calderon), *Arsenic Exposure and Health Effects IV*. Elsevier, Amsterdam, s.9-25.
- Stollenwerk K. G. (2003): "Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A Review of Adsorption", (Ed.: A. H. Welch, K. G. Stollenwerk), *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, s. 67-100.
- Şimşek C. (2005): "Balçova Jeotermal Sahasında Bor ve Arsenik Kirliliği", *Türk Tesisat Kongresi, TESKON–2005, Jeotermal Seminer Kitabı*, 23–26 Kasım, s. 361–368.
- Tarcan G., Gemici Ü., Aksoy N. (2005): "Hydrogeological and Geochemical Assessments of the Gediz Graben Geothermal Areas, Western Anatolia, Turkey", *Environmental Geology*, Cilt 47, s.523-534.
- U. S. Environmental Protection Agency (USEPA) (2001): "Rules and Regulations", *Federal Register*. Cilt 66, No. 14, U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- Visoottiviseth P., Francesconi K., Sridokchan W. (2002): "The Potential of Thai Indigenous Plant Species for the Phytoremediation of Arsenic Contaminated Land", *Environ. Pollut.* Cilt 118, s.453-461.
- Wang S., Mulligan C. N. (2006): "Natural Attenuation Processes for Remediation of Arsenic Contaminated Soils and Groundwater", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt B138, s.459-470.

- Waring J., Maher W. (2005): "Arsenic Bioaccumulation and Species in Marine Polychaeta", *Appl. Organometal. Chem.*, Cilt 19, s.917-929.
- Webster J. G., Nordstrom D. K. (2003): "Geothermal Arsenic", (Ed.: A. H. Welch, K. G. Stollenwerk), *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*, Kluwer Academic Publishers: Londra, s.101-125.
- Webster J. G. (1999): "The Source of Arsenic (& other elements) in the Marbel-Matingao River Catchment", *Mindanao, Philippines: Geothermics*, Cilt 28, s.95-111.
- WHO (1993): "Guidelines for Drinking-Water Quality", Volume 1: Recommendations", 2nd ed. WHO, Geneva.
- Wolery T. J. (1992): "EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems", UCRL-MA-110662 Pts I-III, Lawrence Livermore Nat. Lab., Cal.