

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KIZILDERE JEOTERMAL SAHASINDAKİ TERMAL
AKIŞKANIN ÜRETİMDEN ENJEKSİYONA GEÇİRDİĞİ
JEOKİMYASAL EVRİMİN MODELLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

TAYLAN AKIN

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**KIZILDERE JEOTERMAL SAHASINDAKİ TERMAL
AKIŞKANIN ÜRETİMDEN ENJEKSİYONA GEÇİRDİĞİ
JEOKİMYASAL EVRİMİN MODELLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

TAYLAN AKIN

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

TAYLAN AKIN tarafından hazırlanan “**KIZILDERE JEOTERMAL SAHASINDAKİ TERMAL AKIŞKANIN ÜRETİMDEN ENJEKSİYONA GEÇİRDİĞİ JEOKİMYASAL EVRİMİN MODELLENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 07.08.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Hulusi KARGI



Üye
Prof. Dr. Serhat AKIN
Orta Doğu Teknik Üniversitesi



Üye
Prof. Dr. Halim MUTLU
Ankara Üniversitesi



Üye
Prof. Dr. Gülcan BOZKAYA
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Ali GÖKGÖZ
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
10/09/2019 tarih ve ...36/36... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması, Kızıldere jeotermal sahasında elde edilen verilerin
Zorlu Enerji tarafından paylaşılmasıyla desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



TAYLAN AKIN

ÖZET

KIZILDERE JEOTERMAL SAHASINDAKİ TERMAL AKIŞKANIN ÜRETİMDEN ENJEKSİYONA GEÇİRDİĞİ JEOKİMYASAL EVRİMİN MODELLENMESİ

DOKTORA TEZİ

TAYLAN AKIN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HULUSİ KARGI)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

Jeokimyasal değerlendirme için jeotermal akışkanlar pratikte yüzey şartlarında örneklenmektedir. Ancak; jeotermal su rezervuardan yüzeye kuyu boyunca yükselirken mineral çökelimi, kaynama, gaz çıkışı ve soğuma gibi süreçler nedeniyle suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Bu tez çalışmanın amacı, su fazlı jeotermal rezervuarların jeokimyasal karakteristiklerini tahmin etmek ve sürdürülebilir enerji üretimine katkı sağlayan parametrelerle ilgili bilgi sağlamak amacıyla kuyu içi, yüzey boru hattı ve re-enjeksiyon kuyusu boyunca jeokimyasal evrimi modellemektir. Bu amaç doğrultusunda, yaygın olarak kullanılan ve ticari olmayan bir yazılım olan PHREEQC için bir iş akışı geliştirilmiş ve Kızıldere jeotermal sahasındaki (GB Türkiye) KZD-I santralini besleyen kuyuların akışkan kimyası kullanılarak jeokimyasal modelleme yaklaşımı gösterilmiştir. Modellenen rezervuar kimyasına göre, Kızılderede rezervuar sıvı fazlıdır ve çözünmüş CO₂ ile buhar basınçları toplamı KZD-I üretim kuyularında 27-57 atm iken KZD-III için açılan dört kuyuda 135-160 atm arasında değişmektedir. Çalışmada kullanılan kuyuların örnekleme debileri için hesaplanana kuyu içi ilk gaz kabarcığı oluşum derinlikleri 301-1884 m. arasında değişmektedir. İnhibitör, hesaplanan gaz oluşum derinliklerinin altına basılmalıdır. Rezervuardaki toplam kalsiyumun ilksel konsantrasyonu 3.67-6.01 mg/kg arasında hesaplanmıştır. Kalsitle beraber, silika polimorfları, amfibol, serpantin, piroksen, karbonat ve fillosilikat grubu minerallerden oluşan 16 mineral seperatör koşullarında (T_{sep}:150-180 °C, P_{sep}: 4.5-12 bar) çökeltme eğilimi kazanmaktadır. Rezervuar ve kuyularda mineral çökelmelerini engelleyerek sürdürülebilir enerji üretimi sağlamak için; inhibitörün kuyu içinde basılacağı derinlik, çökelen minerallerin türleri ve ilksel değerleri, rezervuarda çözünmüş toplam gaz ve buhar basıncı gibi gerekli parametreler, bu çalışmada önerilmiş iş akışı PHREEQC’de kullanılarak herhangi bir sıvı fazlı jeotermal saha için belirlenebilir.

ANAHTAR KELİMELER: Jeokimyasal modelleme, CO₂, kalsit çökelimi, Phreeqc, Jeotermal, Kızıldere.

ABSTRACT

MODELING THE GEOCHEMICAL EVOLUTION OF THERMAL FLUID AT KIZILDERE GEOTHERMAL FIELD FROM PRODUCTION TO INJECTION STAGE

PH.D THESIS

TAYLAN AKIN

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
GEOLOGICAL ENGINEERING**

(SUPERVISOR:PROF. DR. HULUSİ KARGI)

DENİZLİ, AUGUST 2019

In practice, geothermal fluids are sampled at surface conditions for geochemical interpretations. However, the physical and chemical properties of geothermal waters change as the waters flow from reservoir to the surface along the well due to processes such as mineral scaling, degassing, cooling and boiling. The objective of this study is to estimate the geochemical characteristics of a water-dominated geothermal reservoir and to model the geochemical evolution of fluids in geothermal wellbores to provide information on the parameters that contribute to sustainable energy production. A workflow was developed for commonly used non-commercial software PHREEQC and geochemical modeling approach was demonstrated for fluid samples of production wells that feed the KZD-1 GPP located in the Kızıldere geothermal field (SW Turkey). According to the modeled reservoir chemistry, the reservoir type in the field is water-dominated, and the sum of partial pressures of dissolved CO₂ and steam in the reservoir varies from 25-57 atm. for KZD-I GPP whereas 135-160 atm. for four wells that were drilled for KZD-III GPP. First gas bubble depths, where an inhibitor should be injected below, were calculated for relevant flow rates of the wells varies from 301-1884 meters. The calculated initial total calcium concentrations in the reservoir are among 3.67-6.01 mg/kg. Besides calcite, 16 minerals including silica polymorphs, amphibole, serpentine, pyroxene, carbonate and phyllosilicate groups, have precipitation tendency under the separator conditions (T_{sep}:150-180 °C, P_{sep}: 4.5-12 bar). To provide sustainable energy production by preventing mineral scaling in reservoirs and wells, the required parameters such as; appropriate depth for inhibitor injection in wellbore, type and initial concentration of scaling minerals, total dissolved gas and steam pressures in reservoir to limit maximum flowrate can be determined for any water-dominated geothermal field by using the proposed workflow in the PHREEQC software.

KEYWORDS: Geochemical modeling, CO₂, calcite scaling, Phreeqc, geothermal, Kızıldere.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	10
1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı	10
1.2 Kızıldere Jeotermal Sahası.....	14
1.2.1 Sahanın Yeri ve Tarihçesi.....	14
1.2.2 Sahanın Jeolojik ve Hidrojeolojik Özellikleri.....	15
1.2.3 Sahada Mineral Çökmesiyle Mücadele	18
2. SU JEOKİMYASI.....	21
2.1 Giriş	21
2.2 İyon Dengesi.....	21
2.3 Kütle Etki Yasası	22
2.4 İyonlaşma Gücü ve Aktivite.....	23
2.5 Gibbs Serbest Enerjisi.....	24
2.6 Denge Sabitinin Doğrudan ve Dolaylı Belirlenmesi	25
2.7 Denge Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi	25
2.8 Doygunluk İndeksi.....	26
3. DENGE DENKLEMLERİNİN SAYISAL ÇÖZÜMÜ.....	27
3.1 Fazlar ve Türler	27
3.2 Bileşenler ve Temel Türler.....	28
3.3 Temel Tür Seçimi	30
3.4 Korunum Denklemleri	31
3.4.1 Bağımsız Reaksiyonlar	31
3.4.2 Kütle Etki Denklemleri.....	33
3.4.3 Kütle Korunum Denklemleri	35
3.4.4 Kütle Korunum ve Kütle Etki Denklemlerinin Birleştirilmesi	36
3.5 Denklem Çözümlemeleri	38
3.5.1 Newton-Raphson Yöntemi	39
3.5.2 İndirgenmiş Çözüm	40
3.5.3 Kalıntı Fonksiyonları (Residual Functions).....	41
3.5.4 Jacob Matrisi	42
3.5.5 Newton-Raphson İterasyonu.....	42
3.5.6 Artış Değerlerinin (Δn_w , Δm_i) Sınırlandırılması	43
4. MATERYAL ve METOD	44
4.1 Örnekleme Çalışmaları	44
4.2 Alkalinite Analizi	45
4.3 Gaz-Buhar Oranı Ölçümü	47
4.3.1 Debi Metre Yöntemi.....	49
4.3.2 Gaz Denklemleri	49
4.4 Dinamik Basınç-Sıcaklık Ölçümü	54

4.5	Modelleme İçin Yazılım Seçimi.....	54
5.	JEOTERMAL REZERVUAR VE ÜRETİM KUYUSUNUN	
	JEOKİMYASAL MODELLENMESİ	59
5.1	Modellemede Kullanılan Kuyular	59
5.2	PHREEQC’de Jeokimyasal Modelleme Prosedürü.....	63
5.2.1	Rezervuar Su Karakteristiğinin Modellenmesi	64
5.2.2	Kuyu İçı Jeokimyasal Evrimin Modellenmesi.....	68
5.2.3	Veri Tabanı Seçimi ve Revizyonu	69
5.3	Örneklenen Akışkanların Kimyası	69
5.4	Rezervuar Akışkan Karakteristikleri	72
5.5	Üretim Kuyusu Boyunca Jeokimyasal Evrim	77
5.5.1	İlk Gaz Kabarcıkları	78
5.5.2	Mineral Doygunlukları	84
5.6	Model Doğrulama	88
6.	YÜZEY BORU HATLARINDA AKIŞKAN KARIŞIMININ	
	JEOKİMYASAL MODELLENMESİ	91
6.1	KZD-1 Yüzey Boru Hattı.....	91
6.2	Boru Karışım Oranları	92
6.3	Su Kimyası Kullanılarak Gaz Fazının Belirlenmesi.....	94
6.4	Yüzey Boru Hattında Mineral Doygunluk Değişimleri.....	97
7.	RE-ENJEKSİYON KUYUSUNUN JEOKİMYASAL MODELLENMESİ	
		100
8.	SONUÇ VE ÖNERİLER	107
9.	KAYNAKLAR	111
10.	EKLER	117
	EK A	117
11.	ÖZGEÇMİŞ.....	120

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: a) Farklı derinliklerde kuyu içi çift faz oluşumu ve inhibitör uygulaması.	11
Şekil 1.2: Kızıldere jeotermal sahası yer bulduru haritası.	14
Şekil 1.3: Kızıldere jeotermal sahasında açılan kuyular.	16
Şekil 1.4: Kızıldere jeotermal sahası jeoloji haritası.	17
Şekil 1.5: Marn, silttaşı ve kumtaşından oluşan Kolonkaya formasyonu içinde gözlemlenen normal fay.	18
Şekil 1.6: Jeotermal akışkanın fizikokimyasında meydana gelen değişimler sonucunda kuyu içinde (a), seperatörde (b), susturucuda (c) ve savakta (d) gözlemlenen kalsit çökelleri.	19
Şekil 1.7: İnhibitör öncesinde sahada uygulanan mekanik temizlik operasyonu.	19
Şekil 1.8: Mineral çökmesini engellemek için sahada kullanılan İnhibitör düzeneği.	20
Şekil 3.1: Bir temel tür ve dört ikincil türden oluşan kimyasal sistemdeki bağımsız (düz çizgiler) ve bağımlı (kesikli çizgiler) reaksiyonlar.	32
Şekil 4.1: Sahada yapılan örnekleme ve numune hazırlama çalışmaları.	45
Şekil 4.2: Sahada pH, EC ve Eh ölçümleri (a). Saha laboratuvarında alkalinite analizi (b).	46
Şekil 4.3: 25°C’de çözülmüş inorganik karbonun majör türlerinin dağılımı.	46
Şekil 4.4: KD9A kuyusunda kabarcık (bubbling) yöntemiyle gaz/buhar oranı ölçümü.	48
Şekil 4.5: Debi metre kullanılarak yapılan gaz/buhar oranı ölçüm düzeneği.	49
Şekil 4.6: İdeal ve Gerçek gaz denklemlerinin çözümü kullanılarak nCO ₂ /nH ₂ O oranını hesaplayan yazılımın ara yüzü.	52
Şekil 4.7: KD 16 kuyusunda ideal ve gerçek gaz denklemleriyle hesaplanan CO ₂ /nH ₂ O oranlarının debi metre değerleriyle karşılaştırılması.	53
Şekil 4.8: KD 21 kuyusunda ideal ve gerçek gaz denklemleriyle hesaplanan CO ₂ /nH ₂ O oranlarının debi metre değerleriyle karşılaştırılması.	53
Şekil 4.9: Kuyu içi dinamik basınç ve sıcaklık ölçümü.	55
Şekil 5.1: KZD-I santralini besleyen ve tez kapsamında kullanılan üretim kuyuları.	59
Şekil 5.2: KD14, KD15, KD16 kuyularının dizaynı, stratigrafik kesiti, basınç ve sıcaklık değerleri.	61
Şekil 5.3: KD20, KD21, KD22 kuyularının dizaynı, stratigrafik kesiti, basınç ve sıcaklık değerleri.	62
Şekil 5.4: R6A Kuyu dizaynı, stratigrafik kesiti, basınç ve sıcaklık değerleri.	63
Şekil 5.5: Rezervuar ve kuyu içini jeokimyasal modellemek için PHREEQC’de kullanılan iş akışı.	65
Şekil 5.6: Analiz sonuçlarının Piper diyagramında gösterimi.	72
Şekil 5.7: Rezervuar suyunda çözülmüş türlerin dağılımı.	77
Şekil 5.8: Çözülmüş türlerin seperatör şartlarındaki dağılımı.	79
Şekil 5.9: 1-2-3-4 nolu kuyularda ilk gaz kabarcığı ve kalsit çökme derinlikleri.	80

Şekil 5.10: KD14-15-16-20 nolu kuyularda ilk gaz kabarcığı derinlikleri ve gaz-buhar oranının derinlikle değişimi.....	81
Şekil 5.11: KD21-22 ve R6A nolu kuyularda ilk gaz kabarcığı derinlikleri ve gaz-buhar oranının derinlikle değişimi.....	82
Şekil 5.12: Doygunluk indeksi ve denge sabitlerinin, derinlik ve sıcaklığa göre değişimi.....	86
Şekil 5.13: Doygun olan minerallerin çözünme reaksiyonlarında bulunan türlerin derinliğe göre aktivitelerinde meydana gelen değişimler.	87
Şekil 6.1: KZD-1 santrali ana seperatöre akışkan taşıyan boru hattı.	92
Şekil 6.2: KD15 ve KD16 kuyularından gelen akışkanların karışım oranlarının hesaplanması.	93
Şekil 6.3: Su Kimyası Kullanılarak Gaz Fazının Belirlenmesi.....	94
Şekil 6.4: Yüzey boru hattında karışım sonrası değişen parametreler.	96
Şekil 6.5: PCO ₂ 'nin bir fonksiyonu olarak kalsitin suda çözünürlüğü.....	97
Şekil 6.6: Yüzey boru hatlarında karışım neticesinde Enstatit mineralinin SI değerinin değişimi..	98
Şekil 6.7: Yüzey boru hatlarında karışım neticesinde Kalsit mineralinin SI değerinin değişimi..	99
Şekil 6.8: Yüzey boru hatlarında karışım neticesinde Kuvars mineralinin SI değerinin değişimi.	99
Şekil 7.1: Re-enjeksiyon kuyuları..	100
Şekil 7.2: Re-enjeksiyon kuyularında gözlemlenen debi düşümleri..	101
Şekil 7.3: Tez çalışmasında kullanılan re-enjeksiyon kuyuları statik sıcaklık, stratigrafik kesit ve kuyu dizaynı.	103
Şekil 7.4: Retrograde çözünme karakterinde mineraller..	104
Şekil 7.5: Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü artan ikinci grup mineraller.....	105
Şekil 7.6: Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü artan ancak çökelme eğilimini koruyan ikinci grup mineraller.....	105
Şekil 7.7: Re-enjeksiyon sıcaklığında mineral doymunlukları..	106

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Jeokimyasal modelin bileşenleri.	31
Tablo 3.2: Korunum denklemlerindeki değişkenler ve açıklamaları.	34
Tablo 4.1: Gerçek gaz denklemlerinde kullanılan ortak parametreler ve değerleri..	52
Tablo 4.2: Jeokimyasal Modelleme programlarının karşılaştırılması.....	57
Tablo 5.1: Tez kapsamında kullanılan üretim kuyularına ait bilgiler..	60
Tablo 5.2: Tez kapsamında kullanılan üretim kuyularının seperatör şartlarındaki akışkan kimyası..	71
Tablo 5.3: Rezervuar kimyası ve toplam gaz basınçları..	73
Tablo 5.4: Modellenen ve analiz edilen kalsiyum değerlerinin karşılaştırılması.	75
Tablo 5.5: Rezervuar sıcaklığını hesaplamak için kullanılan silika jeotermometreleri.....	75
Tablo 5.6: Silika jeotermometre sıcaklıkları ile dinamik rezervuar sıcaklıklarının karşılaştırılması.....	76
Tablo 5.7: LLNL veritabanına göre seperatör şartlarında doymuş olan minerallerin çözünme reaksiyonları.....	87
Tablo 5.8: Farklı veri tabanları kullanılarak hesaplanan rezervuar kalsiyum konsantrasyonları..	88
Tablo 5.9: Farklı veri tabanları kullanılarak buharlaşma ve gaz/buhar oranlarının karşılaştırılması.....	89
Tablo 5.10: Seperatör şartlarında modellenen ve analiz edilen su kimyalarının karşılaştırılması.....	90
Tablo 6.1: KZD-1 üretim kuyularının debi ve entalpi değerleri.....	93
Tablo 6.2: KZD-1 yüzey iletim hattında kütlece karışım oranları ve sıcaklıkları..	93
Tablo 6.3: Su kimyası kullanılarak karışım_1'e ait gaz fugasiteleri ve gaz basınçlarının belirlenmesi..	95
Tablo 7.1: Re-enjeksiyon suyunun kimyası..	102

SEMBOL LİSTESİ

A_w	:	Su, çözücü
A_i	:	Suda çözünmüş temel-birincil türler
A_j	:	Suda çözünmüş ikincil-diğer türler
A_k	:	Sistemin içindeki mineraller
A_l	:	Bütün mineraller, sistemin içinde olmayanlarda dahil
A_m	:	Fugasitesi bilinen gazlar
A_n	:	Bütün gazlar
M_w	:	Su bileşeni
M_i	:	Tür bileşenleri
M_k	:	Mineral bileşenleri
M_m	:	Gaz bileşenleri
n_w	:	Çözücü kütlesi, kg
m_i	:	Temel türlerin molalimleri
m_j	:	İkincil türlerin molalimleri
n_k	:	Minerallerin mol sayıları
a_w	:	Su aktivitesi
a_i	:	Temel türlerin aktivitesi
a_j	:	İkincil türlerin aktivitesi
a_k	:	Mineral aktivitesi
f_m	:	Gaz fugasitesi
γ_i	:	Temel tür aktivite katsayısı
γ_j	:	İkincil tür aktivite katsayısı
R	:	İdeal gaz sabiti
T	:	Sıcaklık
P	:	Basınç
V	:	Hacim
v	:	Molar hacim
n	:	Mol
J	:	Jacob matrisi
$B.O.$	:	Buharlaştırma Oranı
NCG	:	Yoğuşmayan gazlar
TGB	:	Toplam çözünmüş gaz basıncı
IAP	:	İyon aktivite çarpımı
SI	:	Doygunluk indeksi
Φ	:	Fugasite katsayısı
$KZD-I$	:	Kızıldere ilk santral
XRD	:	X-ışını difraktometresi

ÖNSÖZ

Gerek tez konusunun seçimi gerekse doktora ders sürecinde, beni gitmek istediğim yönde destekleyen, her zaman olumlu yaklaşan, mesleki ve hayat tecrübesinden esinlendiğim çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Hulusi KARGI'ya, tezin bütün aşamalarında desteğini esirgemeyen, Ankara'dan gelerek tez izleme komitelerine yılmadan katılan, tezin kilit noktalarında yaptığı katkılarla tıkanan yolu açan Prof. Dr. Serhat AKIN'a, tezden üretilen makalenin şekillenmesinde çok değerli katkılarıyla emeği geçen, Prof. Dr. Halim MUTLU'ya, öğrencilik yıllarımdan itibaren hidrojeokimya bilgilerimin temelini oluşturan Doç. Dr. Ali GÖKGÖZ'e ve doktora sürecinde beni cesaretlendiren Prof. Dr. Gülcan BOZKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Doktora ders aşamasında, reaktif taşınım modellemesi üzerine altı ay boyunca lisans üstü dersler aldığım Potsdam Üniversitesi Yer Bilimleri Enstitüsüne ve Alman Yer Bilimleri Araştırma Merkezine (GFZ), özellikle Prof. Dr. Michael Kühn'e teşekkürü bir borç bilirim.

Zorlu Enerji'de yatırımlar, işletme ve bakımdan sorumlu genel müdür Ali KINDAP'a, Kızıldere jeotermal sahasında elde edilen verilerin tez kapsamında kullanılmasına izin verdiği için çok teşekkür ederim. Aygün GÜNEY, Erdinç ŞENTÜRK, Raziye ŞENGÜN ve Sanem KILINÇARSLAN'ın özverili, titiz ve hassas çalışmaları olmasaydı, tez kapsamında yapılan çalışmalarda bu kadar tutarlı sonuçlar elde edilemezdi. Tezime olan katkı ve emeklerinden dolayı kendilerine ayrıca teşekkür ediyorum.

Doktora çalışmalarına yoğunlaştığım sıralarda iş yükümü omuzlayan Doç. Dr. Ali BÜLBÜL'e, öğrencilik ve akademik hayatımın her anında bana mentörlük yapan Doç. Dr. Sefer Beran ÇELİK'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Bugün bu noktada olmama vesile olan anne ve babama, doktora sürecinde beni baba yapan ve bu tezin yazım aşamasında kızımız Duru'nun hem annesi hem babası olan sevgili eşim Yasemin AKIN'a sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmalarım nedeniyle kızımın oyun zamanımdan çaldığım anların telafisini sağlamak ümidiyle bu tezi aileme atfediyorum.

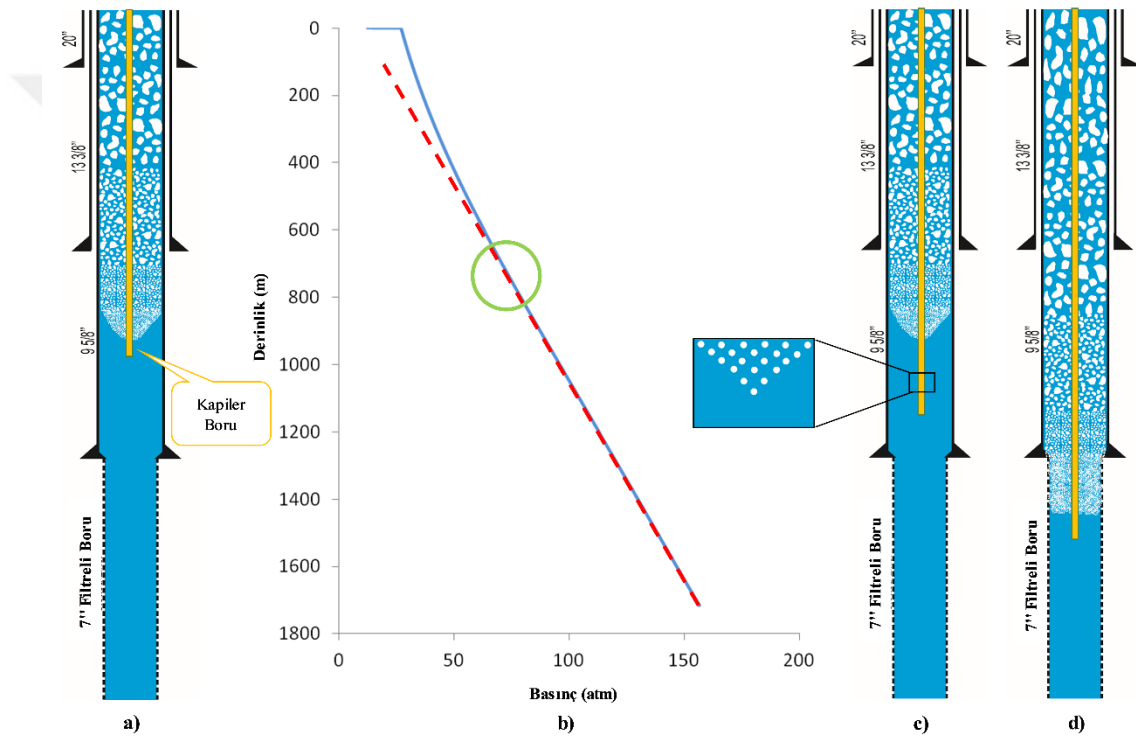
1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı

Jeotermal sahaların prospeksiyonu, geliştirilmesi ve işletilmesi aşamalarının tümünde jeokimya yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Arnórsson, 2000). Her bir aşamada genellikle jeotermal akışkan rezervuar yerine yüzeyden örneklenmektedir. Ancak; özellikle sıvı (su) fazlı jeotermal rezervuarlarda yan kayaçla kimyasal açıdan dengede olan jeotermal suyun, kuyu boyunca rezervuardan yüzeye yükselirken fizikokimyasal özellikleri değişmektedir. Rezervuar suyunun kimyasını kuyu boyunca değiştiren ana süreçler; kaynama, çözünmüş gazların gaz fazına geçmesi, adyabatik soğuma ve mineral çökmesidir. Kaynama neticesinde çözünmüş bileşenlerin konsantrasyonları artmakta ve su adyabatik soğumaktadır. Bunun yanında, suda çözünmüş CO₂'nin gaz fazına geçmesi neticesinde pH yükselmekte, çözünmüş iyon ve kompleksler toplam kütle içerisinde yeniden türleşmektedir. Bu değişimlere bağlı olarak kuyu içerisinde ve yüzey ekipmanlarında bazı mineraller çökelmektedir.

Minerallerin sürekli olarak çökmesiyle yüzey ekipmanları, kuyu içi ve hatta rezervuardaki çatlaklar tıkanmaktadır (Satman ve diğ. 1999). Bunun sonucunda jeotermal kuyunun debisi azalmakta, hatta durma noktasına gelmektedir. Mineral çökmesine bağlı olarak enerji üretiminin düşmesi, dünyadaki diğer jeotermal sahalarda da yaygın bir şekilde gözlemlenmektedir (Kristmannsdóttir 1989; Mercado ve diğ. 1989; Tarcan 2005; Yanagisawa ve diğ. 2008; Sugiaman ve diğ. 2004). Mineral çökmesini engellemek ve sürdürülebilir bir enerji üretimi sağlamak amacıyla çeşitli kimyasallar inhibitör olarak jeotermal sektöründe kullanılmaktadır (Akın ve diğ. 2015). Mineral çökmesini etkili bir şekilde önlemek için kuyudaki akış rejiminin çift faza geçmeden önce, inhibitörün jeotermal suyla homojen bir şekilde karışabileceği bir derinlikte sıvı faza enjekte edilmesi gerekmektedir (Şekil 1.1). İnhibitör, kapiler boru kullanılarak kuyu içerisine gönderilmektedir. Kapiler borunun ucunda bulunan bir difüzör vasıtasıyla inhibitör kuyu içinde sıvı faza enjekte edilmektedir. İnhibitör, kuyu başından difüzörün bulunduğu derinliğe kadar kapiler borunun içerisinde

ilerlerken yüksek sıcaklığa maruz kalmaktadır. Eğer inhibitör olması gerekenden daha derine enjekte edilirse, uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalarak termal bozunmaya uğramakta ve etkinliği azalmaktadır. Bazı durumlarda inhibitörün kendisi kapiler borunun içinde pişerek boruyu tıkayabilmektedir. İnhibitörün çift faz akış rejiminin olduğu daha sığ bir derinliğe enjekte edilmesi durumunda, çift fazın olduğu yer ile difüzörün bulunduğu derinlik arasında mineral çökelmektedir. Dolayısıyla, inhibitörün etkili bir şekilde mineral çökmesini engellemesi için gaz fazının kuyu içerisinde ilk olduğu derinliğin hassas bir şekilde belirlenmesi ve inhibitörün bu derinliğin altında kuyu içine enjekte edilmesi gerekmektedir.



Şekil 1.1: Farklı derinliklerde kuyu içi çift faz oluşumu ve inhibitör uygulaması. a) Dinamik basınç profili kullanılarak belirlenmiş çift faz oluşum derinliğinin altına kapiler boru aracılığıyla inhibitör enjeksiyonu. b) Pratikte çift faz oluşum derinliğini belirlemede kullanılan yöntem. c) İlk gaz kabarcıkları oluşum derinliği. d) Aşırı üretim sonucu kuyunun rezervuar seviyesinde çift faz oluşumu.

Kuyu içinde çift faz oluşum derinliği genellikle, kuyu akış halinde iken kuyu boyunca alınan dinamik basınç profilinden belirlenmektedir. Bu profil üzerinde, dinamik basıncın doğrusal eğilimden saparak bükülmeye başladığı nokta çift faz oluşum derinliği olarak belirlenmektedir. Ancak; doğrusal çizginin belirlenme şekline ve bu değerlendirmeyi yapan kişiye göre, çift faz oluşum derinliği Şekil 1.1-b'deki yeşil dairenin içerisinde 200 metrelik bir aralıkta oldukça kaba bir şekilde belirlenmektedir. Ayrıca; basınç profilinin bükülmeye başlaması için birim hacimde

kayda değer miktarda gaz fazının oluşması gerekmektedir. Bu nedenle, dinamik basınç profili ile belirlenen derinlik, aslında ilk gaz kabarcığı oluşum derinliğinden saha sığı olmaktadır. Kuyu içinde ilk gaz kabarcıkları oluştuğunda pH hemen yükselmeye başlamakta ve mineral doygunluklarını etkileyen bir takım zincir reaksiyonlar tetiklenmektedir. Bu nedenle hem gaz fazı oluşumunun hem de minerallerin okelmeye başladığı derinliğin tespiti için dinamik basınç profilindeki eğri yerine ilk gaz kabarcığının oluştuğu derinlik belirlenmelidir (şekil 1.1-c).

İnhibitörün enjekte edilmesi gereken derinlik hassas bir şekilde belirlense bile, inhibitörün etkin çalışması için gaz fazı kapalı muhafaza borusunun içinde oluşmalıdır (şekil 1.1-d). Su fazlı jeotermal rezervuarlarda üretim kuyularının maksimum debisi, rezervuardaki toplam gaz basıncı (TGB) dikkate alınarak belirlenmelidir. TGB, suda nmş tüm gazların kısmi basınçlarının ve suyun ilgili sıcaklık ve kimyadaki doyma basıncının toplamıdır. Üretim kuyusunun debisi arttıça rezervuar seviyesinde dinamik basınç azalmakta ve rezervuarın üretim kuyusu civarında çift faz oluşabilmektedir. Gaz fazı oluşumunu rezervuar yerine kapalı muhafaza borusu içerisinde tutacak şekilde debi ayarlanmalıdır. Aksi takdirde, rezervuardaki kırıklar ve gözenekli ortam mineral okelmesi sonucunda tıkanabilmektedir (şekil 1.1-d). Bu nedenle, TGB dikkate alınarak sürdürülebilir üretim için olması gereken maksimum debi belirlenmeli ve kısa dönem üretim testlerinde llen maksimum debi yerine TGB'ye göre belirlenmiş debi, jeotermal proje tasarımlarında kullanılmalıdır. Rezervuardaki TGB'nin değeri, özel rneklemme aletleri kullanılarak llebileceği gibi jeokimyasal modellemeye hesaplanarak da belirlenebilmektedir.

Petrol endüstrisinde kuyu testleri için geliştirilen ileri teknolojik uygulamalar, gelişmiş kuyu rneklemme ekipmanlarının geliştirilmesini sağlamıştır (Aghar ve diğ. 2007). Derin kuyulardan akışkan örneklemek için temelde iki yöntem bulunmaktadır. Özel ekipmanlarla rezervuardan doğrudan numune alınabildiği gibi, pompa veya U borusu kullanılarak akışkan yzeyeye kadar taşınıp yüzeyden de rneklemme yapılabilir. Rezervuardan doğrudan rneklemme yöntemi, rneklemme aletlerinin periyodik olarak geçici bir süreliğine kuyuya indirilmesiyle gerçekleştirildiğinden, kısa dönemli araştırma ve gözlem projeleri için uygundur. Rezervuar akışkanının yüzeyden örneklenmesinde ise, dalğı pompa ve U borusu gibi belli bir süre kuyuda kalıcı olması gereken düzeneklere ihtiyaç bulunmaktadır (Wolff-Boenisch and Evans,

2014). Rezervuardan akışkan örneklenmesiyle; pH, alkalinite, çözünmüş CO₂'nin kısmi basıncı ve kuyu içinde mineral çökmesiyle konsantrasyonları azalan çözünmüş bileşenlerin rezervuardaki ilksel değerleri gibi kritik parametrelerin kesin değerleri, bu araçlar yardımıyla hassas bir şekilde ölçülebilir ve analiz edilebilir. Ancak; bu uygulamalar oldukça pahalı ve zaman alıcı olmanın yanında ölçüm aletlerinin kaybedilme riskini de barındırmaktadır. Ayrıca; mineral çökmesini engellemek için kuyu içine gönderilen inhibitörün kalıcı kapiler boru sistemi, kuyu içinden veya rezervuardan sürekli akışkan örneklemeyi engellemektedir.

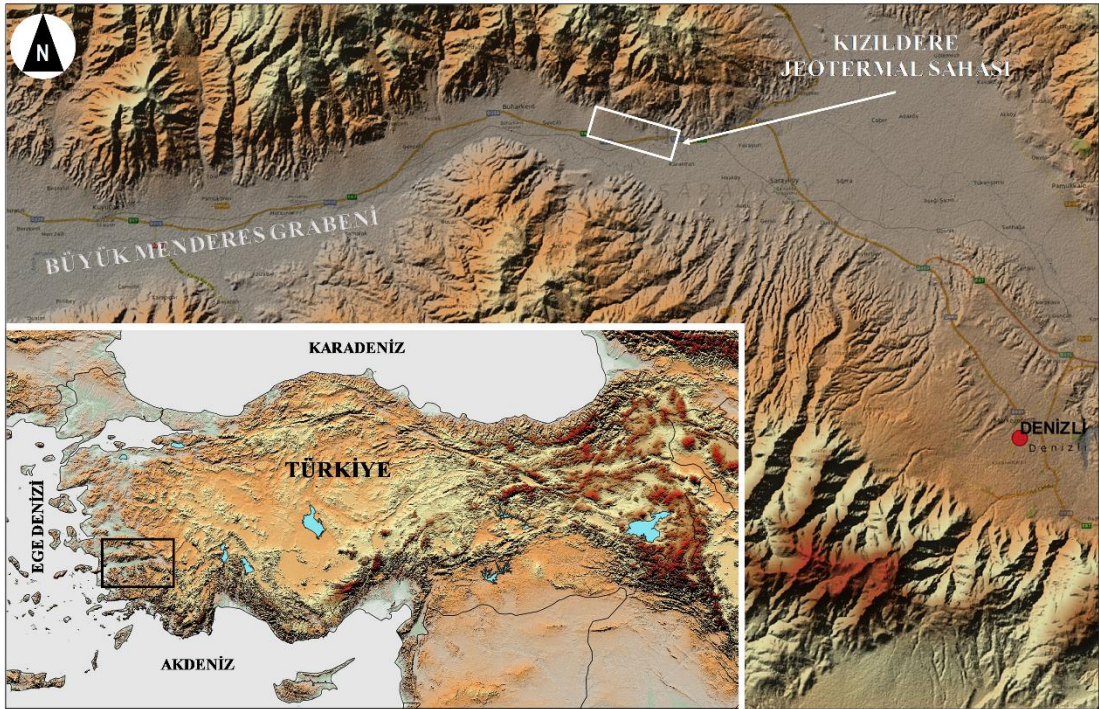
Jeotermal rezervuardan akışkanın doğrudan örneklenemediği durumlarda rezervuar şartlarındaki akışkan özelliklerinin jeokimyasal modellemeyle tahmin edilmesi oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir (Torres-Alvarado ve diğ. 2012; Wolff-Boenisch ve Evans 2013; Pátzay ve diğ. 2003; Reed 1989). Jeokimyasal modelleme için gerekli hesaplamaları yapabilen çeşitli bilgisayar programları geliştirilmiştir (Parkhurst ve Appelo 2013; Bjarnason 2010; Verma 2012; Bethke 2006; Xu ve diğ. 2014). Her bir modelleme programı belirli amaçlar doğrultusunda geliştirilmiş ve bu nedenle her birinin kapasitesi ve sınırlaması kendine özgüdür (Nordstrom ve diğ. 1979).

Bu tez çalışmasında, Kızıldere jeotermal sahasında sürdürülebilir enerji üretimi için gerekli parametrelerle ilgili katkı sağlamak amacıyla, jeotermal akışkanın rezervuar şartlarındaki jeokimyasal karakteristikleri ve üretim kuyusundan enjeksiyon kuyusuna kadar geçirdiği jeokimyasal evrimi modellenmiştir. Bu amaç doğrultusunda; Kızıldere jeotermal sahasında bulunan 20 MWe kurulu güce sahip ilk santrali (KZD-1) besleyen üretim kuyularının yerinde yapılan ölçümleri (pH, Eh, gaz/buhar oranı), majör anyon ve katyon analizleri, gaz analizleri, dinamik basınç ve sıcaklık verileri kullanılmıştır. Ayrıca; üçüncü santral için açılan dört adet yeni kuyuya ait veriler kullanılarak model doğrulama çalışmaları yapılmıştır. Jeokimyasal modelleme çalışmaları, ücretsiz bir yazılım olan PHREEQC'de, tez çalışmasının amacına yönelik iş akışı geliştirilerek gerçekleştirilmiştir (Akın ve Kargı 2019).

1.2 Kızıldere Jeotermal Sahası

1.2.1 Sahanın Yeri ve Tarihçesi

Kızıldere jeotermal sahası Denizli ilinin 40 km batısında, Büyük Menderes grabeninin kuzeydoğusunda yer almaktadır (Şekil 1.2). Türkiye, üzerinde bulunduğu Alp-Himalaya sistemine bağlı olarak tektonik açıdan oldukça aktiftir. Jeolojik süreçler boyunca oluşan gerilme kuvvetlerinin etkisinde Anadolu levhasının batısında birçok graben sistemi gelişmiştir. Bu grabenlerden biri olan Büyük Menderes grabeninde, özellikle kuzey hattı boyunca, kıta içi riftleşmeye bağlı olarak ısı anomalileri oluşmuş ve birçok yerde sulu jeotermal sistem gelişmiştir.



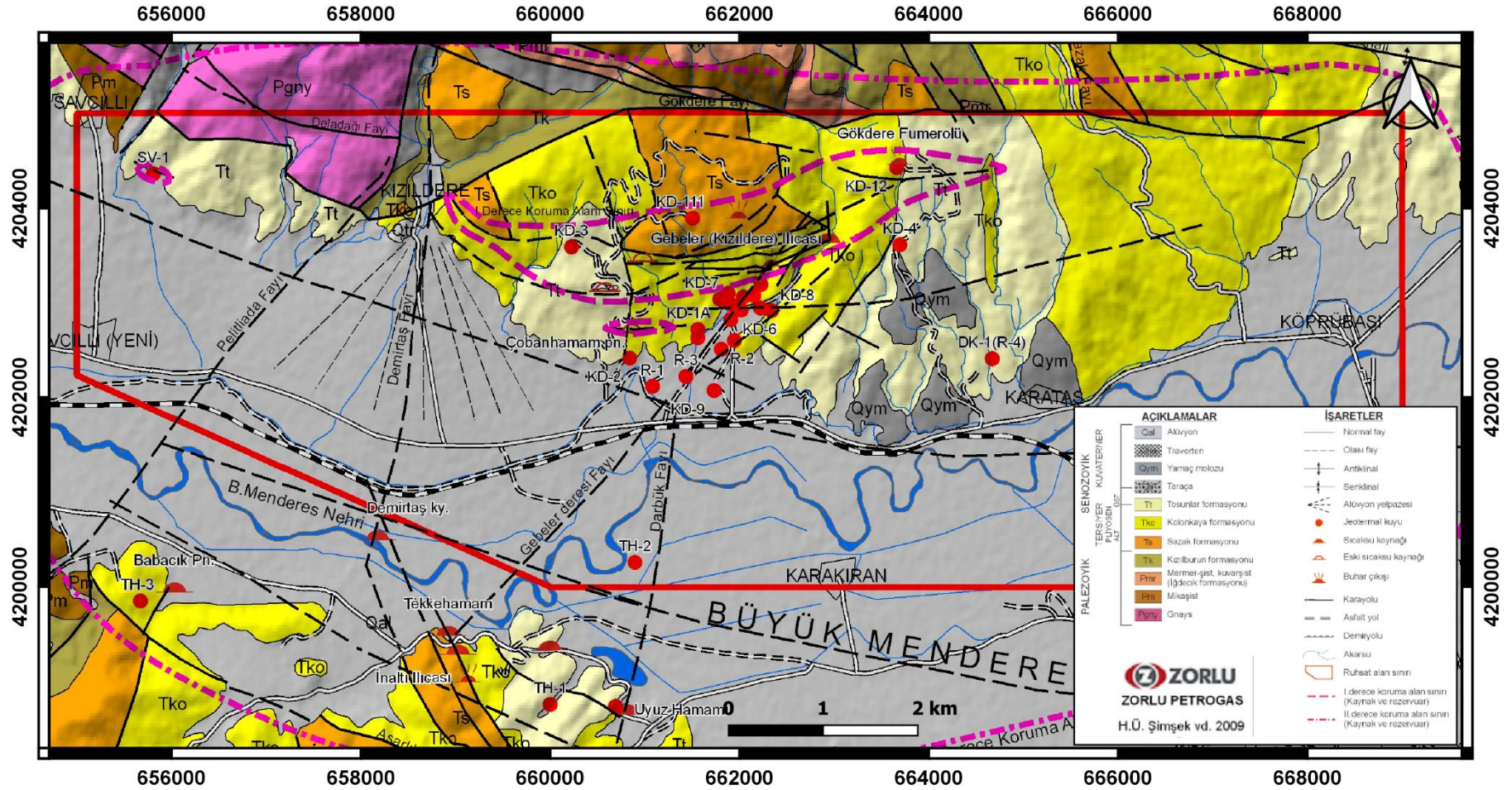
Şekil 1.2: Kızıldere jeotermal sahası yer bulduru haritası.

Kızıldere jeotermal sahasında ilk çalışmalar 1950'li yıllarda Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından başlatılmıştır. Rezervuar alanının araştırılması için sondaj çalışmaları 1968 yılında başlamıştır. MTA tarafından 25 kuyu kazılmıştır. 1980 yılında deneme amaçlı ufak bir türbinle elektrik üretilmiş ve sahanın yakınındaki Kızıldere köyüne elektrik verilmiştir. 1984 yılında 20MWe üretim kapasiteli ve tek basınçta buharın ayrılarak türbine gönderildiği, Türkiye'nin ilk jeotermal santrali Kızıldere jeotermal sahasında kurulmuştur. Santral 2008 yılına

kadar devlet tarafından 6-15 MWe kapasitesinde işletilmiş ve sonrasında özelleştirme ile otuz yıllığına Zorlu Holding'e devredilmiştir. Özelleştirme sonrasında Zorlu enerji grubu tarafından sahada asitleme, inhibitör optimizasyonu ve yeni reenjeksiyon planı gibi iyileştirme çalışmaları yapılmış ve ek yeni bir santral için çalışmalara başlanmıştır. Yapılan jeolojik ve jeofizik çalışmalar doğrultusunda sahada gözlem ve enjeksiyon kuyuları dahil, derinlikleri 1100-2872 metre arasında olan 20 yeni kuyu kazılmıştır. Bu kuyulardan elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle 80 MWe kapasiteli ek jeotermal santralin yapımına başlanmış ve santral (KZD-2) 2013 yılında devreye alınmıştır. KZD-2'de termal akışkan üç farklı basınçta buharlaştırılıp türbine gönderilmektedir. Ayrıca, daha düşük sıcaklıktaki atıl termal suyun ısısı eşanşörler aracılığıyla kaynama noktası düşük organik gazların bulunduğu ikincil sistemde kullanılarak iki ayrı türbinde de elektrik üretilmektedir. 18.08.2017 tarihinde üçüncü santralin (KZD-3 Faz-1) 100 MWe kapasiteli ilk ünitesi devreye alınmıştır. 65 MWe kapasiteli ikinci ünite ise (KZD-3 Faz-2) 2018 yılında devreye alınarak üçüncü santralin toplam kurulu gücü 165 MWe olmuştur. Üçüncü santralde de üç farklı basınçta termal akışkan buharlaştırılıp türbine gönderilmekte ve her bir üniteye ayrıca bir adet ikincil kombine çevrim ünitesi (binary cycle) bulunmaktadır. Kızıldere jeotermal sahasında günümüzde 34 üretim ve 28 re-enjeksiyon kuyusu bulunmaktadır (Şekil 1-3).

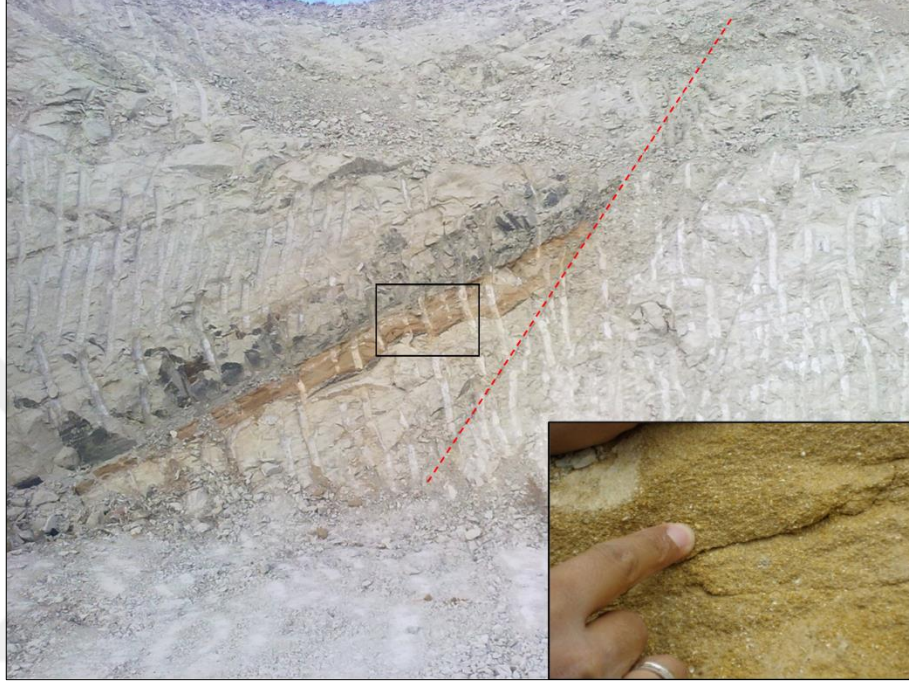
1.2.2 Sahanın Jeolojik ve Hidrojeolojik Özellikleri

Kızıldere jeotermal sahasında dokuz adet jeolojik birim bulunmaktadır (Şekil 1.4). Bunlar yaşlıdan gence doğru: Gnays, çeşitli şist ve kuvarsit aralanmalı metamorfikler, mermer ve çeşitli şistlerden oluşan İğdecik Formasyonu, Kızılburun Formasyonu, Sazak Formasyonu, Kolonkaya Formasyonu, Tosunlar Formasyonu, Yamaç Molozu ve Alüvyondur. Menderes masifinin temelini oluşturan metamorfik kayalar Paleozoik yaşlıdır. Temel kayaları Neojen yaşlı birimler üzerlemektedir. Pliyosen gölsel sedimanlarından oluşan Neojen yaşlı birimler dört farklı formasyona bölünmüştür. Neojen birimleri temelde Kızılburun Formasyonu ile başlar. Bu birimin tabanında yüksek permeabiliteye sahip konglomeralar vardır. Taban konglomeraları rezervuar özelliği göstermektedir. Üst seviyeler kırmızı renkli kumtaşı, şeyl ve yer yer lignit içeren tabaklardan oluşmakta ve örtü kaya özelliği göstermektedir. Sazak



Şekil 1.4: Kızıldere jeotermal sahası jeoloji haritası (Şimşek ve diğ. 2009'dan değiştirilerek alınmıştır).

Şimşek (2003)'e göre sahada üç rezervuar seviyesi bulunmaktadır. Bu seviyeler sıgdan derine doğru; 1) Pliyosen yaşlı gölsel kireçtaşlarından oluşan Sazak Formasyonu, 2) Paleozoyik-Mezozoyik yaşlı mermer, kuvars şist ve kuvarsitlerden oluşan, Menderes Masifi üyesi İğdecik Formasyonu, 3) Paleozoyik-Mezozoyik yaşlı Menderes Masifinde bulunan gnays ve kuvarsitler.



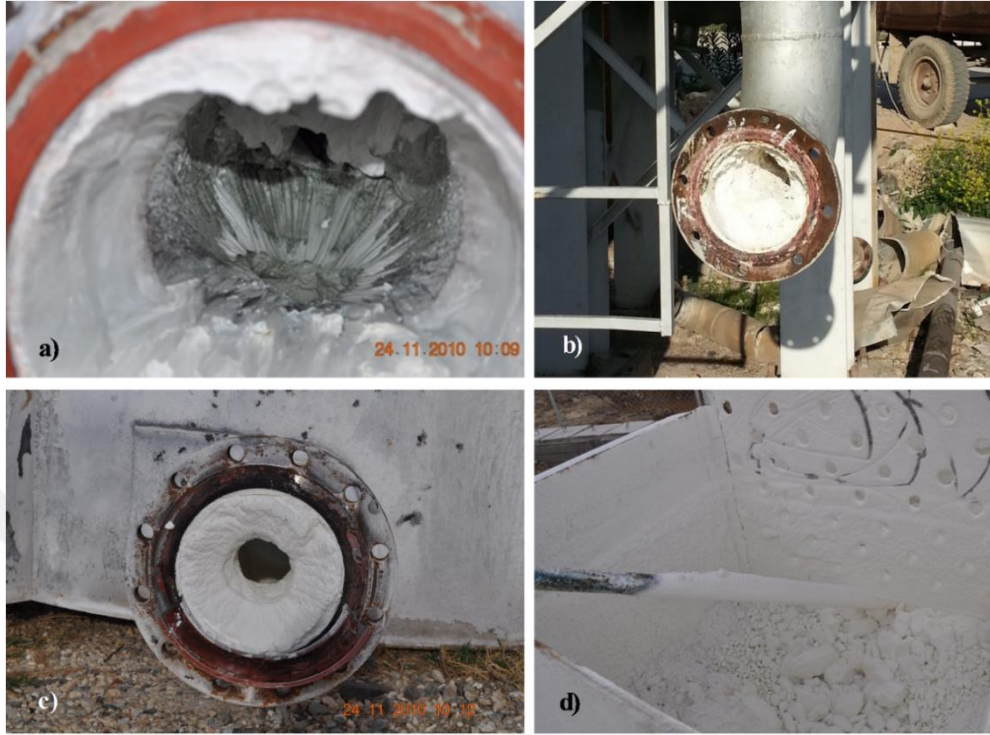
Şekil 1.5: Marn, silttaşı ve kumtaşıdan oluşan Kolonkaya formasyonu içinde gözlemlenen normal fay. Fotoğraf, R5 kuyu lokasyonunda Kolonkaya Formasyonu üzerinde açılan bir yarmada çekilmiştir.

Birinci rezervuar seviyesinde sıcaklıklar 148-198 °C arasında değişirken, ikinci rezervuarda 200-212 °C arasında sıcaklıklar gözlemlenmektedir. 1998 yılında re-enjeksiyon amacıyla 2261m derinlikte açılan R1 kuyusunda 242 °C sıcaklık gözlemlenmiş ve sahada üçüncü bir rezervuarın varlığı keşfedilmiştir (Şimşek 2003).

1.2.3 Sahada Mineral Çökmesiyle Mücadele

Kuyu boyunca jeotermal akışkanın fizikokimyasal koşullarında meydana gelen değişimler sonucunda seperatörde, kuyu içinde, susturucuda ve savakta yaygın bir şekilde kalsit çökelleri oluşmakta ve bu da Kızıldere jeotermal sahasında sürdürülebilir enerji üretimini engellemektedir (Şekil 1-6). Elektrik Üretim A.Ş (EÜAŞ), 2008 yılı öncesinde sahayı işlettiği dönemlerde bu sorun belli periyotlarda kuyunun durdurulup

mekanik temizlenmesiyle çözülmekteydi (Şekil 1.7). Ancak bu yöntemde santral çoğu zaman tam kapasiteyle üretim yapamamaktaydı.



Şekil 1.6: Jeotermal akışkanın fizikokimyasında meydana gelen değişimler sonucunda kuyu içinde (a), seperatörde (b), susturucuda (c) ve savakta (d) gözlemlenen kalsit çökelleri.



Şekil 1.7: İnhibitör öncesinde sahada uygulanan mekanik temizlik operasyonu.

Sahanın işletilmesi 2008 yılında özel sektöre geçtikten sonra kuyularda ve yüzey tesisinde çökelmeyi engellemek için inhibitör kullanılmaya başlanmıştır. Her bir üretim kuyusunun başında, inhibitörün koyulduğu bir depo, inhibitörü kuyuya gönderecek pompa ve bu inhibitörü taşıyacak bir kapiler boru sistemi bulunmaktadır. İnhibitör pompa aracılığıyla depodan emilip, kapiler boru vasıtasıyla, kuyu başındaki makara sisteminden geçerek kuyu içine gönderilmektedir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8: Mineral çökelmesini engellemek için sahada kullanı İnhibitör düzeneği. İnhibitör pompa aracılığıyla depodan emilip (a), kapiler boru vasıtasıyla, kuyu başındaki makara sisteminden geçerek kuyu içine gönderilmektedir (b).

2. SU JEOKİMYASI

2.1 Giriş

Yeraltı sularının jeokimyası, suyun beslenme bölgesinden itibaren yeraltında kaldığı süre boyunca geçirdiği değişimleri kayıt altına almaktadır. Suyun yeraltındaki akış yolu boyunca jeolojik birimlerde bulunan mineral ve gazlarla olan etkileşimi, sistem içindeki enerji ve kütle transferini kontrol eden termodinamik yasalar çerçevesinde gerçekleşmektedir. Bir sistem minimum serbest enerjiye sahip olduğu şartlarda termodinamik açıdan dengededir. Bu denge durumu, termodinamik prensiplerle hesaplanarak ne tür reaksiyonların gerçekleşebileceği tahmin edilebilmektedir. Bunun için sistem bileşenlerinin entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi gibi termodinamik özellikleri kullanılmaktadır. Bu bölümde, bir sistemin lokal denge durumunun belirlenmesi ve reaksiyon yönünün tahmin edilmesi için kullanılan termodinamik yasalar verilmiştir.

2.2 İyon Dengesi

Yeraltı suyunun kimyasal özelliklerini değerlendirmek için çözünen ve çözücünün göreceli miktarları bilinmelidir. Bunun için bileşenlerin konsantrasyonlarına bakılmaktadır. Analiz sonuçları molarite veya molalite cinsinden olabilmektedir. Laboratuvarlarda en kolay ölçülen birim hacim olduğu için analiz sonuçları genelde mg/l cinsinden verilmektedir. Yeraltı suyu literatüründe yaygın kullanılan birim, litrede eş değer miktardır. 1 litre çözültide çözünenin mol sayısı ile çözünen bileşiğin iyon değeri çarpılarak litrede eş değer miktar bulunmaktadır. Analiz sonuçları mg/l cinsinden ise iyon türleri mol ağırlıklarına bölünüp değeriyle çarpılarak miliekivalan değeri (mek/l) bulunmaktadır. Litrede miliekivalan değeri ile analiz sonuçlarının doğruluğu kontrol edilebilmektedir. Suda çözünmüş katyon ($\sum \text{Katyon}$) ve anyonların ($\sum \text{Anyon}$) mek/l'eri eşit olmalıdır. Eğer eşit değilse ya analiz hatalıdır ya da çözültide analiz edilmeyen fazla miktarda çözünmüş bileşen mevcuttur. Analiz sonuçlarının doğruluğunu kontrol etmek için (2.1) eşitliği kullanılmaktadır. Analiz

hatalarının kabul edilebilir olması için hata yüzdesinin (e) %5'den küçük olması önerilmektedir (Nicholson 1993).

$$\% e = \frac{\sum Katyon - \sum Anyon}{\sum Katyon + \sum Anyon} \times 100 \quad (2.1)$$

2.3 Kütle Etki Yasası

Bir mineralin suda çözünmesi veya sudan çökmesi, denklem (2.2)'de gösterildiği şekilde tersinir olarak gerçekleşmektedir. Burada önemli olan tepkimenin hangi yönde gerçekleşeceğidir. Kütle etki yasasına göre reaksiyon kendini dengeye ulaştıracağı yönde ilerler ve denge sağlandığında çözünmenin hızı çökelmenin hızına eşit olur.



Bu eşitlikte büyük harfler kimyasal bileşenleri, küçük harfler ise stokiyometrik katsayıları temsil etmektedir. Her bileşenin mol konsantrasyonunu, [A] şeklinde yazılırsa, denklem (2.2)'de verilen reaksiyon için denge sabiti denklem (2.3)'deki gibi gösterilmektedir.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.3)$$

Bir reaksiyon denkleminde girenler ve ürünler ters olacak şekilde yer değiştirirse, denge sabiti 1/K olmaktadır. Dolayısıyla, denge sabiti ilgili reaksiyon denklemini için geçeli olup, denklemin ters yazılması durumunda veya Hess yasası kullanılarak diğer denklemlerle birleştirilmesi durumunda değeri değişmektedir. Kimyasal tepkimeler için denge sabitleri termodinamik bağıntılarla veya deneysel olarak belirlenmektedir. Denge denklemlerinde saf sıvı veya katıların konsantrasyonları 1 kabul edilmektedir.

2.4 İyonlaşma Gücü ve Aktivite

Çok derişik olmayan çözeltilerde bileşenlerin mol konsantrasyonları, dengeyi ve çözünürlüğü tanımlamada kullanılabilir. Ancak; oldukça derişik çözeltilerde, ideal olmayan çözünenlerin davranışını elektrostatik kuvvetler etkilemektedir. Bu sebepten dolayı çözünen iyonlar mol konsantrasyonlarıyla değil, Güntelberg (1926), Davies (1938), Debye ve Hückel (1923) tarafından önerilmiş bağıntılarla hesaplanan aktiflikleriyle reaksiyona girmekte veya denge oluşturmaktadır. Bir iyonun kimyasal aktifliği (α), mol konsantrasyonlarının (m) aktiflik katsayısı (γ) ile çarpılmasıyla bulunmaktadır (2.4). Her bir türün aktiflik katsayısının belirlenmesi için çözeltinin iyon şiddetinin hesaplanması gerekmektedir (2.5).

$$\alpha = \gamma m \quad (2.4)$$

$$I = 0,5 \sum m_i z_i^2 \quad (2.5)$$

(2.5) nolu denklemde I , iyon şiddetini, m_i , i 'nci iyonun molalitesini, z_i , i 'nci iyonun yükünü belirtmektedir.

İyon şiddetinin belirlenmesiyle aktiflik katsayıları hesaplanabilmektedir. İyon şiddeti 0,1 veya daha düşük ise, (2.6) nolu denklemde görülen Debye-Hückel bağıntısı kullanılmaktadır.

$$-\log \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte γ_i iyonik türün aktiflik katsayısı, z_i , i iyonik türün yükü, I çözeltinin iyon şiddeti, A ve B sıcaklığa bağlı sabitler, a_i iyonun etkin çapıdır. İyon şiddeti daha yüksek olan çözeltilerde (2.6) nolu denklemin biraz değiştirilmiş hali olan Davies bağıntısı kullanılmaktadır (denklem 2.7).

$$-\log \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} + 0.3 \sqrt{I} \quad (2.7)$$

Denklem (2.3)'de kullanılan molar konsantrasyonlar, $\gamma \approx 1$ olan seyreltilmiş çözeltilerde geçerliken, herhangi bir iyon şiddeti verecek kadar derişik olan

çözeltilerde ise molar konsantrasyonlar ile aktiflik katsayılarının çarpımıyla belirlenen kimyasal aktifliklerin kullanılması gerekmektedir. Bu durumda, α iyon aktifliğini gösterecek şekilde denklem (2.3) tekrar düzenlendiğinde aşağıdaki gibi denklem (2.8) elde edilmektedir.

$$K = \frac{(\alpha_C)^c (\alpha_D)^d}{(\alpha_A)^a (\alpha_B)^b} \quad (2.8)$$

2.5 Gibbs Serbest Enerjisi

Denklem 2.2’de reaktiflerin bulunduğu ortam şartlarında (sıcaklık ve basınç) tepkimenin hangi yöne doğru olacağı Gibbs serbest enerjisiyle belirlenebilmektedir. Doğal olaylar her zaman dengeye ulaşma eğilimindedir ve kimyasal denge, reaksiyon ürünlerinin serbest enerjileri toplamaları ile reaksiyona girenlerin serbest enerji toplamaları arasındaki farkın sıfır olmasıyla sağlanır (denklem 2.9). Oluşum standart serbest enerjisi (ΔG^0), standart şartlarda (25°C ve 1 atm basınçta) kararlı elementlerden 1 mol bileşik üretmek için gerekli reaksiyon serbest enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Elementlerin kimyasal olarak saf ve en kararlı durumlarında standart serbest enerjileri sıfırdır.

$$Denge = \sum \Delta G^0_{\text{Ürünler}} - \sum \Delta G^0_{\text{Reaksiyona Girenler}} = 0 \quad (2.9)$$

Denklem (2.2)’deki genel reaksiyon için reaksiyonun serbest enerjisindeki değişimin (ΔG), standart serbest enerji değişimi ve aktiviteler ile ilişkisi denklem (2.10)’da verilmiştir.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(\alpha_C)^c (\alpha_D)^d}{(\alpha_A)^a (\alpha_B)^b} \quad (2.10)$$

Bu bağıntıda, R: evrensel gaz sabiti ve T: kelvin cinsinde sıcaklıktır. Bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden ilerleyebilmesi için ΔG ’nin sıfırdan küçük olması gerekmekte, bu da serbest enerjide net bir azalımın olması gerektiği anlamına gelmektedir. $\Delta G > 0$ ise reaksiyon sağdan sola doğru gerçekleşmektedir. $\Delta G = 0$ olursa reaksiyon hiçbir yöne gerçekleşmez ve denge sağlanmış olur. Denge durumunda

standart haller için denklem (2.10) tekrar düzenlendiğinde denklem (2.11) elde edilmektedir.

$$\Delta G^o = -RT \ln K \quad (2.11)$$

2.6 Denge Sabitinin Doğrudan ve Dolaylı Belirlenmesi

Denge sabitinin Gibbs serbest enerji tablolarındaki değerler kullanılarak hesaplanması dolaylı bir yöntemdir çünkü, Gibbs serbest enerjisinin kendisi, kalorimetrik yöntemler gibi başka metotlarla belirlenmiştir. Denklem 2.1’de verilen reaksiyonda her bir bileşene ait ayrı Gibbs enerjisi kullanarak hesaplanan denge sabiti, dört ayrı serbest enerjinin içerdiği hatayı kapsayacaktır. Diğer yandan, birçok reaksiyonun denge sabiti, bileşenlerin çözünürlükleri ve gaz basınçları ölçülerek doğrudan belirlenebilmektedir. Örneğin, Plummer ve Busenberg (1982) kalsit mineralinin çözünürlüğünü hassas bir şekilde ölçerek denge sabitinin sıcaklık ile değişimini belirlemişlerdir.

Bir sistemin denge durumu, Gibbs serbest enerjisi veya denge sabiti kullanılarak jeokimyasal modelleme programlarıyla hesaplanabilmektedir. Örneğin SUPCRT92, ΔG^o değerlerini kullanırken, MINTEQA2 veya PHREEQC denge sabitlerini kullanmaktadır. Nordstrom ve dig. (1990)’e göre denge sabitinin daha az hata içermesi için doğrudan ölçülerek belirlenmesi gerekmektedir. Diğer yandan, hassas ΔG^o değerleri, aynı doğruluktaki denge sabitlerinden daha kullanışlıdır. Çünkü, her bir reaksiyon için denge sabitinin ayrı ayrı hesaplanması gerekirken, sadece birkaç ΔG^o değeriyle birçok reaksiyon için denge durumu hesaplanabilir. Özellikle denge sabitinin direk ölçülmesinin oldukça zor ve hatta imkansız olduğu reaksiyonların denge durumunun belirlenmesinde Gibbs serbest enerjisi daha kullanışlıdır.

2.7 Denge Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

25°C ve 1 bar’daki ΔG^o verileri oldukça bol olmasına rağmen farklı sıcaklıklardaki değerleriyle ilgili veri sıkıntısı bulunmaktadır. Denge sabiti üzerine ve dolayısıyla ΔG^o değerine basıncın etkisi oldukça azdır. Ancak bir iki derecelik sıcaklık

artışı denge sabitini oldukça etkilemektedir. Farklı sıcaklıklardaki denge sabitini bulmak için, 1800'lü yıllarda denge sabiti üzerine yaptığı çalışmalardan dolayı Hollandalı fizikokimyacı van't Hoff adına atfen, (2.12) nolu van't Hoff denklemi önerilmektedir.

$$\log K_{T_2} = \log K_{T_1} - \frac{\Delta H_{T_2}}{2.3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.12)$$

Buradaki T_2 referans sıcaklığı, genelde standart haldeki değeri olan 298.15 kelvin'dir. T_1 çözelti sıcaklığı, ΔH_{T_2} , T_2 sıcaklığındaki entalpidir. Van't Hoff denklemi sadece iki sıcaklığı dikkate aldığı ve iki sıcaklık arasında doğrusal bir ilişki sunduğu için yaklaşık değerler vermektedir. Daha doğru sonuçlar elde etmek için laboratuvarında elde edilmiş farklı sıcaklıklardaki veriler arasında interpolasyon yapılmakta veya bu değerler kullanılarak, denklem (2.13)'teki polinomal denklem için katsayılar (A) hesaplanmaktadır. Burada T, Kelvin biriminde sıcaklığı belirtmektedir.

$$\log K = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2} \quad (2.13)$$

2.8 Doygunluk İndeksi

Denge sabitleri kullanılarak hesaplanan doyumluk indeksleri (SI), mineral çözünme ve çökelme ilişkilerini anlamada faydalı bir yöntemdir. Doygunluk indeksi; çözülmüş bileşenlerin analiz edilmesiyle hesaplanan iyon aktivite çarpanı (IAP) ile ilgili basınç ve sıcaklıkta termodinamik yollarla hesaplanan (Gibbs enerjisi) veya laboratuvarında belirlenmiş denge sabitlerinin (K) logaritmalarının alınıp oranlanmasıyla belirlenmektedir (2.14).

$$SI = \frac{\log IAP}{\log K} \quad (2.14)$$

$SI > 0$ ise çözeltinin o mineralce doymuk olduğu ve çökelme eğiliminde olduğu, $SI < 0$ ise çözeltinin o minerali çözme eğiliminde olduğu, $SI = 0$ veya sıfıra yakın bir değer ise o mineralle dengede olduğu sonucuna varılmaktadır.

3. DENGİ DENKLEMLERİNİN SAYISAL ÇÖZÜMÜ

Sulu çözeltilerin jeokimyası üzerine yapılan çalışmalarda; çözünmüş bileşikler, mineraller ve gazlar arasındaki kimyasal reaksiyonların denge noktasını ifade eden denklemler kullanılmaktadır. Sadece bir reaksiyon üzerinde çalışan jeokimyacı, “kütle etki denklemi” olarak oldukça yaygın kullanılan denklemi iyonik türlerin aktivitesi ve reaksiyonun denge sabiti cinsinden ifade ederek yazmaktadır. Ancak jeokimyasal modellemelerde, sistemde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon sayısı çok daha fazla olmakta ve bütün denklemleri sağlayan denge durumunu bulabilmek için birtakım tanımlamaların ve nümerik hesaplamaların yapılması gerekmektedir.

Jeokimyasal sistemin, en azından, birçok elementin çözünmüş türünü içeren sulu çözeltiden oluşması gerekmektedir. Laboratuvar analizleri sayesinde genelde sıvının kütle bileşimi hakkında bilgi sahibi olabilmekteyiz. Sistem, faz kuralı çerçevesinde, çözeltiliyle dengede veya çözeltiliyle beraber bulunan bir veya daha fazla mineral içerebilmektedir. Ayrıca çözeltili, bir veya daha fazla gazı içeren, atmosfer gibi bir gaz rezervuarıyla tamponlanabilmektedir. Diğer bir ifadeyle, eğer bir gaz dengeye ulaşmaya kadar sıvının içerisinde çözünecekse, gerekli olan gaz miktarı her zaman atmosferde veya gazı tedarik edecek rezervuarda mevcuttur ve denge reaksiyon tamamen gerçekleşebilmektedir.

Birçok reaksiyonun gerçekleştiği jeokimyasal sistemde denge durumunu hesaplamak için çözülmüş tür derişimlerinin hem kütle etki denklemlerini hem de sisteme ait kütle bileşimini veren bir takım kütle korunum denklemlerini sağlaması gerekmektedir. Bu ise ancak nümerik yöntemler kullanılarak hesaplanabilmektedir. Bu bölümde, nümerik hesaplamalarda kullanılan korunum denklemleri ve bu denklemler kurulurken kullanılan ifadelerin tanımlamaları gösterilmektedir. Bu bölüm hazırlanırken Bundschuh ve diğ. (2011) ve Bethke (2007) kaynaklarından yararlanılmıştır.

3.1 Fazlar ve Türler

Jeokimyasal sistem, verilen kütle bileşiminin bir veya daha fazla fazından oluşan topluluk olarak düşünülebilir. Faz, fiziksel olarak farklı, mekanik olarak

ayrılabilen, bileşim ve özellik bakımından homojen olan uzayda bir bölgedir. Daha eski sınıflamalarda jeokimyasal sistemi oluşturan fazlar su, toprak ve hava iken, günümüzde yapılan jeokimyasal modellemelerde sistemin sürekli su ve çözünmüş bileşen içeren sıvı fazdan oluştuğu ayrıca; bir veya daha fazla mineral fazı içerebileceği ve/veya gaz fazıyla temasta bulunabileceği varsayılmaktadır. Eğer sistemde sadece sıvı faz var ise homojen, birden fazla faz var ise heterojen olarak adlandırılmaktadır.

Türler ise, fazı oluşturan moleküler yapıdaki maddedir. Bunlar, sulu çözeltideki Na^+ ve SO_4^{2-} iyonları olabileceği gibi gaz fazındaki CO_2 veya O_2 olabilmektedir. Fazlar arasında geçişin olduğu belirgin yüzeyler var iken türler arasında ayırt edilebilir bir sınır bulunmamaktadır. Ayrıca türlerden bazıları çok kısa bir süreliğine var olabildiği için kesin bir tanım yapmak faz tanımı kadar kolay değildir.

Jeokimyacılar, sulu çözeltilerde çözünmüş iyon ve kompleksleri tür olarak ifade etmektedirler. Örneğin, bütün iyonik çözünenler gibi Ca^{+2} iyonunun etrafı su molekülleriyle çevrili olmasına rağmen ($\text{Ca}^{+2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), su molekülleri göz ardı edilerek Ca^{+2} iyonu tür olarak tanımlanabilmektedir. Benzer şekilde çözünmüş tür olan $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$, H_4SiO_4 (silisik asit) şeklinde sadece tür konseptinin sınırları ayarlanarak tür olarak tanımlanabilmektedir. Derişik sulu çözeltilerde katyonlar ve anyonlar birbirlerine o kadar yaklaşırlar ki, birbirleri arasındaki kompleksleri ve çözeltinin bütünündeki tür dağılımlarını belirlemek oldukça zorlaşır. Smith ve Missen (1982), tür tanımının şüphe götürmez, kesin bir biçimde yapılmasının olasılıksızlığını belirterek tür tanımını; oluştuğu fazın içindeki diğer maddelerden moleküler yapısı ve formülü itibarıyla ayırt edilebilen madde olarak yapmışlardır.

3.2 Bileşenler ve Temel Türler

Bir sistemin bütün bileşimi birkaç kimyasal bileşen (komponent) cinsinden ifade edilebilmektedir. Bileşenler birleşerek sistemin kütlesini oluştururlar. Türler ve fazlar doğada gözlemlenebilen gerçek maddeler olmasına rağmen bileşenler sadece bileşimi ifade etmek için kullanılan matematiksel araçlardır. İşlemde kullanılan bileşenlerin ifade edilebilmesi için bir etikete ihtiyacı vardır. Etiket ya hayali ya da

sistem içinde gerçekte var olan tür veya faz kullanılarak yapılabilmektedir. Bir sulu çözeltinin bileşimi elementler cinsinden gösterildiğinde, aslında bileşenlerin çözelti içinde elementer formda bulunmadığı, sadece ilgili elemente ait türlerin toplamı olduğu ifade edilmektedir.

Diğer taraftan, sulu çözeltinin kimyasal analizi akışkanın içinde gerçekten var olan Na^+ , Ca^{+2} , HCO_3^- gibi türlerle verilebilmektedir. Tam da bu noktada türlerle bileşenler arasındaki kritik ayrımın iyi yapılması gerekmektedir. Örneğin iyon kromatografisiyle analiz edilmiş sodyum değeri, Na^+ türünün miktarını değil sodyum bileşeninin değerini vermektedir. Diğer bir deyişle, analiz edilen değer örneğin; Na^+ , NaSO_4^- , NaHSiO_3 , NaHCO_3 , NaCl , NaF , NaB(OH)_4 , NaOH ve NaCO_3^- türlerinin toplamıdır. Analiz sonucu verilirken kullanılan Na^+ , toplam sodyum miktarı yani sodyum bileşeni için kullanılan bir etikettir. Dolayısıyla, sistemdeki Na^+ etiketli bileşeninin mol sayısı, iyonik Na^+ türünün mol sayısından çok büyük olabilmektedir.

Bir diğer örnek olarak suda çözünmüş silikayı ve kuvars mineralini kapsayan kuvars bileşeni verilebilir. Bu durumda kuvars bileşeninin mol sayısı sadece kuvars minerali içerisindeki silikayı, yani gerçek kuvarsı değil, aynı zamanda suda çözünmüş silika türleri olan $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ ve H_3SiO_4^- gibi türlerin de mol sayılarını içermektedir. Sonuç olarak kuvars bileşeninin ve gerçek kuvarsın mol sayıları aynı değildir. Jeokimyasal modellemede bileşenlerin, sistem bileşiminde gerçekten var olan tür ve fazlar kullanılarak ifade edilmesi tercih edildiği için tür, faz ve bileşen ayrımının iyi yapılması gerekmektedir.

Jeokimyasal modelde kullanılan bileşenler, hesaplamada kullanılan temel türlerdir. Temel türler, ilgilenilen sistemin bütün bileşimini ve hatta sistemi oluşturan bireysel tür ve fazların ifadesi için seçilmiş koordinat sistemidir. Herhangi bir sistemi ifade edecek tek bir temel tür yoktur. Temel türler, mümkün sonlu sayıdaki bir olasılıktan herhangi bir kombinasyonla seçilebilir. Çözüme uygun olacak şekilde seçilen temel türler, hesaplamanın herhangi bir yerinde çözüm için daha uygun olacak kombinasyona dönüştürülebilirler. Bu uygulama özellikle duraylı mineral fazların hesaplanmasında kullanılmaktadır (Bethke 2007).

3.3 Temel Tür Seçimi

Jeokimyasal model kurulurken ilk adım temel türlerin nasıl seçileceği, dolayısıyla sistem bileşimini ifade edecek termodinamik bileşenlerin nasıl oluşturulacağıdır. Bu noktada termodinamik rehberliğinde, sistemin serbestlik derecesi kullanılarak aşağıdaki üç kurala göre temel türler seçilebilmektedir (Bethke 2007).

- Modelde kullanılan her bir tür ve faz, temel türlerdeki bileşenlerin bazı kombinasyonlarından oluşmak zorundadır.
- Temel türlerdeki bileşen sayısı ilk kuralı sağlayacak gerekli minimum sayıda olmalıdır.
- Bileşenler, diğer bileşenlerden doğrusal olarak bağımsız olmak zorundadır. Diğer bir deyişle, bir bileşen, diğer bileşenlerin kullanıldığı herhangi bir reaksiyonla oluşturulamamalıdır.

Üçüncü kural, birinci ve ikinci kuralın mantıksal sonucudur ancak ayrı yazılmasının sebebi seçilen temel türlerin doğru olup olmadığını test etmekte kullanılmasıdır.

Temel türlerin seçilmesinde kolay yol, elementlerin bileşen olarak kullanılmasıdır. Hatta redoks reaksiyonlarında temel türler elektron veya bazı ölçülmüş oksidasyon basamaklarını içerebilmektedirler. Türler ve fazlar elementlerden oluştuğu için bu şekilde yapılan bir seçim, yukarıda bahsedilen üç kuralı sağlamaktadır. Bu yöntem yaygın olarak kullanılmasına rağmen jeokimyasal model formülasyonunda nadiren en uygun yöntemdir. Bu durum; restorandaki bir aşçının menüdeki yemeği karbon, hidrojen ve oksijen elementlerini kullanarak önce servis edeceği tabak ve tencere gibi inorganik bileşikler, sonra da yemek yapımında kullanılacak yumurta, un, süt ve şeker gibi organik bileşikler oluşturarak yemeği pişirmesine benzetilebilir. Bunun yerine, ilgili sistemi oluşturan bazı tür ve fazların bileşen olarak seçilmesi yani, şef örneğindeki gibi kekin yapımında sadece süt, un, şeker kullanılması, yapılan işlemleri daha kolay gerçekleştirmektedir (Bethke 2007).

Jeokimyasal modellemeyi pratik etmek için tez kapsamında yapılan çalışmalarda aşağıdaki tür ve fazlar bileşen olarak seçilmiştir;

- Çözücü tür (su)
- İlgili sistemle dengede olan her bir mineral
- Sistemdeki gazları tamponlayacak sistem haricindeki gaz fazında bulunan ve fugasitesi bilinen gaz türleri
- Temel tür seçimini tamamlayacak kadar, tercihen suda bolca çözünmüş türler

Temel türlere dahil edilenlerin dışında kalan diğer türlere ikincil tür denilmektedir.

3.4 Korunum Denklemleri

Jeokimyasal sistemin denge durumunu ifade etmek için korunum denklemlerinin türetilmesi gerekmektedir. Bunun için türler, mineraller ve gazlar arasındaki bağımsız reaksiyonlar yazılmakta ve her bir reaksiyon, kütle etki denklemleri cinsinden ifade edilmektedir. Daha sonra, sistemdeki her bir kimyasal bileşen için kütle korunum denklemleri türetilmektedir. Kütle etki denklemlerinin, kütle korunum denklemleri içinde gösterilmesiyle, sistemin denge durumu için doğrudan çözülebilecek her bir bileşene ait korunum denklemleri elde edilmektedir.

3.4.1 Bağımsız Reaksiyonlar

Korunum denklemlerini türetmek için sistem içinde oluşabilecek bağımsız kimyasal reaksiyonların tanımlanması gerekmektedir. Jeokimyasal sistemde bağımsız reaksiyon sayısından daha fazla sayıda reaksiyon yazılabilmektedir fakat geriye kalan reaksiyonlar (bağımlı reaksiyonlar), diğer bağımlı reaksiyonların doğrusal kombinasyonlarıdır dolayısıyla dikkate almaya gerek yoktur. Karışık denklemleri uzun uzun yazmak yerine genel formlarıyla vermek için semboller kullanılmıştır. Bu sembollerin açıklamaları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Jeokimyasal modelin bileşenleri.

A_w	Su, çözücü
A_i	Suda çözünmüş temel-birincil türler
A_j	Suda çözünmüş ikincil-diğer türler
A_k	Sistemin içindeki mineraller
A_l	Bütün mineraller, sistemin içinde olmayanlarda dahil
A_m	Fugasitesi bilinen gazlar
A_n	Bütün gazlar

Problemin doğasına göre birincil türler belirli kurallar çerçevesinde değişik kombinasyonlarda seçilebilmektedir.

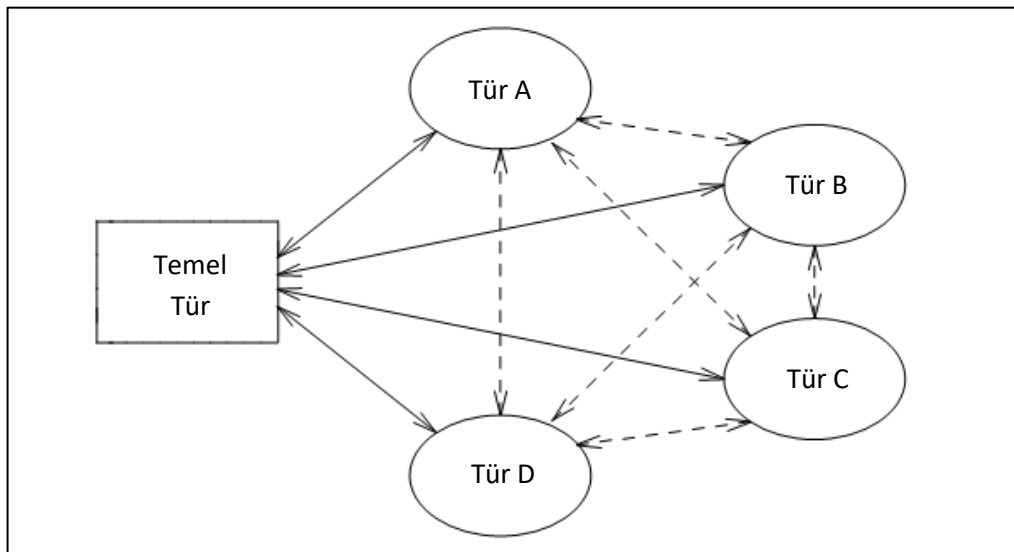
$$\text{Birincil (Temel) Türler (B)} = (A_w, A_i, A_k, A_m) \quad (3.1)$$

Burada, A_w suyu, A_i suda çözünmüş türleri, A_k mineralleri, A_m gazları ifade etmektedir. Bu değişkenler sayısal değişkenlerden ziyade etikettir. Örneğin, A_w “H₂O” ve A_i “Na⁺” olabilir. Bağımsız reaksiyonlar sadece ikincil türlerle birincil türler (temel türler) arasındaki reaksiyonlardır. Genel olarak aşağıdaki formda gösterilebilmektedir;

$$A_j \Leftrightarrow v_{wj}A_w + \sum_i v_{ij}A_i + \sum_k v_{kj}A_k + \sum_m v_{mj}A_m \quad (3.2)$$

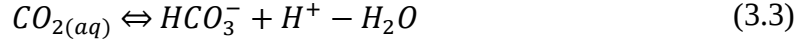
Burada v , reaksiyon katsayısını (stokiyometri), v_{wj} reaksiyondaki suyun mol sayısı, v_{ij} birincil türlerin (A_i) mol sayısı, k ve m alt indisli olanlar da benzer şekilde mineral ve gazlardır.

Temel türlerin kendi arasında hiçbir reaksiyon yazılamayacak şekilde seçilmesi gerekmektedir. İkincil türler arasında reaksiyonlar yazılabilir ancak bunlar bağımsız reaksiyonlar olamaz. Diğer bir deyişle, (3.2) nolu denklemde her bir ikincil türün temel türlerle ilişkisi yazıldıktan sonra ikincil türler arasında yazılabilecek herhangi bir reaksiyon gereksiz olmaktadır.

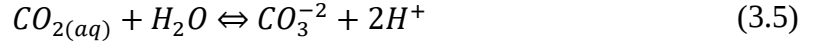


Şekil 3.1: Bir temel tür ve dört ikincil türden oluşan kimyasal sistemdeki bağımsız (düz çizgiler) ve bağımlı (kesikli çizgiler) reaksiyonlar.

Örneğin; temel türlerin H_2O , H^+ ve HCO_3^- , ikincil türlerin $CO_{2(aq)}$ ve CO_3^{-2} olduğunu varsayalım. İkincil türlere ait bağımsız reaksiyonlar;



Şeklinde olur ve ikincil türler arasındaki bağımlı reaksiyon ise;



Biçiminde yazılabilir. Bağımlı reaksiyona ait denklem kısaca, (3.3) nolu denklem (3.4) nolu bağımsız denkleminin çıkarılmasıyla elde edilebildiği için ayrı bir denklem olarak yazılıp işleme alınmasına gerek yoktur. N_j sayıda ikincil türün olduğu sistemde temel türlerle olan reaksiyon sayısı N_j iken, bağımlı reaksiyon sayısı $(N_j^2 - N_j)/2$ dir. Dolayısıyla birkaç yüz türden oluşan bir kimyasal sistemde bağımlı reaksiyonların işleme katılması, güçlü bir bilgisayar için bile hesaplaması zor olabilmektedir. Bu yüzden sadece bağımsız denklemlerle (3.2) işlem yapılmaktadır. Denklem (3.2) iki amaca hizmet etmektedir; 1) ilgili bileşenler (komponent, B) cinsinden bütün ikincil türlerin (A_j) konsantrasyonlarını tanımlamaktadır, 2) ikincil türler (A_j) ve temel türler (A_w, A_i, A_k, A_m) arasında, her birinin kendi denge sabiti olan reaksiyonları temsil etmektedir.

3.4.2 Kütle Etki Denklemleri

Sistemdeki her bir bağımsız (3.2) reaksiyonunun ilgili sıcaklık için denge sabiti K_j ve kütle etkisi denklemi vardır.

$$K_j = \frac{a_w^{v_{wj}} \cdot \prod^i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod^k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod^m f_m^{v_{mj}}}{\gamma_j m_j} \quad (3.6)$$

Burada a , aktivite katsayısı (γ) ile molalitenin (m) çarpılmasıyla bulunan aktiviteyi belirtmektedir. Her bir değişken parametresiyle ilgili açıklama Tablo 3.2’de verilmiştir.

Korunum denklemleri türetilirken amaç, ikincil türlerin molaliteleri (m_j) elenerek bağımsız değişken sayısını azaltmaktır. Bunun için bir önceki denklem

yeniden düzenlenerek m_j 'nin, temel türlerin molalitesi, aktivite katsayısı, fugasitesi ve aktivitesi cinsinden ifade edilmesi gerekmektedir.

$$m_j = \frac{1}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \quad (3.7)$$

(3.7) denklemi jeokimyasal modellemede kullanılacak kütle etki denklemlerinin son halini oluşturmaktadır.

Tablo 3.2: Korunum denklemlerindeki değişkenler ve açıklamaları.

<i>Kütle kompozisyonu, mol</i>	
M_w	Su bileşeni
M_i	Tür bileşenleri
M_k	Mineral bileşenleri
M_m	Gaz bileşenleri
<i>Çözücü kütlesi, molaliter, mol sayıları</i>	
n_w	Çözücü kütlesi, kg
m_i	Temel türlerin molaliteri
m_j	İkincil türlerin molaliteri
n_k	Minerallerin mol sayıları
<i>Aktiviter ve Fugasiteler</i>	
a_w	Su aktivitesi
a_i	Temel türlerin aktivitesi
a_j	İkincil türlerin aktivitesi
a_k	Mineral aktivitesi
f_m	Gaz fugasitesi
<i>Aktivite katsayıları</i>	
γ_i	Temel türler
γ_j	İkincil türler
<i>Reaksiyon katsayıları</i>	
v_{wj}, v_{ij}, v_{kj}	İkincil türler
v_{ml}, v_{il}, v_{kl}	Mineraller
v_{mn}, v_{in}, v_{kn}	Gazlar

3.4.3 Kütle Korunum Denklemleri

Kütle korunum denklemleri, temel türleri oluşturan bileşenlerden her birisine ait toplam kütlenin korunarak aynı kaldığını ifade etmektedir. Her bir kimyasal bileşenin kütlesi, sistemi oluşturan türler ve mineraller arasında dağıtılmaktadır. Örneğin su bileşeni, çözücünün serbest su moleküllerini ve ikincil türlerin oluşumunda kullanılan su moleküllerini kapsamaktadır. Denklem (3.2)'ye göre, her bir A_j türünün molü, su bileşenine ait v_{wj} miktarda molen oluşmaktadır. Su bileşeninin mol sayısı (M_w) denklem 3.8 kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$M_w = n_w \left(55.5 + \sum_j v_{wj} m_j \right) \quad (3.8)$$

Bu denklemdeki 55.5 değeri, 1 kg suyun mol sayısı olup tam değeri 55.5087 mol/kg'dır. Benzer mantıkla, su dışındaki diğer birincil türlerin bileşenlerine ait kütle denge denklemleri yazılabilir. i 'nci bileşenin kütlesi, A_i temel türü ve sistemdeki ikincil türler arasında dağıtılmaktadır. (3.2) denkleminde, her bir A_j ikincil türünün molünde, i bileşeninin v_{ij} molü bulunmaktadır. Örneğin Na^+ bileşeni için ifadeyi ele alacak olursak, Na^+ temel türünde 1 mol, NaCl çiftinde 1 mol, Na_2SO_4 kompleksinde 2 mol Na^+ bileşeni olacaktır. i türüne ait kütle denge denklemi, çözücü kütlesi (n_w) ve çözülmüş türlerin molaliteleri (m_i , m_j) cinsinden denklem (3.9)'da verilmiştir.

$$M_i = n_w \left(m_i + \sum_j v_{ij} m_j \right) \quad (3.9)$$

Mineral bileşenleri, sistemin içindeki mevcut mineral kütlesiyle, diğer çözülmüş türlerin oluşumunda gerekli olan miktarlar arsında dağılım gösterir. Örneğin 1 mol kuvars içeren sistemi düşündüğümüzde, diğer silika içeren bileşenlerden dolayı kuvars bileşeni 1 mol'den fazla olacaktır. $\text{SiO}_2(\text{aq})$ ve H_3SiO_4^- gibi türlerin oluşması için birden fazla bileşen kütlesi gerekmektedir. k mineal bileşeninin v_{kj} molü, j ikincil türünü oluşturan mollerden birine gittiği için kütle dengesi şöyle ifade edilmektedir;

$$M_k = n_k + n_w \sum_j v_{kj} m_j \quad (3.10)$$

Burada n_k , bileşene karşılık gelen mineralin mol sayısıdır.

Gaz bileşenlerinin kütle dengeleri, reaksiyonlarda gazı tamponlayacak haricen bir sistem olduğu için daha kolaydır. Sadece ikincil türleri oluşturan gaz bileşenlerini dikkate almamız yeterlidir;

$$M_m = n_w \sum_j v_{mj} m_j \quad (2.11)$$

Burada v_{mj} , (3.2) denklemindeki reaksiyon katsayısıdır.

3.4.4 Kütle Korunum ve Kütle Etki Denklemlerinin Birleştirilmesi

Korunum denklemlerini en son haline getirmek için her bir m_j 'ye ait kütle etki denklemleri, kütle korunum denklemlerine dahil edilmiştir (Bethke 2007).

$$M_w = n_w \left\{ 55.5 + \sum_j \frac{v_{wj}}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \right\} \quad (3.12)$$

$$M_i = n_w \left\{ m_i + \sum_j \frac{v_{ij}}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \right\} \quad (3.13)$$

$$M_k = n_k + n_w \sum_j \frac{v_{kj}}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \quad (3.14)$$

$$M_m = n_w \sum_j \frac{v_{mj}}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \quad (3.15)$$

Her bir bileşen için korunum denklemleri yazılarak kimyasal sistemin denge durumunu tamamıyla ifade eden denklem sistemleri oluşturulmaktadır. Bu denklem sistemi; suya ait bir adet denklem (3.12), her bir bileşen türü için ayrı ayrı denklem (3.13), her bir mineral ve gaz bileşeni için denklem (3.14) ve (3.15) içermektedir.

Bütün multibileşen denge problemlerinde olduğu gibi, bilinmeyen parametrelerin çarpım operatörü ile kullanılmasından dolayı bu denklemler doğrusal değildir. Bu yüzden türetilen denklemlerin nümerik çözülmesi gerekmektedir.

Denklemlerde her bir türün molalitesi, bütün minerallerin mol sayısı ve çözücü suyun kütlesi gibi çok sayıda değer kullanılarak jeokimyasal sistemin denge durumu ifade edilmiştir. Fakat (3.12-3.15) denklemlerinde bu uzun liste daha az sayıda bağımsız değişken içeren sayıya düşürülebilir. Kimyasal bileşen ve denklem başına bir bağımsız değişken düştüğü için denklemlerdeki değişken sayısı mümkün mertebe azaltılabilmektedir. Ayrıca (3.14) nolu denklemde n_k ve (3.15) nolu denklemde M_m değeri doğrudan hesaplanabildiğinden bu denklemler bilinmeyen değişken için doğrusaldır.

Korunum denklemlerinin nasıl çözülebileceğini ifade etmek için ortamda sadece sulu çözeltinin ve birkaç mineralin olduğunu, gazı tamponlayacak haricen bir sistemin olmadığını var sayalım. Bu durumda eğer biz M_w , M_i ve M_k 'yi biliyorsak, (3.12-3.14) nolu denklemlerdeki bilinmeyen değişkenler olan çözücü kütlesini (n_w), temel türlerin molalitesini (m_i) ve minerallerin mol sayılarını (n_k) bulabiliriz.

(3.12 ve 3.14) nolu denklemlerdeki diğer değişkenler; denge sabiti (K), reaksiyon katsayıları (v), aktivite katsayıları (γ_i , γ_j) ve aktiviteler (a_w , a_k) gibi değerleri bilinen değişkenlerdir. Pratikte, aktivite katsayıları ve aktiviteler, nümerik çözüm esnasında güncellendiği için iterasyon tamamlandığında değerleri tam olarak bulunabilmektedir.

Denklemler çözülürken kullanılan kütle kompozisyonları (bulk comp.), denge durumunun belirleneceği sistemin sınır koşulu (boundary conditions) olarak düşünülebilir. Bu durumda sonuçlar n_w , m_i , n_k olarak elde edilmektedir. Eğer bu değerler bilirse, bağımlı değişkenler olan m_j 'ler (3.7) nolu denklem kullanılarak belirlenebilir. Sonuç olarak, sıcaklığı ve basıncı bilinen sistemin denge durumunu hesaplayabilmek için sistemin kütle kompozisyonunu bilmemiz gerekmektedir. Fakat genellikle bazı korunum denklemleri tam tersi bir şekilde işlem görmektedir.

Bağımsız değişken olarak denklemlerde yer alan n_w , m_i ve n_k değişkenleri modelci tarafından bilinen değer olarak tanımlanabilir. Modeli oluşturan kişi çözücü

suyun veya sistemdeki minerallerin kütlesini ya da bazı türlerin aktivite veya molalitetlerini bilebilir. Örneğin, H^+ aktivitesini pH ölçümüyle elde edilen değerle sabitleyebilir. Bu gibi durumlarda ilgili bileşenin kütle kompozisyonunu verecek şekilde korunum denklemleri yeniden düzenlenir. Sistem gaz tamponlayıcı bir atmosferle temas halindeyse gaz fugasiteleri (f_m) sabittir. Geriye sadece gaz bileşenlerinin mol sayılarının (M_m) belirlenmesi kalmaktadır. Sonuç olarak, (3.12-3.14) nolu denklemlerin çözülebilmesi için ya M_w , M_i ve M_k 'nın ya da n_w , m_i , ve n_k değerlerinden birisinin bilinmesi gerekmektedir.

3.5 Denklem Çözümlemeleri

Korunum denklemlerinde ana bilinmeyen parametreler, suyun kütlesi (n_w), temel türlerin derişimleri (m_i), ve minerallerin mol sayılarıdır (n_k). Eğer korunum denklemleri bu bilinmeyenlerce doğrusal olsaydı, lineer cebir yöntemleri kullanılarak çözülebilirdi. Ancak bazı bilinmeyen parametrelerin denklemlerde üstel veya birbirleriyle çarpım halinde olmaları bu denklemleri doğrusal olmayan denklem yapmaktadır. Kimyacılar bu gibi denklemleri çözmek için bir takım nümerik yöntemler geliştirmişlerdir (van Zeggeren ve Storey 1970; Smith ve Missen 1982). Geliştirilen bütün nümerik yöntemler iteratif olmakla beraber, basit kimyasal sistemler haricinde bilgisayara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bölümde, jeokimyasal modellerde denklemlerin çözümü için hızlı ve güvenilir bir nümerik yöntem olan Newton-Raphson metodu gösterilmektedir.

Korunum denklemleri genel olarak iki bölümden oluşmaktadır. Bunlar, kütle korunum denklemleri ile türler ve mineraller arasındaki kimyasal dengeyi ifade eden kütle etki denklemleridir. Doğrusal olmayan (nonlinear) denklemlerin doğrudan çözümünü bulan genel bir analitik yöntem bulunmamaktadır. Bunun yerine iterasyonla dolaylı olarak yaklaşık çözümler bulunabilmektedir. Bir grup denklemi sağlayan değerlere grubun kökleri denilmektedir. İteratif çözümleme, kök değerlerine tahmini başlangıç değeri atanmasıyla başlar ve çözüm prosedürünce, tanımlanan hata aralığında olacak şekilde bir önceki basamaktaki değer Δc kadar artırılarak aşamalı bir biçimde çözüme ulaşılır. Duraylı durum (steady) çözümlemesi yapıldığı için bu başlangıç değerinin çok afaki olması sadece iterasyon sayısını arttırmaktadır. Ancak

çok küçük başlangıç değerleri, denklem sistemi nonlinear olduğu için, bağımsız değişkenlerde çok büyük salınımlar yaparak çözümün yakınsamasına engel olabilmektedir.

Bu şekilde çözümleme için en güçlü iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; tek bilinmeyenli değişken için Newton, birden fazla bilinmeyen içeren denklem sistemleri için Newton-Raphson metodudur.

3.5.1 Newton-Raphson Yöntemi

Yöntemin anlatımını basitleştirmek için sadece iki denklemden ($f=a$ ve $g=b$) ve iki bilinmeyenden (x, y) oluşan nonlinear denklem sistemi ele alınmıştır. Denklemleri çözerken kalıntı fonksiyonlarının (residual function) sıfıra yakınsamasını sağlayan x ve y değerleri bulunmaya çalışılmaktadır.

$$R_1(x, y) = f(x, y) - a \quad (3.16)$$

$$R_2(x, y) = g(x, y) - b \quad (3.17)$$

Başlangıç değerleri verilerek hesaplanan $f(x,y)$ ve $g(x,y)$ değerleri ile bu fonksiyonların alması gereken değer arasındaki fark (hata) kalıntı fonksiyonunu oluşturmaktadır. Bu hata, çözüm için tanımlanan hata değerinden büyükse bir sonraki iterasyona geçilmektedir. Bir sonraki basamakta x, y değerleri Δx ve Δy kadar arttırılıp tekrar f ve g fonksiyonları hesaplanarak hata değerleri kontrol edilmektedir. İterasyonlar arasındaki artışı bulmak için;

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial R_1}{\partial x} & \frac{\partial R_1}{\partial y} \\ \frac{\partial R_2}{\partial x} & \frac{\partial R_2}{\partial y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -R_1 \\ -R_2 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

Bu iki lineer denklemin çözülmesi gerekmektedir. Newton yönteminden farklı olarak bu yöntemde adi türev yerine kısmi türevli diferansiyel denklemler bulunmaktadır. Burada Jacob matrisi kullanılarak kalıntı fonksiyonu her bir değişken için kısmi türevi alınarak matrise yazılmaktadır. Jacob matrisi, n denklemlilik, n

bilinmeyenli bir sistem için n^2 girişli $n \times n$ bir kare matristir. Kalıntı fonksiyonları ve artış miktarları vektör olarak yazılırsa;

$$(R) = (R_1, R_2, \dots, R_n) \quad (3.19)$$

$$(\Delta x) = (\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n) \quad (3.20)$$

Newton-Raphson iterasyonu için genel denklem aşağıdaki gibi olmaktadır;

$$(J)(\Delta x) = -(R) \quad (3.21)$$

Kalıntı fonksiyonunun değeri tolerans değerinden büyük ise, bir sonraki iterasyon $(q+1)$ için Δx ve Δy 'ler hesaplanarak değişkenlere eklenmektedir (denklem 3.22).

$$(x)^{(q+1)} = (x)^{(q)} + (\Delta x) \quad (3.22)$$

Newton-Raphson yöntemi kullanılarak korunum denklemleri çözülürken her bir iterasyon üç basamaktan oluşmaktadır;

- Denklemleri doğrusal olan türlerin, temel türlerden çıkarılmasıyla problem kompleksliğinin azaltılması
- Kalıntı (residual) değerlerin hesaplanması
- Jacob matrisinin hesaplanması

Çözümü doğrusal olan denklemlerin temel türlerden çıkarılmasıyla iterasyondaki temel tür sayısı azaldığı için bu yönteme indirgenmiş temel tür metodu (reduced basis method) denilmektedir.

3.5.2 İndirgenmiş Çözüm

Korunum denklemlerinin daha hızlı çözülmesi için doğrusal olarak direk çözülebilenlerin iterasyona sokulmaması gerekmektedir. Hangi denklemin iterasyona dahil edilmeyeceğine karar vermek için dört durum söz konusudur;

- Eğer suyun kütlesi sistem içinde kısıtlanırsa (constraint) denklem (3.8)'deki M_w doğrudan bulunabilir.

- Sistem kimyası, m_i 'ın derişimi veya aktivitesiyle (a_i) sınırlandırıldığında denklem (3.9)'daki M_i doğrudan bulunabilir.
- Denklem (3.10) her zaman temel türlerden çıkartılabilir çünkü mineral kütlesi n_k denklemde doğrusaldır.
- Denklem (3.11) de çıkartılabilir çünkü gaz fugasiteleri bilinmektedir.

Sonuç olarak, problemin doğrusal olmayan kısmı sadece;

- Eğer n_w bilinmiyorsa denklem (3.8)
- Derişimi bilinmeyen her bir m_i temel türü için denklem (3.9)

Bölümlerinden oluşmaktadır. Bu iki duruma uyan temel türler için “indirgenmiş temel türler (B_r)” denmekte ve “r” alt indisiyle ifade edilmektedir;

$$B_r = (A_w, A_i)_r \quad (3.23)$$

3.5.3 Kalıntı Fonksiyonları (Residual Functions)

Kalıntı fonksiyonları, tahmini $(n_w, m_i)_r$ değerlerinin korunum denklemlerini ne kadar sağladığının bir ölçüsüdür. Jeokimyasal modelde kullanılan kalıntı fonksiyonları (R);

$$R_w = n_w \left(55.5 + \sum_j v_{wj} m_j \right) - M_w \quad (3.24)$$

$$R_i = n_w \left(m_i + \sum_j v_{ij} m_j \right) - M_i \quad (3.25)$$

İndirgenmiş temel türlerle (B_r) ilişkili kalıntı vektörü (residuals vector);

$$R_r = (R_w, R_i)_r \quad (3.26)$$

3.5.4 Jacob Matrisi

Jacob matrisi, kalıntı fonksiyonunun her bir değişkene $(n_w, m_i)_r$ göre kısmi türevlerini içermektedir. Jacob matrisini elde ederken denklem (3.7)'nin türevi alınarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmektedir.

$$\frac{\partial m_i}{\partial n_w} = 0 \quad \frac{\partial m_j}{\partial m_i} = v_{ij} \frac{m_j}{m_i} \quad (3.27)$$

Denklem (3.24) ve (3.25)'in kısmi türevleri alınarak jacob matrisinin elemanları aşağıdaki denklemlerle elde edilmektedir.

$$J_{ww} = \frac{\partial R_w}{\partial n_w} = 55.5 + \sum_j v_{wj} m_j \quad (3.28)$$

$$J_{wi} = \frac{\partial R_w}{\partial m_i} = \frac{n_w}{m_i} \sum_j v_{wj} v_{ij} m_j \quad (3.29)$$

$$J_{iw} = \frac{\partial R_i}{\partial n_w} = m_i + \sum_j v_{ij} m_j \quad (3.30)$$

$$J_{ii'} = \frac{\partial R_i}{\partial m_{i'}} = n_w \left(\delta_{ii'} + \sum_j v_{ij} v_{i'j} m_j / m_{i'} \right) \quad \delta_{ii'} = \begin{cases} 1 & \text{Eğer } i = i' \\ 0 & \text{Eğer } i \neq i' \end{cases} \quad (3.31)$$

3.5.5 Newton-Raphson İterasyonu

Newthon-Raphson iterasyonu, indirgenmiş temel türlerdeki bilinmeyen değişkenlerin $(n_w, m_i)_r$ ilk tahmininden aşamalı olarak değiştirilmesiyle çalışan bir nümerik yöntemdir. İlk tahmin modelcinin kendisi tarafından verilebileceği gibi yazılan kodun içine bununla ilgili özel-doğaçlama (ad hoc) kural tanımlanabilmektedir. Örnek olarak, temel türlere, M_w ve M_i 'nin %90'nın atanması verilebilir. Kullanılan model tipi eğer reaksiyon yolu (reaction path) ise iterasyondaki ilk tahminin bir önceki prosedürün son değeri olması en iyi yöntemdir.

Denklem (3.21)'in indirgenmiş türlere göre tekrar düzenlenmesiyle elde edilen (3.32) nolu lineer denklemin çözülmesiyle her bir iterasyondaki artış miktarları bulunabilir.

$$\begin{pmatrix} J_{ww} & J_{wi} \\ J_{iw} & J_{ii'} \end{pmatrix}_r \begin{pmatrix} \Delta n_w \\ \Delta m_i \end{pmatrix}_r = \begin{pmatrix} -R_w \\ -R_i \end{pmatrix}_r \quad (3.32)$$

Lineer çözüm için birçok yöntem bulunmaktadır ancak bu çalışmada jacob matrisinin tersiyle (inverse) kalıntı fonksiyonu çarpılarak artış değerleri (Δn_w , Δm_i) elde edilmiştir.

3.5.6 Artış Değerlerinin (Δn_w , Δm_i) Sınırlandırılması

Korunum denklemlerinin birden çok çözümü vardır ve bunlardan sadece pozitif mol sayısı ve derişimi olanlar jeokimyasal açıdan anlamlıdır. Sadece pozitif çözümler elde etmek için iterasyon prosedüründe “eksi olamama şartı” (non-negativity constraint) kullanılmalıdır. Bunu yapmanın en kolay yolu, iterasyonda bilinmeyen parametrelerin değerlerine pozitif değer vererek başlamak ve her bir adımda artış miktarlarını, değişken değerleri negatif yapmayacak şekilde ölçeklemektir. Nümerik analizde bu tekniğe “under-relaxation” denilmektedir. Bu teknikle, iterasyonda değerler sifıra yaklaşabilir ancak hiçbir zaman negatif olamazlar.

Newton-Raphson iterasyonunda negatif değerleri engellemek için;

$$\frac{1}{\delta_{UR}} = \max \left(1, -\frac{\Delta n_w}{1/2 n_w^{(q)}}, -\frac{\Delta m_i}{1/2 m_i^{(q)}} \right)_r \quad (3.33)$$

(3.33) eşitliği ile elde edilen ölçek (δ_{UR});

$$\begin{pmatrix} n_w \\ m_i \end{pmatrix}_{r(q+1)} = \begin{pmatrix} n_w \\ m_i \end{pmatrix}_{r(q)} + \delta_{UR} \begin{pmatrix} \Delta n_w \\ \Delta m_i \end{pmatrix}_r \quad (3.34)$$

(3.34) eşitliğindeki gibi kullanılmakta ve böylece iterasyon basamakları arasındaki artışların, değişken değerlerinin yarısından fazla olması engellenmektedir.

4. MATERYAL ve METOD

4.1 Örneklem Çalışmaları

Kızıldere jeotermal sahasında bulunan elektrik santrallerinde enerji üretimi için gerekli olan basınç ve sıcaklık koşullarında, jeotermal akışkan yüzey ekipmanları boyunca çift fazlı bir rejimde hareket etmektedir. Çift faz, su ve gaz fazlarından oluşmaktadır. Gaz fazı, su buharı ve ilgili basınçta yoğunlaşmayan (NCG) diğer gazları içermektedir. Doğru bir jeokimyasal değerlendirme için her bir fazın birbiriyle karışmadan kontrollü bir şekilde örneklenmesi gerekmektedir. Bunun için kuyu başlarında mini seperatörler kullanılmaktadır (Şekil 4.1-a). Seperatör her bir faz için ayrı bir şekilde ayarlanarak jeotermal su, yoğunlaşmış buhar (kondensat) ve gaz örnekleri alınmıştır. Örneklem için seperatör ayarlanırken, seperatör basınç ve sıcaklık değerlerinin hat değerleriyle aynı olması sağlanmıştır. Seperatör dengelendikten sonra, seperatörün gaz ve su çıkışına bağlı iki ayrı yoğunlaştırucu kullanılarak numuneler alınmıştır (Şekil 4.1-b). Jeotermal suyun majör anyon ve katyon analizleri için 500cc polietilen şişelerle numuneler alınmıştır.

Katyon analizine gönderilecek numuneler vakumla 0.45µ selüloz membrandan geçirilerek filtrelenmiştir (Şekil 4.1-c). Filtrelenen katyon örneklerinin pH'ı, ultra saf nitrik asit kullanılarak 2'ye düşürülmüştür. Silika analizleri için ayrı bir polietilen şişeye 10 kat seyreltilmiş numuneler alınmıştır. Silika analizleri, saha laboratuvarında bulunan Hach marka DR2800 model spektrofotometrede analiz edilmiştir. Yoğunlaşmayan gaz ve kondensat örnekleri, seperatörün gaz çıkışına bağlı olan yoğunlaştırucu kullanılarak örneklenmiştir (Şekil 4.1-d). Gaz örneklemeleri için Giggenbach tipi şişeler kullanılmıştır. Gaz örneklemesi öncesinde şişelere 6M NaOH koyulmuş ve vakumlanmıştır (Şekil 4.1-e). Gaz örneklemesi öncesi ve sonrasında gaz şişeleri hassas teraziyle tartılmıştır (Şekil 4.1-f). Majör anyon ve katyonlar MTA'da ICP-MS ve iyon kromatografisi kullanılarak analiz edilmiştir. Majör bileşenler ayrıca, saha laboratuvarında bulunan Dionex marka iyon kromatografisiyle analiz edilmiştir. Gaz numuneleri, İtalya Floransa'da bulunan Ulusal Araştırma Merkezi (CNR) Yer Bilimleri Enstitüsü'nde analiz edilmiştir.

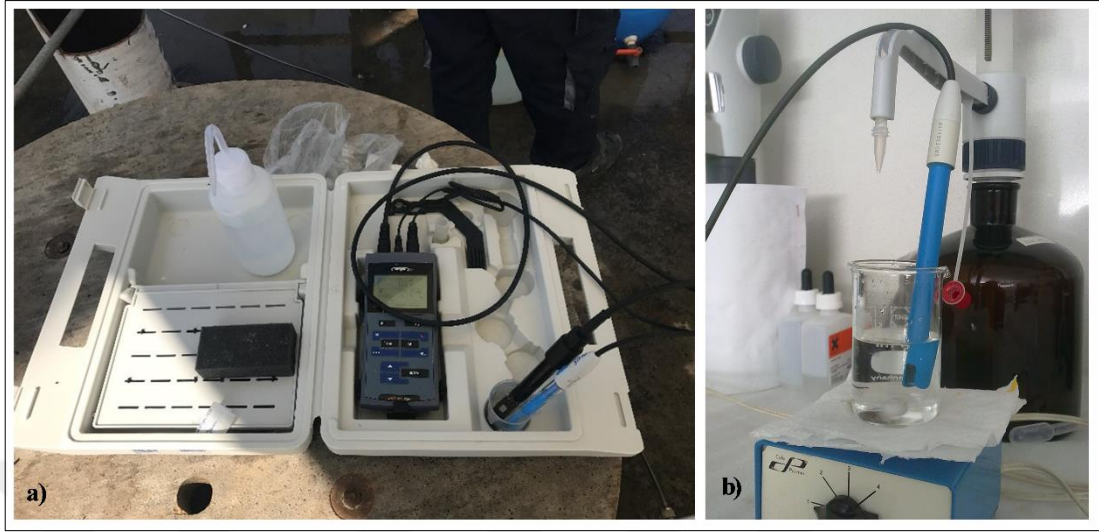


Şekil 4.1: Sahada yapılan örnekleme ve numune hazırlama çalışmaları.

4.2 Alkalinite Analizi

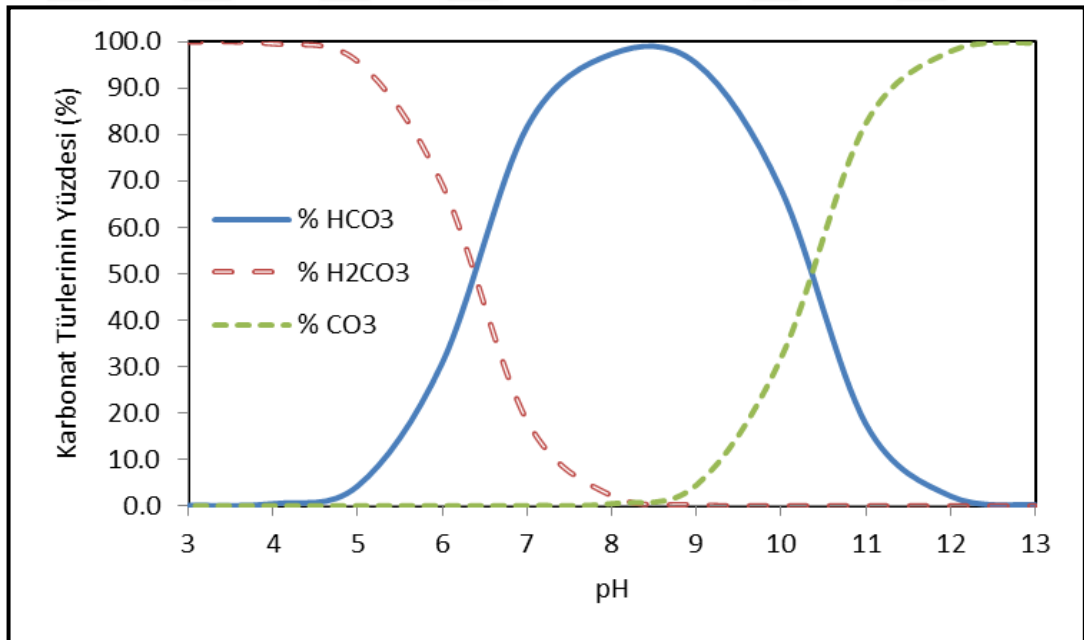
Örneklenen jeotermal suların elektriksel iletkenlik (EC), pH ve Eh değerleri, WTW 3210 marka cihazla örnekleme sırasında ölçülmüştür (Şekil 4.2-a). Örneklemenin hemen sonrasında, saha laboratuvarında alkalinite ve asidite analizleri

yapılmıştır. (Şekil 4.2-b). Bu analizlerde titrant olarak 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 4.2: Sahada pH, EC ve Eh ölçümleri (a). Saha laboratuvarında alkalinite analizi (b).

Suda çözülmüş toplam inorganik karbon, suyun pH'ına bağlı olarak farklı karbonat formlarında bulunmaktadır (Şekil 4.3). Her bir karbonat türü belli pH değerinde baskın olmaktadır.



Şekil 4.3: 25 °C'de çözülmüş inorganik karbonun majör türlerinin dağılımı.

Örneklenen suların bikarbonat miktarını belirlemek için pH 4.3 oluncaya kadar numuneler 0,1M HCl ile titre edilmiş ve sarf edilen hacim miktarı ml cinsinden

denklem (4.1)'de yerine koyularak sonuçlar mg/l cinsinden bulunmuştur. pH'ı 8.2 den büyük olan numunelerin karbonat konsantrasyonlarını belirlemek için pH 8.2 değerine düşene kadar numuneler 0,1M HCl ile titre edilmiş ve sarf edilen miktar denklem (4.2)'de yerine koyularak karbonat miktarı mg/l cinsinden hesaplanmıştır. pH'ı 8.2'den az olan numunelerde karbonik asit miktarını tayin etmek için 0.1M NaOH çözeltisi ile pH 8.2 oluncaya kadar titre edilmiş ve denklem (4.3) kullanılarak karbonik asit miktarı mg/l cinsinden bulunmuştur.

$$\text{HCO}_3^-(\text{mg/l}) = \frac{C_{\text{HCl}}(\text{mmol/l}) \times (V_{4.3}(\text{ml}) - 2 \times V_{8.2}(\text{ml}))}{50\text{ml}} \times 61.016(\text{mg/mmol}) \quad (4.1)$$

$$\text{CO}_3^{2-}(\text{mg/l}) = \frac{C_{\text{HCl}}(\text{mmol/l}) \times V_{8.2}(\text{ml})}{50\text{ml}} \times 60.008(\text{mg/mmol}) \quad (4.2)$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{mg/l}) = \frac{C_{\text{NaOH}}(\text{mmol/l}) \times V_{8.2}(\text{ml})}{50\text{ml}} \times 62.024(\text{mg/mmol}) \quad (4.3)$$

4.3 Gaz-Buhar Oranı Ölçümü

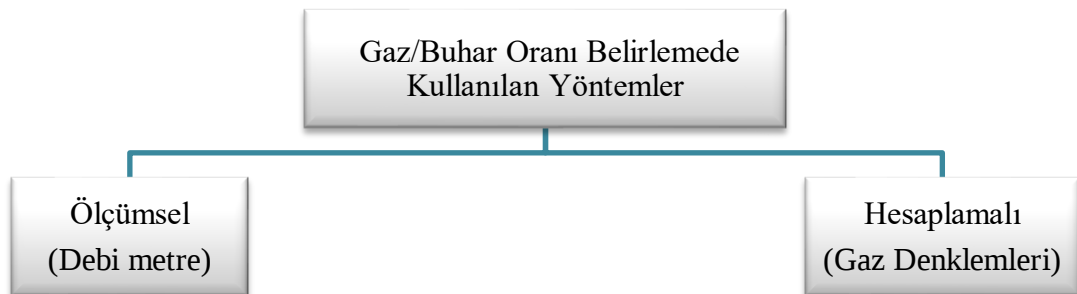
Kuyu içinde çift fazlı akan jeotermal akışkan yüzeye ulaştığında, yatay boru hatlarında tam laminar olmasa da aşağıda su üstte gaz fazı olacak şekilde akmaktadır. Yüzeye kadar değişime uğrayarak gelen akışkanın rezervuardaki jeokimyasını belirleyebilmek için bu iki fazın birbirleriyle karışmadan, seperatör kullanılarak titiz bir şekilde örneklenmesi gerekmektedir. Gaz ve su fazlarına ait bileşenlerin birbirine karışmadan örneklenmesi ve analiz edilmesi kadar, gaz fazı içindeki NCG'nin su buharına oranının belirlenmesi de hesaplamalar için gerekli bir parametredir. Bu orana pratikte gaz-buhar oranı denilmektedir. Gaz-buhar oranı, rezervuar kimyasını belirlerken sonuca etki eden çok önemli bir parametredir. Özellikle rezervuar şartlarındaki jeotermal suyun pH'ının ve kuyu içinde çökelen minerallerin rezervuardaki ilksel değerlerinin belirlenmesinde sonucu belirleyen ana değişkendir. Tezin kuyu içi jeokimyasal evriminin modellenmesiyle ilgili bölümde, modeli kontrol etmek için seperatör şartlarında elde edilen veriler kullanılmıştır. Kontrol parametrelerinden biri olan buharlaşma oranının doğru hesaplanması için gaz/buhar oranının arazide mümkün mertebe hassas ölçülmesi gerekmektedir. Kızıldere

jeotermal sahasında gaz/buhar oranı ölçümleri, ikinci santral projesi başlarında kabarcık (bubbling) adı verilen oldukça basit bir yöntemle yapılmaktaydı (Şekil 4.4). Bu yöntemde yoğunlaşmış su bir erlende biriktirilmektedir. NCG'nin hacmi ise, mezurdan kabarcık yaparak geçen gazın hacimsel debisi ölçülerek belirlenmektedir. Çok hassas olmayan bir yöntemdir. Özellikle düzensiz akış rejimine sahip kuyularda tutarsız sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, kabarcık yöntemi terk edilerek sahada debi metre kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 4.4: KD9A kuyusunda kabarcık (bubbling) yöntemiyle gaz/buhar oranı ölçümü.

Tez çalışmasında kullanılmak üzere Zorlu Enerji'den temin edilen gaz/buhar oranları, debi metre yöntemiyle belirlenmiştir. Kuyu içi jeokimyasal modellemede Gaz-buhar oranı oldukça önemli olduğundan, bu oranın belirlenmesi için tez kapsamında ölçümsel ve hesaplamalı olmak üzere iki yöntem kullanılmıştır.



4.3.1 Debi Metre Yöntemi

Bu yöntemde, seperatörden gelen gaz fazı yoğunlaştırucudan geçirilerek NCG ve kondensat (yoğuşmuş su) birbirinden ayrılmaktadır. Belli sürede debi metreden geçen NCG miktarıyla aynı sürede gaz yıkama şişesinde biriken suyun miktarları oranlanmaktadır (Şekil 4.5). Kızıldere jeotermal sahasında “Sierra TopTrak” marka gaz debi metresi kullanılmaktadır. Bu cihazda gaz, cihaz içindeki özel bir hazneden geçirilerek iki farklı noktadaki sıcaklık farkı hassas bir şekilde ölçülüp ısı transferi denklemleriyle kütle ve volumetrik debi hesaplanmaktadır (URL_1). Cihaz termodinamik denklemlerle hesap yaptığı için debi metre, mutlaka sahanın NCG içeriğine göre kalibre edilmelidir.



Şekil 4.5: Debi metre kullanılarak yapılan gaz/buhar oranı ölçüm düzeneği.

4.3.2 Gaz Denklemleri

Sierra marka debi metrenin çalışma prensibi ısı farkı ölçümüne dayandığı için özellikle soğuk ve sıcak havalarda stabil değerler ölçmede problem yaşanabilmektedir. Bu yüzden, kuyuya ait herhangi bir parametrede değişim olmamasına rağmen, zaman

zaman gaz/buhar oranlarında ani değişimlerin gözlemlenmesi, bu yöntemle ölçülen değerlerin kontrol edilmesi için başka bir yöntemin ne olabileceğini düşündürmüştür. Tez kapsamında alternatif bir yöntem geliştirmek amacıyla, en basit yöntem olan ideal gaz denklemi kullanılarak gaz/buhar oranları hesaplanmıştır (denklem 4.4). Kızıldere jeotermal sahasında NCG'nin neredeyse tamamı CO_{2(g)} olduğu için gaz denklemleri CO_{2(g)} ve su buharı (H₂O_(g)) bileşenleri için kullanılmıştır.

Gaz fazının ana bileşenleri olan su buharı ve karbondioksit aynı hacmi paylaşmakta ve sıcaklıkları aynı olmaktadır. Gaz/buhar oranının ölçüldüğü seperatörün bağlı olduğu yüzey hattındaki basınç ve sıcaklık saatlerinden gazların sıcaklığını ve toplam kısmi basınçlarını öğrenebilmekteyiz. Suyu ait termodinamik verilerden ilgili sıcaklıktaki suyun buhar basıncı belirlenebildiği için, bu değerin toplam basınçtan farkı bize karbondioksitin kısmi basıncını vermektedir. Geriye tek bilinmeyen parametre hacim kalmaktadır ancak; bu değer ne olursa olsun CO_{2(g)} ve H₂O_(g) için aynı değer olacağı ve denklemde birbirini götürceğı için hacmin tam değerini belirlemeye ihtiyaç kalmamaktadır.

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}} = \frac{P_{CO_2} V_{CO_2} / RT_{CO_2}}{P_{H_2O} V_{H_2O} / RT_{H_2O}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2O}} \quad (4.4)$$

Bir gaza ideal gaz denilebilmesi için gaz moleküllerinin birbirleriyle etkileşiminin az olması, kinetik teoriye göre çarpışmaların mümkün olduğunca esnek olması gerekmektedir. Bu durum ise düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Bu düşük ve yüksek ifadelerinin sınırı termodinamikte genel olarak; maddenin kritik basıncının altındaki bir basınçta ve kritik sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta gazların ideal davranacağı şeklinde belirtilmektedir. Bu durumda; Seperatör şartlarında (T_{sep}:150-180 °C, P_{sep}: 4.5-12 bar), CO₂ ideal davranırken (P_{kritik}:73.82 bar, T_{kritik}: 31°C) su buharı ideal gaz davranışından biraz uzaklaşmaktadır (P_{kritik}:218 atm, T_{kritik}: 374.3 °C). Bu nedenle, özellikle yüksek sıcaklıkta buharın ayrıldığı seperatörlerde gerçek gazlar için geliştirilmiş denklemlerin kullanılması gerekmektedir.

Tarihte araştırmacılar ideal gaz denkleminde alternatif eşitlikler önermişlerdir. Bu denklemlerden; Van Der Waals (denk. 4.5), Redlich-Kwong (denk. 4.6), Redlich-

Kwong-Soave (denk 4.7), Peng-Robinson (denk 4.8) bağıntıları tez kapsamında kullanılmıştır. Gerçek gaz denklemlerinde bağımlı değişken sayısı artmaktadır. Basıncı belirlemeye yönelik verilen bu fonksiyonlar viral denklemler hariç genel olarak iki ve üç parametrelili olacak şekilde iki grup olarak düşünülebilir. İki parametrelili olanlarda a ve b değerleri, gazların kritik sıcaklık (T_{kr}) ve kritik basınç (P_{kr}) değerleri kullanılarak belirlenirken (denklem 4.5-4.6), üç parametrelili olanlarda ek olarak asentrik faktör (ω) kullanılmaktadır (denklem 4.7-4.8).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (4.5)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \quad a = 0.42748 \frac{R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.6)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad a = 0.42748 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (4.7)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) + b(v-b)} \quad a = 0.45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (4.8)$$

ω , gazın molekül yapısına göre belirlenmiş olan bir parametredir. Bütün gerçek gaz denklemlerinde kullanılan ortak parametrelerin değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Kpa cinsinden basıncı belirlemeye yönelik verilen bu denklemlerde v molar hacmi, R ideal gaz sabitini (kJ/kg.K), T kelvin cinsinden sıcaklığı belirtmektedir. Gazların basınç değerleri bilindiği için bizim ilgilenmemiz gereken parametre molar hacimdir (v). Van Der Waals, Redlich-Kwong, Redlich-Kwong-Soave, Peng-Robinson fonksiyonları sırasıyla, tek bilinmeyen molar hacim olacak şekilde yeniden

düzenlendiğinde ikinci ve üçüncü dereceden denklemler elde edilmektedir (denklem 4.9, 4.10, 4.11, 4.12).

Tablo 4.1: Gerçek gaz denklemlerinde kullanılan ortak parametreler ve değerleri.

	R (kJ/kg.K)	T _{cr} (Kelvin)	P _{cr} (kpa)	ω
H ₂ O	0.4615	647.1	22060	0.344
CO ₂	0.1889	304.2	7390	0.225

$$f(v) = Pv + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} - RT - Pb = 0 \quad (4.9)$$

$$f(v) = v^3 - vb^2 - v^2 \frac{RT}{P} - v \left(\frac{RTb}{P} - \frac{a}{P\sqrt{T}} \right) - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0 \quad (4.10)$$

$$f(v) = v^3 - v^2 \frac{RT}{P} - v \left(b^2 + \frac{RTb}{P} - \frac{a\alpha}{P} \right) - \frac{a\alpha b}{P} = 0 \quad (4.11)$$

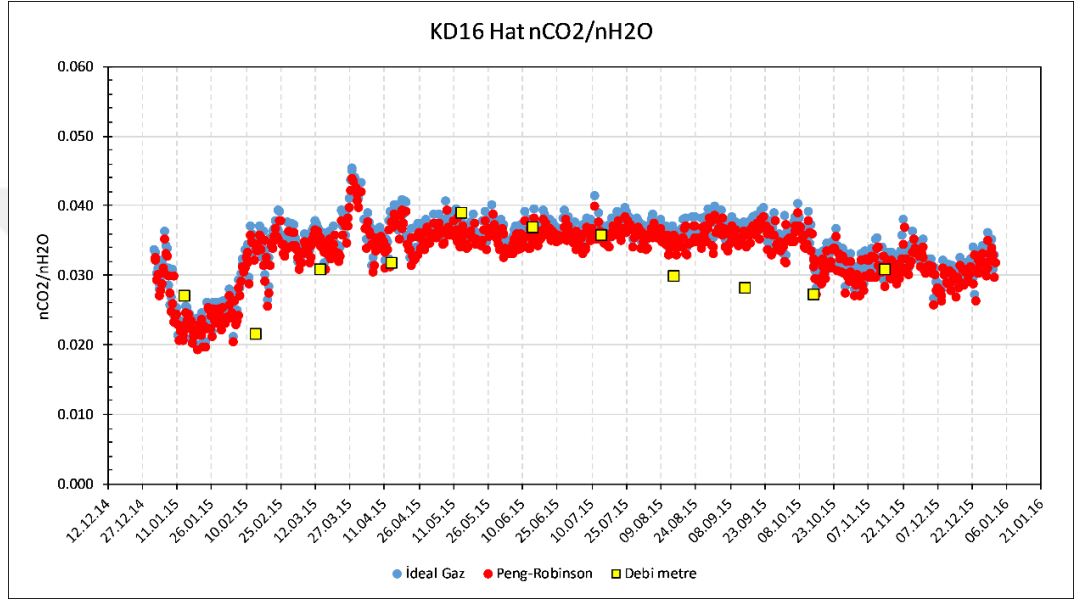
$$f(v) = v^3 + v^2 \left(b - \frac{RT}{P} \right) - v \left(3b^2 + \frac{RT2b}{P} - \frac{a\alpha}{P} \right) + b^3 + \frac{(RTb^2 - a\alpha b)}{P} = 0 \quad (4.12)$$

Bu denklemlerin çözülmesi için Newton iterasyonu içeren Visual Basic dilinde kod yazılmış ve endüstriyel uygulama için bütün bağıntıların sonuçlarını gösteren bir ara yüz oluşturulmuştur (Şekil 4.6). Yazılan kod **EK A**'da verilmiştir.

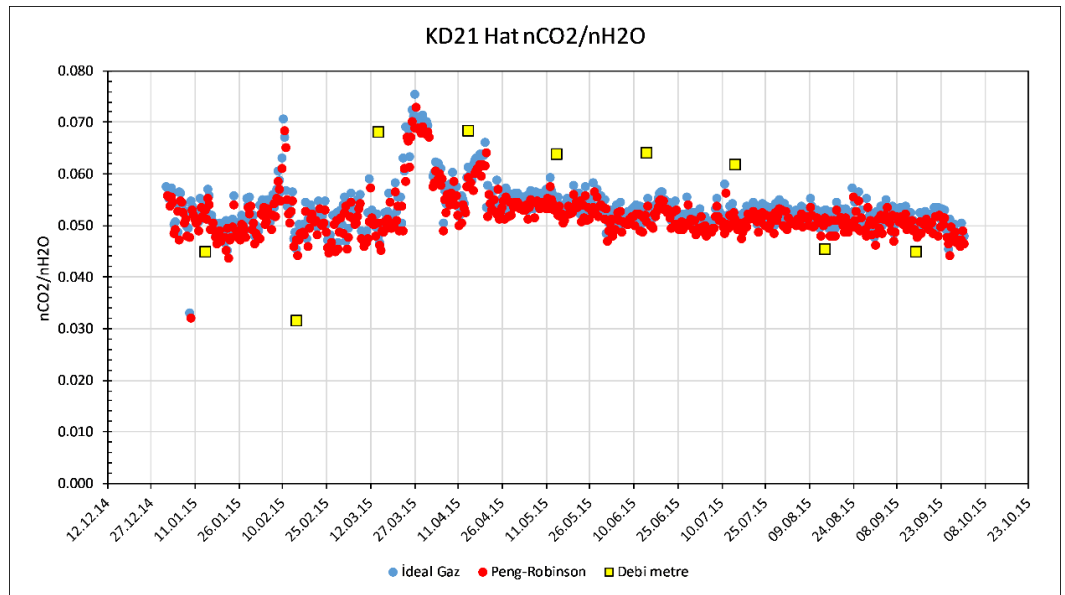
	CO2 (kmol/m3)	H2O (kmol/m3)	nCO2/nH2O
İdeal Gas Eq.	0.04478687	0.2717074	0.165
Wan Der Waals Eq.	0.04489541	0.2808449	0.160
Redlich-Kwong Eq.	0.04488843	0.2842285	0.158
Soave Eq.	0.04485855	0.2863033	0.157
Peng-Robinson Eq.	0.04488284	0.2869946	0.156

Şekil 4.6: İdeal ve Gerçek gaz denklemlerinin çözümü kullanılarak nCO₂/nH₂O oranını hesaplayan yazılımın ara yüzü.

Denklemlerden hesaplanan gaz/buhar oranı sonuçları düşük sıcaklıklarda birbirine yakın çıkarken yüksek sıcaklıklarda jeokimyasal modelleme sonuçlarını etkileyecek derecede farklılık göstermektedir. Bu nedenle, seperatörde yüksek basınç ve sıcaklıkta ayrılan gaz fazı için oran hesaplanırken, ideal gaz yerine Peng-Robinson denklemi kullanılmalıdır. Gaz denklemleriyle hesaplanan oranlar, debi metreyle ölçülen değerlerle karşılaştırıldığında sonuçların bazı kuyularda uyumlu (Şekil 4.7), bazı kuyularda ise (Şekil 4.8) uyumsuz oldukları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7: KD 16 kuyusunda ideal ve gerçek gaz denklemleriyle hesaplanan $\text{CO}_2/\text{nH}_2\text{O}$ oranlarının debi metre değerleriyle karşılaştırılması.



Şekil 4.8: KD 21 kuyusunda ideal ve gerçek gaz denklemleriyle hesaplanan $\text{CO}_2/\text{nH}_2\text{O}$ oranlarının debi metre değerleriyle karşılaştırılması.

Gaz denklemleriyle hesaplanan oranlar, basınç ve sıcaklık saatleri kullanılarak yapılan ölçümlerdeki hata paylarından oldukça fazla etkilenmektedirler. Hat üzerinde akış hızının değiştiği yerlerde sıcaklık saati çok fazla etkilenmezken, özellikle dirsek veya orifise yakın noktalarda bulunan basınç saatleri, akış hızındaki değişimlerden dolayı kayda değer miktarda etkilenebilmektedir. Türbilanslı akış, kalibrasyonsuz saat ve akış hızındaki değişimler gibi etkenler, gaz denklemlerinden elde edilen oranların hatalı olmasına sebep olabilmektedir. Bu nedenle, gaz denklemleriyle hesaplanan oranlar jeokimyasal değerlendirmede kullanılırken, diğer yöntemlerle de (debi metre, toplam gaz analizi, alkalinite vb.) gaz/buhar oranının kontrol edilmesi önerilmektedir. Diğer yandan, bu yöntemle saatlik bazda oran hesaplanabildiği için, gaz/buhar oranlarının saha bazında nasıl değiştiği ve genel eğilimin ne yönde olduğu kolayca belirlenebilmektedir.

4.4 Dinamik Basınç-Sıcaklık Ölçümü

Üretim kuyuları akış halindeyken, Kuster marka PTS aleti kullanılarak kuyu boyunca dinamik basınç ve sıcaklık ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.9). Alet, yüksek sıcaklığa sahip jeotermal kuyular için özel olarak tasarlanmıştır. Alette ileri teknolojiye sahip basınç ve sıcaklık sensörlerinin yanında debi ölçümü için ufak bir pervane de bulunmaktadır. Basınç ve sıcaklık, zaman ve derinlik verileriyle beraber depolanabilmektedir. Basınç verileri kuvarsdan yapılmış sensör aracılığıyla ölçülmektedir. Hızlı tepki veren RTD detektör sayesinde kuyu boyunca gözlemlenen sıcaklık farklılıkları yüksek hassasiyetle ölçülebilmektedir. Gerçek zamanlı ölçümlerde 300 °C’de 6 saat veri alınabilmektedir. Alet, üzerindeki hafıza kullanılarak kuyuya gönderildiğinde 350 °C’ye kadar 4 saat çalışabilmektedir (URL_2).

4.5 Modelleme İçin Yazılım Seçimi

Üçüncü bölümde korunum denklemleri ve nümerik çözüm yöntemi ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Jeokimyasal modelleme yöntemlerinin daha iyi anlaşılması ve bu yöntemleri kullanan yazılımların işleyiş mantığının irdelenmesi amacıyla Visual Basic dilinde birtakım kodlar yazılmıştır. Ancak, tezin kapsamında gerekli olan bütün

hesaplama adımları için kod yazmak yerine, jeokimyasal modellemede yaygın olarak kullanılan programlar incelenmiş ve bu tez çalışması için gerekli özelliklere sahip bir yazılım belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 4.9: Kuyu içi dinamik basınç ve sıcaklık ölçümü. a) Kuster marka PTS aleti. b) kuyuya gönderilmeden önce PTS aletinin lubrikatör içine yerleştirilmesi. c) Vinç yardımıyla lubrikatörün kuyu başına monte edilmesi. d) Mobil araca monte edilmiş makara sistemiyle PTS'in lubrikatör aracılığıyla kuyu içinde gönderilmesi ve dinamik basınç-sıcaklık ölçümlerinin yapılması.

Yaygın olarak kullanılan jeokimyasal modelleme programları genel olarak iki tür dosyadan oluşmaktadır. Bunlardan biri, denklem çözümleri ve kullanıcı ara yüzü için yazılmış kodları içeren icra edilebilir program dosyasıdır. Bir diğeri ise, veri tabanı olarak adlandırılan çeşitli dosyalardır. Yazılımlar, veri tabanı içindeki termodinamik ve kinetik parametreleri kullanarak girdi dosyasındaki parametreleri (konsantrasyon, sıcaklık, pH vs.) işlemekte ve tanımlanmış kimyasal sistem için jeokimyasal model sonuçlarını hesaplamaktadır. Jeokimyasal modelleme için; 1) bilgisayar yazılımına, 2) gerekli termodinamik ve kinetik parametreleri içeren veri tabanına, 3) ilgilenilen sistemin bazı fiziksel ve kimyasal parametrelerinin ölçümsel verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Programların kod kısmı, herhangi bir kimyasal sistemi referans almadan sadece matematiksel denklemlerle ve bunların çözüm algoritmalarıyla

ilgilenmektedir. Dolayısıyla, jeokimyasal modelleme yazılımlarının denklem çözüm algoritmaları hemen hemen aynı veya benzerdir. Denklemlerin nümerik çözüm yöntemlerinde farklılıklar olsa da bütün programlar aynı cebirsel denklem sistemini çözmeye çalışmaktadır. Nümerik algoritmadaki yakınsama problemlerinin giderilmesi ve bazı özel durumlarda sorunsuz ve hızlı çözümlemelerin yapılabilmesi için programlarda kullanılan nümerik yöntemlerde farklılıklar olabilmektedir. Programlarda farklı nümerik teknikler kullanılmasına rağmen çözüm için hesaplanan değerler genelde birbirine yakındır.

Bazı jeokimyasal modelleme programlarında, termodinamik veri tabanı kullanıcı erişimine kapalı olarak yazılımın içerisinde gömülü verilirken (örn. WATCH), birçok programda yazılımdan bağımsız olarak ayrı dosyalarda verilmektedir (örn. PHREEQC). Veri tabanının ayrı verilmesi sayesinde yazılımın işlevselliği bozulmadan denge sabitleri düzenlenebilmekte, herhangi bir reaksiyon kullanıcılar tarafından eklenip çıkarılabilmektedir. Veri tabanları kendi içlerinde tutarlı olmalarına rağmen, hiçbirisi her tür jeokimyasal sistemin modellenmesi için gerekli reaksiyon ve parametreyi kapsamamaktadır. Bazı veri tabanları çok sayıda reaksiyon içermesine rağmen, termodinamik parametrelerin geçerli olduğu sıcaklık aralıkları, ilgilenilen jeokimyasal sistem için yeterli olmayabilmektedir. Sonuç olarak, kullanılacak olan veri tabanının sorumluluğu tamamen kullanıcıya bırakılmaktadır. Dolayısıyla, jeokimyasal modelleme programlarını kullananların jeokimyasal termodinamik bilgilerinin yanında, veri tabanındaki parametrelerin geçerli olduğu aralıkları ve ilgili programın veri tabanı okuma mantığı hakkında da bilgi sahibi olması gerekmektedir.

Günümüzde jeokimyasal modelleme kabiliyetine sahip birçok yazılım bulunmaktadır. Her bir yazılımın kendine özgü kapsamı ve kabiliyetleri vardır. Yaygın kullanılan bazı yazılımların kabiliyetleri ve birbirlerine göre avantaj-dezavantaj durumları Tablo 4.2’de verilmiştir. PHREEQC’nin farklı çözeltileri birbiriyle karıştırabilmesi, sulu çözeltiye tersinmez reaksiyonla bileşen ekleyebilmesi, denge sağlanıncaya kadar mineralleri suda çözmesi veya çökeltmesi, farklı sıcaklık ve basınç koşulları için modelleme yapabilmesi ve sabit basınçta gaz fazı ile su fazını dengeleyebilmesi nedeniyle PHREEQC tez çalışması için uygun bulunmuştur.

Tablo 4.2: Jeokimyasal Modelleme programlarının karşılaştırılması (Bundschuh ve Zilberbrand 2011).

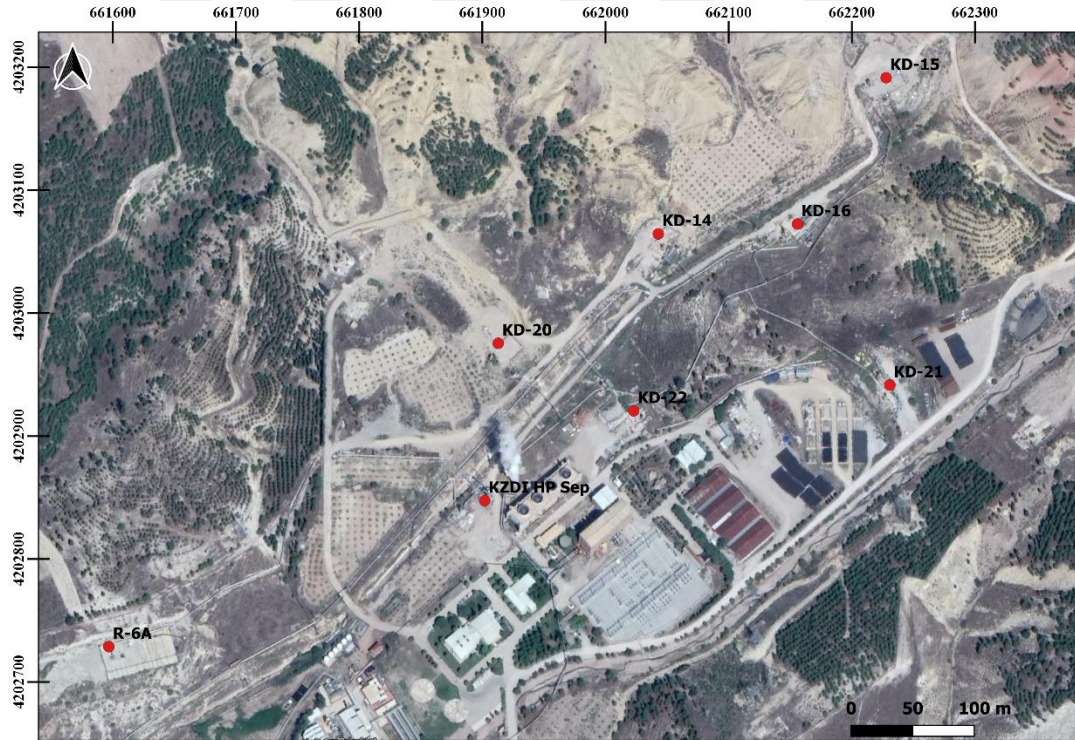
<i>Yazılımların Kabiliyetleri</i>	PHREEQC	NETPATHXL	Visual MINTEQ	MINEQL+*	EQ3/6, EQ6*	GWB*	OLI analyzers*	SOLMINEQ.88	MIN3P	PHSAT	PHT3D	TEQUIL	WINHUMIC V	SCALE 2000*	CHEAQS	GMIN	CHILLER	SHEMAT*	TOUGHREACT*	FRACHEM*	HP1	RETRASO
Maksimum Sıcaklık	300	50	50	50	300	300	300	350	50	300	300	250	25	250	50	300	350	300	300	300	300	300
Tatlı ve acı sularla işlem	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+		+		+		+	+	+		+	+
Tuzlu sularla işlem	+				+	+	+	+		+	+	+		+		+		+	+	+	+	
Faz geçişleri (Kaynama)					+		+	+									+		+	+		
Artımlı Tersinmez Reaksiyon	+	+			+	+	+	+	+	+	+			+		+	+	+	+	+	+	+
Kinetik modelleme	+				+	+	+	+	+	+	+			+				+	+	+	+	+
İyon değişimi	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+						+		+	+
Yüzey Kompleksleşmesi	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+		+		+	+			+		+	+
Doğal organik bileşen kompleksleri	+									+			+		+						+	+
Katı çözelti modelleme	+		+	+	+	+	+	+		+						+					+	+
İzotop Fraksiyonlanma	+	+			+	+				+									+		+	
Doygun Ortamda Taşınım	1D				1D	1D-2D			2D-3D	1D-3D	2D-3D			1D				2D-3D	2D-3D	2D-3D	1D	2D
Vadoz zonda Taşınım									+										2D-3D	2D-3D	1D	2D
Killerde Çok Bileşenli Difüzyon	+																					
Ters Modelleme	+	+																				
Belirsizliklerin Değerlendirilmesi	+																				+	
Kullanıcı Dostu Arayüz	+	+	+	+		+	+	+		+		+	+	+	+			+				+

PHREEQC (Parkhurst ve Appelo 2013), jeokimyasal modelleme uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan ve USGS'in web sitesinden ücretsiz indirilebilen bir yazılımdır (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>). PHREEQC, dünyadaki gerçek hidrojeokimyasal olayları hesaplamak için geliştirilmiş güçlü bir araçtır. Ayrıca; çözünmüş bileşenlerin taşınması sırasında gelişen kimyasal süreçler nedeniyle konsantrasyonların nasıl etkilendiği hakkında bilgi kazanılmasını sağlamaktadır (Appelo ve Postma 2004). Programın birçok kabiliyeti olmasına rağmen, jeotermal uygulamalarda genel olarak; doygunluk indeksi, türleştirme ve iyon dengesi hesaplamaları için kullanılmaktadır (Ullrich ve diğ. 2013; Baba ve diğ. 2008; Park ve diğ. 2015; Shestakova ve diğ. 2018; Sigfusson ve diğ. 2011). Halbuki; karışım, kaynama ve gaz kaçıışı gibi jeotermal süreçler de PHREEQC'de bulunan ilgili modüllerle modellenabilmektedir (Stefánsson ve diğ. 2016; Qi ve diğ. 2016). Bu modüllerin tezin amacı doğrultusunda kullanılabilmesi için belli bir iş akışı gerekmektedir. Bu nedenle, programın kabiliyetlerini entegre bir şekilde kullanabilmek için programda çeşitli modülleri çağıran anahtar kelimeler ve bu modüller için gerekli olan veri blokları kullanılarak bir iş akışı geliştirilmiştir. Geliştirilen iş akışının ayrıntıları beşinci bölümde verilmiştir.

5. JEOTERMAL REZERVUAR VE ÜRETİM KUYUSUNUN JEOKİMYASAL MODELLENMESİ

5.1 Modellemede Kullanılan Kuyular

Tez kapsamında kullanılmak üzere Zorlu Enerji'den Kızıldere jeotermal sahasındaki kuyulara ait veriler talep edilmiştir. Zorlu Enerji, sahadaki ilk santrali (KZD-I) besleyen kuyuların verilerini paylaşarak bu tez çalışmasına katkı sağlamıştır. Tez kapsamında kullanılan üretim kuyularının lokasyonları Şekil 5.1'de verilmiştir. Bu kuyularda kuyu içi dinamik sıcaklık ve basınç ölçümü, akışkan örneklemeyle aynı zamanda yapılmamıştır. Bu nedenle, model doğrulama çalışmaları için ölçüm ve örneklemenin aynı zamanda yapıldığı dört farklı kuyu kullanılmıştır (Kuyu 1-2-3-4). Bu kuyuların adları ve lokasyon bilgileri, Zorlu Enerji tarafından paylaşılmamıştır.



Şekil 5.1: KZD-I santralini besleyen ve tez kapsamında kullanılan üretim kuyuları.

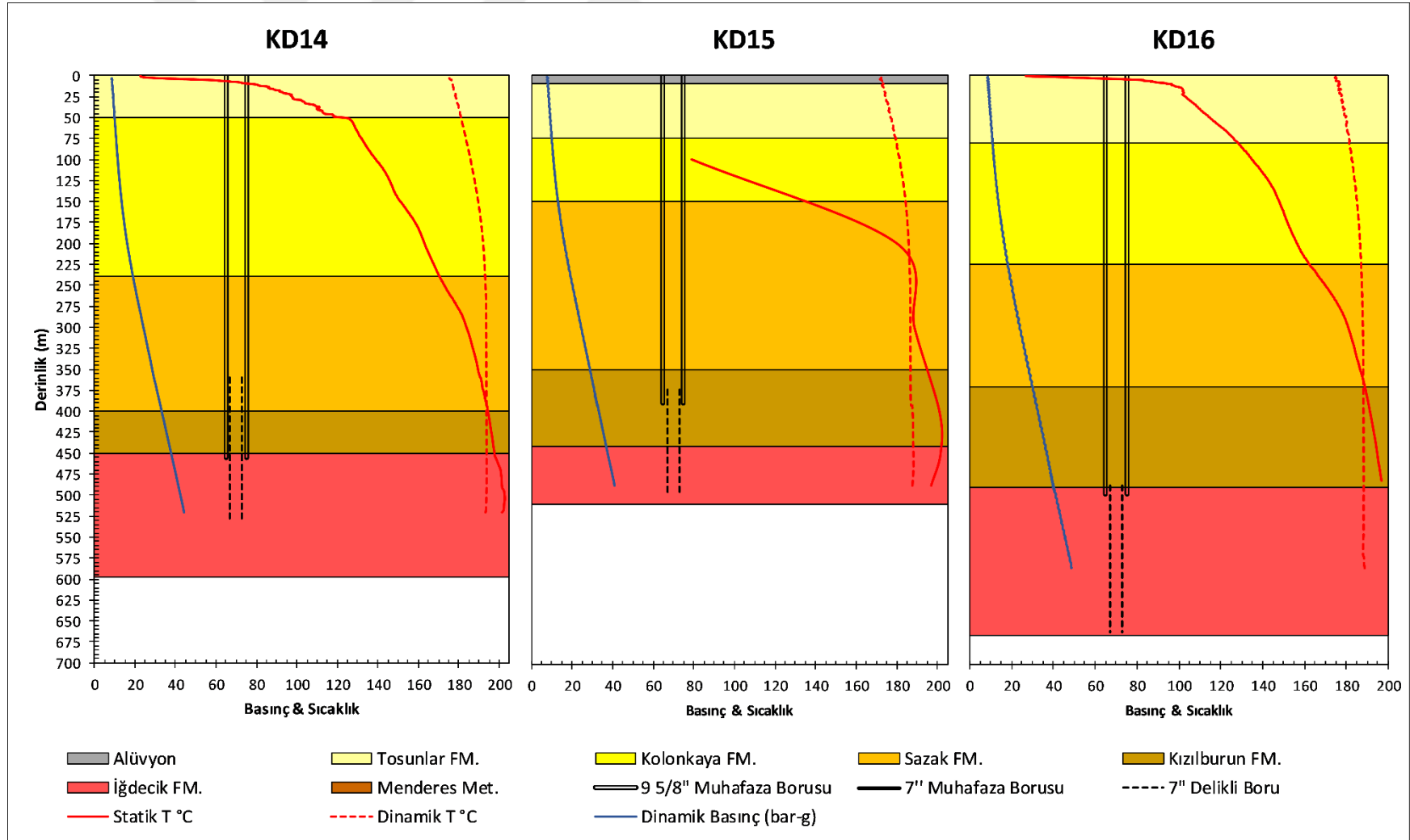
KZD-I'i besleyen 7 üretim kuyusundan 6'sı (KD14, KD15, KD16, KD20, KD21, KD22) 1970-1986 yılları arasında MTA tarafından açılan eski kuyulardır. R6A

kuyusu ise, sahanın özelleşmeyle Zorlu Enerji'ye devredilmesinden sonra 12.05.2011 tarihinde kazılmıştır. Kuyuların derinlik ve sıcaklık bilgileri Tablo 5.1'de verilmiştir. Eski kuyuların derinlikleri 597 ile 887 metre arasında değişmekte iken, R6A kuyusu 1551 metre ile eski kuyulardan daha derindir. KD serisi eski kuyular, İğdecik Formasyonuna ait mermer ve kuvarsitli seviyelerden üretim yapmaktadır. Bu zondaki dinamik rezervuar sıcaklığı, derinliğe ve lokasyona göre, 172 ile 195 °C arasında değişmektedir. R6A kuyusu, Menderes Metamorfikleri içerisinde, şistlerle ardalanmalı bulunan kuvarsit seviyelerinden üretmektedir. Bu kuyuda dinamik rezervuar sıcaklığı 188.9 °C ölçülmüştür.

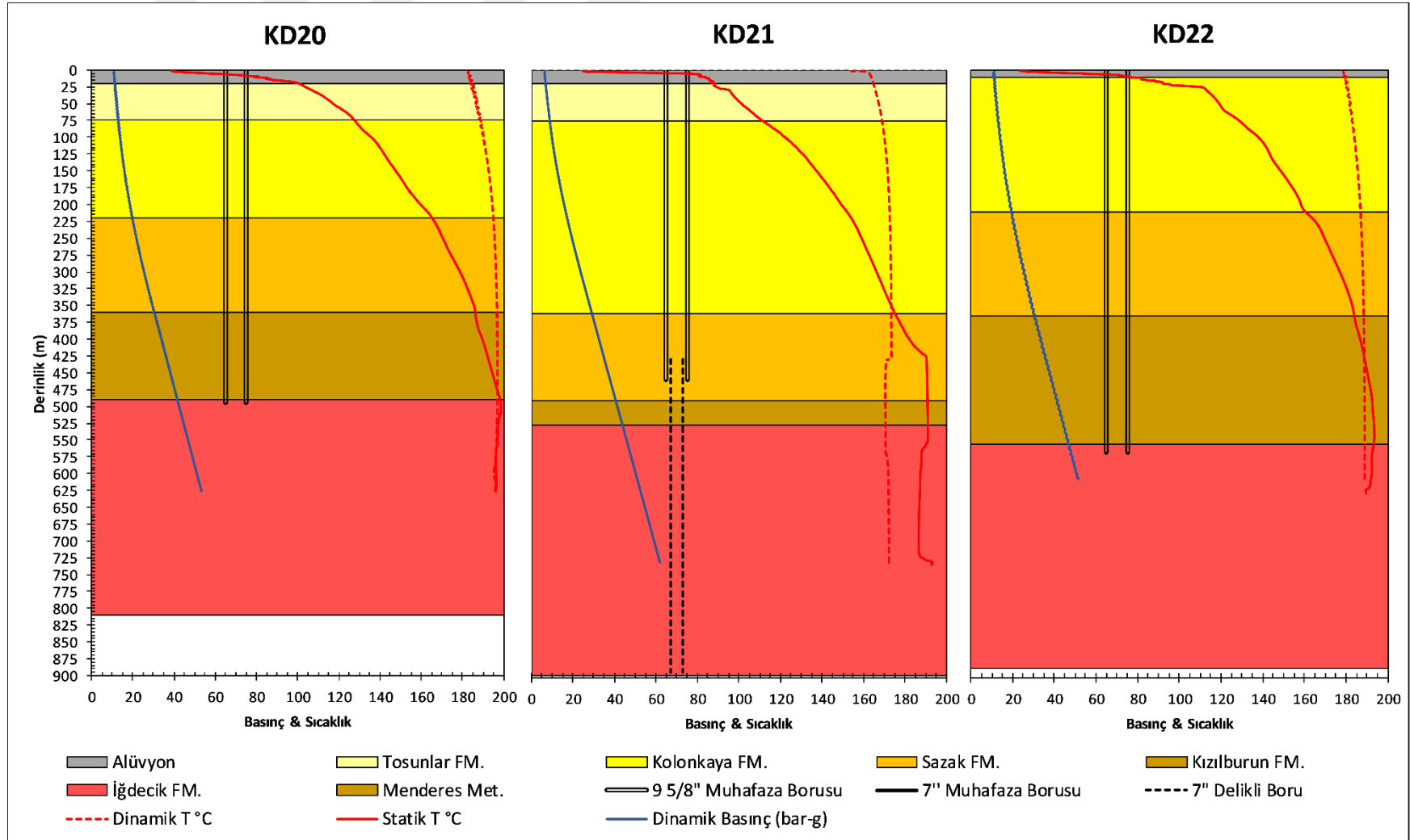
Tablo 5.1: Tez kapsamında kullanılan üretim kuyularına ait bilgiler.

Kuyu	Kuyu Derinliği	9 5/8" Derinliği	T _{Din} (°C) Rezervuar	Debi (t/s)	Rezervuar Formasyonu	Rezervuar Litolojisi
KD14	597	455.6	194	143	İğdecik Fm.	Mermer, Şist, Kuvarsit
KD15	510	389	187.7	133	İğdecik Fm.	Mermer, Şist, Kuvarsit
KD16	666.5	497	188.9	142	İğdecik Fm.	Mermer, Şist, Kuvarsit
KD20	810	495	195.7	135	İğdecik Fm..	Mermer, Şist, Kuvarsit
KD21	897	458	172.3	140	İğdecik Fm.	Mermer, Şist, Kuvarsit
KD22	887.5	555	189.1	140	İğdecik Fm.	Mermer, Şist, Kuvarsit
R6A	1551	1154	188.9	147	Menderes Met.	Şist, Kuvarsit

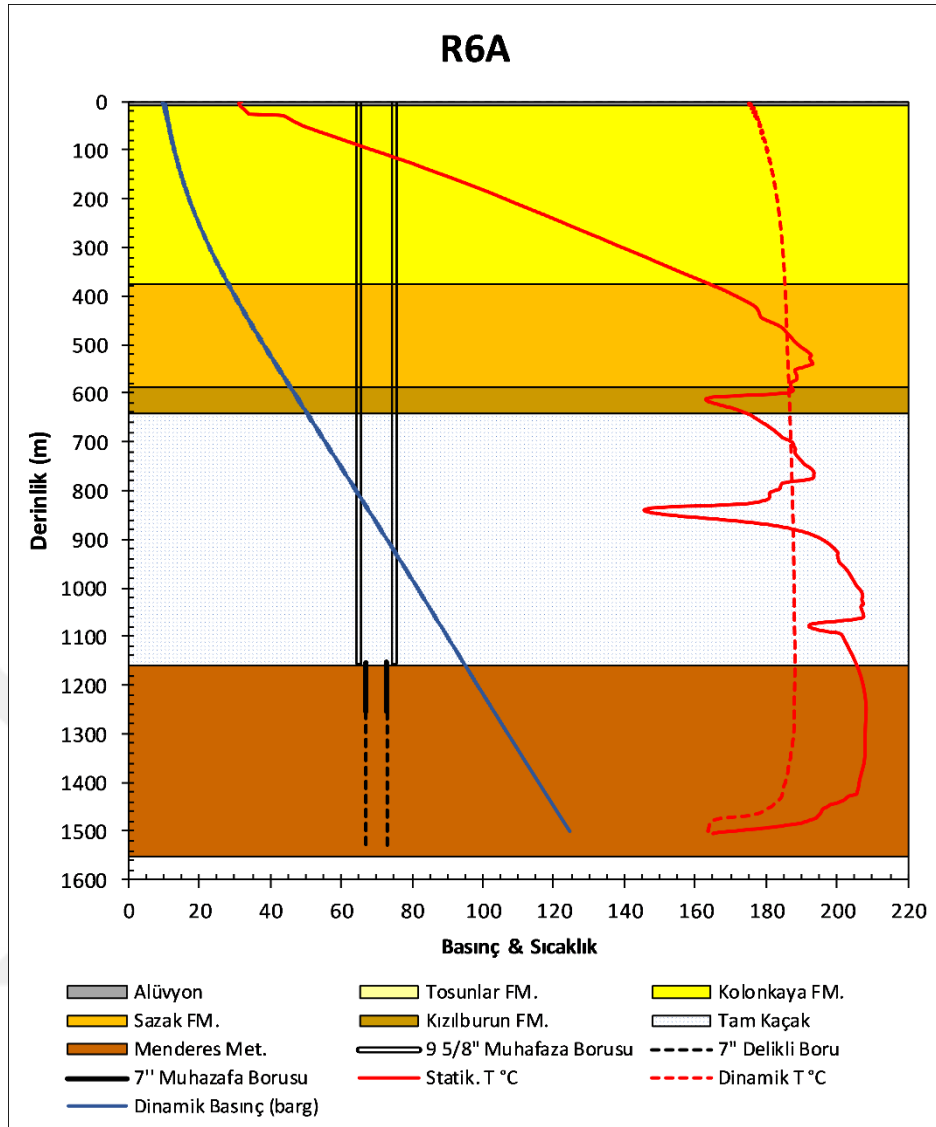
Kuyulara ait dinamik basınç, dinamik sıcaklık, statik sıcaklık, kuyu dizaynları ve kuyularda gözlemlenen stratigrafik istif Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4'de gösterilmiştir. KD20 ve KD22 kuyularında 9-5/8 inç kapalı muhafaza borusu sonrasında filtreli boru kullanılmamış ve kuyu rezervuar seviyesi çıplak bırakılmıştır. KD14'de 7 inç filtreli boru kullanılsa da kuyu tabanına kadar indirilmemiştir. Diğer kuyularda 7 inç filtreli boru kullanılmış ve kuyu tabanına kadar indirilmiştir. Tosunlar ve Kolonkaya formasyonlarına ait seviyelerde kuyu içi statik sıcaklık profilleri düşük eğime sahipken, sazak formasyonundan itibaren eğim artmakta ve özellikle İğdecik Formasyonunun rezervuar seviyelerinde düşey olmaktadır. R6A kuyusunda, 643.m ile 1161.m arasında tam kaçak olduğu için sondaj çamurunda sirkülasyon sağlanamamıştır. Bu nedenle, tam kaçağın olduğu seviyelere ait litoloji ve stratigrafi bilgisi net değildir. R6A'nın statik sıcaklık profiline göre tam kaçağa sebep olan zonlar nispeten soğuk sığ suları derinlere iletmektedir. KD20 ve KD22 kuyularında dinamik sıcaklık, statik sıcaklığa eşitken diğer kuyularda dinamik sıcaklık daha düşüktür.



Şekil 5.2: KD14, KD15, KD16 kuyularının dizaynı, stratigrafik kesiti, basınç ve sıcaklık değerleri.



Şekil 5.3: KD20, KD21, KD22 kuyularının dizaynı, stratigrafik kesiti, basınç ve sıcaklık değerleri.



Şekil 5.4: R6A Kuyu dizaynı, stratigrafik kesiti, basınç ve sıcaklık değerleri.

5.2 PHREEQC’de Jeokimyasal Modelleme Prosedürü

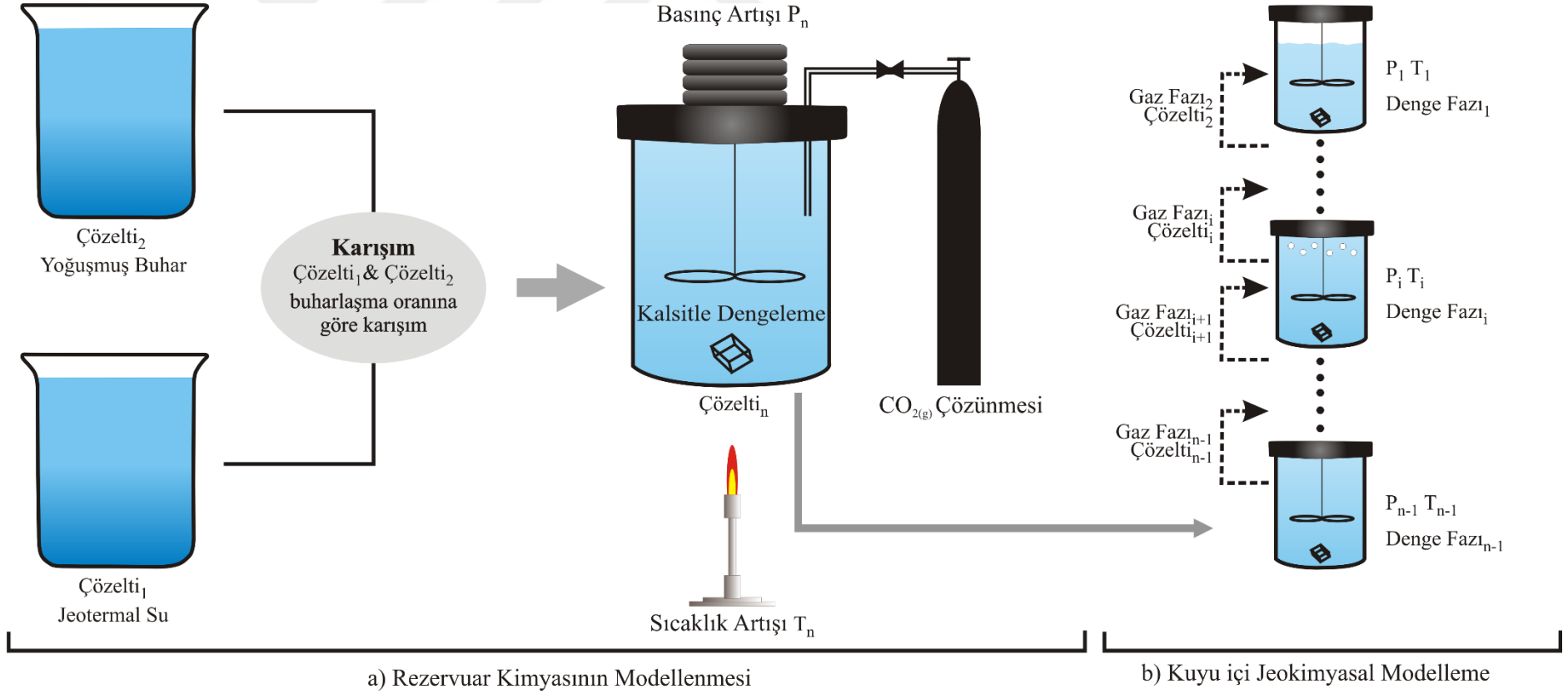
Jeotermal akışkan kuyu içerisinde yükselirken meydana gelen kaynama, çözülmüş gazların kaçışı, adyabatik soğuma ve mineral çökelimi gibi prosesler sonucunda, seperatör şartlarında akışkanın fizikokimyası değişerek rezervuar şartlarındaki özelliklerinden uzaklaşmaktadır. Jeotermal akışkanın kuyu boyunca geçirdiği jeokimyasal evrimin modellenebilmesi için öncelikle rezervuar kimyasının bilinmesi gerekmektedir. Kızıldere jeotermal sahasında rezervuardan doğrudan örnekleme yapılmadığı için, jeokimyasal modelleme çalışmalarında önce rezervuar şartlarındaki akışkan özellikleri belirlenmiştir. Modellenen rezervuar kimyasıyla

beraber kuyu içi dinamik basınç ve sıcaklık verileri kullanılarak, Jeppu ve diğ. (2012)'nin önerdiği ardışık tepkime kabı (sequential batch reactor) konseptiyle kuyu içi jeokimyasal evrim modellenmiştir. PHREEQC, hem yaygın kullanılan ücretsiz bir yazılım olması hem de tezin amacı doğrultusunda gerekli modelleme kabiliyetlerine sahip olması nedeniyle bu tez çalışması için tercih edilmiştir. Ancak; PHREEQC'de rezervuar ve kuyu kimyasını modellemek için, bir boyutlu taşınım modülünde olduğu gibi, tek bir buton veya modül bulunmamaktadır. Bu nedenle, tez amacı doğrultusunda PHREEQC'de modelleme yapabilmek için öncelikle bir iş akışı (prosedür) geliştirilmiştir (Şekil 5.5). Bu prosedür izlenerek gerçek laboratuvar malzemeleriyle de rezervuar ve kuyu kimyası deneysel belirlenebileceği için, geliştirilen iş akışının daha kolay anlaşılması amacıyla, PHREEQC komut dili yerine Şekil 5.5'deki laboratuvar malzeme ve yöntemleri kullanılmıştır.

5.2.1 Rezervuar Su Karakteristiğinin Modellenmesi

ICP-MS veya iyon kromatografisiyle yapılan analizler, suda çözünmüş bileşenlerin toplam kütle kompozisyonunu vermektedir. Jeotermal suda çözünmüş bileşenlerin analitik değerleri kullanılarak minerallerin çözünme veya çökme durumlarının belirlenebilmesi için, toplam kütle kompozisyonunun iyonik ve moleküler türlerin arasında aktivitelerine göre nasıl dağıldığı hesaplanmalıdır. Bu işleme jeokimyasal modellemede “türleştirme” denilmekte ve PHREEQC ile yapılan modellemelerin ilk basamağını oluşturmaktadır. Programda türleştirme, “Çözelti (solution)” veri bloğunun her bir su için tanımlanmasıyla yapılmaktadır.

Jeotermal su ve kondense buhara ait kimyasal analizler kullanılarak PHREEQC'de iki ayrı çözelti tanımlanmıştır (Şekil 5.5-a). Buharlaşma esnasında çok az miktarda iyon gaz fazına geçtiği için kondense buhar programa saf su olarak girilmiştir. Uçucu olmayan ve mineral olarak çökelmeyen bileşenlerin rezervuar konsantrasyonlarını hesaplamak için çift faz akış koşullarındaki buharlaşma oranı kullanılarak, örneklenen jeotermal su ve kondense buharın birleştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 5.5: Rezervuar ve kuyu içini jeokimyasal modellemek için PHREEQC’de kullanılan iş akışı. Dinamik alınan basınç ve sıcaklık sayısı “n” alt indisi ile gösterilmiştir. “0” alt indisi, rezervuar için modellenen çözeltiyi belirtirken “n” seperatör şartlarını göstermektedir. Alt indisler rezervuardan seperatör şartlarına doğru artmaktadır. Alt indis “i”, 0 ile n arasında ilk gaz kabarcığının oluştuğu basınç ve sıcaklık verisini belirtmektedir.

Kuyu boyunca adyabatik buhar ayrımı olduğu varsayılarak buharlaşma oranı hesaplanabilmektedir. Bu varsayıma göre, jeotermal akışkan kuyu boyunca çevresine kondüktif olarak ne ısı vermekte ne de çevresinden ısı almaktadır. Diğer bir ifadeyle, rezervuarda sıvı fazda bulunan suyun entalpisi, ısı enerjisinin korunumu prensibi gereği, yüzeyde sadece su ve buhar entalpisi arasında buharlaşma oranına göre korunarak paylaşılmaktadır (Denklem 5.1).

$$H_{rez} = (1 - x)H_l + xH_v \quad (5.1)$$

H_{rez} , su fazlı rezervuarın entalpisidir. H_l ve H_v , sepratör şartlarında sırasıyla suyun ve buharın entalpi değerleridir. x , ise cevabı aranan kütlece buharlaşma oranıdır. Buharlaşma oranının belirlenmesiyle, kütlenin korunumu prensibi kullanılarak benzer şekilde çözünmüş konservatif bileşenlerin rezervuar konsantrasyonları hesaplanabilmektedir (Denklem 5.2).

$$C_{res} = (1 - x)C_l + xC_v \quad (5.2)$$

Bu denklemde C , molar konsantrasyonları belirtmektedir. Alt indisler, denklem (5.1)'dekiyle aynıdır. Seperatör şartlarında örneklenen su ve kondense buhardaki bileşenlerin molar konsantrasyonları, buharlaşma oranıyla beraber denklem (5.2)'de yerine koyularak rezervuar şartlarındaki seyreltik konsantrasyonlar hesaplanmaktadır. PHREEQC'de tanımlanmış olan jeotermal su (Çözelti₁) ve kondense buhar (Çözelti₂) çözeltileri, entalpiden hesaplanmış buharlaşma oranları kullanılarak "MIX" modülünde karıştırılmıştır (Şekil 5.5-a). Bu modülde su (Çözelti₁) ve kondense buhar (Çözelti₂), karışım katsayılarıyla çarpılmakta ve rezervuar kimyasını adım adım oluşturmak için yeni bir çözelti (Çözelti₀) olarak kaydedilmektedir. Böylece, sadece buharlaşma nedeniyle konsantrasyonları artan bileşenlerin rezervuardaki ilksel değerleri bu aşamada belirlenmektedir.

Farklı basınç ve sıcaklıkta suda çözünmüş türlerin dağılımı, mineral doygunlukları ve gaz basınçları hesaplanırken, ilgili reaksiyonlara ait denge sabitleri oldukça önem arz etmektedir. Basıncın denge sabitine etkisi genelde çok fazla değildir. Ancak; Wolf Boenish ve Evans (2013)'a göre basınç değerlerinin çok değişmesi kalsitin denge sabitini etkilemektedir. Tez çalışmasında kullanılan hidrokinamik basınç değerleri 3 ile 190 bar arasında değişmektedir. Macdonald ve North (1974)'un bulgularına göre, bu basınç farklılığında $\log K_{Kalsit}$ değeri sadece 0.2 birim

değişmektedir. Diğer yandan, 25 °C ile ortalama rezervuar sıcaklığı olan 200 °C arasında $\log K_{Kalsit}$ değeri 2.58 birim değişmektedir. Dolayısıyla, tez kapsamında kullanılan basınç ve sıcaklık aralıklarında, sıcaklığın denge sabitine olan etkisi basıncın etkisinden daha fazladır. Jeotermal akışkan kuyuda yükselirken hidrodinamik basıncın düşmesi sonucunda adyabatik soğuduğu için Çözelti_0 'ın basınç ve sıcaklığı rezervuarda ölçülen değerlere yükseltilmiştir (Şekil 5.5-a). Bu aşamada, veri tabanında bulunan bütün reaksiyonların denge sabitleri, rezervuar basınç ve sıcaklığına göre PHREEQC'de yeniden hesaplanmaktadır.

Jeotermal su kuyu içinde yükselirken basıncın düşmesi sonucunda, rezervuar şartlarında suda çözünmüş halde bulunan gazların büyük bir bölümü gaz fazına geçmektedir. Dolayısıyla, seperatör şartlarında örneklenen jeotermal suda çözünmüş gaz miktarı rezervuardaki değerinden oldukça az olmaktadır. Rezervuar şartlarında suda çözünmüş toplam gaz miktarını ve kısmi basınçlarını hesaplamak için seperatör şartlarındaki gaz fazına ait NCG ve buhar oranının belirlenmesi gerekmektedir. Kızıldere jeotermal sahasından alınan gaz örneklerinin analizine göre yoğunlaşmayan gazların %99'u CO₂'dir (Tablo 5.2). Bu nedenle, NCG'nin tamamının CO₂'den oluştuğu kabul edilmiş ve debimetre kullanılarak ölçülen molar NCG/buhar oranları, nCO₂/nH₂O olarak kullanılmıştır. 1 kg rezervuar suyundan kaç mol CO₂'nin kuyu boyunca gaz fazına geçtiğini hesaplamak için seperatör şartlarında ölçülen molar CO₂/H₂O oranları ve entalpiden hesaplanan buharlaşma oranları kullanılmıştır. 1 kg rezervuar suyu için hesaplanan nCO_{2(g)} miktarı, Çözelti_0 'a (1 kg) PHREEQC'de tersinmez reaksiyonla eklenmiştir (Şekil 5.5-a).

Kızıldere jeotermal sahasında gözlemlenen çökel mineralleri üzerine yapılan önceki çalışmalarda, ana çökel mineralinin kalsit olduğu belirtilmiştir (Tarcan ve diğ. 2016; Yenice ve Dünya, 2007; Şimşek ve diğ. 2005; Giese ve diğ. 1998; Ölçenoğlu 1986). Model doğrulama çalışmalarında kullanmak amacıyla temin edilen dört kuyuya ait jeotermal akışkan, kısa dönem test sürecinde inhibitör kullanılmadan örneklenmiştir. Kuyu içinde kalsit mineralinin çökmesi kuvvetle muhtemel olduğu için örneklenen sudaki toplam kalsiyum konsantrasyonlarına şüpheyle yaklaşmıştır. Bu kuyularda kalsit mineralinin çöküp çökmediğini kontrol etmek için önce, Çözelti_0 kalsitle denge reaksiyonuna girmeden hesaplamalar yapılmış ve kalsitin doygunluk indeksinin sıfırdan küçük olduğu gözlemlenmiştir. Çözelti_0 'ın kalsit

çözme eğiliminde olması bu kuyularda kalsitin çökeldiğini belirtmektedir. Ayrıca; KZD-I santralini besleyen üretim kuyularında inhibitör kullanılmasına rağmen inhibitör performansları çeşitli sebeplerden dolayı değişkenlik gösterebilmektedir. Dolayısıyla, hem yeni kuyularda kalsiyumun ilksel rezervuar değerinin hesaplanması hem de inhibitör performansının kontrol edilmesi amacıyla sahada ana çökel minerali olan kalsit, Çözelti_0 ile denge reaksiyonuna sokulmuştur. Tam dengenin sağlanması için kalsitin doygunluk indeksi sıfır olacak şekilde ayarlanmıştır. Böylece, rezervuar şartlarındaki su kimyası ve çözünmüş karbondioksitin kısmi basıncı, kuyu içi jeokimyasal evrimin modellenmesi için başlangıç değerleri olarak belirlenmiştir.

5.2.2 Kuyu İçi Jeokimyasal Evrimin Modellenmesi

Modellenen rezervuar kimyası, ölçülen her bir dinamik basınç ve sıcaklık değeri ardışık bir şekilde kullanılarak, tepkime kaplarında kalsit ve gaz fazıyla dengelenmiştir (Şekil 5.5-b). PHREEQC’de gaz fazı olarak $\text{CO}_{2(g)}$ ve $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ bileşenleri tanımlanmış ve sabit basınç opsiyonu seçilmiştir. Ölçülen rezervuar basınç ve sıcaklıklarına göre, jeotermal akışkan rezervuarda sıkıştırılmış sıvı fazdadır. Bu nedenle, PHREEQC’de gaz fazı için tanımlanan bileşenlerin kısmi basınçlarına sıfır değeri verilerek başlangıçta gaz fazının olmaması sağlanmıştır. Rezervuar su kimyasının modellenmesi aşamasında kalsitin çözünmesine izin verilirken kuyu içi modellemede sadece çökmesine izin verilmiştir. Çünkü, jeotermal akışkan 9 5/8 inç kapalı boru boyunca yükselirken yan kayaçla teması kesilerek kapalı bir sistem olmakta ve termodinamik olarak kalsitin çözünme eğilimi olsa bile jeotermal suyun çözebileceği kalsit minerali ortamda bulunmamaktadır. Kuyu içi modellemede tek bir sulu çözelti ve gaz fazı tanımlanmaktadır. Jeokimyasal modellemeye belirlenen Çözelti_0 kuyu içi modellemede başlangıç çözeltisini oluştururken, kısmi basınçları sıfır girilmiş $\text{CO}_{2(g)}$ ve $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ bileşenleri ise başlangıçtaki gaz fazını oluşturmaktadır. Aslında kısmi basınçlar sıfır girildiği için başlangıçta bir gaz fazı yoktur ancak gaz fugasitelerinin hesaplanması için PHREEQC’ye gaz fazının tanımlanması gerekmektedir. Sadece ilk başlangıç için (rezervuar) tanımlanan sulu çözelti ve gaz fazı, ilgili basınç ve sıcaklık değerlerinde tepkime kaplarında reaksiyona sokulduktan sonra diğer basınç ve sıcaklıktaki tepkime kabına aktarılırken, denge reaksiyonu sonucu çökelen kalsit ilgili tepkime kabında kalmaktadır. Kuyu akıştayken alınan

dinamik basınç ve sıcaklık veri sayısı çok fazla olduğu için Şekil 5.5-b’de gösterilen iş akışını PHREEQC’de manuel oluşturmak oldukça zordur. Bu nedenle C# programlama dili kullanılarak bir kod yazılmış ve fazla sayıdaki basınç-sıcaklık verileri kullanılarak Şekil 5.5-b’deki modelleme prosedürü PHREEQC dilinde oluşturulmuştur. Her bir tepkime kabında yerel dengenin olduğu varsayılmıştır. Diğer bir deyişle, reaksiyon kinetiği ve zaman dikkate alınmamıştır.

5.2.3 Veri Tabanı Seçimi ve Revizyonu

Modelleme çalışmalarının ilk aşamalarında, PHREEQC.dat ve LLNL.dat gibi oldukça yaygın kullanılan veri tabanları ile ayrı ayrı hesaplamalar yapılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. PHREEQC.dat veri tabanı, sahada ölçülen buharlaşma ve gaz/buhar oranı değerleriyle oldukça tutarlı sonuçlar vermiştir. Tutarlı sonuçların elde edilmesini sağlayan ana faktör, Peng Robinson denklemlerinin çözümü için gerekli parametrelerin bu veri tabanında olmasıdır. Diğer yandan, LLNL.dat veri tabanının daha çok reaksiyon içermesi ve bu reaksiyonlara ait denge sabitlerinin sıcaklık aralıklarının daha geniş olması nedeniyle, LLNL.dat veri tabanı ile hesaplanan kalsiyum konsantrasyonları daha tutarlı çıkmıştır. Her iki veri tabanı farklı parametrelerde tutarlı sonuçlar verdiği için her iki veri tabanı birleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, PHREEQC.dat veri tabanında yer alan ve Peng Robinson denklemlerinin çözümü için gerekli olan parametreler (Tcr, Pcr, Asentrik faktör), LLNL.dat veri tabanında ilgili alanlara taşınarak modifiye veri tabanı (LLNL*.dat) oluşturulmuş ve modelleme çalışmalarında bu veri tabanı kullanılmıştır. Veri tabanlarının karşılaştırılmasıyla ilgili ayrıntılı bilgiler, “Model Doğrulama” bölümünde verilmiştir.

5.3 Örneklenen Akışkanların Kimyası

Örneklenen akışkanların kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.2’de verilmiştir. Kondensır aracılığıyla soğutularak örneklenen suların kuyu başında ölçülen pH’ları 7.17 ve 8.97 arasında değişmektedir. Redoks değerleri kuyu başında -112 ile -16.9 mV arasında ölçülmüştür. Analiz sonuçlarının hata oranları (%) $\pm$ %5 aralığındadır.

Uluslararası hidrojeologlar birliğinin önerdiği sınıflamaya (IAH 1979) göre, örneklenen sular $\text{Na-HCO}_3\text{-SO}_4$ su tipindedir. Şekil 5.6'da verilen Piper diyagramına göre, sularda çözünmüş majör iyonların oranları hemen hemen aynıdır ve sular benzer litolojiye sahip rezervuardan gelmektedir. Tez kapsamında kullanılan kuyuların jeokimyasal özellikleri, sahada açılan diğer kuyularla aynıdır (Haklıdır ve diğ. 2011; Tarcan ve diğ. 2016).

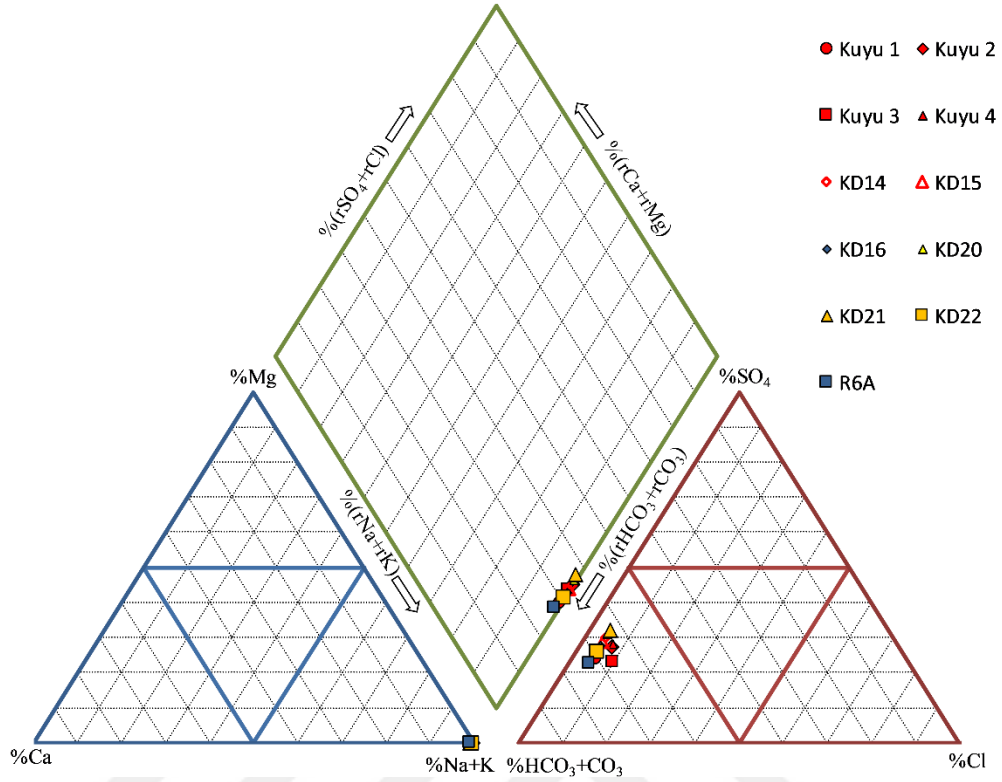
Üçüncü santral projesi kapsamında açılan dört kuyunun kısa dönem akış testlerinde gerçekleştirilen örnekleme çalışmaları, kuyu içi basınç-sıcaklık ölçüm operasyonu ile aynı anda gerçekleştirilmiştir. Yüksek debilerde karşı kuvvet fazla olduğu için basınç-sıcaklık ölçüm aleti yüksek debilerde kuyu içine gönderilememektedir. Bu nedenle Kuyu 1-2-3-4'de düşük debilerde ölçüm yapılmıştır. Pratikte aynı debiyi ayarlamak çok mümkün olmadığı için, basınç-sıcaklık ölçüm aletinin kuyu içine inebileceği herhangi bir debi ayarlanarak kısa dönem akış testleri gerçekleştirilmiştir. Test düzeneğinde akışkan basıncı susturucuda 1 atm'ye düşmektedir. KZD-I'i besleyen KD serisi üretim kuyularında seperasyon basıncı hemen hemen aynıken (ort 4 bar-g), kısa dönem testlerde akışın ucu atmosfere açık olduğu için Kuyu 1-2-3-4'ün mini seperatör basınç ve sıcaklık değerleri debiye göre farklılık göstermektedir. Bu farklılık nedeniyle, Tablo 5.2'de alkalinite, pH, EC ve çözünmüş bileşenlerin toplam kütleleri değişkenlik göstermektedir. Farklı miktarda gaz kaçıışı alkalinite ve pH'ın farklı olmasına sebep olurken, farklı buharlaşma oranları EC ve çözünmüş bileşenlerin toplam kütlelerini etkilemiştir.

Gaz analiz sonuçlarına göre yoğunlaşmayan gazların %99'u karbondioksittir. Seperatör şartlarında gaz fazında ölçülen CO_2 molar fraksiyonları 0.022 ve 0.095 arasında değişmektedir. Ca ve Mg içeren minerallerin çözünürlükleri sıcaklık arttıkça azaldığı için örneklenen jeotermal sularda bu bileşenlerin konsantrasyonları düşüktür. Ayrıca; Kuyu 1-2-3-4'de örnekleme esnasında inhibitör kullanılmadığı için karbonatlı minerallerin kuyu boyunca çökelmeleri neticesinde Ca ve Mg konsantrasyonları, termodinamik dengeye göre beklenen değerlerden düşük çıkmıştır (Tablo 5.4).

Tablo 5.2: Tez kapsamında kullanılan üretim kuyularının seperatör şartlarındaki akışkan kimyası. Örnekleme tarihi: 02.04.2015. Su kompozisyonu birim mg/kg'dır.

Parametreler	Kuyu 1	Kuyu 2	Kuyu 3	Kuyu 4	KD14	KD15	KD16	KD20	KD21	KD22	R6A
Debi (ton/saat)	178	110	135	175	143	133	142	135	140	140	147
Tsep(°C)	154.4	131	146	133.2	154	154.11	153	152.2	149.1	148.9	147.9
Psep (bar-g)	5.2	2	3.7	2.2	4.38	4.3	4.3	4.39	3.98	4.04	3.95
Buharlaşma Oranı (%)	17.82	21.43	19.27	20.33	8.32	6.85	7.38	9.31	4.39	8.30	8.26
<i>Su Kompozisyonu (mg/kg)</i>											
TpH	50.8	24.5	46.4	48.2	39.80	31.20	30.50	29.50	28.70	27.30	27.10
pH	7.66	8.35	7.17	8.09	8.65	8.66	8.58	8.65	7.83	8.97	8.22
EC (µS/cm)	5640	5860	6010	5770	4310	4460	4340	4500	4030	4420	4190
Eh (mV)	-49.3	-86.5	-16.9	-76.5	-112.3	-109.3	-105.2	-147	-62.9	-85.7	-89.3
Alkalinite (HCO ₃)	2887	2517	2891	2535	2067	2200	2278	2007	2049	2279	2336
B	28.50	26.00	28.50	28.00	20	19	18	19	18	18	23
Br	1.09	1.07	0.74	1.13	0.5	0.4	0.5	0.5	0.7	0.5	0.5
Ca	3.50	3.48	4.16	3.87	2.98	3.44	4.46	4.78	9.82	6.98	7.94
Cl	138	165	249	168	89.9	91.3	91.1	87.9	87.9	92.7	89.3
F	26.7	26.3	32.8	21.1	27	21	25	21	12	18	21
K	206	200	200	187	123	116	115	120	100	123	118
Li	5.10	5.00	4.98	4.69	3	3.1	3.1	3.1	3.4	3.3	3.4
Mg	0.09	0.21	0.22	0.23	0.03	0.06	0.13	0.13	0.45	0.21	0.70
Na	1415	1441	1407	1434	1135	1120	1174	1096	1244	1132	1111
SO ₄	756	832	784	867	744	745	738	756	821	675	572
SiO ₂	589	538	497	499	279	259	257	300	240	270	259
% e	-0.28	3.40	-3.72	2.19	0.17	-2.45	-1.36	-0.41	4	-1.35	-1.06
<i>Gaz Kompozisyonu (kuru gaz %)</i>											
CO ₂	99.35	99.29	99.33	99.17	98.88	98.85	99.21	98.98	99.02	98.96	98.97
H ₂ S	0.05	0.051	0.05	0.045	0.044	0.035	0.03	0.041	0.034	0.038	0.037
N ₂	0.34	0.39	0.4	0.34	0.54	0.67	0.36	0.62	0.45	0.62	0.59
CH ₄	0.24	0.25	0.21	0.42	0.52	0.42	0.38	0.34	0.48	0.37	0.37
Ar	0.0048	0.0029	0.0038	0.003	0.0037	0.006	0.0044	0.0062	0.0038	0.0038	0.0049
O ₂	0.0053	0.0046	0.0033	0.0027	0.0045	0.0066	0.0051	0.0076	0.0028	0.0073	0.0061
H ₂	0.0057	0.0078	0.0116	0.0104	0.0036	0.0014	0.0031	0.0015	0.0036	0.0036	0.0099
He	0.000046	0.000034	0.000019	0.000037	0.000077	0.000034	0.000062	0.000058	0.000034	0.000029	0.000062
C ₂ H ₆	0.0018	0.0022	0.0014	0.0031	0.0055	0.005	0.0042	0.0047	0.0048	0.005	0.0039
C ₃ H ₈	0.00042	0.00054	0.00034	0.00103	0.00069	0.00028	0.00046	0.00071	0.00052	0.00043	0.00057
nCO ₂ /nH ₂ O	0.081	0.079	0.095	0.075	0.022	0.028	0.031	0.032	0.069	0.048	0.067

Piper Diyagramı



Şekil 5.6: Analiz sonuçlarının Piper diyagramında gösterimi.

5.4 Rezervuar Akışkan Karakteristikleri

Tez kapsamında PHREEQC için geliştirilen iş akışı kullanılarak hesaplanan rezervuar akışkan karakteristikleri Tablo 5.3’de verilmiştir. Kullanılan iş akışıyla rezervuar kimyasının hesaplanabilmesi için jeotermal akışkanın rezervuarda sıvı fazda olması gerekmektedir. Suyun hesaplanan kısmi basıncı, ilgili rezervuar sıcaklığındaki buhar basıncını ifade etmektedir. CO_2 ’in kısmi basıncı (P_{CO_2}) PHREEQC’de hesaplanırken fugasite katsayısı, Henry sabiti ve çözülmüş $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ türünün aktivitesi dikkate alınmaktadır. Tablo 5.3’de görüldüğü gibi, su ve suda çözülmüş karbondioksitin kısmi basınçları toplamı (TGB) ölçülen rezervuar basıncından (P_{rez}) düşüktür. Bu durum, jeotermal akışkanın rezervuarda sıvı fazda olduğunu ve gaz kabarcıklarının bulunmadığını belirtmektedir. Dolayısıyla, hesaplama prosedüründe kullanılan, jeotermal akışkanın rezervuarda sıvı fazda olduğu varsayımı doğrulanmaktadır. TGB’nin önemli olduğu bir diğer husus debidir. Maksimum debi bu değere göre ayarlanmalıdır.

Tablo 5.3: Rezervuar kimyası ve toplam gaz basınçları.

Parametreler	Kuyu 1	Kuyu 2	Kuyu 3	Kuyu 4	KD14	KD15	KD16	KD20	KD21	KD22	R6A
T _{Rez} (°C)	237	234	236	231	193.75	186.92	188.43	196.78	170.46	189.04	187.91
P _{H2O}	49.1	43.9	48.2	46.7	15.20	12.77	13.74	16.17	9.06	14.06	17.40
P _{CO2}	86.2	102.7	112.14	95.5	11.89	13.18	15.38	19.60	21.49	27.00	40.25
TGB	135.3	146.63	160.3	142.2	27.09	25.95	29.12	35.76	30.56	41.06	57.65
P _{Rez}	176	162	188	191	38.80	32.89	41.89	42.81	38.34	48.19	102.91
pH	6.13	5.96	6.00	5.96	6.47	6.40	6.36	6.27	6.02	6.12	5.96
Alkalinite	2371	1984	2336	2026	1879	2030	2088	1808	1944	2074	2127
TIC	37050	42655	46555	38744	5737	6213	7021	8477	8824	11051	15027
B	23	20	23	22	18	18	17	17	17	17	21
Br	0.89	0.84	0.60	0.90	0.46	0.37	0.46	0.45	0.67	0.46	0.46
Ca	3.67	5.93	5.04	6.01	2.78	3.39	3.59	4.24	10.38	5.84	8.05
Cl	114	130	201	134	82	85	84	80	84	85	82
F	22	21	26	17	25	20	23	19	11	17	19
K	169	157	162	149	113	108	107	109	96	113	108
Li	4.19	3.93	4.02	3.74	2.75	2.89	2.87	2.81	3.25	3.03	3.12
Mg	0.07	0.16	0.17	0.19	0.03	0.06	0.12	0.12	0.43	0.19	0.64
Na	1163	1132	1136	1143	1041	1043	1087	994	1189	1038	1019
SO ₄	613	648	628	684	682	694	684	686	785	619	525
SiO ₂	484	423	401	398	256	241	238	272	230	248	238

T_{Rez}: Ölçülen rezervuar sıcaklığı; P_{Rez}: Ölçülen rezervuar basıncı; TGB: Toplam çözünmüş gaz basıncı (P_{CO2}+ P_{H2O}); TIC: Toplam inorganik karbon, CO₂ cinsinden verilmiştir; Alkalinite HCO₃ olarak verilmiştir. Konsantrasyonlar mg/kg ve basınçlar atm birimlerinde verilmiştir.

Kuyular üretilirken, rezervuar seviyesindeki basıncı TGB'nin altına düşürmeyecek debilerde çalıştırılmalıdır. Eğer daha yüksek debilerde üretim yapılırsa, basınç düşüşü nedeniyle rezervuarda çift faz oluşumu ve dolayısıyla mineral çökmesi başlayacak ve kuyuyu besleyen çatlaklar zamanla tıkanarak üretim azalacak, hatta durma noktasına gelecektir.

Jeokimyasal modelleme sırasında sıcaklığın arttırılması, çözeltinin kalsitle dengelenmesi ve açığa çıkan CO_2 'in suya tersinmez reaksiyonla eklenmesi sonucunda rezervuar suyunun ortalama pH'ı 6 olarak hesaplanmıştır. CO_2 'in tersinmez olarak suya eklenmesiyle suda çözünmüş toplam inorganik karbon (TIC) miktarı artmıştır. Kaynama nedeniyle çözünmüş bileşenlerin konsantrasyonları artarken, kalsit çökeldiği için 1-2-3-4 nolu kuyularda kalsiyum değerleri azalmıştır. Bu nedenle, rezervuar kimyası modellenirken sadece buharlaşma oranı kullanılarak kalsiyumun rezervuar konsantrasyonunu belirlemek yerine, çözelti kalsitle denge reaksiyonuna sokulmalıdır. 1-2-3-4 nolu kuyularda kalsiyum dışındaki bileşenlerin rezervuar değerleri seyrelirken, çözeltinin kalsitle dengelenmesi sonucunda kalsiyum konsantrasyonları artmıştır. Bu da bize test aşamasında kuyuda kalsitin çökeldiğini göstermektedir. Modellenen ve analiz edilen kalsiyum değerlerinin karşılaştırılması Tablo 5.4'de verilmiştir. Rezervuar şartları için hesaplanan kalsiyumun hiç çökmeden yüzeye geldiği varsayıldığında, 1-2-3-4 nolu kuyularında rezervuar ve seperatör şartları için hesaplanan kalsiyumun konsantrasyonları, analiz edilen kalsiyum değerlerinden fazla çıkmaktadır. Dolayısıyla, 1-2-3-4 nolu kuyularda örnekleme sırasında inhibitör kullanılmadığı için 1 ile 4 ppm arasında kalsiyum çökelmiştir. Diğer yandan, Tablo 5.4'de seperatör şartları için hesaplanan kalsiyum değerleri bu kuyuların inhibitör performanslarının denetlenmesinde kontrol parametresi olarak kullanılabilir. Örneğin, KD serisi kuyularda örnekleme esnasında inhibitör kullanılmaktaydı. Bu kuyularda seperatör şartlarında modellenen ve analiz edilen kalsiyum konsantrasyonları oldukça tutarlı çıkmıştır. Kalsiyum konsantrasyonlarının termodinamiksel olarak beklenen seviyelerde çıkması inhibitörün bu kuyularda verimli bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

Klor gibi uçucu olmayan suda çözünmüş bir bileşen, herhangi bir mineralin çökme reaksiyonunda yer almıyorsa, sadece buharlaşma nedeniyle seperatörde

konsantrasyonu artarak rezervuar değerinden farklılaşmaktadır. Tablo 5.3'deki uçucu olmayan bileşenlerin konsantrasyonları, sadece buharlaşma oranlarıyla seyreltilmiştir.

Tablo 5.4: Modellenen ve analiz edilen kalsiyum değerlerinin karşılaştırılması.

Kuyu	Buharlaşma Oranı (%)	Ca (Rezervuar) (Hesaplanan)	Ca (Seperatör) (Hesaplanan)	Ca (Seperatör) (Ölçülen)
Kuyu 1	17.82	3.67	4.47	3.5
Kuyu 2	21.43	5.93	7.55	3.48
Kuyu 3	19.27	5.04	6.24	4.16
Kuyu 4	20.33	6.01	7.54	3.87
KD14	8.32	2.78	3.03	2.98
KD15	6.85	3.39	3.64	3.44
KD16	7.38	3.59	3.88	4.46
KD20	9.31	4.24	4.68	4.78
KD21	4.39	10.38	10.86	9.82
KD22	8.3	5.84	6.37	6.98
R6A	8.26	8.05	8.77	7.94

Jeotermal sahalarda SiO₂ çökelimi yaygın bir şekilde gözlemlenmesine rağmen, silika polimorflarının reaksiyon kinetikleri yavaş olduğu için denge reaksiyonlarına dahil edilmemiştir. Rezervuar şartları için hesaplanan SiO₂ değerlerini kontrol etmek amacıyla Tablo 5.5'de verilen jeotermometre bağıntıları kullanılarak rezervuar sıcaklıkları hesaplanmış ve ölçülen dinamik rezervuar sıcaklıklarıyla karşılaştırılmıştır (Tablo 5.6).

Tablo 5.5: Rezervuar sıcaklığını hesaplamak için kullanılan silika jeotermometreleri. S: mg/kg cinsinden toplam SiO₂ değeridir.

Jeotermometre Bağıntısı	Referans	Denklem No
$T = \frac{1309}{5.19 - \log(S)} - 273.15$	Fournier, 1977	(5.1)
$T = -42.2 + 0.28831xS - s.6686x10 - 4xS2 + 3.1665x10 - 7xS3 + 77.034xlogS$	Fournier ve Potter, 1982	(5.2)
$T = -55.3 + 0.3659xS - 5.3954x10 - 4xS2 + 5.5132x10 - 7xS3 + 74.36xlogS$	Arnorsson ve diğ., 1988	(5.3)
$T = \frac{1164}{4.9 - \log(S)} - 273.15$	Arnorsson ve diğ., 1983	(5.4)

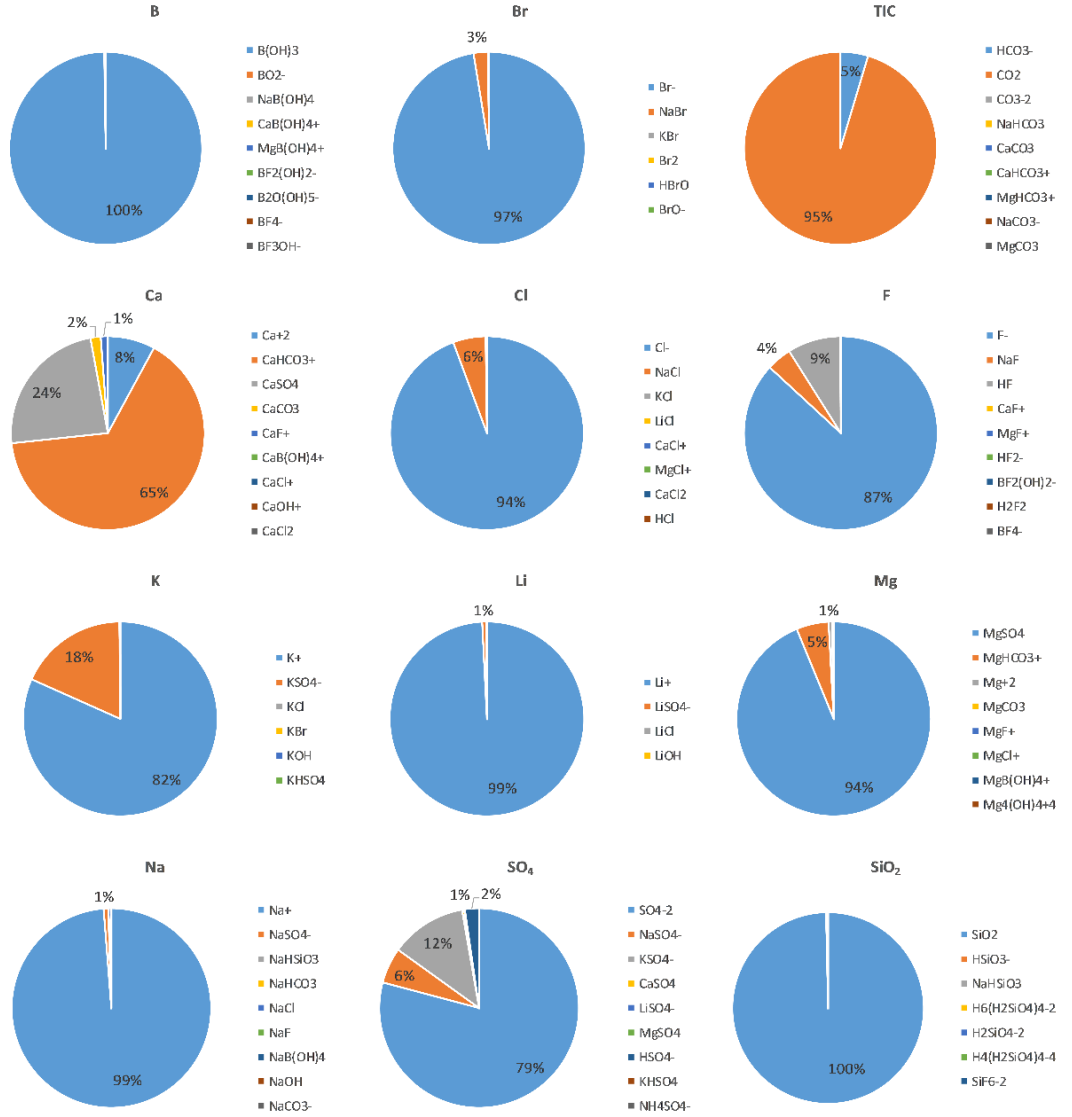
Jeotermometre sıcaklıklarıyla dinamik sıcaklıklar oldukça tutarlı sonuçlar vermiştir. Özellikle 5.4 nolu jeotermometre bağıntısıyla hesaplanan sıcaklıklar neredeyse kuyuların tamamında birebir örtüşmüştür. Jeotermometre sonuçlarıyla ölçülen sıcaklıkların uyuşması neticesinde, silika polimorflarının çökecek zaman bulamadığı veya örnekleme esnasında önemsiz miktarda çökeldiği sonucuna varılmıştır. Diğer bir ifadeyle, jeokimyasal modellemede denge reaksiyonlarına dahil edilmeden hesaplanan ve Tablo 5.3’de verilen SiO₂ konsantrasyonları, rezervuar şartlarını temsil etmektedir.

Tablo 5.6: Silika jeotermometre sıcaklıkları ile dinamik rezervuar sıcaklıklarının karşılaştırılması.

Kuyular	Denk. 5.1	Denk. 5.2	Denk. 5.3	Denk. 5.4	Ölçülen Dinamik T _{Rez} (°C)
<i>Kuyu 1</i>	249	254	258	252	237
<i>Kuyu 2</i>	237	240	240	239	234
<i>Kuyu 3</i>	233	235	234	234	236
<i>Kuyu 4</i>	232	235	233	233	231
<i>KD14</i>	197	198	191	194	194
<i>KD15</i>	193	194	186	189	187
<i>KD16</i>	192	193	185	188	188
<i>KD20</i>	202	203	196	199	197
<i>KD21</i>	190	190	183	185	170
<i>KD22</i>	195	196	189	191	189
<i>R6A</i>	192	193	185	188	188

Sulu çözelti içindeki iyonlar, özellikle çözülmüş madde miktarı arttıkça, çözelti içinde bir araya gelip bağlanarak iyon çiftlerini veya kompleksleri oluşturabilmektedirler (Appelo ve Postma, 2004; Merkel ve diğ., 2005). Rezervuar suyunda çözülmüş türlerin dağılımı Şekil 5.7’de verilmiştir. Türleştirme hesaplarına göre, suda çözülmüş bor ve silikanın tamamı B(OH)₃ ve SiO₂ yüksüz komplekslerinden oluşmaktadır. Br^- , Cl^- , F^- , K^+ , Li^+ , Na^+ ve SO_4^{2-} serbest iyonları baskın tür olarak rezervuar suyunda bulunmaktadır. Rezervuar şartlarında suyun pH’ı 6 civarında olduğu için TIC’in ana türünü CO_{2(aq)} oluşturmaktadır. KD serisi kuyularda TIC’in %76-87’si CO_{2(aq)} iken, 1-2-3-4 nolu kuyularda %95’i CO_{2(aq)}’dir. Dolayısıyla, türleştirme yapmadan, debi metreyle yüzeyde ölçülmüş nCO₂/nH₂O değerini rezervuara indirgeyerek suda çözülmüş CO₂’nin kısmi basıncını (P_{CO2}) hesaplamak doğru değildir. Örneğin KD14’de TIC’in %76’sı CO_{2(aq)}’dır ve Henry sabitiyle P_{CO2} hesaplanırken TIC yerine bu türün aktivitesi PHREEQC’de kullanılmıştır. 1-2-3-4

nolu kuyularda serbest Ca^{+2} iyonu %8 civarındayken bu oran KD serisi kuyularda %20-31 arasındadır. Özellikle kalsitin doygunluk indeksi hesaplanırken analiz sonuçlarındaki toplam kalsiyum yerine, türleştirmeye belirlenen serbest Ca^{+2} aktivitesi PHREEQC’de kullanılmıştır. Ca^{+2} iyonunun aksine, rezervuar suyunda neredeyse hiç serbest Mg^{+2} iyonu bulunmamaktadır.



Şekil 5.7: Rezervuar suyunda çözünmüş türlerin dağılımı.

5.5 Üretim Kuyusu Boyunca Jeokimyasal Evrim

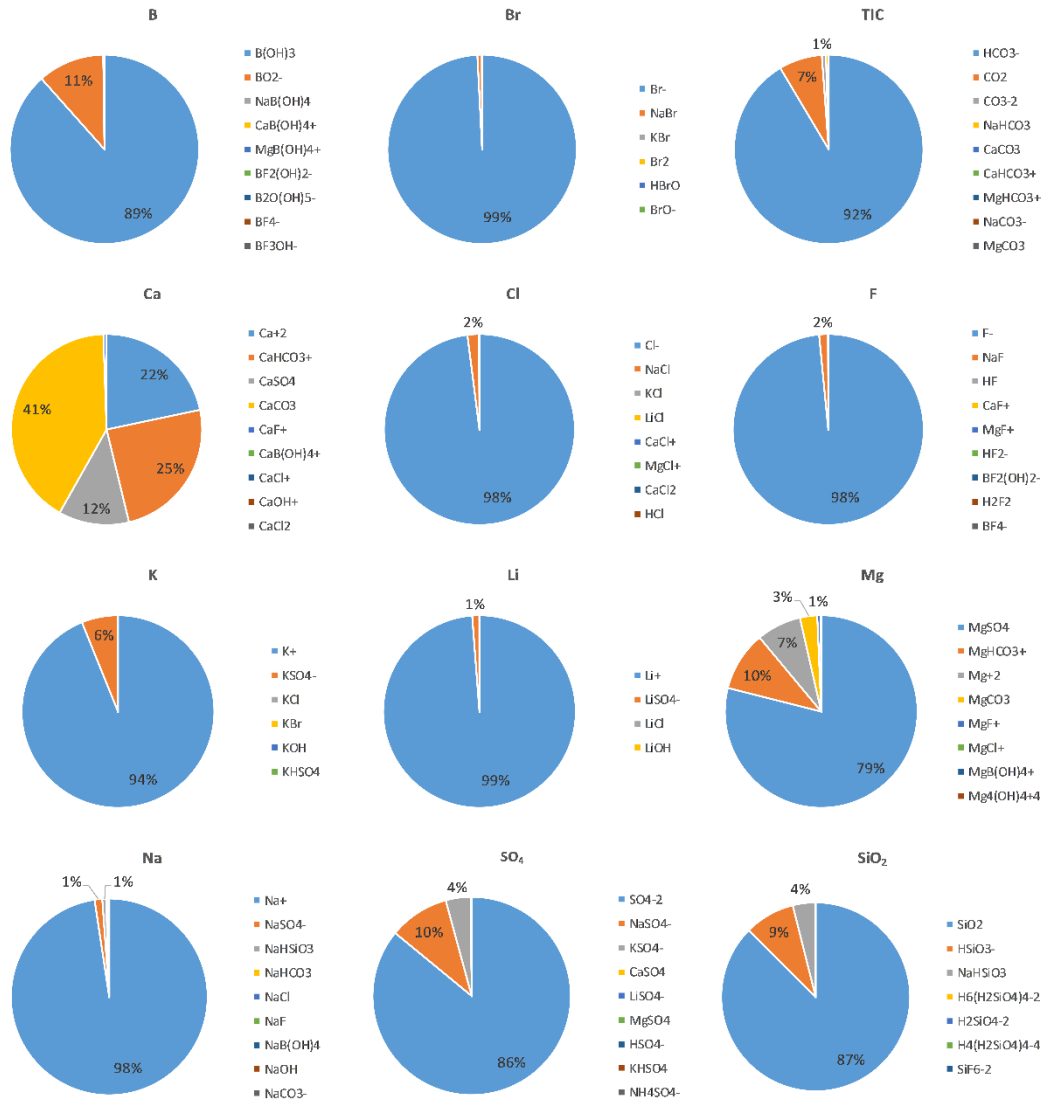
Jeotermal akışkan kuyu içerisinde yükselirken meydana gelen fizikokimyasal değişimler sonucunda gaz kaçıışı, buharlaşma ve mineral çökmesi gibi proseslerle

beraber, çözünmüş türlerin yeniden dengelenmesi için türleşme reaksiyonları da tetiklenmektedir. Her bir bileşenin toplam kütle kompozisyonunun, ilgili iyon ve kompleks türleri arasında yeniden dağıtılması (türleştirme) sonucunda, minerallerin doygunluk indeksleri ve çözünmüş gazların kısmi basınçları değişmektedir. Tablo 5.2’de verilen toplam kütle kompozisyonlarının seperatör şartları için türleştirilmesiyle elde edilen tür dağılımları Şekil 5.8’de verilmiştir. Na^+ , Li^+ ve Br^- iyonik türlerinin dağılım yüzdesi rezervuar değerleriyle hemen hemen aynıdır (Şekil 5.7). TIC, Ca, Mg ve SiO_2 bileşenlerine ait tür dağılımlarında önemli değişiklikler gözlemlenmektedir. Toplam çözünmüş inorganik karbonun büyük bir bölümü rezervuar şartlarında $CO_{2(aq)}$ iken, seperatör şartlarında HCO_3^- baskın iyon türü olmaktadır. $CaCO_3$ kompleksi, rezervuar şartlarında toplam kalsiyumun %2’sini oluştururken, seperatör şartlarında %41-59’a yükselerek baskın kalsiyum kompleksini oluşturmaktadır. Rezervuarda serbest Mg^{+2} iyonu bulunmazken, Mg içeren diğer komplekslerin türleşmesi sonucunda, serbest Mg^{+2} iyonu seperatör şartlarında %7’ye ulaşmaktadır. Çözünmüş silikanın tamamı rezervuar şartlarında SiO_2 formundayken, türleşme sonucunda seperatör şartlarında %75-87’e düşmektedir.

5.5.1 İlk Gaz Kabarcıkları

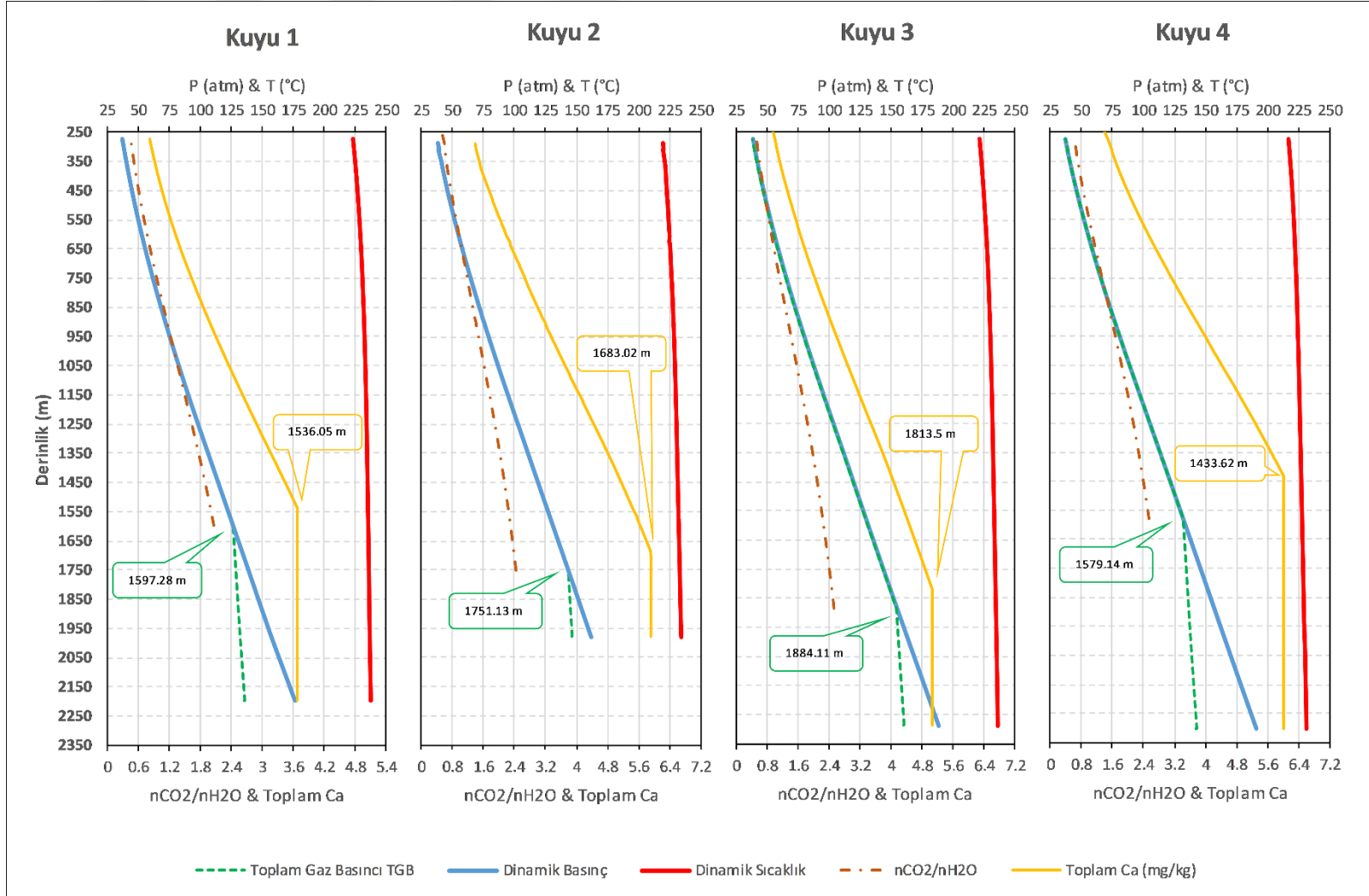
Jeotermal su kuyu boyunca yükselirken, suyun ve çözünmüş CO_2 ’nin kısmi basınçları toplamı kuyu içi dinamik basınçtan fazla olduğu derinlikte, su buharı ve CO_2 gazları ilk gaz kabarcıklarını oluşturarak basınç farkını gidermektedir. Bu noktaya “gaz kaçış (gas breakout) derinliği” denilmektedir. 1-2-3-4 nolu kuyuların ilgili debileri için hesaplanan gaz kaçış derinlikleri sırasıyla 1597, 1751, 1884 ve 1579 metredir (Şekil 5.9). KD serisi kuyularda gaz kaçış derinlikleri 301-477 metre arasında değişirken, R6’da 656 metredir (Şekil 5.10-5.11). Şekil 5.9-5.11’de görüldüğü üzere, ilk gaz kabarcığı oluşuncaya kadar Toplam gaz basıncı sabit değildir. Rezervuar ve ilk gaz kabarcığı arasında sıcaklık farkı yaklaşık olarak 2 °C olmasına rağmen, kondüktif ısı kaybının gaz fugasitesi üzerine olan etkisi, TGB’deki azalışın ana sebebidir. İlk gaz kabarcığının molar CO_2 fraksiyonu 0.8 ve 2.51 arasında değişmektedir. Suda çözünmüş uçucu bileşenler ve su buharı, kısmi basınçları oranında gaz fazına geçmektedirler. KD22, R6 ve 1-2-3-4 nolu kuyuların rezervuar seviyelerinde, karbondioksitin kısmi basıncı, su buharının yaklaşık 2 katından fazla olduğu için ilk

gaz kabarcığında su moleküllerinin yaklaşık 2 katı kadar CO_2 gazı bulunmaktadır. Ancak; akışkan yüzeye yaklaştıkça bu oran bütün kuyularda azalmaktadır.

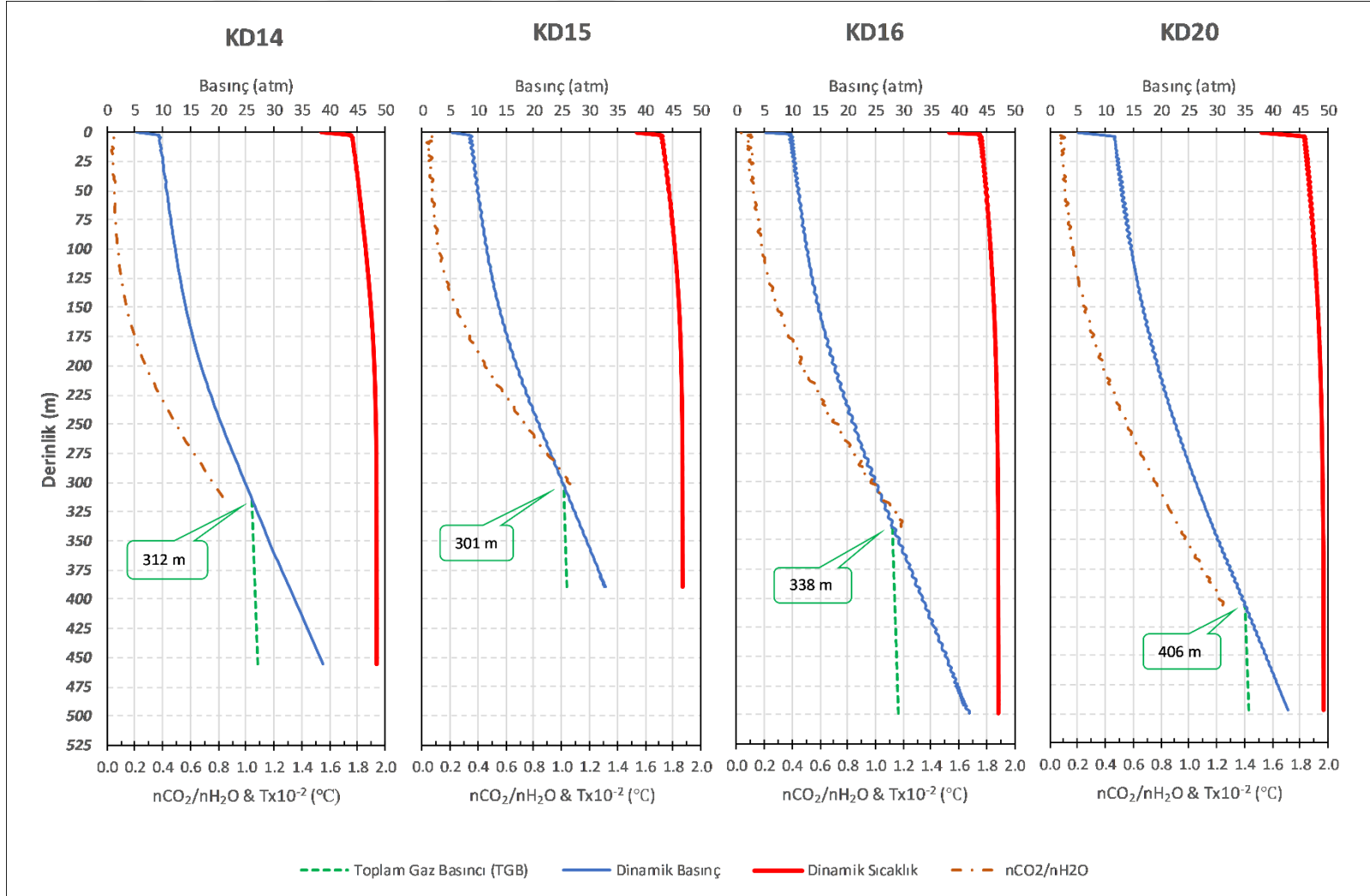


Şekil 5.8: Çözünmüş türlerin seperatör şartlarındaki dağılımı.

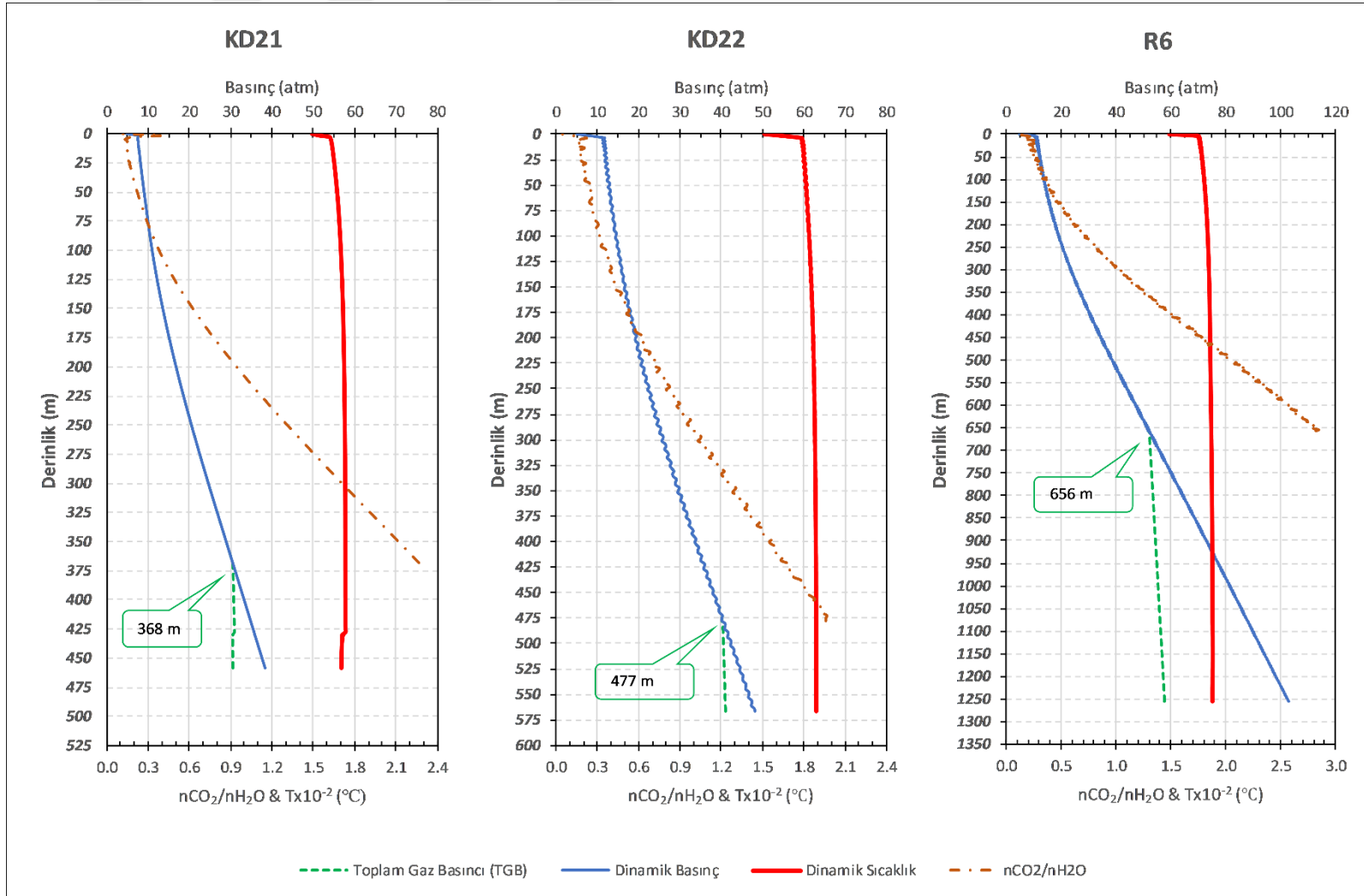
Kaynama endotermik bir reaksiyon olduğu için kuyu içinde çift faz oluşmaya başladığı andan itibaren jeotermal su yüzeye kadar adyabatik soğumaktadır. CO_2 'in suda çözünürlüğü sıcaklık azaldıkça artmaktadır ancak; P_{CO_2} sadece sıcaklığın değil aynı zamanda çözünmüş $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 'nin de bir fonksiyonudur. İlk gaz kabarcığı oluşumundan itibaren akışkan yüzeye gelinceye kadar çözünmüş $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ sürekli gaz fazına geçmekte ve $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ aktivitesi azalmaktadır. Sıcaklık ve $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ aktivitesindeki eş zamanlı değişimler neticesinde gaz fazının CO_2 mol fraksiyonu kuyu boyunca azalmaktadır. Bu nedenle, akışın atmosfer şartlarında savağa verildiği kısa dönem testlerde, aynı kuyunun farklı debilerinde farklı $n\text{CO}_2/n\text{H}_2\text{O}$ oranları ölçülmektedir.



Şekil 5.9: 1-2-3-4 nolu kuyularda ilk gaz kabarcığı ve kalsit çökeltme derinlikleri.

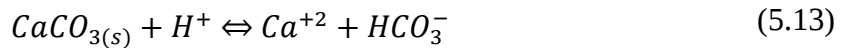
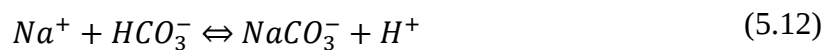
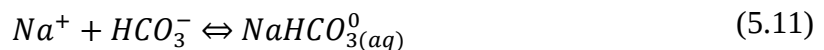
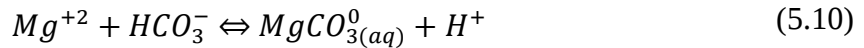
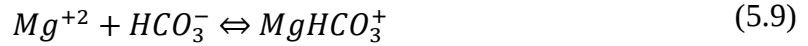
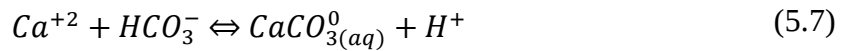
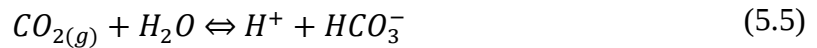


Şekil 5.10: KD14-15-16-20 nolu kuyularda ilk gaz kabarcığı derinlikleri ve gaz-buhar oranının derinlikle değişimi.



Şekil 5.11: KD21-22 ve R6A nolu kuyularda ilk gaz kabarcığı derinlikleri ve gaz-buhar oranının derinlikle değişimi.

Gaz kabarcığı oluştuğu andan itibaren jeotermal suda meydana gelen jeokimyasal değişimler denklem (5.5-5.13)'de verilmiştir. Sudan CO₂ kaçıyla denklem (5.5)'in dengesi bozulmaktadır. Bozulan bu dengeyi tekrar sağlamak için suda bulunan hidrojen iyonları HCO_3^- iyonlarıyla bağ yaparak denklem (5.5)'i sola kaydırmaktadır. İlk gaz kabarcığı oluşur oluşmaz hidrojen iyonlarının tüketilmeye başlamasıyla suyun pH'ı yükselmektedir. pH'ın artmasıyla karbonat türlerini içeren reaksiyonlar zincirleme bir şekilde tetiklenmektedir. Bu zincirleme reaksiyonlar sonucunda, ilk gaz kabarcığının oluştuğu derinlikten itibaren kalsitin doygunluk indeksi artmaktadır. Modelde kalsitin kuyu içinde çökmesine izin verildiği için, PHREEQC kalsitin doygunluk indeksini sıfırda sabit tutacak miktarda kalsiti çökeltmektedir. Bunun sonucunda, çözelti içindeki toplam kalsiyumun molalitesi azalmaktadır. 1-2-3-4 nolu kuyularda çözünmüş kalsiyumun tüketilmeye başladığı derinlikler sırasıyla 1536, 1683, 1813 ve 1426.8 metredir (Şekil 5.9). Pratikte gaz kabarcığı oluşur oluşmaz kalsit mineralinin çökmesi beklense de, model sonuçlarına göre kalsit minerali, gaz fazının açığa çıkmaya başladığı derinlikten daha sığda çökmeye başlamaktadır. İlk gaz kabarcığı ve kalsitin çökmeye başladığı derinliklerdeki doygunluk indeksleri arasındaki fark sadece 0.04'dür. Sonuç olarak, iki farklı veri tabanının birleştirilmesi ve her bir veri tabanının kendisine ait belirsizlikler içermesi nedeniyle, ilk gaz kabarcığı ve kalsit çökme derinlikleri model sonuçlarında farklı çıkmıştır.



5.5.2 Mineral Doygunlukları

Modifiye edilmiş LLNL veri tabanı 150'den fazla mineral ve gaz fazına ait çözünme reaksiyonu içermektedir. Her bir kuyunun model sonucu incelendiğinde sadece 16 mineralin rezervuarda çözünme özelliğindeyken seperatörde çökme eğilimi kazandığı gözlemlenmiştir. (Şekil 5.12). Çökelen minerallerin çözünme reaksiyonları Tablo 5.7'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere; pH , $a_{Mg^{+2}}$, a_{SiO_2} , $a_{HCO_3^-}$, $a_{Ca^{+2}}$ ve a_{H_2O} aktivitelerinde meydana gelen değişimler Şekil 5.12-a'daki minerallerin seperatör şartlarında çökme eğilimine sahip olmasına sebep olmuştur. Veri tabanındaki diğer minerallerin doyma indeksleri de kuyu boyunca değişmektedir ancak; bu mineraller hem rezervuarda hem de seperatörde çözünme özelliğinde kalmaktadır. Rezervuar şartlarında çözünme karakterinde olan minerallerin çözünme reaksiyonları rezervuar litolojisiyle kontrol edilmektedirler. Eğer yan kayaçta, çözünme eğiliminde olan bir mineral yoksa, ilgili mineralin termodinamik dengesi hiçbir zaman sağlanamamaktadır. Benzer şekilde, $9\frac{5}{8}$ inç kapalı muhafaza borusu itibariyle sistem kapalı olduğu için, bir mineralin kuyu boyunca çözünme eğilimi artsa da ortamda suyla temas eden ilgili mineral olmadığından termodinamik denge hiçbir zaman sağlanamaz. Ancak; bir mineral kuyu boyunca çökme eğilimi kazanıyorsa, yan kayaçta veya boru içerisinde bu mineral olmasa da çökme gerçekleşebilmektedir. Kuyu boyunca çökme eğilimi kazanan 16 mineralin doyma indekslerinin derinliğe göre değişimi incelendiğinde iki farklı karakterde davranan mineral grubunun olduğu görülmektedir (Şekil 5.12-b,c).

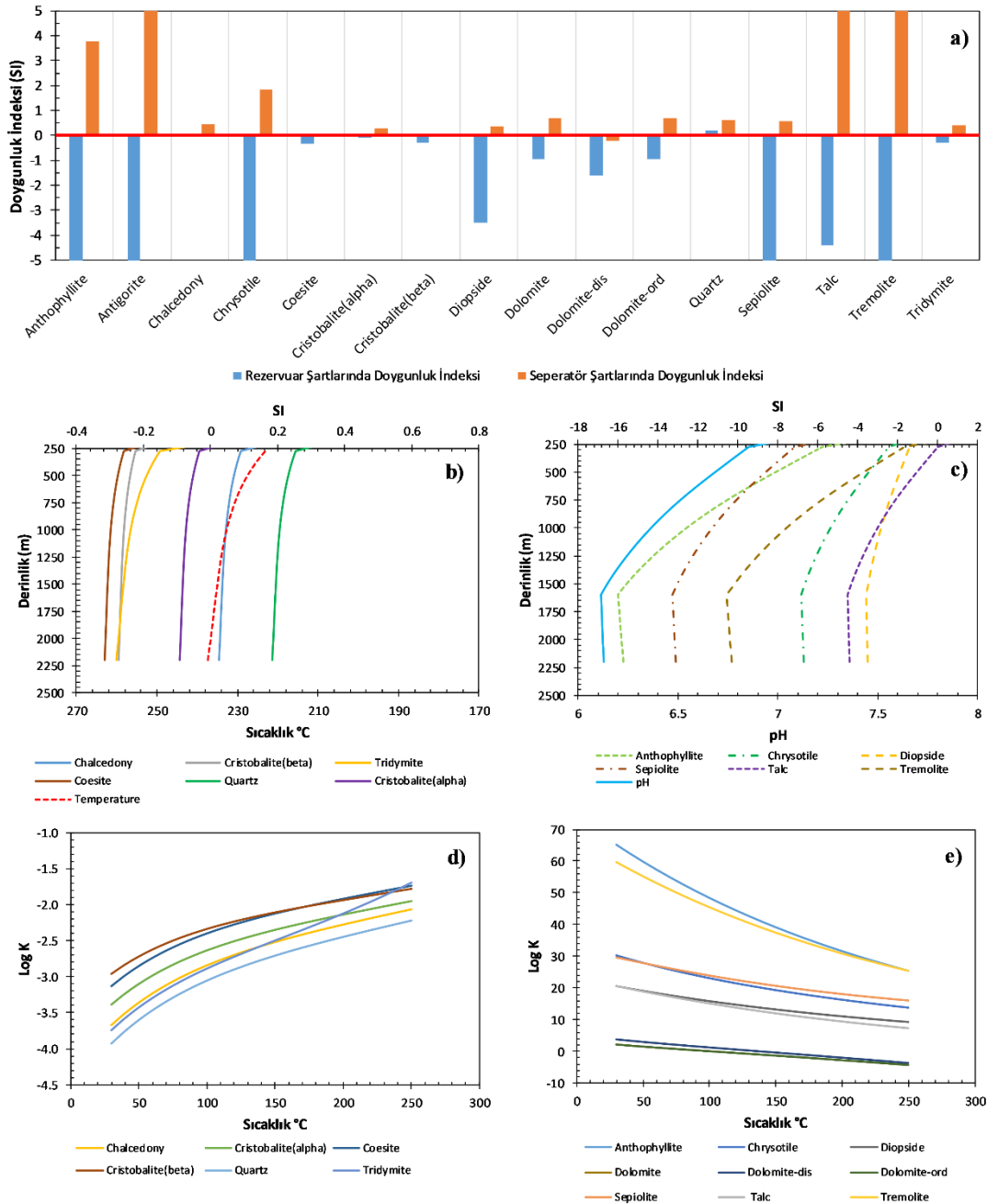
Bu iki gruptan biri silika polimorflarından oluşmaktadır. Farklı kristal yapılarına sahip SiO_2 minerallerinin doyma indeksleri birbirlerine ve sıcaklık eğrisine paralel olacak şekilde değişmektedir (Şekil 5.12-b). Bir jeotermal kuyunun dinamik sıcaklık profili, o kuyuda meydana gelen kondüktif ve adyabatik ısı kayıplarının bir sonucudur. Kapalı muhafaza borusu tabanı ile ilk gaz kabarcığının oluştuğu derinlik arasındaki ısı kaybı, kuyudan çevre litolojilere kondüktif ısı iletimi şeklinde olmaktadır. Bu tür ısı iletimine bağlı kayıplar, ilk açılan kuyuların kısa dönem testlerinde önem arz edebilirken, uzun süre yüksek debide üretim yapan kuyularda göz ardı edilebilir. Diğer taraftan, çift fazlı akış rejiminde kaynamaya bağlı gelişen

adyabatik ısı transferi, dinamik sıcaklıktaki düşüşü kontrol etmektedir. Kaynamanın endotermik bir reaksiyon olması ve kuyu boyunca sabit basınçta gerçekleşmemesi nedeniyle dinamik sıcaklık profili yüzeye kadar eksponansiyel olarak azalmaktadır. SiO_2 çözünürlüğünün sıcaklıkla beraber azalması ve derinlik boyunca SiO_2 aktivitesinin artması silika polimorflarının doygunluk indekslerini arttırmakta ve yüzeyde çökeltme özelliği göstermelerine sebep olmaktadır (Şekil 5.12-d, Şekil 5.13). Serbest SiO_2 türünün molalitesi, silika komplekslerinin türleşmesi sonucunda seperatörde %70-87'ye düşerken, kaynama neticesinde SiO_2 aktivitesi artmaktadır. Kaynama ve türleşme prosesleri, silika aktivitesini ters yönde etkilemektedir. Sonuç olarak, kaynama etkisinin türleştirmeden daha baskın olmasıyla SiO_2 aktivitesi kuyu boyunca artmaktadır (Şekil 5.13).

Amfibol, serpantin, piroksen, karbonat ve fillosilikatlardan oluşan diğer gruptaki minerallerin doygunluk indeksleri pH'la paralel bir şekilde artarken sıcaklık arttıkça çözünürlükleri azalmaktadır (Şekil 5.12-c,e). Bu gruptaki minerallerin çözünürlükleri hidrojen aktivitesiyle direk ilişkilidir (Tablo 5.7). Bu minerallerin LLNL veri tabanındaki çözünme reaksiyonlarında yer alan türlerin derinlikle değişimi incelendiğine; Mg^{+2} , SiO_2 , HCO_3^- ve H_2O aktivitelerinin kuyu boyunca arttığı, H^+ ve Ca^{+2} aktivitelerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 5.13). İlk gaz kabarcığından itibaren CO_2 kaçıışı hidrojen aktivitesini azaltarak ilgili minerallerin iyon aktivite çarpanlarını (IAP) arttırmaktadır. Gaz fazının oluşmaya başlamasıyla kalsit doygunluğa ulaşmakta ve modellemede çökeltmesine izin verildiği için Ca^{+2} aktivitesi azalmaktadır. Sonuç olarak; Mg^{+2} , SiO_2 , HCO_3^- ve H_2O aktiviteleri ve pH'ın artması, sıcaklık düşüşüne bağlı denge sabitinde meydana gelen artıştan daha fazla IAP'yi arttırdığı için ikinci gruptaki (Şekil 5.12-c) mineraller yüzeyde çökeltme eğilimi kazanmaktadır.

Palandri ve Kharaka (2004)'nın verilerine göre; her iki gruptaki minerallerin reaksiyon kinetikleri yavaş olduğu için bu mineraller modelleme aşamasında denge reaksiyonlarına eklenmemiştir. Düşük reaksiyon kinetiklerinden dolayı XRD analizlerinde bu silikatlara rastlanılmamıştır (Tarcan ve diğ. 2016; Yenice ve Dünya 2007; Şimşek ve diğ. 2005; Giese ve diğ. 1998; Ölçenoğlu 1986). Ancak; Kızıldere jeotermal sahası için inhibitör türüne karar verilirken veya inhibitör test edilirken bu silikatların potansiyel çökel mineralleri olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu

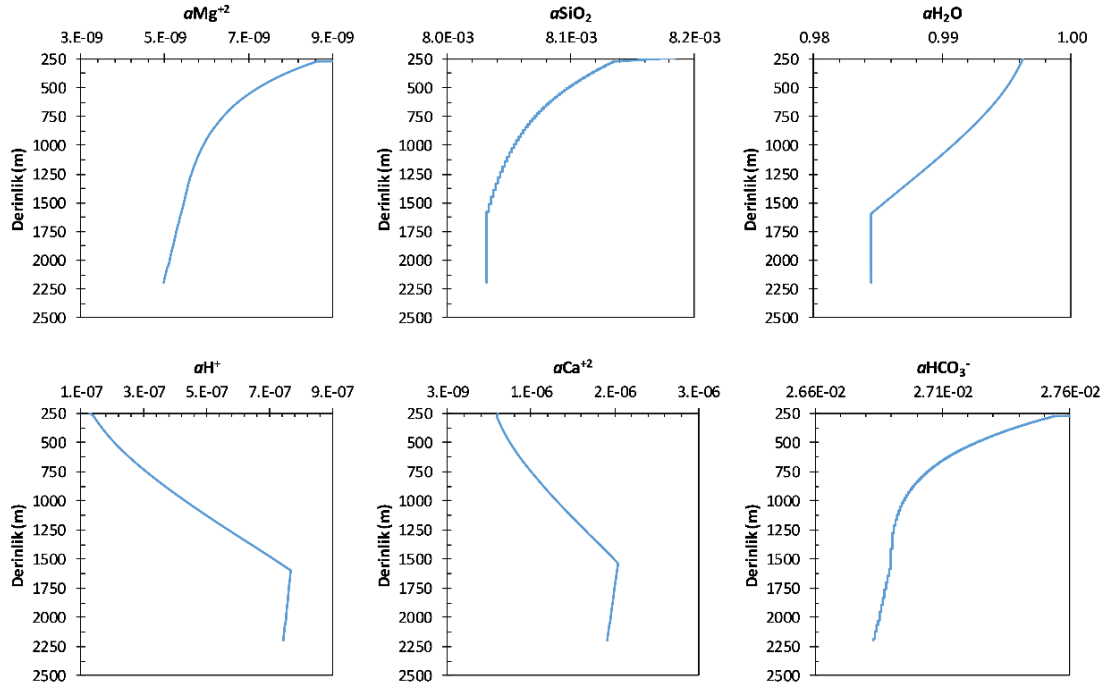
mineraller termodinamik açıdan çökme eğilimine sahiptirler ve özellikle yüzey ekipmanlarında akış hızının yavaşladığı yerlerde çökebilirler. Dolayısıyla, sürdürülebilir enerji üretimi için kalsitin yanında, bu 16 mineralin de çökmesini engelleme kabiliyetine sahip inhibitörün tercih edilmesi önerilmektedir.



Şekil 5.12: Doygunluk indeksi ve denge sabitlerinin, derinlik ve sıcaklığa göre değişimi. a) 16 mineralin rezervuar ve seperatör şartlarındaki doyunluk indeksleri. b) Silika polimorflarına ait SI'ların derinlikle değişimi. c) İkinci grupta yer alan minerallere ait SI'ların derinlikle değişimi. Silika minerallerinin aksine, SI'lar pH'la paralel değişmektedir. d) Silika grubu minerallere ait doyunluk indekslerinin sıcaklıkla değişimi. Sıcaklık arttıkça silika çözünürlüğü artmaktadır. e) İkinci grup minerallere ait denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi. Bu gruptaki minerallerin çözünürlüğü, sıcaklık arttıkça azalmaktadır.

Tablo 5.7: LLNL veritabanına göre seperatör şartlarında doygun olan minerallerin çözünme reaksiyonları. aH^+ , aMg^{+2} , $aSiO_2$, $aHCO_3^-$, aCa^{+2} ve aH_2O aktivitelerinde meydana gelen değişimler bu minerallerin doygunluk indekslerini etkilemektedir.

Mineral	Çözünme Reaksiyonları
Anthophyllite	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 + 14H^+ \Leftrightarrow 7Mg^{+2} + 8H_2O + 8SiO_2$
Antigorite	$Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62} + 96H^+ \Leftrightarrow 48Mg^{+2} + 79H_2O + 34SiO_2$
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \Leftrightarrow 3Mg^{+2} + 5H_2O + 2SiO_2$
Diopside	$CaMgSi_2O_6 + 4H^+ \Leftrightarrow 1Ca^{+2} + 1Mg^{+2} + 2H_2O + 2SiO_2$
Dolomite-dis-ord	$CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \Leftrightarrow 1Ca^{+2} + 1Mg^{+2} + 2HCO_3^-$
Sepiolite	$Mg_3Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O + 8H^+ \Leftrightarrow 4Mg^{+2} + 11H_2O + 6SiO_2$
Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H^+ \Leftrightarrow 3Mg^{+2} + 4H_2O + 4SiO_2$
Tremolite	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 14H^+ \Leftrightarrow 2Ca^{+2} + 5Mg^{+2} + 8H_2O + 8SiO_2$
Quartz & Polymorphs	$SiO_{2solid} \Leftrightarrow SiO_{2aqua}$



Şekil 5.13: Doygun olan minerallerin çözünme reaksiyonlarında bulunan türlerin derinliğe göre aktivitelerinde meydana gelen değişimler.

5.6 Model Doğrulama

Bu çalışmada, rezervuar su kimyası ve kuyu içi jeokimyasal evrim gibi jeotermal su kimyasının bilinmeyen özellikleri, seperatör şartlarındaki akışkan analizleri gibi bilinen verilerden yola çıkılarak modellendiği için model sonuçlarının kabul edilebilir bir yöntemle denetlenmesi gerekmektedir. Bunun için en ideal yöntem kuşkusuz, rezervuardan ve kuyu içinde farklı derinliklerden alınan akışkan örneklerinin analiz sonuçlarıyla model sonuçlarının karşılaştırılmasıdır. Ancak; Kızıldere jeotermal sahasında bu tür bir örnekleme yapılmadığı için model sonuçlarının denetlenmesinde sadece yüzey analizleri kullanılabılmıştır. Model sonuçlarının doğruluğunu üçü ana faktör etkilemektedir. Bunlar, yüzeyde gerçekleştirilen eksiksiz ve doğru analizler, model analojisinin ve kabullerin gerçek prosesleri yansıtacak şekilde olması ve modellemede kullanılan veri tabanıdır.

Modelleme çalışmalarının başında PHREEQC.dat ve LLNL.dat veri tabanları ayrı ayrı kullanılarak ilk aşama olan rezervuar kimyasının model sonuçları karşılaştırılmıştır. Rezervuar suyundaki kalsiyum değerlerinin oldukça farklı olduğu gözlemlenmiştir. Rezervuar kimyasını belirlemede hangi veri tabanına ait sonucun doğru olduğuna karar vermek için sahada diğer santralleri besleyen ve inhibitör kullanılan kuyuların yüzey analizlerine benzer analogi uygulanarak rezervuar kimyası modellenmiştir. Kullanılan kuyuların buharlaşma oranları dikkate alınarak kalsiyum değerlerinin model ve ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır (Tablo 5.8). İnhibitörün tam performansla çalıştığı varsayılarak yapılan bu karşılaştırmada LLNL.dat veri tabanı kullanılarak hesaplanan kalsiyum konsantrasyonlarının ölçülenlerle daha tutarlı olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, LLNL veri tabanında kalsitin çözünme reaksiyonuna ait denge sabitinin sıcaklık aralığının daha geniş olması (0-300) ve kullanılan kuyuların rezervuar sıcaklıklarının bu aralıkta olmasıdır.

Tablo 5.8: Farklı veri tabanları kullanılarak hesaplanan rezervuar kalsiyum konsantrasyonları.

Kuyu	Buharlaşma Oranı (%)	Ölçülen Ca (mg/kg)	Modellenen Ca (mg/kg)	
			PHREEQC.dat	LLNL.dat
R3A	14.89	3.83	53.96	2.71
KD2A	13.70	3.32	47.23	3.70
KD9A	10.63	5.7	26.87	5.61
KD18A	8.92	5.99	30.45	6.24
KD23B	13.44	4.33	50.12	3.48
KD23D	13.25	3.67	46.18	3.83

Kuyu içi modelleme çalışmalarını doğrulamak için kontrol parametresi olarak, seperatörde ölçülen gaz/buhar oranları ve entalpiden hesaplanan buharlaşma oranları kullanılmıştır. Her iki veri tabanında bu parametrelere ait sonuçlar karşılaştırıldığında PHREEQC.dat veri tabanının neredeyse ölçülenlerle aynı sonuç verdiği gözlemlenmiştir (Tablo 5.9). Bunun ana nedeni ise, PHREEQC'nin her iki veri tabanı için farklı hal denklemi kullanmasıdır. Programda LLNL.dat veri tabanı seçildiğinde gaz fazı hesaplamalarında ideal gaz denklemi kullanılırken, PHREEQC.dat seçildiğinde gazların fugasiteleri dikkate alınarak Peng-Robinson hal denklemleri kullanılmaktadır. Sonuç olarak, PHREEQC.dat veri tabanının içindeki $\text{CO}_{2(g)}$ ve $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ fazlarının Peng-Robinson denklemleri için gerekli olan parametreleri (T_{cr} , P_{cr} , ω), LLNL.dat veri tabanında ilgili yerlere aktararak modifiye veri tabanı (LLNL*.dat) oluşturulmuş ve bu çalışmada kullanılmıştır.

Tablo 5.9: Farklı veri tabanları kullanılarak buharlaşma ve gaz/buhar oranlarının karşılaştırılması.

Kuyu	%B.O. (Entalpi)	%B.O. (Model)		$\text{nCO}_2/\text{nH}_2\text{O}$ (Ölçüm)	$\text{nCO}_2/\text{nH}_2\text{O}$ (Model)	
		Phreeqc.dat	llnl.dat		Phreeqc.dat	llnl.dat
Kuyu 1	17.82	17.65	4.45	0.081	0.082	0.317
Kuyu 2	21.43	21.39	5.58	0.079	0.079	0.300
Kuyu 3	19.27	18.85	5.65	0.095	0.097	0.331
Kuyu 4	20.33	20.19	5.08	0.075	0.076	0.297

Kullanılan veri tabanı haricinde model kurgusu da doğru olmalıdır. Eğer model kurgusu, hesaplanan rezervuar kimyası ve lokal denge varsayımı doğruysa, gerçek basınç-sıcaklık değerleri kullanılarak modellenen separator şartlarındaki su kimyası ile aynı şartlarda analiz edilen ve ölçülen gerçek değerler tutarlı olmalıdır. Bu yaklaşımdan yola çıkılarak model ve gerçek ölçüm sonuçları karşılaştırılmış ve Tablo 5.10'da verilmiştir.

Özellikle %B.O., pH ve $\text{nCO}_2/\text{nH}_2\text{O}$ gibi kuyu içinde gerçekleşen proseslerden doğrudan etkilenen parametreler birbiriyle oldukça tutarlıdır. Modelde sadece kalsit çökmesine izin verildiği için kalsiyum dışındaki diğer bileşenlerin konsantrasyonları sadece buharlaşmadan etkilenmiştir. PHREEQC'de gaz fazı oluşurken, basınç farkını gidermek için çözelti kütesinden bir miktar su gaz fazına geçmektedir. Çözeltinin su kütesindeki azalma miktarı kullanılarak PHREEQC'de buharlaşma oranları hesaplanmış ve bu değerler ile entalpi kullanılarak hesaplanan buharlaşma oranlarının tutarlı olduğu gözlemlenmiştir. Peng-Robinson denklemlerinin kullanılmasıyla

sağlanan tutarlı buharlaşma oranları neticesinde, model ve analiz sonuçlarındaki bileşenlerin konsantrasyonları benzer çıkmışlardır. Ancak; modellenen toplam kalsiyum değerleri ölçülenlerden farklıdır. Bu durum, inhibitör kullanılmayan 1-2-3-4 nolu kuyularda örnekleme esnasında kuyu içinde gerçekleşen kalsit çökeltme miktarının modellenen değerden az olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.10: Seperatör şartlarında modellenen ve analiz edilen su kimyalarının karşılaştırılması. *pH: seperatör sıcaklığındaki pH. Alkalinite HCO₃ cinsinden verilmiştir. Konsantrasyonlar mg/kg cinsindendir. M: model sonucu, Ö: Ölçüm veya analiz sonucu.

Bileşen	Kuyu 1		Kuyu 2		Kuyu 3		Kuyu 4	
	M	Ö	M	Ö	M	Ö	M	Ö
pH	7.69	*7.74	7.73	*7.91	7.65	*7.44	7.74	*7.87
Alkalinite	2854	2887	2493	2517	2853	2891	2506	2535
B	28	29	26	26	28	29	28	28
Br	1.09	1.09	1.07	1.07	0.74	0.74	1.13	1.13
Ca	0.39	3.50	0.56	3.48	0.47	4.16	0.53	3.87
Cl	138	138	165	165	247	249	168	168
F	27	27	26	26	33	33	21	21
K	206	206	200	200	199	201	187	187
Li	5.09	5.10	5.00	5.00	4.95	4.98	4.68	4.69
Mg	0.09	0.09	0.21	0.21	0.21	0.22	0.23	0.23
Na	1412	1415	1440	1441	1400	1407	1431	1434
SO ₄	754	756	832	832	780	784	866	867
SiO ₂	588	589	538	538	494	497	498	499

Lokal denge varsayımında bütün reaksiyonlar zaman gözetmeksizin her bir basınç ve sıcaklıkta denge oluşuncaya kadar gerçekleşmektedir. Bu varsayıma göre, eğer kalsit herhangi bir basınç ve sıcaklıkta doygunluğa erişiyorsa, yeniden denge sağlanması için gereken miktarda kalsitin çökeltmesine izin verilmektedir. Diğer bir ifadeyle, her bir basınç ve sıcaklıkta kalsitin lokal dengeye ulaşması için yeterli zamanı vardır.

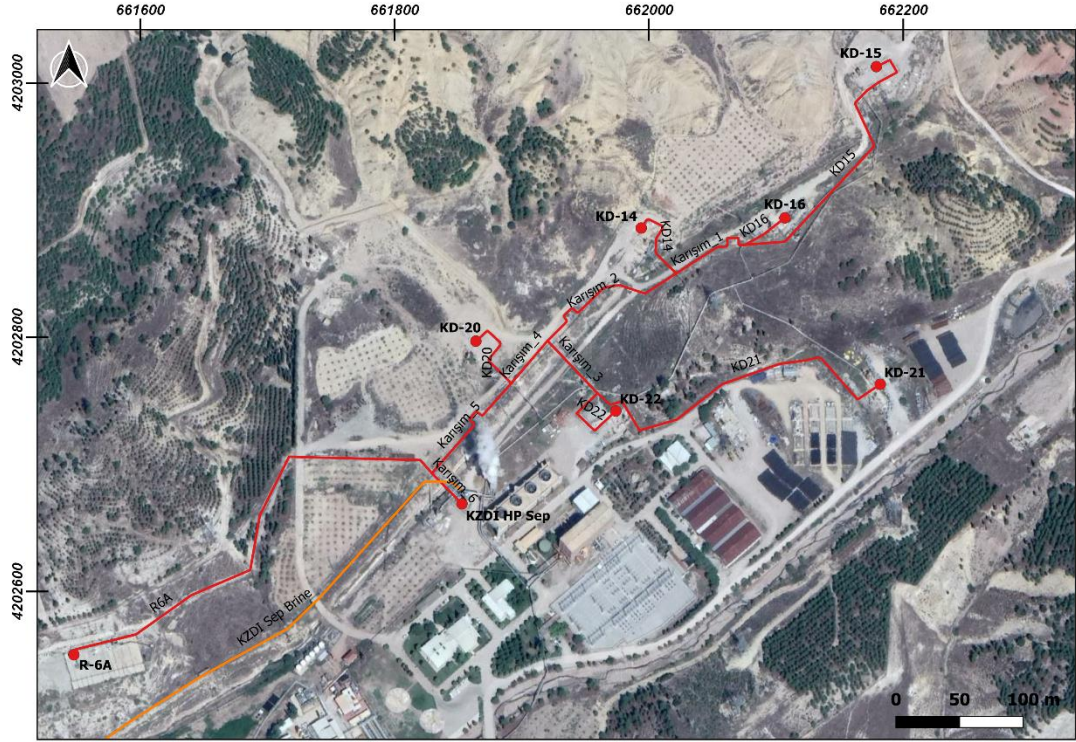
Diğer taraftan, bu çalışmada kullanılan kuyularda akış hızı yaklaşık 1m/s'dir. Bu gibi hızlarda buharlaşma, CO_{2(g)} kaçıışı ve pH'ı etkileyen türleşme reaksiyonlarının kinetiği, lokal denge varsayımının kullanılmasını sağlayacak kadar hızlıken, kalsitin reaksiyon kinetiği her bir basınç ve sıcaklıkta lokal dengeyi sağlayacak kadar hızlı değildir. Bu nedenle, analiz sonuçlarındaki kalsiyum değerleri Tablo 5.10'da model sonuçlarından fazla görülmektedir. Sonuç olarak, kuyu içi modelleme çalışmalarında kalsit mineralinin çökeltme miktarı lokal denge varsayımı yerine, akış hızı, zaman ve reaksiyon kinetiği dikkate alınarak modellenmelidir.

6. YÜZEY BORU HATLARINDA AKIŞKAN KARIŞIMININ JEOKİMYASAL MODELLENMESİ

Beşinci bölümde, üretim kuyusu boyunca akışkanda meydana gelen değişimler ve rezervuar kimyası jeokimyasal modellenmiştir. Tez çalışmasının bu bölümünde ise, jeotermal akışkanı yüzeyde KZD-1 santralini ana seperatörüne taşıyan boru hattında jeokimyasal evrimin modellenmesi kapsamında yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmada, yüzey ekipmanlarında mineral çökelim trendlerindeki değişimler hesaplanarak gerekli olması durumunda ek inhibitör enjeksiyon noktalarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda; beşinci bölümde Tablo 5.2’de verilen seperatör şartlarındaki su kimyaları kullanılmıştır.

6.1 KZD-1 Yüzey Boru Hattı

KZD-1 santralini besleyen 7 üretim kuyusunda çift fazda yüzeye ulaşan jeotermal akışkan, kuyu başlarında seperasyona uğramadan, yüzey iletim hattı aracılığıyla çift fazda taşınarak toplanmaktadır. Bu hat, Şekil 6.1’de kırmızı renkle gösterilmiştir. Her bir kuyudaki akışkanın kümülatif olarak toplandığı bu hat üzerinden jeotermal akışkan ana seperatöre (KZD1-HP Sep) taşınmaktadır. Ana seperatörde su ve gaz fazları ayrılmakta ve gaz fazı türbine gönderilmektedir. Ana seperatörde ayrılan su fazı ise, Şekil 6.1’de turuncu renkle gösterilen hat üzerinden KZD-2 santraline gönderilip KZD2-LP seperatöründe daha düşük basınçta tekrar buharlaştırılarak KZD-2’nin enerji üretimine katkı sağlamaktadır. Tez kapsamında KZD-1’in verileri paylaşıldığı için sadece Şekil 6.1’deki boru hattında gerçekleşen karışımlar bu bölümde değerlendirilmiştir.



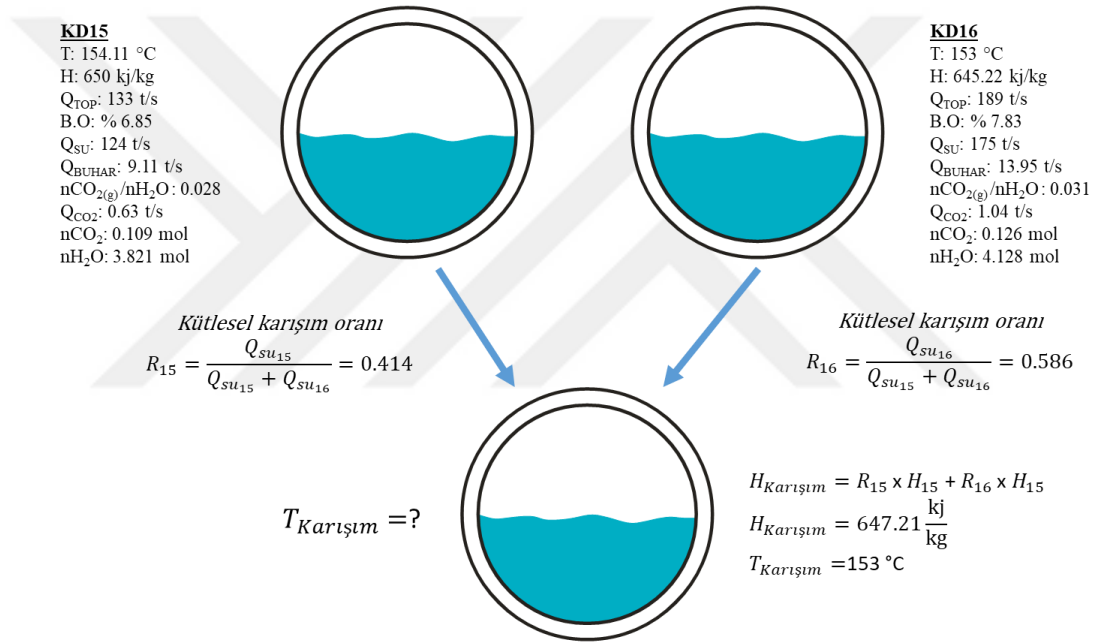
Şekil 6.1: KZD-1 santrali ana seperatöre akışkan taşıyan boru hattı.

6.2 Boru Karışım Oranları

Kuyulara ait toplam debiler buharlaşma oranlarıyla çarpılarak buhar ve su fazının debileri ayrı ayrı hesaplanmıştır (Tablo 6.1). Kütlenin korunumu prensibinden yola çıkılarak kuyu debileriyle boru karışım oranları belirlenmiştir. Boru hattında, özellikle karışımların gerçekleştiği noktalarda hat üzerinde basınç ve sıcaklık saatleri bulunmamaktadır. Kuyulardan gelen jeotermal akışkanın ortak boru hattında karıştıktan sonraki sıcaklığını hesaplamak için enerjinin korunumu prensibi kullanılmıştır. Su fazına ait debilerden belirlenen kütlece karışım oranları kullanılarak karışımların entalpisi, dolayısıyla sıcaklıkları hesaplanmıştır (Şekil 6.2). Hesaplanan karışım oranları ve karışım sıcaklıkları Tablo 6.2’de verilmiştir. Kuyuların seperatör şartlarındaki akışkan kimyaları kullanılarak PHREEQC’de oluşturulan sulu çözeltiler, hesaplanan kütlece karışım oranlarıyla birbirleriyle karıştırılmış ve entalpiden hesaplanan karışım sıcaklıkları ile yeni çözelti olarak programda kaydedilmiştir. Her bir karışım sonrasında gaz fazıyla sıvı fazın dengede olduğu kabul edilmiştir. Dolayısıyla, karışımlara ait gaz fazı, su kimyası kullanılarak iteratif belirlenmiştir.

Tablo 6.1: KZD-1 üretim kuyularının debi ve entalpi değerleri.

Kuyu	Kuyu Toplam Debi (t/s)	B.O.	Hat Su Debisi (t/s)	Hat Buhar Debisi (t/s)	Hat Sıcaklık (°C)	Su Entalpisi (kJ/kg)	Buhar Entalpisi (kJ/kg)
KD14	143	8.32%	131	11.90	154	649.55	2750.64
KD15	133	6.85%	124	9.11	154.11	650.02	2750.77
KD16	189	7.38%	175	13.95	153	645.22	2749.48
KD20	135	9.31%	122	12.57	152.2	641.76	2748.54
KD21	140	4.39%	134	6.14	149.1	628.37	2744.83
KD22	140	8.30%	128	11.62	151.45	638.52	2747.65
R6A	49	8.26%	45	4.05	148.52	625.86	2744.13



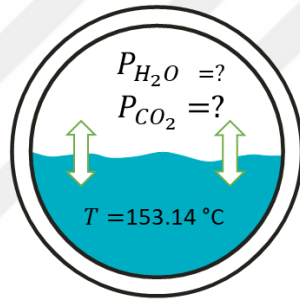
Şekil 6.2: KD15 ve KD16 kuyularından gelen akışkanların karışım oranlarının hesaplanması.

Tablo 6.2: KZD-1 yüzey iletim hattında kütlece karışım oranları ve sıcaklıkları.

Karışım Çözeltileri	Karışım Bileşenleri	Karışım Oranı 1. Bileşen	Karışım Oranı 2. Bileşen	Karışım Entalpisi (kJ/kg)	Karışım Sıcaklığı (°C)
Karışım_1	KD15 & KD16	0.414	0.586	647.21	153
Karışım_2	Karışım_1 & KD14	0.695	0.305	647.92	154
Karışım_3	KD21 & KD22	0.510	0.490	633.33	150
Karışım_4	Karışım_2 & Karışım_3	0.621	0.379	642.40	152
Karışım_5	KD20 & Karışım_4	0.150	0.850	642.30	152
Karışım_6	Karışım_5 & R6A	0.948	0.052	641.44	152

6.3 Su Kimyası Kullanılarak Gaz Fazının Belirlenmesi

Jeotermal su, çift fazda boru içerisinde akarken gaz fazıyla dengededir (Şekil 6.3). Gaz fazındaki CO_2 'nin kısmi basıncıyla (P_{CO_2}) orantılı olacak şekilde belli miktarda $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ jeotermal suyun içinde çözünmüş bir şekilde kalmaktadır. Gaz fazındaki $\text{CO}_{2(\text{g})}$ 'nin kısmi basıncında meydana gelebilecek bir azalma ile sudan CO_2 gazı çıkarken, P_{CO_2} 'nin bir şekilde artmasıyla suda çözünmüş $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ miktarı artmakta ve suyun pH'ı düşmektedir. Benzer şekilde, gaz fazındaki su buharı da ilgili sıcaklıktaki doygunluk basıncıyla orantılı bir şekilde jeotermal su ile dengededir. Türkiye'deki jeotermal sahalarda gaz/buhar oranları genellikle debi metre kullanılarak belirlenmektedir. Halbuki, doğru bir şekilde akışkan örnekleme ve eksiksiz su analizi yapılarak da suda çözünmüş $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ belirlenebilmekte ve bu değer kullanılarak jeotermal suyun dengede olduğu gaz fazındaki P_{CO_2} hesaplanabilmektedir.



Şekil 6.3: Su Kimyası Kullanılarak Gaz Fazının Belirlenmesi.

Gazların suda çözünürlükleri denklem (6.1) ve (6.2)'de verilmiştir. Bu denklemlerde K_H sıcaklık ve basınca göre değişen Henry sabitini, P basıncı, Φ fugasite katsayısını, m molaliteyi ve γ suda çözünmüş bileşenlerin aktivite katsayısını ifade etmektedir. Sıfır alt indisi, standart şartları belirtmektedir. Gazlar için 1 atm, sulu çözeltiler için 1 mol/kg H_2O 'dur. Gerçek gazlar; fugasiteleri (gaz aktivitesi) doğrultusunda suda çözünürler. İdeal gazlar için fugasite gazın kısmi basıncına eşitken ($\Phi=1$) gerçek gazlarda farklıdır.

$$m_i = \frac{\frac{P_i}{P_0} \Phi_i}{\frac{\gamma_i}{m_0} K_H} \quad (6.1)$$

$$m_i \gamma_i K_H = \Phi_i P_i \quad (6.2)$$

İdeal gazlar arasında etkileşme kuvvetlerinin olmadığı varsayılırken gerçek gaz moleküllerinde çekme ve itme kuvvetleri söz konusudur. Molekülleri arasında çekme kuvvetleri etkin olan bir gerçek gazın genleşme sırasında yaptığı iş, aynı koşullardaki ideal gazın yaptığı işten daha küçük; itme kuvvetlerinin etkin olduğu gerçek gazın genleşme sırasında yaptığı iş ise ideal gazın yaptığı işten daha büyüktür. Sıkıştırma sırasında verilen işlerin büyüklüğü ise yukarıda söylenenlerin tersidir. Yani moleküller arasındaki çekme kuvvetleri genleşmeyi zorlaştırıp bastırılmayı kolaylaştırırken, itme kuvvetleri genleşmeyi kolaylaştırıp bastırılmayı zorlandırmaktadır. Manometre ile ölçülen basınç fugasite değildir. Termodinamik ölçümlerden yola çıkılarak hesaplanan basınca termodinamik basınç denir. Manometre ile ölçülen basıncı termodinamik basınca eşit olan gazlar ideal gazlardır. Termodinamik basıncı manometrik basıncından farklı olan gazlar ise gerçek gazlardır. Gerçek gazların termodinamik basıncına fugasite denmektedir (Sarıkaya ve Önal 2011).

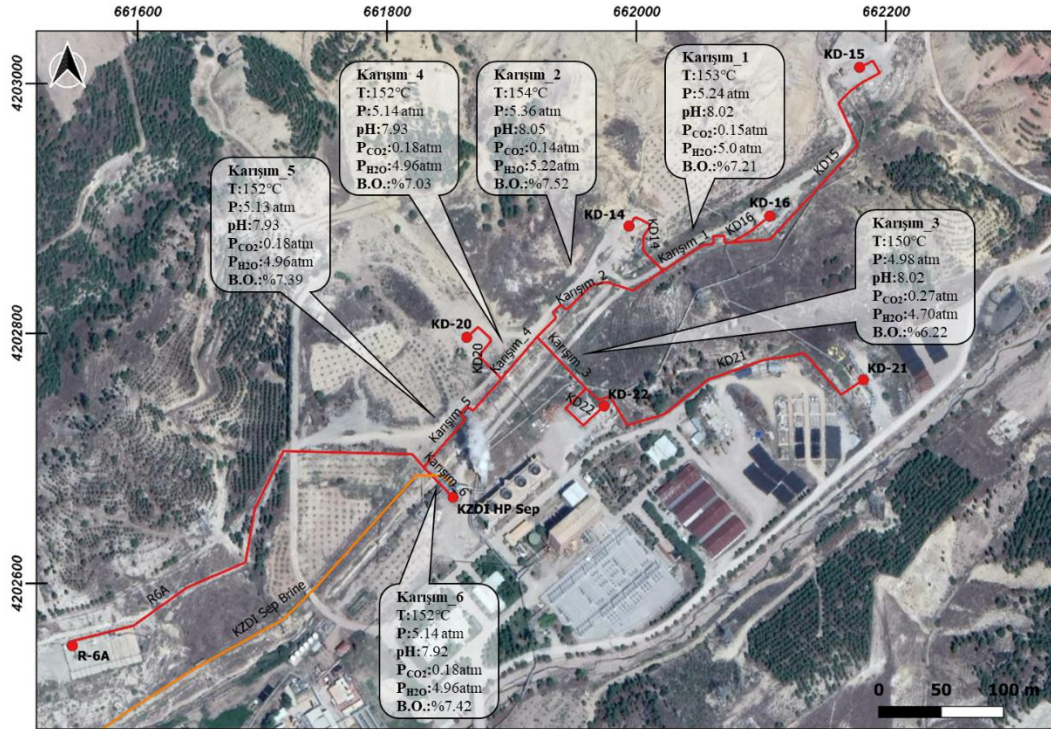
Jeotermal suyun kimyasal analizi kullanılarak fugasiteler hesaplanabilir ancak; fugasite katsayısı (Φ) bilinmediği için kısmi basınçlar ve toplam basınç doğrudan hesaplanamamaktadır. Van der Waals ve Peng-Robinson hal denklemleri kullanılarak Fugasite katsayısı (6.3) nolu denklemdeki gibi hesaplanabilir (Redlich ve Kwong, 1949; Peng ve Robinson, 1976). Ancak; bunun için gazın kısmi basıncına ve molar hacmine ihtiyaç vardır. Bu değerler ise Peng-Robinson denklemi kullanılarak bulunabilir ancak; ya P ya da V_m 'den birisinin bilinmesi gerekmektedir. Bu aşamada ikisi de bilinmediği için PHREEQC kullanılarak iteratif çözüm yöntemi geliştirilmiştir (Tablo 6.3).

$$\ln(\Phi) = \left(\frac{PV_m}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(V_m - b)}{RT} \right) + \frac{a\alpha}{2.828bRT} * \ln \left(\frac{V_m + 2.414b}{V_m - 0.414b} \right) \quad (6.3)$$

Tablo 6.3: Su kimyası kullanılarak karışım_1'e ait gaz fugasiteleri ve gaz basınçlarının belirlenmesi.

İter.	pH	H ₂ O _(s) Kütle	SI CO _{2(g)}	SI H ₂ O _(g)	Φ H ₂ O _(g)	Φ CO _{2(g)}	P _{CO2} atm	P _{H2O} atm	P _{TOP} atm	$\frac{n\text{CO}_2}{n\text{H}_2\text{O}}$
0	8.020	0.9279	-0.817	0.693	1.0000	1.0000	0.153	4.928	5.081	
1	9.450	0.4621	-2.413	0.692	0.9694	1.0051	0.152	5.084	5.236	0.001
2	8.036	0.9278	-0.833	0.693	0.9685	1.0045	0.152	5.089	5.240	0.029
3	8.023	0.9279	-0.819	0.693	0.9685	1.0045	0.152	5.089	5.241	0.030
4	8.023	0.9279	-0.819	0.693	0.9685	1.0045	0.152	5.089	5.241	0.030

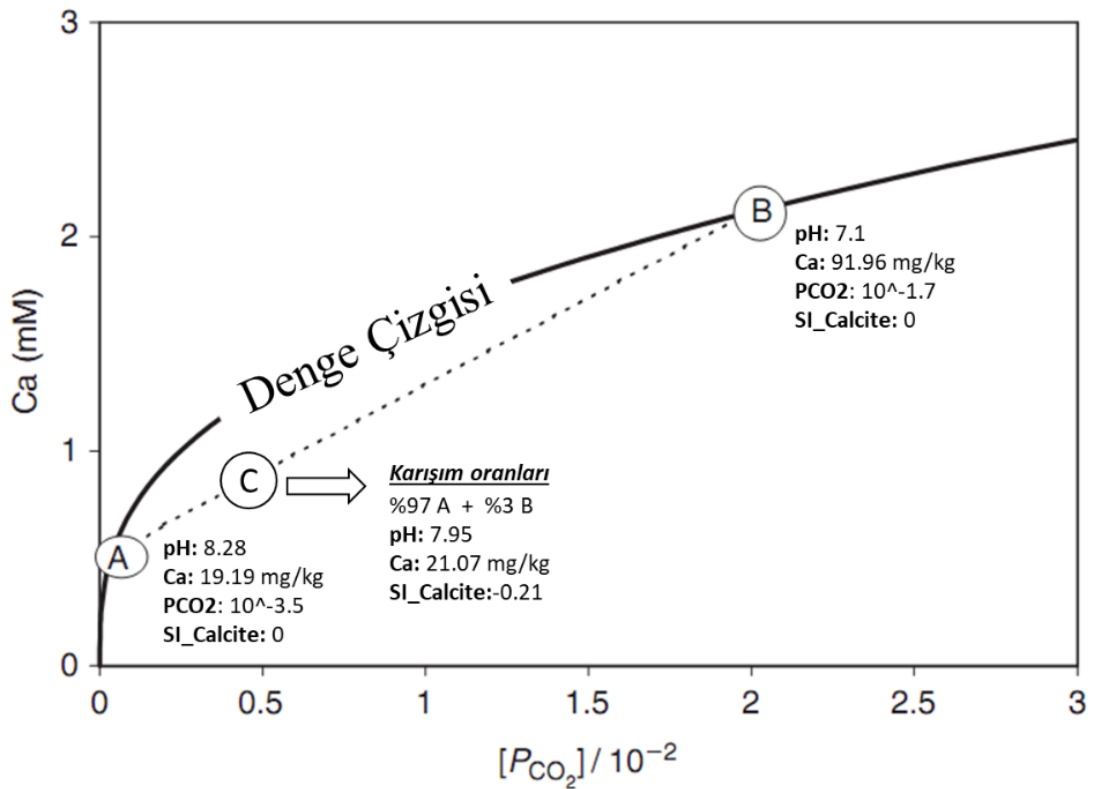
PHREEQC'ye su analizi girilip sıcaklık seperatör değerine çıkartıldığında, çözeltiyi gaz fazıyla dengelemeden P_{CO_2} ve P_{H_2O} hesaplanabilmektedir. Ancak; fugasiteler 1 olduğu için bu değerler gerçeği yansıtmamaktadır. Bu şekilde hesaplanan kısmi ve toplam basınç değerleri, 1.iterasyonda PHREEQC'de gaz fazı tanımlanarak CO_2 ve H_2O bileşenlerinin başlangıç değeri olarak girilmektedir. Böylece, programın fugasite katsayısını hesaplayabileceği kısmi basınç verileri olduğu için Φ belirlenebilmektedir. Ancak; PHREEQC'de artık gaz fazı tanımlı olduğu için program, suda çözünmüş gazların kısmi basınçlarıyla gaz fazındaki kısmi basınçları karşılaştırmakta ve gaz fazındaki basınçların düşük olması durumunda sudan $CO_{2(g)}$ çıkışı ve buharlaşma yaparak basınçları eşitlemektedir. Birinci iterasyonda, 0. iterasyondaki kısmi basınçlar başlangıç değeri olarak kullanılmasına rağmen, 1. iterasyonda hesaplanan fugasite katsayılarının 0. iterasyondakinden farklı olması neticesinde su ve gaz fazı arasında kısmi basınç dengesizliği oluşmakta ve program, sudan CO_2 çıkartarak pH'ı arttırmakta, buharlaşma yaparak da çözeltideki su kütlesini azaltmaktadır. Bu nedenle, pH ve su kütlesine ait başlangıç değeri her bir iterasyonda karşılaştırılarak gaz fazı bileşenleri bir önceki iterasyondaki değerler kullanılarak tanımlanmaktadır. Genelde 4 iterasyon sonucunda pH ve su kütlesinin başlangıçtaki değerleri elde edilmiş ve neticede suyun dengede olduğu gaz fazının fugasite katsayısı, kısmi basınçları, toplam basınç ve mol oranları belirlenmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4: Yüzey boru hattında karışım sonrası değişen parametreler.

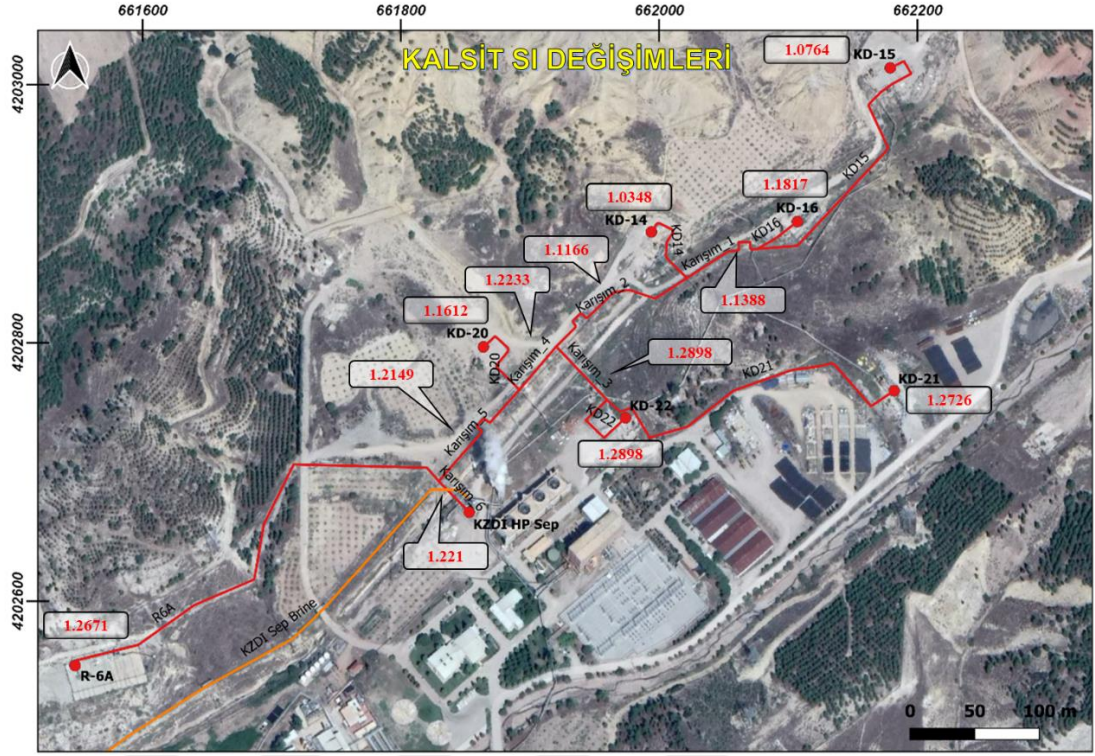
6.4 Yüzey Boru Hattında Mineral Doygunluk Değişimleri

Borularda karışım sonucu ortak iyon etkisine bağlı olarak bazı minerallerin doygunluk indeksinde değişimler meydana gelebilmektedir. Örneğin, karbondioksit basıncına göre kalsitin 25°C'de suda çözünürlüğünü gösteren Şekil 6.5'de, A ve B noktalarındaki kimyasal bileşime sahip iki çözelti kalsitle dengede iken, birbirleriyle karıştıklarında karışım oranına göre çözelti iki nokta arasında kalsiti çözme özelliği kazanacaktır.

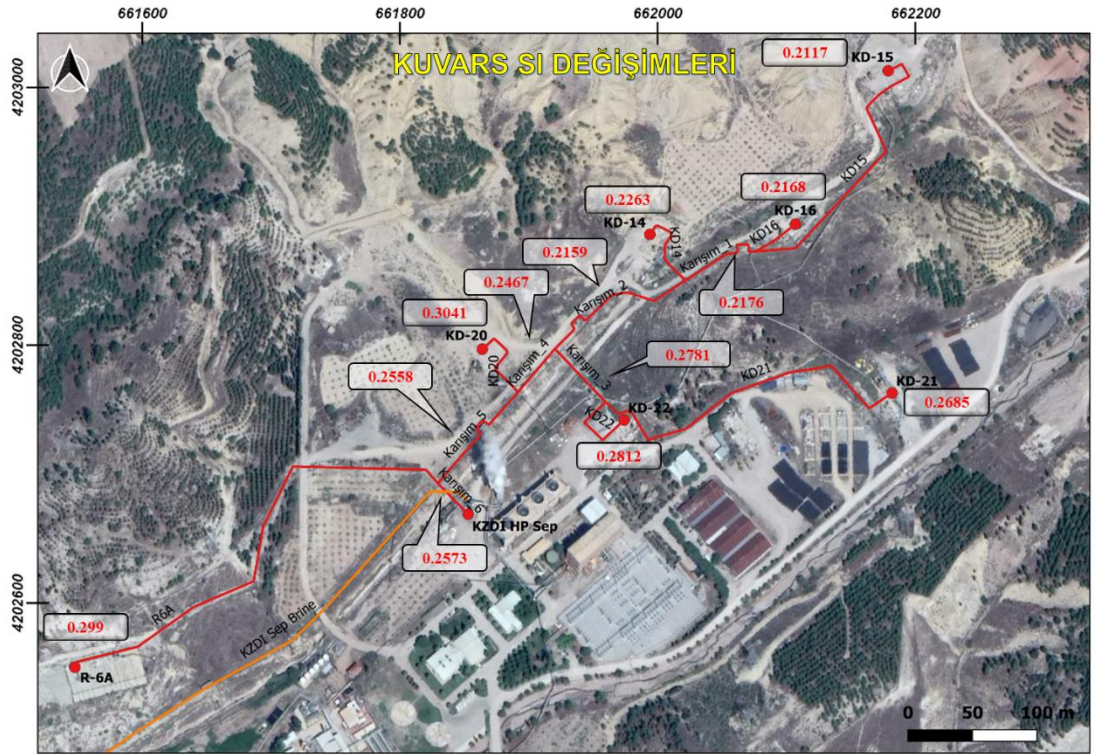


Şekil 6.5: P_{CO₂}'nin bir fonksiyonu olarak kalsitin suda çözünürlüğü. Denge de olan iki çözeltinin karışmasıyla doygunluk indeksi değişmektedir (Appelo ve Postma, 2005).

Benzer şekilde, dengede veya çözünme eğiliminde olan bazı mineraller karışım sonucunda doymun hale gelerek yüzey iletim hatlarında çökeltme eğilimi kazanabilmektedir. Bu amaç doğrultusunda, KZD-1 santralının ana seperatörüne akışkan taşıyan boru hattındaki her bir karışım noktasında mineral doygunluk indekslerinin değişimleri incelenmiştir. Özellikle karışım öncesinde, karışımı oluşturan her bir çözeltide çözünme karakterinde olup karıştıktan sonra çökeltme niteliğinde olan mineraller üzerinde durulmuştur. Model sonuçları incelendiğinde



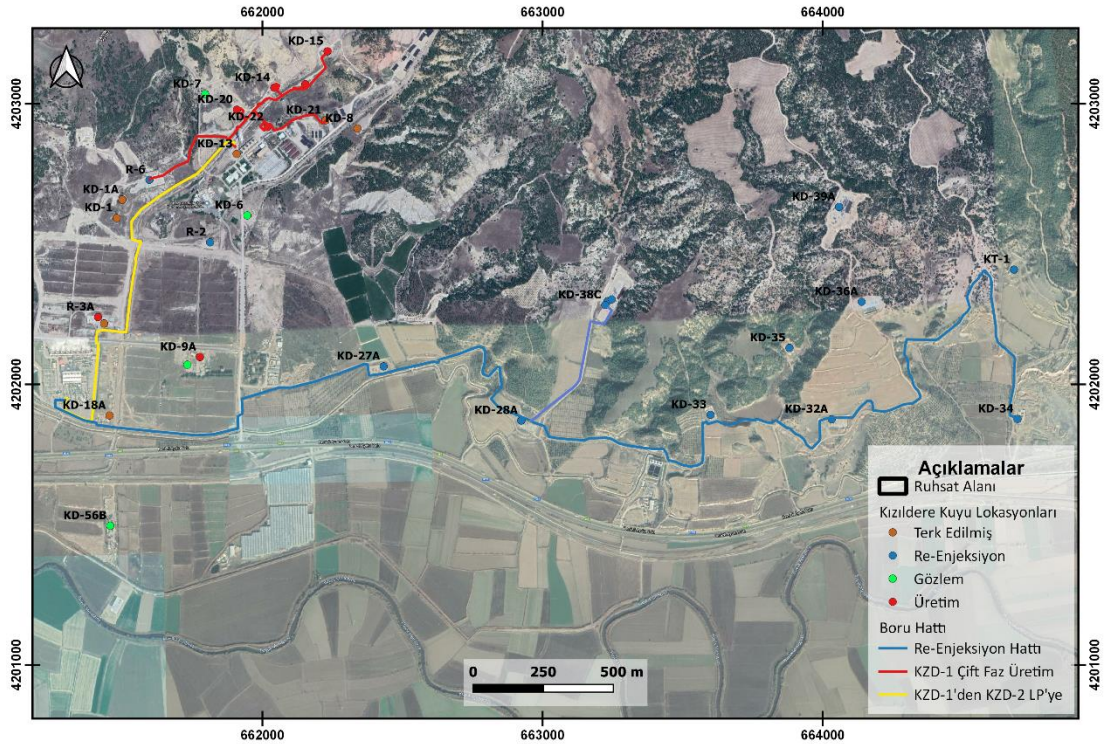
Şekil 6.7: Yüzey boru hatlarında karışım neticesinde Kalsit mineralinin SI değerinin değişimi.



Şekil 6.8: Yüzey boru hatlarında karışım neticesinde Kuvars mineralinin SI değerinin değişimi.

7. RE-ENJEKSİYON KUYUSUNUN JEOKİMYASAL MODELLENMESİ

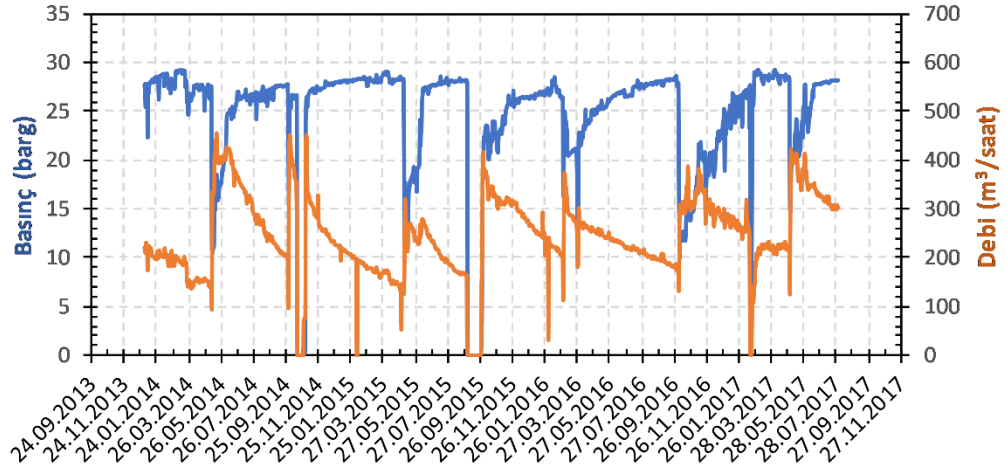
2013 yılında Kızıldere jeotermal sahasında ikinci santralin devreye girmesiyle yeni açılan re-enjeksiyon kuyuları kullanılmaya başlanmıştır. Daha önce ağırlıklı olarak R2 kuyusundan re-enjeksiyon yapılmaktaydı ancak; ikinci santral üretmeye başladığından beri atıl suyun büyük bir bölümü, sahanın doğu bölgesinde bulunan re-enjeksiyon kuyularıyla yerin altına gönderilmektedir (Şekil 7.1). KZD-1 seperatöründen çıkan su fazı, Şekil 7.1'deki sarı hat üzerinden KZD-2 LP seperatörüne iletilmektedir. Burada, basınç tekrar düşürülerek buhar elde edilmekte ve atıl su re-enjeksiyon hattına gönderilmektedir. KZD-1 üretim kuyularından gelen ve KZD-1 ana seperatör ile KZD-2 LP seperatörde toplamda iki kez buharlaştırılan jeotermal su, sahada bulunan diğer santralleri besleyen üretim kuyularından gelen atıl suyla re-enjeksiyon hattında karışmaktadır. Birbiriyle karışmış atıl sular, re-enjeksiyon pompaları aracılığıyla re-enjeksiyon kuyularına gönderilmektedir.



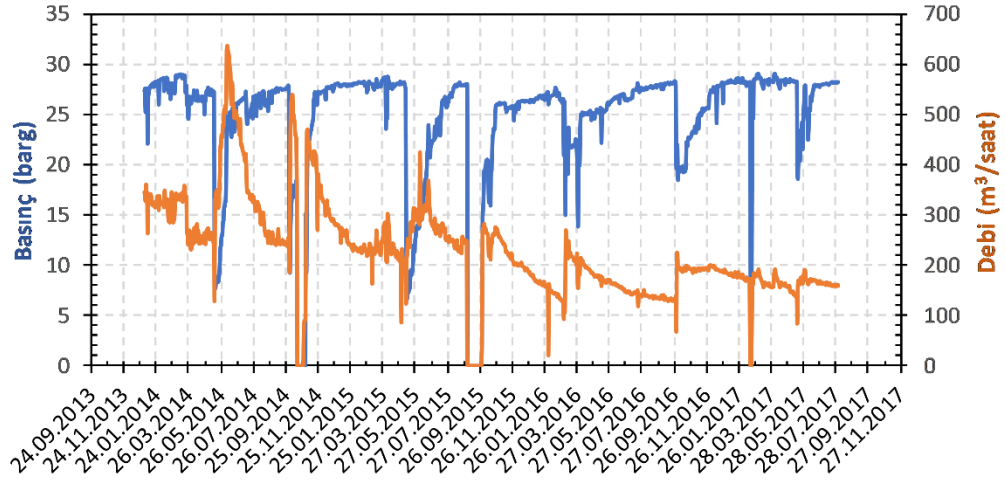
Şekil 7.1: Re-enjeksiyon kuyuları.

2013 yılında sahada yeni re-enjeksiyon stratejisi uygulanmaya başladıktan belli bir süre sonra re-enjeksiyon pompa basınçları artmaya ve re-enjeksiyon debileri düşmeye başlamıştır (Şekil 7.2).

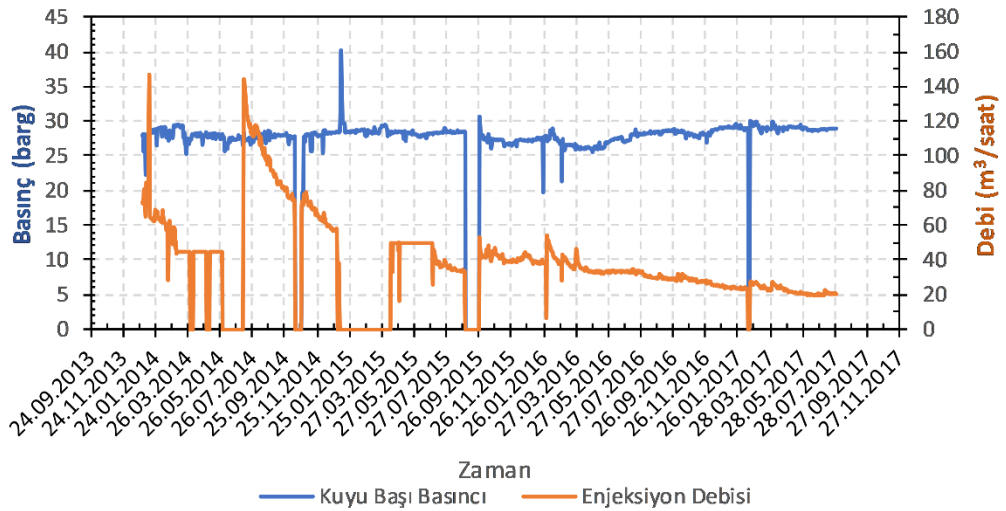
KD32A



KD33



KD38A



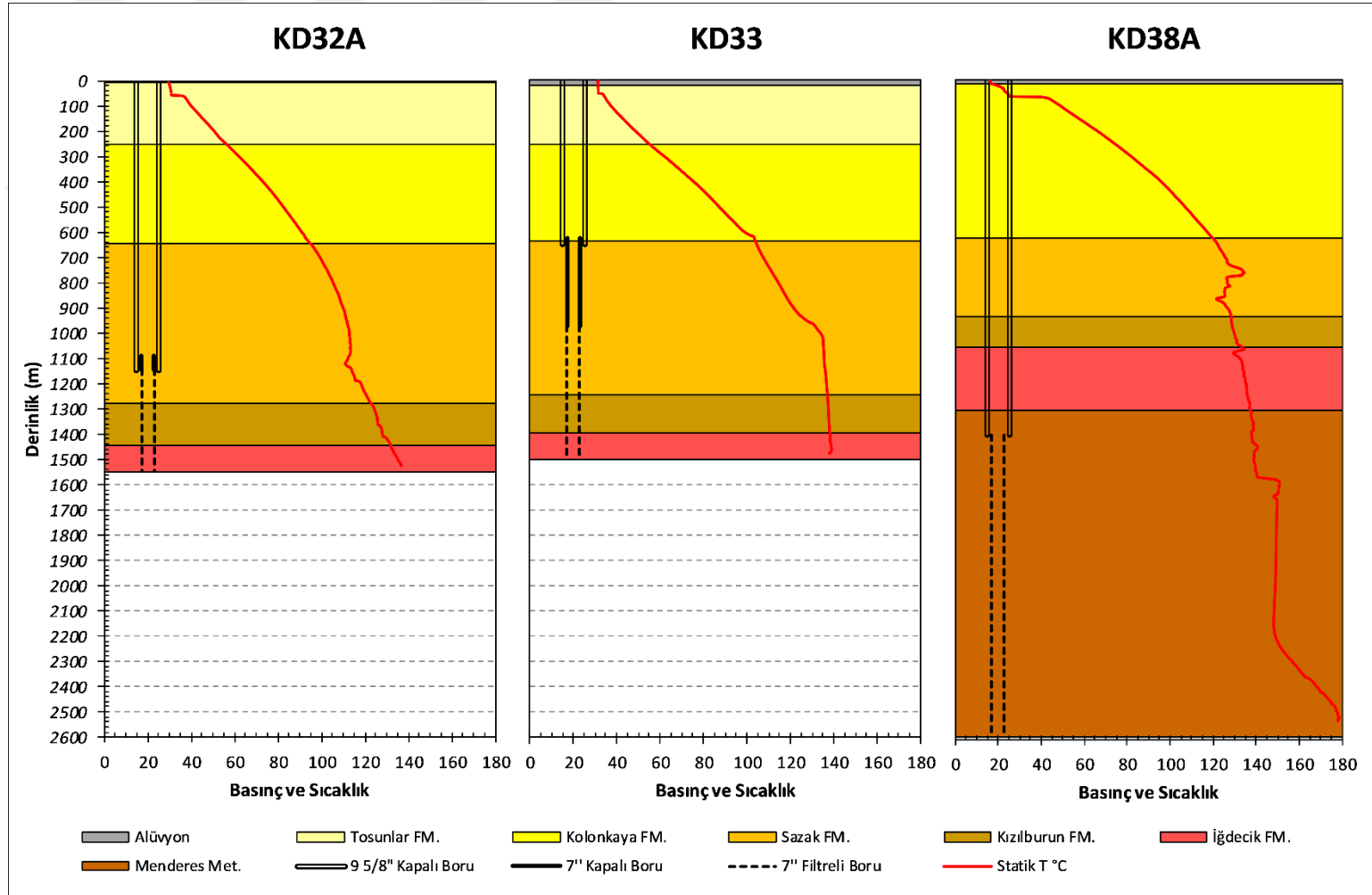
Şekil 7.2: Re-enjeksiyon kuyularında gözlemlenen debi düşümleri.

Re-enjeksiyon debilerinin zaman içerisinde düşmesi, enjeksiyon bölgesinde rezervuar basıncının artması ve enjektivitenin düşmesinden kaynaklanabileceği gibi, re-enjekte edilen jeotermal suda çökeltme karakterinde olan veya rezervuar şartlarında bu özelliği kazanan minerallerin çökeltmek rezervuar permeabilitesini azaltmasından da ileri gelebilmektedir. Mineral çökeltmesinin re-enjeksiyon debi düşümüyle ilişkisini incelemek için KD32A, KD33 ve KD38A re-enjeksiyon kuyularının farklı sıcaklıklardaki mineral doygunluk indeksleri hesaplanmıştır.

Tablo 7.1: Re-enjeksiyon suyunun kimyası. Birim mg/kg dır.

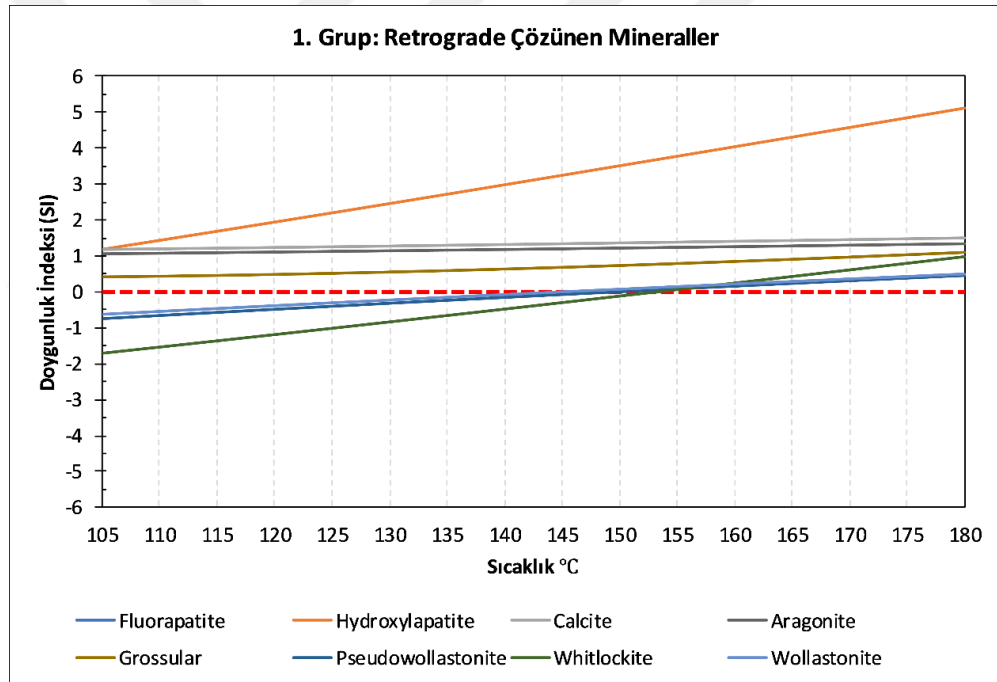
Re-enjeksiyon Kuyusu	KD32A	KD33	KD38A
TpH (°C)	21.5	21.3	21.4
pH	9.6	9.6	9.6
Alkalinite (HCO ₃)	2650.7	2649.8	2651.267
K	158	157	157
Na	1290	1296	1294
Ca	4.43	4.62	4.54
Li	3.9	4	3.9
B	27.1	26.9	26.7
Si	431	424	422
NH ₄	3.9	4.1	4.1
Cl	106	107	108
SO ₄	721	718	719
F	27.2	27.6	27.6
Br	0.5	0.5	0.5
As	1.37	1.35	1.36
P	0.1	0.2	0.2
Al	1.1	1.1	1.1

Kızıldere jeotermal sahasında herhangi bir re-enjeksiyon kuyusundan dinamik basınç ve sıcaklık ölçümü alınmamıştır. Bu nedenle, kuyu başında 105°C olan jeotermal suyun, re-enjeksiyon kuyusu boyunca sıcaklığının nasıl değiştiği hakkında ölçüme dayalı net bir bilgi bulunmamaktadır. Tez kapsamında kullanılan re-enjeksiyon kuyularının kuyu kesitleri ve statik sıcaklık ölçümleri Şekil 7.3’de verilmiştir. 2010 ve 2011 yıllarında alınan statik sıcaklık verilerine göre KD32A ve KD33’ün taban sıcaklıkları 140°C iken, KD38A daha derin bir kuyu olduğu için taban sıcaklığı 180°C’yi bulmaktadır. Bu sıcaklıklar, kuyuların ilksel değerleridir. Elbette, yıllardır yapılan re-enjeksiyon neticesinde soğuyan kuyu tabanlarında bugün bu sıcaklıkları görmek mümkün değildir. Ancak; bu sıcaklıklar, re-enjekte edilen suyun kuyu civarında kazanabileceği maksimum değeri ifade ettiği için mineral doygunlukları 105-180°C aralığında hesaplanmıştır.



Şekil 7.3: Tez çalışmasında kullanılan re-enjeksiyon kuyuları statik sıcaklık, stratigrafik kesit ve kuyu dizaynı.

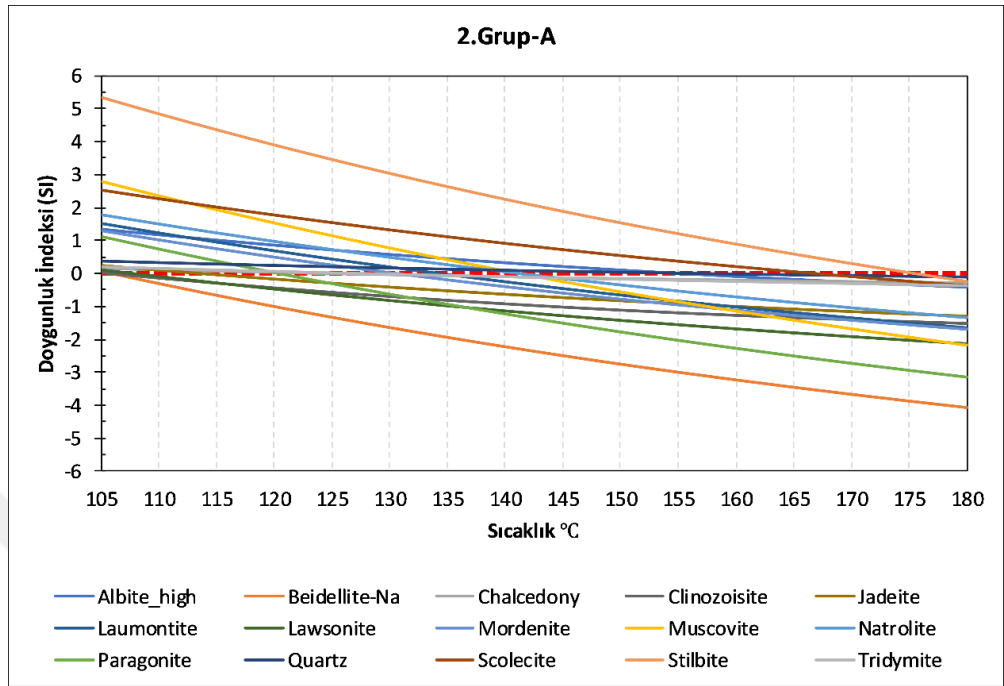
105-180°C sıcaklık aralığında kondüktif ısınma modeline göre, 32 mineral re-enjeksiyon boyunca belirli sıcaklıklarda çökelme eğilimi kazanmaktadır. Bu minerallerin çözünürlük-sıcaklık ilişkisi incelendiğinde 2 grup mineralin olduğu gözlemlenmiştir. Birinci gruptaki mineraller (Floroapatit, Hidroksiapatit, Kalsit, Aragonit, Grosular, Psödowollastonit, Whitlockite, Wollastonit) retrograde çözünme karakterindedirler (Şekil 7.4). Diğer bir ifadeyle, çözünürlükleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Birinci gruptaki minerallerden Floroapatit, Hidroksiapatit, Kalsit, Aragonit ve Grosular kuyu başından itibaren çökelme eğilimindedirler ve sıcaklık arttıkça bu eğilimleri artmaktadır. Psödowollastonit, Whitlockite, Wollastonit gibi birinci grupta yer alan diğer mineraller ise kuyu başında çözünme eğilimindeyken, sıcaklık yaklaşık 145°C'ye ulaştığında dengelenmekte, daha yüksek sıcaklıklarda ise çökelme eğilimi kazanmaktadırlar.



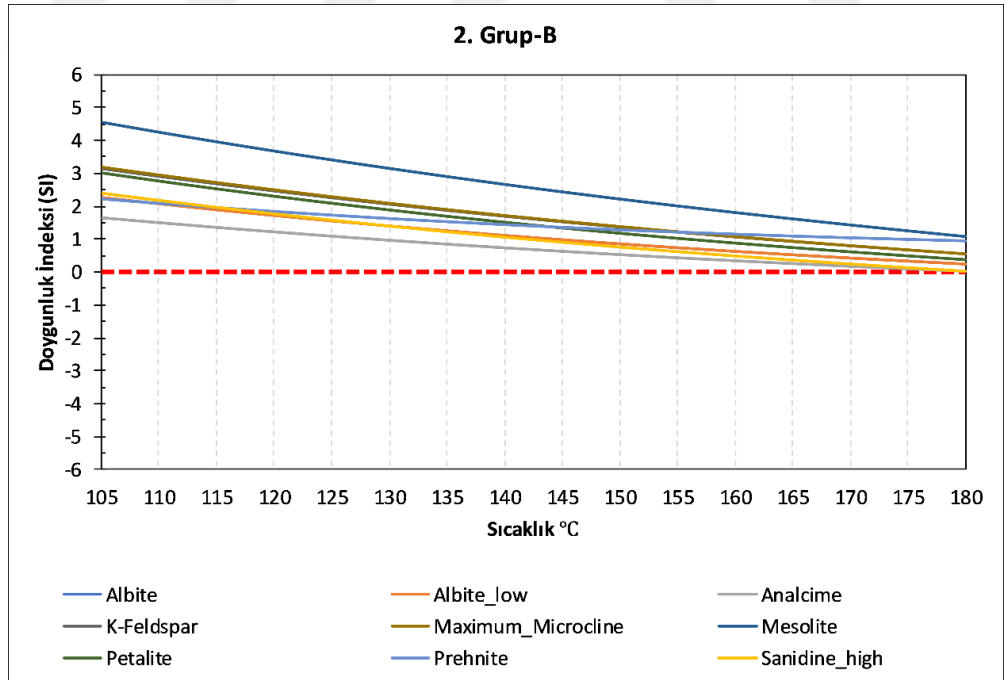
Şekil 7.4: Retrograde çözünme karakterinde mineraller.

İkinci grupta yer alan minerallerin hepsi kuyu başında 105°C'de çökelme eğilimindedir. Ancak; bu gruptaki minerallerin çözünürlüğü sıcaklıkla beraber arttığı için, bazı mineraller belli sıcaklıklarda çökelme özelliklerini kaybederek çözünme eğilimi kazanmakta ve enjeksiyon debisi için bir problem oluşturmamaktadır. Bu özellikte olan ikinci grup mineraller A kategorisinde toplanmış ve Şekil 7.5'de verilmiştir. Bu kategori dışında olan ikinci grup mineralleri ise B kategorisinde toplanıp Şekil 7.6'da verilmiştir. B kategorisindeki minerallerin çözünürlükleri

sıcaklıkla beraber artsa da, 105-180°C sıcaklık aralığında çökelme karakterlerini korumaktadırlar.



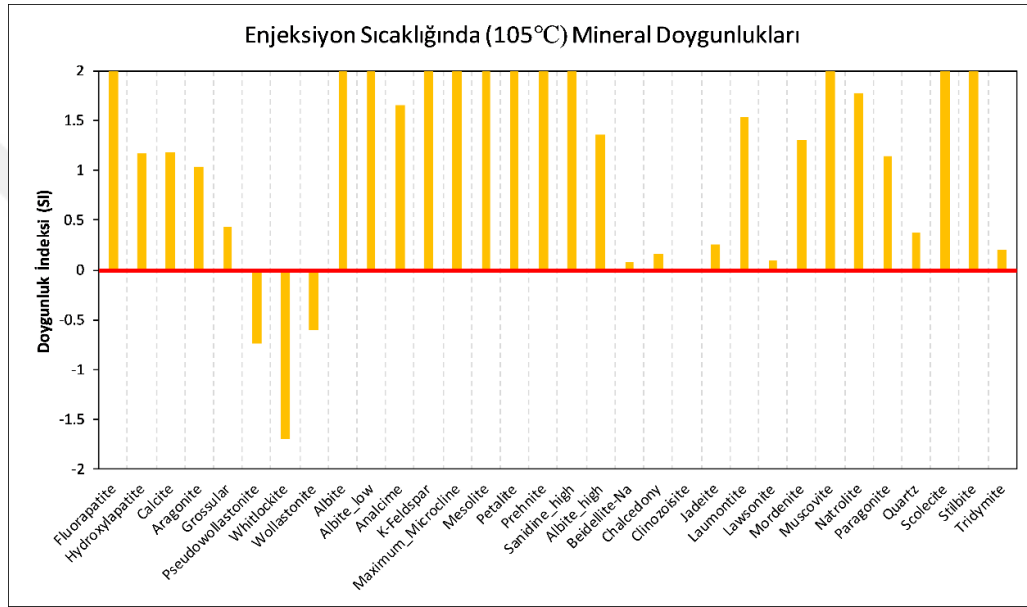
Şekil 7.5: Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü artan ikinci grup mineraller.



Şekil 7.6: Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü artan ancak çökelme eğilimini koruyan ikinci grup mineraller.

Kızıldere jeotermal sahasında, herhangi bir re-enjeksiyon kuyusundan alınmış dinamik basınç ve sıcaklık verisi olmasa da, özellikle uzun süre re-enjeksiyon yapılan

kuyularda sıcaklığın çok değişmeyeceği ön görülmektedir. Bu ön görüye göre, jeotermal suyun re-enjeksiyon kuyusu boyunca sıcaklığı 105 °C civarlarında olacaktır. Dolayısıyla, birinci ve ikinci grupta yer alan minerallerin 105°C'deki karakterlerinin, debi düşümleri açısından daha anlamlı olacağı düşünülmektedir. Şekil 7.7'de verilen 105°C'deki SI değerlerine göre, Psödownollastonit, Whitlockite, Wollastonit dışındaki 29 mineralin kuyu içinde ve kuyuya yakın rezervuar çevresinde çökelerek permeabiliteyi azalttığı, bunun sonucunda enjeksiyon debilerinin düştüğü düşünülmektedir.



Şekil 7.7: Re-enjeksiyon sıcaklığında mineral doygunlukları.

Sonuç olarak, 32 mineralin doygunluk indeksleri, re-enjeksiyon debilerinde zamanla gözlemlenen azalmayı destekler niteliktedir. Özellikle kuyu içi ve kuyuya yakın rezervuar çevresinde meydana gelebilecek mineral çökelmeleri, re-enjeksiyon debisini doğrudan olumsuz etkilemektedir. Bunun önüne geçilmesi için suyla beraber CO_{2(g)} enjeksiyonunun yapılması önerilmektedir. CO_{2(g)} ile suyun beraber basılmasıyla, CO_{2(g)} rezervuara girmeden kuyu boyunca suda çözünerek (CO_{2(aq)}) pH'ı düşürecektir. Bunu sonucunda, mineraller rezervuarda çökelmek yerine çözünme eğiliminde olacaktır. Böylece hem sahada CO_{2(g)} emisyonu azalmış hem de kuyuya yakın rezervuar çevresinde lokal permeabilite artarak re-enjeksiyon debilerinde azalma engellenmiş olacaktır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Jeotermal akışkanın rezervuardan direk örneklenemediği durumlarda, rezervuar karakteristiklerinin tahmin edilmesi ve akışkanın kuyu boyunca yüzeye yükselmesi esnasında meydana gelen değişimler hakkında bilgi sahibi olunması için jeokimyasal modelleme kullanılabilir. Bu tez çalışmasında, ücretsiz bir yazılım olan PHREEQC kullanılarak Kızıldere jeotermal sahasında bulunan KZD-1 santralini besleyen üretim kuyularının rezervuar karakteristikleri ve akışkanın jeokimyasal değişimleri kuyu boyunca modellenmiştir. Bunun için, lokal denge yaklaşımıyla PHREEQC modüllerini kullanan bir iş akışı geliştirilmiştir. Bu iş akışı kullanılarak, toplam çözünmüş gaz basıncı, ilk gaz kabarcığı oluşum derinliği, çözünmüş bileşenlerin ilksel rezervuar konsantrasyonları ve mineral doygunluklarının kuyu boyunca değişimleri gibi sürdürülebilir enerji üretimine katkı sağlayan parametreler hesaplanmıştır.

Üretim kuyularının akışkan kimyası kullanılarak yapılan jeokimyasal modelleme sonuçlarına göre; rezervuarda çözünmüş toplam gaz basıncı (TGB) 1-2-3-4 nolu kuyularda 135-160 atm arasında olup, KZD-1 üretim kuyularında 27-57 atm arasında değişmektedir. Rezervuarda kalsit mineralin çökmesinden kaçınmak için tez kapsamında kullanılan üretim kuyuları, rezervuar basıncını TGB'den aşağıya düşürecek debilerde işletilmemelidir. Dinamik basınç ve sıcaklık değerleri ile TGB karşılaştırıldığında rezervuarın sıvı fazlı (su) olduğu sonucuna varılmaktadır. 1-2-3-4 nolu kuyuların ilgili debileri için hesaplanan gaz kaçış derinlikleri sırasıyla 1597, 1751, 1884 ve 1579 metredir. KD serisi kuyularda gaz kaçış derinlikleri 301-477 metre arasında değişirken, R6'da 656 metredir. Bütün kuyularda kapalı muhafaza borusu içerisinde çift faz oluşmaktadır. Kuyuların, tezde dikkate alınan aynı debilerde işletilmesi durumunda, inhibitörün bu derinliklerin altına basılması önerilmektedir.

1-2-3-4 nolu kuyularda toplam kalsiyumun hesaplanan rezervuar değerleri 3.67- 6.01 mg/kg arasındadır. Bu konsantrasyonlar ve kuyuların güncel buharlaşma oranları kullanılarak 1-2-3-4 nolu kuyularda inhibitör performansı değerlendirilmelidir. Örnekleme esnasında inhibitör kullanılan KZD-1 üretim kuyularında, seperatör şartlarında modellenen ve analiz edilen kalsiyum konsantrasyonları oldukça tutarlı çıkmıştır. Kalsiyum konsantrasyonlarının

termodinamiksel olarak beklenen seviyelerde çıkması inhibitörün KZD-1 üretim kuyularında verimli bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

Jeokimyasal model sonuçlarına göre üretim kuyularında 16 mineral çökme eğilimi kazanmaktadır. Bunlar; silika polimorfları, amfibol, serpantin, piroksen, karbonat ve fillosilikat grubu minerallerdir. aH^+ , aMg^{+2} , $aSiO_2$, $aHCO_3$, aCa^{+2} , aH_2O aktiviteleri ve sıcaklıkta meydana gelen değişimler bu mineralleri doygun hale getirmektedir. Bu minerallerin reaksiyon kinetikleri yavaş olduğu için modelleme aşamasında denge reaksiyonlarına dahil edilmemişlerdir. Ancak; bu mineraller termodinamik açıdan çökme eğilimine sahiptirler ve özellikle yüzey ekipmanlarında akış hızının yavaşladığı yerlerde çökme ihtimalleri bulunmaktadır. Kızıldere jeotermal sahası için inhibitör türüne karar verilirken veya inhibitör test edilirken bu silikatların potansiyel çökel mineralleri olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Sürdürülebilir enerji üretimi için kalsitin yanında, bu 16 mineralin de çökmesini engelleme kabiliyetine sahip inhibitör tercih edilmesi önerilmektedir.

PHREEQC.dat veri tabanının içindeki $CO_{2(g)}$ ve $H_2O_{(g)}$ fazlarının Peng-Robinson denklemleri için gerekli olan parametreleri (Tcr, Pcr, ω), LLNL.dat veri tabanında ilgili yerlere aktarılarak modifiye veri tabanı (LLNL*.dat) oluşturulmuş ve bu çalışmada kullanılmıştır. Seperator şartlarında model ve analiz sonuçları karşılaştırıldığında, %B.O., pH ve CO_2 'in molar fraksiyonlarının tutatlı olduğu ancak; kalsiyum konsantrasyonlarının birbirinden farklı oldukları gözlemlenmiştir. Bu durum şunu göstermektedir; kaynama, gaz kaçıışı ve pH'a bağlı gelişen türleşme reaksiyonlarının kinetiği, her bir basınç ve sıcaklıkta lokal denge varsayımına yetecek kadar hızlıdır. Ancak; kuyu içi kalsit çökelişi modellenirken lokal denge varsayımı yerine debi, zaman ve reaksiyon kinetiği dikkate alınmalıdır.

Yüzey ekipmanlarında mineral çökme trendlerindeki değişimlerin belirlenmesi ve gerekli olması durumunda ek inhibitör enjeksiyon noktalarının ön görülmesi amacıyla, jeotermal akışkanı yüzeyde KZD-1 santralinin ana seperatörüne taşıyan boru hattında gerçekleşen karışımlar jeokimyasal modellenmiştir. Model sonuçları incelendiğinde sadece Enstatit mineralinin karışım_4'de doygun olduğu gözlemlenmiştir. Enstatit mineralinin çökme trendinde gözükmediği noktalarda SI değeri sıfıra çok yakın olduğu için, bu minerale bağlı çökme problemi olması çok beklenmemektedir. Sahada çökel minerali olarak yaygın gözlemlenen kalsit ve kuvars

minerallerinin karışım sonrası SI değişimleri sıfırdan büyüktür. Bütün kuyular aynı rezervuardan ürettikleri ve benzer jeokimyasal özelliklere sahip oldukları için Enstatit dışındaki diğer minerallerin SI değerleri boru karışımlarında genel olarak lineer değişmiştir. Bu nedenle, karışım nedeniyle çökelme eğilimi kazanan minerale rastlanmamıştır.

2013 yılında sahada yeni re-enjeksiyon stratejisi uygulanmaya başladıktan belli bir süre sonra re-enjeksiyon pompa basınçları artmaya ve re-enjeksiyon debileri düşmeye başlamıştır. Re-enjeksiyon debilerinin zaman içerisinde düşmesi, minerallerin çökerek rezervuar permeabilitesini azaltmasından ileri gelebileceği göz önünde bulundurulmuş ve mineral doygunluklarının re-enjeksiyon debi düşümüyle ilişkisi incelenmiştir. KD32A, KD33 ve KD38A re-enjeksiyon kuyularının farklı sıcaklıklardaki mineral doygunluk indeksleri hesaplanmıştır. 105-180°C sıcaklık aralığında kondüktif ısınma modeline göre, 32 mineral re-enjeksiyon boyunca belirli sıcaklıklarda çökelme eğilimi kazanmaktadır. Bu minerallerin çözünürlük-sıcaklık ilişkisi incelendiğinde 2 grup mineralin olduğu gözlemlenmiştir. Birinci gruptaki mineraller (Floroapatit, Hidroksiapatit, Kalsit, Aragonit, Grosular, Psödowollastonit, Whitlockite, Wollastonit) retrograde çözünme karakterindedirler. İkinci grupta yer alan minerallerin hepsi kuyu başında 105°C’de çökelme eğilimindedir. Ancak; bu gruptaki minerallerin çözünürlüğü sıcaklıkla beraber arttığı için, bazı mineraller belli sıcaklıklarda çökelme özelliklerini kaybederek çözünme eğilimi kazanmakta ve enjeksiyon debisi için bir problem oluşturmamaktadır. Bu özellikte olan ikinci grup mineraller A kategorisinde toplanmıştır. Bu kategori dışında olan ikinci grup minerallerin çözünürlükleri sıcaklıkla beraber artsa da, 105-180°C sıcaklık aralığında çökelme karakterlerini korumaktadırlar. Birinci ve ikinci grupta yer alan minerallerin 105°C’deki karakterlerinin, debi düşümleri açısından daha anlamlı olacağı düşünülmektedir. 105°C’deki SI değerlerine göre, Psödowollastonit, Whitlockite, Wollastonit dışındaki 29 mineralin kuyu içinde ve kuyuya yakın rezervuar çevresinde çökerek permeabiliteyi azalttığı, bunun sonucunda enjeksiyon debilerinin düştüğü düşünülmektedir.

Re-enjeksiyon kuyularında mineral çökmesine bağlı debi düşümlerinin önüne geçmek için suyla beraber CO_{2(g)} enjeksiyonunun yapılması önerilmektedir. CO_{2(g)} ile suyun beraber basılmasıyla, CO_{2(g)} rezervuara girmeden kuyu boyunca suda

9. KAYNAKLAR

Aghar, H., Carie, M., Elshahawi, H., Gomez, J. R., Saeedi, J., Young, C., Pinquet, B., Swainson, K., Takla, E. and Theuveny, B., “The expanding scope of well testing”, *Oilfield Rev*, 19(3), 44-59, (2007).

Akın, T., Güney, A. and Kargı, H., “Modeling of Calcite Scaling and Estimation of Gas Breakout Depth in a Geothermal Well by Using PHREEQC”, *Internation Proceedings of the 40th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, (2015).

Akın, T. and Kargı, H., “Modeling the geochemical evolution of fluids in geothermal wells and its implication for sustainable energy production”, *Geothermics*, 77, 115-129, (2019).

Alçıçek, H., Varol, B. and Özkul, M., “Sedimentary facies, depositional environments and palaeogeographic evolution of the Neogene Denizli Basin of SW Anatolia, Turkey”, *Sedimentary Geology*, 202, 596–637, (2007).

Appelo, C. A. J. and Postma, D., “*Geochemistry, groundwater and pollution*”, CRC press, (2004).

Arnórsson, S., “*Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use*”, International Atomic Energy Agency, 109-111, (2000).

Arnórsson, S., Sigurdsson, S. and Svavarsson, H., “The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0 to 370 C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9), 1513-1532, (1982).

Baba, A., Deniz, O., Ozcan, H., Erees, S. F. and Çetiner, S.Z., “Geochemical and radionuclide profile of Tuzla geothermal field, Turkey”, *Environmental monitoring and assessment*, 145(1), 361-374, (2008).

Bethke, C. M., “*Geochemical and biogeochemical reaction modeling*”, Cambridge University Press, (2007).

Bethke, C.M., “*The Geochemist’s Workbench, version 6.0, a user’s guide to Rxn, Act2, Tact, SpecE8, and Aqplot, hydrogeology program*”, (2006).

Bjarnason, J.Ö., “*The speciation program WATCH, Version 2.4, user’s guide.*” The Iceland water chemistry group, Reykjavik, (2010).

Bundschuh, J. and Zilberbrand, M., “*Geochemical modeling of groundwater, vadose and geothermal systems*” CRC Press, (2011).

Davies, C. W., "The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates.", *Journal of the Chemical Society*, 2093-2098, (1938).

Debye, P. and Hückel, E., "Zur theorie der elektrolyte. II.", *Phys. Zft*, 24, 305-325, (1923).

Giese, L.B., Pekdeğer, A. and Dahms, E., "Thermal fluids and scalings in the geothermal power plant of Kızıldere, Turkey", *Proceedings of the 9th international symposium on water-rock interaction*, Taupo, New Zealand. Balcema, Rotterdam, pp. 625-628, (1998).

Güntelberg, E., "Untersuchungen über Ioneninteraktion.", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 123.1, 199-247, (1926).

Haklıdır, F.S.T., Akın, T., Güney, A. and Bükülmez, A.A., "Geochemistry of fluids in new wells of Kizildere geothermal field in Turkey", *Proceedings of the Thirty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, (2011).

IAH, "Map of mineral and thermal water of Europe. Scale 1:500.000", International Association of Hydrogeologists, Paris, France, (1979).

Jeppu, G.P., Clement, T.P., Barnett, M.O. and Lee, K.K., "A modified batch reactor system to study equilibrium-reactive transport problems", *Journal of contaminant hydrology*, 129, 2-9, (2012).

Kristmannsdóttir, H., "Types of scaling occurring by geothermal utilization in Iceland", *Geothermics*, 18(1-2), 183-190, (1989).

Mercado, S., Bermejo, F., Hurtado, R., Terrazas, B. and Hernandez, L., "Scale incidence on production pipes of Cerro Prieto geothermal wells", *Geothermics*, 18(1-2), 225-232, (1989).

Merkel, B. J., Planer-Friedrich, B. and Nordstrom, D. K., "Groundwater geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. 2nd Edition", Springer Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 230, (2005).

Nicholson, K., "Geothermal Fluids", Springer Verlag, Berlin, pp. 264, (1993).

Nordstrom, D. K., Plummer, L. N., Wigley, T. M. L., Wolery, T. J., Ball, J. W., Jenne, E. A. and Hoffmann, M., "A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems." *Chemical modeling in aqueous systems*, Vol. 93, Washington, DC: American Chemical Society, pp. 857-892, (1979).

Ölçenoğlu, K., “Scaling in the reservoir in Kizildere geothermal field, Turkey”, *Geothermics*, 15(5-6), 731-734, (1986).

Palandri, J. L. and Kharaka, Y. K., “A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling” (No. OPEN-FILE-2004-1068), *Geological Survey Menlo Park CA*, (2004).

Park, Y., Kim, N. and Lee, J.Y., “Geochemical properties of groundwater affected by open loop geothermal heat pump systems in Korea”, *Geosciences Journal*, 19(3), 515, (2015).

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., “Description of input and examples for PHREEQC Version 3 A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations”, *U.S. Geological Survey Techniques and Methods book 6*, chap. A43, (2013), <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>,

Pátzay, G., Kármán, F. H. and Póta, G., “Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary”, *Geothermics*, 32(4), 627-638, (2003).

Reed, M. J., “Thermodynamic calculations of calcium carbonate scaling in geothermal wells, dixie valley geothermal field, USA”, *Geothermics*, 18(1-2), 269-277, (1989).

Sarıkaya, Y. ve Önal, M., “*Temel Termodinamik Veriler*”, Gazi Kitabevi, 2.baskı, 116, (2011).

Satman, A., Ugur, Z. and Onur, M., “The effect of calcite deposition on geothermal well inflow performance”, *Geothermics*, 28(3), 425-444, (1999).

Smith, W.R. and Missen, R.W., “*Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*”, Wiley, NewYork, (1982).

Stefánsson, A., Keller, N. S., Robin, J. G., Kaasalainen, H., Björnsdóttir, S., Pétursdóttir, S. and Hreggvidsson, G. Ó., “Quantifying mixing, boiling, degassing, oxidation and reactivity of thermal waters at Vonarskard, Iceland”, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 309, 53-62, (2016).

Sugiaman, F., Sunio, E., Molling, P. and Stimac, J., “Geochemical response to production of the Tiwi geothermal field, Philippines”, *Geothermics*, 33(1), 57-86, (2004).

Şimşek, S., “Hydrogeological and isotopic survey of geothermal fields in the Buyuk Menderes graben, Turkey”, *Geothermics*, 32(4), 669-678, (2003).

Şimşek, S., Parlaktuna, M. and Akin, S., “*Data gathering and evaluation of Kizildere geothermal field*”, Prepared report for Zorlu Energy, (2009).

Şimşek, Ş., Yıldırım, N. and Gülgör, A., “Developmental and environmental effects of the Kızıldere geothermal power project, Turkey”, *Geothermics*, 34(2), 234-251, (2005).

Tarcan, G., “Mineral saturation and scaling tendencies of waters discharged from wells ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) in geothermal areas of Turkey”, *Journal of volcanology and geothermal research*, 142(3), 263-283, (2005).

Tarcan, G., Özen, T., Gemici, Ü., Çolak, M. and Karamanderesi, İ. H., “Geochemical assessment of mineral scaling in Kızıldere geothermal field, Turkey”, *Environmental Earth Sciences*, 75(19), 1317, (2016).

Torres-Alvarado, I. S., Verma, M. P., Opondo, K., Nieva, D., Haklidir, F. T., Santoyo, E. and Arellano, V., “Estimates of geothermal reservoir fluid characteristics: GeoSys. Chem and WATCH.” *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29(3), 713-724, (2012).

Ullrich, M. K., Pope, J. G., Seward, T. M., Wilson, N. and Planer-Friedrich, B., “Sulfur redox chemistry governs diurnal antimony and arsenic cycles at Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand”, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 262, 164-177, (2013).

URL_1: <https://www.sierrainstruments.com/products/820s.html>

URL_2: <https://www.probe1.com/protherma-pts-gr-ccl>

Van Zeggeren, F. and Storey, S.H., “*The Computation of Chemical Equilibria*”, Cambridge University Press, (1970).

Verma, M. P., “GeoSys. Chem: Estimate of reservoir fluid characteristics as first step in geochemical modeling of geothermal systems”, *Computers & geosciences*, 49, 29-37, (2012).

Wolff-Boenisch, D. and Evans, K., “Geochemical modelling of petroleum well data from the Perth Basin. Implications for potential scaling during low enthalpy geothermal exploration from a hot sedimentary aquifer”, *Applied geochemistry*, 37, 12-28, (2013).

Wolff-Boenisch, D. and Evans, K., “Review of available fluid sampling tools and sample recovery techniques for groundwater and unconventional geothermal research as well as carbon storage in deep sedimentary aquifers”, *Journal of hydrology*, 513, 68-80, (2014).

Xu, T., Sonnenthal, E.L., Spycher, N. and Zheng, L., “*TOUGHREACT V3.0-OMP Reference Manual: A Parallel Simulation Program for Non-Isothermal Multiphase Geochemical Reactive Transport*”, http://esd.lbl.gov/FILES/research/projects/tough/documentation/TOUGHREACT_V3-OMP_RefManual.pdf, (2014).

Yanagisawa, N., Matsunaga, I., Sugita, H., Sato, M. and Okabe, T., “Temperature-dependent scale precipitation in the Hijiori Hot Dry Rock system Japan”, *Geothermics*, 37(1), 1-18, (2008).

Yenice, H. and Dünya, H., “Mechanical Cleaning of Calcite Scaling With Rotating Control Head Preventer in a Geothermal Well”, *Energy Exploration & Exploitation*, 25(6), 451-465. (2007).

Zhu, C. and Anderson, G., “*Environmental Applications of Geochemical Modeling*”, Cambridge University Press, (2002).





EKLER

10. EKLER

EK A

Public Class Form1

```
'-----Sabit Tanımlamaları-----
Const R_H2O As Single = 0.4615 'kj/(kg.K)
Const R_CO2 As Single = 0.1889 'kj/(kg.K)
Const T_cr_H2O As Single = 647.1 'Kelvin
Const T_cr_CO2 As Single = 304.2 'Kelvin
Const P_cr_H2O As Single = 22060 'kpa
Const P_cr_CO2 As Single = 7390 'kpa
'-----

'-----Değişkenler-----
Dim temperature As Single 'Celcius girilen değer Kelvine dönüştürülecek!
Dim P_CO2 As Single 'bar girilen değer kpa'a dönüştürülecek!
Dim P_H2O As Single 'bar girilen değer kpa'a dönüştürülecek!
Dim n_CO2 As Single 'Hesaplama sonucunda bulunacak CO2'nin molü
Dim n_H2O As Single 'Hesaplama sonucunda bulunacak H2O'nun molü
Dim sonuc As Single
'-----

Private Sub Button1_Click(sender As System.Object, e As System.EventArgs) Handles Button1.Click
    On Error GoTo Aciklama
    temperature = 273.15 + TextBox_Temp.Text
    P_CO2 = TextBox_PC02.Text * 100
    P_H2O = TextBox_PH20.Text * 100

    '-----Ideal Gas-----
    n_CO2 = (1 / (R_CO2 * temperature / P_CO2)) / 44.01
    n_H2O = (1 / (R_H2O * temperature / P_H2O)) / 18.015
    sonuc = P_CO2 / P_H2O
    TextBox_IdealGas.Text = sonuc.ToString("n3") 'Virgülden sonra 3. basamağa kadar gösteriyor!
    TextBox_nCO2_Ideal.Text = n_CO2
    TextBox_nH2O_Ideal.Text = n_H2O
    '-----

    '-----Van Der Waals-----
    n_CO2 = (1 / VanDerWaals_Solver(P_CO2, T_cr_CO2, P_cr_CO2, R_CO2, temperature)) / 44.01
    n_H2O = (1 / VanDerWaals_Solver(P_H2O, T_cr_H2O, P_cr_H2O, R_H2O, temperature)) / 18.015
    sonuc = n_CO2 / n_H2O
    TextBox_VanDerWaals.Text = sonuc.ToString("n3") 'Virgülden sonra 3. basamağa kadar gösteriyor!
    TextBox_nCO2_Waals.Text = n_CO2
    TextBox_nH2O_Waals.Text = n_H2O
    '-----

    '-----Redlich-Kwong-----
    n_CO2 = (1 / RedlichKwong_Solver(P_CO2, T_cr_CO2, P_cr_CO2, R_CO2, temperature)) / 44.01
    n_H2O = (1 / RedlichKwong_Solver(P_H2O, T_cr_H2O, P_cr_H2O, R_H2O, temperature)) / 18.015
    sonuc = n_CO2 / n_H2O
    TextBox_RedlichKwong.Text = sonuc.ToString("n3") 'Virgülden sonra 3. basamağa kadar gösteriyor!
    TextBox_nCO2_Redlich.Text = n_CO2
    TextBox_nH2O_Redlich.Text = n_H2O
    '-----

    '-----Redlich-Kwong-Soave-----
    n_CO2 = (1 / Redlich_Kwong_Soave_Solver(P_CO2, T_cr_CO2, P_cr_CO2, R_CO2, temperature, 0.225)) / 44.01
    n_H2O = (1 / Redlich_Kwong_Soave_Solver(P_H2O, T_cr_H2O, P_cr_H2O, R_H2O, temperature, 0.344)) / 18.015
    sonuc = n_CO2 / n_H2O
    TextBox_Soave.Text = sonuc.ToString("n3") 'Virgülden sonra 3. basamağa kadar gösteriyor!
    TextBox_nCO2_Soave.Text = n_CO2
    TextBox_nH2O_Soave.Text = n_H2O
    '-----

    '-----Peng-Robinson-----
    n_CO2 = (1 / Peng_Robinson_Solver(P_CO2, T_cr_CO2, P_cr_CO2, R_CO2, temperature, 0.225)) / 44.01
    n_H2O = (1 / Peng_Robinson_Solver(P_H2O, T_cr_H2O, P_cr_H2O, R_H2O, temperature, 0.344)) / 18.015
    sonuc = n_CO2 / n_H2O
    TextBox_PengRobinson.Text = sonuc.ToString("n3") 'Virgülden sonra 3. basamağa kadar gösteriyor!
    TextBox_nCO2_Peng.Text = n_CO2
    TextBox_nH2O_Peng.Text = n_H2O
    '-----
```

```

Aciklama:
If Err.Number <> 0 Then
    MsgBox("Girilen degerlerde Hata var!")
End If

End Sub

Private Function VanDerWaals_Solver(P As Single, Tcr As Single, Pcr As Single, R As Single, T As Single)
    'Burada van der waals denklemi v için newthon iterasyonu kullanılarak çözülmektedir!

    Dim v As Single 'kökü bulunacak parametre
    Dim fv, dfv, oran, fark As Single
    Dim i As Integer = 0 'iterasyon sayısı. Bilgi için...
    v = R * T / P 'initial guess için ideal gaz denklemi kullanılıyor!

    Dim a As Single = 27 * R ^ 2 * Tcr ^ 2 / (64 * Pcr)
    Dim b As Single = R * Tcr / (8 * Pcr)

    Do
        fv = P * v + a / v - a * b / v ^ 2 - R * T - P * b
        dfv = P - a / v ^ 2 + 2 * a * b / v ^ 3
        oran = fv / dfv
        fark = v - oran
        v = fark
        i = i + 1
        If i = 100 Then
            MsgBox("İterasyon 100'e ulaştı! Hata : " + fv.ToString("n4"))
            Return v
        End If
    Loop While Math.Abs(fv) > 10 ^ -4

    Label_iter.Text = "Iteration: " & i
    Return v
End Function

Private Function RedlichKwong_Solver(P As Single, Tcr As Single, Pcr As Single, R As Single, T As Single)
    'Burada Redlich-Kwong denklemi v için newthon iterasyonu kullanılarak çözülmektedir!

    Dim v As Single 'kökü bulunacak parametre
    Dim fv, dfv, oran, fark As Single
    Dim i As Integer = 0 'iterasyon sayısı. Bilgi için...
    v = R * T / P 'initial guess için ideal gaz denklemi kullanılıyor!

    Dim a As Single = 0.42748 * R ^ 2 * Tcr ^ 2.5 / Pcr
    Dim b As Single = 0.08664 * R * Tcr / Pcr

    Do
        fv = v ^ 3 - v * b ^ 2 - v ^ 2 * R * T / P - v * (R * T * b / P - a / (P * T ^ 0.5)) - a * b / (P * T ^ 0.5)
        dfv = 3 * v ^ 2 - b ^ 2 - 2 * v * R * T / P - R * T * b / P - R * T * b / P + a * (1 - b) / (P * T ^ 0.5)
        oran = fv / dfv
        fark = v - oran
        v = fark
        i = i + 1
        If i = 100 Then
            MsgBox("İterasyon 100'e ulaştı! Hata : " + fv.ToString("n4"))
            Return v
        End If
    Loop While Math.Abs(fv) > 10 ^ -4

    Label_iter.Text = "Iteration: " & i
    Return v
End Function

Private Function Redlich_Kwong_Soave_Solver(P As Single, Tcr As Single, Pcr As Single, R As Single, T As Single, Acentric As Single)
    'Burada Redlich_Kwong_Soave denklemi v için newthon iterasyonu kullanılarak çözülmektedir!

    Dim v As Single 'kökü bulunacak parametre
    Dim fv, dfv, oran, fark As Single

```

```

Dim i As Integer = 0 'iterasyon sayısı. Bilgi için...
v = R * T / P 'initial guess için ideal gaz denklemi kullanılıyor!

Dim a As Single = 0.42748 * (R * Tcr) ^ 2 / Pcr
Dim b As Single = 0.08664 * R * Tcr / Pcr
Dim alfa As Single = (1 + (0.48 + 1.574 * Acentric - 0.176 * Acentric ^ 2) * (1 - (T / Tcr) ^ 0.5)) ^ 2

Do
    fv = v ^ 3 - v ^ 2 * R * T / P - v * (b ^ 2 + R * T * b / P - a * alfa / P) - a * alfa * b / P
    dfv = 3 * v ^ 2 - 2 * v * R * T / P - b ^ 2 - R * T * b / P + a * alfa / P
    oran = fv / dfv
    fark = v - oran
    v = fark
    i = i + 1
    If i = 100 Then
        MsgBox("İterasyon 100'e ulaştı! Hata : " + fv.ToString("n4"))
        Return v
    End If
Loop While Math.Abs(fv) > 10 ^ -4

Label_iter.Text = "Iteration: " & i
Return v
End Function

Private Function Peng_Robinson_Solver(P As Single, Tcr As Single, Pcr As Single, R As Single, T As Single, Acentric As Single)
    'Burada Peng_Robinson denklemi v için newton iterasyonu kullanılarak çözülmektedir!

    Dim v As Single 'kökü bulunacak parametre
    Dim fv, dfv, oran, fark As Single
    Dim i As Integer = 0 'iterasyon sayısı. Bilgi için...
    v = R * T / P 'initial guess için ideal gaz denklemi kullanılıyor!

    Dim a As Single = 0.457235 * (R * Tcr) ^ 2 / Pcr
    Dim b As Single = 0.077796 * R * Tcr / Pcr
    Dim alfa As Single = (1 + (0.37464 + 1.54226 * Acentric - 0.26992 * Acentric ^ 2) * (1 - (T / Tcr) ^ 0.5)) ^ 2

    Do
        fv = v ^ 3 + v ^ 2 * (b - R * T / P) - v * (3 * b ^ 2 + R * T * 2 * b / P - a * alfa / P) + b ^ 3 + (R * T * b ^ 2 - a * alfa * b) / P
        dfv = 3 * v ^ 2 + 2 * v * (b - R * T / P) - 3 * b ^ 2 - R * T * 2 * b / P + a * alfa / P
        oran = fv / dfv
        fark = v - oran
        v = fark
        i = i + 1
        If i = 100 Then
            MsgBox("İterasyon 100'e ulaştı! Hata : " + fv.ToString("n4"))
            Return v
        End If
    Loop While Math.Abs(fv) > 10 ^ -4

    Label_iter.Text = "Iteration: " & i
    Return v
End Function

Private Sub Button_Kapat_Click(sender As System.Object, e As System.EventArgs) Handles Button_Kapat.
    Click
    Me.Close()
End Sub

End Class

```

11. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Taylan AKIN

Doğum Yeri ve Tarihi : İzmir 23.03.1986

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : takin@pau.edu.tr; taylan.akin86@gmail.com

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği
Bölümü 20070 Denizli.

Yayın Listesi :

• Akın, T. and Kargı, H., “Modeling the geochemical evolution of fluids in geothermal wells and its implication for sustainable energy production”, *Geothermics*, 77, 115-129, (2019).

• Özkul, M., Gökgöz, A., Kele, S., Baykara, M. O., Shen, C. C., Chang, Y. W., Kaya, Al., Hançer, M., Aratman, C., Akın, T. and Örü, Z., “Sedimentological and geochemical characteristics of a fluvial travertine: a case from the eastern Mediterranean region”, *Sedimentology*, 61(1), 291-318, (2014).

Konferans listesi :

• Taylan Akın, Hulusi Kargı, “Modeling The Geochemical Evolution of Fluids in Geothermal Wells and its implication for Sustainable Energy Production” *European Geothermal PhD days*, Potsdam, Almanya, p23, (2019).

• Taylan Akın, Hulusi Kargı “Jeotermal Kuyularda Akışkanın Jeokimyasal Evriminin Modellenmesi ve Sürdürülebilir Enerji Üretimi için Uygulanması” *GT’2019 Türkiye Jeotermal Kongresi*, Bilkent Otel, Ankara, p210, (2019).

• Taylan Akın, “İki Fazlı Akış Koşullarında Karbondioksit-Buhar Oranı Belirleme Yöntemleri”, *Uluslararası Katılımlı 72. Türkiye Jeoloji Kurultayı*, ODTÜ, Ankara, p295, (2019).

• Ömer Bozkaya, Gülcan Bozkaya, İrem Ganiz, Taylan Akın, Ali Kaya, “Kızıldere Jeotermal Sahası Hidrotermal Alterasyon Zonlarının Mineralojisi ve Sıvı Kapanım Verileri” *Uluslararası Katılımlı IV. Jeotermal Kaynaklar ve Doğal Mineralli sular Sempozyumu ve Sergisi*, Akrones Otel, Afyonkarahisar, p122, (2018).

• Taylan Akın, “Jeotermal Kuyularda Gaz-Buhar Oranının İdeal ve Gerçek Gaz Denklemleriyle Belirlenmesi” *Uluslararası Katılımlı IV. Jeotermal Kaynaklar ve Doğal Mineralli Sular Sempozyumu ve Sergisi*, Akrones Otel, Afyonkarahisar, p71, (2018).

• Taylan Akın, Aygün Güney, Hulusi Kargı, “Geochemical Calculation Workflow to Estimate Fluid Chemistry of Water Dominated Geothermal Reservoir.” *European Geothermal Congress*, Strasbourg, Fransa, (2016).

• Taylan Akın, Hulusi Kargı, “Termal Su Analizlerinin Türleştirilmesinde Kullanılan Korunum Denklemleri”, *7. Jeokimya Sempozyumu*, Side, Antalya, (2016).

• Taylan Akın, Aygün Güney, Hulusi Kargı, “Modeling of Calcite Scaling and Estimation of Gas Breakout Depth in a Geothermal Well By Using Phreeqc”, *Fortieth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford Üniversitesi, ABD, (2015).

• Taylan Akın, Ali Gökgöz, “Beylerli Jeotermal Sahasının (Çardak/Denizli) Hidrojeokimyasal İncelemesi”, *Uluslararası Katılımlı V. Jeokimya Sempozyumu*, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, (2012).

• Aygün Güney, Füsun Servin Tut Haklıdır, Taylan Akın, Ayşe Alpagut Bükülmez, “Kızıldere Short Term Flow Test Impact of Deep Wells”, *36th Workshop Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford Üniversitesi, ABD, 80-86., (2011).

• Füsun Servin Tut Haklıdır, Taylan Akın, Aygün Güney, Ayşe Alpagut Bükülmez, “Geochemistry of Fluids in New Wells of Kızıldere Geothermal Field in

Turkey”, *36th Workshop Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford Üniversitesi, ABD, 869-877., (2011).

- Füsün Servin Tut Haklıdır, Taylan Akın, Çağrı Parlaktuna, Dilek Türk, Tevfik Savaş, “İşletme Aşamasında Jeotermal Sahalardaki Kabuklaşma Türleri, Kabuklaşmanın Engellenmesi ve Kontrolü: Kızıldere Jeotermal Sahası Örneği” 64. *Türkiye Jeoloji Kurultayı*, MTA, Ankara, (2011).

- Ali Gökgöz, Ali Kaya, Mete Hançer, Mehmet Özkul, Zeynep Örü, Mehmet Oruc Baykara, Taylan Akın, “Uşak İlinde Yeni Bir Jeotermal Saha Karaağaç Jeotermal Sahası Üzerine İlk Bulgular”, *Türkiye’nin Jeotermal Potansiyeli ve Arama Yöntemleri Sempozyumu*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, (2009).

- İbrahim Çobanoğlu, Sefer Beran Çelik, Taylan Akın, “Killerde Fiziksel ve Konsolidasyon Parametreleri ile Şişme Parametreleri Arasındaki İlişkilerin Araştırılması”, *14. Ulusal Kil Sempozyumu*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 361-371, (2009).