

## HİD 350 HİDROJEOKİMYA

### ÖZET VE ÖRNEK SORULAR

Yüze ve yeraltı suları farklı oranlarda çözünmüş ve askıda maddeler içerirler. Suyun kimyasal bileşimi başlıca iki neden ile incelenmektedir;

- 1-Suyun çeşitli amaçlar (içme suyu, sulama suyu gibi) için kullanılabilirliğinin belirlenmesi için.
- 2-Yeraltı suyu yada yüzeysuyu sistemlerinin araştırma ve ileriye dönük planlaması amacı ile hidrojeolojik yapının ortaya konması için

Her ne amaçla yapılırsa yapılsın bir hidrojekimya (su kimyası) çalışması üç aşamadan oluşur;

- 1- Örnekleme ve yerinde ölçüm
- 2- Kimyasal analiz
- 3- Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

### ÖRNEKLEME VE YERİNDE ÖLÇÜM

Örnek, çalışılan sistemin bütünü temsil eden küçük bir parçasıdır. Doğal sular için örnek ilgilendirilen kimyasal özelliğin analizine yetecek büyüklükteki hacimde sudur.

Doğal su örnekleri, analizi yapılacak olan parametreler için tanımlanmış yöntem uygun olarak gerekli hacimdeki örnek kabı kullanılarak alınır ve mümkün olan en kısa sürede laboratuvara ulaştırılır. Örnekleme prosedürü ve örnek hacmi konusunda en doğru bilgi analizi yapacak laboratuvarından alınabilir. Laboratuvarların kullandıkları analitik yöntemlere bağlı olarak farklı örnekleme prosedürü talepleri olabilir. Anacak majör iyonlar ve metal analizi için yaygın olarak kullanılan örnek hacmi ve koruma yöntemi aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir.

Parametre	Örnek Şişesi	Koruma Yöntemi
Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	Polietilen 100 ml	HCl asit pH<2
Metaller	Polietilen 100 ml	HNO <sub>3</sub> asit pH<2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Polietilen 100 ml	Koruyucu eklenmez

Örnek kaplarına, örnekleme noktası ile ilgili gerekli bilgileri içerecek şekilde hazırlanan etiketler silinmeyecek/ ayrılmayacak şekilde yapıştırılmalıdır. Örnek etiketinin içermesi gereken bilgiler aşağıdaki örnek üzerinde verilmiştir.

Örneklerin Etiketlenmesi	
<ul style="list-style-type: none"><li>• Örnekleme noktasının adı yada numarası</li><li>• Örnekleme tarihi</li><li>• Örneğe koruyucu eklendi ise koruyucu ile ilgili notlar</li><li>• Yerinde ölçülmesi gereken parametrelere ait bilgiler</li></ul>	<p>ÖRNEK KODU: S/ZM/07 ÖRNEK ADI: GOKSU ÖRNEK TÜRÜ: KAYNAK ÖRNEKLEME TARİHİ: 05.09.1998 pH: 8.32 Sıcaklık: 7.84 °C ÖEİ: 145.1 µS/cm Çözünmüş Oksijen: 9.74 mg/l (% 100.2saturation) KORUYUCU: eklenmemiştir</p>

## ÖRNEKLEME AŞAMALARI

- Örnekleme uygun temiz şişe, kapak ve tıpa hazırlanır.
- Örnekleme noktasına ait etiket hazırlanır
- Şişe, tıpa ve kapak örneklenecek su ile yıkanır.
- Şişe örneklenecek su ile içinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde tamamen doldurulur.
- Eğer gerekiyorsa koruyucu çözelti örneğe eklenir.
- Şişe tıpa ve kapakla sıkıca kapatılır
- Örnekler serin yerlerde saklanır (örn.buz kutularında)
- Mümkün olan en kısa sürede laboratuvara ulaştırılır

## YERİDE ÖLÇÜLMESİ GEREKEN PARAMETRELER

Suyun, bazı fiziksel ve kimyasal parametreleri sadece örnekleme noktasında sağlıklı/doğru olarak belirlenebilir. Bu parametreler sıcaklık, pH, çözünmüş oksijen ve özgül elektriksel iletkenlik (ÖEI)'dir. Bu parametreler arazi koşullarında ölçüm için hazırlanmış cihazlar kullanılarak örnekleme yerinde ölçülürler.

Yerinde ölçümün önemini vurgulamak için su kimyası çalışmalarında araştırılan sisteme ait önemli özelliklerden biri olan sıcaklığın değişimini düşünmek yeterli olacaktır. Örneklenmek istenen noktanın bir kaynak olduğunu düşünelim ve kaynaktan boşaltılan suyun sıcaklığı 10°C olsun. Gerektiği gibi örnek kabına aktarılan ve kısa sürede laboratuvara ulaştırılan örneğin laboratuvardaki sıcaklığı yaklaşık oda sıcaklığı olan 20°C olacaktır. Dolayısıyla suya ait yukarıda listesi verilen özellikler ancak yerinde ölçüldüğünde anlamlı olacaktır.

## KİMYASAL ANALİZ

Uygun koşullarda örneklenen doğal sularda analizi istenen kimyasal parametreler uygun analitik yöntem ve cihazlar kullanılarak belirlenir. Su örneğindeki çözünmüş maddelerin derişimleri farklı birimler ile rapor edilebilir. Su kimyası analizlerinde yaygın olarak kullanılan birimler ile ilgili açıklamalar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

mg/l	Örneğin litresi başına miligram
ppm	Örnek ağırlığı için milyonda parça
ppb	Örnek ağırlığı için milyarda parça
mmol/l	Örneğin litresi başına milimol
meq/l	Örneğin litresi başına miliekuvalanse

Yaygın olarak kullanılan birimlerin birbirlerine dönüştürülmesi için kullanılacak eşitlikler aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Derişim birimleri ve birbirlerine dönüştürülmeleri ile ilgili bir uygulama Örnek 1 olarak çözülmüştür.

$$\text{mmol/l} = \frac{\text{mg/l}}{\text{formül\_ağırlığı}(g)}$$
$$\text{mmol/l} = \text{ppm} \cdot \frac{\text{yogunluk}}{\text{formül\_ağırlığı}(g)}$$

$$mmol/l = \frac{meq/l}{iyonun\_yuku}$$

**Örnek 1.** Aşağıdaki çizelgede major iyon analizi yapılmış bir doğal su örneğine ait mg/l olarak rapor edilen iyon derişimleri verilmiştir. Bu derişimlerin mmol/l ve meq/l ye dönüştürülmesi ile ilgili hesaplamalar ayrıntılı olarak çizelge üzerinde gösterilmiştir.

	Formül ağırlığı (g)	Yükü	mg/l	mmol/l	meq/l
				$mmol/l = \frac{mg/l}{formül\_ağırlığı(g)}$	$meq/l = mmol/l \cdot yük$
Ca <sup>2+</sup>	40	2	80.320	2.008	4.017
Mg <sup>2+</sup>	24	2	7.392	0.308	0.617
K <sup>+</sup>	39	1	1.482	0.038	0.038
Na <sup>+</sup>	23	1	5.796	0.252	0.252
Cl <sup>-</sup>	35	1	8.750	0.250	0.250
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	1	249.551	4.091	4.091
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	60	2	13.620	0.227	0.454
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	98	2	21.266	0.217	0.434

Eğer çözelti yoğunluğu 1.000g/cm<sup>3</sup> (tatlı su) ise mg/l cinsinden iyon derişimi ppm cinsinden derişime eşit olacaktır. Ancak yoğunluğun yüksek olduğu deniz suyu (1.023 g/cm<sup>3</sup>) gibi çözeltilerde ppm-mg/l dönüşümü yapılırken yoğunluk etkisi dikkate alınmalıdır.

$$mg/l = ppm \cdot yoğunluk$$

Tatlı suda (yoğunluk=1.00g/cm<sup>3</sup>) 20mg/l Na<sup>+</sup> içeren bir su örneğinde aynı zamanda 20ppm Na<sup>+</sup> bulunduğu söylenebilirken, suyun yoğunluğu 1.02g/cm<sup>3</sup> olur ise ppm cinsinden Na<sup>+</sup> derişimi 19.61ppm olacaktır.

## ANALİZ SONUÇLARININ KONTROLÜ

Laboratuvardan alınan analiz sonuçları değerlendirilmeden önce kalite/doğruluk açısından incelenmelidir. Bu incelemede analizi yapılan iyonların kendi içlerindeki dağılımı ve örnekleme yerinde yapılan özgül elektriksel iletkenlik ölçümü kullanılmaktadır.

Bu değerlendirme yaklaşımı Örnek 2'deki uygulama yardımı ile ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

**Örnek 2:** Aşağıdaki çizelgede A, B, C olarak adlandırılan üç adet doğal su örneğine ait majör iyon analiz sonuç verilmiştir. Laboratuvarda yapılan kimyasal analiz doğruluğunun kontrolü için elektronötralite analizinin yapılması gereklidir. Elektronötralite analizi ile analiz hatasının büyüklüğü ve hatanın kaynağının belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Örnek Adı	ÖEİ	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	ΣKatyon	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ΣAnyon	E.N
	μS/cm	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	%
A	158	1.273	0.247	0.026	0.017	1.563	0.1	1.181	0.363	-	1.644	2.5
B	410	4.017	0.617	0.038	0.252	4.924	0.250	4.091	0.454	0.434	5.229	3
C	420	2.1	0.5	0.2	0.35	3.15	0.05	3.2	0.7	0.3	4.25	15

Majör iyon analiz yapılan doğal su örneklerinde aşağıdaki eşit ile elektrolite-nötralite değeri hesaplanır. Bu analizdeki temel mantık doğal sularda iyonik formdaki anyonlar ve katyonların birbirine eşit olması gerekliliğidir. Aşağıdaki eşitlik ile meq/l cinsinden katyon toplamının anyon toplamından farkının yüzde olarak hesaplanmaktadır.

$$E.N(\%) = \frac{\sum \text{katyon} - \sum \text{anyon}}{\sum \text{katyon} + \sum \text{anyon}} \times 100$$

Çizelgede verilen örnekler için yapılan hesaplama sonucunda A, B ve C örnekleri için EN değerlerinin sırası ile %2.5, %3 ve %15 olduğu belirlenmiştir.

$$E.N(A)(\%) = \frac{1.563 - 1.644}{1.563 + 1.644} \times 100$$

$$EN(A) = \frac{-0.081}{3.207} \times 100$$

$$EN(A) = \%2.5$$

Kimyasal analiz doğru olarak kabul edilebilmesi için hesaplanan EN değerinin %5'in altında olması beklenmektedir. Bu durumda A, B örnekleri için analiz doğru ancak C örneğinin analizi hatalıdır. Hatanın kaynağının belirlenebilmesi için örneğin yerinde ölçülen özgül elektriksel iletkenlik (ÖEİ) değerleri kullanılır. Örneğin ÖEİ değerinin analizi yapılan anyon ve katyon toplamının yaklaşık 100 katına yakın olması gerekir. Bu oran sağlanmadığı toplam anyonlara ait ise anyon analizi yada katyon toplamı sağlanamıyorsa katyon analizi hatalı yapılmıştır. Hatalı olduğu tespit edilen iyonların (anyon veya katyon) tekrar analiz edilmesi gerekir. Ancak örneklerin laboratuvara ulaştırılincaya kadar doğru korunmaması durumunda da analiz sonucunun hatalı olması mümkündür.

Yukarıdaki örnekte EN değerlendirmesi ile analiz hatası belirlenen C örneğinin ÖEİ değeri 420 μS/cm dir. Aynı örneğin anyon ve katyon toplamının 100 katları sırası ile 425 ve 315 olarak

hesaplanmaktadır. Bu durumda örneğin katyonlar açısında doğru şekilde korunmamış olasığında ortaya çıkmaktadır.

### SU KİMYASI ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Hidrojeokimyasal bir araştırma yürütülürken genellikle çalışma alanı sınırları içindeki çeşitli su noktalarında (kaynak, akarsu, kuyu, göl vb) yerinde ölçüm ve örnekleme yapılır. Birden fazla örneğe ait kimyasal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi için yaygın olarak tercih edilen yöntem grafiksel değerlendirmelerdir. Grafiksel değerlendirmelerde öncelikli olarak örneklerin/su noktalarının kimyasal olarak birbirlerine benzerlikleri ve farklılıkları belirlenir. İkinci aşamada suyun akım yolu boyunca temas ettiği litolojik birimler hakkında öngörülerde bulunulur. En son aşamada çalışma kapsamında örneklene noktalar arasındaki karışım süreçleri açıklanmaya çalışılır.

Bu tür değerlendirmeler için literatürde çok sayıda grafik türü bulunmaktadır ancak bu ders kapsamında; dairesel (Örnek 3), Scholler-yarı logaritmik (Örnek 4) ve piper-üçgen (Örnek 5-6) olarak adlandırılan grafiklerin ayrıntıları anlatılacaktır.

**Örnek 3:** Aşağıdaki kimyasal analiz verilerini kullanarak A ve B kodlu örnekler için dairesel diyagram çiziniz. A ve B örneklerinin yerinde ölçülen özgül elektriksel iletkenlik değerleri sırası ile 450 ve 900 mS/cm dir.

		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	ΣKatyon	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ΣAnyon
<b>A</b>	İyon Derişimi (meq/l)	4	0.5	0.8	0.1	5.4	0.5	0.9	3.5	0.5	5.4
	Yüzde (%)	74.07	9.26	14.81	1.85		9.26	16.67	64.81	9.26	
	Açı (derece)	133.33	16.67	26.67	3.33		16.67	30.00	116.67	16.67	
<b>B</b>	İyon Derişimi (meq/l)	6.5	5.2	1.3	0.4	13.4	0.8	10	2.3	0.3	13.4
	Yüzde (%)	48.51	38.81	9.70	2.99		5.97	74.63	17.16	2.24	
	Açı (derece)	87.31	69.85	17.46	5.37		10.75	134.33	30.90	4.03	

#### Dairesel diyagramlar çizim aşamaları

- eğer iyon derişimleri farklı bir birimde verilmiş ise öncelikle tüm iyon derişimleri meq/l 'ye dönüştürülür
- her bir örnek için anyon ve katyon toplamları ayrı ayrı hesaplanır
- tüm iyonların ait oldukları grup (anyonların anyon toplamı içinde, katyonların katyon toplamı içinde) içindeki yüzde olarak bollukları belirlenir

A örneği için katyon toplamı 5.4 meq/l dir. Bu toplam içinde Ca<sup>2+</sup> iyon yüzdesi aşağıdaki eşitlik ile % 74 olarak hesaplanır.

$$Ca(\%) = \frac{Ca(\text{meq/l})}{\sum \text{katyon}} \times 100 \quad Ca(\%) = \frac{4\text{meq/l}}{5.4\text{meq/l}} \times 100 \quad Ca(\%) = 74.07$$

Aynı hesaplama tüm katyonlar için ayrı ayrı yapılır. Anyonlar için hesaplama ise yukardaki eşitliklerde "anyon toplamı" kullanılarak yinelenir. Sonuç olarak çizelgedeki % satırları oluşturulur.

- dairesel diyagramlar için genel kabul dairenin üst yarısını katyonlar, alt yarısını ise anyonlar için kullanmaktır. Bu nedenle önceki adımda hesaplanan yüzdeler 180° (Dairenin yarısının açı cinsinden karşılığı) içindeki açılara karşılık gelecek şekilde yeniden belirlenir. Kalsiyum iyonu için açı hesaplaması aşağıda verilmiştir.

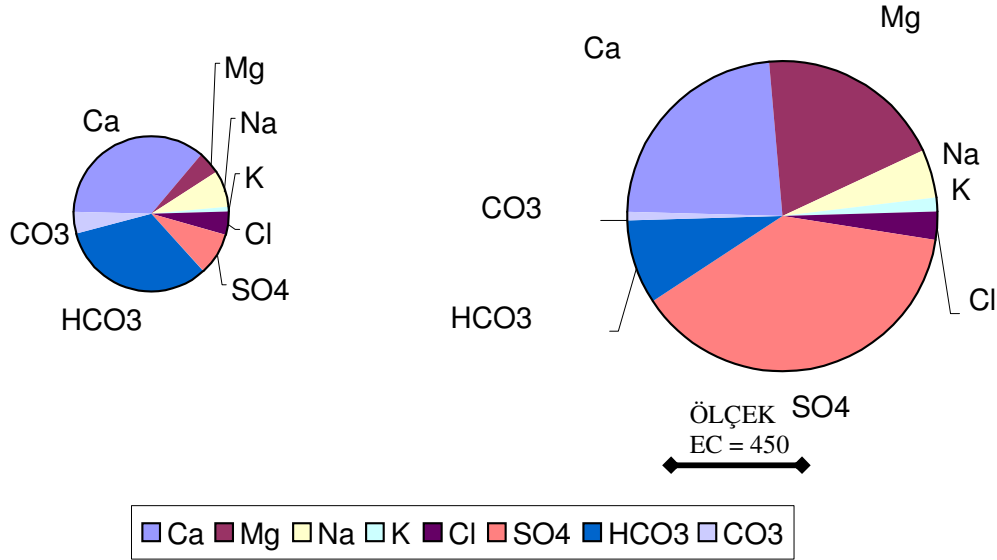
$$Ca(derece) = \frac{Ca(\%)}{100} \times 180 \quad Ca(derece) = \frac{74}{100} \times 180 \quad Ca(derece) = 133^\circ$$

Aynı hesaplama yüzde hesaplamasında olduğu gibi tüm iyonlar için ayrı ayrı hesaplanır ve çizelgedeki açı satırları doldurulur.

- Bu noktadan sonra hesaplanan açı karşılıkları kullanarak dairesel diyagramlar açı ölçer, pergel kullanarak elde çizilebileceği gibi grafik çizme kabiliyetine sahip bilgisayar programları (Excel) yardımı ile de sonuç diyagramlar hazırlanabilir.

A ve B örnekleri için hazırlanan diyagramlar aşağıda verilmiştir. Bu diyagramlarda dikkat çekici olan nokta diyagramlarda kullanılan daire çaplarının farklılığıdır. Bu farklılık örneklerdeki toplam çözünmüş iyon içeriklerinin farklılığından kaynaklanmaktadır. Bir doğal su örneğinde toplam çözünmüş iyon içeriğinin büyüklüğü anyon/katyon toplamlarından ve/veya ölçülen özgül elektriksel iletkenlik değerlerinden belirlenebilir.

Örnek olarak kullandığımız A örneğinin iyon toplamı 5.4 meq/l iken B örneğinde iyon toplamı 13.4 meq/l olarak hesaplanmıştır. Bu durumda B örneğinin birim hacminde A örneğine göre kabaca 2.5 kat daha fazla çözünmüş iyon bulunduğu söylenebilir. Arazide ölçülmüş ÖEİ değerlerinde de yaklaşık aynı oranı vermektedir (450/900=2 kat). Dolayısıyla dairesel grafikler hazırlarken çizilecek dairenin çapı A örneği için 2cm olarak seçilmiş ise B örneği için en azından 4cm çapında bir daire hazırlanmalıdır.

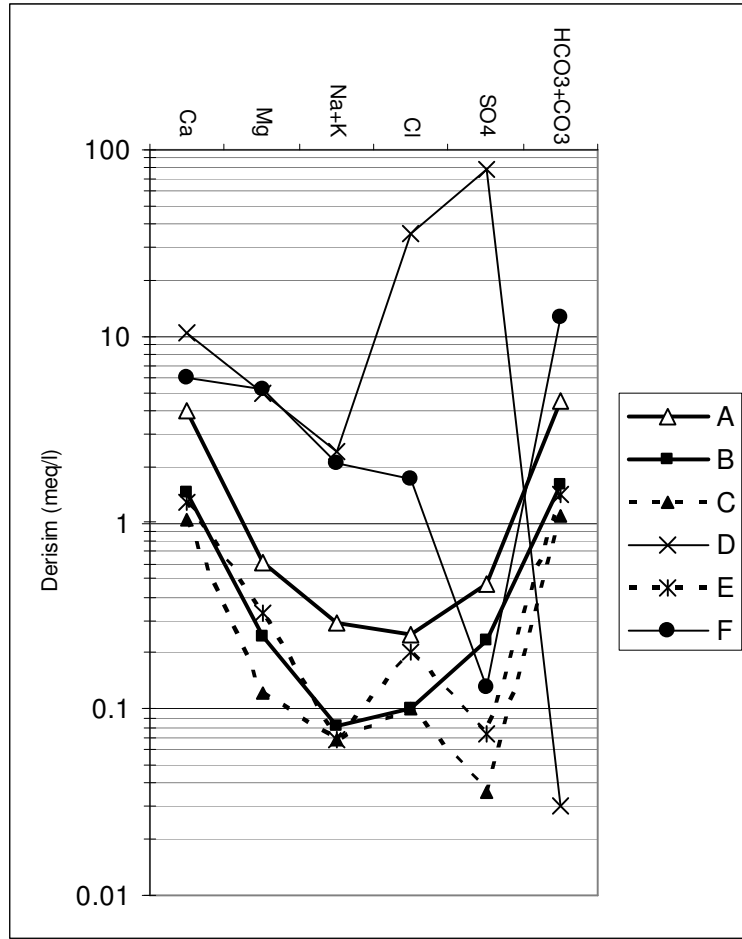


**Örnek 4:** Aşağıdaki çizelgede A-F ye kadar kodlanmış örneklere ait kimyasal analiz sonuçları verilmiştir. Bu verileri kullanarak Scholler- yarılogaritmik diyagramını çizin ve grafik yardımı ile ulaşılan sonuçları özetleyin.

	Ca <sup>2+</sup> meq/l	Mg <sup>2+</sup> meq/l	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> meq/l	Cl <sup>-</sup> meq/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> meq/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> meq/l
<b>A</b>	3.992	0.617	0.291	0.250	0.470	4.545
<b>B</b>	1.447	0.247	0.081	0.100	0.233	1.590
<b>C</b>	1.048	0.123	0.068	0.100	0.036	1.090
<b>D</b>	10.479	4.936	2.431	35.843	78.591	0.030
<b>E</b>	1.272	0.329	0.069	0.200	0.074	1.408
<b>F</b>	6.000	5.250	2.100	1.700	0.130	12.520

Sholler diyagramında yatay eksene iyonlar eşit aralıklarla yerleştirilirken y ekseninde iyon derişimleri logaritmik olarak yer almaktadır. Örnek olarak verilen analiz sonuçları kullanılarak çizilen Scholler diyagramı ve grafik yardımı ile ulaşılan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- D ve F örnekleri diğer örneklere göre farklı bir kimyasal kompozisyona sahiptir (örnek derişimleri kullanılarak çizilen eğriler diğer örneklere paralel değildir). Bu iki örnek iyon içeriği açısından diğer tüm örneklerden daha zengindir.
- A ve B örneklerinde iyonların dağılımı birbirinin aynıdır (Eğriler birbirini takip etmektedir/paralleldir). Ancak A örneğinde toplam iyon içeriği B örneğine göre daha yüksektir (A için çizilen eğri grafikte daha yukarıda yer almaktadır). Bu gözlemler A ve B örneklerinin aynı türde kayaçlar ile temas ettiğini ancak A örneğinin alındığı noktaya ulaşan yeraltısuyunun temas süresinin daha uzun olduğunu göstermektedir.
- C ve E örnekleri içinde A-B örnekleri için yapılan değerlendirmenin benzeri yapılabilir. Ancak A-B ve C-E örnek grupları birbirlerinden farklı Cl ve SO<sub>4</sub> derişimleri ile ayrılmaktadır.



Scholler Diyagramı yardımı ile yapılabilecek bir değerlendirme de örneğin ait olduğu yeraltısuyu sisteminde akifer litolojinin tahmin edilmesidir. Bir diğer deyişle yeraltısuyunun temas ettiği litolojinin belirlenmesidir. Yeraltısuyunun kimyasal kompozisyonu öncelikle temas ettiği kayaçların kimyasına bağlıdır. Aşağıda yaygın bulunan litolojilere ait bazı minerallerin kimyasal formülleri verilmiştir. Bu bilginin değerlendirilmesi için basit bir örnek vermek gerekir ise  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{CO}_3^{2-}$  içeren bir yeraltısuyunun kalsit mineraline zengin bir kayaç (örn.kireçtaşı) ile akış yolu boyunca temas ettiği sonucuna ulaşılır. Benzer bir örnekte kalsiyumun yanısıra magnezyum iyonu da bol miktarda bulunuyor ise akış yolu boyunca dolomit içeren kayaçların bulunduğu söylenebilir.

Kalsit	$\text{CaCO}_3$
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Jips	$\text{CaSO}_4$
Halit	$\text{NaCl}$
Serpantin	$\text{MgCO}_3$

- Örnek 4'deki yeraltısuyu örneklerinin kimyasal kompozisyonları akış sırasında temas ettikleri kayaç türleri açısından değerlendirildiğinde; D örneği dışındaki tüm yeraltısularının  $\text{Ca-HCO}_3+\text{CO}_3$  karakterinde olduğu görülmektedir. Bu durumda D dışındaki tüm örneklerin olasılıkla yeraltısuyu kireçtaşı akiferine ait olduğu söylenebilir.



- D örneğinde belirgin olarak yüksek derişimine sahip klorür ve sülfatın varlığı akım yolu boyunca jips ve/veya halit içeren kayaçların varlığını göstermektedir.

Su kimyası araştırmalarında yaygın olarak kullanılan grafik değerlendirme yöntemlerinden bir diğeri de Piper-üçgen grafiğidir. Grafik anyon ve katyonlara ait iki üçgenden oluşur. İyon derişimleri yüzde (%) olarak ifade edilir. İki üçgen içine işaretlenen örneğe ait nokta daha sonra ortada yer alan yamuk içine taşınır. Grafik yardımı ile yapılan tüm değerledirmeler yamuk içindeki pozisyona göre yapılır. Aşağıdaki 2 örnek piper diyagramının çizimi ve yorumlanması için hazırlanmıştır.

**Örnek 5:** Aşağıdaki çizelgede A ve B su örnekleri için verilen kimyasal analiz sonuçlarını kullanarak piper-üçgen diyagramını çiziniz ve sonuçları yorumlayınız.

		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	ΣAnyon	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ΣKasyon
<b>A</b>	Derişim (meq/l)	1.15	0.39	1.64	3.18	0.27	0.04	2.87	3.18
	Yüzde (%)	36.2	12.3	51.6	100	8.5	1.3	90.2	100
<b>B</b>	Derişim (meq/l)	4.7	3.4	0.06	8.16	0.02	7.94	0.2	8.16
	Yüzde (%)	57.6	41.7	0.7	100	0.2	97.3	2.5	100

#### Piper diyagramı çizim aşamaları

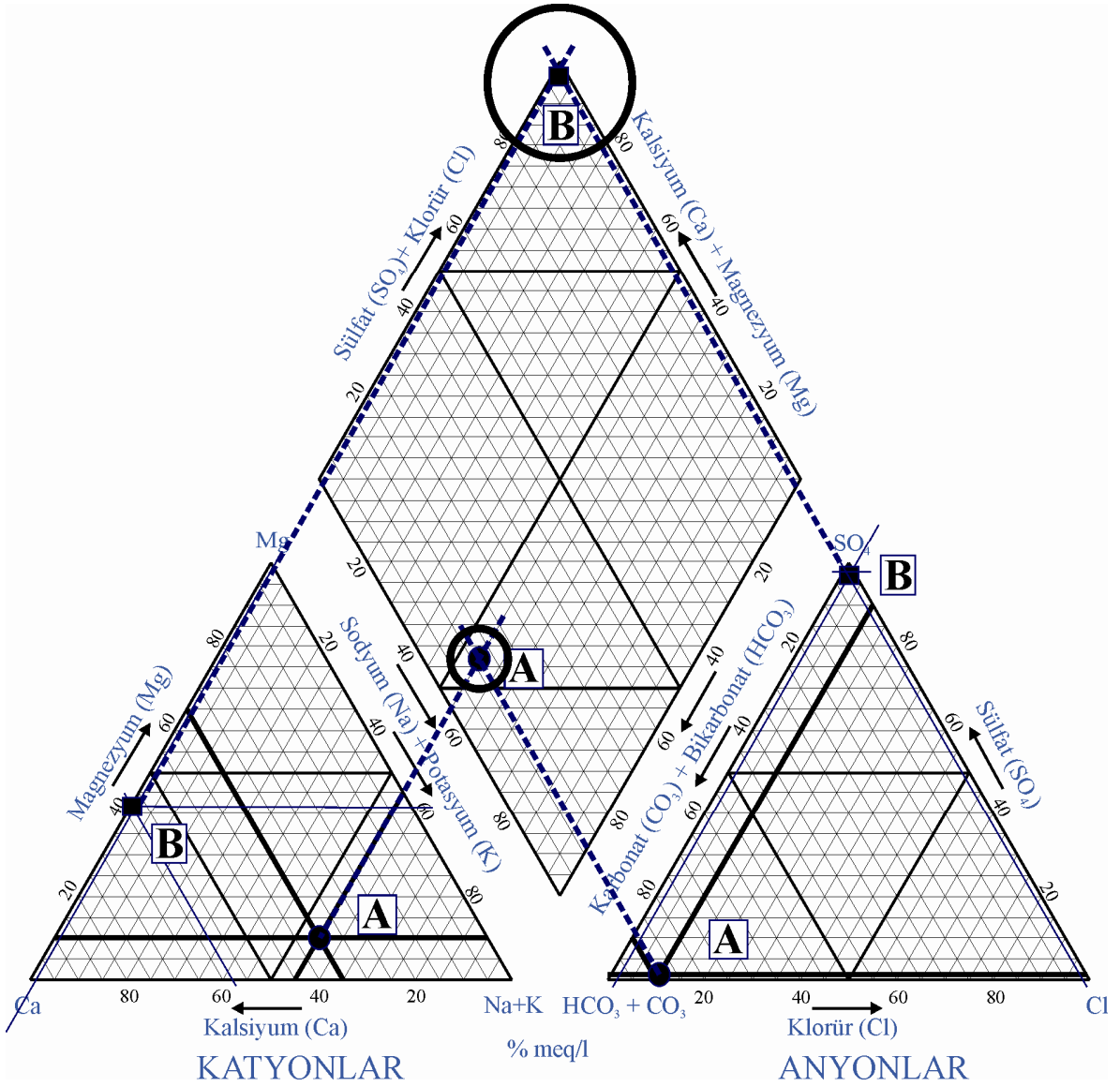
- eğer iyon derişimleri farklı bir birimde verilmiş ise öncelikle tüm iyon derişimleri meq/l 'ye dönüştürölür
- her bir örnek için anyon ve kasyon toplamları ayrı ayrı hesaplanır ( ΣAnyon\_A= 3.18meq/l; ΣKasyon\_A=3.18meq/l)
- tüm iyonların ait oldukları grup içindeki yüzde olarak bollukları belirlenir

A örneği için kasyon toplamı 3.18 meq/l dir. Bu toplam içinde Ca iyon yüzdesi aşağıdaki eşitlik ile %36.2 olarak hesaplanır.

$$Ca(\%) = \frac{Ca(meq/l)}{\sum kasyon} \times 100 \quad Ca(\%) = \frac{1.15meq/l}{3.18meq/l} \times 100 \quad Ca(\%) = 36.2$$

Aynı hesaplama tüm kasyonlar için ayrı ayrı yapılır. Tüm anyonlar için hesaplama ise yukarıdaki eşitliklerde "anyon toplamı" kullanılarak yinelenir. Sonuç olarak çizelgedeki % satırları oluşturulur.

- Kasyon yüzdeleri kullanılarak A ve B noktası kasyon üçgeni içinde yerleştirilir. Aynı işlem anyon yüzdeleri kullanılarak anyon üçgeni içinde tekrarlanır.
- Anyon ve Kasyon üçgenleri içinde işaretlenen örnekler yamuğa taşınır.
- Örneklerin yamuk içindeki pozisyonları işaretlendikten sonra örnekler toplam iyon içeriklerini temsil edecek daireler ile gösterilirler. Dairelerin çapları daha önce (Örnek 3) açıklandığı gibi toplam iyon içeriklerinin birbirlerine bölümü ile elde edilen oran ile belirlenir (B=8.16 meq/l A=3.18meq/l; çap oranı=B/A=2.5).
- Grafiğin tamamlanmış şekli aşağıda verilmiştir. Şekil üzerinde kalın çizgiler ile örnek noktalarının yerleştirilmesinde kullanılan yardımcı çizgileri göstermektedir.



### Piper diyagramlarında karışım problemlerinin çözümü

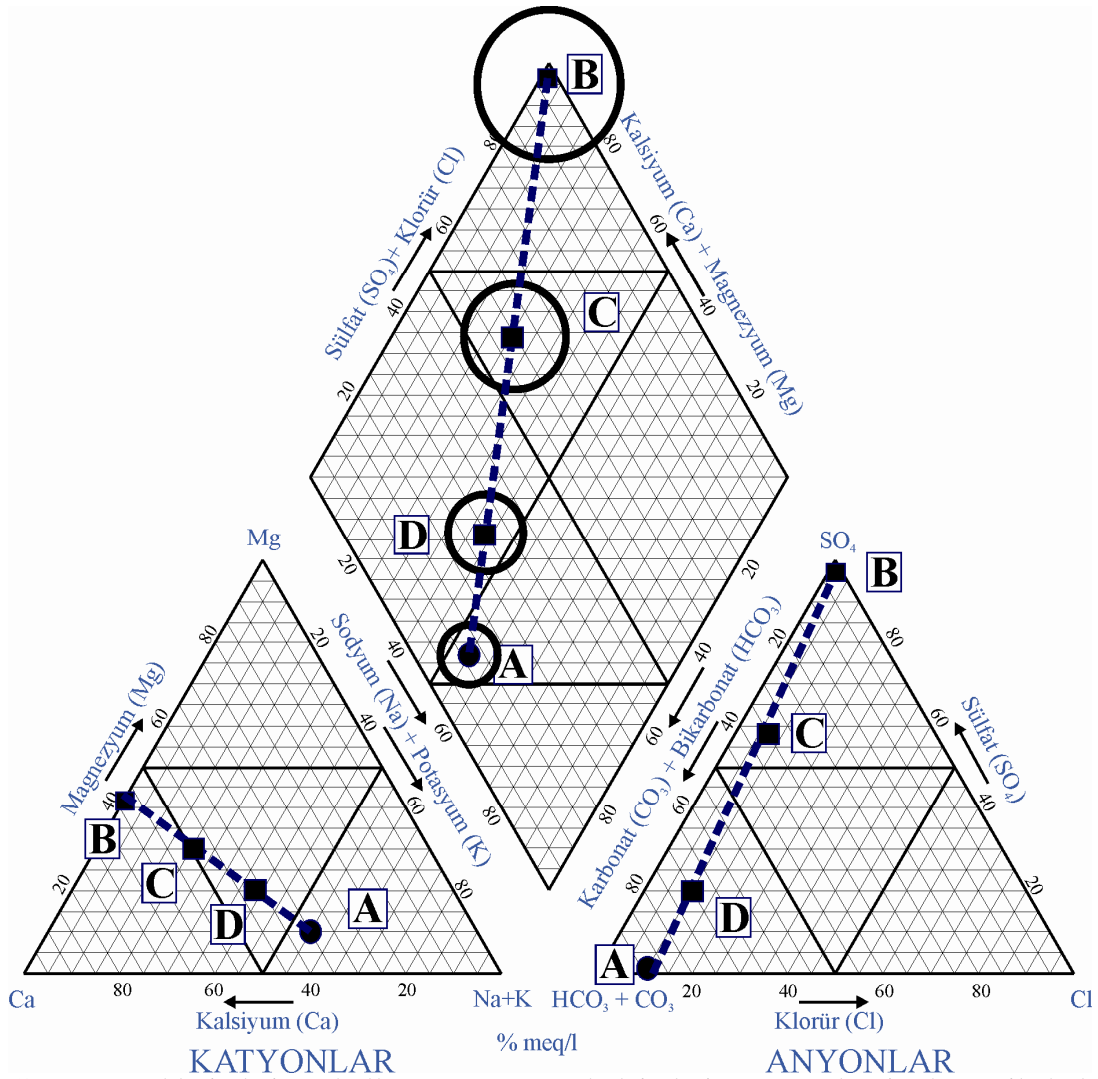
Piper diyagramına yerleştirilen örneklerin pozisyonları ve iyon bolluklarından hareket ile iki farklı kimyasal kompozisyona sahip suyun karışımı sonucu oluşabilecek suların belirlenmesi mümkündür. Grafik üzerindeki bir örneğin karışım sonucu oluşup oluşmadığının anlaşılması için 2 kriter vardır:

- 1- Piper diyagramında karışım sonucu oluşan örnek, karışımı oluşturan (uç bileşen-end member) sular arasında çizilen doğrunun üzerinde kalır.
- 2- Karışım sonucu oluşan suyun iyon bolluğu (yada ÖEİ değeri) uç bileşenlere iyon bolluklarından büyük yada küçük olamaz.

Bu karışım problemine örnek oluşturması için Örnek 5 de A ve B örnekleri için çizilen piper grafiği kullanılarak yeni bir uygulama hazırlanmıştır.

**Örnek 6:** Örnek 5 de çizilen piper diyagramını kullanarak A ve B örneklerinin %50-%50 ve %80(A)-%20(B) karışımı ile oluşacak C ve D sularının piper diyagramı üzerindeki pozisyonlarını belirleyin, toplam iyon içeriklerine dayanarak karışım sularını dairesel olarak gösterin ve iyonlar bazında kimyasal kompozisyonlarını hesaplayınız.

- A örneğinden %50 ve B örneğinden %50 katılım ile oluşacak karışım suyunun piper diyagramı üzerindeki yeri A-B örnekleri arasına çizilecek doğrunun tam orta noktasında olacaktır.
- A örneğinden %80 ve B örneğinden %20 katılım ile oluşacak karışım suyunun diyagram üzerindeki yeri A-B doğrusunda B noktasından toplam doğru uzunluğunun %80'i kadar uzakta, benzer şekilde A noktasından toplam doğru uzunluğunun %20 si kadar uzaklıkta yeracaktır.



- C ve D örneklerinde iyon bolluğunu gösterecek dairelerin yarı çapları ise hesap ile bulunur. A noktası anyon/kasyon toplamı olan 3.18'in %50 si olan 1.59meq/l ile B noktası anyon/kasyon

toplamı olan 8.16meq/l nin %50 si olan 4.08 meq/l toplandığında C noktasının anyon/katyon toplamı olan 5.67 meq/l hesaplanmış olur. Aynı hesaplama D noktası için tekrar edildiğinde anyon/katyon toplamının 4.17meq/l olduğu görülecektir.

- Grafiğe yerleştirilen C vd D noktaları Anyon ve Katyon üçgenlerine taşınır. Anyon ve katyon üçgenlerinden her bir iyonun yüzde cinsinden bollukları okunarak çizelgeye not edilir. Yüzde bollukları ve toplam iyon içeriği bilinen örnekler için iyon derişimleri meq/l cinsinden aşağıdaki eşit ile hesaplanır.

$$Ca(\text{meq/l}) = \frac{\sum \text{katyon} \cdot Ca(\%)}{100} \quad Ca(\text{meq/l}) = \frac{5.67 \cdot 50}{100} \quad Ca = 2.835\text{meq/l}$$

Kalsiyum için verilen örnek hesaplama diğer tüm iyonlar için tekrarlanır.

		Ca	Mg	Na+K	ΣAnyon	Cl	SO4	HCO3+CO3	ΣKatyon
C	Yüzde %	50	30	20	100	5	60	35	100
	Derişim (meq/l)	2.83	1.70	1.13	5.67	0.28	3.40	1.98	5.67
D	Yüzde %	40	20	40	100	10	20	70	100
	Derişim (meq/l)	1.67	0.83	1.67	4.17	0.42	0.83	2.92	4.17

### Kimyasal Süreçler Açısından Grafik Yöntemlerinin Kullanımı

Bu aşamaya kadar kimyasal veriler sadece örneklerin göreceli karşılaştırılması, köken kayaç ve karışım hesaplamaları için kullanılmıştır. Oysa grafik yöntemlerinin zaman zaman yeraltısuyunda bazı kimyasal süreçlerin sonuçlarının gözlenmesi açısından değerlendirilmesi de mümkündür. Grafik yöntemlerde etkileri değerlendirilebilecek kimyasal süreçler çözünme ve çökelmedir.

Çözünme ve çökelme temelde suyun belirli bir kimyasal tür için doymunluk durumu ile ilişkilidir. Bir türe doymun olan bir su bu türden bünyesine katılan fazla miktarı çökelme eğiliminde olacaktır. Tam aksi durumda bir tür açısından doymunluk sınırının altında olan su bu türü çözerek bünyesine katmaya çalışacaktır. Bu durumda suyun bir türü çözmesi durumunda suda bu türün derişimi artacaktır. Bünyesinde bulununan bir türü çökelten suda ise bu türün derişimi azalacaktır.

Örneğin kireçtaşı içinde hareket eden yeraltısuyu başlangıçta bünyesinde  $Ca^{2+}$  ve  $CO_3^{2-}$  barındırmadığından (yada çok az miktarda barındırdığında) sürekli  $Ca^{2+}$  ve  $CO_3^{2-}$  çözecektir dolayısıyla sudaki  $Ca^{2+}$  ve  $CO_3^{2-}$  derişimleri artacaktır.

$Na^+$  ve  $Cl^-$  açısından aşırı doymun bir su ise bu iyonları çökeltecektir. Çökelme sonucunda sudan ayrılan  $Na^+$  ve  $Cl^-$  iyonları nedeni ile suda bu iyonlara ait derişimler azalacaktır.

Çözünme ve çökelme süreçlerinin etkisinin piper grafiği üzerindeki etkisi Örnek 7'de incelenmiştir.

**Örnek 7:** Aşağıdaki piper diyagramında işaretli bulunun su noktası üzerinde

- Kalsit ( $CaCO_3$ ) çözünme ve çökelmesi
- Jips ( $CaSO_4$ ) çözünmesi
- Halit ( $NaCl$ ) çökelmesi

Durumlarında örneğe ait işaretli noktanın grafik üzerinde hareket edeceği/kayacağı bölgeyi ok kullanarak gösteriniz.

Su bir minerali çözdüğünde su o mineralde bulunan tüm iyonlar açısından zenginleşecektir. Bu nedenle piper grafiği üzerinde çözünme sonucunda noktanın hareket edeceği yön aslında 2 farklı (örn Ca ve  $\text{CO}_3$ ) iyon için artış vektörlerinin bileşkesi olacaktır.

Bu şekilde yapılan bir değerlendirmede bazen farklı süreçlerin su noktasının aynı yöne doğru hareket etmesine neden olduğu görülmektedir. Örneğimizdeki “Kalsit çözünmesi” ve “Halit çökmesi” süreçleri su örneğine ait noktanın grafiğin soluna doğru hareket etmesine neden olmaktadır.

