

Ağın (Elâzığ) çevresinde Alt Miyosen yaşlı kırıntılı ve karbonatlı birimlerden beslenen yeraltı sularının hidrojeokimyasal karakteristikleri

The hydrogeochemical characteristics of groundwaters recharging from the Lower Miocene clastic and carbonate units around Ağın (Elâzığ)

Özlem ÖZTEKİN OKAN^{*1,a}, Özgür CANPOLAT^{2,b}

¹Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 23119, Elâzığ

²Fırat Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Temel Bilimleri Bölümü, 23119, Elâzığ

• Geliş tarihi / Received: 01.10.2021

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 03.12.2021

• Kabul tarihi / Accepted: 12.12.2021

Öz

Bu çalışmada, Keban Baraj Gölü beslenme havzası içerisindeki Ağın ilçesi yeraltı sularının hidrojeokimyasal karakteristikleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında sulardaki majör anyon, katyon ve bazı potansiyel toksik elementlerin kökenleri ortaya konmuş, sular Türkiye ve Dünya'daki içme suyu standartları ile karşılaştırılmıştır. İncelenen yeraltı suları yağışlı ve kurak dönem olmak üzere iki dönemde örneklenmiştir. Örneklemesi yapılan sular Alibonca Formasyonu'na ait tabakalı kireçtaşlarından beslenmekte olup Ca-HCO₃ ve Ca-Mg-HCO₃ tipindedir. Suların sıcaklık, pH, EC değerleri ile Cl⁻ ve SO₄²⁻ içeriklerinde dönemsel farklılıklar belirlenmiştir. Su örnekleri genel olarak majör anyon, katyon, Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, Ni içerikleri bakımından içme amaçlı kullanıma uygundur. Sahile yakın bir noktada açılmış olan sondaj kuyusunda, yağışlı dönemde, Al (612.00 ppb), Fe (569.00 ppb) ve Mn (52.1 ppb) içerikleri içme suyu standartlarının üst sınır değerlerinin üzerinde çıkmakla birlikte Cu, Cr ve Zn içerikleri de diğer sulara göre daha yüksektir. Genel olarak incelenen suların majör anyon, katyon, potansiyel toksik element içeriklerini kontrol eden temel faktörün yeraltı suyu-kayaç etkileşimi olduğu ortaya konmuştur. Bunun yanında suların hidrojeokimyasal özelliklerinin besi ahırları, tarımsal gübre kullanımı gibi antropojenik faktörlerden de etkilendiği belirlenmiştir. Ayrıca, özellikle yağışlı dönemde sondaj kuyusunda belirlenen yüksek potansiyel toksik element içerikleri, Keban Baraj Gölü'nden tatlı su akiferine doğru bir girişimin olabileceğini düşündürmektedir.

Anahtar kelimeler: Ağın, Hidrojeokimya, Keban Baraj Gölü, Potansiyel toksik element, Yeraltı suyu- kayaç etkileşimi

Abstract

Ağın district is presented within the recharge basin of Keban Dam Lake. The hydrogeochemical characteristics of groundwaters of Ağın district were investigated in this study. Within the scope of the study, the origins of major anions, cations, some potentially toxic elements in groundwaters were investigated, and the hydrogeochemical features of groundwaters were compared and evaluated with the drinking water standards in Turkey and the world. The groundwaters were sampled in the rainy and the dry seasons. The aquifer formation of the groundwaters is stratified limestones of Alibonca formation and groundwaters are grouped as Ca-HCO₃ and Ca-Mg-HCO₃ type waters. Seasonal changes were determined in the temperature, pH, EC values, Cl⁻ and SO₄²⁻ contents of the groundwaters. The groundwaters are generally suitable for drinking purposes in terms of major anion, cation, Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, Ni contents. However, the groundwater of the borehole drilled close to the Keban Dam lake beach is not suitable for drinking in terms of Al (612.00 ppb), Fe (569.00 ppb) and Mn (52.1 ppb) concentrations, which are determined above the maximum limit values of drinking water standards during the rainy season. Furthermore, Cu, Cr and Zn concentrations in this borehole' groundwater are higher compare to others during the rainy season. In general, groundwater-rock interaction is the the main factor controlling the major anion, cation, and potentially toxic element contents of the studied groundwaters. In addition, the hydrogeochemical properties of the groundwaters are also affected by anthropogenic factors such as livestock barns and the use of agricultural fertilizers. High concentrations of potentially toxic element contents determined in the borehole, especially during the rainy season, could suggest that there may be lake water intrusion from Keban Dam into the freshwater aquifer.

Keywords: Ağın, Hydrogeochemistry, Keban Dam Lake, Potentially toxic element, Groundwater-rock interaction

*a Özlem ÖZTEKİN OKAN; ooztekin@firat.edu.tr, Tel: (0424) 237 00 00, orcid.org/0000-0003-2934-2170

^b orcid.org/0000-0001-7498-600X

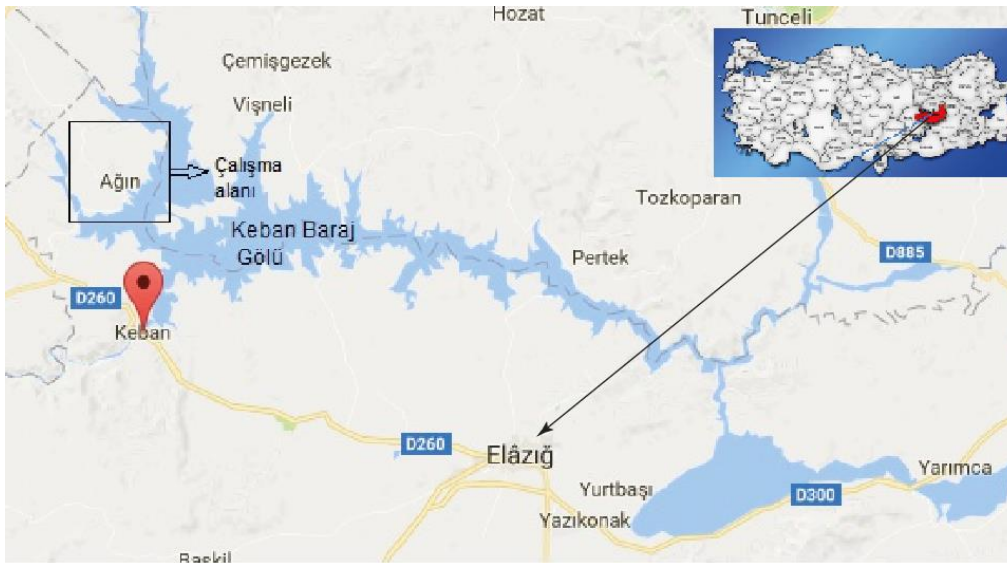
1. Giriş

1. Introduction

Son yıllarda Dünya genelinde hızla artan nüfusa paralel olarak su kaynaklarının da içme- kullanım amaçlı tüketimi de artmıştır. Küresel iklim değişikliğinin sonuçlarından biri olan kuraklık en fazla su kaynaklarını etkilemektedir. Bu değişimine bağlı olarak Türkiye’de yaz aylarında ortalama sıcaklıklarda artış gözlenirken, kış mevsimi ortalama yağışları azalmıştır (T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2016). Artan kuraklık ve buna bağlı yaşanan yüzey sularının kaybı su kaynaklarının varlığını doğrudan tehdit etmektedir (Çapar, 2019). Bu nedenle Dünya genelinde olduğu gibi ülkemizde de su kaynaklarının doğru yönetimi, su kaynaklarının kalitesini koruyarak devamlılığını sağlamak oldukça önem kazanmıştır. Mevcuttaki su kaynaklarının içme ve kullanmaya uygunluklarını belirlemek ve su kaynaklarının kalitesinin korunmasına yönelik pek çok hidrojeokimya çalışmaları yapılmıştır (Göçmez vd., 2007; Sipahi & Uslu, 2016, Tahmasebzadeh Bastam & Gültekin, 2017; Aksever, 2019; Semiz vd., 2021). Yapılan çalışmalarda kireçtaşı akiferlerinden beslenen sığ dolaşımli yeraltı sularının hidrojeokimyasal evriminin esas olarak

karbonatların, jips ve halit minerallerinin çözünmesi/çökeltmesi ve katyon değişimi gibi faaliyetler tarafından kontrol edildiği belirtilmektedir (Şener & Güneş, 2015; Abdelshafy vd., 2019; Perez-Ceballos vd., 2021). Yapılan çalışmalarda yüzey ve yeraltı suyu kalitesini bozan temel etkenlerin antropojenik kökenli oldukları, bunun yanı sıra Mn, Ni, Cr, Fe, Cu, Al gibi çeşitli metallerin jeolojik kökenli olduğu belirtilmiştir (Hussien & Faiyad, 2016; Yuan vd., 2017; Davraz ve Batur, 2021).

Ülkemizin en önemli su kaynaklarından olan ve çalışma alanı içerisinde bulunan Keban Baraj Gölü (Elâzığ), başlıca kentsel, endüstriyel ve tarımsal nedenlerle olmak üzere ciddi bir kirlenme tehlikesiyle karşı karşıyadır. Bu çalışma ile, Keban Baraj Gölü beslenme havzası içerisinde bulunan, kırıntılı ve karbonatlı kayalardan beslenen yeraltı sularının majör ve potansiyel toksik element hidrojeokimyası ile, iyonların kökenleri incelenmiş ve içme amaçlı tüketim açısından çeşitli standartlarla karşılaştırılmıştır. Çalışma alanı Elâzığ il merkezinin 77 km kuzeybatısında bulunmaktadır (Şekil 1). İlçenin en önemli gelir kaynağını tarım oluştururken daha az oranda da hayvancılık yapılmaktadır.



Şekil 1. Çalışma alanının yer bulduru haritası
Figure 1. Location map of study area

2. Materyal ve yöntem

2. Material and method

Çalışma kapsamında örneklenen 9 adet su örneğinin koordinatları GPS yardımıyla

belirlenmiştir (Tablo 1). Su örneklemeleri yağışlı dönemi temsil eden Mayıs ve kurak dönemi temsil eden Eylül aylarında yapılmıştır.

Tablo 1. İncelenen yeraltı suyu örnekleme noktalarının koordinat bilgileri
Table 1. Coordinates of groundwater sampling points

Örnek Numarası	Örnek noktası	X değeri	Y değeri	Rakım (m)
AÇ-1	Çeşme	4311334	37S472873	708
AÇ-2	Çeşme	4311294	37S474615	948
AÇ-3	Çeşme	4312698	37S472315	1021
AÇ-4	Çeşme	4313650	37S471278	1067
AÇ-5	Çeşme	4311069	37S472565	1023
AÇ-6	Keson kuyu	4310896	37S472542	1006
AÇ-7	Çeşme	4314111	37S476531	1020
AÇ-8	Çeşme	4313321	37S477210	950
AÇ-9	Sondaj kuyusu	4310288	37S476187	865

Örnekleme esnasında suların sıcaklık, pH, elektriksel iletkenlik parametreleri yerinde YSI marka çoklu parametre ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}), bikarbonat (HCO_3^-), bileşenlerinin analizi için su örnekleri 500 mL'lik polietilen şişelere herhangi bir koruma uygulanmaksızın alınmıştır. Katyon analizi yapılacak örnekler 50 ml'lik polietilen, sızdırmaz kapaklı şişelere; örnekleme sonrası oluşabilecek reaksiyonların engellenmesi açısından derişik yüksek saflıktaki nitrik asit (HNO_3) ile $\text{pH}<2$ olacak şekilde eklenerek alınmıştır. Örnekler, analiz sürecine kadar $+4^\circ\text{C}$ 'de laboratuvar tipi buzdolabında muhafaza edilmiştir. Suların katyon ve potansiyel toksik element analizleri Kanada'da ACME laboratuvarında ICP-MS ile yaptırılmıştır. Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- analizleri Fırat Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Hidrojeoloji laboratuvarında Nova 60 Spektroquant ve DR6000 cihazları ile kitler kullanılarak yapılmıştır. Kayaçların Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO analizleri ICP-AES ile ACME laboratuvarında (Kanada) yaptırılmıştır. Yapılan arazi ve laboratuvar çalışmaları sonucunda elde edilen değerler büroda sayısal ortama aktarılmıştır. Sayısallaştırma işleminde bölgenin jeoloji haritası çizilirken Adobe Illustrator CS5 programı, kimyasal analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde ise AquaCHEM 3.70 programı kullanılmıştır.

3. Jeoloji ve hidrojeoloji

3. Geology and hydrogeology

İnceleme alanında yaşlıdan gence doğru Permo-Triyas yaşlı Keban Metamorfitleri, Alt Miyosen yaşlı Alibonca Formasyonu, Alt Miyosen-Pliyosen yaşlı volkanitler ve bunlarla yanal ve düşey geçişli Üst Miyosen- Pliyosen yaşlı volkanosedimanter özellikte gölsel çökeller yüzeylenmektedir (Şekil 2).

Çalışma alanının temelini Keban Metamorfitleri'ne ait kayaçlar oluşturmaktadır. Kipman (1981), Keban Metamorfitleri'ni esas yayılımını gösterdiği Keban çevresinde mermerler, rekristalize kireçtaşı-kalksist ve metakonglomera-kalkfillit olmak üzere üç birime ayırıp incelemiştir. Çalışma alanının kuzeyinde yüzeyleme veren Keban Metamorfitleri, bu bölgede altere olmuş, ağırlıklı olarak beyaz renkli, sert, masif ve karstik boşluklu rekristalize kireçtaşlarından meydana gelir.

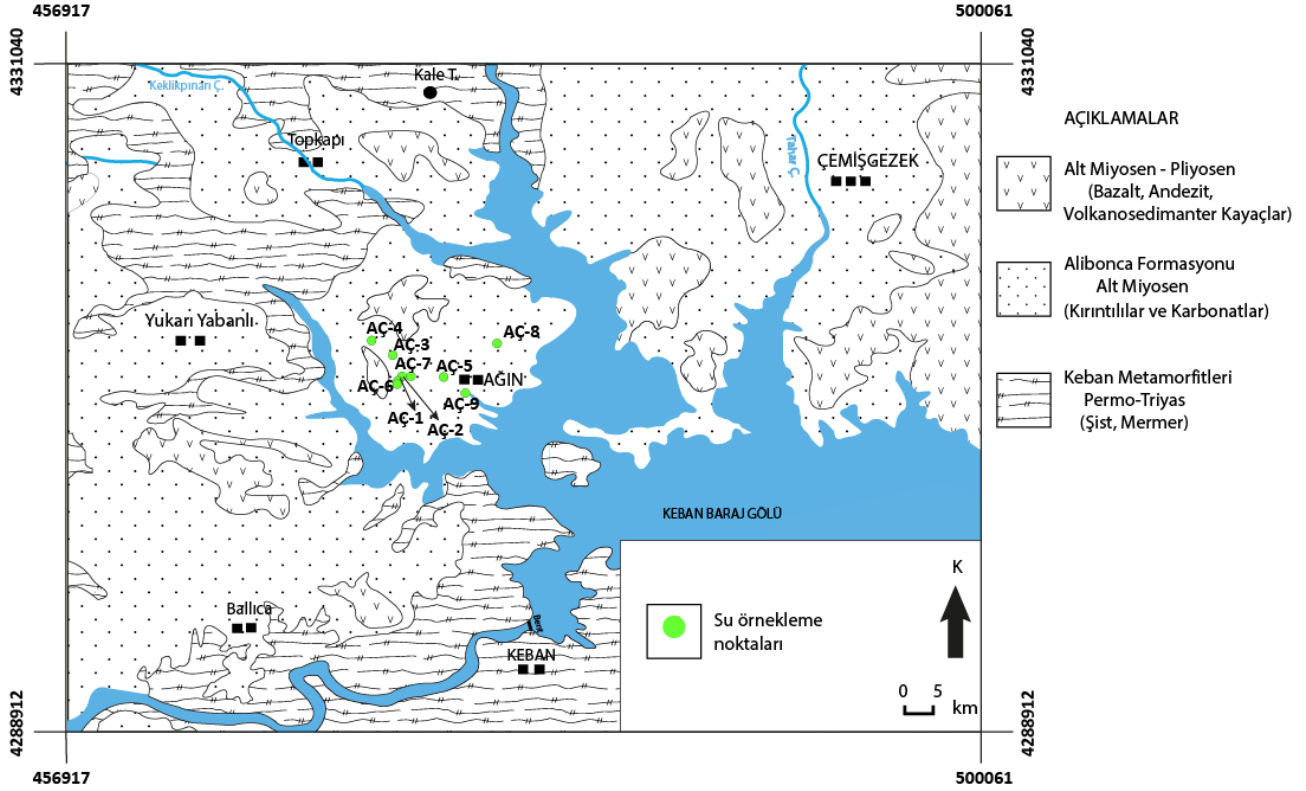
Ağın çevresinde geniş yayılım gösteren ve denizel çökellerden oluşan Alibonca Formasyonu, Keban Metamorfitleri'ni açısız uyumsuzlukla örter. Birim genel olarak tabanda kalın tabakalı ve yer yer masif yapıları kireçtaşları ile başlar, üst düzeylerine doğru kumtaşı ara seviyeleri içeren marnlara geçer. Üste doğru tüfit, tüflü marn aralanmalarından oluşur. Alibonca Formasyonu'nun çökeldiği ortam başlangıçta sığ ve hareketli bir ortamı simgelemektedir. Bu ortam giderek derin ve sakin bir ortama dönüşmüş ve bu ortamda türbidik akıntılarla kumtaşı-marn aralanmalı çökeller oluşmuştur (Kürüm vd., 1999).

Ağın kuzey ve batısında yayılım gösteren Alt Miyosen-Pliyosen yaşlı volkanitler ile volkanosedimanter çökelleri Doğu Anadolu Bölgesi'nde geniş yüzeylemeler sunmaktadır. Türkmen ve Aksoy (1998), Arapgir (Malatya), Çemişgezek (Tunceli), Elâzığ dolaylarındaki Neojen birimlerinin stratigrafik-sedimentolojik açıdan incelemiş ve bölgesel korelasyonunu tespit etmişlerdir. İnceleme alanında altta tüflerle başlayıp, tüf-çamurtaşı aralanmasıyla devam eden istif, bazaltik lav akıntıları ve en üstte gölsel çörtlü kireçtaşları ile sona erer.

Çalışma alanında yeraltı suyu taşıyan birimler Keban Metamorfitleri'ne ait rekristalize kireçtaşları, Alt Miyosen yaşlı denizel çökellere ait

kireçtaşları, Alt Miyosen- Pliyosen yaşlı kireçtaşları ile çatlaklı bazaltlardır (Çetindağ, 2002; Öztekin Okan ve Çetindağ, 2005; Öztekin Okan vd., 2018). Çalışma kapsamında incelenen

yeraltı sularının akifer birimleri Alibonca Formasyonu'na ait tabakalı kireçtaşlarıdır. Denizel ve gölsel çökeller içerisinde bulunan marnlı seviyeler geçirimsiz birimleri oluşturmaktadır.



Şekil 2. İnceleme alanının jeoloji ve örnekleme haritası (Akbaş vd., 2011'den sadeleştirilerek alınmıştır)
Figure 2. Geology and sampling maps of the study area (simplified from Akbaş et al., 2011)

4. Bulgular ve tartışma

4. Results and discussion

4.1. Hidrojeokimya

4.1. Hydrogeochemistry

Yeraltı sularının kimyasal bileşimi, suyun dokanakta olduğu kayacın kimyasal bileşimine, dokanak yüzeyi ve süresine, yeraltı suyunun akım hızına, sıcaklığına, ortamın basıncına, iyon etkinliği ve ortak iyon etkinliğine, ortamın pH'na bağlıdır. Yeraltı sularında bulunan başlıca iyonlar Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{-2} ve HCO_3^- tir. Yeraltı sularının kimyasal bileşimleri bu suların kullanım

alanlarını ve kullanılabilme özelliklerini belirlemede büyük önem taşır (Yüksel, 2007).

İncelenen suların kimyasal analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Yağışlı dönemde (Mayıs, 2016) incelenen suların sıcaklıkları 13.60 – 15.80°C arasında; pH değerleri 6.92 – 7.64 arasında; elektriksel iletkenlikleri ise 258.80 – 416.00 $\mu S/cm$ arasındadır. Kurak dönemde (Eylül, 2016) ise suların sıcaklıkları 13.80 – 15.60 °C arasında; pH değerleri 7.20-7.84 arasında; elektriksel iletkenlikleri ise 245.70 – 399.70 $\mu S/cm$ arasındadır (Tablo 2).

Tablo 2. İncelenen yeraltı suların kimyasal analiz sonuçları ve içme suyu standartları (yağışlı dönem “M”: Mayıs, 2016; kurak dönem “E”: Eylül, 2016)

Table 2. Chemical analysis' results of investigated groundwaters and drinking water standards (rainy season “M”: May, 2016; dry period “E”: September, 2016)

Örnek no	pH		Sıcaklık		EC		Ca ⁺²		Mg ⁺²	
	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
AÇ-1	6.95	7.20	15.50	13.90	416.00	399.70	90.75	84.72	23.81	22.17
AÇ-2	7.64	7.84	15.80	15.00	258.80	245.70	45.49	45.74	18.08	17.38
AÇ-3	7.30	7.42	13.90	15.50	356.30	355.60	63.68	60.32	28.15	27.03
AÇ-4	7.33	7.27	14.80	15.60	313.00	324.20	68.40	66.97	14.64	15.66
AÇ-5	7.24	7.37	13.70	13.80	324.00	320.80	77.57	77.18	11.82	11.68
AÇ-6	6.96	7.20	13.60	15.30	351.10	355.00	83.47	80.85	14.51	13.56
AÇ-7	7.27	7.48	14.70	15.60	259.90	276.20	67.90	68.51	6.28	6.39
AÇ-8	7.04	7.36	15.10	15.00	330.20	342.70	83.32	82.93	9.97	9.98
AÇ-9	6.92	7.23	14.80	15.40	383.60	383.30	110.55	73.05	31.47	23.89
TSE (2005)	6.5- 9.5		-		2500		200.00		50.00	
WHO (2011)	6.5- 9.5		-		-		-		-	

Tablo 2. (devamı)

Table 2. (continuing)

Örnek no	Na ⁺		K ⁺		Cl ⁻		SO ₄ ⁻²		HCO ₃ ⁻	
	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
AÇ-1	8.24	7.85	1.64	1.42	19.00	4.60	6.00	4.00	367.82	362.16
AÇ-2	3.90	4.25	0.78	0.73	21.00	1.77	3.00	1.00	195.56	227.49
AÇ-3	6.28	6.11	1.58	1.32	25.00	0.91	3.00	9.00	290.56	318.85
AÇ-4	3.88	3.67	0.60	0.54	37.00	0.25	3.00	1.00	218.09	278.30
AÇ-5	4.13	4.33	1.16	1.03	25.00	1.23	3.00	1.00	257.01	291.25
AÇ-6	8.88	9.01	0.48	0.54	17.00	1.96	8.00	4.00	308.32	348.40
AÇ-7	2.49	2.63	0.14	0.18	42.00	1.26	9.00	1.00	159.78	257.64
AÇ-8	4.16	4.24	1.68	1.52	20.00	1.83	2.00	0.80	275.41	301.45
AÇ-9	4.70	4.95	2.10	0.94	14.00	3.24	4.00	3.00	482.65	347.47
TSE (2005)	200.00		12.00		600.00		250.00		-	
WHO (2011)	200.00		-		250.00		250.00		-	

Tablo 2. (devamı)
Table 2. (continuing)

Örnek no	Mn		Ni		Cr		Fe		Al	
	ppb		ppb		ppb		ppb		ppb	
	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
AÇ-1	<0.05	0.06	<0.20	<0.20	<0.50	<0.50	<10.00	<10.00	2.00	3.00
AÇ-2	<0.05	0.86	<0.20	<0.20	<0.50	<0.50	<10.00	<10.00	4.00	2.00
AÇ-3	0.28	<0.05	<0.20	<0.20	<0.50	<0.50	<10.00	<10.00	4.00	<1.00
AÇ-4	1.38	4.35	<0.20	<0.20	<0.50	<0.50	<10.00	11.00	8.00	1.00
AÇ-5	<0.05	<0.05	<0.20	<0.20	<0.50	<0.50	<10.00	<10.00	3.00	<1.00
AÇ-6	0.20	2.14	<0.20	<0.20	<0.50	<0.50	<10.00	<10.00	6.00	<1.00
AÇ-7	0.13	0.32	<0.20	<0.20	<0.50	<0.50	<10.00	<10.00	2.00	2.00
AÇ-8	<0.05	<0.05	<0.20	<0.20	<0.50	<0.50	<10.00	12.00	2.00	<1.00
AÇ-9	52.11	<0.05	1.10	<0.20	17.30	11.30	569.00	11.00	612.00	<1.00
TSE (2005)	50.00		20.00		50.00		200.00		200.00	
WHO (2011)	50.00		70.00		50.00		300.00		200.00	

Tablo 2. (devamı)
Table 2. (continuing)

Örnek no	Cu		Zn		Pb	
	ppb		ppb		ppb	
	M	E	M	E	M	E
AÇ-1	0.50	0.50	<0.50	<0.50	<0.10	<0.10
AÇ-2	0.30	0.20	<0.50	<0.50	<0.10	<0.10
AÇ-3	0.50	0.40	1.00	0.90	<0.10	<0.10
AÇ-4	0.30	0.50	0.50	0.60	<0.10	<0.10
AÇ-5	0.40	0.40	<0.50	<0.50	<0.10	<0.10
AÇ-6	1.20	2.50	6.50	5.20	<0.10	0.20
AÇ-7	0.40	0.40	<0.50	1.80	<0.10	0.20
AÇ-8	0.30	0.20	<0.50	<0.50	<0.10	<0.10
AÇ-9	1.30	0.40	2.10	0.70	4.50	<0.10
TSE (2005)	2000.00		-		10.00	
WHO (2011)	2000.00		-		10.00	

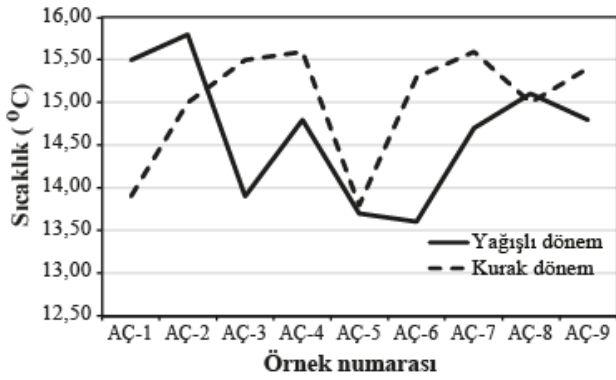
Suların sıcaklık değişimleri dönemsel olarak değerlendirildiğinde, genel olarak sıcaklıkların kurak dönemde arttığı görülmüştür (Şekil 3a).

Yağışlı dönemde yeraltı sularına yağışlar nedeniyle su ilavesi olduğundan mevcut suların sıcaklığı düşmektedir. Genel olarak incelenen suların elektriksel iletkenlikleri (EC) yağışlı dönemde daha düşüktür (Şekil 3b). Yağışlı dönemde suyun elektriksel iletkenliğinin düşük olması, yağıştan beslenmeye bağlı olarak yüksek hidrolik eğim ve hızlı akışla ilişkilidir. Yağış suyunun hızlı hareketi süresince su-kayaç etkileşimi daha

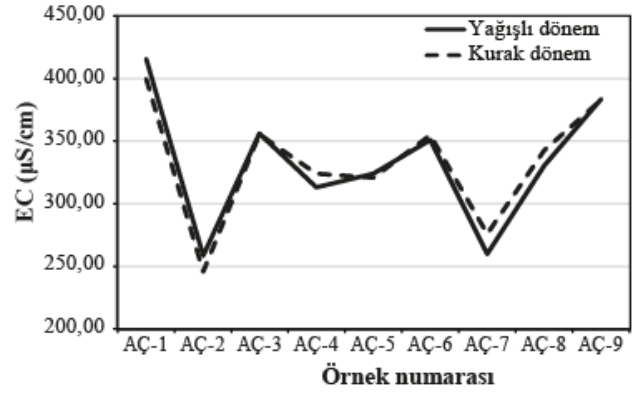
düşük olmaktadır. Yağışların beslenme üzerindeki etkisinin azaldığı kurak dönemde yeraltı suyu akım hızının yavaşlamasına, su-kayaç etkileşim süresinin artmasına neden olmaktadır. Su-kayaç etkileşiminin artması suyun elektriksel iletkenliğini arttırmaktadır. Yağışlı dönemde ölçülen daha düşük pH değerinin, akiferi besleyen yağış sularının pH'ının düşük olması ya da suyun dolaşım ortamında artan CO₂ ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Şekil 3c) (Güler vd., 2017). Suyun CO₂ 'ce zenginleşmesi yüzeye yakın kesimlerde, toprak seviyesinde oldukça

etkindir. Yüzeğe yakın bölgede, organik maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla oksidasyon süreci boyunca ve bitki köklerinin solunumu ile CO₂ oluşmaktadır (Milanovic, 1981). Karbonatların çözünürlüğü ortamdaki

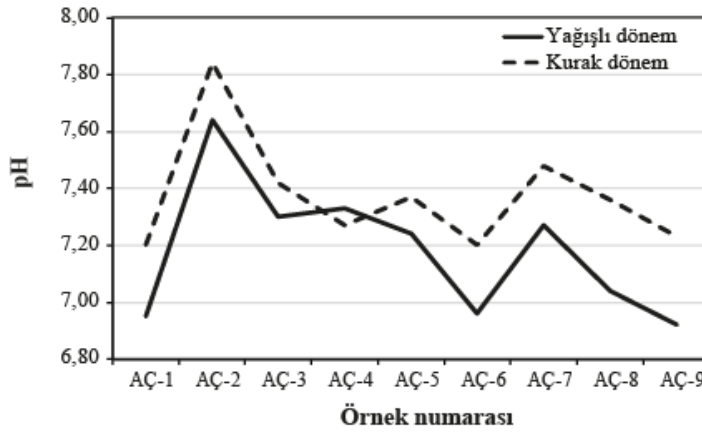
CO₂ miktarı ve suyun pH'ı ile kontrol edilmektedir. Ortamdaki CO₂ miktarı arttıkça ve pH azaldıkça karbonatların çözünürlüğü artar.



(a)



(b)



(c)

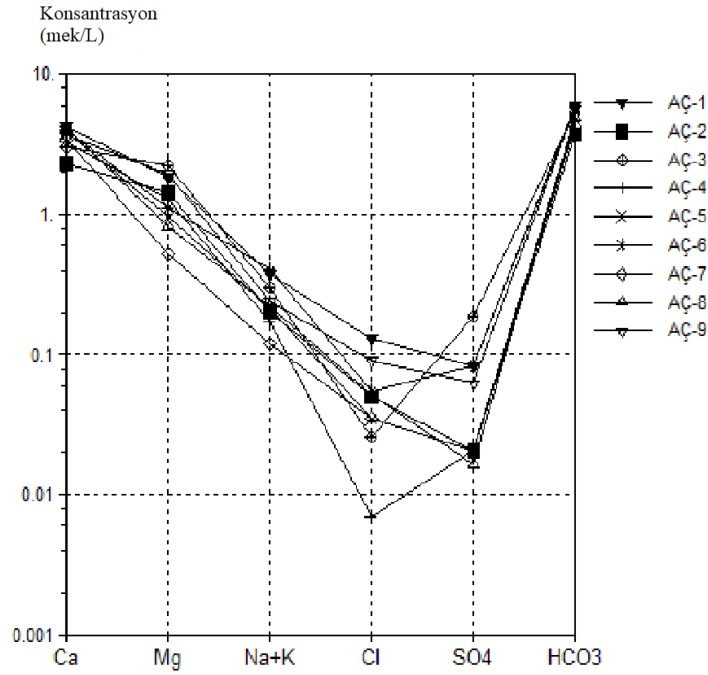
Şekil 3. Suların a) Sıcaklık, b) EC, c) pH değerlerinin dönemsel değişimleri

Figure 3. Seasonal changes of a) temperature, b) EC, c) pH values of groundwaters

Su örneklerinin kurak dönem (Eylül, 2016) kimyasal analiz sonuçlarına göre Schoeller diyagramı çizilmiş ve incelenen suların iyonlarını birleştiren doğruların birbirlerine paralel ya da paralele yakın olduğu, dolayısıyla bu suların benzer litolojideki akiferlerden beslendiği ortaya konmuştur (Şekil 4).

İncelenen suların tipleri Tablo 3'te verilmiştir. Yağışlı ve kurak dönemde AÇ-1, AÇ-2, AÇ-3 ve AÇ-9 numaralı su örnekleri Ca- Mg-HCO₃'lı su, AÇ-5 ve AÇ-8 numaralı su

örnekleri ise Ca- HCO₃'lı su tipindedir. AÇ-4, AÇ-6, AÇ-7 numaralı su örneklerinin tipleri ise dönemsel farklılıklar göstermektedir. AÇ-4 ve AÇ-7 numaralı su örneklerinde yağışlı dönemde Cl⁻ içeriğinin yüksek olması bu suların sığ yeraltı suyu dolaşımına sahip ve güncel yağışlardan etkilendiklerini işaret etmektedir. AÇ-6 numaralı su örneğinde ise yağışlı dönemde artan Mg⁺² içeriği, bu dönemde yeraltı suyunun düşük pH değerine bağlı olarak karbonatlar içerisindeki dolomitin çözünürlüğünün artması ile ilişkili olmalıdır.



Şekil 4. İncelenen suların Eylül (2016) ayı kimyasal analiz sonuçlarının Schoeller diyagramında gösterilmesi

Figure 4. Schoeller diagram of investigated groundwaters (September, 2016)

Tablo 3. İncelenen suların tipleri

Table 3. Water types of investigated groundwaters

Örnek No	Su tipi (Kurak dönem)	Su tipi (Yağışlı dönem)
AÇ-1	Ca-Mg-HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃
AÇ-2	Ca-Mg-HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃
AÇ-3	Ca-Mg-HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃
AÇ-4	Ca-Mg-HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃ -Cl
AÇ-5	Ca- HCO ₃	Ca- HCO ₃
AÇ-6	Ca- HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃
AÇ-7	Ca- HCO ₃	Ca- HCO ₃ - Cl
AÇ-8	Ca- HCO ₃	Ca- HCO ₃
AÇ-9	Ca-Mg-HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃

İncelenen suların içme amaçlı kullanımına uygunluğunu belirlemek amacıyla, kimyasal bileşimleri Türk Standartları Enstitüsü (TSE) (2005) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) (2011) Yönetmeliği standartlarında belirlenen maksimum limit değerleri ile karşılaştırılmıştır. İncelenen suların genel olarak pH, EC, majör anyon, katyon, potansiyel toksik element içeriklerinin içme suyu standartlarına uygun olduğu belirlenirken, sadece AÇ-9 numaralı örneğin Mn, Fe ve Al konsantrasyonlarının yağışlı dönemde içme suyu standartlarının üst sınır

değerlerinin üzerinde olduğu belirlenmiştir (Tablo 2).

4.2. Majör anyon ve katyonlar

4.2. Major anions and cations

İncelenen suların, yağışlı dönemde, Ca⁺² iyon içerikleri 45.49- 110.55 mg/l; Mg⁺² iyon içerikleri 6.28- 31.47 mg/l; Na⁺ iyon içerikleri 2.49- 8.88 mg/l; K⁺ iyon içerikleri 0.14- 2.10 mg/l; Cl⁻ iyon içerikleri 14.00 – 42.00 mg/l; SO₄⁻² iyon içerikleri 2.00- 9.00 mg/l; HCO₃⁻ iyon içerikleri ise 159.78- 482.65 mg/l arasında değişmektedir. Kurak dönemde ise suların Ca⁺² iyon içerikleri 45.74- 84.72 mg/l arasında; Mg⁺² iyon içerikleri 6.39- 27.03 mg/l arasında; Na⁺ iyon içerikleri 2.63- 9.01 mg/l arasında; K⁺ iyon içerikleri 0.18- 1.52 mg/l arasında; Cl⁻ iyon içerikleri 0.25- 4.60 mg/l arasında; SO₄⁻² iyon içerikleri 0.80- 9.00 mg/l arasında; HCO₃⁻ iyon içerikleri 227.49- 362.16 mg/l arasındadır (Tablo 2).

Genel olarak incelenen suların Ca⁺², Mg⁺² ve Na⁺ içeriklerinde belirgin dönemsel değişimler gözlenmezken, K⁺, Cl⁻ ve SO₄⁻² içeriklerinin yağışlı dönemde, HCO₃⁻ içeriklerinin ise kurak dönemde yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 5). Sularda K⁺, Cl⁻ ve SO₄⁻² iyonlarının yağışlı dönemde daha yüksek olması bu iyonların kökenlerinin yağışlarla ilişkili olduğunu (özellikle Cl⁻) ve yağışlı dönemde düşük pH değerleri ile ilişkili artan su- kayaç çözünmesine bağlıdır.

İncelenen sulara Ca^{+2} iyonunun kökenini, bölgede yüzeyleme veren kireçtaşlarının çözünmesi ile volkanik kayalarındaki anortit, piroksen ve amfibol gibi silikat minerallerinin bünyesinde bulunan Ca^{+2} iyonunun çözünmesi oluşturmaktadır. Sulara bulunan Mg^{+2} iyonunun kökenini Üst Miyosen-Pliyosen yaşlı volkanik kayalar içerisinde bulunan olivin, biyotit, horblend gibi magnezyum bileşenli minerallerin çözünmesi ve Alibonca Formasyonu'na ait sedimanter birimler içerisinde bulunan dolomitin çözünmesi oluşturmaktadır (Şener & Güneş, 2015). K^+ , çalışma alanında yüzeyleyen volkanik kayaların bünyesinde bulunan mika ve feldspat minerallerinin çözünmesiyle yeraltı sularına geçmiştir. İncelenen sulara Na^+ 'nın kaynağı, bölgede bulunan volkanik kayalar içerisindeki Na^+ lu feldspatların çözünmesiyle ilişkidir. Ayrıca, Alibonca Formasyonu'na ait denizel çökeller içerisindeki tuzlu seviyelerin çözünmesi de yeraltı sularında bu iyonun kökenini oluşturmaktadır. Sulara kurak dönemi temsil eden Ekim ayında artan HCO_3^- iyonu yeraltı sularına bölgede yüzeyleme veren kireçtaşlarının CO_2 'li sular tarafından çözünmesi ve silikat minerallerinin hidrolizi sonucu geçmiştir. İncelenen sulara SO_4^{+2} iyonunun kaynağı, pirit (FeS_2) mineralinin oksidasyonu ile oluşan $FeSO_4$, göl ve deniz sedimanları içerisinde bulunan jips ve anhidrit minerallerinin çözünmesi ve yağmur suları olduğu düşünülmektedir. Sulara Cl^- iyonunun kaynağı ise yağış suları ile denizel sedimanlar içerisindeki tuzlu seviyelerin çözünmesi oluşturmaktadır (Öztekin Okan & Güven, 2019).

HCO_3^- içerikleri kurak dönemde yağışlı döneme oranla biraz daha yüksektir. Kurak dönemde, artan su- kayaç etkileşim süresine bağlı olarak karbonatların çözünmesindeki artış ayrıca, silikatların (olivin, piroksen, plajiyoklaz, alkali feldspat gibi) hidrolizi HCO_3^- artışında etkindir (Kimball, 1981; Kebede vd., 2005).

Sülfatın yeraltı sularındaki kökeni i) doğal ve yapay sülfat içeren yağışlar, ii) sülfat içeren evaporitlerin çözünmesi, iii) deniz suyu girişi, iv) antropojenik kirleticiler (örn. Evsel atıklar, deterjan ve tarımsal gübreler) ile ilişkilidir (Han vd., 2016; Kim & Park, 2016; Salem & El-Bayomy, 2016). Diğer su örneklerinden farklı olarak AÇ-3 nolu su örneğinde kurak dönemde analiz edilen yüksek SO_4^{+2} içeriğinin kökeninde yağış suları ve su-kayaç etkileşiminin yanında, bu örnekleme noktasının yakınında bulunan hayvan besisi ahırlarının ayrıca tarımsal gübrelerin de etkili olduğu söylenebilir.

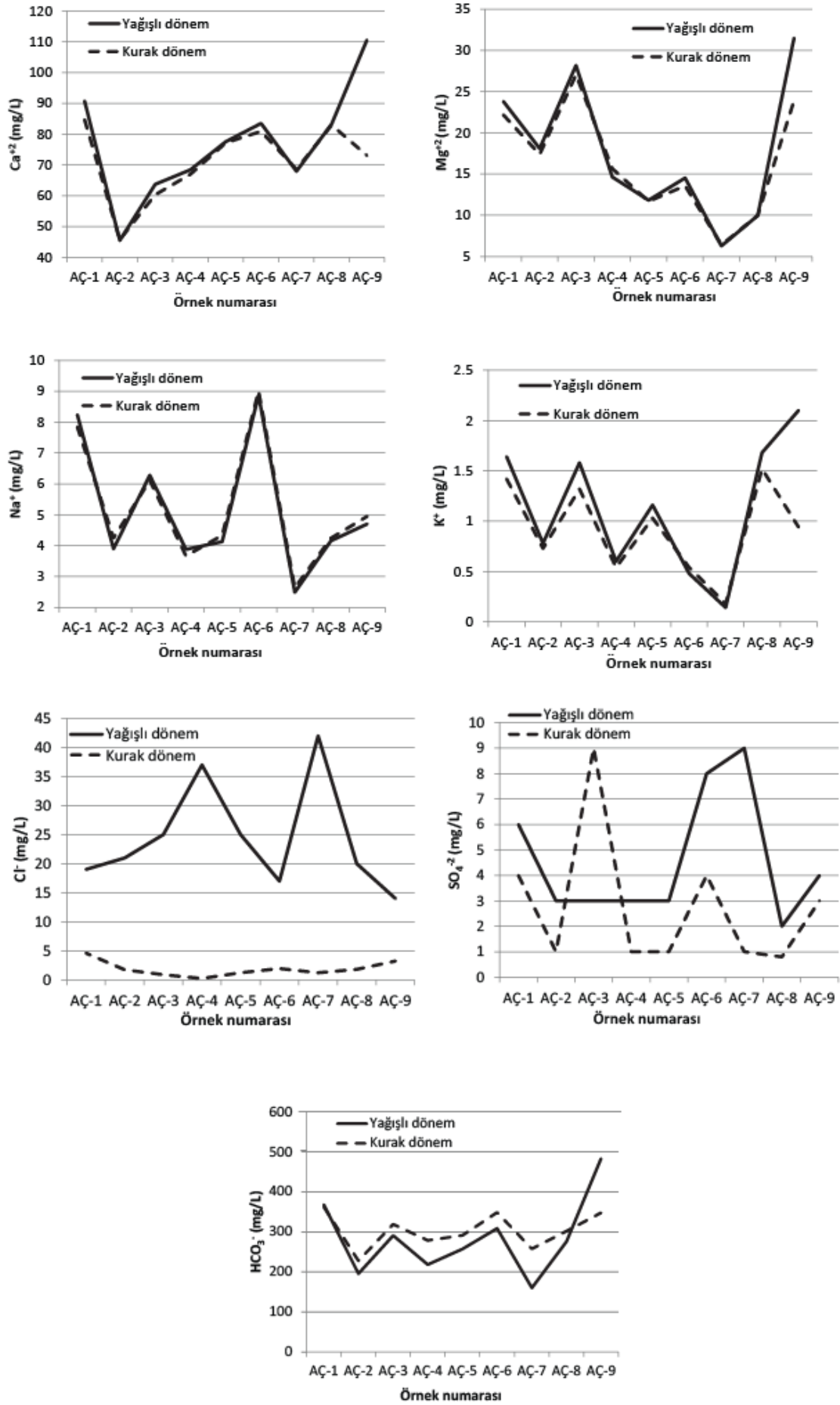
4.3. Potansiyel toksik elementler

4.3. Potentially toxic elements

Potansiyel toksik elementlerin varlığı suyun hangi tür kayalarla etkileşim içerisinde olduğunu göstermesinin yanında su içerisindeki miktarları da suyun kalitesini etkilemektedir. İncelenen suların alüminyum (Al), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), mangan (Mn) ve çinko (Zn) konsantrasyonlarının dönemsel değişimleri Şekil 6'da verilmiştir. Genel olarak suların nikel (Ni) ve kurşun (Pb) konsantrasyonları her iki dönemde de sırasıyla <0.20 ppb ve <0.10 ppb olduğundan grafikte gösterilmemiştir. Suların Al, Cu ve Zn konsantrasyonları yağışlı dönemde daha yüksek ölçülmüşken, Mn ve Fe konsantrasyonları kurak dönemde daha yüksektir (Tablo 2, Şekil 6). İncelenen sulara sadece AÇ-9 numaralı suda yağışlı dönemde potansiyel toksik element konsantrasyonları diğer sulara oranla oldukça yüksektir.

Fe'in jeokimyasal özellikleri sıkı bir şekilde oksijen, kükürt ve karbona bağlıdır. Fe, killerde, karbonatlarda (siderit), sülfür (pirit) ve oksitlerde (götüt, amorf demir oksitler) bol bulunur. Fe, killerde ve diğer silikatlarda reaktif değilken, oksitlerde, sülfürlerde ve karbonatlarda reaktiftir (Heerdink & Griffioen, 2008; Olivier, 2012). Yeraltı suyunda demir çoğunlukla Fe^{+2} formunda bulunur (Hem, 1989; Olivier, 2012).

Çalışma alanındaki sulara Fe konsantrasyonu hem yağışlı hem de kurak dönemde <10.00 ppb'dir. Kurak dönemde sadece AÇ-4, AÇ-8 ve AÇ-9 numaralı sulara $11.00-12.00$ ppb Fe belirlenmiştir (Tablo 2). Çalışma alanında Keban Metamorfikleri'ne ait rekristalize kireçtaşlarında Fe_2O_3 konsantrasyonu %3.77-%5.70 arasında değişirken, Alibonca Formasyonu'na ait karbonat ve killi kireçtaşlarının Fe_2O_3 konsantrasyonu %0.19-%4.17 arasındadır. Alt Miyosen-Pliyosen yaşlı volkanitler ise % 9.40- %9.82 arasında Fe_2O_3 içermektedir (Tablo 4). AÇ-4, AÇ-8 ve AÇ-9 numaralı sulara kurak dönemde belirlenen Fe, sulara beslenme alanı içerisinde bulunan volkanitlerin içerisindeki piroksen, amfibol, magnetit, pirit, biyotit gibi demirli minerallerin, ayrıca bol silisli kumtaşı gibi sedimanter kayaların bünyesindeki demirli minerallerin çözünmesi ile geçmiştir (Hem, 1989; Şahinci, 1991).

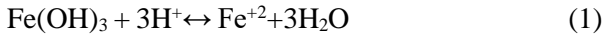


Şekil 5. İncelenen suların majör anyon katyon içeriklerinin dönemsel değişimleri
 Figure 5. Seasonal changes of major anions and cations of investigated groundwaters

Tablo 4. Çalışma alanında yüzeyleyen kayaçların Fe₂O₃, MnO ve Al₂O₃ içerikleri
Table 4. Fe₂O₃, MnO and Al₂O₃ contents of rocks outcropping in the study area

	Permo- Triyas yaşlı Keban Metamorfite'lerine ait rekristalize kireçtaşları	Alt Miyosen yaşlı karbonat ve killi kireçtaşları	Alt Miyosen- Pliyosen yaşlı volkanitler
Fe ₂ O ₃ (%)	3.77- 5.70	0.19- 4.17	9.40-9.82
MnO (%)	0.01- 0.02	0.01- 0.05	0.14- 0.15
Al ₂ O ₃ (%)	10.53- 15.50	0.98- 6.21	15.78- 15.91

Oksijensiz ortamda yeraltı suyundaki Fe⁺³'ün, Fe⁺²'ye indirgenmesiyle kontrol edilebilir (Bondu vd., 2018). Anoksik koşullar altında ferrihidritin (Fe(OH)₃) çözünmesi ve Fe⁺² oluşumu aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir (Clark, 2015):



Kurak dönemde, AÇ-4, AÇ-8 ve AÇ-9 numaralı sulardaki Fe konsantrasyonlarının, oksijensiz ortamda Fe'in indirgenmesi mekanizmasına bağlı olarak kontrol edildiği düşünülmektedir.

Oksik ve suyun pH'ının düşük olduğu yağışlı dönemde Fe⁺²'nin Fe⁺³'e yükseltgenmesi aşağıdaki gibidir (Majkic Dursun vd., 2015):



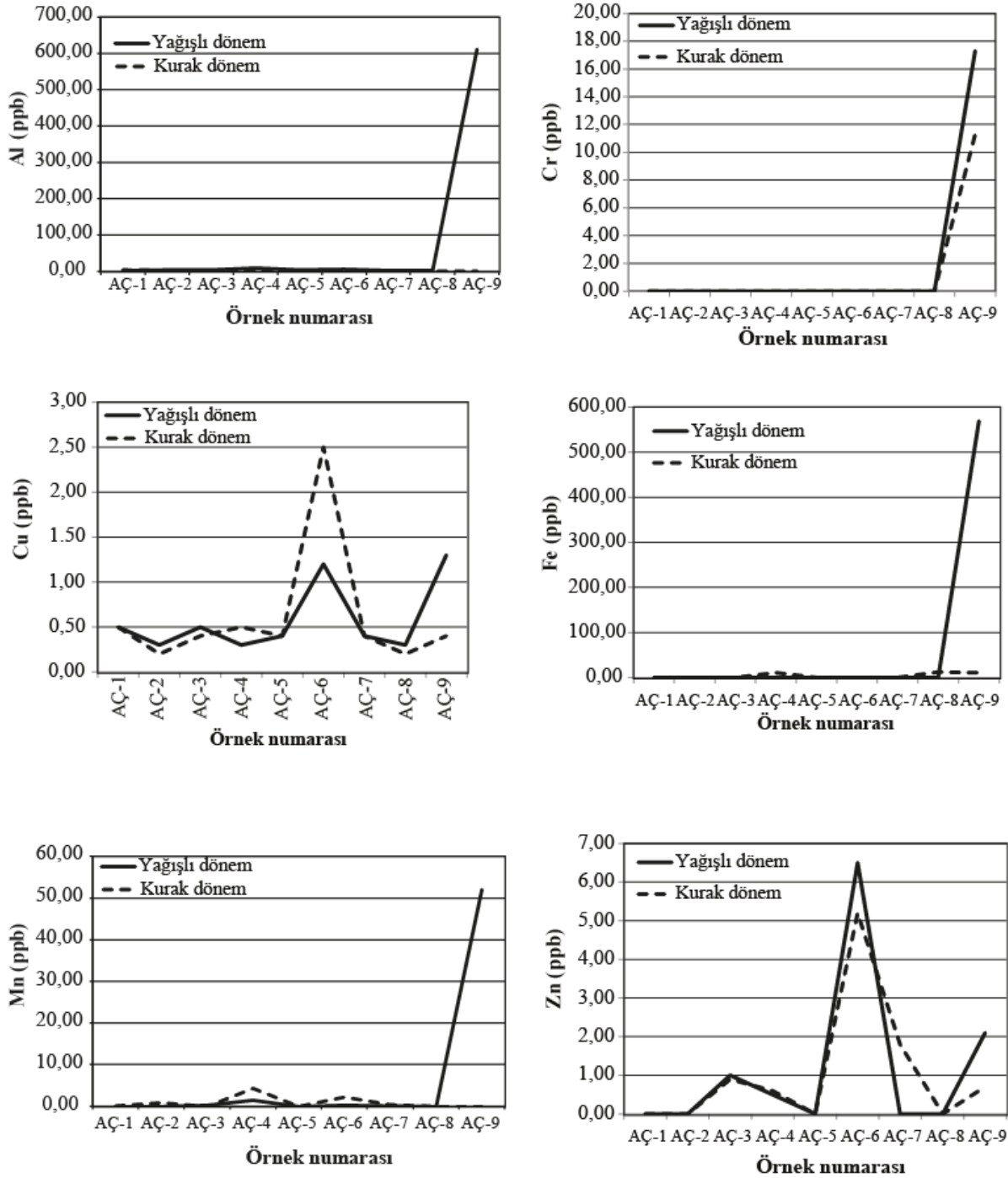
Yağışlı dönemde AÇ-9 numaralı örnekte oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunan Fe ise oksijenli ortamda Fe'in yükseltgenmesi ile kontrol edilmektedir.

Yerkabuğunda 950 ppm, ultrabazik kayaçlarda 1.62x10³ ppm, baziklerde 1.5x10³, granitlerde 6x10² ppm ve karbonatlı kayalarda ise 1.1x 10³ ppm kadar Mn bulunur (Şahinci, 1991). Mn, yaygın silikat minerallerinin hiçbirinin temel bir bileşeni değildir, ancak silikat yapılarında Fe, Mg veya Ca'un yerini alabilir. Çalışma alanında Keban Metamorfite'lerine ait rekristalize kireçtaşlarının MnO içeriği %0.01- %0.02 arasında, Alt Miyosen yaşlı karbonat ve killi kireçtaşlarında %0.01- %0.05 arasında, Alt Miyosen- Pliyosen yaşlı volkanitlerde ise %0.14- %0.15 arasında analiz edilmiştir (Tablo 4). İncelenen yeraltı sularında Mn'in kökeni, iyon alış-verişine bağlı olarak kireçtaşlarında kalsit ayrıca, volkanik kayaçlar

içerisindeki olivin, piroksen ve amfibol minerallerinde Ca, Mg ve Fe'in yerini alan Mn'ın çözünmesi ile ilişkidir (Hem, 1989).

Mn ve Fe bazı kimyasal özellikler yönünden benzerlik göstermelerine rağmen, bazı kimyasal davranışlarında farklılıklar gösterirler. Suların Mn konsantrasyonlarının Fe'e benzer şekilde kurak dönemde daha yüksek olması yeraltı sularında Mn hidrojeokimyasal davranışının Fe ile aynı mekanizma ile kontrol edildiğini göstermektedir. İncelenen yeraltı sularında Mn çözünürlüğünü pH ve oksidasyon- redüksiyon koşulları etkilemektedir (Şahinci, 1991).

Al, yer kabuğunda önemli miktarda bulunmasına karşın az çözünmesi nedeniyle yeraltı sularında önemsiz miktarlarda bulunur. Genellikle yeraltı sularında 0.005- 0.30 ppm arasında Al izlenirken, asidik yeraltı sularında bu değer 100 ppm'e erişebilir (Şahinci, 1991). Çalışma alanında geniş alanlarda yayılım sunan Alt Miyosen yaşlı karbonat ve killi kireçtaşlarının Al₂O₃ içeriği % 0.98 – 6.21 arasında iken Keban Metamorfite'lerine ait rekristalize kireçtaşları ile Alt Miyosen- Pliyosen yaşlı volkanitlerde sırasıyla % 10.53- 15.50 ve % 15.78- 15.91 arasındadır (Tablo 4). İncelenen yeraltı sularında Al'un kökeni Alt Miyosen yaşlı denizel çökeller içindeki killer ile volkanik kayaçların bünyesinde bulunan feldspat, feldspatoid, mika ve amfibol gibi silikat minerallerinin çözünmesi ile ilişkilidir (Hem, 1989). Yağışlı dönemde yeraltısularında bulunan Al konsantrasyonunu kontrol eden baskın kimyasal süreç, oksijenli ortamda alüminyum hidroksit oksidasyonudur. Ayrıca, bu dönemde daha yüksek konsantrasyonlarda bulunan Al, kil mineralleri tarafından soğurulmuş Al'un asidik yağış suları tarafından yıkanması ile yeraltı sularına geçmiştir.



Şekil 6. İncelenen suların potansiyel toksik element konsantrasyonlarının dönemsel değişimleri
Figure 6. Seasonal changes of potentially toxic element concentrations of investigated groundwaters

Çalışma alanı içerisindeki yeraltı sularının Ni, Cr, Pb, Cu ve Zn içerikleri yeraltı sularına su- kayaç etkileşimine bağlı olarak geçmiştir. Bu potansiyel toksik element konsantrasyonlarını kontrol eden diğer bir faktör de kil mineralleri tarafından absorbe edilen bu metallerin akiferdeki pH- Eh koşullarına bağlı olarak gösterdikleri hidrojeokimyasal davranışlardır. AÇ-6 numaralı yeraltı suyunda diğer yeraltı su örneklerine oranla daha yüksek konsantrasyonlarda Cu, Pb ve Zn belirlenmiştir. AÇ-6 numaralı keson kuyudan alınan sığ dolaşımli yeraltı suyundaki daha yüksek

konsantrasyonlarda tespit edilen bu potansiyel toksik elementlerin diğer bir kaynağı bölgede tarımsal faaliyetlerde kullanılan tarımsal gübreler ve ürün arttırıcı diğer kimyasallardır.

Ni, Cr, Cu, Zn ve Pb gibi ağır metaller ile diğer kirleticiler Fe, Mn ve Al hidroksitleri tarafından kuvvetli bir şekilde absorbe edilirler. Yağışlı dönemde, yeraltı suyunun pH'ının daha düşük olduğu dönemde, Fe, Al ve Mn tarafından absorbe edilen bu metaller çözünmeye bağlı olarak yeraltı suyuna geçerler (Clark, 2015). Bu nedenle, AÇ-9

numaralı yeraltı suyunda yüksek Fe, Mn, Al konsantrasyonlarına bağlı olarak diğer potansiyel toksik element konsantrasyonları da diğer sulara oranla daha yüksektir. AÇ-9 numaralı yeraltı suyunda genel olarak belirlenen yüksek konsantrasyonlardaki potansiyel toksik element içerikleri örneğin alındığı sondaj kuyusu çevresinde yapılan bahçe tarında kullanılan kimyasal gübreler ile ilişkili olabilir. AÇ-9 numaralı su örneğinin alındığı sondaj kuyusu Keban Baraj Gölü'ne çok yakın bir noktada açılmıştır. Yağışlı dönemde AÇ-9 numaralı suda yüksek konsantrasyonlarda belirlenen Fe, Mn, Al, diğer potansiyel toksik elementler yağışlı dönemde yükselen yüzey suyu seviyesine bağlı olarak baraj gölü ile akifer arasındaki hidrodinamik bir ilişkinin varlığını da işaret edebilir.

5. Sonuçlar

5. Conclusions

Çalışma alanında incelenen suların akiferi Alibonca Formasyonu'na ait kireçtaşlarıdır. Sular genel olarak Ca-Mg-HCO₃ tipindedir. Su-kayaç etkileşimi, iyon yer değişimi, yeraltı suyunun pH değeri, oksidasyon- redüksiyon tepkimeleri, kil mineralleri- su etkileşimi yeraltı sularının majör anyon- katyon ve potansiyel toksik element içeriklerini kontrol eden baskın mekanizmalardır. Sahile yakın noktada açılan sondaj kuyusu dışındaki kuyu ve çeşme suları majör anyon, katyon ve potansiyel toksik elementler açısından içme amaçlı kullanıma uygundur. Ancak, özellikle besi ahırları ile tarım arazileri yakınında açılan sondaj kuyu sularında daha yüksek SO₄²⁻, Cu, Pb ve Zn içeriklerinin belirlenmesi bu etkenlerin ilerleyen yıllarda yeraltı su kalitesi üzerinde olumsuz etki oluşturacağını düşündürmektedir. Sığ dolaşımlı yeraltı sularında bu etkiler daha yoğun bir şekilde belirlenmiştir. Yağışlı dönemde Keban Baraj Gölü'nün su seviyesinin yükselmesine bağlı olarak kıyıya yakın bölgede açılan sondaj kuyu suyunun majör anyon, katyon ve potansiyel toksik element içeriğinin, bu dönemde baraj gölünün akifere olan hidrodinamik etkisi ile ilişkili olduğu düşünölmektedir. Yöre halkının bu bölgelerde sondaj kuyusu açmamaları önerilmektedir. Ayrıca, yüzeysel kirleticilerin etkisinin göröldüğü kireçtaşı akiferlerinde yeraltı suyu kalitesini koruyabilmek için bu litolojik birimler üzerinde tarımsal faaliyetlerde daha az kimyasal ve hayvansal gübre kullanılmalı, hayvansal gübreler geçirimsiz seviyeler (geçirimsiz beton yüzeyler ya da geçirimsiz kalın muşambalar üzerinde) oluşturularak depolanmalıdır.

Teşekkür / Katkı Belirtme

Acknowledgement

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 114Y091 nolu proje ile maddi olarak desteklenmiştir. Yazarlar makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakem/hakemlere teşekkür ederler.

Yazar katkısı

Author contribution

Bu makalenin yazarları çalışmanın planlanması, araziden su ve kayaç örneklerinin toplanması ve sonuçların yorumlanmasına birlikte katkı sağlamışlardır.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

- Abdelshafy, M., Saber, M., Abdelhaleem, A., Abdelrazek, S.M. & Seleem, M. (2019). Hydrogeochemical processes and evaluation of groundwater aquifer at Sohag city, Egypt. *Scientific African*, 6, e00196. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00196>.
- Akbaş, B., Akdeniz, N., Aksay, A., Altun, İ.E., Balcı, V., Bilginer, E., Bilgiç, T., Duru, M., Ercan, T., Gedik, İ., Günay, Y., Güven, İ.H., Hakyemez, H.Y., Konak, N., Papak, İ., Pehlivan, ř., Sevin, M., şenel, M., Tarhan, N., Turhan, N., Türkecan, A., Ulu, Ü., Uğuz, M.F. & Yurtsever, A. (2011). 1:1.250.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayını*, Ankara-Türkiye.
- Aksever, F. (2019). Hydrogeochemical characterization and water quality assessment of springs in the Emirdağ (Afyonkarahisar) basin, Turkey. *Arabian Journal of Geosciences*.12:780. <https://doi.org/10.1007/s12517-019-4942-7>.
- Clark, I. (2015). *Groundwater Geochemistry and Isotopes*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York.

- Çapar, G. (2019). *Su Kaynakları Yönetimi ve İklim Değişikliği. İklim Değişikliği Alanında Ortak Çabaların Desteklenmesi Projesi (iklimİN)*, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Çetindağ, B. (2002). Dipsiz Göl (Elâzığ) kaynağının hidrojeoloji incelemesi. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 14(1), 169-180.
- Davraz, A. & Batur, B. (2021). Hydrogeochemistry characteristics of groundwater and health risk assessment in Yalvaç–Gelendost Basin (Turkey). *Applied Water Science*, 11: 67. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01401-9>.
- Göçmez, G., Kara, İ. & Ayaz Bozdağ, A. (2007). Rize ilindeki sıcak ve mineralli suların hidrokimyasal özellikleri. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23(1-2), 165-175.
- Güler, C., Thyne, G.D., Tağa, H. A& Yıldırım, Ü. (2017). Processes governing alkaline groundwater chemistry within a fractured rock (ophiolitic melange) aquifer underlying a seasonally inhabited headwater area in the Aladağlar range, (Adana, Turkey). *Geofluids*, 3153924: 21. <https://doi.org/10.1155/2017/3153924>.
- Han, D., Song, X. & Currell, M.J. (2016). Identification of anthropogenic and natural inputs of sulfate into a karstic coastal groundwater system in northeast China: evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20, 1983-1999. <https://doi.org/10.5194/hess-20-1983-2016>.
- Heerdink, R. & Griffioen, J. (2008). Methodeontwikkeling voor het berekenen van het gehalte reactief ijzer uit totaalgehalten ijzer en aluminium in sediment. *Directie TNO Geological Survey of the Netherlands*, Deltares TNO-rapport.
- Hem, J.D. (1989). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. Third edition. US Geological Survey Water-Supply Paper 2254, Washington, United States Government Printing Office, 263p.
- Hussien, B.M. & Faiyad, A.S. (2016). Modeling the hydrogeochemical processes and source of ions in the groundwater of aquifers within Kasra-Nukhaib Region (West Iraq). *International Journal of Geosciences*, 7, 1156-1181. <https://doi.org/10.4236/ijg.2016.710087>.
- Kebede, S., Travi, Y., Alemayehu, T. & Ayenew, T. (2005). Groundwater recharge, circulation and geochemical evolution in the source region of the Blue Nile river, Ethiopia. *Applied Geochemistry*, 20, 1658-1676. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.04.016>.
- Kim, H. & Park, S. (2016). Hydrogeochemical characteristics of groundwater highly polluted with nitrate in an agricultural area of Hongseong, Korea. *Water*, 8, 345. <https://doi.org/10.3390/w8080345>.
- Kimball, B.A. (1981). Geochemistry of spring water, Southeastern Uinta Basin, Utah and Colorado (Geological survey water-supply paper 2074). *U.S. Government printing office*, Washington.
- Kipman, E. (1981). Keban'ın Jeolojisi ve Keban Şaryajı, *İstanbul Üniversitesi Yerbilimleri Dergisi*, 1-1,2 75-81.
- Kürüm, S., Akgül, B. & Erdem, E. (1999). Eski Arapgir-Şıhlar (Malatya-Elâzığ) Köyleri çevresindeki volkanitlerin petrografik ve petrolojik özellikleri. *Geosound/ Yerbilimleri* 34, 187-201.
- Majkić-Dursun, B., Petković, A. & Dimkić, M. (2015). The effect of iron oxidation in the groundwater of the alluvium aquifer of the Velika Morava River, Serbia, on the clogging of water supply wells. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 80 (7), 947–957. <https://doi.org/10.2298/JSC140204089M>.
- Milanovic, P.T. (1981). Karst Hydrogeology. *Water resources publications, P.O. Box 2841*, Littleton, Colorado, Amerika Birleşik Devletleri.
- Olivier, N. (2012). *Characterization of the spatial distribution of iron- and manganese oxides in the Sterksel Formation at the Maalbeek quarry, The Netherlands*. Faculty of Geosciences, Utrecht University, Master's Thesis, 80 p., Netherlands.
- Öztekin Okan Ö. & Güven A. (2019). Hydrochemistry of groundwaters from alluvial and fractured igneous aquifers at the western region of Lake Hazar (Elâzığ, Turkey). *Arabian Journal of Geosciences*, 12: 52. <https://doi.org/10.1007/s12517-018-4209-8>.
- Öztekin Okan Ö., Güven A. & Çetindağ B. (2018). Plajköy Kaynağı'nın hidrojeoloji incelemesi. *Maden Tetkik Arama Dergisi*, 156, 234-235. <https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.376767>.
- Öztekin Okan, Ö. & Çetindağ, B. (2005). Hydrogeochemical and isotopic investigation of the Kolan geothermal field, southeastern Turkey. *Environmental Geology*, 48,179–188. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-1286-2>.
- Öztekin Okan, Ö., Kalender, L., Çetindağ, B. (2018). Trace-element hydrogeochemistry of thermal waters of Karakoçan (Elâzığ) and Mazgirt (Tunceli), Eastern Anatolia, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration*, 194, 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.07.006>.

- Perez-Ceballos, R., Canul- Macario, C., Pacheco-Castro, R., Pacheco- Avila, J., Euan- Avila, J. & Merino- Ibarra, M. (2021). Regional hydrogeochemical evolution of groundwater in the Ring of Cenotes, Yucatán (Mexico): An inverse modelling approach. *Water*, 13, 614. <https://doi.org/10.3390/w13050614>.
- Salem, Z.E. & El-Bayomy, D.A. (2016). Hydrogeological, petrophysical and hydrogeochemical characteristics of the groundwater aquifers east of Wadi El-Natron, Egypt. *National Research Institute of Astronomy and Geophysics*, 5, 124- 146. <https://doi.org/10.1016/j.nrjag.2015.12.001>.
- Semiz Ü., Gücer, M.A. & Alemdağ S. (2021). Şiran (Gümüşhane) ilçe merkezi su kaynaklarının kalitesi ve hidrojeokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 7(1), 59-74. <https://doi.org/10.21324/dacd.804464>.
- Sipahi F. & Uslu S. (2016). Investigation of the quality and physical-geochemical characteristics of the drinking water in Gümüşhane (Turkey) city central. *Arabian Journal of Geosciences*, 9, 600. <https://doi.org/10.1007/s12517-016-2620-6>.
- Şahinci, A. (1991). *Doğal Suların Jeokimyası*. Reform Matbaası, İzmir, 548s.
- Şener, Ş. & Güneş, D. (2015). Aksu (Isparta) Ovası yüzey ve yeraltı sularının hidrojeokimyasal özellikleri ve su kalitesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(6), 260-269. <https://doi.org/10.5505/pajes.2014.85547>.
- Tahmasebzadeh Bastam, E. ve Gültekin, F. (2017). Değirmendere (Trabzon) havzası kaynak sularında su-kayaç etkileşimi. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi / Journal of Geological Engineering*, 41 (1), 59-78. <https://doi.org/10.24232/jmd.314585>.
- T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı (2016). *İklim Değişikliğinin Su Kaynaklarına Etkisi Projesi*. Yönetici Özeti.
- TSE (2005). TS266, Türk İçme Suyu Standartları. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara
- Türkmen, İ. & Aksoy, E. (1998). Arapgir (Malatya), Çemişgezek (Tunceli), Elâzığ dolaylarındaki Neojen birimlerinin stratigrafik-sedimentolojik incelenmesi ve bölgesel korelasyonu. *Türkiye Petrol Jeologları Derneği/TPJD Bülteni*, 10 (1), 15-33.
- WHO (2011). World Health Organization, 2011. *Guidelines for drinking-water quality*. Vol. 1.
- Yuan, J., Xu, F., Deng, G., Tang, Y. & Li, P. (2017). Hydrogeochemistry of shallow groundwater in a karst aquifer system of Bijie City, Guizhou Province. *Water*, 9, 625. <https://doi.org/10.3390/w9080625>.
- Yüksel, A. (2007). *Üçtepe yöresinin (İmamoğlu – Adana) hidrojeolojik incelemesi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.