



## Boron isotope ratios and origin of boron in thermal fluids of some geothermal areas in Western Anatolia

Murat Tokcaer\*

Department of Geological Engineering, Faculty of Engineering, Dokuz Eylül University, Tinaztepe Campus, Buca, 35270, İzmir, Türkiye

### Highlights:

- Origin of boron in geothermal waters
- Boron concentrations at geothermal waters are controlled by water-rock interaction, rather than magmatic contribution
- Geochemical behaviors of boron and its isotopes in geothermal systems

### Keywords:

- Western Anatolia
- Geothermal water
- Boron isotopes
- Origin of boron
- Seawater input

### Article Info:

Research Article

Received: 23.03.2022

Accepted: 03.06.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1092227

### Correspondence:

Author: Murat Tokcaer

e-mail:

murat.tokcaer@deu.edu.tr

phone: +90 532 711 5022

### Graphical/Tabular Abstract

The origin of boron in the waters of geothermal systems with non-volcanogenic heat sources in Western Anatolia (Turkey) is water-rock interaction rather than magmatic contribution. If all B was derived from magma, it would be expected to have a uniform B composition and  $\delta^{11}\text{B}$  with similar B/Cl ratios in all thermal systems (Figure A). This diversity supports the water-rock interaction for the origin of B.

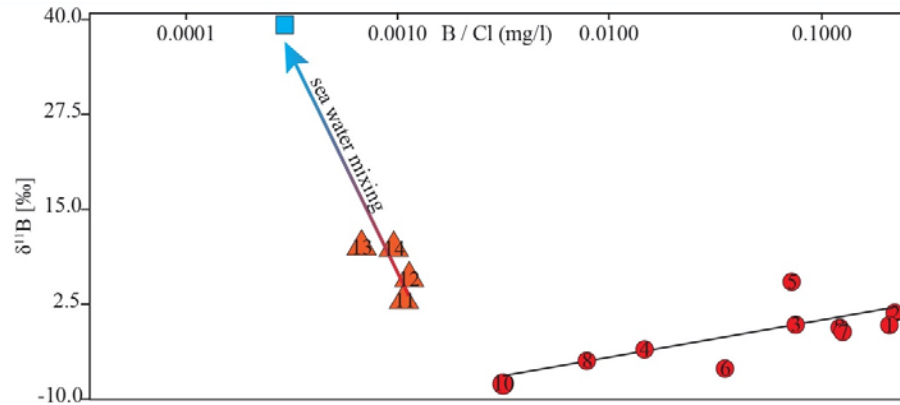


Figure A.  $\delta^{11}\text{B}$  vs. B/Cl diagram of geothermal waters. Seawater input is confirmed for four hot springs

### Purpose:

It is aimed to evaluate B isotope ratios together with geothermal water chemistries and reservoir rock lithologies in order to interpret the origin of B found in geothermal waters in Western Anatolia (Turkey).

### Theory and Methods:

In geothermal systems with non-volcanogenic heat sources, as in Western Anatolia, B is added to thermal waters by water-rock interaction. No significant change is observed in the  $\delta^{11}\text{B}$  value of the dissolved boron from the rocks, the  $\delta^{11}\text{B}$  value of the rocks they interact with and the  $\delta^{11}\text{B}$  values of the water will be similar. The water chemistry and B isotope ratios of 15 different water samples collected were determined. The  $\delta^{11}\text{B}$  values of the rocks in the literature and the  $\delta^{11}\text{B}$  values of the geothermal waters were compared and comments on the origin were made.

### Results:

B concentrations of the sampled waters were found between 0.07 - 52.1 mg/l, and  $\delta^{11}\text{B}$  values were between -7.73‰ - +10.83‰. A positive correlation was found between the temperatures of the waters and dissolved ions, and between B and some ions. The  $\delta^{11}\text{B}$  values of the possible reservoir rocks of the waters in the literature and the  $\delta^{11}\text{B}$  values of the waters were found to be compatible.

### Conclusion:

It has been determined that the B isotope ratios of the rocks with which the waters interact and the B isotope ratios of the thermal waters are similar. As supported by the positive correlation between temperatures and dissolved ions, B, like other ions, was added to thermal waters by dissolving from rocks. The  $\delta^{11}\text{B}$  values of thermal waters mixed with sea water ( $\delta^{11}\text{B} = +39\text{‰}$ ) increased significantly depending on the mixing ratio. Accordingly, the four thermal waters sampled are mixed with sea water, as supported by the Na/Cl ratios.



## Batı Anadolu'daki bazı jeotermal alanların termal akışkanlarında bor izotop oranları ve borun kökeni

Murat Tokcaer\*

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Yerleşkesi, 35270, Buca, İzmir, Türkiye

### Ö N E Ç I K A N L A R

- Jeotermal sistemlerde bor izotop varyasyonları
- Termal sularda borun kökeni
- Bor ve izotoplarının jeotermal sistemlerdeki jeokimyasal davranışları

#### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 23.03.2022

Kabul: 03.06.2022

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.1092227

#### Anahtar Kelimeler:

Termal sular,  
bor izotopları,  
borun kökeni,  
deniz suyu girişi

#### ÖZ

Batı Anadolu'nun tektonik olarak aktif graben bölgeleri, birçok jeotermal aktivite ve termal sularda oldukça yüksek bor zenginleşmesi ile karakterizedir. Köken konusunda farklı kaynakları belirlemek için bor izotop jeokimyasının jeolojik çalışmalarda yaygın olarak kullanımı oldukça yenidir. Borun termal sulardaki kökenini belirleyebilmek amacıyla, örneklenen termal suların B izotop oranları, suların kimyasal analiz sonuçları ve bölgelerin jeolojik özellikleri birlikte değerlendirilmiştir. İncelenen termal suların genellikle Na-HCO<sub>3</sub>, Ca, Na- HCO<sub>3</sub>, Ca-HCO<sub>3</sub>,Cl ve Na-Cl tipinde oldukları saptanmıştır. Yüksek sıcaklığa sahip, soğuk sular ile seyrelmenin az olduğu bölgelerde B konsantrasyonları oldukça yüksek (B=52,1mg/l; Salihlı), B izotop oranları ise litolojik farklılıklardan dolayı geniş bir aralıkta çıkmıştır ( $\delta^{11}\text{B}=-7,73\text{‰} / +10,83\text{‰}$ ; n=15). Tüm sularda sıcaklık ile çözümlü iyonlar arasında ve benzer şekilde B - Cl ve B-elektriksel iletkenlikleri arasında pozitif korelasyon saptanmıştır. Ayrıca termal sulardaki B izotop oranları suların etkileşimde oldukları kayaçların B izotop oranları ile uyumluluk göstermesi borun kökeni konusunda su-kaya etkileşimini destekler. Na-Cl tipindeki termal suların yüksek pozitif  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri ise diğer kimyasal verilerin de desteklediği gibi denizel karışım sonucudur.

## Boron isotope ratios and origin of boron in thermal fluids of some geothermal areas in western Anatolia

### H I G H L I G H T S

- Boron isotope variations in geothermal systems
- Origin of boron in thermal waters
- Geochemical behaviors of boron and its isotopes in geothermal systems

#### Article Info

Research Article

Received: 23.03.2022

Accepted: 03.06.2022

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.1092227

#### Keywords:

Thermal waters,  
boron isotopes,  
origin of boron,  
seawater input

#### ABSTRACT

The tectonically active graben regions of Western Anatolia are characterized by many geothermal activities and high boron enrichment in thermal waters. The widespread use of boron isotope geochemistry in geological studies to identify different sources of origin is quite new. In order to determine the origin of boron in thermal waters, the B isotope ratios of the sampled thermal waters, the results of the chemical analysis of the waters and the geology of the regions were evaluated together. It was determined that the thermal waters examined were generally Na-HCO<sub>3</sub>, Ca-Na- HCO<sub>3</sub>, Ca- HCO<sub>3</sub>-Cl and Na-Cl types. In regions with high temperature and low dilution with cold waters, B concentrations are quite high (B=52.1mg/l; Salihlı), and B isotope ratios are in a wide range due to lithological differences ( $\delta^{11}\text{B}=-7,73\text{‰} / +10,83\text{‰}$ ; n=15). A positive correlation was found between temperature and dissolved ions and similarly between B - Cl and B - electrical conductivity in all waters. In addition, the fact that the B isotope ratios in the thermal waters are compatible with the B isotope ratios of the rocks with which the waters interact supports the water-rock interaction regarding the origin of boron. The high positive  $\delta^{11}\text{B}$  values of Na-Cl type thermal waters are the result of marine water mixing, as supported by other chemical data.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : \*murat.tokcaer@deu.edu.tr / Tel: +90 532 711 5022

## 1. Giriş (Introduction)

Batı Anadolu'nun özellikle tektonik olarak aktif graben bölgeleri, birçok jeotermal aktivite ve termal sularda oldukça yüksek bor zenginleşmesi ile karakterizedir. Bölgedeki kaynakların çoğu ortalama 15 mg/l'yi aşan B konsantrasyonlarına sahiptir [1]. Bu termal kaynakların hemen hemen tümü birçok araştırmacı tarafından farklı amaçlar doğrultusunda çalışılmıştır. Bu çalışmalarda jeotermal sahaların hidrojeolojisi, hidrojeokimyası, izotop oranları irdelenmiş ancak pek azında sulardaki bor konsantrasyonları bölgenin jeolojisi ile ilişkilendirilerek kökensel olarak yorumlanmıştır. Köken konusunda farklı kaynakları belirlemek için bor konsantrasyonu, bir izleyici olarak, kullanılmasına rağmen, bor-izotop jeokimyasının jeolojik çalışmalarda yaygın olarak kullanımı analitik yöntemlerdeki yetersizliklerden dolayı 80'li yıllara kadar çok etkili olmamıştır. 1980'lerden bu yana, geliştirilmiş analitik teknikler [2-5], özellikle Cs<sub>2</sub>BO<sub>2</sub><sup>+</sup> grafit tekniği [6] bor izotop analizlerinin yaygınlaşması, bor izotoplarının uygulama sayısında hızlı bir artışa neden olmuştur. Uçucu bir element olan bor, bollukları sırasıyla %19,82 ve %80,18 olan iki kararlı izotoptan, <sup>10</sup>B ve <sup>11</sup>B'den oluşur. Bu nedenle pek çok doğal materyallerde <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B oranı yaklaşık 4'tür [7]. Bu izotoplar arasındaki yaklaşık %10'luk büyük kütle farkı ve borun yüksek jeokimyasal reaktivitesi nedeniyle, doğada önemli bor izotop fraksiyonlaşması gözlenir [8-11]. Bor izotop değeri δ<sup>11</sup>B ile ifade edilir Eş. 1 [12] ve genellikle bir borik asit olan ve oranları % 80.18 <sup>11</sup>B ile %19.82 <sup>10</sup>B olan NIST SRT 951 standardı kullanılır [13, 14];

$$\delta^{11}\text{B}[\text{‰}] = \left[ \left( \frac{{}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}}{({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{\text{NIST-SRT 951}}} - 1 \right) \times 1000 \right] \quad (1)$$

Sulu ortamlarda yüksek oranda çözünür ve yüksek jeokimyasal reaktivitesi nedeniyle, farklı ortamlardaki δ<sup>11</sup>B değerleri çok farklı olabilir (Şekil 1). Doğada, ölçülen δ<sup>11</sup>B değerleri -‰70 [15] ile +‰75 [16, 17] arasında değişir. Deniz suyunun δ<sup>11</sup>B değeri ‰+39.5'dir, ilksel mantoda ‰-10 ila +2.5‰ aralığındadır [18-21].

Jeolojik ortamlarda B izotopik çeşitliliğinin neredeyse tamamı baskın olarak tetragonal B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> ve trigonal B(OH)<sub>3</sub> arasındaki koordinasyondaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır [22]. Nadir magmatik ortamlar hariç, bor her zaman su ve kaya içinde oksijene bağlıdır. Borun ağır izotopu <sup>11</sup>B trigonal B(OH)<sub>3</sub> şeklinde örgütlenmeyi, buna karşın <sup>10</sup>B tetrahedral B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> şeklinde örgütlenmeyi tercih ederler [23-25]. Bor ve izotop oranları, jeokimyasal çalışmalarda çeşitli uygulamalara sahiptir. Magmanın

deniz suyu ile etkileşimi [26, 18], borun tortul döngüsü [27], hidrotermal ve jeotermal süreçler [17, 28] ve tuzlu suların evrimi [29] gibi çeşitli yer bilimleri alanlarında yararlı olduğu birçok çalışma ile kanıtlanmıştır. Çeşitli bor kaynaklarının izotop oranları, su sistemlerinde bir dereceye kadar korunabilir olduğundan δ<sup>11</sup>B, termal sularda, yeraltı sularında ve yüzey sularında çözünen borun kökenini belirlemek için bir izleyici olarak kullanılabilir [30, 31]. Bor, su-kaya etkileşimleri ile termal sulara kolayca katılabilir [32-34]. Su-kaya etkileşimine ek olarak, termal sulardaki borun bir kısmı da magma kökenli olabilir. Güleç [35], Ercan vd. [36], Güleç vd. [37] ve Mutlu vd. [38], Batı Anadolu'daki termal sularda manto helyumunun varlığını tespit etmek için <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He izotop oranlarını kullanmışlar ve helyumun kısmen mantodan türediğini söylemişlerdir. Manto kökenli helyum varlığı bor için de su-kaya etkileşimine alternatif bir kaynak olarak düşünülebileceğini ortaya koyar. Benzer şekilde önceki araştırmacılar Batı Anadolu'nun jeotermal sistemlerindeki borun kökeni için iki ayrı mekanizma önerirler [1, 39, 40, 41]. Bu mekanizmalardan biri borun su-kaya etkileşimleri ile çözünerek termal sulara katılımı iken diğeri magmatik B(OH)<sub>3</sub> gaz girişidir. Batı Anadolu'daki termal sularda bor izotop oranları bu amaç ile ilk kez Vengosh vd. [39] tarafından yayınlanmış ve δ<sup>11</sup>B sonuçlarına göre, termal sulardaki borun kayalardan çözünerek gelmiş olabileceğini belirtmişlerdir. Bu makalede de benzer şekilde Batı Anadolu'daki bazı termal kaynakların çoğunda oldukça yüksek miktarlarda bulunan borun kökenine ilişkin yaklaşımlar yapılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla örneklenen sularındaki bor izotop oranlarının literatürde yer alan değişik kaya topluluklarına ait bor izotop oranları ve jeotermal alanların jeolojileri karşılaştırılarak borun jeolojik evrimine ilişkin yorumlar üretilmiştir.

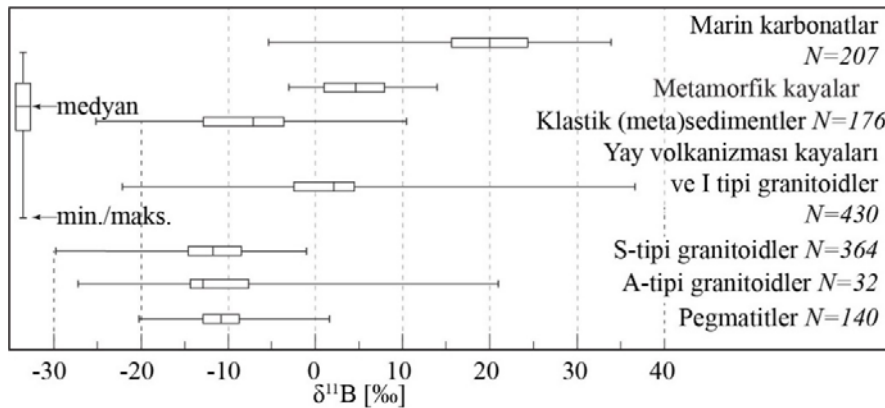
## 2. Arazi Çalışmaları ve Laboratuvar Analizleri (Field Works and Laboratory Analysis)

### 2.1. Arazi Çalışmaları (Field Works)

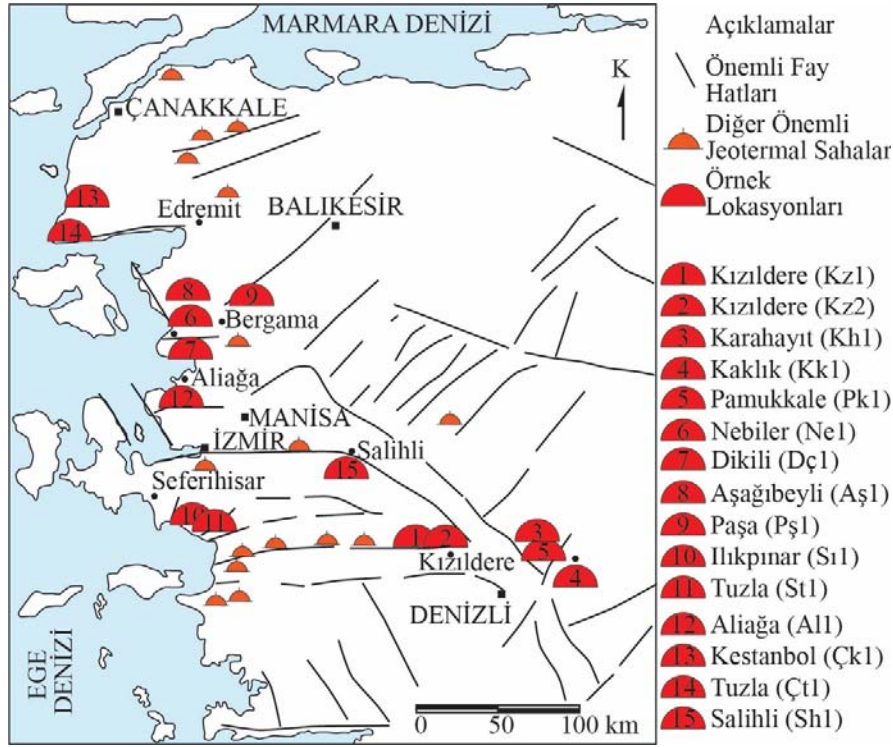
Arazi çalışmaları iki kısımdan oluşmaktadır. Bunlardan biri yapılacak analize göre örnek alımı diğeri ise laboratuvara gidene kadar geçen sürede değişime uğrayacak olan sıcaklık, pH, elektriksel iletkenlik (Ec) gibi bazı fiziko - kimyasal parametrelerin örnek alımı sırasında ölçülmesidir.

#### 2.1.1. Örnekleme (Sampling)

Graben alanlarından, deniz suyu girişi olan jeotermal alanından ve diğer jeotermal alanlardan toplam on beş lokasyondan örnek alınmıştır (Şekil 2).



Şekil 1. Değişik jeolojik materyallerdeki δ<sup>11</sup>B değerleri [7] (δ<sup>11</sup>B values in different geological materials)



Şekil 2. Genel tektonik harita ve örnekleme noktalarının lokasyonları (General tectonic map and the locations of the sampling points)

Amaca uygun örnek alımı için her lokasyondan 4 ayrı örnek şişesine izotop, katyon, anyon ve silisyum analizleri için ayrı örnekler alınmış ve her biri için gerekli filtreleme, koruma ve seyreltme işlemleri yapılmıştır. Katyon analizleri ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) için alınan tüm su örnekleri 125 ml'lik yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişeler içerisine, 0,45  $\mu\text{m}$  filtre kullanılarak süzülüş ve  $\text{pH} < 2$  olacak şekilde derişik (%35)  $\text{HNO}_3$  asit ile korumaları yapılmıştır. Anyon analizleri ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) için 500 ml'lik, izotop analizleri için de 125 ml'lik HDPE şişeler içerisine örnekler sadece filtrelenerek alınmıştır. Silisyum için örnek suyu 1:10 oranında de-iyonize su ile seyreltilmiştir. Tüm lokasyonlarında kullanılan HDPE örnek şişeleri, laboratuvarında de-iyonize su ile numune almadan önce de en az iki kez olmak üzere örnek su ile çalkalanmıştır.

### 2.1.2. Yerinde ölçümler ve analizler (In-situ measurements and analysis)

Sıcaklık, elektriksel iletkenlik, pH gibi tüm değişken parametreler yerinde ölçülmüştür. Yine pH'nin bir fonksiyonu olarak farklı formlarda bulunan karbonat türlerinden  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{HCO}_3^-$  0,1N HCl çözeltisi kullanılarak  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ise 0,1N NaOH çözeltisi kullanılarak arazide Gran titrasyon yöntemi [42] ile analiz edilmiştir.

## 2.2. Laboratuvar Analizleri (Laboratory Analysis)

Gerekli korumaları yapılan örnek sularındaki majör element analizleri farklı enstrümantal yöntemler kullanılarak Berlin Freie Üniversitesi Laboratuvarlarında, izotop analizleri ise Alman Yerbilimleri Araştırma Merkezi (GFZ)- Potsdam'da yapılmıştır.

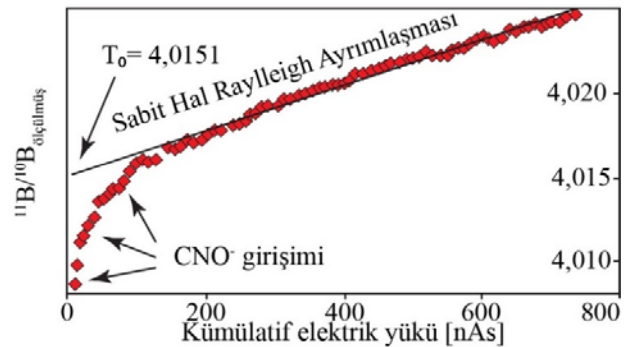
### 2.2.1. Element analizleri (Elemental analysis)

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{Si}^{4+}$  konsantrasyonları spektrofotometrik yöntem ile (Technikon Autoanalizer II),  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{B}^{3+}$  konsantrasyonları Alev Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (Perkin Elmer 5000) ile Berlin Freie Üniversitesi Laboratuvarlarında

ölçülmüştür. B konsantrasyonları ayrıca ICP – OES cihazı ile de (model: VARIAN Liberty 200) Alman Yerbilimleri Araştırma Merkezi (GFZ)-Potsdam'da tekrardan saptanmıştır.

### 2.2.2. Bor izotop analizleri (Boron isotope analysis)

Bor izotop oranları, negatif termal iyonizasyon kütle spektrometresi (NTIMS) kullanılarak Alman Yerbilimleri Araştırma Merkezi (GFZ)-Potsdam'da belirlenmiştir. NTIMS,  $-\text{BO}_2^-$  metodu genellikle su örnekleri, tuzlar, karbonatlar ve turalin gibi borca zengin mineral fazlarında kullanılması, PTIMS,  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$  metoduna göre daha uygun olduğu için tercih edilmiştir. NIST SRM-951 standart çözümü ve 0,45  $\mu\text{m}$ 'lik filtrelerden geçirilen su örnekleri Re filamanlar üzerine 1  $\mu\text{l}$  deniz suyu ile birlikte yüklenerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Her ölçümün ilk 1 saatindeki CNO girişiminin giderilmesi için lineer sıralanmış verilerin regresyon çizgileri çizilmiş böylelikle başlangıç anındaki ( $t_0$ ) gerçek,  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  oranları saptanmıştır (Şekil 3). Sonuçlar NIST SRM 951 borik asit referans malzemesinden sapma olarak tanımlanan, delta ( $\delta$ ) notasyonu kullanılarak verilmiştir.



Şekil 3. NIST SRM 951 borik asit standardının,  $\text{BO}_2^-$  ölçümü sırasında  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  oranının gelişimi (Evolution of  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  ratio during  $\text{BO}_2^-$  measurement of NIST SRM 951)

### 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

İncelenen termal suların sıcaklık, pH, elektriksel iletkenlik (Ec) gibi arazide ölçülen bazı fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Majör element analizleri ise Tablo 2'de sunulmuştur. Kimyasal bileşime göre suların fasiyes tipleri Piper diyagramı (Şekil 4) üzerinde gösterilmiştir. Buna göre yüksek sıcaklıktaki termal sular (rezervuar sıcaklıkları >150°C), genelde Na- HCO<sub>3</sub> ile Ca-Na-HCO<sub>3</sub> tiplerinde oldukları gözükür. Yüksek sıcaklığa sahip suların kimyasal karakteri, genellikle rezervuar koşullarındaki su-kaya etkileşimi ve sonrasında iyon değişim reaksiyonları ile belirlenmişken daha düşük sıcaklığa sahip sular bu işlevler sonrasında farklı kimyasal bileşime sahip, soğuk yeraltı suları ile seyrelerek hem sıcaklıkları düşmüş hem de kimyasal bileşimleri değişmiştir. Baskın majör iyonları Na ve Cl olan sıcak sular genellikle farklı oranlarda deniz suyu ile karışıma uğramış sulardır. Karışım suları haricindeki termal suların kimyasal bileşimleri içinde yer aldıkları litolojilerin bir fonksiyonu olarak şekillenmiştir.

Na/Cl ve B/Cl oranlarına göre deniz suyu karışımı termal sular diğer sularından ayrılır. Na/Cl oranı 1'den küçük olanlar denizel kökenli sular sınıfına girerler. Benzer şekilde B/Cl oranı 0,001'e eşit veya daha bu değerden daha düşük olanlar deniz suyu ile karışmış termal suları yansıtır (Tablo 4).

#### 3.1. Bor Konsantrasyonları (Boron Concentrations)

Bor, arsenik ve cıva gibi sağlığa ve çevreye zararlı olabilecek yüksek element konsantrasyonları, yeraltı sularında [44] ve termal sularda dikkate alınması gereken doğal bir kirlilik faktörü haline gelmiştir [45-47]. Bu nedenle sulardaki bu elementlerin konsantrasyonlarının bilinmesi son derece önemlidir. Örneklenen termal suların B konsantrasyonları oldukça değişkendir. B konsantrasyonlarındaki bu farklılıklar, suların sıcaklığına, su - kaya etkileşim sürelerine ve rezervuar kaya özelliği taşıyan birimlerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Palmer ve Sturchio'a [48] göre kayalardan çözünen borun termal sulardaki bolluğu kaynak kayasındaki B bolluğu ile orantılıdır. Meteorik kökenli termal su (Kızıldere Kz1-Kz2), deniz suyu karışımı termal su (Aliağa Al1, Seferihisar Tuzla St1) ve soğuk yeraltı suyu (Salihli Gökköy Gk1) örneklerindeki bor konsantrasyonları sırasıyla 32,15 ila 21,88 mg/l, 14,63 ila 14,53 mg/l ve 3 mg/l'dir. Bu örneklerde görüldüğü gibi borun termal sularda, deniz suyu karışımı termal sulara ve soğuk yeraltı sularına göre çok daha zengin olduğu açıktır. Ayrıca, Kızıldere sahasında olduğu gibi derin rezervuardan (Kz1 örneği, R1 kuyusu, 2241m) gelen termal suyun bor konsantrasyonu, sığ rezervuardan gelenlerden (Kz2 örneği, KD13 kuyusu, 760m) daha yüksektir ki bu süreç hem rezervuar kaya farklılığının hem de daha uzun su-kaya etkileşiminin B çözünmesine olan pozitif etkisini doğrular. Tüm termal su numunelerinin sıcaklık

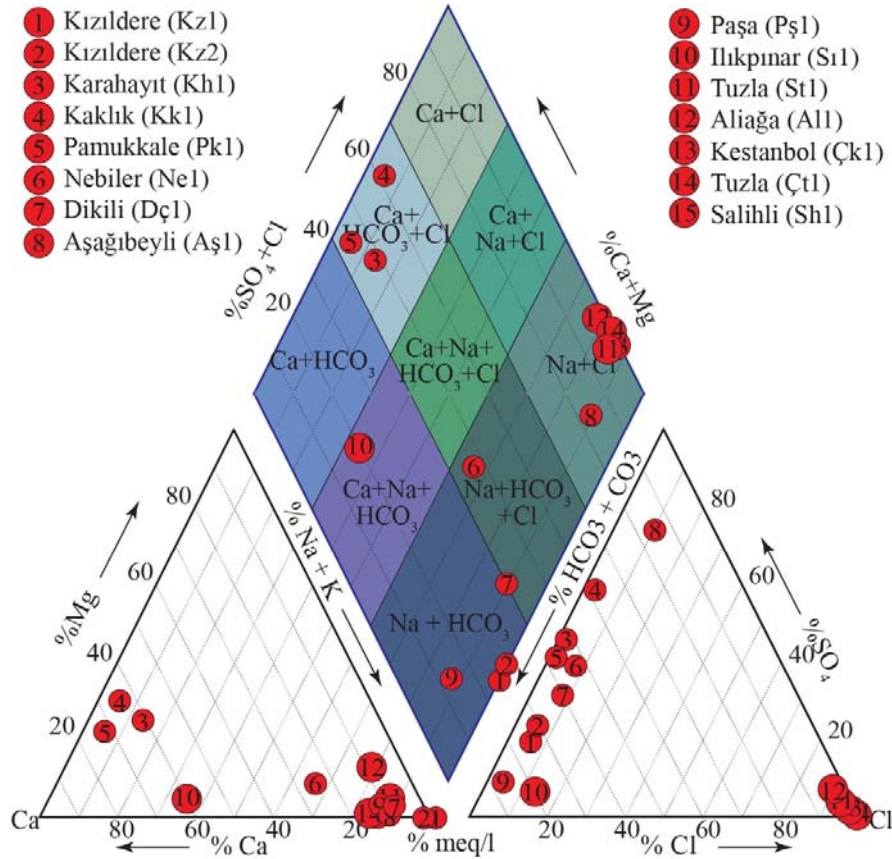
**Tablo 1.** Termal suların lokasyon, kaynak türü bilgileri ve fiziko-kimyasal özellikleri  
(Location, source type information and physicochemical properties of thermal waters)

Örn. No.	Lokasyon	Örn. Adı	Kaynak tipi	T°C	pH	Ec µS/cm	
1	Denizli Kızıldere	Kz1	Kuyu - R1	2241 m.	76,0	9,6	7760,0
2	Denizli Kızıldere	Kz2	Kuyu - KD13	760 m.	94,0	9,8	6400,0
3	Denizli Karahayıt	Kh1	Kaynak		50,1	7,0	3100,0
4	Denizli Kaklık	Kk1	Kaynak		35,0	7,4	2300,0
5	Denizli Pamukkale	Pk1	Kaynak		33,0	6,7	2520,0
6	Dikili Nebiler	Ne1	Kaynak		58,5	7,5	1506,0
7	Dikili Çamur Kaplıcası	Dç1	Kaynak		73,6	7,2	2850,0
8	Bergama Aşağıbeyli	Aş1	Kaynak		52,1	8,8	1000,0
9	Paşa (Allionoi)	Pş1	Kaynak		47,2	7,3	2500,0
10	Seferihisar Ilıkpınar	Sı1	Kaynak		32,3	8,0	397,0
11	Seferihisar Tuzla	St1	Kaynak		53,0	6,5	35500,0
12	Aliağa-Ilıcaburnu	Al1	Kaplıca		52,2	6,6	33400,0
13	Çanakkale Kestanbol	Çk1	Kuyu - K1	290 m.	75,6	7,1	33000,0
14	Çanakkale Tuzla	Çt1	Kaynak		90,0	6,8	86800,0
15	Salihli-Kurşunlu	Sh1	Kuyu - KD5	112	73,8	7,0	1820,0

**Tablo 2.** Termal sulara ait majör iyon analizleri, mg/l olarak (Major ion analyzes of thermal waters, in mg/l)

Örn. Ad	Na	K	Mg	Ca	B	Sr	Li	Si	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Kz1	1450,0	208,5	0,2	0,2	32,2	0,0	6,5	67,9	146,2	736,0	1940,3	708,1	0,0
Kz2	1103,5	122,0	0,2	0,6	21,9	0,0	4,5	75,9	104,8	655,0	1147,1	648,1	0,0
Kh1	105,0	21,0	119,0	470,0	2,0	9,1	0,3	18,2	26,3	842,2	1195,9	0,0	334,9
Kk1	26,0	3,1	92,0	310,0	0,4	6,1	0,1	12,7	25,2	745,9	610,2	0,0	49,6
Pk1	40,0	5,2	86,0	450,0	0,9	5,8	0,1	17,4	12,2	610,1	1049,5	0,0	384,5
Ne1	182,5	8,9	13,0	60,5	1,5	2,6	0,3	48,6	42,6	302,9	500,3	0,0	37,2
Dç1	485,5	35,0	8,0	42,0	10,9	2,3	1,3	50,1	86,7	434,5	1061,7	0,0	74,4
Aş1	183,0	2,4	0,4	17,9	0,2	0,7	0,0	27,6	29,9	302,8	67,1	6,0	0,0
Pş1	519,0	15,6	11,7	46,0	5,8	1,0	0,5	19,4	47,2	125,5	1574,2	0,0	310,1
Sı1	26,8	8,8	2,8	48,0	0,1	0,0	0,0	31,4	21,8	16,4	231,9	0,0	0,0
St1	6690,0	665,0	171,0	810,0	14,6	13,1	10,3	45,8	13760,0	685,9	488,1	0,0	210,9
Al1	6340,0	230,0	570,0	650,0	14,5	14,8	5,1	33,7	12800,0	1325,7	866,4	0,0	483,8
Çk1	6150,0	645,0	56,0	860,0	12,3	43,0	9,8	49,1	12800,0	177,5	366,1	0,0	74,4
Çt1	18090,0	1860,0	64,0	2800,0	25,4	156,0	23,4	46,3	37550,0	261,6	97,6	0,0	37,2
Sh1	335,0	44,0	17,5	88,0	52,1	-	-	-	50,0	90,0	1213,0	0,0	-





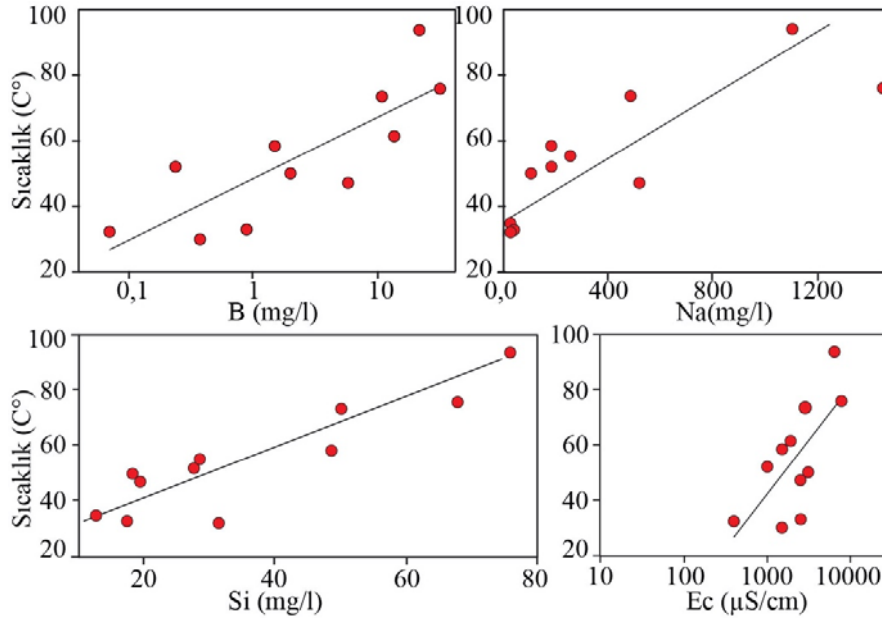
Şekil 4. Örneklenen termal ve soğuk sularının Piper diyagramında [43] dağılımı  
(Distribution of sampled thermal and cold waters in Piper diagram)

Tablo 4. B/Cl ve Na/Cl oranlarına göre termal suların denizel ve meteorik kökenli olarak sınıflandırılması  
(Classification of thermal waters as marine and meteoric origin according to B/Cl and Na/Cl ratios)

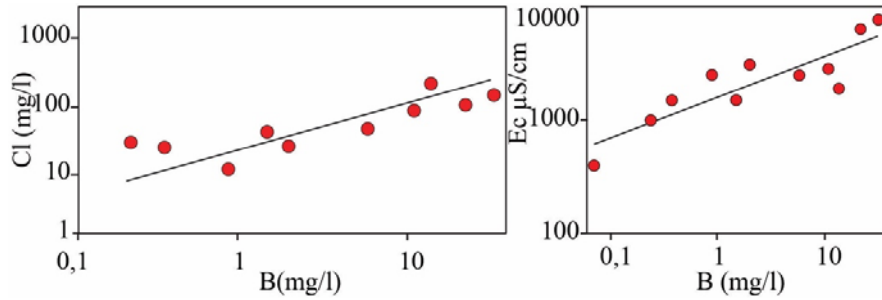
Örn. Adı	B mg/l	Na mg/l	Cl mg/l	Köken		Denizel (Na/Cl<1)	Meteorik (Na/Cl>1)	Fasiyes Tipi
				Denizel B/Cl<0,001	Meteorik B/Cl≥0,001			
Kz1	21,88	1450,0	146,2		0,1497		9,92	Na-HCO <sub>3</sub>
Kz2	32,15	1103,5	104,8		0,3068		10,53	Na-HCO <sub>3</sub>
Kh1	1,99	105,0	26,3		0,0758		4,00	Ca-HCO <sub>3</sub> -Cl
Kk1	0,37	26,0	25,2		0,0147		1,03	Ca-HCO <sub>3</sub> -Cl
Pk1	0,88	40,0	12,2		0,0723		3,29	Ca-HCO <sub>3</sub> -Cl
Ne1	1,49	182,5	42,6		0,0350		4,28	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
Dç1	10,91	485,5	86,7		0,1258		5,60	Na-HCO <sub>3</sub>
Aş1	0,24	183,0	29,9		0,0080		6,11	Na-HCO <sub>3</sub>
Pş1	5,82	519,0	47,2		0,1233		10,99	Na-HCO <sub>3</sub>
Sı1	0,07	26,8	21,8		0,0032		1,23	Na-Ca-HCO <sub>3</sub>
St1	14,63	6690,0	13760,0		0,0011	0,49		Na-Cl
Al1	14,53	6340,0	12800,0		0,0011	0,50		Na-Cl
Çk1	12,26	6150,0	12800,0		0,0010	0,48		Na-Cl
Çt1	25,35	18090,0	37550,0		0,0007	0,48		Na-Cl
Sh1	52,10	335,0	50,0		1,0420		6,70	Na-HCO <sub>3</sub>

ile Ec, B, Na ve Si ile pozitif korelasyonu daha derin dolaşımli sistemlerde artan sıcaklık ile çözünürlüğün arttığını, bu iyonların su-kaya etkileşimlerinden türetildiğini açıkça gösterir (Şekil 5). Derin ve sığ termal sular arasındaki belirgin bor konsantrasyonu farklılığına rağmen, tüm termal su numuneleri B ile elektriksel iletkenlikleri (EC), arasında dikkate değer bir pozitif korelasyon vardır. Toplam çözülmüş iyon miktarı ile ilişkili olan elektriksel iletkenlik değerinin artışı ile artan B konsantrasyonunu yansıtan bu pozitif ilişki borun

diğer iyonlar gibi su-kaya etkileşimi ile termal sulara katıldığını gösterebilecek bir veridir. Deniz suyu girişimi haricindeki termal suların Cl<sup>-</sup> konsantrasyonları ile sıcaklıkları arasında da bir pozitif korelasyon vardır. Yüksek Cl konsantrasyonu derin dolaşımli, yüksek sıcaklıklı ve minimum soğuk su ile karışımı işaret ettiğinden [49], B ile olan pozitif korelasyonu derin dolaşım sırasında maruz kaldığı uzun su-kaya etkileşimi ve yüksek sıcaklık etkisi ile B konsantrasyonunun arttığını yansıtır (Şekil 6).



**Şekil 5.** Termal suların sıcaklıkları ile B, Na, Si iyonları ve elektriksel iletkenlik (Ec) değerleri arasındaki pozitif korelasyonu. (The positive correlation between temperatures of thermal waters and B, Na, Si ions and electrical conductivity (Ec) values.)



**Şekil 6.** Termal suların B konsantrasyonları ile Cl ve elektriksel iletkenlik (Ec) değerleri arasındaki pozitif korelasyonu. (The positive correlation between B concentrations with Cl and electrical conductivity (Ec) values of thermal waters.)

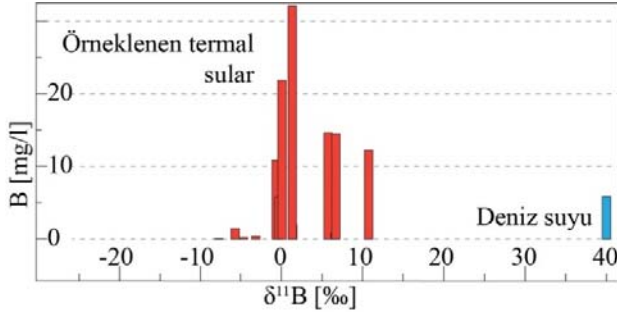
### 3.2. Borun Kökeni (Origin of Boron)

Bor tüm kozmosta ve benzer şekilde yer kürede eser miktarda bulunan bir elementtir. Ancak yüksek oranda uçucu olması nedeniyle yer kabuğunda bollaşır (kıtasal üst kabuk: ortalama 15 ppm [50]). Genellikle boratlar yüzeye yakın yerlerde, bor silikatlar ise üst kabuğun derinlerinde bulunurlar. Mantodaki kısmi ergimeler sonucu borun eriyik fazda fraksiyonlaşması nedeniyle manto mineralleri B bakımından tüketilmiştir, bu nedenle bor içeren mineraller kabuğun 30 km'lik bir bölümünde yer alırlar [51]. Böylelikle mantoda tükenen B, üst kabukta, kayaç oluşturan mineral gruplarında (muskovit, flogopit, feldspat, amfibol, vb.) iyonik yer değiştirme ile alüminyumun ( $Al^{3+}$ ) daha az olarak silisyumun ( $Si^{4+}$ ) yerini alır ve kristal kafesinde tetrahedral pozisyonu işgal eder [52]. Bor bu şekilde ana minerallerin kafes yapısına girerek eser miktarlarda bulunabileceği gibi turmalin grubu minerallerde olduğu gibi mineralin ana yapı taşı olarak da bulunabilir. Kimyasal ve izotopik çalışmalar göstermiştir ki volkanojenik bir ısı kaynağına sahip olmayan termal sulardaki borun çoğunluğu kayalardan çözünerek gelmektedir [48]. Bu nedenle, borun kökeni konusunda termal suların özellikle rezervuar kayaçlarının mineral kimyası birinci derecede önemlidir. Leeman ve Sisson'a [53] göre, minerallerdeki B konsantrasyonu tüm sistemdeki B bolluğuna bağlıdır. Örneğin turmalin içermeyen Hauenberg plütonu (Almanya) düşük B konsantrasyonuna (tüm kayaç) sahipken, turmalin içeren Calamity plütonu (ABD) yüksek B konsantrasyonuna sahiptir.

Turmalin diğer bor silikatlar ve boratlar gibi bir B minerali olması yanı sıra [54, 55], yaygın kayaç oluşturan mineraller de eser miktarda B içerebilir [56, 57]. Birçok magmatik ve metamorfik kayaçta turmalin mineralinin varlığında bile muskovit B için özellikle yüksek modal mineralojik bolluğu nedeniyle birincil kaynak mineralidir [43]. Benzer şekilde, düşük ila orta dereceli metakarbonatların B içeriği, muskovit veya flogopit bolluğu ile doğru orantılıdır [58]. B içeren mineraller sıcak termal sular ile uzun süreli etkileşime girerek çözünürler. Bu çözünme işlevi sırasında termal suyun B konsantrasyonu önemli ölçüde artabilir. Ancak yüksek pH ortamında sedimanter kayalardaki fillosilikatlar ve altere volkanik kayaç yüzeylerine bir miktar B adsorplanır ve termal sudan  $B(OH)_4$  fraksiyonlaşması ile bir miktar  $^{10}B$  tüketilir [59]. Böylece termal suyun rezervuarda geçirdiği süreye bağlı olarak B konsantrasyonu artarken yüzeye çıkış süresine ve özellikle altere olmuş kayalarda yanak akış hareketine bağlı olarak  $^{10}B$  konsantrasyonu azalabilir. Ancak bu izotop fraksiyonlaşması termal suların toplam bor konsantrasyonunu önemli ölçüde değiştirmez.

Batı Anadolu'nun jeotermal sistemlerindeki borun kökeni daha önce iki ayrı mekanizma ile açıklanmıştır [1, 39, 40, 41]. Bu mekanizmalardan biri kontak kayaçlardaki bor içeren minerallerden B'nin su-kayaç etkileşimleri ile çözünerek termal sulara katılımı iken bir diğeri magmatik  $B(OH)_3$  gaz girişidir. Benzer şekilde, Batı Anadolu'daki termal suların yüksek  $CO_2$  içeriğinin kökeni genellikle

kalsitin kalk-silikat mineralleri oluşturmak üzere de-karbonizasyon reaksiyonları sırasında açığa çıktığı belirtilir [36, 60, 61, 62].  $\delta^{13}\text{C}$  ve He izotop verilerine göre çözülmüş  $\text{CO}_2$ 'nin kaynağının sadece bir kısmı magmatiktir [36, 60]. Karakuş ve Şimşek [63], Büyük Menderes Grabeni içinde yer alan jeotermal alanlardaki termal suların yüksek  $\text{CO}_2$  gazının %90 oranında karbonatlı kayalardan, çok azının organik sedimentlerden gelebileceğini belirtirler. Bu çalışmalar,  $\text{CO}_2$  gibi uçucu bir element olan B'nin ancak küçük bir yüzdesinin magmatik katkı ile termal sulara katılabileceği gösterir. Borun tamamının manto kaynaklı olması durumunda, tüm jeotermal sistemlerde benzer B konsantrasyonları ve benzer B izotop oranlarına sahip olmaları beklenirdi. Ancak örneklenen termal suların B konsantrasyonları ve B izotop oranları oldukça farklıdır (Şekil 7). B ile sıcaklık ve elektriksel iletkenlik (Ec) arasındaki pozitif korelasyonun haricinde minerallerin yapı taşı olan diğer majör iyonlar (Na, K, Li) ile de pozitif korelasyonun olması borun minerallerden çözünerek termal sulara katıldığını destekler. Bu bağlamda borun büyük miktarı termal sulara tıpkı diğer iyonlar gibi su-kaya etkileşimi ile katılmış olmalıdır. Bu sebeple borun hangi mineral veya minerallerden çözünerek termal sulara katıldığının belirlenmesi için her jeotermal alanın jeolojisi ayrı değerlendirilmiştir.

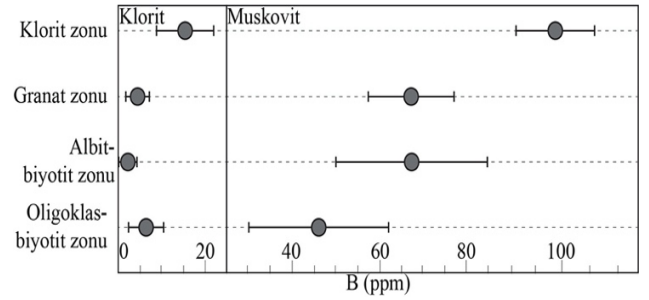


Şekil 7. Termal suların çeşitli B konsantrasyonları ve  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri (Various B concentrations and  $\delta^{11}\text{B}$  values of thermal waters)

### 3.2.1. Grabenlerdeki jeotermal sahalalar (Geothermal fields in grabens)

Büyük Menderes Grabenindeki Kızıldere (Kz1, Kz2) ve Gediz Grabeni içindeki Salihli (Sh1) termal suları, baskın olarak Menderes Masifi metamorfik kayalarının gnays, şist ve mermerleri ile etkileşim halindedir [64, 65]. Buna karşın Pamukkale (Pk1), Karahayıt (Kh1) ve Kaklık (Kk1) termal suları Çürüksu Grabeni içinde yer alırlar ve temelde Masifinin metamorfiklerinden kuvars şist, şist ve mermerleri ile üzerlerindeki Mesozoik yaşlı kireçtaşları, Pliyosen yaşlı sedimanter kayaları ile etkileşimdedirler. Paleozoik yaşlı mermerler ile Mesozoik yaşlı kireçtaşları Çürüksu grabenindeki sıcak ve mineralli sular için akifer görevi görürler [66]. Kızıldere sahasında KD-13 kuyusu 760 m. derinlikte olup, sahanın ikinci rezervuarını oluşturan mermer, kuvarsit ve şistlerinden üretim yapmaktadır. R1 kuyusu ise 2261 m. derinlikte olup, rezervuar sıcaklığı  $2420\text{C}$  olan, gnays ve kuvarsitlerin oluşturduğu, sahanın üçüncü rezervuarından üretim yapmaktadır [67]. Baskın majör iyonlara göre Kızıldere ve Salihli jeotermal alanlarındaki termal suların Na- $\text{HCO}_3$  tipinde, Pamukkale, Karahayıt ve Kaklık termal sularının Ca -  $\text{HCO}_3$  tipinde sular oldukları belirlenmiştir. Büyük Menderes Grabenindeki Kızıldere sahasından alınan Kz1 ve Kz2 örneklerine ait B konsantrasyonları sırasıyla 32,2 ve 21,9 mg/l, Pamukkale çevresinden alınan Pk1, Kh1 ve Kk1 örneklerine ait B konsantrasyonları sırasıyla 0,9, 2,0 ve 0,4 mg/l, Gediz grabeni içinde yer alan Salihli - Kurşunlu sahasındaki Sh1 örneğine ait B konsantrasyonu ise 52,1 mg/l'dir. Konsantrasyondaki bu çeşitlilik rezervuar kaya litolojileri arasındaki farklılıktan, su-kaya etkileşim sürelerinin değişikliğinden ve soğuk sular ile karışma sonucu seyrelmeden kaynaklanmaktadır. Yücel vd.

[68], Menderes Masifindeki şistlerin ve gnaysların önemli oranda Mg'li (dravit) ve Fe'li (şörlit) turmalin mineralleri içerdiğini söylerler. Bir B minerali olmasına rağmen, turmalinin geniş bir basınç ve sıcaklık aralığında oldukça duraylı olduğu düşünüldüğünde [54, 69], bu mineralin su-kaya etkileşimi sırasında çözünerek bor için bir kaynak olması diğer minerallere göre daha düşük olasılıktır. Metamorfik kayalardaki önemli ölçüde B içeren mineraller beyaz mika grubuna ait olanlardır. Özellikle muskovit, metamorfik kuşaklar içine yer alan ve farklı metamorfizma derecelerine göre değişen oranlarda B içeren bir mika mineralidir (Şekil 8). Menderes Masifi metamorfik kayaları, özellikle muskovit gibi B içeren beyaz mika grubu minerallere sahip şistler birinci derecede önemli B kaynaklarıdır. Yine şistler içinde bulunan klorit de minör miktarda B içermesi ile önemlidir.



Şekil 8. Farklı metamorfizma derecelerindeki klorit ve muskovitin ortalama B içeriği [70] (Average B contents of chlorite and muscovite in different metamorphic grade).

### 3.2.2. Kozak Plütönu çevresindeki jeotermal sahalalar (Geothermal fields around The Kozak Pluton)

Kozak plütönu çevresindeki Dikili Çamurlu (Dç1), Bergama Paşa (Pş1), Altınova Nebiler (Ne1) ve Kozak Aşağıbeyli (Aş1) termal sularının B konsantrasyonları sırasıyla 10,9 mg/l, 5,8 mg/l, 1,5 mg/l ve 0,2 mg/l arasında değişir. Metamorfik kayalar ile etkileşimde olan termal sulara göre bu suların daha az oranda B içermeleri rezervuar kaya farklılıklarından kaynaklanır. Termal kaynakların yer aldığı bölgenin temelinde Karakaya Kompleksinin eşleniği olarak görülen [71] Triyas yaşlı metamorfikler ve içine sokulan Eosen-Oligosen yaşlı Kozak granodiyoritleri yer alır. İstif Orta Miyosen yaşlı Yuntdağ I-II volkanitleri, Üst-Miyosen yaşlı Yeniköy formasyonu ve Üst Miyosen-Pliyosen yaşlı Yuntdağ III volkanitleri ile devam eder. Pliyo - Kuvaterner yaşlı akarsu çökeltileri ve alüvyon en genç birimleri oluşturur [72]. Termal su çıkışları Kozak Plütönik kütesinin içinde ya da çevresindeki kırık hatları boyunca dizilirdirler. Sıcak suların çıkış noktaları genelde düşey fayların keşişme noktalarıdır. Kozak intrüziif kütesi, aşağı süzülen suların Na,  $\text{HCO}_3$ , (Ca), ( $\text{SO}_4$ ) tipi termal sulara dönüşmesinin esas nedenidir. Jeckelmann'ın [73] yapmış olduğu  $^{34}\text{S}$  izotop analiz sonuçlarına göre de bölge sularının kimyasında, Kozak granodiyoritinin etkisi vardır. Düşük bor değerlerine sahip olan Aşağıbeyli ve Nebiler kaynakları Paşa ve Dikili kaynaklarına göre daha sığ dolaşıma sahiptirler. Masifin zirvesine en yakın termal çıkışların gözlemlendiği Aşağıbeyli ve Nebiler kaynaklarına ait elektriksel iletkenlik (Ec) değerlerine bakılacak olursa (sırasıyla 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ve 1506  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) sığ dolaşımdan dolayı daha düşük değerlerde olduğu görülür. Dolayısıyla diğer iyonlar gibi bor da bu kısa su-kaya etkileşim süresi boyunca az miktarda çözülmüştür. Diğer bir etki de pegmatit ve granit türü kayaçlardaki muskovit mineralinin metamorfik kayaçlardakine göre 4-5 kat daha az bor içermesidir [74]. Granitik kayaçlardaki turmalin, yaygın bir B minerali olmasına karşın toplam kayadaki B envanterine katkısı azdır ve B içerikleri genellikle muskovit > plajiyoklaz > biyotit > K- feldspat > kuvars > granat sıralamasında azalmaktadır [47]. Bölgedeki termal sulara yer alan B için kaynak mineraller metamorfik kayalarda olduğu gibi yine baskın olarak mika grubu minerallerdir.



### 3.2.3 Deniz suyu karışımı ve yüksek tuzluluklu jeotermal sahalar (Seawater mixed and high salinity geothermal fields)

İzmir Aliğa (A11) ve Seferihisar Tuzla (St1) jeotermal sahaları, değişik oranlarda deniz suyu ile karışımı sistemlerdir. Bunlarla beraber Çanakkale Kestanbol (Çk1) ve Tuzla (Çt1) sahaları da yüksek elektriksel iletkenlikleri (sırasıyla 33.000 - 86.800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), ve yüksek Cl ile Na iyonları nedeniyle bu grup içerisinde değerlendirilmiştir. Baskın majör iyonlara göre Seferihisar - Tuzla (St1) ve Aliğa Ilıcaburnu (A11) kaynakları, Na-Cl tipinde sulardır. Yüksek Ec, Cl, düşük Na/Cl oranlarının ve  $^{18}\text{O}$  ve D izotoplarının da desteklediği gibi bu termal sular deniz suyu ile değişik oranlarda karışımıdır (Şekil 9). Bu görüş, Tarcan ve Gemici'nin [75] Seferihisar bölgesinde yaptıkları  $\delta^{18}\text{O}$  - Cl oranlaması ile de desteklenir. Seferihisar - Ilıkpınar (S11) kaynağı ise bunlardan farklı olarak Ca-Na- $\text{HCO}_3$  tipindedir. Bu kaynağın, düşük elektriksel iletkenlik (Ec) değeri (397  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ve  $^{18}\text{O}$  ve D izotoplarının da gösterdiği gibi yeraltı suyuna düşük oranda termal suyun girişi ile oluşmuş bir karışım suyudur.

Seferihisar Tuzla ve Ilıkpınar kaynakları ile Aliğa kaynağına ait B konsantrasyonları sırasıyla 14,63, 0,07 ve 14,53 mg/l olarak ölçülmüştür. Şimşek [79], Ege denizi B konsantrasyonunun 5,89 mg/l olduğunu söyler. Tuzla ve Aliğa termal sularındaki B miktarı deniz suyu karışımı ile seyrelmiştir. Bölgedeki termal sular için B kaynağı Seferihisar bölgesi için olasılıkla rezervuarı oluşturan Üst Kretase yaşlı İzmir melanjı kayalarının kumtaşı ile çamur şeylleri ve karmaşık içinde yer alan serpantin ve kireçtaşı bloklarıdır. Aliğa Ilıcaburnu kaynağı, temel kayaları Üst Kretase yaşlı İzmir melanjı olan ve bunları uyumsuzlukla üstleyen Orta Miyosen yaşlı Aliğa piroklastikleri içinde yer alır. Jeotermal sistemin içinde yer aldığı istif Kuvaterner yaşlı alüvyonlar ve yamaç molozları ile örtülüdür [80]. B için kaynak olabilecek kayalar İzmir melanjı olarak adlandırılan kireçtaşı blokları içeren filiş fasiyesinde çökelmiş kumtaşı - çamur taşı aralanmasından oluşan istif ve bunları uyumsuzlukla üzerleyen Miyosen yaşlı, riyolit - andezit bileşimli volkanik kayalardır. Shaw'a [59] göre, özellikle volkanik kayalarda alterasyon ilerledikçe düşük pH'lı termal sular lavlardan önemli miktarda B çözer. Bu da, Aliğa bölgesindeki altere volkanik kayaların B için önemli bir kaynak olabileceğini gösterir.

Çanakkale Kestanbol ve Tuzla sahaları Ezine - Ayvacık bölgesinde yer alırlar. Bölge, temeli oluşturan Karadağ Metamorfikleri ile Denizgören Ofiyoliti, Kestanbol Plütonu, sedimanter kayaçlar ile geçişli olan asidik ve ortaç bileşimdeki Ayvacık ve Balabanlı volkanitleri ve genç Yeşil liman bazaltlarının oluşturduğu bir istif ile

temsil edilir [81]. Paleozoik yaşlı temel kayaları olan Karadağ metamorfiklerinin kuvars şist, serizit şist ve gnays tipi kayalardan oluşur. Kestanbol ve Tuzla sahalarındaki sıcak suların B değerleri sırasıyla 12,26 ve 25,35 mg/l'dir. Kestanbol jeotermal sahasındaki K-1 kuyusu litolojisine göre sular granitik kayalardan çok metamorfikler ve ofiyolitler ile etkileşimde olmaları nedeniyle fillosilikat minerallerinden, özellikle beyaz mika ve serpantin grubu minerallerden, önemli miktarda B çözmüşlerdir. Kestanbol graniti yer yer önemli miktarda, aksesuar mineral olarak, turmalin içeriyor olmasına karşın B için kaynak olabilecek özellikte değildir. Yine plajiyoklaz mineralleri de B taşıyıcısı olarak fillosilikatlara göre daha düşük öneme sahiptir [82].

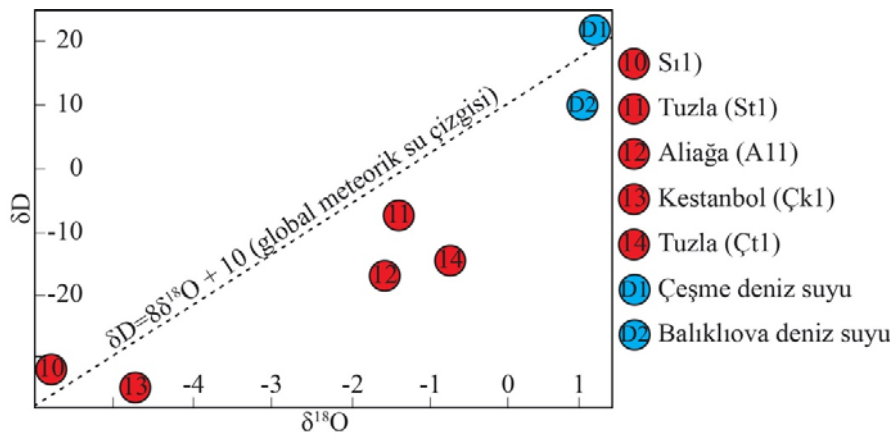
### 3.3. Bor İzotop Oranları (Boron Isotope Ratios)

Termal sulara basınç düşmesine bağlı buhar ayrımının neden olduğu bor izotop fraksiyonlaşması ve borun ikincil altere mineraller üzerine adsorpsiyonu sıklıkla görülse de [17], bu işlemler termal suların bor izotop bileşimini önemli ölçüde değiştiremez [83]. Ancak termal suyun yüzeye çıkışı sırasında,  $\delta^{11}\text{B}$  değeri, yeraltı suyu karışımı ile değişebilir [17, 28, 84, 85]. Yeraltı suyunun -15,9 ile +44‰ arasında geniş bir  $\delta^{11}\text{B}$  değeri vardır [7, 86], bu nedenle karışımından önceki termal suların  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri azaltabilir veya zenginleştirilebilir. Örneklenen termal suların  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri oldukça değişkendir (Tablo 6). Bu çeşitlilik büyük oranda kaynak kayaların farklılığından ve soğuk sular ile karışımından kaynaklanmaktadır.

**Tablo 6.** İnceleme alanlarındaki termal sulara ait  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri (‰) ( $\delta^{11}\text{B}$  values of thermal waters in the study areas)

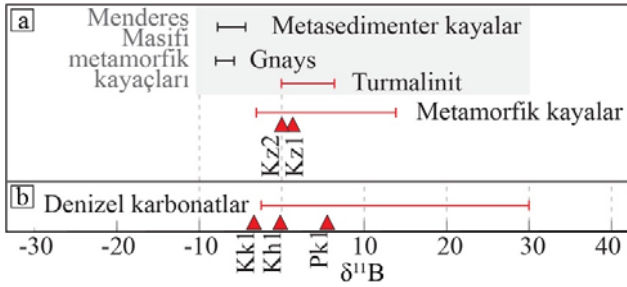
Lokasyon	$\delta^{11}\text{B}$	Lokasyon	$\delta^{11}\text{B}$
Denizli Kızıldere (Kz1)	1.34	Dikili (Dç1)	-0.68
Denizli Kızıldere (Kz2)	0.03	Paşa (Pş1)	-0.33
Denizli Karahayıt (Kh1)	0.08	Dikili Nebiler (Ne1)	-5.73
Denizli Kaklık (Kk1)	-3.20	Bergama Aşağbeyli (Aş1)	-4.71
Denizli Pamukkale (Pk1)	5.69	Çanakkale Kestanbol (Çk1)	10.68
Seferihisar Tuzla (St1)	3.79	Çanakkale Tuzla (Çt1)	10.83
Aliğa (A11)	6.69		
Seferihisar Ilıkpınar (S11)	-7.73	Deniz Suyu [7]	~39

Palmer ve Swihart'a [25] göre, termal sulara kayalardan çözünerek gelen borun  $\delta^{11}\text{B}$  değerinde belirgin bir değişim gözlenmez. Kayaların  $\delta^{11}\text{B}$  değeri ile suyun  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri benzer olacak, bir fraksiyonlaşma meydana gelmeyecektir. Buna göre metamorfik kayalarla etkileşimi



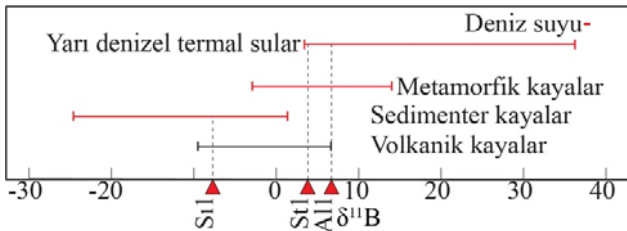
**Şekil 9.** Deniz suyu karışımı ve yüksek tuzluluklu termal sulara ait  $\delta^{18}\text{O}$  /  $\delta\text{D}$  oranları, D1 Çeşme deniz suyu [76], D2 Balıklıova deniz suyu [77], Global meteorik su hattı [78] ( $\delta^{18}\text{O}$  /  $\delta\text{D}$  ratios of seawater mixed and high salinity thermal waters)

yansıtan Na-HCO<sub>3</sub> tipindeki Kızıldere termal sularının  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri, metamorfik kayaların  $\delta^{11}\text{B}$  değerlerinin [7] arasında kalıyor olması ayrıca Yücel vd. 'nin [68], Menderes Masifindeki turmalinitlerden saptamış oldukları B izotop oranları da bölgedeki sıcak suların B izotop oranları ile uyumlu olmaları borun bu kaynaklardan çözünerek geldiğini destekler (Şekil 10a). Pamukkale sularının (Pk1) pozitif  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri, bu sulara belirgin bir <sup>11</sup>B zenginleşmesini yansıtır ( $\delta^{11}\text{B} = 5,69\%$ ). Bu durum, pH'nin nötrün altında olduğu durumlarda, borun tamamen B(OH)<sub>3</sub> formunda bulunmasıyla ve <sup>11</sup>B'in de bu formu tercih ediyor olmasıyla [25] açıklanabileceği gibi bu termal suların rezervuar kayalarının Paleozoik yaşlı mermerler ile Mezozoik yaşlı kireçtaşlarından oluşuyor olması, düşük miktardaki borun kaynağı olarak denizel karbonatları göstermede bir diğer parametredir (Şekil 10b).



**Şekil 10.** (a) Menderes Masifi metamorfik kayalarının [68], ve farklı bölgelerdeki metamorfik kayaların [7]  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri. (b) Deniz suyu ile etkileşimli bazı kayalardaki  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri [7] ( $\delta^{11}\text{B}$  values of metamorphic rocks of the Menderes Massif and metamorphic rocks in different regions) ( $\delta^{11}\text{B}$  values in some rocks interacting with sea water)

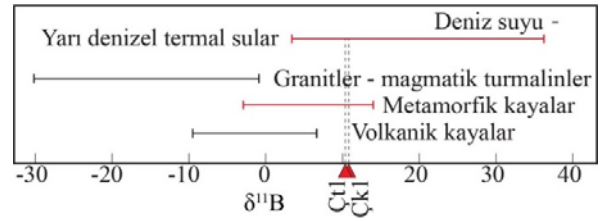
Seferihisar Ilıkpınar (S11) , Tuzla (St1) ve Aliğa (A11) termal sularının  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri sırasıyla -7,73‰, +3,79‰ ve +6,69‰ olarak ölçülmüştür. Yeraltı sularının bor değerlerine yakın bir konsantrasyonuna sahip (0,07 mg/l) Ilıkpınar kaynak suyu, diğer majör iyonlarının da desteklediği gibi termal su ile yeraltı suyunun karışması ile oluşmuş bir karışım suyudur.  $\delta^{11}\text{B}$  değerinin oldukça negatif değerler ( $\delta^{11}\text{B} = -7,73$ ) veriyor olması borun sıg dolaşımli termal suyun ve karışmış olduğu yeraltı suyunun sedimenter çevre kayalar ile etkileşimi sonucu kazanılmış olduğunu önemli ölçüde destekler. Bunun aksine Seferihisar Tuzla (St1) ve Aliğa (A11) bölgelerindeki  $\delta^{11}\text{B}$  pozitif değerler verir. Bu olay, yüksek pozitif değerdeki bor izotop oranına karşın düşük bor konsantrasyonuna ( $B \approx 3-5\text{mg/l}$ ) sahip deniz suları ile negatif değerde  $\delta^{11}\text{B}$  değerine sahip yüksek konsantrasyonda bor içeren meteorik kökenli termal suların karışımı ile açıklanabilir (Şekil 11).



**Şekil 11.** Farklı kayalardaki [7] ve deniz suyu karışımı termal sularındaki  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri ( $\delta^{11}\text{B}$  values in different rocks and seawater mixed thermal waters)

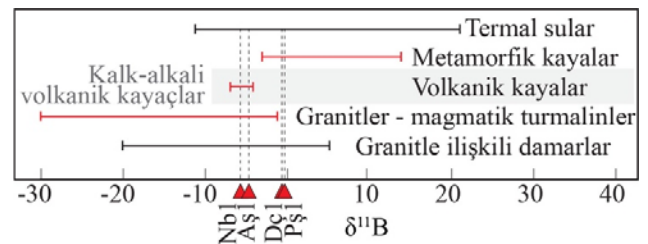
Çanakkale Kestanbol (Çk1) ve Tuzla (Çt1) termal sularının bor izotop sonuçlarına göre her iki jeotermal sistemin de benzer  $\delta^{11}\text{B}$  değerlere sahip olması borun kökeninin her iki sistem için de benzer

olabileceğini işaret eder. Bu yüksek pozitif  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri, çevre kayaların olası  $\delta^{11}\text{B}$  değerlerine göre yüksek olması borun sadece su-kaya etkileşimi ile gelmemiş olduğunu yansıtır. Vengosh vd. 'ye [39] göre bor Na-boratların ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) çözünmesi ile sisteme katılmıştır. Ancak bu termal suların Na-boratları çözmesi halinde, 18,090 mg/l Na konsantrasyonuna karşın 29 mg/l'den daha fazla B konsantrasyonuna sahip olmaları beklenirdi. Tuzla sahasındaki termal sulara, evaporasyona uğrayarak Cl, Na, K ve Ca gibi iyonlarının 1,5-2 kat zenginleşmiş buna karşın <sup>11</sup>B'in buhar fazına ayrılması nedeniyle  $\delta^{11}\text{B}$  değeri azalmış bir deniz suyu karışımı söz konusudur. Bu durum evaporasyona uğrayarak <sup>11</sup>B'ce fakirleşmiş, buna karşın diğer iyonları zenginleşmiş deniz suyunun daha düşük  $\delta^{11}\text{B}$  değerlerine sahip ancak daha fazla B içeren çevre kayalarla ( $\delta^{11}\text{B} \approx -10$  ile +10) etkileşime girmesi ile açıklanabilir (Şekil 12). Böylece, düşük bor konsantrasyonuna (3-5mg/l) karşın yüksek  $\delta^{11}\text{B}$  değerine sahip deniz suyu su-kaya etkileşimine girecek ve kayalardan düşük  $\delta^{11}\text{B}$  değerine sahip yüksek konsantrasyonlarda bor çezeceklerdir.



**Şekil 12.** Granitik, metamorfik ve volkanik kayalardaki [7] ve deniz suyu karışımı termal suların  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri ( $\delta^{11}\text{B}$  values in granitic, metamorphic and volcanic rocks [7] and seawater mixed thermal waters)

Nebiler (Ne1) ve Aşağıbeyli (Aş1) termal sularının <sup>11</sup>B'ce fakirleştiği görülür. Böylesine bir tüketilmenin su-kaya etkileşmesinden sonra gerçekleşmiş olması, herhangi bir faz ayrımın gözlenmediği düşük sıcaklıklı bu sistem için pek mümkün değildir. İzotop oranlarındaki bu negatif değerlerin nedeni borun zaten düşük <sup>11</sup>B değerine sahip granitik bileşimdeki kayalardan ( $\delta^{11}\text{B} \approx 0$  ile -30) ve Nebiler köyü civarındaki -4,1 ile -7,1 arasında değişen  $\delta^{11}\text{B}$  değerlerine sahip [87, 88] kalk-alkali volkanik kayalardan türemesi ile açıklanabilir. Bergama-Paşa (Pş1) termal su örneğinin <sup>11</sup>B değerinin diğerlerine göre daha az tüketilmesi buradaki borun granitik bileşimli Kozak plütönundan ziyade Sakarya kıtasına ait metamorfik kayalardan türemesi ile açıklanabilir. Metamorfik kayaların genelde <sup>11</sup>B'ce zenginleşme göstermesi de bunu destekler ( $\delta^{11}\text{B} \approx -2$  ile +15). Bu üç sudan farklı olarak daha fazla miktarda bor içeren Dikili - Çamurlu (Dç1) termal suyu, daha derin dolaşıma sahip olması nedeniyle gerek sıcaklık gerekse elektriksel iletkenliği açısından daha yüksek değerlere sahiptir. Aynı suyun <sup>11</sup>B'ce daha pozitif değerlere sahip olması ( $\delta^{11}\text{B} = -0,68$ ) yine plütönik kayalardan çok metamorfik kayalar ile etkileşmesi ile açıklanabilir (Şekil 13).



**Şekil 13.** Kalk-alkali volkanik, [87, 88] metamorfik, granitik ve granitleşme ile ilişkili kayalardaki [7]  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri ( $\delta^{11}\text{B}$  values in Calc-alkaline volcanic, metamorphic, granitic and granitization-related rocks)

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bor izotop oranlarının çok geniş bir aralıkta yer alması ( $\delta^{11}\text{B} = \text{‰}-70$  ile  $\text{‰}+75$ ) borun su-kaya etkileşimi veya magmatik bir kaynaktan türediği konusunda tek başına belirleyici değildir. Bu nedenle, çalışma konusu olan Batı Anadolu termal sularındaki borun kökeni bölgesel jeoloji göz önüne alınarak tartışılmıştır. Buna göre, özellikle Batı Anadolu gibi aktif tektonizmaya bağlı, volkanojenik olmayan bir ısı kaynağına sahip jeotermal sistemlerde B konsantrasyonu magmatik katkıdan çok su-kaya etkileşimi ile denetlenmektedir. B gibi uçucu olarak jeotermal sistemlere katılan  $\text{CO}_2$  ve He ile ilgili çalışmaların da desteklediği üzere Batı Anadolu için belirgin bir magmatik katkı yoktur. Borun tamamının manto kaynaklı olması durumunda, tüm termal sistemlerde benzer B konsantrasyonları ve benzer B izotop oranlarına sahip olmaları beklenirdi. Ancak örneklenen termal suların B konsantrasyonları ve B izotop oranları oldukça farklıdır. Deniz suyu karışımı olmayan termal suların sıcaklıkları ile çözünmüş majör iyonları (B, Na, Si vd.) ve elektriksel iletkenlikleri (Ec) arasında belirgin bir pozitif korelasyon vardır, benzer şekilde B ile de Cl ve elektriksel iletkenlikleri (Ec) arasında yine pozitif korelasyon bulunmaktadır. Artan sıcaklık ile çözünmüş iyonların artması ve B iyonunun da özellikle Cl ve elektriksel iletkenlik ile pozitif korelasyon summası borun diğer iyonlar gibi su-kaya etkileşimi ile çözünmüş termal sulara katıldığını destekler. Termal sulardaki çözünmüş B konsantrasyonu, öncelikle termal suların içinde bulunduğu litolojiyle, su-kaya etkileşim sürecine, suyun sıcaklığına ve pH' sine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Termal suların etkileşimde oldukları kayalar muskovit > plajiyoklaz > biyotit > K-feldspat > kuvars > granat gibi minerallerinin kafes yapısına iyonik yer değiştirme ile girmiş halde bulunan B artan sıcaklık ve tepkime süresine bağlı olarak çözünerek termal suya geçmiştir. Turmalinin yüksek miktarda B içermesine rağmen, fiziksel ve kimyasal dayanıklılığı nedeniyle, termal sular için esas B kaynağı olması daha düşük bir olasılıktır.

Yüksek sıcaklıklı, deniz suyu ile karışımın olmadığı jeotermal sistemlerin B izotop sistematigi, buhar faz ayrımının termal suların bor izotop bileşimini önemli ölçüde değiştirmediklerinden, termal suyun içinde bulunduğu kayaçların  $\delta^{11}\text{B}$  değerine bağlıdır. Bu nedenle termal suların B izotop oranları kaynak kayanın saptanmasında yardımcı olarak kullanılmıştır. Bunun için özellikle rezervuar kayaların B izotop oranları ve/veya literatürde yer alan benzer kayaların izotop oranları karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda suların etkileşimde oldukları kayaların B izotop oranları ile termal suların B izotop oranlarının benzer oldukları saptanmıştır. Ancak özellikle doğal çıkışlı kaynak sularının belirli oranlarda yeraltı suları ile karışımı sonucu B izotop oranlarını değişime uğrattığı gerçeği de göz ardı edilmemelidir. Deniz suyu karışmış termal suların B izotop oranları, pozitif  $\delta^{11}\text{B}$  değerine sahip deniz suyu ile çevre kayaçlar ile etkileşime girmiş genellikle negatif  $\delta^{11}\text{B}$  değerine sahip meteorik suyun karışım oranına bağlı olarak şekillenmiştir. Benzer şekilde deniz suyunun düşük B konsantrasyonu karıştığı termal suyun B konsantrasyonunu ve karışım oranını da seyreltmıştır.

#### Kaynaklar (References)

- Gemici Ü., Tarcan G., Distribution of boron in thermal waters of western Anatolia, Turkey and examples on their environmental impacts. *Environmental Geology*, 43, 87–98, 2002.
- Ramakumar K.L., Parab A.R., Khodade P.S., Almaula A.I., Chitambar S.A. ve Jain H.C., Determination of isotopic composition of boron, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 94, 53-62, 1985.
- Spivack, A.J., Edmond J.M., Determinations of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of cesium metaborate cation. *Anal. Chem.*, 58, 31-35, 1986.
- Xiao Y.K., Beary E.S., Fassett J.D., An improved method for the high precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes*, 85, 203-213, 1988.
- Hemming N.G., ve Hanson G. N. A procedure for the analysis of boron by thermal ionization mass spectrometry, *Chem. Geol.*, 114, 147-156, 1994.
- Leemann W.P., Vocke R. D., Beary E.S., Paulsen P.J., Precise boron isotopic analysis of aqueous samples: Ion exchange extraction and mass spectrometry, *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, 55, 3901-3907, 1991.
- Barth S., Boron isotope variations in nature: a synthesis. *Geol. Rundsch.*, 82, 640-651, 1993.
- Cary L., Casanova J., Gaaloul N., Guerrot, C., Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: a case study in Cap Bon, Tunisia. *Appl. Geochem.* 34, 126–139, 2013.
- Jiang, S.Y., Boron isotope geochemistry of hydrothermal ore deposits in China: a preliminary study. *Phys. Chem. Earth Solid Earth Geod.* 26, 851–858, 2001.
- Jiang S.Y., Palmer M.R., Boron isotope systematics of tourmaline from granites and pegmatites; a synthesis. *Eur. J. Mineral.* 10, 1253–1265, 1998.
- Marschall H.R. ve Jiang S.Y., Tourmaline isotopes: no element left behind. *Elements*, 7, 313–319, 2011.
- Aggarwal J.K. ve Palmer M.R., Boron Isotope Analysis: A review. *The Analyst*, 120 (5), 1301-1309, 1995.
- Catanzaro E. J., Champion C. E., Garner E. L., Marinenko G., Sappenfield K. M. ve Shields W. R., Standard Reference Materials: Boric acid; Isotopic, and Assay Standard Reference Materials, US National Bureau of Standards, Spec. Publ., 260 (17), 17– 70, 1970.
- NIST (National Institute of Standards and Technologie), Certificate of Analysis: Standard Reference Material® 952, <https://www-s.nist.gov/m-srmors/certificates/952.pdf>, 1999.
- Williams L.B. ve Hervig, R.L., Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids. *Appl. Geochem.* 19, 1625-1636, 2004.
- Hogan J. F. ve Blum J. D., Boron and lithium isotopes as ground- water tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA. *Applied Geochemistry*, 18, 615–627, 2003.
- Spivack A. J. ve Edmond J. M., Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1033–1043, 1987.
- Palmer M. R., Boron isotope systematics of hydrothermal fluids and tourmalines: a synthesis. *Chemical Geology: Isotope Geosciences Section*, 94, 111–121, 1991.
- Ishikawa T. ve Nakamura E. Boron isotope systematics of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 117, 567–580, 1993.
- Smith H. J., Spivack A. J., Staudigel H. ve Hart R. H., The boron isotopic composition of the altered oceanic crust, *Chem. Geol.*, 126, 119-135, 1995.
- Jiang S. Y., Palmer M. R., Peng Q. M. ve Yang J. H., Chemical and stable isotope composition of Proterozoic metamorphosed evaporates and associated tourmalines from the Houxiyanu borate deposit, eastern Liaoning, China. *Chemical Geology*, 135,189–211, 1997.
- Deyhle A. ve Knopf A., The use and usefulness of boron isotopes in natural silicate–water systems. *Phys. Chem. Earth* 30, 1038–1046, 2005.
- Kakihana H., Kotaka M., Satoh S., Nomura M. ve Okamoto M., Fundamental studies on the separation of boron isotopes, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 158-163, 1977.
- Oi T., Nomura M., Osaka T., Okamoto O. ve Kakihana H., Boron isotopic compositions of some boron minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 3189-3195, 1989.
- Palmer M. R. ve Swihart G. H., Boron isotope geochemistry: An overview, In: *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (eds. E.S. Grew and L.M. Anovitz) *Rev. Mineral.*, 33, 845-862, 1996.
- Nomura M., Kanzaki T., Ozawa T., Okamoto M. ve Kakihana H., Boron isotopic composition of fumarolic condensates from some volcanoes in Japanese island arcs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2403–2406, 1982.
- Spivack A.J., Palmer M.R. ve Edmond J.M., The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1939–1949, 1987.
- Palmer M.R. ve Sturchio N.C., The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: a reconnaissance study. *Geochim Cosmochim Acta*, 54:2811-2815, 1990.
- Vengosh A., Kolodny Y., Starinsky A., Chivas A. R., ve Mc Culloch M. T., Co-precipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2901–2910, 1991.

30. Voutsas D., Dotsika E., Kouras A., Poutoukis D. ve Kouimtzis T., Study on distribution and origin of boron in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece by employing chemical and isotopic tracers. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1264-1272, 2009.
31. Chao H.C., You C.F., Wang B.S., Chung C.H. ve Huang K.F., Boron isotopic composition of mud volcano fluids: implications for fluid migration in shallow subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 305, 32-44, 2011.
32. Aggarwal J.K., Sheppard D., Mezger K., Pernicka E., Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand. *Chem. Geol.*, 199, 331-342, 2003.
33. Dotsika E., Poutoukis D., Kloppmann W., Guerrot C., Voutsas D. ve Kouimtzis T.H., The use of O, H, B, Sr and S isotopes for tracing the origin of dissolved boron in groundwater in Central Macedonia, Greece. *Appl. Geochem.* 25, 1783-1796, 2010.
34. Panagopoulos G., Application of major and trace elements as well as boron isotopes for tracing hydrochemical processes: the case of Trifilia coastal karst aquifer, Greece. *Environ. Geol.*, 58, 1067-1082, 2009.
35. Güleç N., The distribution of helium-3 in Western Turkey. *Mineral Res. Exploration Bull.*, 108, 35-42, 1988.
36. Ercan T., Ölmez E., Matsudo I. Wagao K. ve Kita I., Chemical and isotopic values of hot and mineralized waters and the gases they contain in North and West Anatolia. *Turkey Energy Bulletin*, TMMOB Chamber of Geological Engineers publication., 1 (2), 20-21, 1994.
37. Güleç, N., Hilton, D.R. and Mutlu, H., Helium isotope variations in Turkey: Relationship to tectonics, volcanism and recent seismic activities, *Chemical Geology*, 187, 129-142, 2002.
38. Mutlu, H., Güleç, N. and Hilton, D.R., Helium-carbon relationships in geothermal fluids of western Anatolia, Turkey, *Chemical Geology*, 247, 305-321, 2008.
39. Vengosh A., Helvacı C. ve Karamanderesi, İ.H., Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey. *Applied Geochemistry*, 17, 163- 183, 2002.
40. Özgür N., Graf, W., Stichler W. ve Wolf M., Origin of the high sulfate contents in thermal waters of Kızıldere and environs, Western Anatolia, Turkey. *Int. Symposium. on Eastern Mediterranean Geology*, Thessaloniki, Greece, pp. 1306-1309, 2004.
41. Tokcaer M., Geochemical Cycle of Boron and Isotope Fractionation in Geothermal Fluids of Western Anatolia. PhD. Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences of Dokuz Eylül University, 2007
42. Gran G., Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II *Analyst*; 77, 661-671, 1952.
43. Piper, A.M., Interpretation of water analyses. *Geol. Survey Water Res. Div.No.12*, 1979.
44. Ünlü M.I., Bilen M., Gürü M., Investigation of Boron and Arsenic Pollution in Kütahya – Emet Region Underground Water Samples, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 26 (4), 753-760, 2011
45. Baba A., Armannsson H., Environmental Impact of the Utilization of Geothermal Areas, *Energy Sources*, 1, 267-278, 2006.
46. Baba A. and Sözbilir H., Source of Arsenic Based on Geological and Hydrogeochemical Properties of Geothermal Systems in Western Turkey, *Chemical Geology*, 334, 364-377, 2012.
47. Baba A., Uzelli T., Sözbilir H., Distribution of Geothermal Arsenic in Relation to Geothermal Play Types: a Global Review and Case Study from the Anatolian Plate (Turkey), *Journal of Hazardous Materials*, 414, 2021.
48. Palmer, M.R. ve Sturchio N.C., The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: a reconnaissance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2811-2815, 1990.
49. Nicholson K., *Geothermal fluids. Chemistry and exploration techniques*. Springer-Verlag., Berlin, 263, 1993.
50. Hitchon B., Perkins E. H. ve Gunte W.D., *Introduction to Ground Water Geochemistry*, Geoscience Publishing Ltd., Sherwood Park, Alberta, Canada, 1999.
51. Werding G. ve Schreyer W. Chapter 3. Experimental Studies On Borosilicates And Selected Borates. *Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, edited by Lawrence M. Anovitz and Edward S. Grew, Berlin, Boston: De Gruyter, 117-164, 2018.
52. Sanchez-Valle C., Reynard B., Daniel I., Lecuyer C., Martinez I. ve Chervin J.C. Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: new insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data. *Geochim Cosmochim Acta*, 69, 4301-4313, 2005.
53. Leeman W.P. ve Sisson V.B., Geochemistry of Boron and its implications for crustal and mantle processes, In *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (eds. E.S. Grew and L.M. Anovitz) *Rev. Mineral.*, 33, 645-708, 1996.
54. Henry D. ve Dutrow B., Metamorphic tourmaline and its petrologic applications, In *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (eds. E.S. Grew and L.M. Anovitz) *Rev. Mineral.*, 33, 503-557, 1996.
55. Grew, E. Borosilicates and boron in rock-forming minerals in metamorphic environments, In *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (eds.E.S. Grew & L.M. Anovitz) *Rev. Mineral.*, 33, 387-502, 1996.
56. Stubican V. ve Roy R., Boron substitution in synthetic micas and clays. *Am Mineral* 47: 1166-1173, 1962
57. Pihavant M., Shnapper D. ve Brown W.L., Al-B substitution in alkali feldspars: preliminary hydrothermal data in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *bull. Mineral* 107, 529-537, 1984.
58. Nabelek P.I., Denison J.R. ve Glascock M.D. Behavior of boron during contact meta- morphism of calc- silicate rocks at Notch Peak, Utah. *American Mineralogist*, 75 (7-8), 874-880, 1990.
59. Shaw D. M., Similarities And Contrasts In Lunar And Terrestrial Boron Geochemistry, In *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (eds. E.S. Grew and L.M. Anovitz) *Rev. Mineral.*, 33, 745-770, 1996.
60. Filiz Ş., Investigation of the Important Geothermal Areas by Using, C, H, O Isotopes, *Seminar on Utilization of Geothermal Energy for Electric Power Production and Space Heating*, Florence, 25-26, 1984.
61. Gökgöz A., Geochemistry of the Kızıldere-Tekkehamam-Buldun-Pamukkale geothermal fields, Turkey. In: Georgsson, L.S. (Ed.), *Geothermal Training in Iceland 1998*, United Nations University Geothermal Training Programme, Reykjavik, Iceland, 115-156, 1998.
62. Tamgaç Ö.F., Yıldırım N. ve Güner, N., Report on Conservation Area of Balçova Geothermal Field. MTA, Ankara, (in Turkish), 55, 2005.
63. Karakuş H., Şimsek Ş, Tracing deep thermal water circulation systems in the E-W trending Büyük Menderes Graben, Western Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Resc.*, 252, 38-52, 2013.
64. Şimşek Ş., Aydın-Germencik-Ömerbeyli Field of Turkey. *Seminar on Utilisation of Geothermal Energy for Electric Power Production and Space Heating*, 14-17 May, Florence, Italy. *Sem. Ref. No. Ep/Sem.9/R.37*, 1984.
65. Karamanderesi İ.H., Yılmazzer S., Yıldırım T., Yakabağ A., Çiçekli K., Gevrek A.İ., Demir A. ve Yıldırım N., Manisa-Turgutlu-Salihli-Alaşehir arası Gediz vadisi jeotermal enerji aramaları etüd ve sondaj (SC-1 derin sondaj) verileri sonuç raporu: MTA Der. Rap. No:10460, 180 s., Ankara, 1995
66. Şimşek Ş., Doğu M.S., Akan B. ve Yıldırım N., Chemical and isotopic survey of geothermal reservoirs in Western Anatolia, Turkey. In: *World Geothermal Congress, Japan, May 28 - June 10, 2000, Proceedings: 1765-1770*, 2000.
67. Şimşek Ş., Yıldırım N., Gülgör A., Developmental and environmental effects of the Kızıldere geothermal power project, Turkey, *Geothermics* 34 (2005) 239-256, 2005.
68. Yücel Y., Helvacı C., Martin R. P., Ersoy E.Y., ve Freslon N., Origin and significance of tourmalinites and tourmaline-bearing rocks of Menderes Massif, western Anatolia, Turkey. *Lithos*, 218-219, 22-36, 2015.
69. Marschall H.R., Korsakov A.V., Luvizotto G.L., Nasdala L. ve Ludwig T., On the occurrence and boron isotopic composition of tourmaline in high pressure metamorphic rocks. *J. Geol. Soc.* 166, 811-823, 2009.
70. Nakano T. ve Nakamura E., Boron isotope geochemistry of metasedimentary rocks and tourmalines in a subduction zone metamorphic suite. *Phys. Earth Planet. Inter.* 127, 233-252, 2001.
71. Bingöl E., Akyürek B. ve Korkmazer B., Biga yarımadasının jeolojisi ve Karakaya formasyonunun bazı özellikleri. *Cumhuriyetin 50. Yılı Yerbilimleri Kongresi Bildiriler Kitabı*, 1973.
72. Yılmazzer S., Özgür R., Yıldırım N. ve Aydoğdu Ö., Bergama (İzmir) bölgesinin jeotermal olanakları, MTA Der. Rap. No:15, 2004.
73. Jeckelmann C., *Genese Lokaler Thermalwasservorkommen in der region Bergama / W-Türkei*, Ph.D: Thesis (Diss. ETH Nr. 11990), Zürich, 200, 1996.
74. Saurer AF ve Troll G., Abundance and distribution of boron in the Hauzenberg (Bavaria) granite complex. *Geochim Cosmochim Acta*, 54, 49-56, 1990.
75. Tarcan G. ve Gemici, Ü., Water geochemistry of the Seferihisar geothermal area, Izmir, Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 126 (3-4), 225-242, 2003.



76. Conrad M.A., Hipfel B. ve Satır M., Chemical and stable isotopic characteristics of thermal waters from the Çeşme-Seferihisar area, İzmir (W-Turkey). IESCA Proceedings. 9-14 October, İzmir-Güllük, Turkey, 1995.
77. Filiz, Ş., Ege Bölgesindeki önemli jeotermal alanların O-18, H-2, H-3, C-13 izotoplarıyla incelenmesi. Doçentlik Tezi, E.Ü.Y.B.F., 1-95, İzmir, 1982.
78. Craig H., Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-B, 1961.
79. Şimşek Ş., Hydrogeological and isotopic survey of geothermal fields in the Büyük Menderes graben, Turkey, *Geothermics* 32, 669-678, 2003.
80. Akkuş İ., Akıllı H., Ceyhan S., Dilemre A. ve Tekin Z., Turkey Geothermal Resources Inventory, Envanter Serisi 201, Ankara; Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2005.
81. Karacık Z. ve Yılmaz Y., Geology of the Young Plutonic and Volcanic Associations of the Ezine Region; NW Anatolia. Second International Turkish Geology Workshop. Cumhuriyet Univ. Sivas, Abstracts, 60, 1995.
82. Harder, H., Beitrag zur Geochemie des Bors, Teil I: Bor in Mineralen und magnetischen Gesteinen. *Nachr. Akad. Wiss. II. Math.-phys. Kl. Göttingen*, 5, 67-122, 1959.
83. Aggarwal J.K., Palmer M.R., Bullen T.D., Arnórsson S. ve Ragnarsdóttir K.V.. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 (4), 579– 585, 2000.
84. Palmer M.R., Spivack A.J. ve Edmond J.M., Temperature and pH controls over isotopic fractionation during absorption of boron marine clay. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2319– 2323, 1987.
85. Yuan J., Guo Q. ve Wang Y., Geochemical behaviors of boron and its isotopes in aqueous environment of the Yangbajing and Yangyi geothermal fields, Tibet, China. *J. Geochem. Explor.*, 140, 11–22, 2014.
86. Pennisi M., Adorni-Braccesi A., Andreani D., Gori L., Sciuto P.F. ve Gonfiantini R., ISOBORDAT: An Online Database on Boron Isotopes, Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies. IAEA, Monaco, 381–388, 2011.
87. Tonarini S., Agostini S., Innocenti F., Manetti P.,  $\delta^{11}\text{B}$  as tracer of slab dehydration and mantle evolution in western Anatolia Cenozoic magmatism. *Terra Nova*, 17, 259–264, 2005.
88. Agostini S., Ryan J.G., Tonarini S., Innocenti F., Drying and dying of a subducted slab: Coupled Li and B isotope variations in Western Anatolia Cenozoic Volcanism, *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 139–147, 2008.

