

Doğal salamura sularda mineral çökelim ve çözünümünün termodinamik değerlendirimi için bilgisayar programı

M. Zeki Çamur

ODTÜ, Jeoloji Müh. Böl., Ankara

Çalışma nehir, göl, deniz ve yeraltı salamura sularından alınmış kimyasal verilerin yorumlanmasına katkıda bulunmak amacıyla yazılmış bilgisayar programı ve kullanımını açıklamaktadır. Böyle bir programın gerekliliğinin arkasında yatan sebeplerden biri, su kimyası analizlerinin minerallerin termodinamik durumlarına (doygunluk durumlarına) ilişkin bilgiyi doğrudan yansıtmasıdır. Buna ek olarak, standart kimyasal analizlerde su da mevcut her bir serbest iyonun ait konsantrasyonlarının yerine genelde iyonların toplam konsantrasyonları ölçülmektedir. Dolayısıyla, bir su örneği içinde mevcut bütün kimyasal bileşiklere ait konsantrasyonların belirlenebilmesi ve suyun minerallere göre doygunluğunun testi için yoğun sayısal hesaplamaları kolaylaştıracak bir bilgisayar programına gereksinim vardır. Bu çalışma yer bilimlerinin pek çok disiplininde (jeokimya, sedimantoloji, mineraloji, maden yatakları, hidroloji) geniş uygulama alanlarına sahip bu konudaki boşluğu doldurmak amacıyla yapılmıştır. Çalışmada önce teorik bilgilerle ilgili denklemlerle anlatılmış ve daha sonra serbest iyon konsantrasyonu, iyon aktivite katsayısı, aktivite ve 51 mineralin doygunluk durumunu hesaplayan program listelenmiştir.

Giriş

Mineral çökelim ve çözünümünün doğal sularda değişik konsantrasyon, sıcaklık ve basınç koşulları altında belirlenmesine yönelik çalışmalar uzun yıllardır jeokimyacıların ana araştırma alanlarından birini oluşturmaktadır (özet için Helgeson ve diğ., 1974, 1976,

1978, 1981 ve Whitfield, 1979'a bakınız). Çözeltilerin termodinamik metodlarla mineral doygunluğunu belirleyebilmek için çözelti içindeki iyon ve minerallerin Gibbs serbest enerjilerinin ve serbest - iyon aktivite katsayılarının bilinmesi gerektiğinden, araştırmalar daha çok bu konularda yürütülmektedir.

Sulu çözeltilerde herhangi bir bileşiğin aktivite katsayısı içinde bulunduğu çözeltinin toplam konsantrasyon yükü ile yakından ilişkilidir. Çok seyreltik çözeltilerde aktivite katsayıları Debye - Hückel denklemi ile kolayca hesaplanabilir (Debye ve Hückel, 1923). İyon konsantrasyonu yüksek sulu çözeltilerde (doğal salamura sularda) aktivite katsayılarını laboratuvar metodları ile doğrudan belirleyebilmek mümkün olmadığından, konu teorik bazda ele alınmış ve çeşitli denklemler geliştirilmiştir (özet için Whitfield, 1979'a bakınız). Bunlardan Pitzer (1973, 1979)'in "iyonlar - arası etkileşim" denklemleri, 25°C ve bir atm. de serbest - iyon aktivite katsayılarının doğal salamura sularda hesaplanması ve dolayısıyla minerallerin bu ortamlardaki doygunluklarının belirlenmesi amacıyla Na - K - Mg - Ca - H - Cl - SO₄ - OH - HCO₃ - CO₃ - CO₂ - H₂O sisteminde modellenmiş, bir başka ifade ile denklemlerde mevcut değişkenlerin katsayıları deneysel veriler kullanılarak kalibre edilmiştir (Harvie ve diğ., 1984; Weare, 1987). Değişik doğal koşullara uygulanarak bu modelin mineral çökelim ve çözünüm belirleme kapasitesi test edilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Gueddari ve diğ., 1983; Harvie ve diğ., 1984; Nordstrom ve Munoz, 1986; Weare, 1987; Çamur ve Mutlu, 1995, 1996).

Uygulanabilirliği gösterilmiş tek fakat karmaşık denklemler grubundan oluşan Pitzer aktivite katsayısı formülasyonunun mineral çökelim ve çözünümünü belirlemede kullanılabilmesi ancak bir bilgisayar programı yardımı ile mümkündür. Doygunluk hesaplamalarına yönelik mevcut programlar daha çok seyreltik sulara ilişkindir (Truesdell and Jones, 1974; Plummer ve diğ., 1976; Wigley, 1977). Bu programlardan bazılarının sadece sodyumca zengin doğal salamura sularda da uygula-

nabileceği gösterilmiştir (Çamur ve Mutlu, 1995). Ancak her tür doğal salamura sulara uygulanabilir herkesin kullanımına açık kapsamlı bir bilgisayar programı çalışması yoktur. Doğal salamura sulara yönelik He ve Morse (1993)'ün programı ise sadece halit, jips ve anhidrit doygunluk hesaplamalarını kapsamaktadır. Bu çalışmanın amacı, doğal salamura sularındaki mineral çökelim ve çözünümünün 25°C ve 1 atm. de belirlenebilmesi için, Pitzer aktivite katsayısı formülasyonunu esas alan bir bilgisayar programı geliştirmektir.

Mineral doygunluğu hesaplamalarında kullanılan termodinamik ve kütle korunum denklemleri

Denge (de) halindeki herhangi bir kimyasal tepkimenin (t) standart durum Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ile tepkimeye giren bileşiklerin konsantrasyonları arasındaki ilişki termodinamik olarak şöyle ifade edilebilir;

$$(1) \quad -\Delta G^\circ_t = RT \ln K_{de}$$

Denklemden; R, gaz sabiti (0.001987 kcal / mol), T, sıcaklık (Kelvin cinsinden) ve K_{de} , tepkimenin denge sabitidir. Denge sabiti ile tepkimedeki bileşiklerin konsantrasyonları arasındaki ilişki:

$$(2) \quad K_{de} = \frac{\prod a_i^{\xi}}{\prod a_i^g}$$

denklemlerle tanımlanmıştır. Denklemden, g tepkimeye giren ve ξ de tepkimeden çıkan bileşiklerin tamamını temsil etmektedir. a_i , tepkimedeki "i" bileşiğinin aktivitesidir (etkili konsantrasyonudur) ve şöyle tanımlanır:

$$(3) \quad a_i = \gamma_i m_i$$

Denklemden; γ_i , tepkimedeki "i" bileşiğinin aktivite katsayısı ve m_i , de molalitesidir. Denklemler (2) ve (3) denklem (1) de yerine konulduğunda, herhangi bir tepkimedeki enerji ve konsantrasyonlar arasındaki ilişki:

$$(4) \quad -\Delta G^\circ_t / RT = \ln \left(\frac{\prod \gamma_i^{\xi} m_i^{\xi}}{\prod \gamma_i^g m_i^g} \right)$$

denklemlerle ifade edilebilir.

Tepkimeye giren ve çıkan bileşiklerin termodinamik denge halinde olması durumunda denklem (4) ün her iki tarafı birbirine eşittir. Denge halinin değişmesi durumunda ise, tepkimeye giren veya çıkan bileşiklerin lehinde veya aleyhinde tepkime bir yöne doğru hareket edecek ve denklem (4) deki eşitlik bozulacaktır. İşte, mineral doygunluğu hesaplamalarının temelinde yatan ilke bu yönün bulunmasıdır. Bu yönün bulunması amacıyla yukarıda ifade edilen termodinamik denklemlere

bağlı olarak doygunluk indeksi (Dİ) kavramı geliştirilmiştir.

$$(5) \quad DI = \ln \left(\frac{\prod \gamma_i^{\xi} m_i^{\xi}}{\prod \gamma_i^g m_i^g} \right) / (-\Delta G^\circ_t / RT)$$

Tepkimedeki mineral tepkimeye giren bileşik olarak yazıldığında (tepkime ifadesinin solunda), Dİ kavramına göre;

Eğer $\log (DI) = 0$ Su mineral ile denge halindedir (denge - doygunluğu).

Eğer $\log (DI) > 0$ Su minerale aşırı doymuştur (doygunluk - üstü durum).

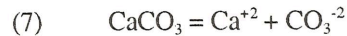
Eğer $\log (DI) < 0$ Su minerale doymamıştır (doygunluk - altı durum).

Denklem (5) de tepkimenin standart durum Gibbs serbest enerjisi;

$$(6) \quad \Delta G^\circ_t = \sum \xi G^\circ_i - \sum g G^\circ_i$$

formülü kullanılarak deneysel olarak belirlenmiş kaynaklarda çizelgeler halinde listeli (örneğin Helgeson ve diğ., 1978; Harvie ve diğ., 1984; Johnson ve diğ., 1991), tepkimedeki bileşiklerin (mineral ve iyonların) standart durum Gibbs serbest enerjilerinden (G°_i) hesaplanabilir. Bu yayında diğer verilerle uyumluluğu esas alınarak Harvie ve diğ. (1984) tarafından belirlenmiş 25°C ve 1 atm. standard Gibbs serbest enerjisi değerleri kullanılmıştır. (Çizelge 1). Katı saf maddelerin (minerallerin) aktiviteleri benimsenecek standart durum tanımına göre bire eşitlenebilir (ayrıntılı bilgi için Helgeson ve diğ., 1978; Nordstorm ve Munoz, 1986'ya bakınız). Böylece, suyun kimyasının bilinmesi durumunda, denklem (5) de bilinmeyen değişkenler tepkimedeki iyonların aktivite katsayılarına indirgenir.

Örnek olarak kalsit doygunluk hesabını ele alırsak; Kalsit minerali ile içinde bulunduğu suyun iyonları arasındaki muhtemel tepkime:



şeklinde yazılabilir. bu tepkimenin denklem (5) deki ifadesi;

$$(8) \quad DI = \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ca}^{+2}} m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{CO}_3^{-2}} m_{\text{CO}_3^{-2}}}{\gamma_{\text{CaCO}_3} m_{\text{CaCO}_3}} \right) / (-\Delta G^\circ_{t7} / RT) \text{ dir.}$$

Tepkime (7) nin 25°C ve 1 atm. deki standart durum Gibbs serbest enerjisi denklem (6) ya göre;

$$(9) \quad \Delta G^\circ_{t7} = (G^\circ_{\text{Ca}^{+2}} + G^\circ_{\text{CO}_3^{-2}}) - (G^\circ_{\text{CaCO}_3}) \text{ ye eşittir.}$$

$$G^\circ_{\text{Ca}^{+2}} = -132.3, \quad G^\circ_{\text{CO}_3^{-2}} = -126.17 \text{ ve } G^\circ_{\text{CaCO}_3} = -$$

Çizelge 1. Bilgisayar programında kullanılan iyon ve minerallerin 25°C ve 1 atm. deki Gibbs serbest enerjisi değerleri (kcal/mol). Harvie ve diğ., 1984'den hesaplanmıştır.

| İYON/MİNERAL | KİMYASAL FORMÜL | -G ⁰ |
|-----------------------------|---|-----------------|
| Su | H ₂ O | 56.679 |
| Sodyum iyonu | Na ⁺ | 62.596 |
| Potasyum iyonu | K ⁺ | 67.518 |
| Kalsiyum iyonu | Ca ²⁺ | 132.301 |
| Magnezyum iyonu | Mg ²⁺ | 108.702 |
| Magnezyum hidroksit iyonu | Mg(OH) ⁺ | 149.270 |
| Hidrojen iyonu | H ⁺ | 0,0 |
| Klorit iyonu | Cl ⁻ | 31.375 |
| Sülfat iyonu | SO ₄ ²⁻ | 177.974 |
| Bisülfat iyonu | HSO ₄ ⁻ | 180.673 |
| Hidroksit iyonu | OH ⁻ | 37.584 |
| Bikarbonat iyonu | HCO ₃ ⁻ | 140.271 |
| Karbonat iyonu | CO ₃ ²⁻ | 126.166 |
| Kalsiyumkarbonat iyonu | CaCO ₃ ⁰ | 262.767 |
| Magnezyumkarbonat iyonu | MgCO ₃ ⁰ | 238.863 |
| Carbondioksit iyonu | CO ₂ ⁰ | 92.238 |
| Anhidrit | CaSO ₄ | 316.226 |
| Apitait | NaK ₃ (SO ₄) ₂ | 626.285 |
| Antarktikt | CaCl ₂ .6H ₂ O | 529.473 |
| Aragonit | CaCO ₃ | 269.681 |
| Arkanit | K ₂ SO ₄ | 315.432 |
| Biskovit | MgCl ₂ .6H ₂ O | 505.448 |
| Bioedit | Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ .4H ₂ O | 819.760 |
| Brusit | Mg(OH) ₂ | 198.719 |
| Burkeit | Na ₆ CO ₃ (SO ₄) ₂ | 858.746 |
| Kalsit | CaCO ₃ | 269.936 |
| Kalsiyum Klorit Tetrahidrat | CaCl ₂ .4H ₂ O | 413.968 |
| Kalsiyum Oksi Klorit A | Ca ₄ Cl ₂ (OH) ₆ .13H ₂ O | 1575.088 |
| Kalsiyum Oksi Klorit B | Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ .H ₂ O | 461.195 |
| Karnalit | KMgCl ₃ .6H ₂ O | 604.511 |
| Dolomit | CaMg(CO ₃) ₂ | 516.640 |
| Epsomit | MgSO ₄ .7H ₂ O | 685.995 |
| Gayusit | CaNa ₂ (CO ₃) ₂ .5H ₂ O | 806.074 |
| Glauberit | Na ₂ CO ₃ (SO ₄) ₂ | 620.597 |
| Jips | CaSO ₄ .2H ₂ O | 429.882 |
| Halit | NaCl | 91.829 |
| Hekzahidrat | MgSO ₄ .6H ₂ O | 628.981 |
| Kalnit | KMgCl ₃ O ₄ .3H ₂ O | 555.868 |
| Kalsinit | KHCO ₃ | 207.405 |
| Klyeserit | MgSO ₄ .H ₂ O | 343.522 |
| Labil Tuz | Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ .2H ₂ O | 1037.706 |
| Leonit | K ₂ Mg(SO ₄) ₂ .4H ₂ O | 831.829 |
| Maryezit | MgCO ₃ | 245.555 |
| Magnezyum Oksi Klorit | Mg ₂ Cl(OH) ₃ .4H ₂ O | 610.021 |
| Merkanit | KHSO ₄ | 247.403 |
| Mirabilit | Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O | 871.632 |
| Misenit | K ₂ H ₄ (SO ₄) ₇ | 1800.700 |
| Nahkoiit | NaHCO ₃ | 203.417 |
| Natron | Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O | 819.275 |
| Neskuhonit | MgCO ₃ .3H ₂ O | 411.954 |
| Pikromerit | K ₂ Mg(SO ₄) ₂ .6H ₂ O | 945.663 |
| Pisonit | Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ .2H ₂ O | 635.794 |
| Polihalit | K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ .2H ₂ O | 1352.344 |
| Portlandit | Ca(OH) ₂ | 214.550 |
| Potasyum Karbonat | K ₂ CO ₃ .2H ₂ O | 342.082 |
| Potasyum Seskulkarbonat | K ₂ H ₄ (CO ₃) ₆ .3H ₂ O | 1514.033 |
| Potasyum Sodyum Karbonat | KNaCO ₃ .6H ₂ O | 596.819 |
| Potasyum Trona | K ₂ NaHCO ₃ .2H ₂ O | 575.740 |
| Seskulpotasyum Sülfat | K ₃ H(SO ₄) ₂ | 563.333 |
| Seskusodyum Sülfat | Na ₃ H(SO ₄) ₂ | 544.848 |
| Sodyum Karbonat Hephidrat | Na ₂ CO ₃ .7H ₂ O | 648.740 |
| Silvit | KCl | 97.665 |
| Sinjenit | K ₂ Ca(SO ₄) ₂ .H ₂ O | 690.125 |
| Takhidrat | Mg ₂ CaCl ₆ .12H ₂ O | 1194.388 |
| Tenardit | Na ₂ SO ₄ | 303.559 |
| Termonatrit | Na ₂ CO ₃ .H ₂ O | 307.381 |
| Trona | Na ₃ H(CO ₃) ₂ .2H ₂ O | 569.010 |

269.9kcal/mol değerleri kullanıldığında: $\Delta G^{\circ}_{17} = 11.43$ kcal/mol'dür. Saf minerallerin aktiviteleri bire eşittir, standart durumunu benimsediğimizde, kalsitin aktivitesi bire eşittir:

$$a_{CaCO_3} = \gamma_{CaCO_3} m_{CaCO_3} = 1.$$

Bu değerleri denklem (8) de yerine koyarsak ve kalsitin doygunluğunu 25°C (298.15°K)de hesaplırsak;

$$(10) \quad D\bar{I} = \ln (\gamma_{Ca^{2+}} m_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}} m_{CO_3^{2-}}) / (-19.29).$$

Kalsit doygunluğu belirlenecek suyun kimyasal kompozisyonu bilindiğinde, denklemde bilinmeyen iyonların aktivite katsayıları da hesaplanarak doygunluk indeksi belirlenebilir.

Salamura suların iyon aktivitelerini belirlemek için Pitzer denklemleri ile ifade edilen osmotik katsayı (ϕ), katyon, anyon ve yüksüz bileşiklerin aktivite katsayıları (γ), kullanılmıştır (Çizelge, 2 ve 3). Pitzer (1973, 1979, 1987) konsantre elektrolit çözeltilerde gözlenen kararsızlığı ifade etmek için istatistiksel - mekanik bir yaklaşım kullanmıştır. Bu formülasyon, iyonlar - arası etkileşimleri gözönüne alan denklem çeşitlemelerine dayanmaktadır. Pitzer denklemlerinin ilke ve gelişimleri ayrıntılı olarak Pitzer (1979, 1987), Harvie ve diğ. (1984) ve Weare (1987)'de verilmiştir.

Serbest iyon konsantrasyonlarını toplam konsantrasyondan hesaplama, tepkimeye giren ve çıkan bileşikler arasında daha önce ifade edilen termodinamik denge kavramı ve kütle (konsantrasyon) korunumu prensiplerine dayanır. Bu çalışmadaki serbest iyon bileşiklerin sayısı aktivite katsayılarına ait parametreleri belirlenmiş bileşiklerle (Çizelge 1) sınırlanmıştır. Bu bileşikler arasındaki konsantrasyon dağılımını belirleyen termodinamik ifadelerin tepkimeleri ve her bir toplam (T) konsantrasyonu esas alan kütle korunumuna dayalı denklemler Çizelge 4'de verilmiştir.

Doğal salamura sulardaki mineral çökelim ve çözünümünü belirleyebilmek için verilen denklemleri esas alan PITDI kodlu bir bilgisayar programı yazılmıştır. Programda denklemler Weare (1987)'in iyonlar - arası etkileşim verileri ve Havie ve diğ. (1984)'nin standart Gibbs serbest enerjisi verileri ile birleştirilerek devamlı fraksiyon (continued fraction) sayısal metodu kullanılmak suretiyle iterasyon yöntemi ile bir set halinde hesaplanmakta ve sonuçta konsantrasyon dağılımları, aktivite katsayıları, aktiviteler ve doygunluk indeksleri belirlenmektedir. Aktivite katsayıları denklem setinde mevcut elektrostatik simetri dışı karışım denklemlerindeki integraller Chebyshev polinomial yaklaşımları kullanılarak çözülmektedir (Pitzer, 1987).

Uygulamalar

Programın sonuçlarını göstermek amacıyla Çamur ve Mutlu (1995) tarafından rapor edilen Tuz Gölü'nün ana bölgesine ait ortalama mayıs ayı analizinin (mg/l): K (944), Na (101980), Ca (925), Mg (2860), HCO₃ (173), SO₄ (7371), Cl (167438), pH (7.34), T°C (25) ve p(1.15; gr/l) hesaplamaları yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5'de verilmiştir.

Çıktıda ilk satır problemin başlığını, ikinci satır sonuçları elde edebilmek için gereken iterasyon sayısını,

Çizelge 2. Pitzer denklemlerine göre osmotik katsayı (ϕ), katyon aktivite katsayısı (γ_M), anyon aktivite katsayısı (γ_X), ve yüksüz iyon aktivite katsayılarının (γ_N) tanımı. Denklemlerdeki M, c ve c' katyonları, X, a veya a' anyonları ve N ve n yüksüz bileşikler temsil etmektedir. m ve z sırasıyla belirtilen bileşiklere ait molalite ve yük değerlikleridir. I, molal ölçekte iyonik güç ($I=0.5\sum m z^2$) ve A^ϕ , 25°C deki Debye - Hückel parametresidir ($=0.39$). B_{MX}^0 , B_{MX} , B_{MX}' , ϕ_{ij}^0 , ϕ_{ij} , ϕ_{ij}' , C_{MX} , ψ_{ijk} ve λ_{ni} değişken katsayıları olup Pitzer'in iyonlar - arası etkileşim parametrelerinin fonksiyonudurlar (Çizelge 3'e bak).

Aktivite Katsayılarının Salmura Sularında Belirlenmesine İlişkin Pitzer Denklemleri

$$m_i(\phi-1)=2\left(-A^\phi I^{3/2}/(1+1.2I^{1/2}) + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca})\right.$$

$$+ \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'+1}^{N_c} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\phi + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{cc'a}) + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'+1}^{N_a} m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\phi + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{aa'c})$$

$$+ \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_a} m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{c=1}^{N_c} m_n m_c \lambda_{nc})$$

Suyun aktivitesi: $\ln(a_{H_2O}) = (-18.016/1000)(\sum m_i)\phi$

$$\ln \gamma_M = z^2 M F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{Mca})$$

$$+ \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'+1}^{N_a} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + k_M \left(\sum_{c=1}^{N_c} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{nM}) \right)$$

$$\ln \gamma_X = z^2 X F + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{Xac})$$

$$+ \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'+1}^{N_c} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + k_X \left(\sum_{a=1}^{N_a} m_a m_c C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{nX}) \right)$$

$$\ln \gamma_N = \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2\lambda_{nc}) + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2\lambda_{na})$$

F ve Z nin tanımı:

$$F = -A^\phi \left((1/2)^{1/2} + 1.2I^{1/2} \right) + (2/1.2) \ln(1 + 1.2I^{1/2}) + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a B'_{ca}$$

$$+ \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'+1}^{N_c} m_c m_{c'} \Phi_{cc'}^\phi + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'+1}^{N_a} m_a m_{a'} \Phi_{aa'}^\phi$$

$$Z = \sum k_i m_i$$

üçüncü satır suyun iyonik gücünü ($I = 0.5 \sum m z^2$) ve dördüncü satır da yüzde yük dengesi hatasını göstermektedir. Yük dengesi hatasını hesaplamada kullanılan formül şöyledir:

$$\text{Yük dengesi hatası} = 100 * \left(\frac{\sum_{i=1}^k m_i |z_i| - \sum_{j=1}^a m_j |z_j|}{\sum_{i=1}^k m_i |z_i| + \sum_{j=1}^a m_j |z_j|} \right)$$

Formülde k ve a sırasıyla toplam katyon ve anyon sayılarıdır. m_i ve z_i sırasıyla bu iyonların molalite ve mutlak yük değerliklerini temsil etmektedir. Suyun pH değeri ve CO_2 gazının logaritmik kısmi basıncından sonra, hesaplanan serbest iyon molalite (MOLALITE S), serbest iyon aktivite katsayıları (GAMA S) ve serbest iyon aktivite listelenmektedir. Bu değerlerden sonra son olarak da minerallerin suya göre logaritmik doygunluk indeksleri sıralanmıştır.

Hesaplanan indekser daha sonra çok değişik şekillerde amaca yönelik olarak değerlendirilebilir. Örneğin, Tuz Gölü'ne ait bu ve diğer analizlere ait program çıktıları daha sonra Çamur ve Mutlu (1995) tarafından şe-

Çizelge 3. Pitzer denklemlerindeki B_{MX}^0 , B_{MX} , B_{MX}' , ϕ_{ij}^0 , ϕ_{ij} , ϕ_{ij}' , C_{MX} değişken katsayılarının tanımı. Katsayılarla ilişkin β_{MX}^0 , β_{MX}^1 , β_{MX}^2 , θ_{ij} , C_{MX}^0 , ψ_{ijk} ve λ_{ni} değerleri Çizelge 1. 2 de listelenmiştir.

TEK ELEKTROTTLAR İÇİN İKİNCİL DEĞİŞKEN KATSAYILAR

$$B_{MX}^0 = \beta_{MX}^0 + \beta_{MX}^1 \exp(-\alpha_{MX} I^{1/2}) + \beta_{MX}^2 \exp(-12 I^{1/2})$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^0 + \beta_{MX}^1 \exp(\alpha_{MX} I^{1/2}) + \beta_{MX}^2 \exp(12 I^{1/2})$$

$$B_{MX}' = \beta_{MX}^1 \exp(\alpha_{MX} I^{1/2}) / I + \beta_{MX}^2 \exp(12 I^{1/2}) / I$$

g ve g' fonksiyonları aşağıda verilen denklemlerle çözülmüştür:

$$g(x) = 2(1 - (1+x)e^{-x}) / x^2$$

$$g'(x) = -2(1 - (1+x+0.5x^2)e^{-x}) / x^2$$

Fonksiyonlarda, $x = \alpha_{MX} I^{1/2}$ veya $12 I^{1/2}$ şeklindedir. Tek yüklü elektrotlar için, α_{MX} 2 ye, daha yüksek yüklü çiftler için ise 1.4 e eşittir.

KARIŞIK ELEKTROTTLAR İÇİN İKİNCİL DEĞİŞKEN KATSAYILAR:

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + E_{ij}(I) + E_{ij}'(I)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + E_{ij}(I)$$

$$\Phi_{ij} = E_{ij}'(I)$$

i ve j katyon ve anyon çiftlerine karşılık gelmektedir. Elektrostatik simetrik dışı karışım terimleri, $E_{ij}(I)$ ve $E_{ij}'(I)$, aşağıdaki şekildedir:

$$E_{ij}(I) = (z_i z_j / 4 * I) (J(x_{ij}) - 0.5 * J'(x_{ij}) - 5 * J''(x_{ij}))$$

$$E_{ij}'(I) = (z_i z_j / 8 * I^2) (X_{ij} J'(x_{ij}) - 0.5 * J''(x_{ij}) - 5 * J'''(x_{ij})) - (E_{ij}(I) / I)$$

Denklemlerde,

$$J(x) = (x/4) - 1 + (1/x) \int_0^x (1 - \exp(-xy)e^{-y}) y^2 dy$$

$$J'(x) = 0.25 - (1/x^2) \int_0^x (1 - (1+(x/y)e^{-y}) \exp(-xy)e^{-y}) y^2 dy$$

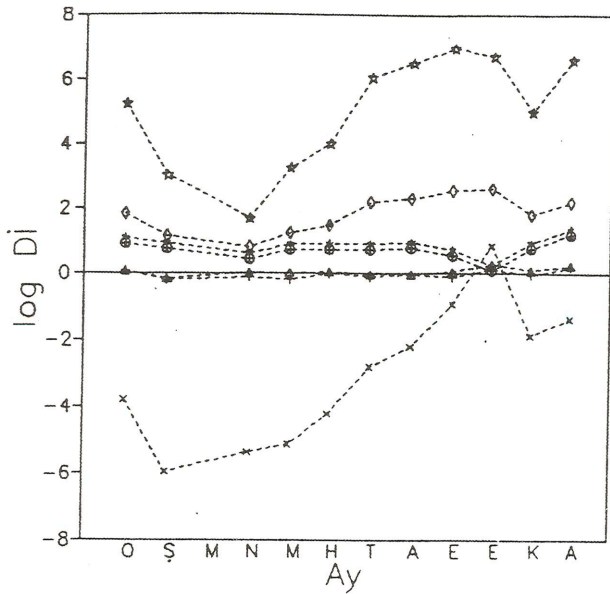
$$x_{ij} = 6z_i z_j A \phi^{1/2}$$

ÜÇÜNCÜL DEĞİŞKEN KATSAYI:

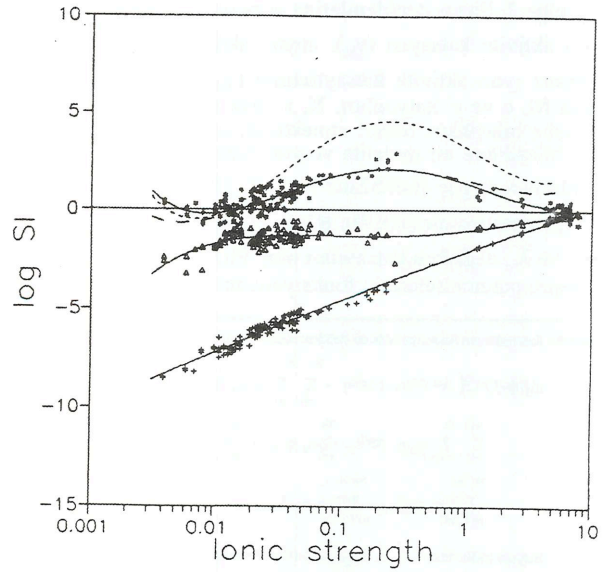
$$C_{MX} = C_{MX}^0 / 2 k_M z_X^2 I^{1/2}$$

killere aktarılarak, Tuz Gölü suyunun değişik minerallere göre her aya ait doygunluğu ortaya konmuş (Şekil 1) ve sonuçların gölden alınan çökel örnekleri ile pozitif korelasyon gösterdiği rapor edilmiştir. Sonuçlar nihai olarak göl çökelinde bulunan minerallerin kökenini araştırmada değerlendirilmiştir. Göl basenindeki bütün yüzey suları esas alan çalışmalarında ise, Çamur ve Mutlu (1996) göl sularının basendeki sularla ilişkisini mineralojik açıdan ortaya koymak amacıyla yine doygunluk indeksi hesaplamaları sonuçlarını kullanmışlardır (Şekil 2). Program sonuçlarında verilen aktivite değerleri çözelti ortamındaki mineraller arası tepkimelerin değerlendirilmesi amacıyla da kullanılabilir. Bu ve benzeri uygulamalar konu ile ilgili çok çok makale ve kitap yayınlarında bulunabilir (Örneğin; Nordstorm ve Munoz, 1986; Plummer ve diğ., 1994).

Uygulamalarda PITDI programı sonuçlarının 25°C ve bir atmosfer termodinamik denge durumunu esas aldığı unutulmamalıdır. PITDI sonuçlarının değerlendirilmesinden önce hidrojeokimyasal sistemdeki denge durumunun geçerliliği araştırılmalı ve sonuçlar ona göre yorumlanmalıdır.



Şekil 1. Tuz Gölü yüzey sularının 25 °C ve 1 atm. de halit (artı), jips (üçgen), kalsit (altı - köşeli yıldız), hantit (beş - köşeli yıldız), polihalit (çarpım), aragonit (daire içi artı) ve manyezit (baklava dilimi) doygunluk indeksleri (Çamur ve Mutlu, 1995).



Şekil 2. Tuz Gölü basenindeki yüzey suların 25 °C ve 1 atm. de halit (artı), jips (üçgen), kalsit (altı - köşeli yıldız), dolomit (kısa kesik çizgiler) ve manyezit (uzun kesik çizgiler) doygunluk indeksleri (Çamur ve Mutlu, 1996).

Çizelge 4. Serbest iyon konsantrasyon hesaplamalarında kullanılan tepkime ve kütle korunum denklemleri. Denklemlerde K..... harfi ile başlayan değişkenler, o bileşiğe ait tepkimenin $\exp(-\Delta G_f^\circ / RT)$ değeridir.

| Serbest bileşimler arasındaki konsantrasyon dağılımını belirleyen termodinamik ifadelerin tepkimeleri: | |
|--|------------------------------------|
| $H_2O = OH^- + H^+$ | $Mg^{2+} + OH^- = MgOH^+$ |
| $H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^-$ | $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3^o$ |
| $Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3^o$ | $CO_2^o + H_2O = CO_3^{2-} + 2H^+$ |
| $CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$ | |

Her bir toplam (T) konsantrasyonu esas alan kütle korunumuna dayalı denklemler:

$$m_{Ca}^T = m_{Ca^{2+}} + m_{CaCO_3^o}$$

$$m_{Mg}^T = m_{Mg^{2+}} + m_{MgOH^+} + m_{MgCO_3^o}$$

$$m_{Na}^T = m_{Na^+}$$

$$m_{K}^T = m_{K^+}$$

$$m_{SO_4}^T = m_{SO_4^{2-}} + m_{HSO_4^-}$$

$$m_{Cl}^T = m_{Cl^-}$$

$$\text{Alkalinite} = 2m_{CO_3^{2-}} + m_{HCO_3^-} + 2m_{CaCO_3^o} + 2m_{MgCO_3^o} + m_{OH^-} + m_{MgOH^+} - m_{H^+} - m_{HSO_4^-}$$

Tepkimelerin termodinamik ifadesi ve kütle korunumu denklemleri sayısal bir çözüm için yeniden düzenlendiğinde:

$$m_{Na^+} = \frac{m_{Na}^T}{K_{Na}}$$

$$m_{K^+} = \frac{m_{K}^T}{K_{K}}$$

$$m_{Cl^-} = \frac{m_{Cl}^T}{K_{Cl}}$$

$$m_{H^+} = \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}}$$

$$m_{OH^-} = \frac{(KH_2O \cdot a_{H_2O}) / (a_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-})}{K_{OH}}$$

$$m_{SO_4^{2-}} = \frac{m_{SO_4}^T}{(1 + (K_{HSO_4} \cdot a_{H^+} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}) / (\gamma_{HSO_4^-}))}$$

$$m_{HSO_4^-} = \frac{(K_{HSO_4} \cdot a_{H^+} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot m_{SO_4^{2-}})}{\gamma_{HSO_4^-}}$$

$$m_{CO_3^{2-}} = \frac{(\text{Alkalinite} - 2m_{CaCO_3^o} - 2m_{MgCO_3^o} + m_{OH^-} + m_{MgOH^+} - m_{H^+} - m_{HSO_4^-}) / (2 + (K_{HCO_3} \cdot a_{H^+} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}) / (\gamma_{HCO_3^-}))}{K_{CO_3}}$$

$$m_{HCO_3^-} = \frac{(K_{HCO_3} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H^+} \cdot \gamma_{HCO_3^-})}{\gamma_{HCO_3^-}}$$

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{m_{Ca}^T}{(1 + (K_{CaCO_3} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}) / (\gamma_{CaCO_3^o}))}$$

$$m_{Mg^{2+}} = \frac{m_{Mg}^T}{(1 + ((K_{MgOH^+} \cdot \gamma_{Mg^{2+}} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{OH^-}) / (\gamma_{MgOH^+})) + ((K_{MgCO_3} \cdot \gamma_{Mg^{2+}} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}) / (\gamma_{MgCO_3^o}))}$$

$$m_{MgOH^+} = \frac{(K_{MgOH^+} \cdot m_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{Mg^{2+}} \cdot m_{OH^-} \cdot \gamma_{OH^-})}{\gamma_{MgOH^+}}$$

$$m_{CO_2^o} = \frac{(m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H^+}^2) / (K_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2^o})}{K_{CO_2}}$$

$$m_{CaCO_3^o} = \frac{(K_{CaCO_3} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}})}{\gamma_{CaCO_3^o}}$$

$$m_{MgCO_3^o} = \frac{(K_{MgCO_3} \cdot m_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{Mg^{2+}} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}})}{\gamma_{MgCO_3^o}}$$

Çizelge 5. Programın ekrana yansıyan çıktısı.

| Tuz Gölü Mayıs | | | |
|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| ITERASYON 9 | | | |
| İyonik güç= 5.790204 | | | |
| Yük dengesi= 1.434361 | | | |
| Suyun aktivitesi = .7845429 | | | |
| pH= 7.34 | | | |
| log pCO ₂ =-2.405316 | | | |
| | MOLALİTE S | GAMA S | AKTİVİTE |
| Na+ | 5.108929 | .9051347 | 4.624269 |
| K+ | 2.780982E-02 | .4841076 | 1.346295E-02 |
| Ca++ | 2.654263E-02 | .909281 | 2.413471E-02 |
| Mg+ | .1353137 | 1.473225 | .1993474 |
| MgOH+ | 1.202175E-05 | .4387932 | 5.275061E-06 |
| H+ | 1.275607E-08 | 3.583298 | 4.57088E-08 |
| Cl- | 5.439828 | .966167 | 5.255783 |
| SO4-- | 8.836965E-02 | 2.017942E-02 | 1.783248E-03 |
| HSO4- | 1.251992E-08 | .6188855 | 7.748396E-09 |
| OH- | 3.579113E-07 | .4795583 | 1.716393E-07 |
| HCO3- | 2.717661E-03 | .3903254 | 1.060772E-03 |
| CO3-- | 5.184486E-05 | 2.050796E-02 | 1.063232E-06 |
| CO2o | 4.725977E-05 | 2.847972 | 1.345945E-04 |
| CaCO3o | 3.633041E-05 | 1 | 3.633041E-05 |
| MgCO3o | 1.795721E-04 | 1 | 1.795721E-04 |

DEVAM ETMEK İÇİN HERHANGİ BİR TUSA BASINIZ

| Log doygunluk indeksi | | | |
|-----------------------|---------------|--------------|-----------|
| ANHİDRİT | -4.096011E-03 | APTİTALİT | -6.642399 |
| ARAGONİT | .6287317 | ARKANİT | -4.714232 |
| BLOEDİT | -2.942482 | BRÜSİTE | -3.346873 |
| KALSİT | .8154754 | CaTİTETHİD | -6.314663 |
| CaOKSİCİ B | -211.1582 | KARNALİT | -5.371991 |
| EPSOMİT | -2.305722 | GAYLUSİT | -3.339996 |
| JİPS | 3.596465E-03 | HALİT | -1.847271 |
| KAINİT | -4.722929 | KALİSİNİT | -39.87804 |
| LABEL TUZ | -1.742001 | LEONİT | -6.382211 |
| MgOKSİCİ | -5.437513 | MERKALİT | -4.415664 |
| MİSENİT | -67.44225 | NAHKOLİT | -1.906319 |
| NESKULİHONİT | -1.822896 | PIKROMERİT | -6.244236 |
| POLİHALİT | -5.138606 | PORTLANDİT | -9.95831 |
| KSESKULİCO3 | -46.13517 | K Na CO3 | -7.695533 |
| SESKULİKSO4 | -14.90761 | SESKULİNaSO4 | -10.02814 |
| SİLVİT | -2.050083 | SİNJENİT | -3.513638 |
| TENARDİT | -1.131204 | TERMONATRİ | -5.230524 |
| ANTARKTİKİ | -4.951973 | BİSKOVİT | -4.346849 |
| BÜRKEİTE | -203.616 | CaOKSİCİ A | -31.74477 |
| DOLOMİT | 2.818042 | GLAUBERİT | -5.403192 |
| HEKZAİDRAT | -2.446359 | KİYESERİT | -3.431872 |
| MANYEZİT | 1.160047 | MİRABİLİT | -1.24476 |
| MIRABİLİT | -1.24476 | NATRON | -4.872373 |
| PIRSONİT | -3.201704 | K CO3 | -12.90596 |
| K TRONA | -13.47138 | NaCO3HEPİHİ | -4.92085 |
| TAKHİDRAT | -17.34284 | TRONA | -6.118652 |

DEĞİNİLEN BELGELER

- Çamur, M.Z. ve Mutlu, H., 1995, Tuz Gölü'ndeki mineral çökeliminin termodinamik değerlendirimi: Türkiye Jeoloji Bülteni, 38, 67-73.
- Çamur, M.Z. ve Mutlu, H., 1996, Major ion geochemistry and mineralogy of the Salt Lake (Tuz Gölü) Basin, Turkey: Chemical Geology, (basımda).
- Debye, P. ve Hückel, E., 1923, On the theory of electrolytes: Physik. Z., 24, 185 - 208.
- Gueddari, M., Monnin, C., Perret, D., Fritz, B., and Tardy, Y., 1983, Geochemistry of brines of the Chott el Jerid in southern Tunisia - Application of Pitzer's equations: Chemical Geology, 39, 165 - 178.
- Harvie, C.E., Moller, N. and Weare, J.H., 1984, The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na - K - Mg - Ca - H - Cl - SO₄ - OH - HCO₃ - CO₃ - CO₂ - H₂O system to high ionic strengths at 25°C: Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 723 - 751.
- He, S. and Morse, J.W., 1993, Prediction of halite, gypsum and anhydrite solubility in natural brines under subsurface conditions: Computers and Geosci., 19, 1 - 22.
- Helgeson, H.C. and David, H.K., 1974a, Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of the thermodynamic / electrostatic properties of the solvent: Amer. Jour. Sci., 274, 1089 - 1198.
- Helgeson, H.C. and David, H.K., 1974b, Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye - Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties: Amer. Jour. Sci., 274, 1199 - 1261.
- Helgeson, H.C. and David, H.K., 1976, Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution: Amer. Jour. Sci., 276, 97 - 240.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W. and Dennis, K.B., 1978, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock - forming minerals: Amer. Jour. Sci., 278 - A, 1 - 119.
- Helgeson, H.C., Kirkham, D.H. and Flowers, G.C., 1981, Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb: Amer. Jour. Sci., 281, 1249 - 1516.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., and Helgeson, H.C., 1991, SUPCRT 92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C: Geological Society of America Short Course Manual, 50 s.
- Nordstrom, D.K. and Munoz, J.L., 1986, Geochemical Thermodynamics: Blackwell Sci. Pub., 477 s.
- Pitzer, K.S., 1973, Thermodynamics of Electrolytes: I. Theoretical basis and general equations: Jour. Phys. Chem., 77, 268 - 277.
- Pitzer, K.S., 1979, Theory: ion interaction approach: R.D. Pytkowicz (ed.), Activity coefficients in electrolyte solutions, CRC Press, 1, 157 - 208.
- Pitzer, K.S., 1987, Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid - like density: I. S.E. Carmichael and H.P. Eugster (eds.), Thermodynamic modelling of geological ma-

terials: Minerals, fluids and melts: Reviews in Mineralogy, 17, 97 - 142.

- Pitzer, K.S. and Moyarga, G., 1974, Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2:2 electrolytes: J. Solution Chem., 3, 539 - 546.
- Pitzer, K.S. and Kim, J.J., 1974, Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes: J. Am. Chem. Soc., v. 96, 5701 - 5707.
- Plummer, L.N., Jones, B.F. and Truesdell, A.H., 1976, WATEQ --- A FORTRAN IV version of WATEQ a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters: U.S.G.S. Water - Resources Investigations Report, 76 - 13.
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C. and Parkhurst, D.L., 1994, An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path: U.S.G.S. Water - Resources Investigations Report, 91 - 4078.
- Truesdell, A.H. and Jones, B.F., 1974, WATEQ: A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters: Journal of Research U.S.G.S. 2, 233 - 248.
- Weare, J.H., 1987, Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations: I. S.E. Carmichael and H.P. Eugster (eds.), Thermodynamic modelling of geological materials: Minerals, fluids and melts: Reviews in Mineralogy, 17, 42 - 97.
- Whitfield, M., 1979, Activity coefficients in natural waters: In. R.D. Pytkowicz (ed.): Activity coefficients in electrolyte solutions, 2, 154 - 299.
- Wigley, T.M.L., 1977, WATSPEC: A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions: Brit. Geomorph. Res. Group Tech. Bull., 20, 3 - 39.

EKLER

EK-I Program Hakkında Bilgiler

Program QUICK BASIC'n microsoft versiyonu kullanılarak yazılmış bir ana önüç alt-programdan oluşmaktadır. Ana program termodinamik veriler ve model parametrelerini sırasıyla TERMO.DAT (Çizelge I.1) ve PIT.DAT (Çizelge I.2) dış ASCII dosyalarından okur. Dosyaların okunması komutunda dosyaların "A" sürücüsünde olduğu esas alınmıştır. Başka sürücüler için bu komutta ilgili değişiklikler yapılmalıdır. Toplam konsantrasyon değerleri Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃, CO₃ sırasıyla ana programda ekrana mg/l veya molalite biriminden yazılmaktadır. Yazılan konsantrasyonların toplam değilde serbest iyon konsantrasyonları temsil ettiği düşünülüyorsa "Serbest iyon hesaplaması istiyormusunuz?" sorusuna "H"veya "h" cevabını veriniz. Aksi takdirde "E" veya "e" yazınız. Ana program ayrıca alt - programların ve iterasyonların kontrolünü de yapmaktadır. Alt - programlar ve işlevleri şöyledir:

ANYON: Anyonların aktivitelerini hesaplar.

CIKTI: Hesaplanan değerleri belirli bir format içerisinde ekrana yansıtır.

DI: Doygunluk indeksini hesaplar.

FE: Elektrostatik simetri dışı karışım terimlerindeki "j" fonksiyonlarını hesaplar.

FFUN: F fonksiyonunu hesaplar.

FIAP: Karışık anyonlar için ikincil değişken katsayılarını hesaplar.

FICP: Karışık katyonlar için ikincil değişken katsayılarını hesaplar.

GFUN: Tek elektrotlar için ikincil değişken katsayılarında mevcut "g" fonksiyonlarını hesaplar.

INTEG: Elektrostatik simetri dışı karışım denklemlerindeki integralleri Chebyshev polinomial yaklaşımları kullanılarak çözer.

KATYON: Katyonların aktivitelerini hesaplar.

OSMO: Osmotik katsayı ve suyun aktivitesini hesaplar.

NOTR: Yüksüz iyonların aktivitelerini hesaplar.

ZFE: Elektrostatik simetri dışı karışım terimlerini hesaplar.

Program çalışırken her bir iterasyon sonucuna ait bilgiler ekrana yansır. Bir önceki iterasyon sonuçları ile takip eden iterasyon sonuçları arasındaki farkların toplamı tolerans değerinden (TOLER = 1E-08) az ise istenilen değerler hesaplanmıştır, nihai sonuçlar ekranda gözükür. Ekrana yansıyan sonuçlar uygulama bölümünde açıklanmıştır. Eğer iterasyon sayısı ITMAX da belirtilen limiti geçerse "iterasyon sayısı ITMAX ı geçti çözüm yok" yazısı ekrana gelecektir. CIKTI alt-programındaki PRINT komutlarının başına L harfi eklenmek suretiyle (LPRINT) çıktılar bir yazıcıya aktarılabilir. Eğer arzu edilirse sonuçları bir dosyaya aktarmak için; CIKTI alt-programının başına OPEN "A:PITDI.OUT" FOR OUTPUT ACCESS WRITE AS #3 ve sonuna CLOSE #3 yazarak bu alt-programdaki her bir PRINT komutunun önüne #3, (PRINT #3,) eklemek yeterlidir. Bu durumda PRINT "DEVAM ETMEK İÇİN HERHANGİ BİR TUŞA BASINIZ" ve DO LOOP WHILE INKEY\$="" komutlarını iptal ediniz. Daha sonra "A" sürücüsünde oluşturulan çıktı dosyası(PITDI.OUT) herhangi bir yazılım programı ile ekrana yansıtılabilir veya yazıcıya aktarılabilir.

Çizelge I.1. PITDI programı tarafından kullanılan TERMO.DAT dış dosyası.

| |
|--|
| "Na+", "K+", "Ca++", "Mg++", "MgOH+", "H+" |
| "Cl-", "SO4--", "HSO4-", "OH-", "HCO3-", "CO3--" |
| "CO2o", "CaCO3o", "MgCO3o" |
| 105.651, 113.957, 223.3, 183.468, 251.94, 0 |
| 52.955, 300.386, 304.942, 63.435, 236.751, 212.944 |
| 155.68, 443.5, 403.155 |
| "ANHİDRİT", "APİTTALİT", "ANTARKTİKİ", "ARAGONİT", "ARKANİT", "BİSKOVİT" |
| "BLOEDİT", "BRÜSİTE", "BURKEİTE", "KALSİT", "CaCİTETHİD", "CaOKSİCİ A", "CaOKSİCİ B" |
| "KARNALİT", "DOLOMİT", "EPSOMİT", "GAYLUSİT", "GLAUBERİT", "JİPS", "HALİT" |
| "HEKZAHİDRA", "KAJİNİT", "KALİSİNİT", "KIYESERİT", "LABİL TUZ", "LEONİT" |
| "MANYEZİT", "MgOKSİCİ", "MERKALİT", "MİRABILİT", "MİSENİT", "NAHKOLİT", "NATRON" |
| "NESKULİONİT", "PIKROMERİT", "PIRSONİT", "POLİHALİT", "PORTLANDİT", "K CO3" |
| "KSESKULİCO3", "K Na CO3", "K TRONA", "SESKULİSO4", "SESKULİNaSO4", "NaCO3HEPİH" |
| "SİLİT", "SİNJENİT", "TAKHİDRAT", "TENARDİT", "TERMONATRİ", "TRONA" |
| 533.73, 1057.05, 893.65, 455.17, 532.39, 853.1, 1383.6, 335.4, 1449.4, 455.6 |
| 698.7, 2658.45, 778.41, 1020.3, 871.99, 1157.83, 1360.5, 1047.45, 725.56, 154.99 |
| 1061.6, 938.2, 350.06, 579.8, 1751.45, 1403.97, 414.45, 1029.6, 417.57, 1471.15 |
| 3039.24, 343.33, 1382.78, 695.3, 1596.1, 1073.1, 2282.5, 362.12, 577.37, 2555.4 |
| 1006.8, 971.74, 950.8, 919.6, 1094.95, 164.84, 1164.8, 2015.9, 512.35, 518.8, 960.38 |

Çizelge I.2. PITDI programı tarafından kullanılan PIT.DAT dış dosyası.

| |
|--|
| "ETETA VERİLERİ" |
| 0, 1.925154014814667, 0.628023320520852 |
| 1,-0.060076477753119, 0.4627629853388493 |
| 2,-0.029779077456514, 0.150044637187895 |
| 3,-0.007299499690937,-0.028796057604906 |
| 4, 0.000388260636404,-0.036552745910311 |
| 5, 0.000636874599598,-0.001668087945272 |
| 6, 0.000036583601823, 0.006519840398744 |
| 7,-0.000045036975204, 0.001130378079086 |
| 8,-0.000004537895710,-0.000887171310131 |
| 9, 0.000002937706971,-0.000242107641309 |
| 10, 0.000000396566462, 0.000087294451594 |
| 11,-0.000000202099617, 0.000034682122751 |
| 12,-0.000000025267769,-0.000004583768938 |
| 13, 0.000000013522610,-0.000003548684306 |
| 14, 0.000000001229405,-0.00000250453880 |
| 15,-0.000000000821969, 0.000000216991779 |
| 16,-0.00000000050847, 0.000000080779570 |
| 17, 0.000000000046333, 0.00000004558555 |
| 18, 0.00000000001943,-0.00000006944757 |
| 19,-0.00000000002563,-0.00000002849257 |
| 20,-0.00000000010991, 0.00000000237816 |
| "TEK ELEKTROLİT ÇÖZELTİ PARAM. DEĞER." |
| 0.0765, 0.2644, 0.00127 |
| 0.01958, 1.113, 0.00497 |
| 0.0454, 0.398, 0.0 |
| 0.0864, 0.253, 0.0044 |
| 0.0277, 0.0411, 0.0 |
| 0.0399, 1.389, 0.0044 |
| 0.04835, 0.2122, -0.00084 |
| 0.04995, 0.7793, 0.0 |
| -0.0003, 0.1735, 0.0 |
| 0.1298, 0.32, 0.0041 |
| 0.0296, -0.013, -0.008 |
| 0.1488, 1.43, -0.0015 |
| 0.3159, 1.614, -0.00034 |
| 0.2, 3.1973, -54.24, 0 |
| 0.2145, 2.53, 0.0 |
| -0.1747, -0.2303, -5.72, 0 |
| 0.4, 2.977, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.35235, 1.6815, 0.000519 |
| 0.221, 3.343, -37.23, 0.025 |
| 0.4746, 1.729, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.329, 0.6072, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| -0.10, 1.658, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.1775, 0.2945, 0.0008 |
| 0.0298, 0.0, 0.0438 |
| 0.2065, 0.5556, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0 |
| "KATYON-İYON İKİ ELEKTROLİT PARAM. DEĞER." |
| -0.012, -0.0018, -0.01, 0.0, -0.003, 0.003 |
| 0.07, -0.007, -0.055, 0.0, 0.0 |
| 0.07, -0.012, -0.015, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.036, -0.004, -0.0129, 0.0, 0.0 |
| 0.032, -0.025, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0, -0.022, -0.048, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.005, -0.011, 0.197, -0.0265, 0.0, 0 |
| 0.007, -0.012, 0.024, 0.0, 0.0, 0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.092, -0.015, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.028, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.10, -0.011, 0.0, -0.0178, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| "ANYON-İYON İKİ ELEKTROLİT PARAM. DEĞER." |
| 0.02, 0.0014, 0.0, -0.018, -0.004, 0.0 |
| -0.006, -0.006, 0.0, 0.0, 0.0, 0.013 |
| -0.05, -0.006, -0.006, -0.025, 0.0, 0.0 |
| 0.03, -0.015, 0.0, -0.096, 0.0 |
| -0.02, 0.0085, 0.004, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0, -0.0094, -0.0677, 0, -0.0425, 0.0 |
| -0.013, -0.009, -0.05, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.01, -0.005, 0.0, -0.161, 0.0, 0.0 |
| 0.02, -0.005, -0.009, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.10, -0.017, -0.01, 0.0, 0.0, 0.0 |
| -0.04, 0.002, 0.012, 0.0, 0.0, 0.0 |
| "NOTR-KATYON PARAMETRE DEĞERLERİ" |
| 0.1, 0.051, 0.183, 0.183, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| "NOTR-ANYON PARAMETRE DEĞERLERİ" |
| -0.005, 0.097, -0.003, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |
| 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 |

EK-II. PİTĐİ Bilgisayar Programı

```

DIM BET0(6, 6), BET1(6, 6), BET2(6, 6), CO(6, 6)
DIM THECCP(6, 6), FIX1(6, 6, 6), THEAAP(6, 6), FIM(6, 6, 6)
DIM NOTC(3, 6), NOTA(3, 6), AM1(21), AM2(21), KK(21)
DIM MAT(6), MCT(6), MA(6), MC(6), MN(3), ZM(6), ZX(6), WM(6), WX(6)
DIM CAT$(6), AN$(6), NOT$(3), B(23), D(23), TEMA(6), TEMC(6)
DIM AMF(6), AXF(6), GMF(6), GXF(6), ANF(3), GNF(3), NG(3)
DIM SI(51), MIN$(51), MG(6), XG(6), MING(51), DGR(51), LOGK(51)
DIM IAP(51) AS DOUBLE
NA = 6: NC = 6: NN = 3: MIN = 51
PRINT *****
PRINT **          PİTĐİ          **
PRINT **
PRINT ** Dr. M. Zeki Camur      Mayıs, 1995      **
PRINT ** M.T.A. Gen. Mud., Ankara          **
PRINT *****
' PIT.DAT daki verileri oku
OPEN "A:PİT.DAT" FOR INPUT ACCESS READ AS #1
INPUT #1, DUMMY$
FOR J = 1 TO 21
    INPUT #1, KK(J), AM1(J), AM2(J)
NEXT
INPUT #1, DUMMY$
FOR C = 1 TO NC
    FOR A = 1 TO NA
        INPUT #1, BET0(C, A), BET1(C, A), BET2(C, A), CO(C, A)
    NEXT
NEXT
INPUT #1, DUMMY$
FOR C = 1 TO NC - 1
    FOR CP = C + 1 TO NC
        INPUT #1, THECCP(C, CP)
        FOR X = 1 TO NC
            INPUT #1, FIX1(C, CP, X)
        NEXT
    NEXT
NEXT
INPUT #1, DUMMY$
FOR A = 1 TO NA - 1
    FOR AP = A + 1 TO NA
        INPUT #1, THEAAP(A, AP)
        FOR M = 1 TO NC
            INPUT #1, FIM(A, AP, M)
        NEXT
    NEXT
NEXT
INPUT #1, DUMMY$
FOR N = 1 TO NN
    FOR C = 1 TO NC
        INPUT #1, NOTC(N, C)
    NEXT
NEXT
INPUT #1, DUMMY$
FOR N = 1 TO NN
    FOR A = 1 TO NC
        INPUT #1, NOTA(N, A)
    NEXT
NEXT
CLOSE #1
' TERMO.DAT daki verileri oku
OPEN "A:TERMO.DAT" FOR INPUT ACCESS READ AS #2
FOR C = 1 TO NC
    INPUT #2, CAT$(C)
NEXT
FOR A = 1 TO NA
    INPUT #2, AN$(A)

```



```

NEXT
FOR N = 1 TO NN
  INPUT #2, NOT$(N)
NEXT
FOR C = 1 TO NC
  INPUT #2, MG(C)
NEXT
FOR A = 1 TO NA
  INPUT #2, XG(A)
NEXT
FOR N = 1 TO NN
  INPUT #2, NG(N)
NEXT
FOR I = 1 TO MIN
  INPUT #2, MIN$(I)
NEXT
FOR I = 1 TO MIN
  INPUT #2, MING(I)
NEXT
CLOSE #2
FOR C = 1 TO NC
  READ ZM(C), WM(C)
NEXT
DATA 1,22.98851,1,39.09304,2,40.08016,2,24.30724,1,41.3142,1,1.008
FOR A = 1 TO NA
  READ ZX(A), WX(A)
NEXT
DATA -1,35.44823,-2,96.0614,-1,97.069,-1,17.008,-1,61.0128,-2,60.024
PRINT : INPUT "Problem basligini yaziniz ==>"; TITLE$
PP = 0
PRINT : INPUT "mg/l icin (1) veya molalite icin (2) yaziniz==>"; PP
FOR C = 1 TO NC - 2
  PRINT
  PRINT CAT$(C); " konsantrasyonunu giriniz"; "==">: INPUT ; MCT(C):
NEXT
FOR A = 1 TO NA
  IF A <> 3 AND A <> 4 THEN
    PRINT
    PRINT AN$(A); " konsantrasyonunu giriniz"; "==">: INPUT ; MAT(A):
  END IF
NEXT
IF PP = 1 THEN
  PRINT : INPUT "Solisyonun yogunlugu (g/cc veya kg/l) ==>"; DENS
  IF DENS <= 0 THEN DENS = 1
  GMSOL = 1000 * DENS
  TDS = 0
  FOR J = 1 TO NC
    TDS = TDS + (MCT(J) / 1000): TDS = TDS + (MAT(J) / 1000)
  NEXT
  GMH2O = GMSOL - TDS
  FOR J = 1 TO NC
    MCT(J) = MCT(J) / WM(J) / GMH2O
    MAT(J) = MAT(J) / WX(J) / GMH2O
  NEXT
NEXT
END IF
PRINT : INPUT "pH ==>"; PH: CLS
PRINT : INPUT "Serbest iyon hesaplamasi istiyomusunuz? (E/H)==>"; DUMA$
IF DUMA$ = "E" OR DUMA$ = "e" THEN DUMA$ = "E"
IF DUMA$ = "H" OR DUMA$ = "h" THEN DUMA$ = "H"
ITMAX = 25: TOLER = 1E-08
BG = 1.2: AG = .391: AH = 10 ^ (-PH)
KW = 1E-14: KMGOH = 154.17005#: KHSO4 = 95.0605: KHCO3 = 2.1827E+10
KCAO3 = 1415.7938#: KMGCO3 = 847.22741#: KCO3 = 2.1037E-17
'Sayisal metod icin ilk tahminler
FOR J = 1 TO NC
  GXF(J) = 1: GMF(J) = 1

```

```

NEXT
FOR N = 1 TO NN
  GNF(N) = 1
NEXT
FOR J = 1 TO NC
  MA(J) = MAT(J): MC(J) = MCT(J)
NEXT
ACWAT = 1
TCAR = MAT(5) + 2 * MAT(6) 'alkalinite
FOR ITER = 1 TO ITMAX
  PRINT "ITERASYON"; ITER
  IF DUMA$ = "H" THEN
    MC(1) = MCT(1): MC(2) = MCT(2): MC(3) = MCT(3): MC(4) = MCT(4): MC(5) = 0
    MC(6) = AH / GMF(6): MA(1) = MAT(1): MA(2) = MAT(2): MA(3) = 0
    MA(4) = KW * ACWAT / AH / GFX(4): MA(6) = TCAR - MA(4) + MC(6)
    MA(6) = MA(6) / (2 + (KHCO3 * GFX(6) * AH / GFX(5)))
    MA(5) = KHCO3 * MA(6) * GFX(6) * AH / GFX(5)
    MN(1) = MA(6) * GFX(6) * AH * AH / KCO3 / ACWAT / GNF(1): MN(2) = 0: MN(3) = 0
  ELSEIF DUMA$ = "E" THEN
    MC(1) = MCT(1): MC(2) = MCT(2): MC(6) = AH / GMF(6): MA(1) = MAT(1)
    MA(2) = MAT(2) / (1 + (KHSO4 * AH * GFX(2) / GFX(3)))
    MA(3) = KHSO4 * AH * MA(2) * GFX(2) / GFX(3): MA(4) = KW * ACWAT / AH / GFX(4)
    MA(6) = TCAR - 2 * MN(2) - 2 * MN(3) - MA(4) - MC(5) + MC(6) + MA(3)
    MA(6) = MA(6) / (2 + (KHCO3 * GFX(6) * AH / GFX(5)))
    MA(5) = KHCO3 * MA(6) * GFX(6) * AH / GFX(5)
    MC(3) = MCT(3) / (1 + (KCACO3 * GMF(3) * MA(6) * GFX(6) / GNF(2)))
    MC(4) = 1 + (KMGOH * GMF(4) * MA(4) * GFX(4) / GMF(5))
    MC(4) = MC(4) + (KMGCO3 * GMF(4) * MA(6) * GFX(6) / GNF(3)): MC(4) = MCT(4) / MC(4)
    MC(5) = KMGOH * MC(4) * GMF(4) * MA(4) * GFX(4) / GMF(5)
    MN(1) = MA(6) * GFX(6) * AH * AH / KCO3 / ACWAT / GNF(1)
    MN(2) = KCACO3 * MC(3) * GMF(3) * MA(6) * GFX(6) / GNF(2)
    MN(3) = KMGCO3 * MC(4) * GMF(4) * MA(6) * GFX(6) / GNF(3)
  END IF
  SUMDIF = 0
  FOR J = 1 TO 6
    DIFA = ABS(TEMA(J) - MA(J)): DIFC = ABS(TEMC(J) - MC(J)): SUMDIF = SUMDIF + DIFA + DIFC
  NEXT
  PRINT "Iterasyon toplam farki"; SUMDIF
  SUM = 0
  FOR J = 1 TO NC
    CI1 = MC(J) * (ZM(J) ^ 2) ' I hesapla
    CI2 = MA(J) * (ZX(J) ^ 2): SUM = SUM + CI1 + CI2
  NEXT
  I = .5 * SUM: SQI = SQR(I)
  PRINT "lyonik guc="; I
  TO1 = 0: TO2 = 0 'yuk dengisini hesapla
  FOR J = 1 TO NC
    B1 = MC(J) * ABS(ZM(J)): TO1 = TO1 + B1 : B2 = MA(J) * ABS(ZX(J)): TO2 = TO2 + B2
  NEXT
  CBE = (ABS((TO1 - TO2) / (TO1 + TO2))) * 100
  PRINT "Yuk dengesi="; CBE
  GOSUB FFUN
  GOSUB OSMO
  IF DUMA$ = "H" THEN
    PRINT ; TAB(20); " GAMA T"; TAB(35); "MOLALITE T"
  ELSEIF DUMA$ = "E" THEN
    PRINT ; TAB(20); " GAMA S"; TAB(35); "MOLALITE S"
  END IF
  GOSUB KATYON
  GOSUB ANYON
  GOSUB NOTR
  IF SUMDIF < TOLER THEN GOSUB DI
  IF SUMDIF < TOLER THEN GOSUB CIKTI
  FOR J = 1 TO 6
    TEMA(J) = MA(J): TEMC(J) = MC(J)
  NEXT

```



```

NEXT
IF ITER >= ITMAX THEN PRINT "Maximum iterasyon sayisi gecti cozum yok"
END
*****
FFUN:
PRINT "F fonksiyonunu hesapliyor ..."
'Z denklemleri
SUMZ = 0
FOR J = 1 TO 6
  Z1 = MC(J) * ABS(ZM(J)) + MA(J) * ABS(ZX(J)): SUMZ = SUMZ + Z1
NEXT
Z = SUMZ
'D-H
y = SQI / (1 + BG * SQI): DD = (Z / BG) * LOG(1 + BG * SQI): FF = -AG * (y + DD)
'F
FSUM1 = 0
FOR C = 1 TO NC
  FOR A = 1 TO NA
    KAT = C: ANI = A
    GOSUB GFUN
    BCAP = (BET1(C, A) * GP1 / I) + (BET2(C, A) * GP2 / I)
    FSUM1 = FSUM1 + (MA(A) * MC(C) * BCAP)
  NEXT
NEXT
FSUM2 = 0
FOR C = 1 TO NC - 1
  FOR CP = C + 1 TO NC
    ZFE1 = ZM(C): ZFE2 = ZM(CP)
    GOSUB ZFE
    ETHEPR = MC(C) * MC(CP) * ETHEPR: FSUM2 = FSUM2 + ETHEPR
  NEXT
NEXT
FSUM3 = 0
FOR A = 1 TO NA - 1
  FOR AP = A + 1 TO NA
    ZFE1 = ZX(A): ZFE2 = ZX(AP)
    GOSUB ZFE
    ETHEPR = MA(A) * MA(AP) * ETHEPR: FSUM3 = FSUM3 + ETHEPR
  NEXT
NEXT
F = FF + FSUM1 + FSUM2 + FSUM3
RETURN
END
*****
OSMO:
PRINT "Suyun aktivitesini hesapliyor ..."
OS1 = -AG / (1 + BG * SQI): OS1 = OS1 * I ^ (3 / 2): OS2 = 0
FOR C = 1 TO NC
  FOR A = 1 TO NA
    ALPH = 1.4 * SQI
    IF ABS(ZM(C)) = 1 OR ABS(ZX(A)) = 1 THEN ALPH = 2 * SQI
    BOCA = BET0(C, A) + BET1(C, A) * EXP(-ALPH) + BET2(C, A) * EXP(-12 * SQI)
    COCA = CO(C, A) / (2 * SQR(ABS(ZM(C) * ZX(A))))
    OS2 = OS2 + MA(A) * MC(C) * (BOCA + (Z * COCA))
  NEXT
NEXT
OS3 = 0
FOR C = 1 TO NC - 1
  FOR CP = C + 1 TO NC
    ZFE1 = ZM(C): ZFE2 = ZM(CP)
    GOSUB ZFE
    DUM = C: M = C: C = CP: OS31 = 0
    FOR A = 1 TO NA
      GOSUB FICP
      OS31 = OS31 + T31
    NEXT
  NEXT

```

```

      FICAP0 = THECC + ETHE + I * ETHEPR
      C = DUM: OS3 = OS3 + MC(C) * MC(CP) * (FICAP0 + OS31)
    NEXT
  NEXT
  OS4 = 0
  FOR A = 1 TO NA - 1
    FOR AP = A + 1 TO NA
      ZFE1 = ZX(A): ZFE2 = ZX(AP)
      GOSUB ZFE
      DUM = A: X = A: A = AP: OS41 = 0
      FOR C = 1 TO NC
        GOSUB FIAP
        OS41 = OS41 + T31
      NEXT
      FICAP0 = THEAA + ETHE + I * ETHEPR: A = DUM
      OS4 = OS4 + MA(A) * MA(AP) * (FICAP0 + OS41)
    NEXT
  NEXT
  OS5 = 0
  FOR N = 1 TO NN
    FOR C = 1 TO NC
      OS5 = OS5 + MN(N) * MC(C) * NOTC(N, C)
    NEXT
  NEXT
  OS6 = 0
  FOR N = 1 TO NN
    FOR A = 1 TO NA
      OS6 = OS6 + MN(N) * MA(A) * NOTA(N, A)
    NEXT
  NEXT
  OSSUM = 0
  FOR C = 1 TO NC
    OSSUM = OSSUM + MC(C) + MA(C)
  NEXT
  OSMO = (2 / OSSUM) * (OS1 + OS2 + OS3 + OS4 + OS5 + OS6)
  OSMO = 1 + OSMO: LNWAT = -OSMO * 18.0152 * OSSUM / 1000
  ACWAT = EXP(LNWAT)
  PRINT "Suyun aktivitesi =": ACWAT
  RETURN
  END
  *****
  KATYON:
  FOR M = 1 TO NC
    IF DUMA$ = "H" AND M = 5 THEN 43
    SUM1 = 0
    FOR A = 1 TO NA
      KAT = M: ANI = A
      GOSUB GFUN
      BMA = BET0(M, A) + BET1(M, A) * G1 + BET2(M, A) * G2
      CMA = CO(M, A) / (2 * SQR(ABS(ZM(M) * ZX(A))))
      T21 = MA(A) * (2 * BMA + (Z * CMA))
      SUM1 = SUM1 + T21
    NEXT
    SUM3 = 0
    FOR C = 1 TO NC
      SUM2 = 0
      FOR A = 1 TO NA
        GOSUB FICP
        SUM2 = SUM2 + T31
      NEXT
      ZFE1 = ZM(M): ZFE2 = ZM(C)
      GOSUB ZFE
      FICAP = THECC + ETHE: T32 = MC(C) * (2 * FICAP + SUM2): SUM3 = SUM3 + T32
    NEXT
    SUM4 = 0
    FOR A = 1 TO NA - 1

```



```

FOR AP = A + 1 TO NA
  T41 = MA(A) * MA(AP) * FIM(A, AP, M):SUM4 = SUM4 + T41
NEXT
NEXT
SUM5 = 0
FOR C = 1 TO NC
  FOR A = 1 TO NA
    CCA = C0(C, A) / (2 * SQR(ABS(ZM(C) * ZX(A))))
    T51 = MC(C) * MA(A) * CCA: SUM5 = SUM5 + T51
  NEXT
NEXT
SUM6 = 0
FOR N = 1 TO NN
  SUM6 = SUM6 + MN(N) * 2 * NOTC(N, M)
NEXT
LNACC = (ZM(M) ^ 2 * F) + SUM1 + SUM3 + SUM4 + (ABS(ZM(M)) * SUM5) + SUM6
GMF(M) = EXP(LNACC): AMF(M) = GMF(M) * MC(M)
PRINT ; CAT$(M); TAB(20); GMF(M); TAB(35); MC(M)
43 NEXT
RETURN
END
*****
ANYON:
FOR X = 1 TO NC
  IF DUMA$ = 'H' AND X = 3 THEN 44
  SUM1 = 0
  FOR C = 1 TO NC
    KAT = C: ANI = X
    GOSUB GFUN
    BXC = BET0(C, X) + BET1(C, X) * G1 + BET2(C, X) * G2
    CXC = C0(C, X) / (2 * SQR(ABS(ZX(X) * ZM(C))))
    T21 = MC(C) * (2 * BXC + (Z * CXC)): SUM1 = SUM1 + T21
  NEXT
  SUM3 = 0
  FOR A = 1 TO NA
    SUM2 = 0
    FOR C = 1 TO NC
      GOSUB FIAP
      SUM2 = SUM2 + T31
    NEXT
    ZFE1 = ZX(X): ZFE2 = ZX(A)
    GOSUB ZFE
    FICAP = THEAA + ETHE: T32 = MA(A) * (2 * FICAP + SUM2)
    SUM3 = SUM3 + T32
  NEXT
  SUM4 = 0
  FOR C = 1 TO NC - 1
    FOR CP = C + 1 TO NC
      T41 = MC(C) * MC(CP) * FIX1(C, CP, X)
      SUM4 = SUM4 + T41
    NEXT
  NEXT
  SUM5 = 0
  FOR C = 1 TO NC
    FOR A = 1 TO NA
      CAC = C0(C, A) / (2 * SQR(ABS(ZX(A) * ZM(C))))
      T51 = MA(A) * MC(C) * CAC: SUM5 = SUM5 + T51
    NEXT
  NEXT
  SUM6 = 0
  FOR N = 1 TO NN
    SUM6 = SUM6 + MN(N) * 2 * NOTA(N, X)
  NEXT
LNACC = (ZX(X) ^ 2 * F) + SUM1 + SUM3 + SUM4 + (ABS(ZX(X)) * SUM5) + SUM6
GXF(X) = EXP(LNACC): AXF(X) = GXF(X) * MA(X)
PRINT ; AN$(X); TAB(20); GXF(X); TAB(35); MA(X)

```

```

44 NEXT
RETURN
END
*****
NOTR:
FOR N = 1 TO NN
  IF DUMA$ = 'H' AND N <> 1 THEN RETURN
  SUM1 = 0
  FOR C = 1 TO NC
    SUM1 = SUM1 + MC(C) * 2 * NOTC(N, C)
  NEXT
  SUM2 = 0
  FOR A = 1 TO NA
    SUM2 = SUM2 + MA(A) * 2 * NOTA(N, A)
  NEXT
  GNF(N) = EXP(SUM1 + SUM2): ANF(N) = MN(N) * GNF(N)
  PRINT ; NOT$(N); TAB(20); GNF(N); TAB(35); MN(N)
NEXT
RETURN
END
*****
ZFE:
XIJ = 6 * ZFE1 * ZFE2 * AG * SQI : XX = XIJ: GOSUB FE: FIJ = FE: FIJPR = FEPR
XII = 6 * (ZFE1 ^ 2) * AG * SQI : XX = XII: GOSUB FE: FII = FE: FIIPR = FEPR
XJJ = 6 * (ZFE2 ^ 2) * AG * SQI : XX = XJJ: GOSUB FE: FJJ = FE: FJJPR = FEPR
ETHE = (ZFE1 * ZFE2 / (4 * I)) * (FIJ - .5 * FII - .5 * FJJ)
ETHEP1 = XIJ * FIJPR - .5 * XII * FIIPR - .5 * XJJ * FJJPR
ETHEPR = (-ETHE / I) + (ZFE1 * ZFE2 / (8 * I * I)) * ETHEP1
RETURN
END
*****
FE:
IF XX < 1 THEN
  ZF = 4 * (XX ^ (1 / 5)) - 2 : DZ = (4 / 5) * (XX ^ (-4 / 5))
  GOSUB INTEG
  FE = (XX / 4) - 1 + .5 * (B(1) - B(3)) 'JX
  FEPR = .25 + .5 * DZ * (D(1) - D(3)) 'JXP
END IF
IF XX >= 1 THEN
  ZF = (40 / 9) * (XX ^ (-1 / 10)) - (22 / 9) : DZ = (-40 / 90) * (XX ^ (-11 / 10))
  GOSUB INTEG
  FE = (XX / 4) - 1 + .5 * (B(1) - B(3)) : FEPR = .25 + .5 * DZ * (D(1) - D(3))
END IF
RETURN
END
*****
INTEG:
B(22) = 0: B(23) = 0: D(22) = 0: D(23) = 0
FOR K = 23 TO 3 STEP -1
  IF XX < 1 THEN
    B(K - 2) = ZF * B(K - 1) - B(K) + AM1(K - 2): D(K - 2) = B(K - 1) + ZF * D(K - 1) - D(K)
  END IF
  IF XX >= 1 THEN
    B(K - 2) = ZF * B(K - 1) - B(K) + AM2(K - 2): D(K - 2) = B(K - 1) + ZF * D(K - 1) - D(K)
  END IF
NEXT
RETURN
END
*****
GFUN:
X1 = 1.4 * SQI
IF ABS(ZM(KAT)) = 1 OR ABS(ZX(ANI)) = 1 THEN X1 = 2 * SQI
X2 = 12 * SQI: G1 = 2 * (1 - (1 + X1) * EXP(-X1)) / X1 / X1
G2 = 2 * (1 - (1 + X2) * EXP(-X2)) / X2 / X2
GP1 = -2 * (1 - (1 + X1 + (X1 * X1 / 2)) * EXP(-X1)) / X1 / X1
GP2 = -2 * (1 - (1 + X2 + (X2 * X2 / 2)) * EXP(-X2)) / X2 / X2

```



```

RETURN
END
.....
FICP:
IF M = 1 THEN
  T31 = MA(A) * FX1(M, C, A) : THECC = THECCP(M, C)
  RETURN
END IF
IF M = 2 THEN 11
IF M = 3 THEN 12
IF M = 4 THEN 13
IF M = 5 THEN 14
IF M = 6 THEN 15
11 IF C = 1 THEN
  T31 = MA(A) * FX1(1, 2, A) : THECC = THECCP(1, 2)
  RETURN
END IF
T31 = MA(A) * FX1(M, C, A) : THECC = THECCP(M, C)
RETURN
12 IF C < 3 THEN
  T31 = MA(A) * FX1(C, M, A) : THECC = THECCP(C, M)
  RETURN
END IF
T31 = MA(A) * FX1(M, C, A) : THECC = THECCP(M, C)
RETURN
13 IF C < 4 THEN
  T31 = MA(A) * FX1(C, M, A) : THECC = THECCP(C, M)
  RETURN
END IF
T31 = MA(A) * FX1(M, C, A) : THECC = THECCP(M, C)
RETURN
14 IF C < 5 THEN
  T31 = MA(A) * FX1(C, M, A) : THECC = THECCP(C, M)
  RETURN
END IF
T31 = MA(A) * FX1(M, C, A) : THECC = THECCP(M, C)
RETURN
15 IF C < 6 THEN
  T31 = MA(A) * FX1(C, M, A) : THECC = THECCP(C, M)
  RETURN
END IF
T31 = MA(A) * FX1(M, C, A) : THECC = THECCP(M, C)
RETURN
END
.....

```

```

FIAP:
IF X = 1 THEN
  T31 = MC(C) * FIM(X, A, C) : THEAA = THEAAP(X, A)
  RETURN
END IF
IF X = 2 THEN 21
IF X = 3 THEN 22
IF X = 4 THEN 23
IF X = 5 THEN 24
IF X = 6 THEN 25
21 IF A = 1 THEN
  T31 = MC(C) * FIM(1, 2, C) : THEAA = THEAAP(1, 2)
  RETURN
END IF
T31 = MC(C) * FIM(X, A, C) : THEAA = THEAAP(X, A)
RETURN
22 IF A < 3 THEN
  T31 = MC(C) * FIM(A, X, C) : THEAA = THEAAP(A, X)
  RETURN
END IF
T31 = MC(C) * FIM(X, A, C) : THEAA = THEAAP(X, A)

```

```

RETURN
23 IF A < 4 THEN
  T31 = MC(C) * FIM(A, X, C): THEAA = THEAAP(A, X)
  RETURN
END IF
T31 = MC(C) * FIM(X, A, C): THEAA = THEAAP(X, A)
RETURN
24 IF A < 5 THEN
  T31 = MC(C) * FIM(A, X, C): THEAA = THEAAP(A, X)
  RETURN
END IF
T31 = MC(C) * FIM(X, A, C): THEAA = THEAAP(X, A)
RETURN
25 IF A < 6 THEN
  T31 = MC(C) * FIM(A, X, C): THEAA = THEAAP(A, X)
  RETURN
END IF
T31 = MC(C) * FIM(X, A, C): THEAA = THEAAP(X, A)
RETURN
END
*****
DI:
WAT = 95.6635
DGR(1) = MG(3) + XG(2) - MING(1): DGR(2) = MG(1) + 3 * MG(2) + 2 * XG(2) - MING(2)
DGR(3) = MG(3) + 2 * XG(1) + 6 * WAT - MING(3): DGR(4) = MG(3) + XG(6) - MING(4)
DGR(5) = 2 * MG(2) + XG(2) - MING(5): DGR(6) = MG(4) + 2 * XG(1) + 6 * WAT - MING(6)
DGR(7) = 2 * MG(1) + MG(4) + 2 * XG(2) + 4 * WAT - MING(7)
DGR(8) = MG(4) + 2 * XG(4) - MING(8): DGR(9) = 6 * MG(1) + 3 * XG(6) + 2 * XG(2) - MING(9)
DGR(10) = MG(3) + XG(6) - MING(10): DGR(11) = MG(3) + 2 * XG(1) + 4 * WAT - MING(11)
DGR(12) = 4 * MG(3) + 2 * XG(1) + 6 * XG(4) + 13 * WAT - MING(12)
DGR(13) = 4 * MG(3) + 2 * XG(1) + 2 * XG(4) + WAT - MING(13)
DGR(14) = MG(2) + MG(4) + 3 * XG(1) + 6 * WAT - MING(14)
DGR(15) = MG(3) + MG(4) + 2 * XG(6) - MING(15): DGR(16) = MG(4) + XG(2) + 7 * WAT - MING(16)
DGR(17) = MG(3) + 2 * MG(1) + 2 * XG(6) + 5 * WAT - MING(17)
DGR(18) = 2 * MG(1) + MG(3) + 2 * XG(2) - MING(18)
DGR(19) = MG(3) + XG(2) + 2 * WAT - MING(19): DGR(20) = MG(1) + XG(1) - MING(20)
DGR(21) = MG(4) + XG(2) + 6 * WAT - MING(21)
DGR(22) = MG(2) + MG(4) + XG(1) + XG(2) + 3 * WAT - MING(22)
DGR(23) = MG(2) + XG(3) - MING(23): DGR(24) = MG(4) + XG(2) + WAT - MING(24)
DGR(25) = 4 * MG(1) + MG(3) + 3 * XG(2) + 2 * WAT - MING(25)
DGR(26) = 2 * MG(2) + MG(4) + 2 * XG(2) + 4 * WAT - MING(26): DGR(27) = MG(4) + XG(6) - MING(27)
DGR(28) = 2 * MG(4) + XG(1) + 3 * XG(4) + 4 * WAT - MING(28)
DGR(29) = MG(1) + XG(3) - MING(29): DGR(30) = 2 * MG(1) + XG(2) + 10 * WAT - MING(30)
DGR(31) = 8 * MG(2) + 6 * MG(6) + 7 * XG(2) - MING(31): DGR(32) = MG(1) + XG(5) - MING(32)
DGR(33) = 2 * MG(1) + XG(6) + 10 * WAT - MING(33): DGR(34) = MG(4) + XG(6) + 3 * WAT - MING(34)
DGR(35) = 2 * MG(2) + MG(4) + 2 * XG(2) + 6 * WAT - MING(35)
DGR(36) = 2 * MG(1) + MG(3) + 2 * XG(6) + 2 * WAT - MING(36)
DGR(37) = 2 * MG(2) + MG(4) + 2 * MG(3) + 4 * XG(2) + 2 * WAT - MING(37)
DGR(38) = MG(3) + 2 * XG(4) - MING(38): DGR(39) = 2 * MG(2) + XG(6) + 1.5 * WAT - MING(39)
DGR(40) = 8 * MG(2) + 4 * MG(6) + 6 * XG(6) + 3 * WAT - MING(40)
DGR(41) = MG(2) + MG(1) + XG(6) + 6 * WAT - MING(41)
DGR(42) = 2 * MG(2) + MG(1) + MG(6) + 2 * XG(6) + 2 * WAT - MING(42)
DGR(43) = 3 * MG(2) + MG(6) + 2 * XG(2) - MING(43): DGR(44) = 3 * MG(1) + MG(6) + 2 * XG(2) -
MING(44)
DGR(45) = 2 * MG(1) + XG(6) + 7 * WAT - MING(45): DGR(46) = MG(2) + XG(1) - MING(46)
DGR(47) = 2 * MG(2) + MG(3) + 2 * XG(2) + WAT - MING(47)
DGR(48) = 2 * MG(4) + MG(3) + 6 * XG(1) + 12 * WAT - MING(48)
DGR(49) = 2 * MG(1) + XG(2) - MING(49): DGR(50) = 2 * MG(1) + XG(6) + WAT - MING(50)
DGR(51) = 3 * MG(1) + MG(6) + 2 * XG(6) + 2 * WAT - MING(51)
FOR J = 1 TO MIN
  LOGK(J) = DGR(J) / LOG(10)
NEXT
IAP(1) = AMF(3) * AXF(2): IAP(2) = AMF(1) * AMF(2) ^ 3 * AXF(2) ^ 2
IAP(3) = AMF(3) * AXF(1) ^ 2 * ACWAT ^ 6: IAP(4) = AMF(3) * AXF(6)
IAP(5) = AMF(2) ^ 2 * AXF(2): IAP(6) = AMF(4) * AXF(1) ^ 2 * ACWAT ^ 6
IAP(7) = AMF(1) ^ 2 * AMF(4) * AXF(2) ^ 2 * ACWAT ^ 4: IAP(8) = AMF(4) * AXF(4) ^ 2

```



```

IAP(9) = AMF(1) ^ 6 * AXF(6) ^ 3 * AXF(2) ^ 2; IAP(10) = AMF(3) * AXF(6)
IAP(11) = AMF(3) * AXF(1) ^ 2 * ACWAT ^ 4; IAP(12) = AMF(3) ^ 4 * AXF(1) ^ 2 * AXF(4) ^ 6 * ACWAT
^ 13
IAP(13) = AMF(3) ^ 4 * AXF(1) ^ 2 * AXF(4) ^ 2 * ACWAT
IAP(14) = AMF(2) * AMF(4) * AXF(1) ^ 3 * ACWAT ^ 6; IAP(15) = AMF(3) * AMF(4) * AXF(6) ^ 2
IAP(16) = AMF(4) * AXF(2) * ACWAT ^ 7; IAP(17) = AMF(3) * AMF(1) ^ 2 * AXF(6) ^ 2 * ACWAT ^ 5
IAP(18) = AMF(1) ^ 2 * AMF(3) * AXF(2) ^ 2; IAP(19) = AMF(3) * AXF(2) * ACWAT ^ 2
IAP(20) = AMF(1) * AXF(1); IAP(21) = AMF(4) * AXF(2) * ACWAT ^ 6
IAP(22) = AMF(2) * AMF(4) * AXF(1) * AXF(2) * ACWAT ^ 3; IAP(23) = AMF(2) * AXF(3)
IAP(24) = AMF(4) * AXF(2) * ACWAT; IAP(25) = AMF(1) ^ 4 * AMF(3) * AXF(2) ^ 3 * ACWAT ^ 2
IAP(26) = AMF(2) ^ 2 * AMF(4) * AXF(2) ^ 2 * ACWAT ^ 4; IAP(27) = AMF(4) * AXF(6)
IAP(28) = AMF(4) ^ 2 * AXF(1) * AXF(4) ^ 3 * ACWAT ^ 4; IAP(29) = AMF(1) * AXF(3)
IAP(30) = AMF(1) ^ 2 * AXF(2) * ACWAT ^ 10; IAP(31) = AMF(2) ^ 8 * AMF(6) ^ 6 * AXF(2) ^ 7
IAP(32) = AMF(1) * AXF(5); IAP(33) = AMF(1) ^ 2 * AXF(6) * ACWAT ^ 10
IAP(34) = AMF(4) * AXF(6) * ACWAT ^ 3; IAP(35) = AMF(2) ^ 2 * AMF(4) * AXF(2) ^ 2 * ACWAT ^ 6
IAP(36) = AMF(1) ^ 2 * AMF(3) * AXF(6) ^ 2 * ACWAT ^ 2
IAP(37) = AMF(2) ^ 2 * AMF(4) * AMF(3) ^ 2 * AXF(2) ^ 4 * ACWAT ^ 2
IAP(38) = AMF(3) * AXF(4) ^ 2; IAP(39) = AMF(2) ^ 2 * AXF(6) * ACWAT ^ 1.5
IAP(40) = AMF(2) ^ 8 * AMF(6) ^ 4 * AXF(6) ^ 6 * ACWAT ^ 3
IAP(41) = AMF(2) * AMF(1) * AXF(6) * ACWAT ^ 6
IAP(42) = AMF(2) ^ 2 * AMF(1) * AMF(6) * AXF(6) ^ 2 * ACWAT ^ 2
IAP(43) = AMF(2) ^ 3 * AMF(6) * AXF(2) ^ 2; IAP(44) = AMF(1) ^ 3 * AMF(6) * AXF(2) ^ 2
IAP(45) = AMF(1) ^ 2 * AXF(6) * ACWAT ^ 7; IAP(46) = AMF(2) * AXF(1)
IAP(47) = AMF(2) ^ 2 * AMF(3) * AXF(2) ^ 2 * ACWAT
IAP(48) = AMF(4) ^ 2 * AMF(3) * AXF(1) ^ 6 * ACWAT ^ 12; IAP(49) = AMF(1) ^ 2 * AXF(2)
IAP(50) = AMF(1) ^ 2 * AXF(6) * ACWAT; IAP(51) = AMF(1) ^ 3 * AMF(6) * AXF(6) ^ 2 * ACWAT ^ 2
FOR J = 1 TO MIN
  IAP(J) = LOG(IAP(J)) / LOG(10); SI(J) = IAP(J) - LOGK(J)
NEXT
RETURN
END
*****
CIKTI:
'Sonuclari ekrana aktar
PCO2 = LOG(MN(1) * GNF(1) / .034225) / LOG(10); PRINT TITLE$
PRINT 'ITERASYON'; ITER: PRINT 'Iyonik guc='; I
PRINT 'Yuk dengesi='; CBE: PRINT 'Suyun aktivitesi =' ; ACWAT
PRINT 'pH='; PH: PRINT 'log pCO2='; PCO2
  IF DUMA$ = 'E' THEN
PRINT ; TAB(7); 'MOLALITE S'; TAB(22); 'GAMA S'; TAB(36); 'AKTIVITE'
  ELSEIF DUMA$ = 'H' THEN
PRINT ; TAB(7); 'MOLALITE T'; TAB(22); 'GAMA T'; TAB(36); 'AKTIVITE'
  END IF
  FOR M = 1 TO NC
  IF DUMA$ = 'H' AND M = 5 THEN 33
PRINT ; CAT$(M); TAB(7); MC(M); TAB(22); GMF(M); TAB(36); AMF(M)
33  NEXT
  FOR X = 1 TO NA
  IF DUMA$ = 'H' AND X = 3 THEN 34
PRINT ; AN$(X); TAB(7); MA(X); TAB(22); GFX(X); TAB(36); AXF(X)
34  NEXT
  FOR N = 1 TO NN
  IF DUMA$ = 'H' AND N <> 1 THEN 35
PRINT ; NOT$(N); TAB(7); MN(N); TAB(22); GNF(N); TAB(36); ANF(N)
35  NEXT
  PRINT 'DEVAM ETMEK ICIN HERHANGI BIR TUSA BASINIZ'
  DO: LOOP WHILE INKEY$ = ":CLS
PRINT 'Log doygunluk indeksi'
FOR I = 1 TO MIN
PRINT MIN$(I); TAB(11); SI(I); TAB(26); MIN$(I + 1); TAB(36); SI(I + 1);
PRINT TAB(49); MIN$(I + 2); TAB(60); SI(I + 2); I = I + 2
NEXT
END
*****

```