

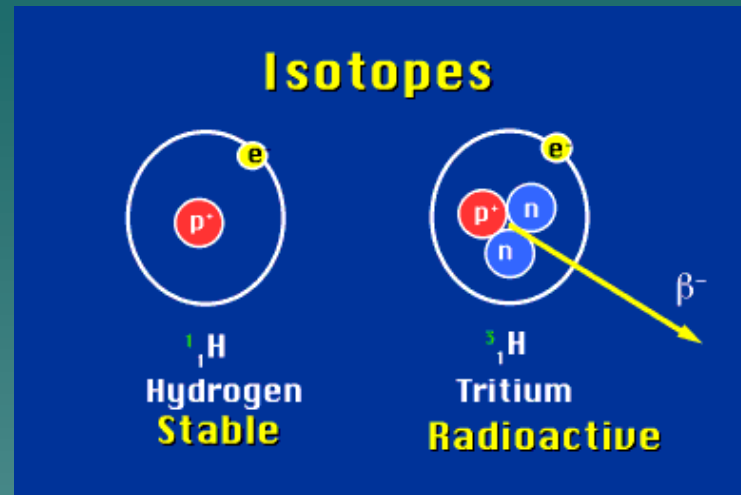
CONTENT

1. INTRODUCTION TO ISOTOPES
2. STABLE ISOTOPES (ISOTOPIC FRACTIONATION)
3. USE OF STABLE ISOTOPES IN GEOTHERMAL STUDIES
 - Isotopic Geothermometry
 - Source of Fluids
 - Case Studies

ISOTOPE

One of two or more atoms having the same atomic number but different mass numbers.

- RADIOACTIVE ISOTOPES
- STABLE ISOTOPES



RADIOACTIVE ISOTOPES natural or artificially created isotope of a chemical element having an unstable nucleus that decays, emitting alpha, beta, or gamma rays until stability is reached (dating of geologic materials – events).

STABLE ISOTOPES chemical isotopes that are not radioactive (geothermometry, searching for origin).

Izotop	Bolluk (%)
^1H	99.98
^2H (D)	0.02
^3H (T)	10^{-15} - 10^{-12}
^{16}O	99.76
^{17}O	0.04
^{18}O	0.20
^{12}C	98.89
^{13}C	1.11
^{14}C	1.2×10^{-10}
^{14}N	99.63
^{15}N	0.37
^{32}S	95.00
^{33}S	0.76
^{34}S	4.22
^{36}S	0.02

Bu elementlerin ortak özellikleri

- (1) Düşük atomik kütleye sahiptirler.
- (2) İzotopların kütleleri arasındaki fark oldukça yüksektir.
- (3) Bu elementler sağlam kovalent bağ yaparlar.
- (4) Bu elementler (C, N ve S) birden fazla oksidasyon durumu gösterirler ve çok sayıda bileşik (oksijen) oluştururlar veya doğal katı veya akışkanların önemli bileşenleridirler.
- (5) Nadir izotopun bolluğu analizle belirlenebilecek ölçüde yüksektir (genellikle %10 civarında).

Isotope ratios and standards for stable isotopes

Element	Symbol	Ratio	Standard	Absolute Ratio
Hydrogen	δD	D/H ($^2\text{H}/^1\text{H}$)	SMOW (Standard Mean Ocean Water)	1.557×10^{-4}
Lithium	$\delta^6\text{Li}$	$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	NBS L-SVEC (Li: Svec, 1978)	0.08306
Boron	$\delta^{11}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	NBS 951 (National Bureau of Stand.)	4.044
Carbon	$\delta^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	PDB (Pee Dee Belemnite)	1.122×10^{-2}
Nitrogen	$\delta^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Atmosphere (Nitrogen From air)	3.613×10^{-3}
Oxygen	$\delta^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW, PDB	2.0052×10^{-3}
	$\delta^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW	3.76×10^{-4}
Sulfur	$\delta^{34}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT (Cañon Diablo Troilite)	4.43×10^{-2}

“ δ ” Notasyonu

Yüzde ile binde aralığında olan Kararlı (duraylı) izotop oranlarındaki değişimler çoğunlukla standarttan “permil” (binde) sapma (δ) olarak gösterilirler. Örneğin, oksijen izotop oranları genellikle SMOW’dan binde sapma şeklinde ifade edilirler.

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Sample}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \right] \times 10^3$$

$$\delta^2\text{H}(\delta\text{D}) = \left[\frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{Sample}} - (^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{SMOW}}}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{SMOW}}} \right] \times 10^3$$

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \right] \times 10^3$$

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{Sample}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}} \right] \times 10^3$$

İZOTOP AYRIMLAŞMASI

Ayrımlaşma katsayısı, α , iki farklı fazın izotop değerlerinin oranıdır:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

İki faz arasındaki izotopların bölümlenmesi genellikle

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$$

şeklinde ifade edilir.

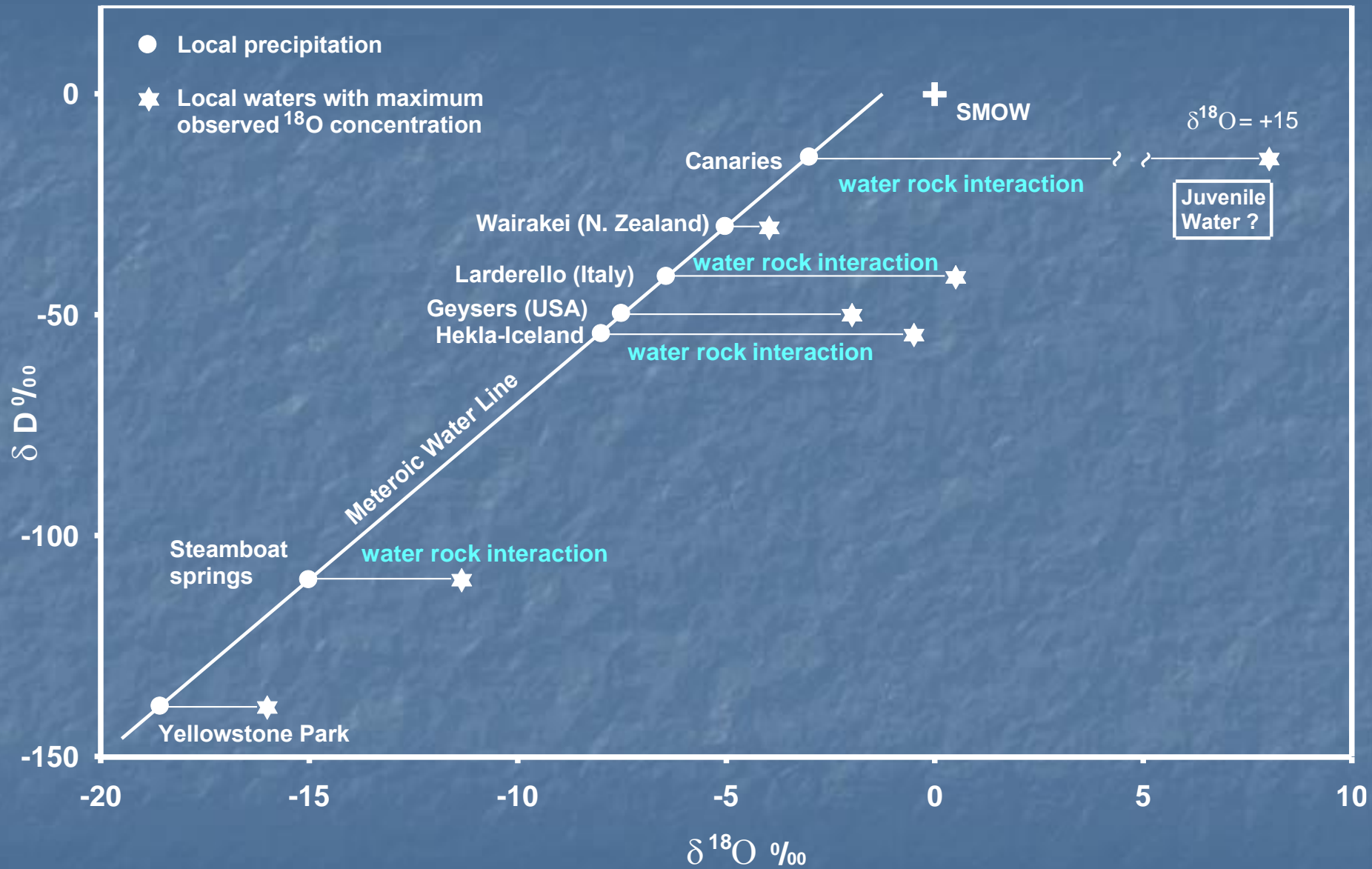
Δ ve α arasındaki ilişki:

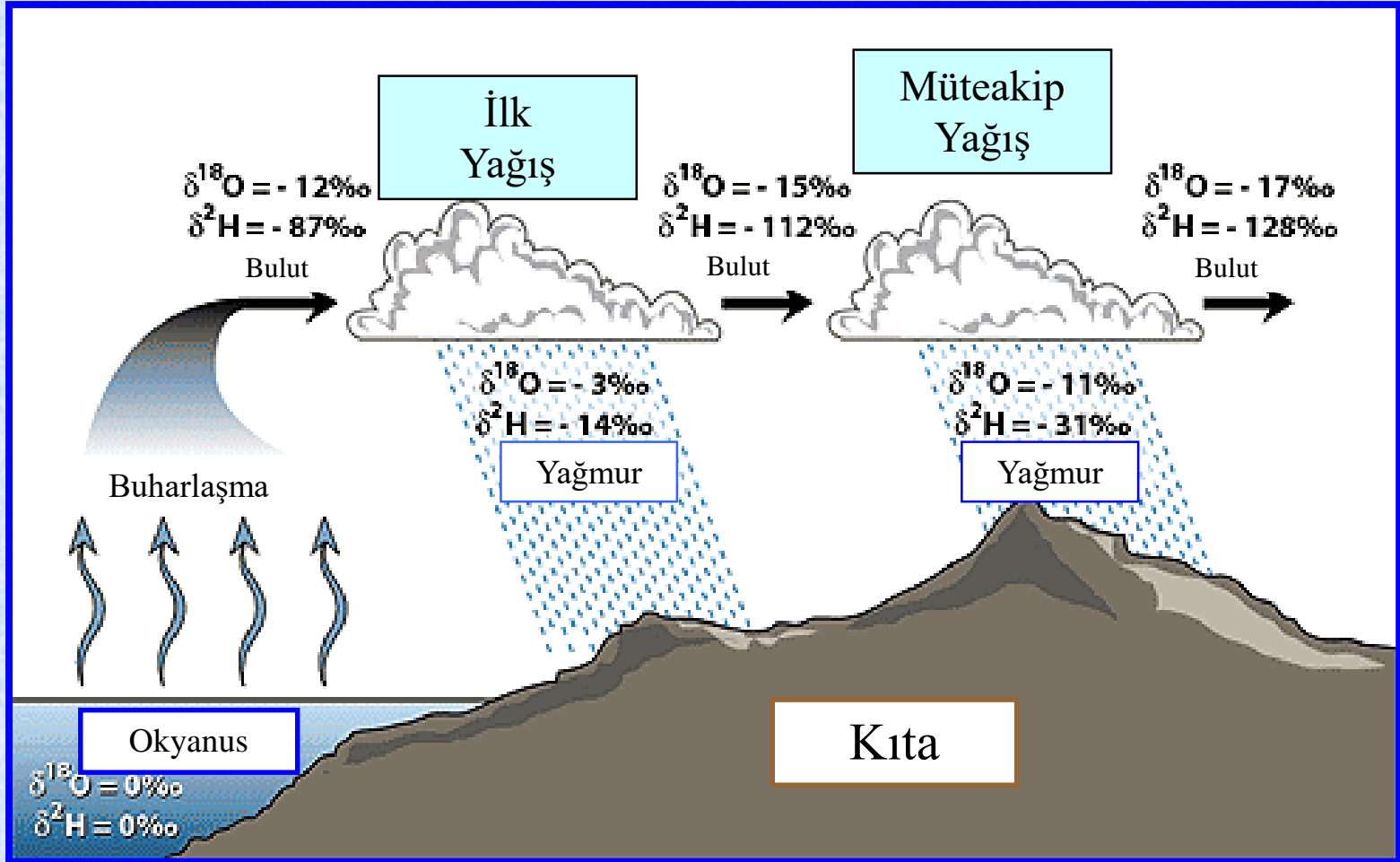
$$\Delta \approx (\alpha - 1) 10^3 \quad \text{veya} \quad \Delta \approx 10^3 \ln \alpha$$

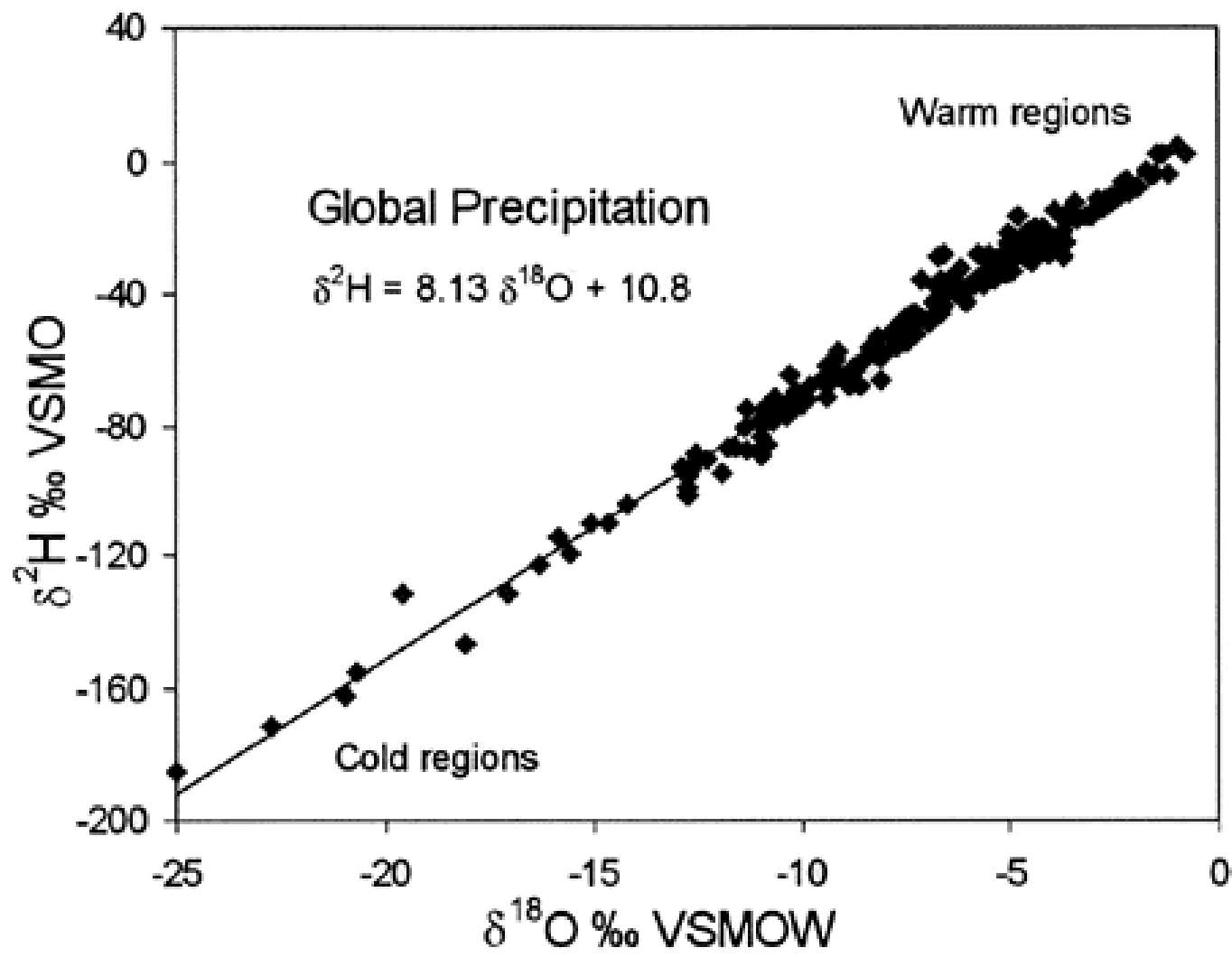
Oxygen - Hydrogen Isotopes

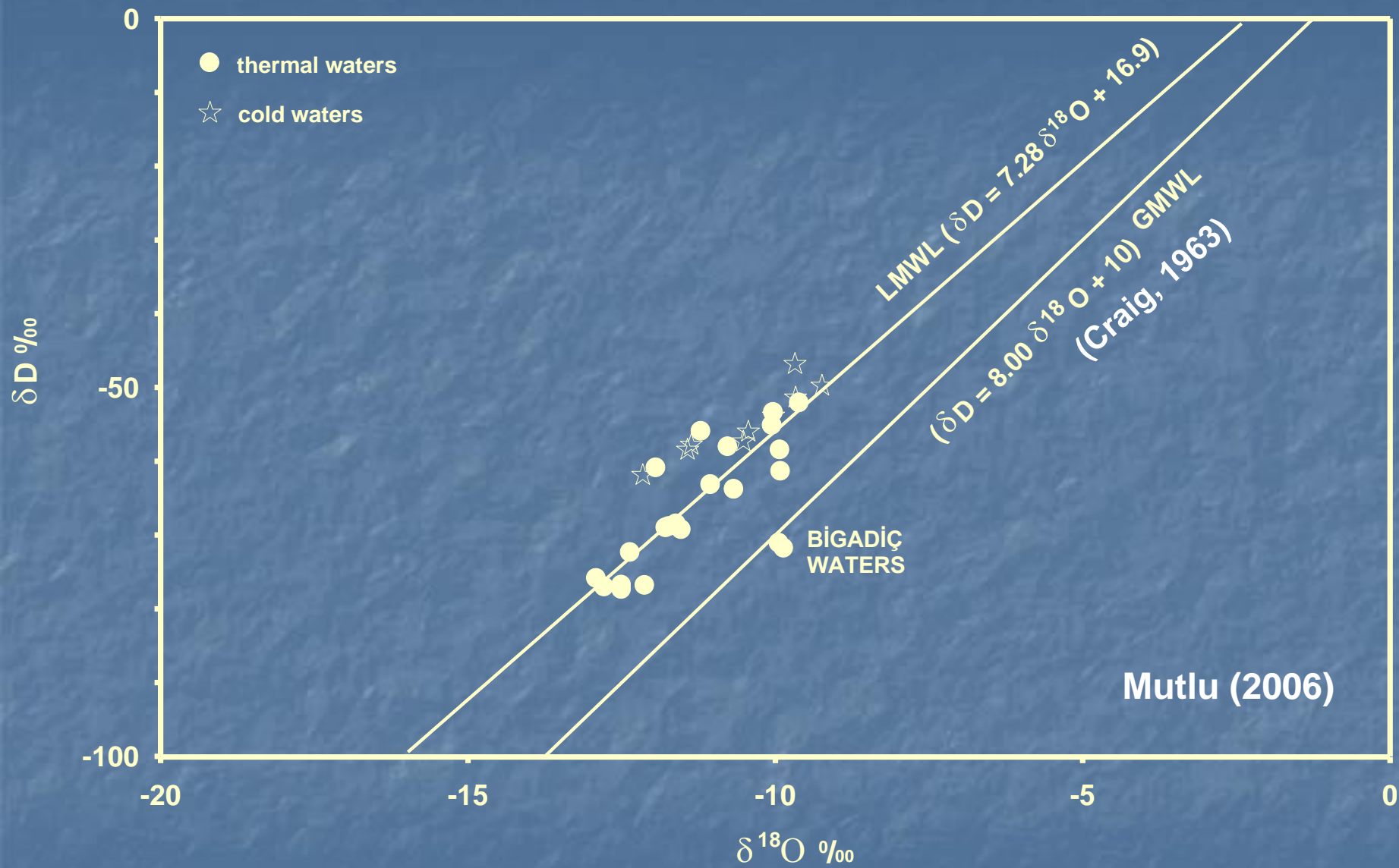
Processes affecting the isotopic composition of geothermal waters during their rise to the surface are:

- Exchange of ^{18}O with rocks
- Mixing of waters of different origin
- Boiling and associated vapor separation

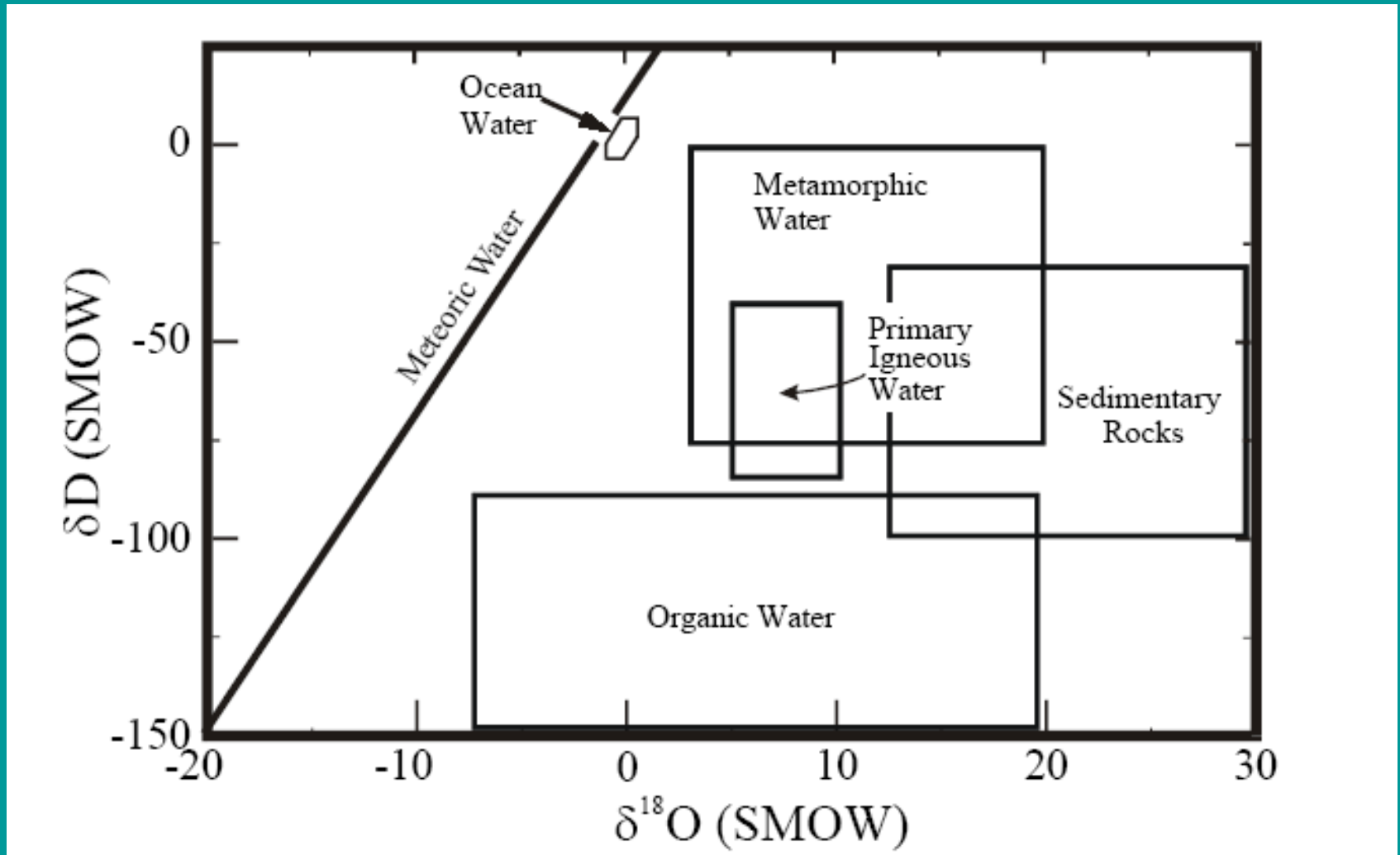








Oxygen-hydrogen isotope fields for different waters and for sedimentary rocks



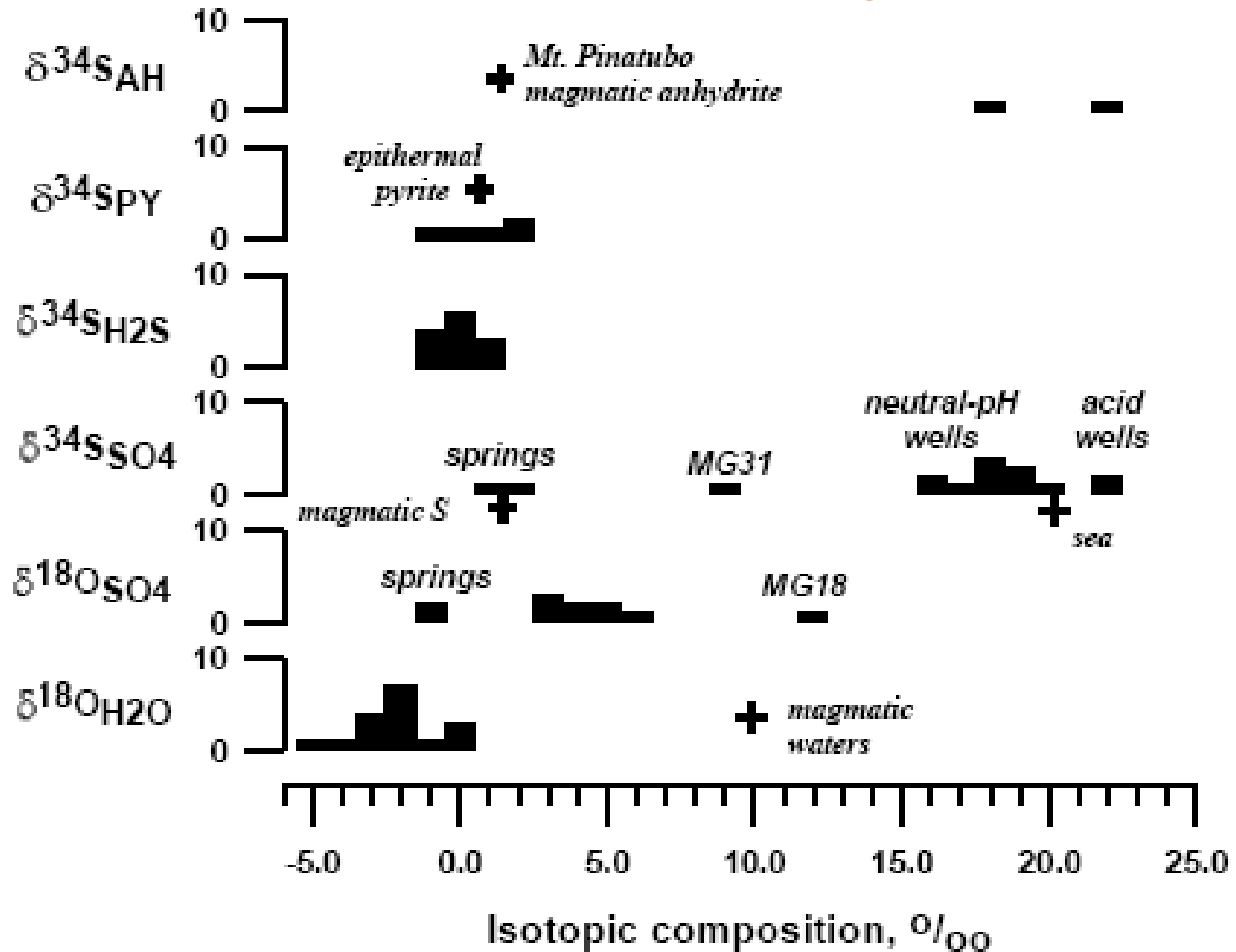
Sulfur Isotopes

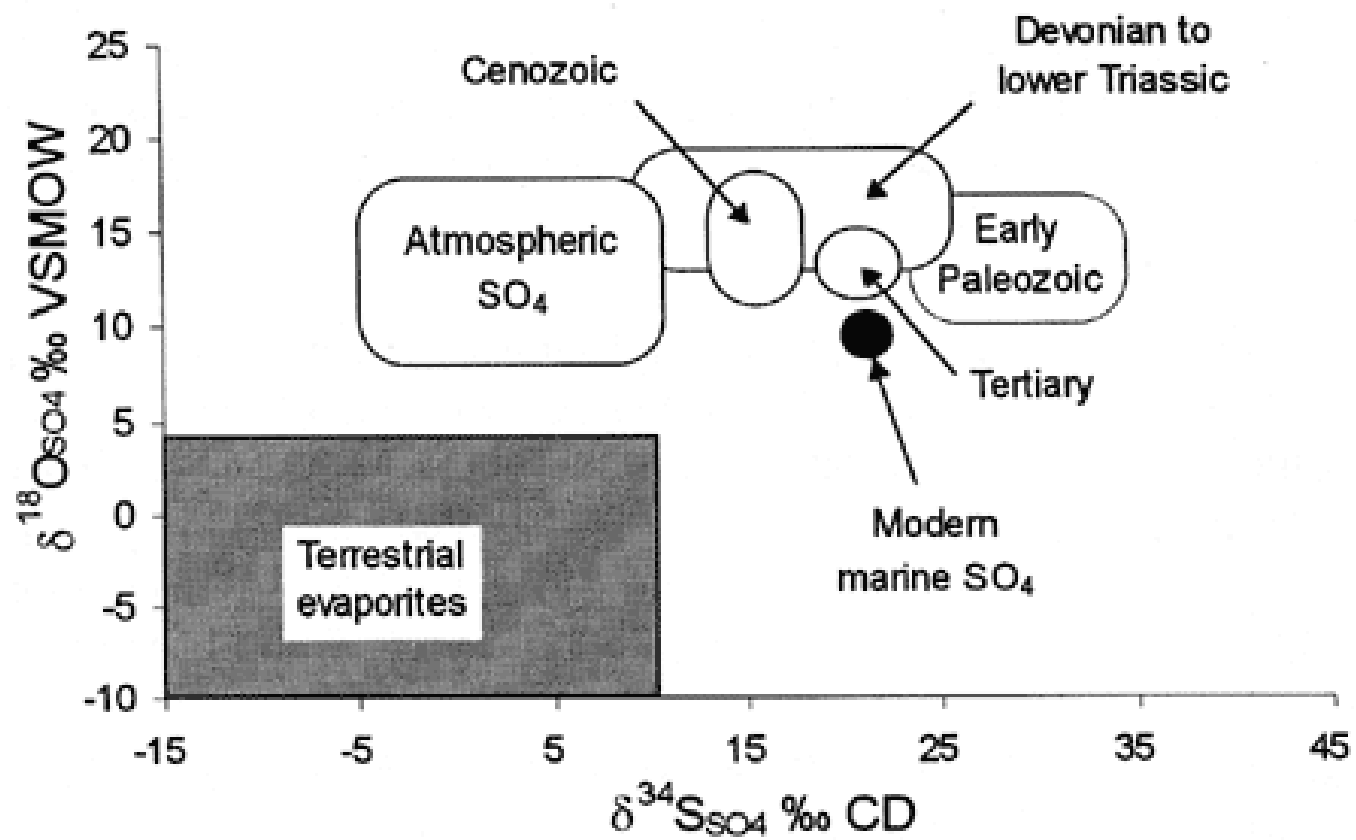
Source of sulfur in geothermal waters

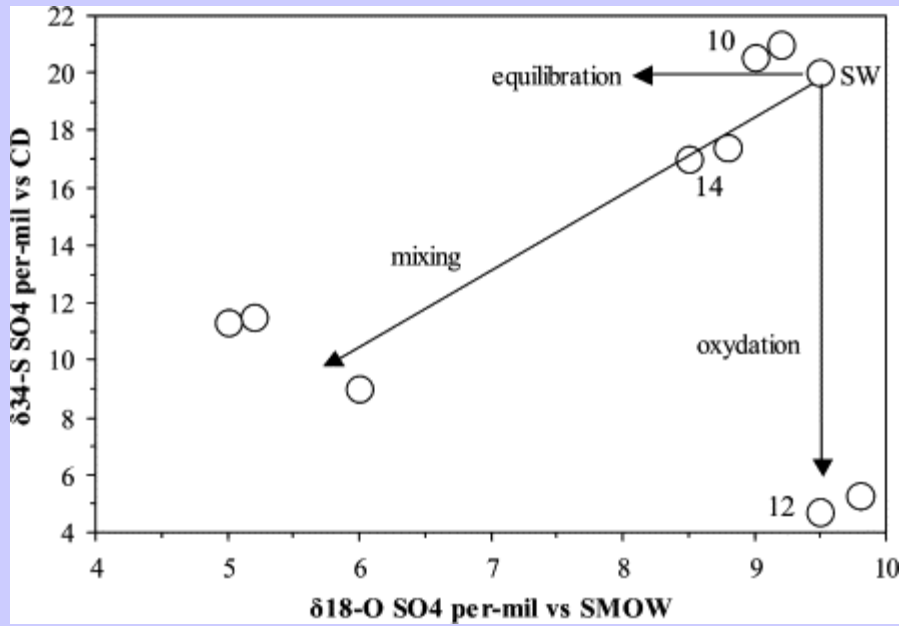
Multiple analyses

- $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4)
- $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4)
- $\delta^{34}\text{S}$ (Pyrite)
- $\delta^{34}\text{S}$ (H_2S)

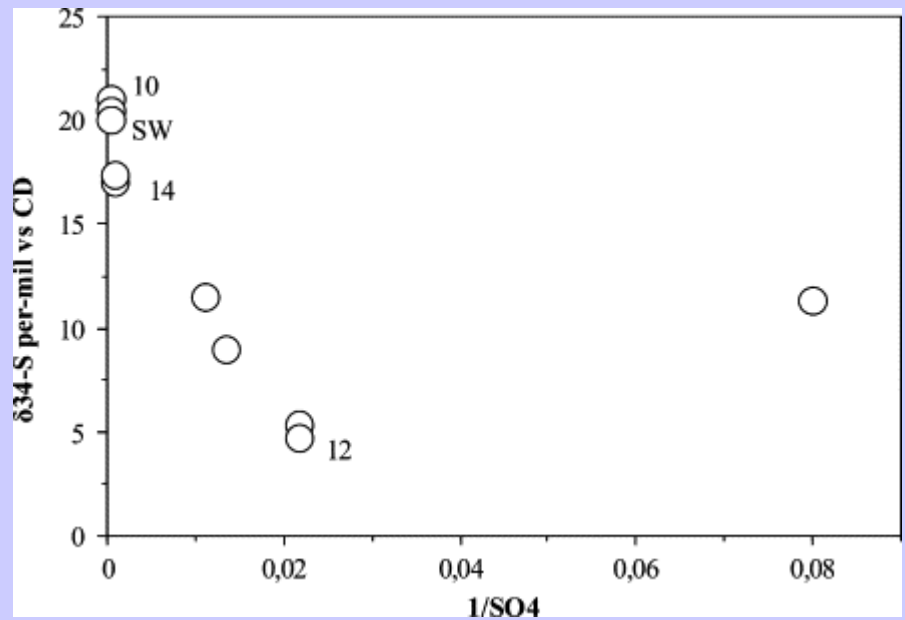
Salonga et al. (2000)

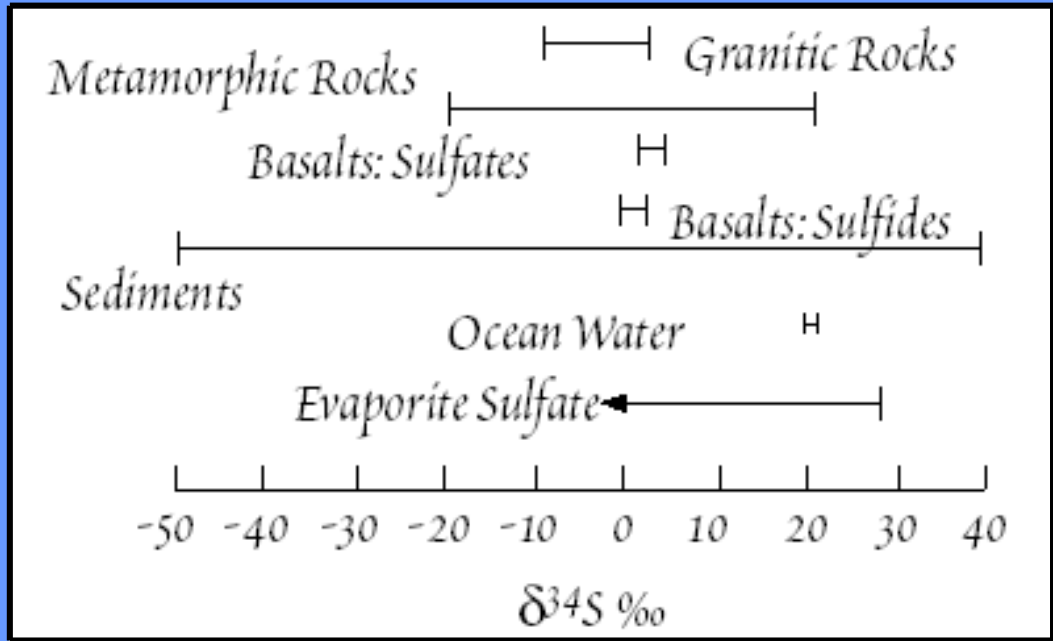


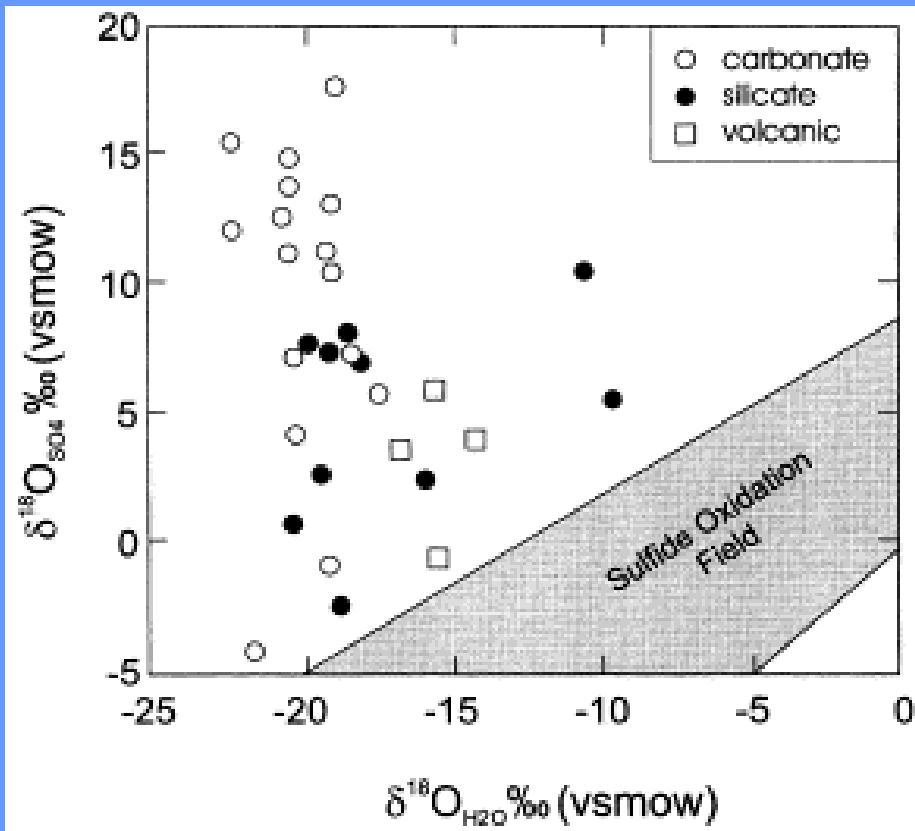




Dotsika et al. (2006)







Grasby et al. (2000)

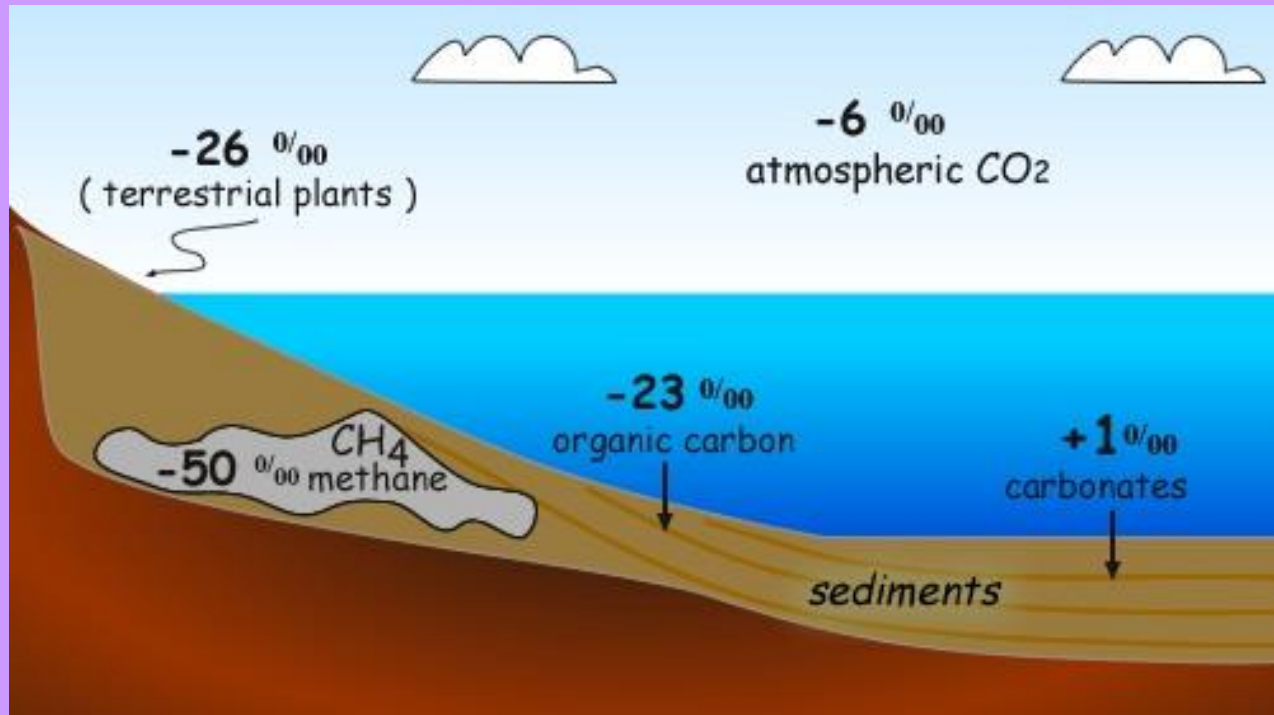
Carbon Isotopes

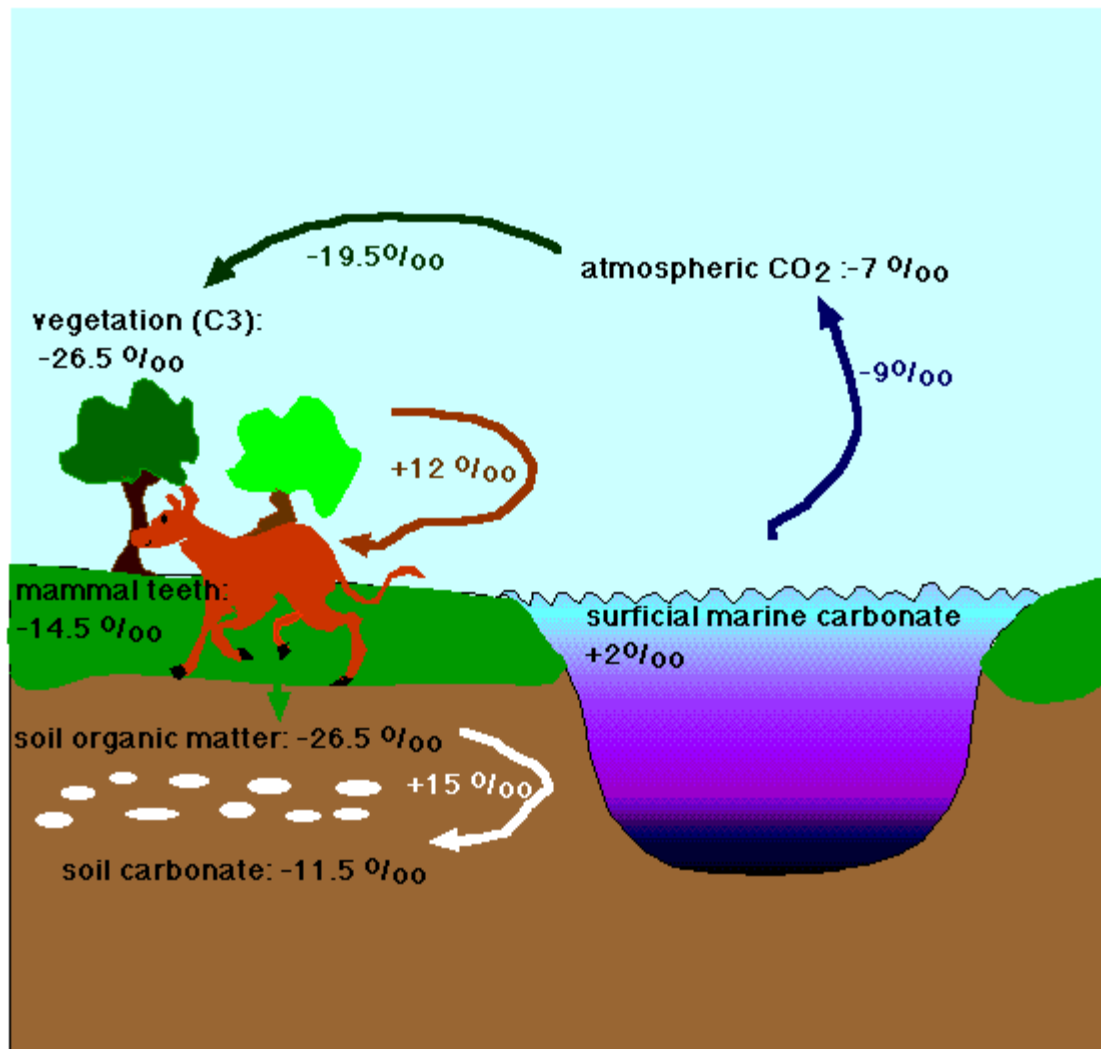
Source of carbon in geothermal waters

Multiple analyses

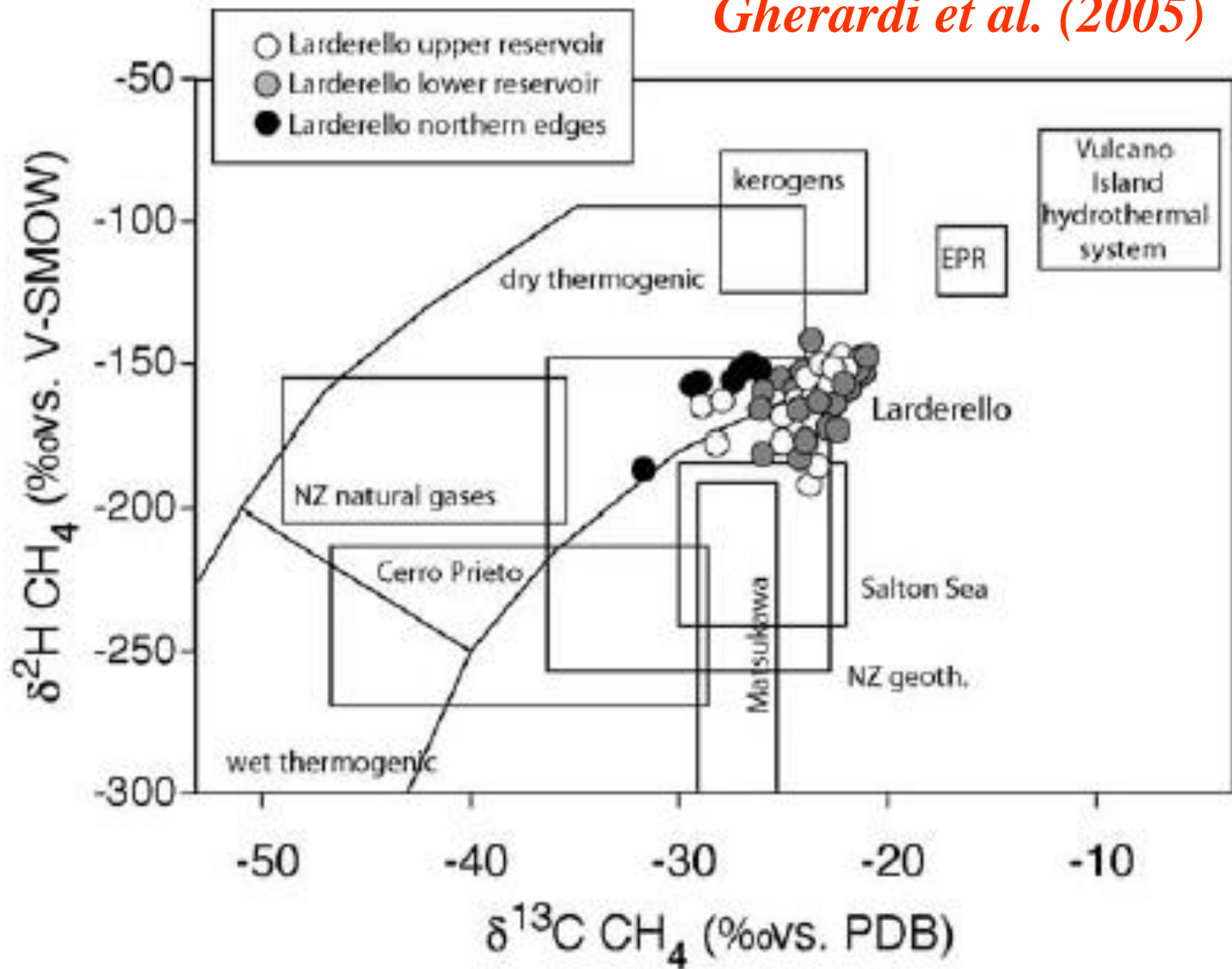
- $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^- - dissolved inorganic carbon)
- $\delta^{18}\text{O}$ (CaCO_3)
- $\delta^{13}\text{C}$ (CaCO_3)
- $\delta^{13}\text{C}$ (CO_2)

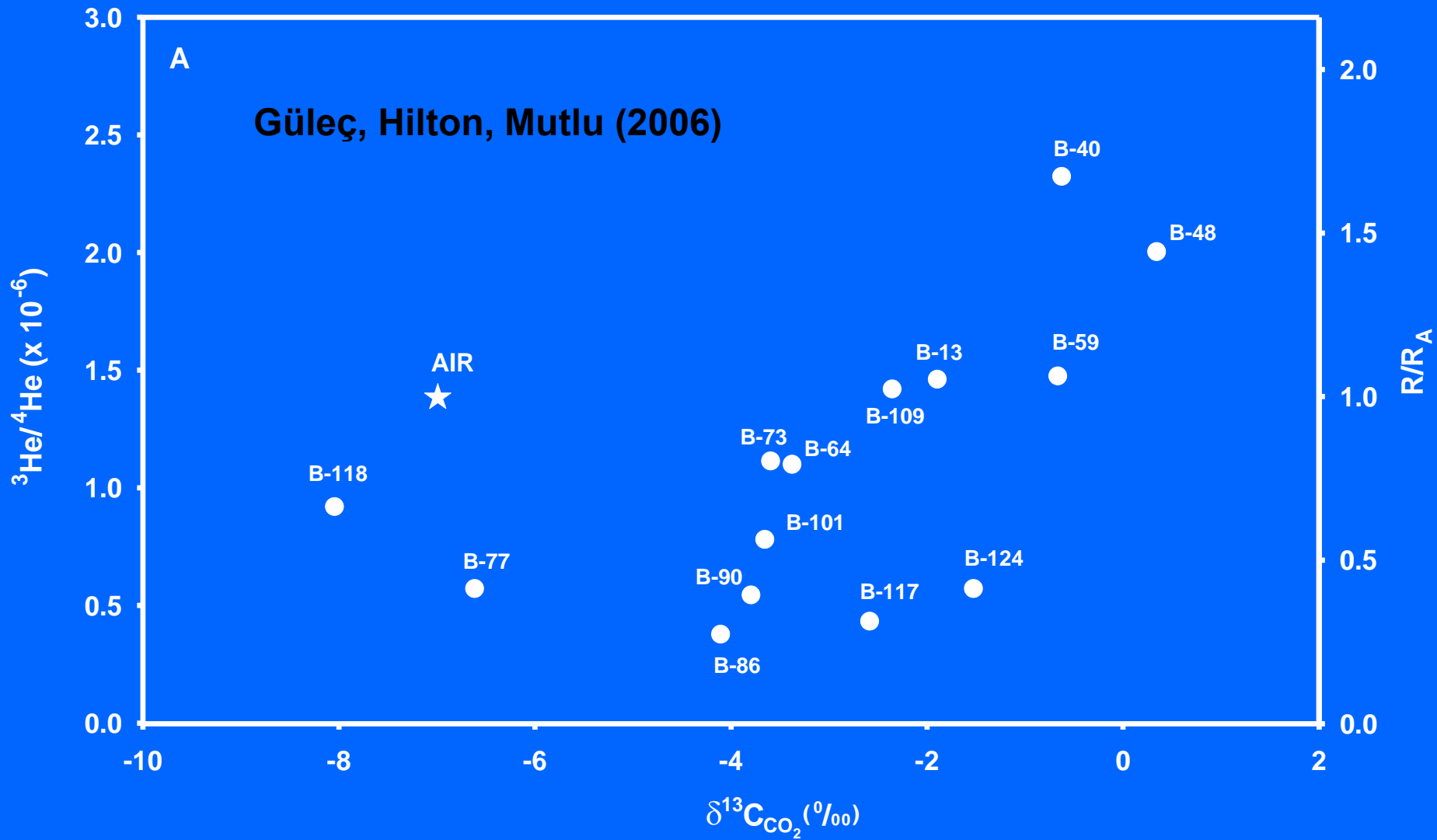
Carbon isotopic composition in various environments

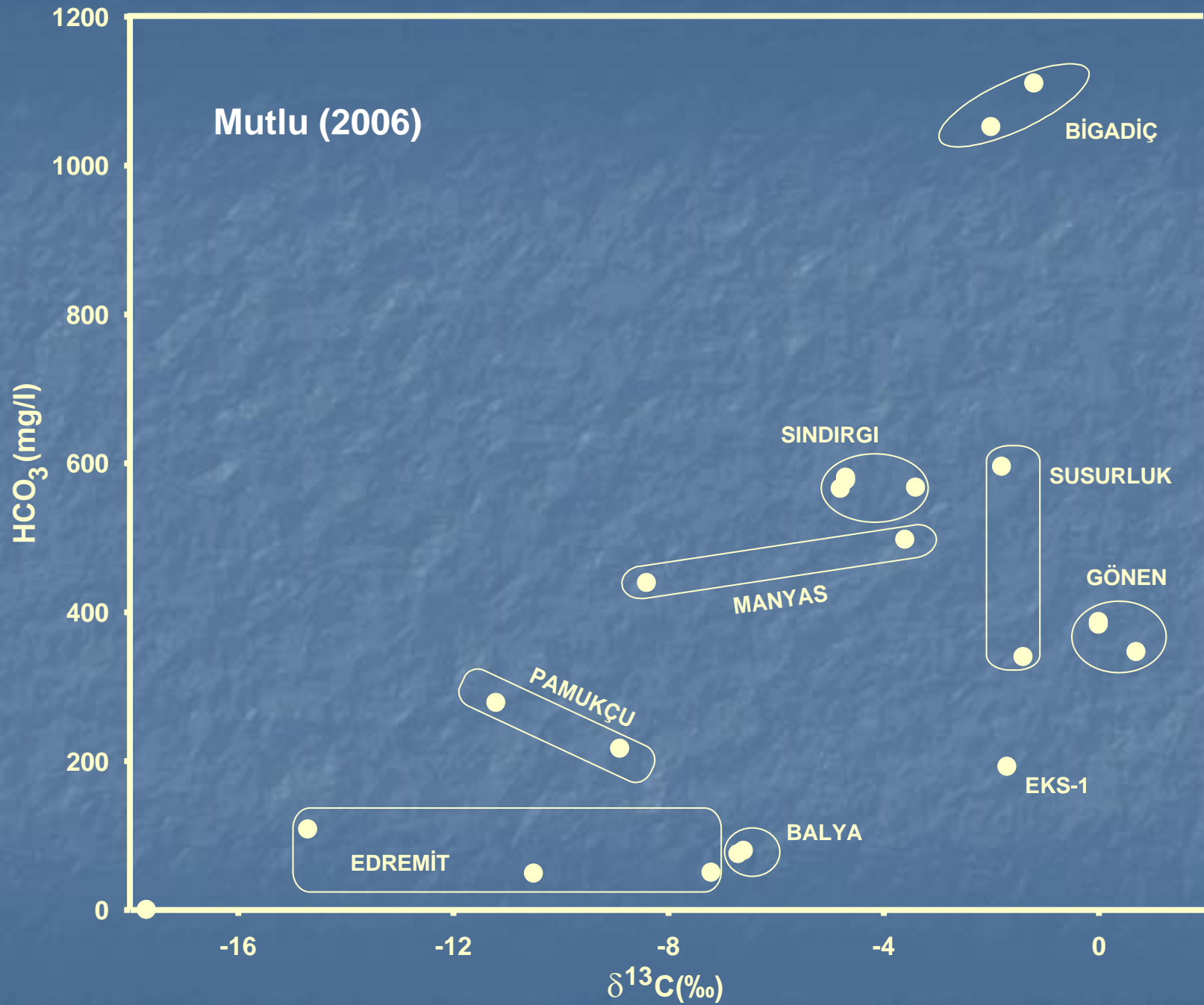


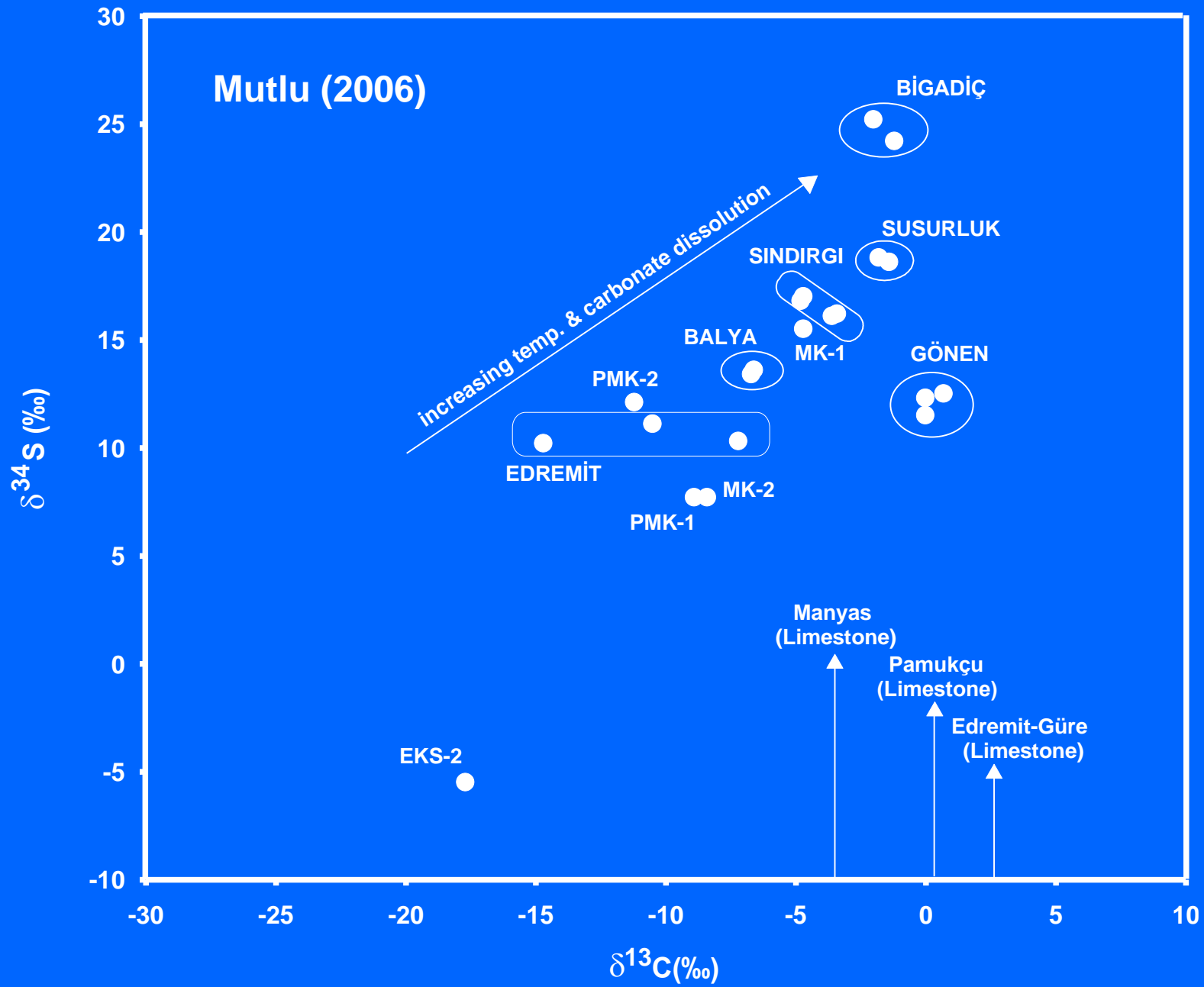


Gherardi et al. (2005)







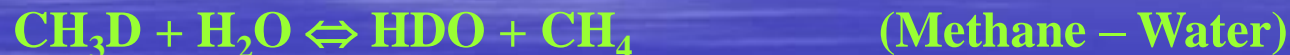


İZOTOP JEOTERMOMETRESİ

Jeotermal akışkanlar başta **karbon dioksit** olmak üzere, **metan, hidrojen** ve **su buharı** gibi çeşitli gazlar içermektedir. İzotopların jeotermal akışkandaki bileşenler arasındaki nispi dağılımı sadece sıcaklık tarafından denetlendiği göz önüne alınırsa, bu bileşiklerin herhangi ikisi izotop jeotermometresi olarak kullanılabilir. Bunun için, ilk olarak izotop değişim reaksiyonlarının **denge ayrımlanma faktörünün** (α) bilinmesi gerekir. Jeotermal sahanın termal tarihçesinin herhangi bir izotop jeotermometresi kullanarak ortaya konulması, söz konusu bileşikler arasında izotop dengesinin kurulmuş olmasına bağlıdır. İzotop dengesi için aşağıda verilen şartların sağlanmış olması gerekmektedir:

- **Çalışılan sıcaklık aralığında, izotopik ayrımlanma faktörü (α) sıcaklık gradyanının ölçülebilecek derecede yüksek olması gerekmekte ve farklı kökenli benzer bileşikler ile karışım olmadığı kabul edilmelidir.**
- **Jeotermal rezervuarda elde edilen izotopik dengenin örnekleme noktasında da sürdüğü ve ayrıca, örnekleme ile analiz arasında geçen süre boyunca izotopik değişimin hızının yeni bir izotopik dengenin kurulmasına olanak tanımayacak kadar yavaş olması gerekmektedir.**

ISOTOPIC GEOTHERMOMETERS



In systems where the concentration of gas species is too low for an isotopic temperature de-termination, sulfate water/sulfate-sulfide isotopic exchange reactions can be used for geothermometry:

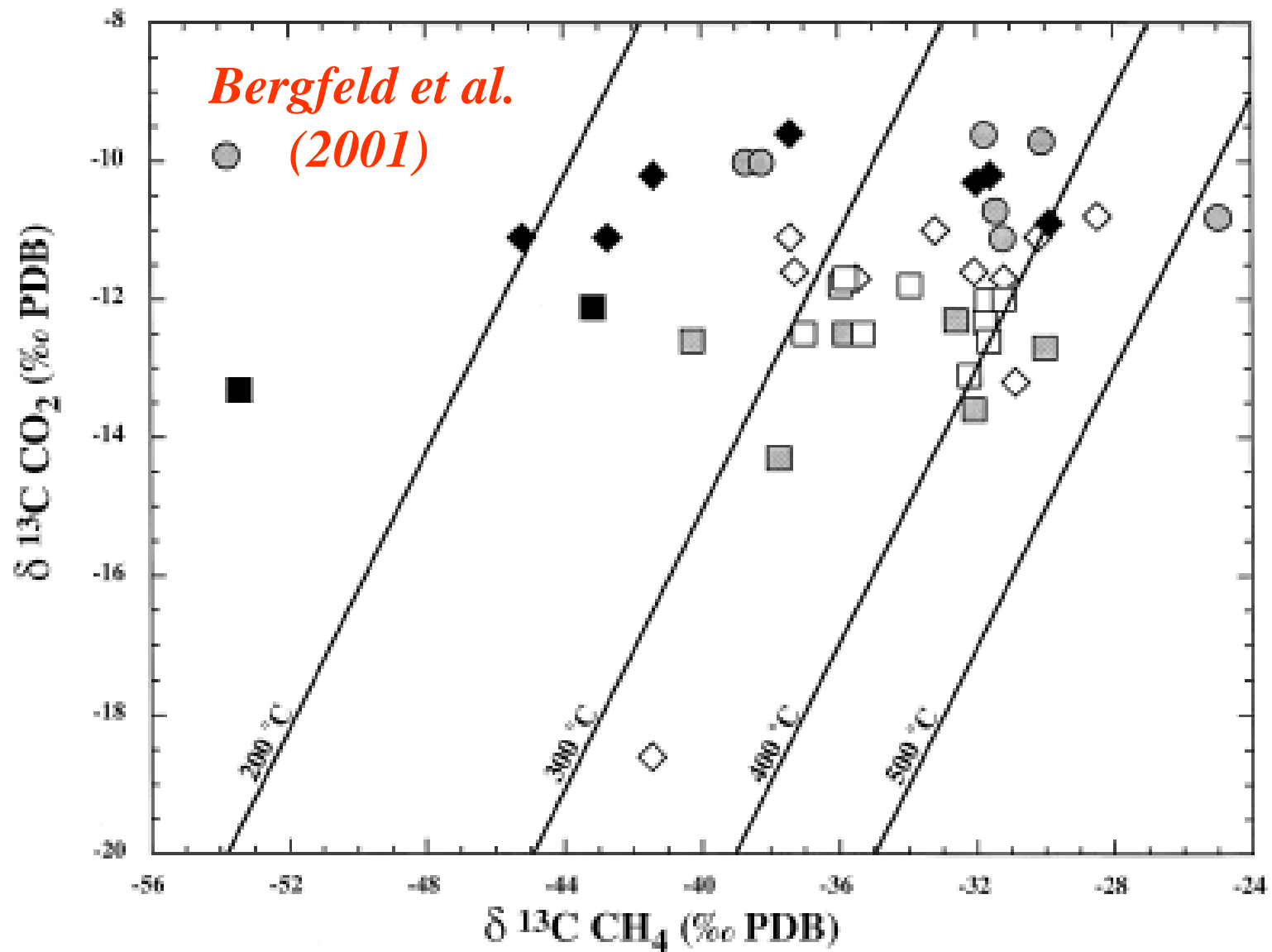


Tüm jeotermometrelerde herhangi I ve II bileşenleri için genel bir sıcaklık ilişkisi mevcuttur
(T Kelvin olarak):

$$\ln \Delta_{I-II} = \ln \frac{R_I}{R_{II}} = A + \frac{10^3 B}{T} + \frac{10^6 C}{T^2} \text{‰}$$

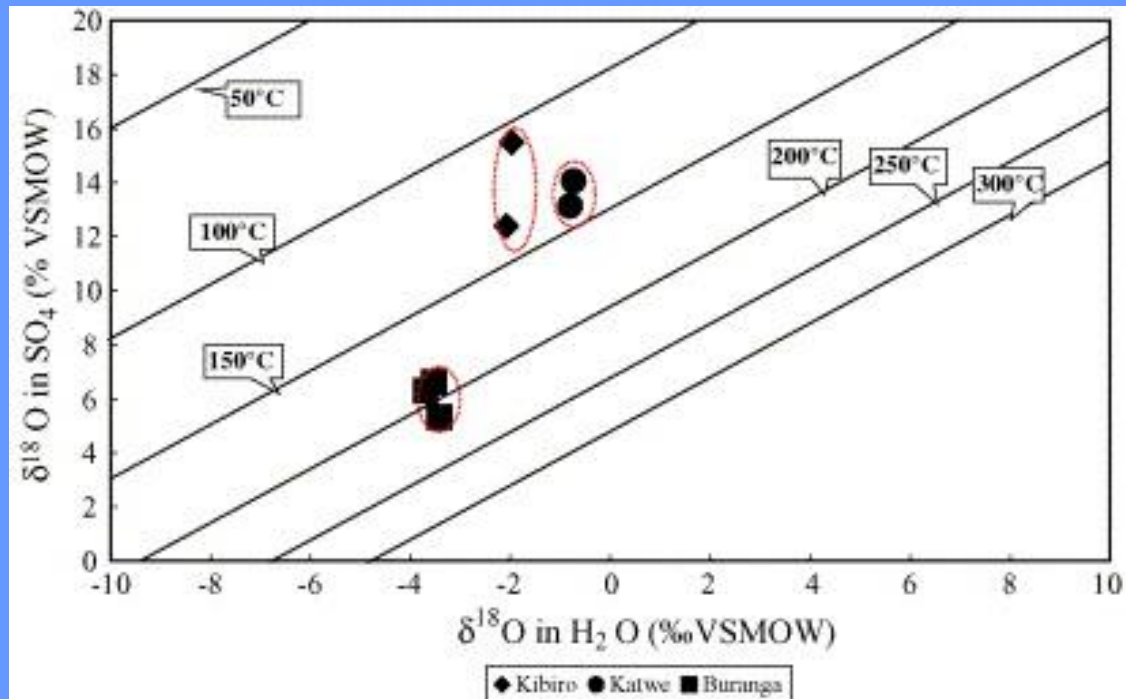
Coefficients of the most common isotope geothermometers.

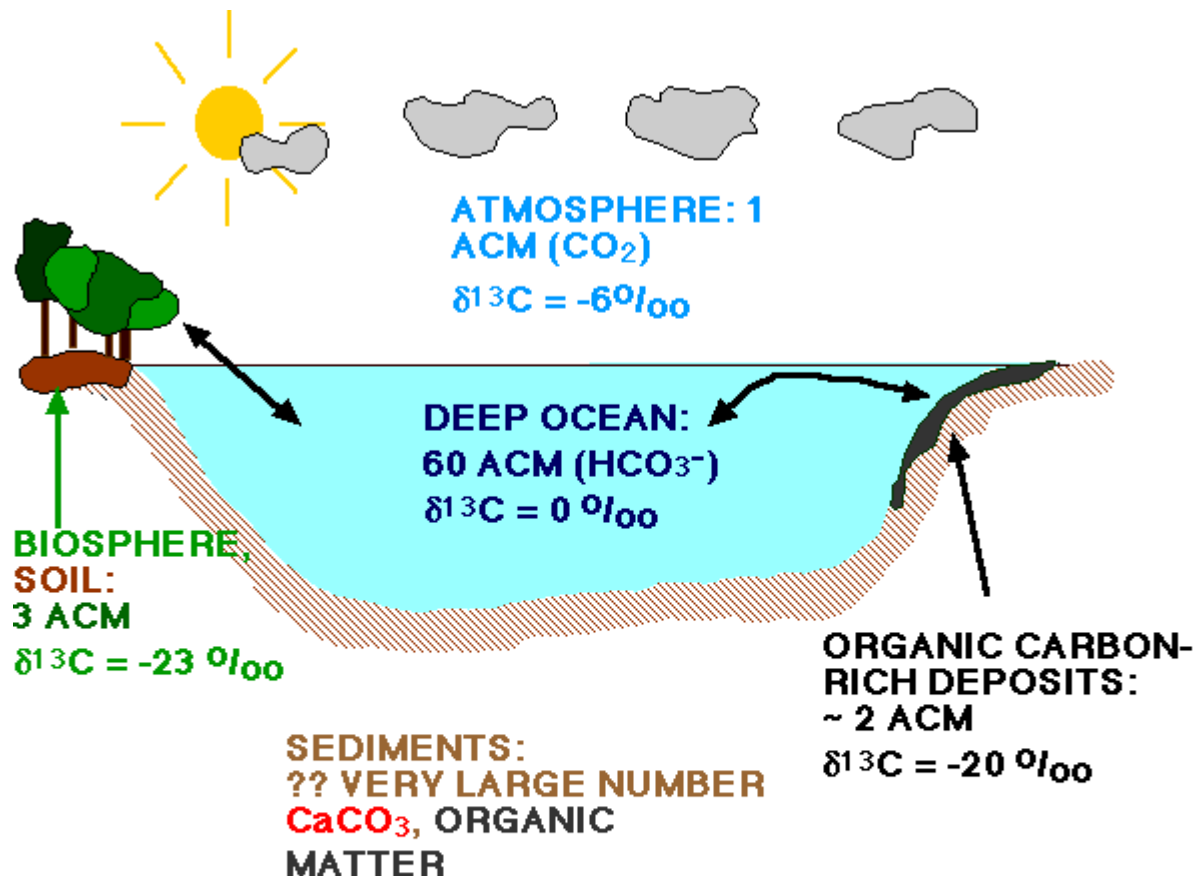
Geothermometer	Isotope	Phase	Reference	A	B	C
CO ₂ -CH ₄	δ ¹³ C		Theoretical	-9.560	15.25	2.432
			Ohmoto and Rye (1979)	$\Delta_{I-II} = 4.194 \times 10^8 T^{-3} - 5.21 \times 10^6 T^{-2} - 8.93 \times 10^3 T^{-1} + 4.36$		
			Richet et al. (1977)	$T = [15790 / (\Delta_{I-II} + 9.0)] - 173$ (°C)		
			Giggenbach (1982) Bottinga (1969)	$T = [22166 / (\Delta_{I-II} + 13.86)] - 273.15$ (°C)		
CH ₄ -H ₂ O	δD					
H ₂ -CH ₄	δD		Bottinga (1969) Richet et al. (1977)	-238.28	288.9	31.86
			Craig (1975)	$\ln \Delta_{I-II} = 181.27 \times 10^6 T^{-2} - 8.95 \times 10^{12} T^{-4} - 90.9$		
H ₂ -H ₂ O	δD	Vapor	Richet et al. (1977)	-217.3	396.8	11.76
		Liquid	Theoretical	-294.0	396.8	25.196
CO ₂ -H ₂ O	δ ¹⁸ O	Vapor	Richet et al. (1977)	-8.87	7.849	2.941
		Liquid	Theoretical	1961	18.29	7.626
SO ₄ ²⁻ -H ₂ O	δ ¹⁸ O		Lloyd (1968)	-5.60	0	3.251
			Mizutani and Rafter (1969)	-4.10	0	2.880
SO ₄ ²⁻ -H ₂ S	δ ³⁴ S		Kusakabe (1974)	2.6	0	6.04



- The Geysers (fumaroles/springs)
- The Geysers (wells)
- ◆ Clear Lake Region at SBM (wells/gas vents)
- ◇ General Clear Lake Region (springs/gas vents)
- Wilbur Springs District (springs)
- Hopland (wells/springs)

Bahati et al. (2005)





**EXCHANGE OF CARBON
BETWEEN BIOSPHERE - ATMOSPHERE - OCEAN:
TIME SCALES OF TENS TO THOUSANDS OF YEARS**

**BETWEEN THESE RESERVOIRS AND SEDIMENTS:
TIME SCALES OF HUNDRED THOUSANDS TO
MILLIONS OF YEARS**

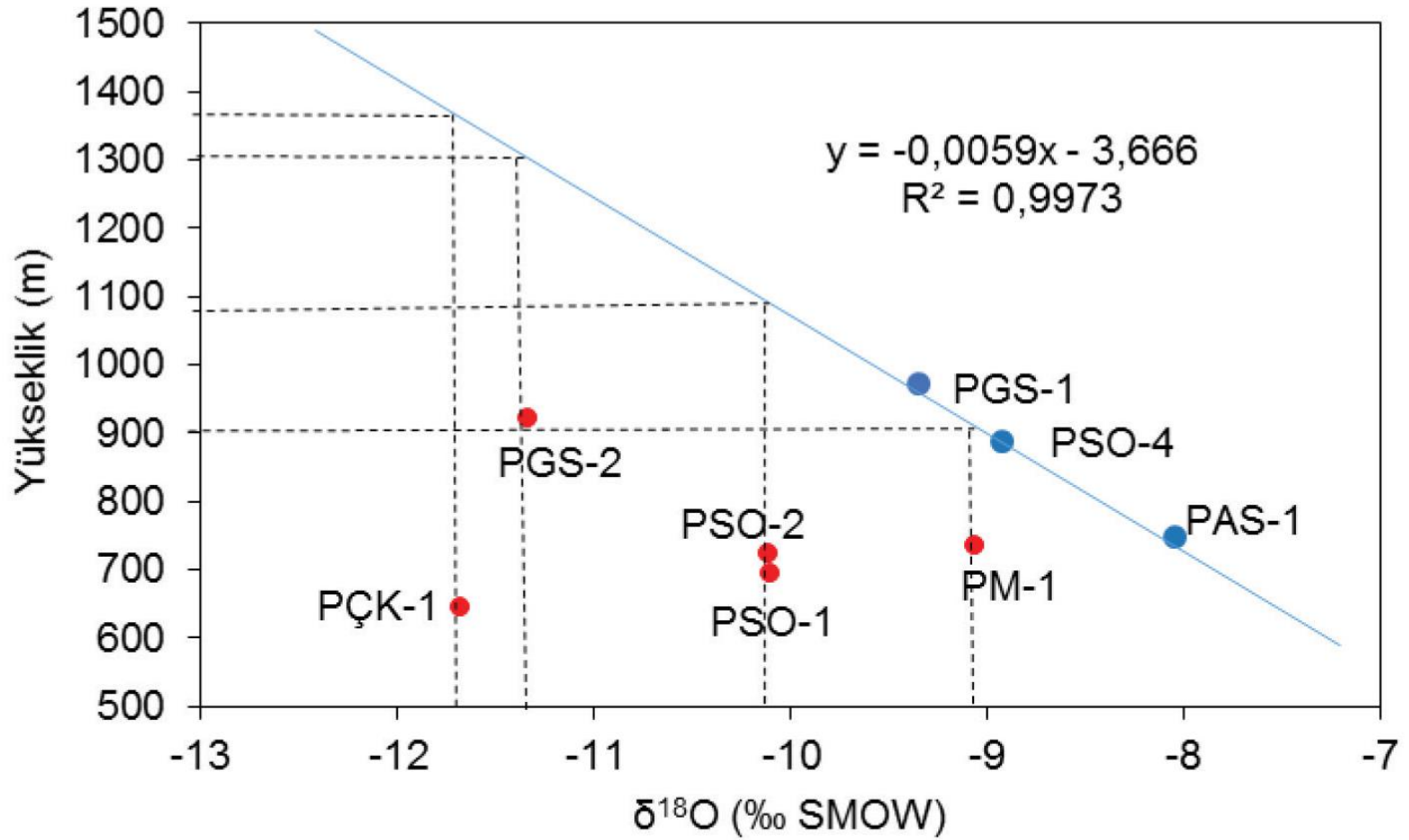
Rezervuar koşullarının izlenmesi

Jeotermal akışkanın sürdürülebilir şekilde üretiminin devam ettirilmesi için birtakım çalışmaların yapılması gerekir. Bunlar arasında:

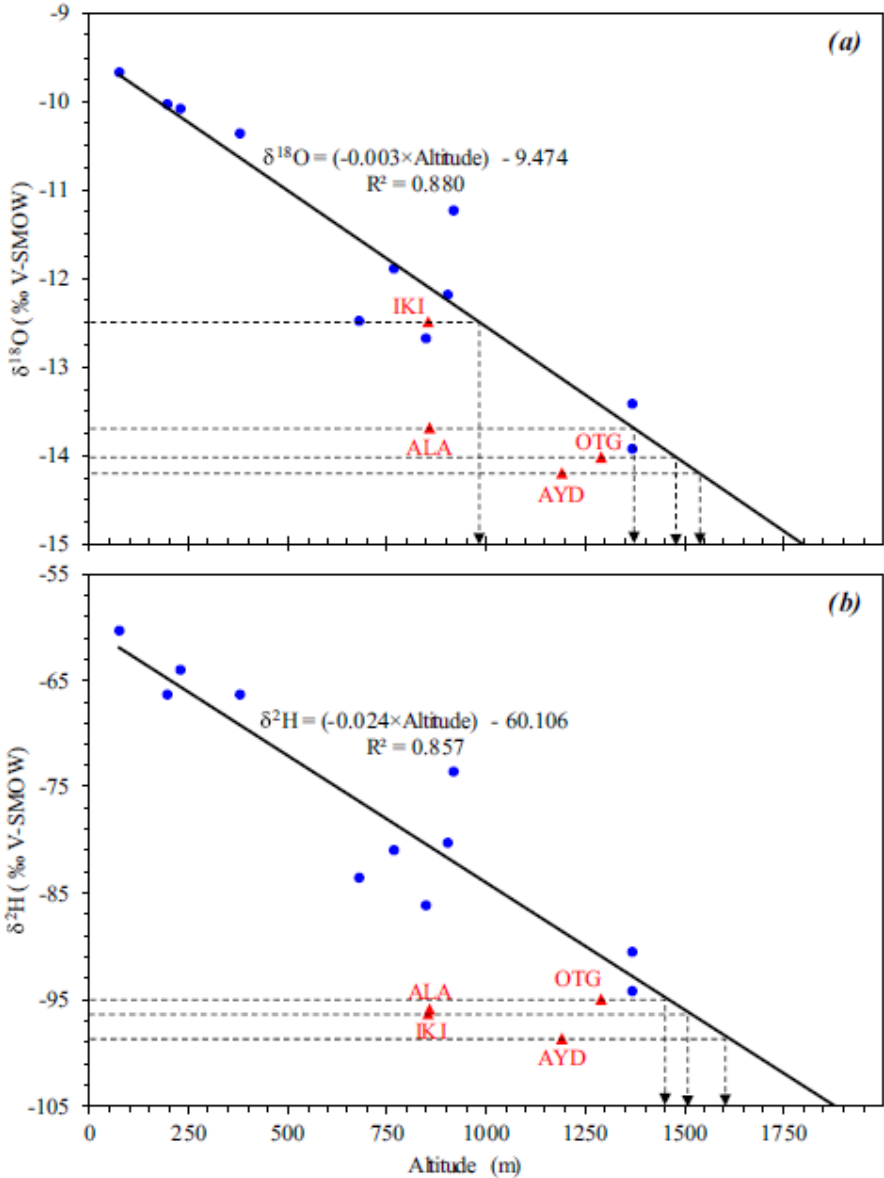
Hidrojeolojik bilanço hesabının yapılması (rezervuara ne kadar su giriyor, rezervuardan ne kadar üretim gerçekleştiriliyor)

- Beslenme yksekligi, yıllık yağış, buharlaşma, yzeyssel akış vb. belirlenmesi
- Üretilen akışkanın sıcaklık, TDS (kimyasal bileşim), basınç, pH ve duraylı izotop değişimlerinin izlenmesi

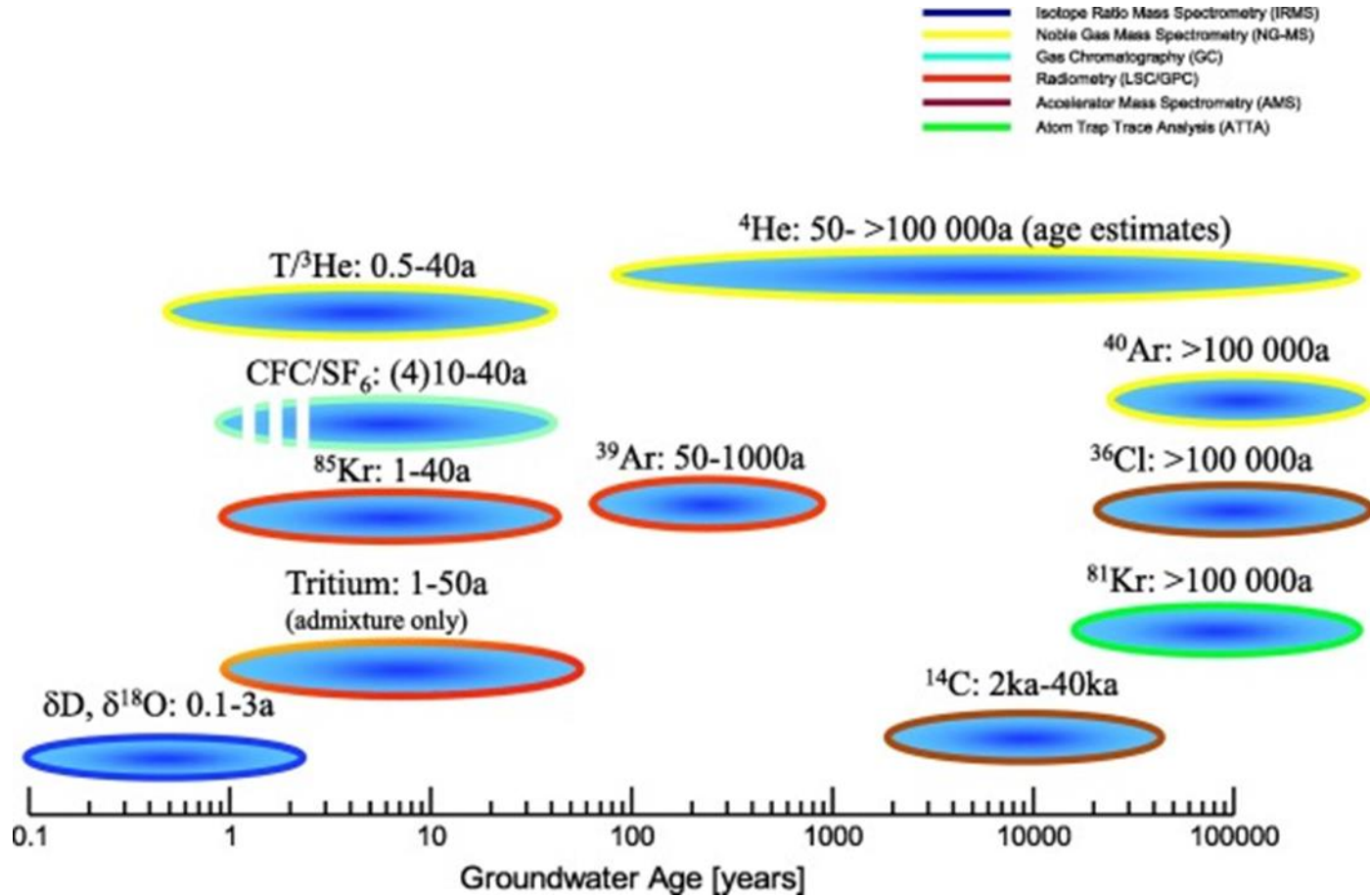
Beslenme yüksekliği tahminleri

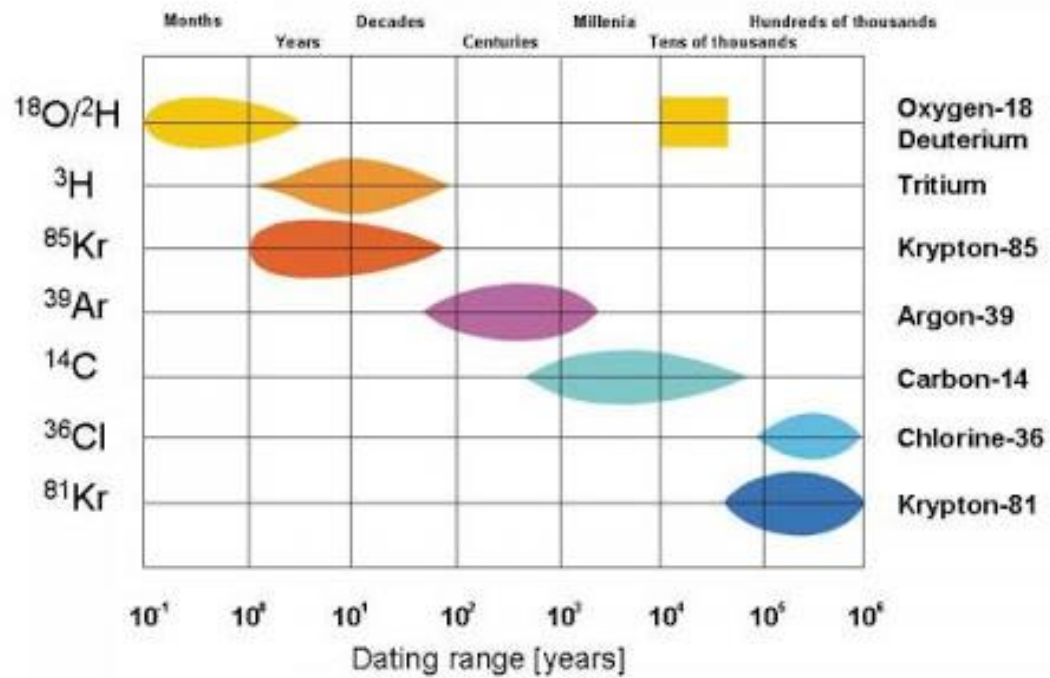


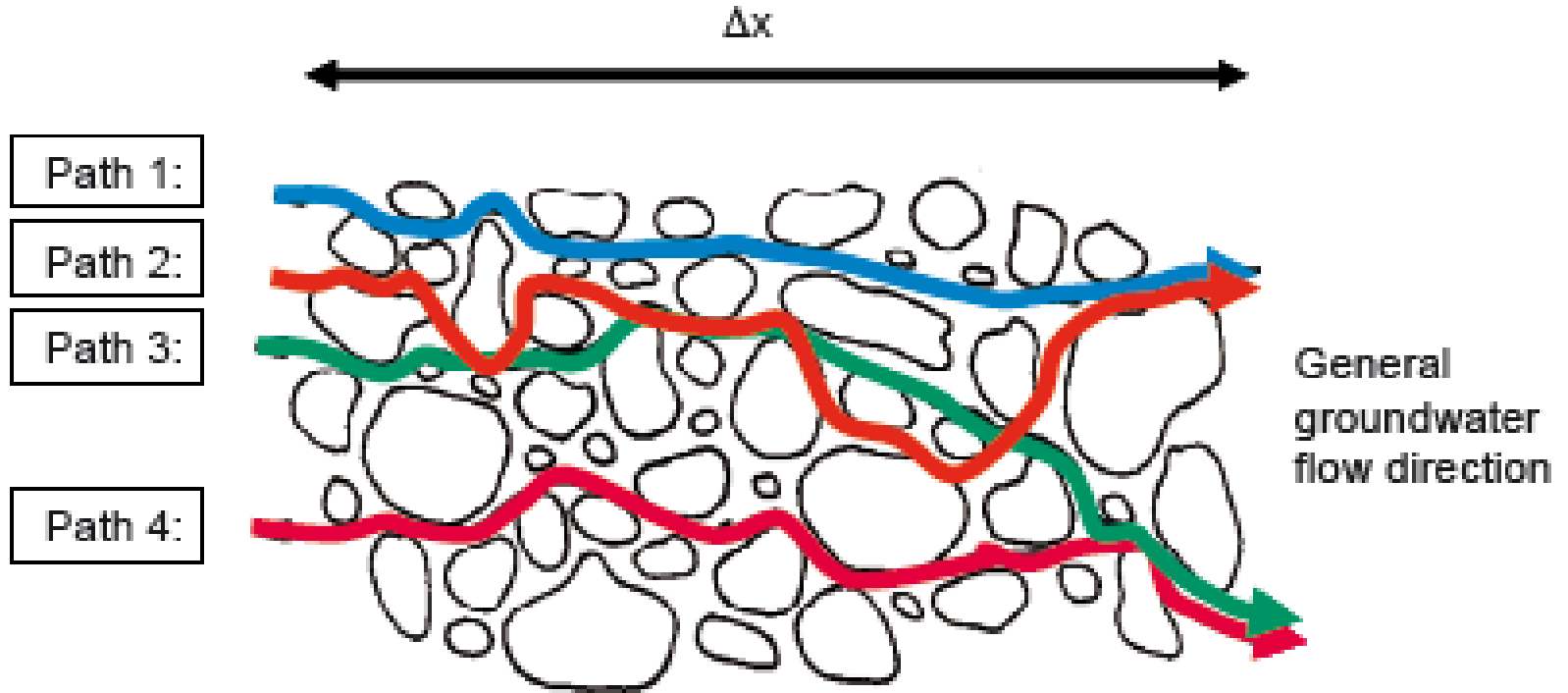
Beslenme yüksekliği tahminleri



Suların yaşlandırılması







Yeraltı su sisteminde dispersiyonun (yayıma) beslenmeden (recharge) boşalmaya (discharge) kadar farklı su yolları oluşmasındaki rolü.

¹⁴C Tekniđi ile Suların Yaşlandırılması

Radyokarbon yaşlandırma örnek içindeki ana radyonüklitin (¹⁴C) bozunma ile kaybolan miktarının ölçülmesini temel almaktadır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için sisteme yönelik iki önemli şartın sağlanmış olması gerekmektedir: (1) Ana radyonüklitin ilksel bileşiminin bilinmesi ve bu bileşimin geçmişte sabit olduğu (2) Sistemin, radyoaktif bozunma dışında, ana radyonüklit kaybına ve kazanımına karşı kapalı olması gerekmektedir. Bu şartlar sağlandığında, radyonüklit yarılanma ömrü göz önüne alınarak bozunma denkleminde suların yaşı hesaplanabilmektedir. Bu denklemden görünür ¹⁴C yaşlarının hesaplanması için ilksel ¹⁴C aktivitesinin (a_0) bilinmesi gerekmektedir. İlksel ¹⁴C değeri 100 pmC kabul edilirse (Clark ve Fritz, 1997) görünür (düzeltilmemiş) ¹⁴C yaşları hesaplanabilir.

$$a_t = a_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

a_0	Ana radyonüklitin ilksel aktivitesi
a_t	Ana radyonüklitin t zaman sonraki aktivitesi (ölçülen değer)
λ	Bozunma sabiti (¹⁴ C için: 5730 yıl)

Eşitlikten t çekilirse:

$$t = -8267 \cdot \ln \left(\frac{a_t^{14C}}{a_0^{14C}} \right)$$

Bu denklemden görünür ^{14}C yaşlarının hesaplanması için ilksel ^{14}C aktivitesinin (a_0) bilinmesi gerekmektedir. İlksel ^{14}C değeri 100 pmC kabul edilirse (Clark ve Fritz, 1997) görünür (düzeltilmemiş) ^{14}C yaşları hesaplanabilir. Daha anlamlı yaş sonuçları elde etmek amacı ile söz konusu suya ait $\delta^{13}\text{C}$ değerleri kullanılarak düzeltme uygulanır. ^{14}C değerleri çözünmüş inorganik karbonat (DIC) üzerinde ölçüldüğünden çözünmüş karbonat kaynağına karbon eklenmesi, karbon uzaklaştırılması veya karbon değişimi gibi süreçler aynı zamanda suyun ^{13}C bileşimini de etkiler. Bu husus göz önüne alınarak, karbon izotop kütle dengesinden q faktörü hesaplanır.

$$q = \frac{\delta^{13}\text{C}_{DIC} - \delta^{13}\text{C}_{Karb.Kayaç}}{\delta^{13}\text{C}_{Toprak} - \delta^{13}\text{C}_{Karb.Kayaç}}$$

$\delta^{13}\text{C}_{DIC}$ Su örneğinde ölçülen karbon izotop bileşimi

$\delta^{13}\text{C}_{Toprak}$ Toprak CO_2 'nin $\delta^{13}\text{C}$ değeri (genellikle -23‰ civarında)

$\delta^{13}\text{C}_{Karbonat}$ Çözünen karbonatlı kayacın $\delta^{13}\text{C}$ değeri (genellikle 0‰ civarında)

Bu durumda, yaş denklemi aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenmiştir.

$$t = -8267 \cdot \ln \frac{a^{14}\text{C}_{DIC}}{q \cdot a_0^{14}\text{C}_{DIC}}$$

