

Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi

Pamukkale University Journal of Engineering Sciences



# Hasanoğlan (Ankara) petrol sisteminin organik hidrojeokimyasal kanıtları

# Organic hydrogeochemical evidences of Hasanoğlan (Ankara) petroleum system

Adil ÖZDEMİR1\*

<sup>1</sup>Adil Özdemir Danışmanlık, Ankara, Türkiye. adilozdemir2000@yahoo.com

Geliş Tarihi/Received: 25.05.2018, Kabul Tarihi/Accepted: 04.09.2018 \* Yazışılan yazar/Corresponding author doi: 10.5505/pajes.2018.12316 Araştırma Makalesi/Research Article

#### Öz

Bu makale, Hasanoğlan (Ankara) bölgesinin organik hidrojeokimyasal, iyot jeolojisi ve tektonik özellikleri incelenerek bölgenin petrol ve doğalgaz potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik bir çalışmadır. Çalışma, üç aşamada yürütülmüştür. Birinci aşamada, bölgenin stratigrafik ve tektonik ilişkilerini konu alan öncel çalışmalar incelenmiştir. Böylece, organik hidrojeokimyasal ve jeofizik değerlendirmeler için gerekli olan veriler derlenmiştir. İkinci aşamada, manyetik ve bölgesel gravite haritaları hazırlanarak çalışma alanındaki tektonik yapıların özellikleri incelenmiş ve olası petrol kapanı belirlenmiştir. Son aşamada ise, elde edilen tüm veriler birlikte yorumlanarak Hasanoğlan bölgesinin petrol ve doğalgaz potansiyeli değerlendirilmiştir. Bölgedeki su kaynaklarından alınan su numunelerinde yapılan TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analizlerinde, n-alkan hidrokarbonlar tespit edilmiştir. Su numunelerindeki n-alkanların tamamı, ham petrol (petrojenik) hidrokarbonlarıdır. Olgun petrol hidrokarbonları içeren ve iyotça zengin suların varlığı nedeniyle, bölge yüksek petrol ve doğalgaz potansiyeline sahiptir.

Anahtar kelimeler: Hasanoğlan, Karakaya karmaşığı, Petrol ve doğalgaz potansiyeli, TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları), Organik hidrojeokimya, iyot

# 1 Giriş

Petrol ve doğalgaz arama faaliyetleri, jeolojik, jeofizik ve sondaj çalışmalarını içerir. Bu çalışmalar, aramanın yapıldığı bölgede daha önce yapılmış olan tüm jeolojik, jeofizik ve sondaj verilerinin (yüzey ve yeraltı jeolojisi haritaları, sismik, gravite ve manyetik haritalar, her türlü laboratuar çalışmaları vb.) temin edilerek değerlendirilmesi ile başlar. Mevcut verilere ek olarak ihtiyaç duyulabilecek yeni veriler elde edilir ve değerlendirmeler yapılır. Böylece, arama yapılan bölgede ekonomik miktarda petrol birikimine rastlanılabilecek potansiyel alan(lar) belirlenir. Potansiyel olarak belirlenen alanlarda kazılan sondaj kuyularında yapılan testlerde, ekonomik miktarda petrol ve/veya doğalgaza rastlanması durumunda yeni bir petrol sahası keşfedilmiş olur. Keşiften sonra, geliştirme sondajlarına ve üretim faaliyetlerine başlanır.

Çalışma alanı olan Hasanoğlan (Ankara) bölgesinde (Şekil 1) geniş alanlar kaplayan Karakaya karmaşığı üzerine çok sayıda genel jeolojik amaçlı (bölgenin jeolojik ve tektonik özelliklerini belirlemeye yönelik olarak) araştırma yapılmıştır (bazı çalışmalar [1]-[4]). Bu çalışma, inceleme alanının ana birimi olan Karakaya karmaşığının petrol ve doğalgaz potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik yapılan ilk çalışmadır. Karakaya karmaşığının seçilme nedeni, ülkemizdeki karmaşıkların (komplekslerin) petrol ve doğalgaz potansiyelinin yeterince araştırılmamış olmasıdır.

#### Abstract

This article is a study to evaluate the oil and gas potential of the region by investigating the organic hydrogeochemical, iodine geology and tectonic characteristics of Hasanoğlan (Ankara) region. The study was conducted in three steps. In the first step, preliminary studies on the stratigraphic and tectonic relations of the region have been examined. Thus, the data required for organic hydrogeochemical and geophysical evaluations are compiled. In the second step, aeromagnetic and regional gravity maps were prepared and the possible oil trap and characteristics of the tectonic structures in the study area were determined. In the last step, all data are evaluated and oil and gas potential of Hasanoğlan region is interpreted. TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) analysis results of water samples showed n-alkane hydrocarbons. All n-alkanes in water samples are crude oil (petrogenic) hydrocarbons. Due to the presence of mature petroleum hydrocarbons and iodine-rich waters, the region has high oil and gas potential.

**Keywords:** Hasanoğlan, Karakaya complex, Oil and gas potential, TPH (Total Petroleum Hydrocarbons), Organic hydrogeochemistry, Iodine

Güneydoğu Anadolu havzasındaki 49 petrol sahasındaki 234 adet ve Trakya havzasındaki 3 petrol sahasındaki 9 üretim kuyusu formasyon suyunda petrol ile iyot arasındaki ilişki incelenmiştir [5]. Çalışmada, Güneydoğu Anadolu ve Trakya havzalarındaki petrol rezervuar sularının tamamının tuzlu olmadığı, ancak dünyanın diğer petrol ve doğalgaz sahalarında olduğu gibi tamamının iyotça zengin olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, bir petrol veya doğalgaz havzasındaki hidrokarbonları oluşturan kaynak kayaların organik madde (kerojen) içeriği ne kadar yüksek ise, rezervuar formasyon sularındaki iyot miktarının da (dolayısıyla petrol doygunluğunun da) aynı oranda artacağı, su doygunluğunun da aynı oranda azalacağı bildirilmiştir. İyot miktarı ne kadar yüksek ise, havzada bulunan sahaların rezervlerinin de aynı oranda yüksek olduğu belirlenmiştir. İyotça zengin suların Güneydoğu Anadolu havzasında petrol ve doğalgaz üretimi yapılabilir (olgun hidrokarbon içeren) rezervuarlar için doğrudan bir belirteç olduğu belirtilmiştir. Çalışmada, rezervuar hedefli iyot jeolojisi ve hidrojeolojisi verilerinin, diğer jeolojik ve jeofizik yöntemler ile birlikte kullanılması durumunda, hidrokarbon arama riskini en aza indirmek ve ticari üretim yapılabilir yeni yatakların keşfedilebilmesi için pratik ve etkili bir araç olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.



(1): Üst Karakaya napı. (2): Alt Karakaya napı. (3): Ankara grubu. (4): Anadolu napı. (5): Örtü kayaları.
(6): Bindirme fayı. (7): Ters fay. (8): Çalışma alanı [1]-[3]'ten düzenlenmiştir.

Şekil 1: Karakaya karmaşığının Türkiye kuzeyindeki dağılımı ve Ankara'nın basitleştirilmiş jeoloji haritası.

Bu çalışma sonucuna göre, iyotça zengin sular aynı zamanda petrol hidrokarbonlarınca da zengin olmalıdır. Hasanoğlan bölgesi su örneklerinde bu varsayım kanıtlanmıştır.

Çalışma, genel olarak üç aşamada yürütülmüştür. Birinci aşamada, bölgenin stratigrafik ve tektonik ilişkilerini konu edinen öncel çalışmalar incelenmiştir. Böylece, hidrojeokimyasal ve jeofizik değerlendirmeler için gerekli olan jeolojik veriler derlenmiştir. İkinci aşamada, havadan manyetik ve bölgesel gravite haritaları hazırlanarak çalışma alanındaki tektonik yapıların özellikleri ve olası petrol kapanı belirlenmiştir. Son aşamada ise, tüm veriler birlikte yorumlanarak Hasanoğlan bölgesinin petrol ve doğalgaz potansiyeli değerlendirilmiştir.

# 2 Jeoloji

Çalışma alanı ve civarında üç ana birim görülmektedir. Bunlar; yaşlıdan gence doğru Karakaya karmaşığı, Ankara grubu, Anadolu karmaşığı ve örtü kayalarıdır (Şekil 1). Karakaya karmasığı kuvvetli şekilde deforme, bazı kısımları metamorfizmaya uğramış Permiyen ve Triyas yaşlı birimlerden oluşur. Karakaya karmaşığı, alt ve üst olmak üzere iki alt birime avrılmıştır. Alt Karakaya karmaşığı: mafik lav, mafik piroklaştik kaya, şeyl ve kireçtaşı ardalanmasından oluşur. Üst Karakaya karmaşığı ise; kırıntılı sedimanter, volkanoklastik ve volkanik kayalardan meydana gelir. Üst Karakaya karmaşığı içinde, çok savıda Karbonifer ve Permiyen yaslı kirectası bloğu bulunur. Ankara grubu, Geç Jura-Erken Kretase yaşlıdır. Birim arasındaki ilişki, tektoniktir. Yaşlı birimlerin tamamı, Geç Kretase-Kuvaterner yaşlı birimler tarafından uyumsuz olarak örtülmektedir [1]-[3].

# 3 Materyal ve yöntem

Çalışma kapsamında, bölgedeki çeşmelerden 500 ml ölçekli plastik şişelerle 7 adet numunesi alınmıştır (Şekil 2 ve 3). Alınan su numunelerinde, iyot jeolojisi ve organik hidrojeokimyasal değerlendirmelere veri oluşturmak amacıyla TPAO Ar-Ge Dairesi laboratuvarlarında iyot, klor, brom ve TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analizleri yapılmıştır. Alınan su numuneleri üzerinde, Hach metodu esas alınarak titrasyon ve UV spektrofotometre cihazı ile iyot, brom ve klor (API RP45 yöntemi) analizleri yapılmıştır (Tablo 1). Bu analizler ile su numunelerin doğrudan toplam konsantrasyonları (mg/lt cinsinden) belirlenmiş ve değerlendirmelerde bu konsantrasyonlar kullanılmıştır.

Ham petrol, büyük miktarda organik madde ve yan ürünlerini içermesi sebebiyle yeraltı sularındaki organik kirliliğin ana kaynağıdır [6]. Su numunelerinde, TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) değeri başta olmak üzere, yeraltı sularındaki hidrokarbon kirliliğini belirlemek için kullanılan çok sayıda organik parametre vardır. Hidrokarbonlarla ilişkide olan yeraltı suları, tipik olarak yüksek konsantrasyonda çözünmüş organik ve inorganik mineraller içerirler. Yeraltı suyu kirliliği ağırlıklı olarak sodyum, klorür ve hidrokarbonlar (TPH) ve ağır metaller gibi diğer organik maddeler ile ilişkilidir [7]. TPH başlangıçta, ham petrolden gelen yüzlerce kimyasal bileşikten oluşan geniş bir aileyi tanımlamak için kullanılmıştır [8]. TPH, tümü hidrojen ve karbondan oluşan bir hidrokarbon karışımını tanımlar [9]. Ölcülen TPH değeri, veraltı sularının petrol kirliliği hakkında bilgi vermektedir. TPH analizi, C8 - C40 karbon aralığında kalan alan yardımıyla TPH değerinin (hidrokarbon miktarının) hesaplanmasıdır. Bu karbon yelpazesi, düşük kavnama noktasına sahip ucucu hidrokarbon bilesiklerinden. yüksek kaynama noktası aralığında bulunan uçucu olmayan TPH kadar uzanmaktadır Sudaki bileşiklere [7]. konsantrasyonlarını belirlemek için hidrokarbonlar tarafından kirletilmiş suyun gaz kromatografisi (GC) ile analizleri vapılmaktadır.



Şekil 2: Hasanoğlan (Ankara) bölgesindeki çeşmelerden alınan su numunelerinin yerbulduru haritası.



Şekil 3: Hasanoğlan (Ankara) bölgesindeki çeşmelerden analizler için su numunesi alınması.

·····						
Numune	Koordinatlar		Pafta	I (mg/lt)	Br (mg/lt)	Cl (mg/lt)
Adı	Y	Х				
A0-1	503880	4434514	H30d4	0.03	0.02	23.9
A0-2	508986	4433162	H30d4	0.04	0.03	17.7
A0-4	511121	4429243	H30d3	0.05	0.05	26.4
AO-5	510944	4430981	H30d3	0.03	0.02	27.5
A0-6	511113	4430089	H30d3	0.03	0.03	22.8
A0-7	510932	4431677	H30d3	0.05	0.04	23.5
AO-8	511255	4429042	H30d3	0.09	0.07	49.2

Tablo 1: İncelenen su örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.

TPH (toplam petrol hidrokarbonları) tavininde. Hidrokarbonların Tayini-Bölüm 2: Çözücü ekstraksiyonu ve gaz kromatografi yöntemi-TS EN ISO 9377-2, 2000 isimli standart test yöntemi kullanılmaktadır (Diğer yöntemler, EPA Metot 1664 ve ASTM D7678-11). Bu analiz vönteminde veraltı, verüstü ve dağıtım sularından alınan örneklerdeki düz zincirli ve dallanmış alifatik, alisiklik, aromatik veya alkil değişkenli aromatik hidrokarbonlar ayrılmakta ve toplam petrol hidrokarbonlarının miktarı tayin edilmektedir. Numunelerde buharlaşma veya biyodegradasyon gibi hidrokarbon miktarını etkileyebilecek olayları önlemek için bu numuneler asitlenerek saklanmaktadır. Numuneler, eğer asitleme işlemi yapılmışsa 14 gün, yapılmamışsa 7 gün içerisinde analiz edilmekte ve analiz öncesinde 5 °C ± 3° sıcaklık aralığında muhafaza edilmektedir. Yapılan TPH analizlerinde, incelenen su numunelerinde n-alkan hidrokarbonlar tespit edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2: İncelenen su numunelerinin TPH analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler

nesuplatian parameti eler						
Numune	TPH	CPI	NAR	Pr/Ph	Pr/n-C17	Ph/n-C18
	(mg/lt)					
A0-1	42.38	1.25	0.03	0.53	0.68	0.64
A0-2	23.39	1.01	0.02	0.94	1.90	0.99
A0-4	24.04	1.08	0.01	0.95	1.32	0.78
AO-5	45.31	1.07	0.39	0.28	1.25	1.75
A0-6	37.91	1.06	0.03	0.74	1.29	0.70
A0-7	42.09	1.17	0.02	0.97	1.18	0.98
A0-8	41.34	1.05	0.04	0.53	1.11	0.63

# 4 Organik hidrojeokimya ve iyot jeolojisi

#### 4.1 Organik hidrojeokimya

Hidrokarbon bileşiklerinin genel dağılımlarını görmek, organik madde tipi, olgunlaşması, çökelme ortamları hakkında bilgi sağlamak amacıyla gaz kromatogramlardaki pik dağılımları ve boylarına bakılarak değerlendirme yapılır. Bu kramotogramlarda n-alkanlardır. hakim pikler, Gaz kromatografi analiz sonuçları kullanılarak Pr (Pristan)/Ph (Fitan) oranı, izoprenoid/n-alkan oranı, Karbon Tercih İndeksi (CPI) hesaplanarak ve n-alkan dağılımlarından yorumlamaya gidilmektedir. Bu çalışmada, n-alkan dağılımlarından yararlanılarak Pristan (Pr) / Fitan (Ph) oranı [10],[11], Karbon Tercih İndeksi (CPI) [12], Pr/Ph-CPI [13],[14] ve Pr/nC17-Ph/nC18 [15] diyagramları kullanılarak su örnekleri yorumlanmıştır. Su örneklerinin gaz kromatogramları, EK'de verilmistir.

# 4.1.1 Hidrokarbonların kaynağı

Petrol ve doğalgaz sahası üretilmiş sularının TPH değerleri, 50-250 mg/lt arasındadır. Ortalama konsantrasyon, değisik olmakla birlikte 100 mg/lt civarındadır. Bircok su kirliliği yönetmeliğinde, TPH sınır değerinin (Türkiye Su Kirliliği Yönetmeliği dahil) 10 mg/lt olarak belirtildiği görülmektedir. Yönetmeliklerdeki 10 mg/lt olarak belirtilen TPH sınır değeri, petrol sanayi tesisleri atık ve petrol sahaları üretilmiş sularının çevreye atımı sırasında içerisinde bulunması gereken TPH miktarıdır. Petrol ve doğalgaz birikimleri ile ilişkide olan yeraltı sularının değerlendirilmesi için 10 mg/lt sınır değeri oldukça yüksektir. RAOHE 1215 (Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador) düzenlemesinde izin verilebilir TPH sınır değeri 0.5 mg/lt'dir. Umman yönetmelikleri OS 8/98, MD145/93 ve RD 115/2001'de, üretilmiş suyun hem içme suyu hem de atık su deşarj standartları için öngörülen TPH sınır değeri

0.5 mg/lt'dir [7]. Sudaki petrol hidrokarbonlarının (TPH) tespiti için ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından yayınlanmış EPA 418.1 Standardı bulunmaktadır (ABD'deki suda TPH ölçümü için farklı standartlar da mevcuttur). Bu standartta, TPH sınır değeri 0.5 mg/lt'dir. ABD Wyoming Çevresel Kalite Bölümü tarafından maksimum sınır değer; 1 mg/lt, ABD Teksas Railroad Komisyonu (RRC) tarafından da 1.1 mg/lt olarak belirtilmiştir.

Avrupa standartlarına atıf yapılarak petrol kirliliği olmayan yeraltı sularında TPH sınır değerinin 1 mg/lt'den düşük olması gerektiği belirtilmistir [16]. Port Harcourt bölgesindeki (Nijerya) yeraltı suyunun Dünya Sağlık Örgütü tarafından tavsiye edilen 0.1 mg/lt'den daha fazla (1.8 mg/lt) hidrokarbon kirliliğine sahip olduğu belirtilmiştir [17]. 0.47 mg/lt TPH içeren yeraltı suyu numunesi, petrol hidrokarbonları tarafından kirletilmiş su olarak tanımlanmıştır [18]. Bir diğer çalışmada [19], her bir yeraltı suyu numunesinde ölçülen tüm n-alkan konsantrasyonlarının toplamı olan THC değeri için İtalya yasasında (DPR 236/1988) izin verilebilir sınır 10 µg/lt olarak belirlenmiştir. TPH ölçüm yöntemleri ve izin verilebilir sınır değerleri detaylı olarak incelenen çalışmada [20], birçok düzenlemede TPH sınır değerinin 0.1-2 mg/lt aralığında olduğu belirtilmiştir. Yayınlanmış standartlar ve öncel çalışmalardaki TPH sınır değerleri ve kirlilik değerlendirmeleri dikkate alındığında [7],[21]-[23], TPH>0.5 mg/lt değerine sahip yeraltı sularının petrol ve doğalgaz birikimleri ile ilişkili sular olduğu anlaşılmaktadır. Hasanoğlan su numunelerinin TPH içerikleri, belirtilen sınır değerin oldukça üzerindedir (Tablo 2). Dolayısıyla, incelenen su numunelerinin tamamı petrol ve doğalgaz birikimleri ile ilişkide olan sulardır.

Kaynak kaya, değişik dönemlerde petrol türetmiş ve türetmiş olduğu bu hidrokarbonları rezervuar kayaya göndermiş olan ve organik madde içeren sedimandır [24]. Bu tanıma göre, kaynak kaya tarafından türetilmiş ve rezervuar kayaya gönderilmiş hidrokarbonları TPH'ın temsil ettiği anlaşılmaktadır. Öncel çalışma sonuçlardan elde edilen veriler ışığında, suların hidrokarbon içeriğini tanımlayan TPH değerlerinin, petrol ve doğalgaz aramacılığında etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır. Çünkü, derinlerde bulunan petrol ve doğalgaz yataklarından tektonik, volkanik ve diğer jeolojik olaylar etkisiyle rezervuardan yüzeye göç eden hidrokarbonlar sığ veya derin yeraltı suyu akiferlerinde TPH miktarını artıracaktır. Dolayısıyla, iyot miktarı da artacaktır. Çalışma alanındaki su kaynaklarının hem TPH hem de iyot miktarları, bölgede bulunan petrol ve doğalgaz rezervuarı(ları) etkisiyle artmıştır.

CPI (Karbon Tercih İndeksi), n-alkan kaynağının bir göstergesidir [25]. Su numunelerinin CPI indeksinin hesaplanması [12]:

$$CPI = \frac{\left[\frac{(C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23})_{tek}}{(C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22})_{cift}}\right] + \left[\frac{(C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23})_{tek}}{(C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24})_{cift}}\right]}{2} (1)$$

Karbon Tercih İndeksi (CPI), tek ve çift numaralı n-alkanların birbirlerine göre bolluğu, organik madde tipi, çökelme ortamı ve ısısal olgunluğu yorumlamada kullanılmaktadır. CPI indeksinin hesaplanmasında, farklı araştırmacılar farklı formüller önermişlerdir. Bu indeks, karbon dizisinin herhangi bir aralığına uygulanabilmektedir. Tablo 3'te CPI değerine göre sudaki n-alkanların kaynağı verilmiştir. CPI değerlerine göre (Tablo 2), su numunelerindeki n-alkanların tamamının kaynağı petrojenik hidrokarbonlardır ve denizel organizmalardan türemiş organik maddeye işaret etmektedir.

Tablo 3: CPI değerine göre sudaki n-alkanların kaynağı. [7].[12].[26].'den düzenlenmistir.

CPI	Kaynak				
> 2.3	Güncel karasal sedimanlar				
	(biyojenik hidrokarbonlar)				
1.2 - 2.3	Yaşlı organik maddece zengin sedimanlar				
	(denizel şeyller, kireçtaşları vb.)				
≤ 1.2	Petrojenik hidrokarbonlar				
	(<1 değerler bozunmuş petroller)				

Petrojenik kaynaklar terimi; ham petrol ve kömür vb. gibi yanmamış fosil kaynakları tanımlamaktadır. Bu kaynaklar, milyonlarca yıl önce ve orta sıcaklıklarda (100-300 °C arasında) çok yavaş bir şekilde oluşmuştur [27]. Ortamdaki hidrokarbonların kaynağını (doğal veya petrol n-alkan) değerlendirmek için NAR (Doğal N-alkan Oranı) olarak tanımlanan bir parametre önerilmiştir [28]. Bu oran, petrol hidrokarbonları ve ham petroller için sıfır veya sıfıra yakındır. Diğer kaynaklar için ise, daha yüksek olarak belirtilmiştir. NAR parametresine göre (Tablo 2), su numunelerindeki n-alkanların tamamı, doğal petrol (petrojenik) hidrokarbonlarıdır.

$$NAR = \frac{\left[\sum n - alk(C_{19-32}) - 2\sum \zeta ift n - alk(C_{20-32})\right]}{\sum n - alk(C_{19-32})}$$
(2)

#### 4.1.2 Olgunluk ve çökelme ortamı redoks koşulları

Olgun hidrokarbonların CPI değeri, 1'dir veya 1'e yakındır [29]. Çok tuzlu karbonat veya evaporitik ortamlarla ilişkili petrol ve bitümlerin CPI değerleri, 1'den küçüktür [11],[30]. CPI değerleri esas alınarak petroller olgunluklarına göre sınıflandırılmıştır (Tablo 4) [14]. Bu sınıflamaya göre, su numunelerindeki (Tablo 2) tüm hidrokarbonlar olgundur (okside-redükte).

Tablo 4: CPI değerine göre petrollerin olgunluk derecesi [14]. (bkz. Sekil 4)

(			
CPI	Olgunluk		
> 1.5	Aşırı olgun		
1 - 1.4	Olgun (Okside-Redükte)		
0.8 - 1	Olgun		
< 0.8	Olgunlaşmamış		

Pr/Ph oranı, iyi bir korelasyon parametresidir. Pristan (Pr) ve fitanın (Ph) başka kaynakları tanımlamasına rağmen özellikle fototropik organizmalardaki klorofilin yan zinciri olan fitil (phytyl)'den türemektedirler. Anoksik koşullar altında, fitil yan zinciri koparak fitolü ve fitolde indirgenerek fitanı oluştururken oksik koşullar altında ise fitol pristana indirgenmektedir [30]. Pr/Ph < 1 ise anoksik depolanmayı, 1'den büyük değerlere sahipse oksik şartları işaret eder [10]. Çalışma alanındaki su numunelerinin tamamı, anoksik ortamda çökelmiş sedimanlardan türemiş hidrokarbonları içermektedir (Tablo 1). Pr/Ph oranı, ayrıca paleo ortam ve olgunluk hakkında da bilgi sağlamaktadır [31]. Su numuneleri Pr/Ph-CPI [14] diyagramında değerlendirildiğinde, numunelerin fazla redükte alanda yer aldığı ve benzer olgunluk seviyelerinde olduğu görülmektedir (Şekil 4).

İzoprenoid/n-alkan oranlarında, gaz kromatogramlarındaki izoprenoidlere en yakın n-alkanlar kullanılmaktadır. Pristan n-C<sub>17</sub> ile fitan ise n-C<sub>18</sub> ile çift pikler gibidir. Pr/n-C<sub>17</sub> ve Ph/n-C<sub>18</sub> oranları, petrol korelasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek pristan içeren numuneler oksitleyici, yüksek fitan içeriği ise redükleyici bir kaynağı yansıtmaktadır. Dolayısıyla, petrol veya bitümleri farklı gruplar içinde sınıflandırmak için Pr/nC<sub>17</sub>'nin Ph/nC<sub>18</sub>'e karşı çizildiği diyagramlar kullanılmaktadır [32]. İzoprenoid/n-alkan oranı, kırılma ile kerojenden daha çok n-alkan serbest kaldığı için olgunluğun artması ile azalmakta olup [11],[32] biyolojik bozunmaya uğramamış petrol ve bitüm örnekleri için olgunluğun bir ölçütü olarak kullanılmaktadır. Bu oran, nalkanların daha kolay yok olmasından dolayı biyolojik bozunma ile artmakta [32], organik madde girdisi ve ikincil işlevler tarafından da etkilenmektedir. Ayrıca, Pr/nC17-Ph/nC18 diyagramı kullanılarak petrollerin türemiş oldukları kaynak kayanın litolojisi ve çökelme ortamları belirlenmektedir. Su numunelerinin Pr/nC17-Ph/nC18 diyagramındaki konumlarına göre, petrolleri üreten kaynak kayanın redüksiyon ve bir geçiş ortamında çökeldiği, Tip II-III kerojenden oluştuğu ve olgun seviyede oldukları görülmektedir (Şekil 5 ve 6). Numunelerin bu diyagramlar üzerinde aynı alanda ve birbirine yakın olarak yer alması kökensel olarak ilişkili olduğunu, başka bir deyişle aynı kaynak kayadan türediklerinin bir göstergesidir.



Şekil 4: Pristan/Fitan ile Karbon Tercih İndeksi (CPI) diyagramı [14]. Su numuneleri, grafikte mavi renkli daireler ile gösterilmiştir.



Şekil 5: Pristan/Fitan ile Karbon Tercih İndeksi (CPI) diyagramı [13]. Su numuneleri, grafikte mavi renkli daireler ile gösterilmiştir.



Şekil 6: Su numunelerinin Pr/n-C<sub>17</sub>-Ph/n-C<sub>18</sub> diyagramındaki konumları [15]. Su numuneleri, grafikte mavi renkli daireler ile gösterilmiştir.

#### 4.2 İyot Jeolojisi ve hidrojeokimyası

İyotça zengin sular, kerojen içeren sedimanlardan hidrokarbonlarla birlikte türemiş paleo deniz gözenek sularıdır [33]. Bir diğer deyişle, iyotça zengin sular kaynak kayadan olgun hidrokarbonlar ile birlikte rezervuar kayaya göçmüş sulardır [34],[35].

Tip-II denizel kerojenin bozuşması, formasyon sularında bulunan iyotun ana kaynağıdır [36],[37]. Formasyon suları, hidrokarbon kaynak kaya (kerojen) türüne göre; Tip-II (algsidenizel, petrol eğilimli) veya Tip-III (Karasal-bitki baskın, gaz eğilimli) olarak alt bölümlere ayrılmıştır. Formasyon sularındaki iyot konsantrasyonları, denizel organik maddede bol miktarda iyot olmasına karşın kerojen tipinden bağımsızdır. Diğer jeolojik faktörlerin de, formasyon suyu halojen konsantrasyonları üzerinde herhangi bir etkisi voktur. Halojen konsantrasyonlarını kontrol eden süreclerde, sedimanter havzanın oluşum biçiminden bağımsızdır. Rezervuar litolojisinin de halojen konsantrasyonları üzerinde herhangi bir etkisi voktur. Kumtasları ve karbonatlar, bol içermezler. Bu nedenle, haloien minerali haloien konsantrasyonlarını etkilemezler. Gömülme ve sıcaklığın bugünkü derinliği, oluşum sularındaki halojen (I, Br ve Cl) konsantrasyonlarını kesinlikle etkilememektedir. Gömülme derinliği de, muhtemelen halojen konsantrasyonları üzerinde hiçbir etkiye sahip değildir. Çünkü, halojenler derinliğe veya sıcaklığa bağlı su-kayaç etkileşimine maruz kalmazlar [37]. Dolayısıyla, herhangi bir havzada petrol ve doğalgaz varlığını ve havzanın petrol ve doğalgaz potansiyelini değerlendirmek icin en güvenilir hidrojeokimyasal yöntem, havza sularının halojen içeriklerini ve birbirlerine olan oranlarını incelemektir.

#### 4.2.1 İyotun kaynağı

Deniz suyunda 0.06 mg/lt iyot bulunur. Deniz suyunun 15 kat buharlaşması durumunda dahi, yeraltı sularında <1 mg/lt toplam iyot konsantrasyonu oluşabilir. İyot çeşitli evaporit minerallerinin eser bir bileşenidir ve evaporit çözünmesinin yeraltı suyuna fazla miktarda iyot katkısı da olasılık dahilinde değildir [38]. İyot, başlıca denizel organik maddelerde zenginleşir ve denizel sedimanlarda birikir. Denizel kökenli organik maddece zengin sedimanter kayaçlar ve kaya tuzu (halit), karasal ortamdaki iyotun başlıca doğal kaynaklarıdır [37]. Bu kaynaklar, I/Br oranı ile birbirinden ayrılmaktadır. Alınan su numunelerindeki iyotun kaynağı denizel kökenli organik maddece zengin sedimanter kayaçlardır (Şekil 7).



Şekil 7: Hasanoğlan (Ankara) bölgesi su numunelerinin I/Br oranı. Deniz suyu evaporasyon hattı; [34],[39],[40] verileri kullanılarak oluşturulmuştur. Su numuneleri, grafikte turuncu renkli daireler ile gösterilmiştir.

#### 4.2.2 Br/I oranı ve organik madde ile ilişkisi

Potansiyel olarak iyot, denizel veya karasal ortamdan bağımsız olarak organik maddece zengin kayalar ile ilişkilidir ve sedimanter havza salamuraları için iyi bir izleyici olarak kullanılmaktadır. Deniz ve karadan türemis organik maddelerin Br/I oranları aynı değildir. Bu nedenle, organik maddece zengin ortamlardaki denizel kaynak kayalar ile karasal kaynak kayaları ayırt etmek için Br/I oranları kullanılır [41]. Organik maddenin bozusması sırasında salınan brom ve iyot, akışkanın kökenini belirlemek için kullanılır. İyot miktarı, denizel ortamda daha yüksektir. Karasal ortamlarda ise, daha düşüktür. Karasal bir ortam, daha yüksek Br/I oranlarına sahip iken, denizel organik maddece zengin bir ortam yüksek iyot içeriği ve düşük Br/I oranları sergileyecektir [37], [42]. Bu oran, 0.5 - 2.5 değer aralığındadır [35]. Junggar havzasındaki (Çin) organik maddece zengin kaynak kayaların Br/I oranlarına göre farklı jeolojik ortamları temsil ettiği gözlenmiştir [42]. Sedimanter havzalarda, organik madde ile etkileşen bazı akışkanların da Br/I oranlarının yükselmesi olasıdır. Örneğin, Brezilya kömürünün Br/I oranı 4'tür [43] ve turba bataklığının Br/I oranları 11 ± 4'tür [44]. Bu nedenle, denizel ortamlarda biriken organik maddece zengin jeolojik formasyonların bulunduğu sedimanter havzalardaki petrol ve doğalgaz birikimlerinin belirlenmesi için iyot hassas bir izleyicidir [45]. Çalışma alanındaki su numunelerinin Br/I oranı=0.44-1.00 olarak tespit edilmiştir (Tablo 5). Dolayısıyla, incelenen su numunelerinin tamamı denizel organik maddece zengin bir ortamı temsil etmektedir.

Tablo 5: Su numunelerinin Br/I oranı.

Numune Adı	Br (mg/lt)	I (mg/lt)	Br/I	
A0-1	0.02	0.03	0.67	
AO-2	0.03	0.04	0.75	
AO-4	0.05	0.05	1.00	
AO-5	0.02	0.03	0.67	
AO-6	0.03	0.03	1.00	
AO-7	0.03	0.05	0.60	
AO-8	0.04	0.09	0.44	

#### 4.2.3 I/Cl oranı ve hidrokarbon birikimleri ile ilişkisi

Sedimanter kavaclar icerisinde bulunan organik maddedeki iyot miktarının, formasyon suyunun iyot içeriği ve I/Cl oranı üzerinde baskın kontrolü olduğu açıklanmıştır [37]. Organik maddece zengin şeyllerin sığ yeraltı suları üzerindeki etkisini belirlemek için iyotun iyi bir izleyici olduğunu gösteren detaylı bir çalışma yapılmıştır [45]. Organik madde ile etkileşimin, akışkanın I/Cl oranını arttırdığı belirtilmiştir [35]. Bir havzada bulunan petrol ve doğalgaz sahası sularının meteorik sular ile seyrelmesi veya tuzlu sular ile karışması durumunda dahi, seyrelen veya karışan petrol ve doğalgaz sahası suyunda I/Cl oranı çoğunlukla korunur ve diğer su kaynaklarının I/Cl oranlarından yüksektir [46]. Marcellus ve Fayetteville şeylleri (Appalachian havzası, ABD) geri dönüş akışkanları ve petrol ve doğalgaz sahalarından üretilen suların I/Cl oranının, deniz suyu evaporasyonu I/Cl oranından yüksek olduğu, bunun nedeninin de petrol ve doğalgaz sahası sularındaki iyotun birincil kaynaktan (deniz suyu evaporasyonu) ziyade ikincil bir kaynaktan (formasyonda bulunan organik madde içerisindeki iyotun salıverilmesinden) kaynaklandığı belirtilmiştir [47]. Deniz suyunda iyot konsantrasyonları düşükken (0.05 mg/lt; I/Cl=2.6x10-6), petrol sahası suları litre başına birkaç veya yüzlerce miligram iyot içerebilir (I/Cl>10-5). Deniz suyundaki düşük I/Cl oranı ile çoğu petrol sahası ve tuzlu derin havza suyundaki yüksek I/Cl oranları, bu tuzlu su kaynakları arasında farklılık yaratabilir [48]. Güneydoğu Anadolu ve Trakya

havzaları petrol sahası sularının I/Cl oranları deniz suyununkinden yüksektir [5]. I/Cl oranları, evaporitlerden türeyen tuzlu sular ile petrol sahası sularını ayırt etmek için kullanılmıştır [49]. [49] çalışması sonucunda, I/Cl oranının kullanılmasının genellikle petrol ve doğalgaz sahası sularının ayırt edilmesinde en iyi yöntem olduğu belirtilmiştir. I/Cl oranına göre, çalışma alanındaki su numunelerinin tamamı petrol ve doğalgaz birikimleri ile ilişkili sudur (Şekil 8).



Şekil 8: Su numunelerinin I/Cl oranı. Deniz suyu evaporasyon hattı; [34],[39],[40] verileri kullanılarak oluşturulmuştur. Su numuneleri, grafikte turuncu renkli daireler ile gösterilmiştir.

#### 4.2.4 İyot miktarı ve hidrokarbon birikimleri ile ilişkisi

Hidrokarbonlarla ilişkide olmayan yüzey ve yeraltı sularının iyot içerikleri oldukça düşüktür. Bu tip sularda, genellikle eser miktarda iyot bulunur (Tablo 6). Yüzey ve yeraltı suları, deniz suyu, yeraltı tuzlu suları, termal sular, volkanik akışkanlar, denizel sedimanlardaki gözenek sularının iyot içerikleri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 6: İçme suyu olarak kullanılan yeraltı sularındaki iyot

miktarı [50].								
Lokasyon		Örnek İyot İçeriği (mg/lt)		iği (mg/lt)	Ortalama			
		Sayısı	Sayısı		İyot İçeriği			
					(mg/lt)			
Arizona (AB	D)	41	0-0.05		0.0092			
Kansan (AB	D)	31	0.0026-0.022		0.0107			
Masschusetts (	ABD)	30	0-0.0041		0.0016			
Michigan (AB	3D)	29	0-0.065		0.0039			
Yeni Zeland	la	25	0.00001-0.073		0.0042			
Çeşitli ABD şeh	irleri	10	0.0007-0.0148		0.0053			
Toplam		166	0 - 0.073		0.0062			
Tablo 7	Tablo 7: Farklı su tiplerinin iyot içerikleri (mg/lt).							
Referans	[38]	[	51]	[52]	[53]			
Tatlı	0.002	0.00001.0.001 0.		0.0001 - 0.07	0.0009 - 0.025			
yüzey ve		0.00001-0.001						
yeraltı suları								
Tuzlu		0	01-1	-	-			
yeraltı suları		0.01-1						
Deniz suyu	0.06	0.05		-	0.06			
Denizel	-	-		-	0.1 - 25			
sedimanlardaki								
gözenek suları								
Termal sular	-	-		0.2 - 1.2				
Volkanik	-	-		-	0.1 - 11			
akışkanlar								

En yüksek iyot içeriğine sahip sular, hidrokarbon birikimleri ile ilişkideki sulardır. Üretim yapılan bütün petrol ve doğalgaz havzaları/sahaları formasyon sularında, >1 mg/lt iyot bulunduğu öncel çalışma verilerinden görülmüştür [54]. Güneydoğu Anadolu ve Trakya petrol ve doğalgaz havzalarında yapılan çalışmada [5], petrol ile birlikte bulunan 250'ye yakın kuyudaki formasyon suyu incelenerek iyot miktarı >1 mg/lt olan suların üretim yapılabilir hidrokarbon yatakları ile ilişkili sular olduğu belirlenmiştir. Ancak, Güneydoğu Anadolu havzası ve Trakya havzası [5], Dörtyol (Hatay) doğalgaz sahası [33], Canbay havzası (Hindistan) [55] ve diğer küresel petrol ve doğalgaz sahalarının bulunduğu havzalarda [54] <1 mg/lt iyot içerikli formasyon sularına sahip üretim kuyuları da bulunmaktadır.

İyot miktarı <1 mg/lt olan petrol ve doğalgaz üretim kuyularındaki formasyon suları, > 1 mg/lt iyot içeriğine sahip havzalardaki petrol ve doğalgaz üretim sahası formasyon sularının havzadaki diğer su tipleri (meteorik, denizsuyu ve tuzlu sular) ile karışarak bünyelerindeki iyot içeriği azalmış sulardır [5]. [33] çalışmasında, iyot miktarı <1 mg/lt olan suların üretim yapılabilir hidrokarbon yatakları ile ilişkili sular olup olmadıklarını belirlemenin en iyi yönteminin I/Cl-Cl oranının kullanılması olduğu belirtilerek bu ayrım için bir grafik önerilmiştir (Şekil 9). I/Cl-Cl oranına göre, çalışma alanındaki su numunelerinin tamamı meteorik sularla karışmış petrol ve doğalgaz sahası sularıdır (Şekil 9).



Şekil 9: I/Cl-Cl içeriklerine göre petrol ve doğalgaz sahası sularını ayırma diyagramı [33].

#### 4.3 Hidrokarbon içeren ve iyotça zengin suların oluşum mekanizması

Büyük miktarda hidrokarbon birikimi olan sedimanter havzalarda bulunan akiferlerdeki iyotun kaynağı, derinlerdeki iyotça zengin rezervuar sularının hidrokarbonlar ile birlikte yüzeye/yüzeye yakın bölümlere göçüdür [56],[57]. Derindeki yataklardan yüzeye göç eden hidrokarbon içeren ve iyotça zengin sular etkisiyle yüzeyde ve yüzeye yakın jeolojik ortamlarda konsantrasyon değişiklikleri oluşur. Hidrokarbon içeren ve iyotça zengin akışkanların düşey/düşeye yakın bu göçü, yüzey ve yeraltı sularında tanımlanabilir iyot ve hidrokarbon miktarı artışları meydana getirir (Şekil 10). Sedimanter havzalardaki bu akışkanların derinlerden yeryüzeyine doğru akış mekanizması [58] ve [59] çalışmalarında kanıtlanmıştır.

# 5 Gravite ve havadan manyetik verilerin değerlendirilmesi ve jeolojik yorumu

Gravite verileri, geliştirilmiş olan farklı yöntemler aracılığıyla petrol ve doğalgaz aramacılığında kullanılmaktadır [62],[63]. Gravite ve manyetik verilerin, bazı çalışmalarda birlikte kullanıldığı görülmektedir [64]-[67]. Çalışma kapsamında, petrol hidrokarbonları içeren ve iyotça zengin suların geldiği petrol ve doğalgaz rezervuarının (larının) (kapanın-ların) belirlenmesi amacıyla MTA Genel Müdürlüğü tarafından üretilmiş olan havadan manyetik ve rejyonal gravite verilerinden bölgenin renk kontur haritaları hazırlanmış, hazırlanan haritalar esas alınarak bölgenin yeraltı jeolojisi değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır.



Şekil 10: Petrol rezervuarından sızan hidrokarbonlar ve iyotça zengin sular etkisiyle rezervuar üzerindeki yeraltı sularındaki iyot içeriği artışının basitleştirilmiş modeli. Rezervuardan sızan hidrokarbonca ve iyotça zengin su, bulunduğu alan yüzeyinde redüksiyon ortamı oluşturmaktadır. Rezervuara komşu sularda, halojen miktarları (özellikle de iyot) artar [51],[60],[61].

Hazırlanan gravite haritasında, düşük yoğunluklu sedimanter kökenli kayaçlardan oluşan genç çökeller (silttaşı, çamurtaşı, kiltaşı, çakıltaşı, şeyl vb.) koyu mavi, açık mavi, yeşil ve sarı renk tonları ile yoğunluğu nispeten daha büyük olan kayaçlar ise turuncu, kırmızı ve beyaz renk tonları ile temsil edilmişlerdir. İnceleme alanında turuncu, kırmızı ve beyaz renk tonları ile temsil edilen yoğunluğu nispeten yüksek kayaçlardan (kumtaşı ve/veya kireçtaşı vb.) kaynaklanan bir anomali yer almıştır (Şekil 11).



Şekil 11: Hasanoğlan bölgesinin rezidüel gravite anomalileri renk kontur haritası. Bölgedeki petrol hidrokarbonları içeren ve iyotça zengin su kaynakları ve bindirme antiklinali (mavi renkli daire) harita üzerinde işaretlenmiştir.

Hazırlanan havadan manyetik haritada, mavi, yeşil ve açık sarı renkli alanlarda manyetik özelliği olmayan tamamen sedimanter (kumtaşı, kireçtaşı, silttaşı, çamurtaşı, kiltaşı, çakıltaşı, şeyl vb.) ve metamorfik (kristalize kireçtaşı, mermer, kuvarsit, şist vb.) kayaçlar bulunmaktadır. Sarı, kırmızı ve beyaz renkli alanlarda ise, manyetik özelliği olan kayaçlar yer almaktadır (volkanik çakıllı kumtaşları, ofiyolitler, dayklar vb.) (Şekil 12).



Şekil 12: Hasanoğlan bölgesinin rezidüel havadan manyetik anomalileri renk kontur haritası ve olası kapan tipi. Bölgedeki petrol hidrokarbonları içeren ve iyotça zengin su kaynakları ve bindirme antiklinali (mavi renkli daire) harita üzerinde işaretlenmiştir.

Hasanoğlan bölgesinden alınan hidrokarbonlarca ve iyotça zengin su numuneleri, bölgede bulunan petrol ve doğalgaz rezervuarı(ları) için önemli bir kanıttır. Hazırlanan gravite ve manyetik haritaları ile belirlenen, baskın olarak GB-KD doğrultulu eni ve genişliği yaklaşık 10'ar km olan hidrokarbonların kapanlanabileceği ve korunabileceği bindirme antiklinali, bölgedeki olası petrol ve doğalgaz rezervuarıdır (Şekil 13). Yapının bindirme zonuna yakın olması, hidrokarbonların bu yapıda birikmiş olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir.



Şekil 13: Çalışma alanı ve civarını kapsayan bölgenin jeoloji haritası [1] ve olası petrol kapanının sınırları (mavi poligon).

Geç Triyas yaşlı Karakaya karmaşığının sedimanter melanjı kumtaşları, konglomera ve sığ denizel fosilli kireçtaşı bloklarından oluşmaktadır [4],[68] (Şekil 13). Karakaya karmaşığındaki kumtaşları kalın tabakalı ve feldispatik litarenit ve litarenitlerden meydana gelmektedir. Bölgedeki muhtemel rezervuar kaya, bu kumtaşlarıdır. Yüzey kumtaşı numuneleri üzerinde yapılan gözeneklilik incelemelerinde, birimin gözenekliliği % 10 olarak belirlenmiştir [69]. Çatlak sistemlerinin kontrolünde gelişen gözeneklilik ve geçirimliliğe bağlı olarak, birimin önemli bir rezervuar kaya özelliği sunacağı düşünülmektedir. Gravite ve manyetik verilere göre, bu antiklinalin Geç Karbonifer-Geç Permiyen döneminin platform karbonatı (Şekil 14) birimlerinden oluşma ve bu birimlerinde rezervuar kaya olma ihtimali olasılık dahilindedir.

# 6 Karakaya karmaşığında petrol kaynak kayası oluşumunun kavramsal modeli

Çalışma alanı, hem sinsedimanter tektonizmanın hem de bölgesel olarak tektonik hareketlerin etkisinde kalarak bugünkü kıvrımlı ve kırıklı yapısını kazanmıştır (Şekil 14) [70]. Günümüz Türkiye kara alanlarını oluşturan Tetis bölgesi mikrokıtaları, Paleozoyik ve Mesozoyikte dönemsel olarak uzun ve geniş bir şelf konumundadırlar. Bu şelfler, dönem dönem deniz seviyesi değişimlerinin meydana geldiği sediman çökelme alanları olarak konumlanmışlardır. Bu alanlarda, sediman çökelimi ile birlikte petrol oluşturan sığ denizel mikroorganizmalar da çoğalmıştır. Tetis bölgesinde, farklı jeolojik dönemlerde Prototetis, Paleotetis ve Neotetis adı verilen üç okyanus varlığını sürdürmüştür. Her bir Tetis okyanusunun açılmasına kıtasal rift oluşturan çekme tektoniği sebep olmuştur. Çeşitli jeolojik zamanlarda gelişmiş olan bu rift havzalarının Tetis bölgesindeki petrol kaynak kayalarının çökelme alanları olduğu görüşü hakimdir. Bu tektoniksedimantasyon sistemi, Tetis bölgesine özgü biçimleri ile petrol oluşumu ve birikimi üzerinde etkili olmuştur [71],[72]. Karakaya karmaşığının tektonik gelişimini açıklayan rift modelinde, Karakaya karmaşığı kayaları Geç Permiyen yaşlı bir riftte oluşmuş, bu rift daha sonra okyanusal bir kenar denizine dönüşmüş ve Geç Triyas'ta kapanmıştır [4] (Şekil 14). Petrol oluşumu da, bu dönemde gerçekleşmiş olmalıdır.



Şekil 14: Karakaya karmaşığının tektonik evrimi [3].

Yükselen bir magma sorgucunun çevresinde küresel ısınmaya, okyanusal oksijen azalmasına neden olduğu ve kitlesel yok oluşlara yol açan bir olaylar zincirini başlattığı bildirilmiştir. Okyanusların ve atmosferin düzenini bozan yaygın bir küresel okyanusal oksijen azalması sonucunda, petrol kaynak kayası olan siyah şeyllerin oluştuğunu belirtilmiştir [73] (Şekil 15). Orta-Geç Triyas'ta Karakaya okyanus tabanında gerilmeli bir rejimin (okyanus ortası sırt) kurulduğu ve sistemin muhtemel olarak alt mantodan kaynaklanan tüketilmemiş karakterde magmalardan katkı aldığı yani bir manto sorgucunun varlığını gösterdiği belirtilmiştir [74]. [74] verisi ve [73] modeli esas alındığında (Şekil 15), Karakaya karmaşığında petrol kaynak kayası oluşum yaşı Orta-Geç Triyas olmalıdır.

İnceleme alanındaki su numunelerinin Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> diyagramındaki konumlarına göre, petrolleri üreten kaynak kaya redüksiyon ortamında çökelmiş ve Tip II-III (denizel + karasal) kerojenden oluşmuştur (Şekil 6). Bu veri, [3] Orta Triyas dönemi riftli Karakaya havzasının gelişim evresi (Şekil 14c ve d), [73] manto sorgucu yükselimi ve Karakaya karmaşığının litolojik birimlerinin klastik ve volkanoklastik birimlerden oluşması birlikte değerlendirildiğinde, Karakaya karmaşığında petrol kayası oluşumu için Şekil 16'nın en uygun model olacağı düşünülmektedir.

# 7 Sonuç ve öneriler

Hasanoğlan su numunelerinde yapılan TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analiz sonuçlarında, ham petrol kökenli nalkan hidrokarbonlar tespit edilmiştir. Hasanoğlan bölgesinde hidrokarbon içeren ve iyotça zengin sular, bölgedeki petrol sisteminin kanıtıdır.



Şekil 15: Bir magma sorgucunun çevre üzerindeki olası fiziksel ve kimyasal etkileri sonucunda petrol kaynak kayası olan siyah şeyl oluşumu [73].



Şekil 16: Karakaya karmaşığında, petrol kaynak kaya oluşumunun kavramsal modeli, [75]'den değiştirilerek alınmıştır.

Çalışma kapsamında, hidrokarbon içeren ve iyotça zengin suların geldiği petrol ve doğalgaz rezervuarının (kapanın) belirlenmesi amacıyla MTA Genel Müdürlüğü tarafından üretilmiş olan havadan manyetik ve rejyonal gravite verilerinden bölgenin renk kontur haritaları hazırlanmış, hazırlanan haritalar esas alınarak bölgenin yeraltı jeolojisi değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. İyotça zengin ve hidrokarbon içeren suların derindeki kıvrımlı bir yapıdan fay ve kırıklar aracılığıyla yeryüzüne göç ettiği ve yüzeye yakın yeraltı suları ile karıştığı tespit edilmiştir. Bu kıvrımlı yapı, yaklaşık güneybatı-kuzeydoğu doğrultulu bindirme sonucunda oluşmuş Hasanoğlan antiklinalidir. İyotça zengin ve hidrokarbon içeren su numune lokasyonlarının çoğu, bu antiklinal üzerindedir. Hazırlanan gravite ve manyetik haritalarla belirlenmiş olan antiklinalin varlığını doğrulamak ve yapısal özelliklerini detaylı olarak belirlemek için bu yapı üzerinde sismik, elektrik rezistivite, IP yöntemlerinden en az biri ile detay (hatlarprofiller arası sık olan) jeofizik çalışmalar yapılmalıdır. Jeofizik araştırma derinliğinin 2000 - 2500 m seçilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Hasanoğlan antiklinali çevresindeki tüm su kaynaklarından (yüzey suları, soğuk ve sıcak su kuyularından) numuneler alınarak TPH (toplam petrol hidrokarbonları) ve ayrılabiliyorsa mutlaka BTEX (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen izomerleri) analizleri yapılmalıdır. Ayrıca, su örnekleri üzerinde kimyasal iyot ve <sup>129</sup>I izotop analizleri yapılmalı ve bölgede bu çalışma ile varlığı kanıtlanan petrol sisteminin özellikleri (yaş, kaynak kaya, rezervuar kaya, örtü kaya vb.) tespit edilmelidir.

# 8 Teşekkür

Bu çalışmada, yazara her platformda olanak ve destek sağlayan TPAO Genel Müdürü Sn. Melih Han BİLGİN ve su numunelerinin analizlerini titizlikle gerçekleştiren başta Daire Başkan Yrd. Sn. Abdullah ÖNER olmak üzere Türkiye Petrolleri (TPAO) Araştırma ve Geliştirme Merkezi çalışanlarının önemli katkıları bulunmaktadır. Yazar, makalenin son şeklini almasına kritik değerlendirmeleri ile katkıda bulunan isimleri belirtilmeyen 3 hakeme teşekkür etmeyi bir borç bilmektedir.

#### 9 Kaynaklar

- [1] Sayit K. Geochemistry and Petrogenesis of the Oceanic Island and Subduction-Related Assemblages from The Palaeotethyan Karakaya Subduction/Accretion Complex, Central and Northwest Turkey. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye, 2010 (yayımlanmamış).
- [2] Bozkurt E. "Karakaya napı içinde yeni bir karbonifer ve permiyen bulgusu". *MTA Dergisi*, 110, 181-188, 1990.
- [3] Koçyiğit A. "Hasanoğlan (Ankara) yöresinin tektonostratigrafisi: Karakaya orojenik kuşağının evrimi". Yerbilimleri, 14, 269-293, 1987.
- [4] Okay A, Göncüoğlu C. "The Karakaya complex: a review of data and concepts". *Turkish Journal of Earth Sciences*, 13, 77-95. 2004.
- [5] Özdemir A. "Relationship between petroleum and iodine in southeast Anatolia basin". *Bulletin of Mineral Research and Exploration*, 2018. (Baskıda).
- [6] Deutsch WJ. Groundwater Geochemistry, Fundamentals and Applications to Contamination. 1<sup>st</sup> ed. Florida, USA, CRC Press, 1997.
- [7] Sakroon SA, Effect of Oilfield Brine on Groundwater Quality in Marmul Area, Sultanate of Oman. MSc Thesis, United Arab Emirates University, Abu Dhabi, UAE, 2012.
- [8] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), "Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)". GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, Georgia, USA, 231, 1999.
- [9] Doğanay E. AB Su Çerçeve Direktifine Göre Ülkemiz Sularının Fizikokimyasal ve Kimyasal Parametreler Açısından İzlenebilmesi için Kullanılabilecek Analiz Metotlarının Değerlendirilmesi. Uzmanlık Tezi, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara, Türkiye, 2014.
- [10] Didyk BM, Simoneit BRT, Brassel SC, Englington G. "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation". *Nature*, 272, 216-222, 1978.
- [11] Tissot BP, Welte DH, Petroleum Formation and Occurrence. 2<sup>nd</sup> ed. Berlin, Germany, Springer-Verlag, 1984.
- [12] Bray EE, Evans ED. "Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source rocks". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22(1), 2-15, 1961.
- [13] Hakimi MH, Al-Matary AM, Ahmed A. "Bulk geochemical characteristics and carbon isotope composition of oils from the Sayhut sub-basin in the Gulf of Aden with emphasis on organic matter input, age and maturity". *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(3), 361-370, 2018.
- [14] Onojake MC, Osuji LC, Oforka NC. "Preliminary hydrocarbon analysis of crude oils from umutu/bomu fields, south west Niger Delta Nigeria". *Egyptian Journal of Petroleum*, 22(2), 217-224, 2013.

- [15] Song J, Littke R, Weniger P, Ostertag-Henning, C. Nelskamp S. "Shale oil potential and thermal maturity of the Lower Toarcian Posidonia Shale in NW Europe". *International Journal of Coal Geology*, 150-151, 127-153, 2015.
- [16] Adewuyi GO, Olowu RA. "Assessment of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and some heavy metals in surface and groundwater within the vicinity of NNPC oil depot in Apata, Ibadan Metropolis, Nigeria". *IJRRAS*, 13(1), 166-174, 2012.
- [17] Ayotamuno MJ, Kogbara RB, Ogaji SOT, Probert SD. "Petroleum contaminated ground-water: Remediation using activated carbon". *Applied Energy*, 83(11), 1258-1264, 2006.
- [18] Yang ZH, Lien PJ, Huang WS, Surampalli RY, Kao CM. "Development of the risk assessment and management strategies for TPH-contaminated sites using TPH fraction methods". *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21(1), 1-10, 2015.
- [19] Riccardia C, Di Filippoa D, Pomataa D, Incoronatoa F, Di Basilioa M, Papinib MP, Spicaglia S. "Characterization and distribution of petroleum hydrocarbons and heavy metals in groundwater from three Italian tank farm". *Science of the Total Environment*, 393(1), 50-63, 2008.
- [20] Zemo DA, Foote, GR. "The technical case eliminating the use of the TPH analysis in assessing and regulating dissolved petroleum hydrocarbons in groundwater". *Ground Water Monitoring & Remediation*, 23(3), 95-104, 2003.
- [21] Fan W, Yang YS, Du XQ, Lu Y, Yang MX. "Finger-Printing Biodegradation of Petroleum Contamination in Shallow Groundwater and Soil System Using Hydro-biogeochemical Markers and Modelling Support". Water, Air, & Soil Pollution, 220(1-4), 253-263, 2011.
- [22] Su X, Lv H, Zhang W, Zhang Y, Jiao X. "Evaluation of petroleum hydrocarbon biodegradation in shallow groundwater by hydrogeochemical indicators and C, S-isotopes". *Environmental Earth Sciences*, 69(6), 2091-2101, 2013.
- [23] Teng Y, Feng D, Song L, Wang J, Li J. "Total petroleum hydrocarbon distribution in soils and groundwater in Songyuan oilfield, Northeast China". *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(11), 9559-9569, 2013.
- [24] Dow WG, "Petroleum source beds on continental slope and rises". *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 62(9), 1584-1606, 1978.
- [25] El Nemr A, Moneer AA, Ragab S, Sikaily AE. "Distribution and sources of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish of the Egyptian Red Sea coast". *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 42(2), 121-131, 2016.
- [26] Adeniji AO, Okoh OO, Okoh AI. "Petroleum hydrocarbon profiles of water and sediment of Algoa Bay, Eastern Cape, South Africa". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10), 1263, 2017.
- [27] Beyer J, Jonsson, G, Porte C, Krahn MM, Ariese F. "Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: a review". *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 30(3), 224-244, 2010.
- [28] Mille G, Asia L, Guiliano M, Malleret L, Doumenq P, "Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France)". *Marine Pollution Bulletin*, 54, 566-575, 2007.

- [29] Waples DW, *Geochemistry in Petroleum Exploration*. Dordrecht, Holland, D. Reidel Publishing Company, 1985.
- [30] Peters KE, Moldowan JM. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Englewood Cliffs, Jersey, USA, Prentice Hall, 1993.
- [31] Volkman JK, Maxwell JR. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Biological Markers in the Sedimentary Record. R.B. Johns, ed. New York, USA, Elsevier, 1986.
- [32] Hunt JM, Petroleum Geochemistry and Geology. 2<sup>nd</sup> ed. San Francisco, USA, W.H. Freeman and Company, 1995.
- [33] Özdemir A, "Güneydoğu Anadolu ve Trakya Havzası TPAO Petrol ve Doğalgaz Üretim Sahaları Formasyon Sularının İyot Analiz ve Yorumlama Çalışmaları". 70 s. 2017. (yayımlanmamış),
- [34] Chen J, Liu D, Peng P, Ning C, Xiaolin H, Baoshou Z. "Iodine-129 chronological study of brines from an Ordovician paleokarst reservoir in the Lunnan oilfield, Tarim Basin". *Applied Geochemistry*, 65, 14-21, 2016.
- [35] Kendrick MA, Phillips D, Wallace M, Miller JMcL. "Halogens and noble gases in sedimentary formation waters and Zn-Pb deposits: A case study from the Lennard Shelf, Australia". Applied Geochemistry, 26(12), 2089-2100, 2011.
- [36] Engle MA, Reyes FR, Varonka MS, Orem WH, Ma L, Ianno AJ, Schell TM, Xu P, Carroll KC. "Geochemistry of formation waters from the Wolfcamp and "Cline" shales: Insights into brine origin, reservoir connectivity, and fluid flow in the Permian Basin, USA". *Chemical Geology*, 425, 76-92, 2016.
- [37] Worden RH. "Controls on halogen concentrations in sedimentary formation waters". *Mineralogical Magazine*, 60(399), 259-274, 1996.
- [38] Means JL, Hubbard NJ. "Short-chain aliphatic acid anions in deep subsurface brines: A review of their origin, occurrence, properties, and importance and new data on their distribution and geochemical implications in the Palo Duro Basin, Texas". Organic Geochemistry, 11(3), 177-191, 1987.
- [39] Geochemical Reference Model (GERM). "Chemical Characterization of the Earth, its Major Reservoirs and the Fluxes between them". http://earthref.Org/GERM/ (26.05.2018).
- [40] Zherebtsova IK, Volkova NN. "Experimental study of behavior of trace elements in the process of natural solar evaporation of Black Sea water and Sasyk-Sivash brine". *Geochemistry International*, 3, 656-670, 1966.
- [41] Fuge R, Johnson CC. "The geochemistry of iodine: a review". *Environmental Geochemistry and Health*, 8(2), 31-54, 1986.
- [42] Hummel S. The Use of Iodine to Characterize Formation Waters in Oil and Gas Fields. MSc Thesis, Syracuse University, New York, USA, 2011.
- [43] Flores EMM, Mesko MF, Moraes DP, Pereira JSF, Mello PA, Barin JS, Knapp G. "Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique". Analytical Chemistry, 80(6), 1865-1870, 2008.
- [44] Biester H, Keppler F, Putschew A, Martinez-Cortizas A, Petri M. "Halogen retention, organohalogens, and the role of organic matter decomposition on halogen enrichment in two Chilean peat bogs". *Environmental Science & Technology*, 38(7), 1984-1991, 2004.

- [45] Lu Z, Hummel ST, Lautz LK, Hoke GD, Zhou X, Leone J, Siegel DI. "Iodine as a sensitive tracer for detecting influence of organic-rich shale in shallow groundwater". *Applied Geochemistry*, 60, 29-36, 2015.
- [46] Lemay TG, Konhauser KO. "Water Chemistry of Coalbed Methane Reservoirs". Alberta Geological Survey, Edmonton, Alberta, Canada, Special Report, 081, 2006.
- [47] Harkness JS, Dwyer GS, Warner NR, Parker KM, William A, Mitch WA, Vengosh A. "Iodide, bromide and ammonium in hydraulic fracturing and oil and gas wastewaters: Environmental implications". *Environmental Science & Technology*, 49(3), 1955-1963, 2015.
- [48] Reichter BC, Kreitler CW. Geochemical Techniques for Identifying Sources of Groundwater Salinitization. 1st ed. Florida, USA, CRC Press, 1993.
- [49] Whittemore DO, Basel CL, Galle OK, Waugh TC. "Geochemical Identification of Saltwater Sources in the Smoky Hill River Valley, McPherson, Saline, and Dickson Countries, Kansas". Kansas Geological Survey, Kansas, USA, Open-file Report, 81-6, 1981.
- [50] Fabryka-Martin JT. Natural iodine-129 as environmental tracer. MSc Thesis, University of Arizona, Arizona, USA, 1984.
- [51] Kartsev AA, Tabasaranskii SA, Subbota MI, Mogilevsky GA. Geochemical methods of prospecting and exploration for petroleum and natural gas. Witherspoon PA and Romey WD eds., English translation, Berkeley and Los Angeles, University of California Press; London, Cambridge University Press, 1959.
- [52] Dean GA, "The iodine content of some New Zealand drinking waters with a note on the contribution from sea spray to the iodine in rain". *New Zealand Journal of Science*, 6, 208-214, 1963.
- [53] Fehn U. "Tracing crustal fluids: Applications of natural 129I and 36Cl". Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 40, 45-67, 2012.
- [54] United States Geological Survey National Produced Waters Geochemical Database v2.2. https://eerscmap.usgs.gov/pwapp/ (26.04.2018).
- [55] Rebary B, Raichura M, Mangukia SR, Patidar R. "Mapping of iodine, lithium and strontium in oilfield water of Cambay basin, Gujarat". *Journal of the Geological Society of India*, 83(6), 669-675, 2014.
- [56] Moran JE, Fehn U, Hanor JS, "Determination of source ages and migration of brines from the U.S. Gulf Coast basin using 129I". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24), 5055-5069, 1995.
- [57] Fabryka-Martin JT, Davis SN, Elmore D. "Applications of 129I and 36Cl in hydrogeology". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 29(1-2), 361-371, 1987.
- [58] Land LS, "Evidence for vertical movement of fluids, Gulf Coast Sedimentary Basin". *Geophysical Research Letters*, 18(5), 919-922, 1991.
- [59] Stueber AM, Walter LM, Huston TJ, Pushkar P. "Formation waters from Mississippian-Pennsylvanian reservoirs, Illinois basin, USA: Chemical and isotopic constraints on evolution and migration". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(4), 763-784, 1993.
- [60] Potter II RW, Harrington PA, Silliman AH, Viellenave JH. "Significance of Geochemical Anomalies in Hydrocarbon Exploration". Editors: Schumacher, D, Abrams MA. Hydrocarbon Migration and its Near-surface Expression, 431-439, AAPG Memoir 66, 1996.

- [61] Tedesco SA. *Surface Geochemistry in Petroleum Exploration*. USA, Chapman and Hall, 1995.
- [62] Griffin WR, "Residual gravity in theory and practice". *Geophysics*, 14(1), 39-58, 1949.
- [63] Lyatsky HV. Thurston JB, Brown RJ, Lyatsky VB. "Hydrocarbon exploration applications of potential field horizontal gradient vector maps". *Canadian Society of Exploration Geophysicists Recorder*, 17(9), 10-15. 1992.
- [64] Aydın A. Gravite Verilerinin Normalize Edilmiş Tam Gradyan, Varyasyon ve İstatistik Yöntemleri ile Hidrokarbon Açısından Değerlendirilmesi, Model Çalışmalar ve Hasankale-Horasan (Erzurum) Havzasına Uygulanması. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, 1997.
- [65] Aydın A. "Gravite anomalilerinin doğrudan yorum yöntemleri ile değerlendirilmesi: Hasankale-Horasan bölgesinden bir uygulama". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 11(1), 95-102, 2004.
- [66] Geist EL, Childs JR, Scholl DW. "Evolution and petroleum geology of Amlia and Amukta intra-arc summit basins, Aleutian Ridge". *Marine and Petroleum Geology*, 4(4), 334-352, 1987.
- [67] Satyana AH. "Subvolcanic hydrocarbon prospectivity of Java: opportunities and challenges". *Indonesian Petroleum* Association, Thirty-Ninth Annual Convention & Exhibition, Jakarta, Indonesia, 20-22 May 2015.
- [68] Koçyiğit A. "First remarks on the geology of the Karakaya basin: Karakaya orogen and pre-Jurassic nappes in eastern Pontides, Turkey". *Geologica Romana*, 27, 3-11, 1991.

- [69] Hatipoğlu TÖ. Hasanoğlan (KD Ankara) Bölgesinin Jura-Kretase Yaşlı Çökellerinin Sedimantolojisi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2015.
- [70] Tüysüz O, Dellaloğlu AA. "Çankırı havzasının tektonik birlikleri ve jeolojik evrimi". *Türkiye 9. Petrol Kongresi*, Çankırı, Türkiye, 17-21 Şubat 1992.
- [71] Sorkhabi R. "Why So Much Oil in the Middle East?". *Geoexpro*, 7(1), 2010.
- [72] Klemme HD, Ulmishek GF. "Effective petroleum source rocks of the World: stratigraphic distribution and controlling depositional factors". *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 75(12), 1809-1851, 1991.
- [73] Kerr AC. "Oceanic LIPs: The kiss of death". *Elements*, 1(5), 289-292, 2005.
- [74] Sayit K, Göncüoğlu MC, Furman T. "Petrological reconstruction of Triassic seamounts/oceanic islands within the Palaeotethys: Geochemical implications from the Karakaya subduction/accretion Complex, Northern Turkey". *Lithos*, 119(3-4), 501-511, 2010.
- [75] Mattinen PR, Bennent GH. "The Green Mountain massive sulphide deposit. Besshi-style mineralization within the California Fooothills Copper-Zinc Belt". *Journal of Geochemical Exploration*, 25(1-2),185-200, 1986.



# Ek: Su örneklerinin gaz kromatogramları

# Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 25(6), 748-763, 2019 A. Özdemir



# Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 25(6), 748-763, 2019 A. Özdemir



# Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 25(6), 748-763, 2019 A. Özdemir

