AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 045802 (925-943) DOI: 10.35414/akufemubid.1105170

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 045802 (925-943)

Araştırma Makalesi / Research Article Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Rezervuar Kayacı Olan Dolomitlerin Kümelenmiş İzotop Sinyalleri

Deniz ATASOY^{1,2*}, Aylin GEÇER³, Arzu AKTOSUN⁴, Aynur GEÇER BÜYÜKUTKU²

¹ Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Arama Daire Başkanlığı, Ankara

² Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara

³Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

⁴Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Araştırma Geliştirme Merkezi Daire Başkanlığı, Ankara

Sorumlu yazare-posta: datasoy@tpao.gov.tr
e-posta: agecer@eng.ankara.edu.trORCID ID: http://orcid.org/0000-0001-7889-7100e-posta: agecer@eng.ankara.edu.trORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-7470-9560e-posta: aaktosun@tpao.gov.tr
e-posta: butku@eng.ankara.edu.trORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-0533-2501ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-4058-0527

Geliş Tarihi: 19.04.2022 Kabul Tarihi: 05.08.2022

Öz

Anahtar kelimeler Cudi grup; Dolomit; Dolomitleşme; Kümelenmiş izotoplar; Mardin grup; Paleotermometre

Yeni nesil bir jeotermometre yöntemi olan kümelemiş izotop tekniği derin gömülmüş kayaçların diyajenetik süreçlerinin iyi anlaşılması kabiliyetine sahiptir. Bu yöntem kullanılarak, Kambriyen-Eosen yaş aralığındaki altı birimden, ~1-3.2 km gömülme derinliğine sahip toplamda 28 adet dolomit üzerinde ölçüm yapılmıştır. Bu çalışmada, bölgesel olarak seçilmiş Güneydoğu Anadolu rezervuarlarının karot ve sondaj kesintilerinden elde edilen dolomit örneklerinin paleosicakliklari ve dolomitleşme sularının δ^{18} O değerleri belirlenmiştir. Kümelenmiş izotop yöntemi ile 37.2-161.9°C aralığında değişen sıcaklık değerleri ve +0.9-9‰ aralığında değişen dolomitleşme sularının δ^{18} O değerleri bulunmuştur. Bu çalışma petrografik destekli olarak, paleosıcaklık ve dolomitleşme sularının $\delta^{18}O + dağılımlarının dört farklı grup$ altında toplandığını kanıtlarıyla ortaya çıkarmıştır. İlk grup, Hoya Formasyonu için 43±7°C olarak erken dolomitleşme sıcaklığını ve Mardin Grubu-ED için 53 °C kısmi yeniden kristallenme sıcaklıklarını yansıtmaktadır. Bu değerler depolanma yüzeyindeki yoğun buharlaşma ve/veya sığ gömülme olayıyla ilişkilidir. İkinci grubu oluşturan Cudi Grubu dolomitleri, 64.3°C-93.8°C arasında değişen sıcaklık ve 9‰'e varan δ^{18} Osu değerleri sağlamaktadır. Bu değerler, oldukça yoğun buharlaşmış deniz sularının meydana getirdiği yeniden kristallenme olayını temsil etmektedir. Üçüncü grubu oluşturan Mardin Grubu-GD ve Koruk Formasyonu dolomitlerinin kümelenmiş izotop sinyalleri 134.5°C-8‰'e varan sıcaklıklık ve δ^{18} Osu değerlerine dönüştürülmüşlerdir. Bu değerler derin gömülme koşulları altında tamamlanmış yeniden kristallenme olayı ile karakterize edilmektedirler. En yüksek sıcaklık ve $\delta^{18}O_{su}$ değerlerine sahip son grubun değerleri ise 140°C ve +6.5‰'i aşmaktadır. Bu sonuçlar kalın ve masif dolomit oluşumlarından sorumlu olan hidrotermal suların varlığını gösterdiği şeklinde yorumlanmaktadır. Sonuç olarak, bu araştırma petrol rezervuarlarını meydana getiren dolomitleşme olayının şifrelerini çözmeye yardımcı olan kümelenmiş izotop yönteminin yüksek potansiyelini ortaya çıkarmaktadır.

Clumped Isotope Signatures of Dolomites as Reservoir Rocks, Southeast Anatolia

Abstract

Keywords Cudi group; Dolomite; Dolomitization; Clumped isotopes; Mardin group; Paleotermometry Clumped isotope technique is a new generation of geothermometry that possesses a great ability to understand diaganetic processes in deeply-buried ancient rocks well. A total of 28 dolostone samples from Cambrian to Eocene aged dolomitized rocks across burial depth range of ~1-3.2 km were measured using this method. In this study, the paleotemperature of dolostones and δ^{18} O of the dolomitizing water values have been determined in a regional selection of cores and drilling cuttings obtained from dolomite reservoirs of SE Anatolia. The clumped isotopes found a temperature range of 37.2-161.9 °C and δ^{18} O_{fluid} of +0.9% to 9%. Our study revealed evidences supported by petrographic evaluation for four distinct patterns in the paleotemperatures and δ^{18} O_{fluid}. The first group reflects early dolomitization temperature of 43±7 °C for Hoya Formation and partial recrystalization temperature of 53°C for Mardin Group-ED, linking to intensive evaporation effect at the surface and/or shallow burial event. The second group consisting of Cudi Group dolostones provided temperature values between 64.3 °C and 93.8 °C, calculating δ^{18} O_{fluid} values until 9%. It is considered to represent recrytallization temperature of y highly evaporative marine waters. Clumped isotope signatures consisting of

Mardin Group-GD ve Koruk Formation dolomites from the third group were converted into temperature and $\delta^{18}O_{fluid}$ values up to 134.5 °C and 8‰. These values are characterized with punctuated recrystalization event under deep burial conditions. Last group having highest T (°C) and $\delta^{18}O_{fluid}$ values exceed 140 °C and +6.5‰. These results are interpreted to display existence of hydrothermal fluids responsible for thick dolomite depositions. Therefore, this research unveils huge potential of clumped isotope method to help decode dolomitization events that produced oil reservoirs.

1. Giriş

Dünyada geniş bir yayılım gösteren dolomit oluşumları önemli madenlere (Pb-Zn) ve özellikle hidrokarbonlara ev sahipliği yapmaktadır (Zenger et al. 1980). Dolomitler, direk çökelerek (birincil dolomitler) veya diyajenez-gömülme süreçleri boyunca daha önceden depolanmış aragonit veya kalsit mineralleri ile ver değiştirerek (dolomitleşmeikincil dolomitler) oluşmaktadırlar (Machel 2004). Dünyanın birçok yerinde milyonlarca yıl önce oluşmuş dolomit depolanmalarının görülmelerine karşılık, günümüz koşullarında çökelmekte olan güncel dolomitlere pek rastlanmamaktadır (MacKenzie and Andersson 2013). Bunun yanısıra, dünyada yüzey sıcaklıklarında dolomitlerin oluştuğu bilinmesine rağmen laboratuvar koşullarında hala inorganik olarak dolomit çökelimi 1980). gerçekleştirilememektedir (Land Bu sebeplerden dolomitlerin dolayı, olusum mekanizmaları hala tam olarak anlaşılamamaktadır.

Araştırmacılar dolomit oluşumlarını açıklamak için günümüze kadar eojenetik (karışım ve Coorong modeli), mezojenetik (gömülme dolomitleşmesi) ve tektonikle ilişkili dolomitleşme (telojenetikhidrotermal dolomitleşme) gibi birçok model üretmişlerdir (Warren 2000). Dolomit oluşum mekanizmalarındaki belirsizlikler nedeniyle dolomitler üzerine yıllardır süregelen çalışmalar dolomitlerin yapılmış olmasına rağmen, dolomitleşme sıcaklıkları ve dolomitleşme sularının kökeni hakkında tartışmalar hala devam etmektedir (Millan et al. 2016).

Jeolojik tarihçe boyunca dolomitlerin büyük bir bölümü depolanma sonrası gömülme sonucunda oluşmuşlardır (Hardie 1987). Gömülme sürecinde sıcaklık rezervuarlardaki birçok süreci etkileyen önemli bir parametredir (Bonifacie *et al.* 2017). Örneğin; sıcaklık faktörü organik diyajenez © Afyon Kocatepe Üniversitesi esnasında organik maddenin olgunlaşma derecesini belirlemektedir (John 2015).

Öbür yandan, rezervuar koşullarında gömülmeyle artansıcaklık değerleri karbonat birlikte rezervuarlarında dolomitleşme, yeniden kristallenme vb. gibi inorganik divajenetik modifikasyonlara neden olmaktadır (MacDonald et al. 2018). Bu süreçler rezervuarın petrofiziksel (gözeneklilik-geçirgenlik) parametrelerini değiştirmektedir. Bu sebeple, rezervuar kayaçların paleosicakliklarinin olarak hassas ölçülmesi rezervuar karakterizasyon çalışmalarının yürütülmesinde önem arz etmektedir. Ayrıca, sıcaklık değerlerinin gömülme derinliği bilgileri ile kullanılması sedimanter birlikte basenlerin diyajenez ve termal tarihçelerinin ortava oldukça etkin kullanılmaktadır çıkarılmasında (Mangenot et al. 2018).

Karbonat basenlerde diyajenetik sıvıların kimyasal ve termal koşullarının araştırılmasında kararlı izotop ve sıvı kapanım tekniklerine başvurulmaktadır (Land 1980, Morse and McKenzie 1990). Özellikle ince karbonatlarda kristalli SIVI kapanımlarının bulunmaması veya analiz edilecek büyüklükte olmaması söz konusu olabilmektedir (Goldstein and Reynolds 1994). İlaveten, kapanım sonrası süreçler (gerilme, sızdırma ve yeniden dolma vb) sıvı kapanım mikrotermometresinin güvenilirliğini etkilemektedir (Mangenot et al. 2018).

Diğer bir teknik olan Urey (1947)'nin karbonat oksijen termometresinde, paleosıcaklık değerleri karbonat mineralinin $\delta^{18}O(\delta^{18}O_{mineral})$ ve mineralin çökelimini sağlayan suyun oksijen izotop kompozisyonunun ($\delta^{18}O_{su}$) bilinmesiyle hesaplanmaktadır (Epstein *et al.* 1951). Bu hususta, 60 yılı aşkın süredir $\delta^{18}O_{mineral}$ değerleri rutin olarak ölçülebilmektedir. Fakat $\delta^{18}O_{su}$ değerlerinin tahmin edilmesi ve/veya direk ölçülmesi ise oldukça güçtür.

Modern bir paleotermometre olan kümelenmiş izotop (clumped isotopes) yönteminin çalışma prensibi, karbonat minerallerinde yer alan karbon ve oksijen izotoplarının aralarındaki kimyasal bağ sayılarının termodinamik bir ilişkiye bağlı olması dayanır (Schauble et al. esasına 2006a). Termodinamik duraylılık nedeniyle ağır ve nadir $(\delta^{13}C \text{ ve } \delta^{18}O)$ izotoplar düşük sıcaklıklarda kümelenme (clumping) eğilimi sergilerken, yüksek sıcaklıklarda bu izotopların birbirleriyle yapmış olduğu bağların sayısı azalmaktadır (Spencer and Kim 2015).

İzotop çalışmalarında karbonatların oluşum sıcaklıklarındaki ¹³C¹⁸O¹⁶O iyon gruplarının bağ sayısının, 1000°C sıcaklıktaki izotopların rastgele dağılım sergilediği bağ sayısına oranı Δ_{47} değeri olarak tanımlanmaktadır (Eiler 2007). Bu değer, karbonatların $\delta^{18}O_{mineral}$ ve $\delta^{18}O_{su}$ değerlerinden bağımsız olarak paleosıcaklıkların elde edilmesini sağlamaktadır (Winkelstern and Lohmann 2016).

Kümelenmiş izotop jeokimyasında çığır açan çalışması olan Ghosh vd. (2006)'dan beri, bu teknik paleoiklim (Affek et al. 2008), paleoaltimetre (Huntington et al. 2010), divajenez (Barata et al. 2015; John 2015) ve dolomitleşme (Ferry et al. 2011; Sena et al. 2014, Murray and Swart 2017) gibi jeolojide tartışılagelen birçok konuda günümüze kadar başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Birçok çalışmacı tarafından deneysel olarak sıcaklık denklemleri sentetik kalsitler (Dennis and Schrag 2010, Zaarur et al. 2013, Tang et al. 2014) ve biyojenik karbonatlar (Tripati et al. 2010, Wacker et al. 2013) analiz edilerek elde edilmiştir. Tekniğin geliştirildiği yıllarda dolomit rezervuarlardan alınmış örnekleri çalışan sınırlı sayıdaki çalışmacı tarafından paleosıcaklıkların ölçülmesinde kalsit bazlı sıcaklık formülleri kullanılmıştır (MacDonald et al. 2015, 2018, Swart et al. 2016, Millan et al. 2016).

Son yıllarda, 25°C ve 300°C oluşma sıcaklıklara sahip dolomitlerin analiz edilmesiyle evrensel dolomitsıcaklık kalibrasyon formülleri üretilmiştir (Bonifacie *et al.* 2017, Müller *et al.* 2019). Önemli bir husus olarak, Bonifacie vd. (2017) tarafından kalsit ve dolomit sıcaklık kalibrasyon formülleri arasında önemli bir fark olmadığı ve 25-300°C arasında dolomitlerin paleosıcaklıklarının kümelenmiş izotop yöntemiyle hassas bir şekilde ölçülebileceği ispatlanmıştır.

Bu çalışma, kümelenmiş izotop tekniğini Güney Doğu Anadolu (GDA) Bölgesi'nde Paleozoyik'ten Tersiyer'e kadar değişik yaşlarda, ~1-3.3 km arasında derinlikte gömülmüş ve çeşitli kökenlerdeki dolomitlere uygulamayı amaçlamaktadır.

beş edilen Çalışmada, kuyudan elde rezervuar/rezervuar potansiyeli taşıyan dolomitlerin paleosicaklıkları elde edilmiş ve bu sicaklıkların hangi dolomitleşme sürecini yansıttığı hakkında yorumlar yapılmıştır. Daha sonra, kümelenmiş izotop sıcaklıklarından dolomitleşme olayını δ¹⁸O değerleri sağlayan diyajenetik sıvıların hesaplanarak, farklı dolomitleşme mekanizmalarının kendilerine özgü aralıkta sıcaklık- δ^{18} O değerleri yansıtıp yansıtmadıkları ortaya çıkarılmıştır.

2. Çalışma Alanı Jeolojisi ve Stratigrafisi

Çalışma alanı, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Arap Plakası'nın kuzeyinde yeralmaktadır (Şekil 1). Bu alanda Prekambriyen'den başlayarak GDA basenlerinde (Akçakale, Diyarbakır, Hakkari) sedimanter kayaçlar depolanmıştır. Bu çökelimler Perinçek vd. (1992) tarafından 12 gruba ayrılmaktadır (Şekil 2).



Şekil 1. GDA Bölgesi'nde çalışılan kuyuları gösterir lokasyon haritası

Daha önce bahsedildiği gibi, bu çalışma Kambriyen-Eosen yaş aralığındafarklı gruptaki formasyonlardan alınan dolomit örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, değişik dolomitleşme modelleriyle oluşmuş dolomitlerin dolomitleşme ortamlarının daha iyi anlaşılması için örneklemelerin yapıldığı grup ve formasyonlar hakkında özet bilgilere yer verilmiştir.



Şekil 2. Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik kolon kesiti. Perinçek vd. (1992)'den uyarlanmıştır. Çalışılan formasyonlar stratigrafik kolonun sağ tarafındaki dikdörtgenlerle gösterilmektedir

2.1. Derik Grubu

Kambriyen ve öncesi çökellerden oluşan Derik Grubu alttan üste doğru Telbesmi, Sadan, Koruk ve Sosink formasyonlarından oluşmaktadır. Orta Kambriyen yaşlı sığ denizel ortamda depolanmış Koruk Formasyonu, altında Sadan Formasyonu yer alırken ve üzerine gelen Sosink Formayonu ile geçişlidir ve Arap Plakası'nda oldukça geniş bir yayılıma sahiptir (Şenalp vd. 2018).

Koruk Formasyonu'nun algal kireçtaşları kaynak kaya potansiyeline sahip olması ve dolomitlerin

rezervuar kaya özelliği sergilemesi nedeniyle hidrokarbon aramacılığı açısından önem arz etmektedir (Şenalp vd. 2021).

2.2. Diyarbakır Grubu

Grup alttan üste doğru Dadaş, Hazro ve Kayayolu formasyonlarından oluşmaktadır (Perinçek *et al.* 1992). Hazro Yükselimi'nde yüzeylendiği bilinen Erken-Orta Devoniyen yaşlı Hazro Formasyonu, Güven vd. (1982) tarafından litolojik olarak beş üyeye (F1, F2, F3, F4 ve F5) ayrılmıştır. Hazro Formasyonu'nun F4 Üyesi genel olarak gel-git düzlüğü depolanma ortamının ürünü olan şeyl, anhidrit ve dolomit litolojisinden meydana gelmektedir.

2.3. Cudi Grubu

Permo-Triyas'ta yaşanan Neo-Tetis Okyanusu'nun güney kolunun açılmasından sonra Arap Plakası'nın pasif kıta kenarında Cudi Grubu çökelmiştir (Fontaine *et al.* 1989). Grubun genel litolojisi çoğunlukla dolomitler, evaporitler ve şeyllerden oluşmaktadır. Mardin Yükselimi eteklerinde çökelen Cudi Grubu olarak adlandırılan bu istif alttan üste doğru yedi formasyona ayrılmaktadır; Bakük, Girmeli, Çamurlu, Telhasan, Kozluca, Dinçer ve Yolaçan formasyonları (Salem *et al*. 1984).

2.3.1. Bakük Formasyonu

Gel-git arası/üstü ortamda depolanan Orta Triyas yaşlı Bakük Formasyonu, Cudi Grubu'nun en yaşlı ve en kalın birimi olarak istifin 1/3'ünü oluşturmaktadır. Formasyon organik maddece zengin kaynak kaya, yer yer gözenekli dolomitlerin varolduğu rezervuar kaya ve üst kısımlarda örtü kaya niteliğindeki çoğunlukla evaporitlerin oluşturduğu seviyelere sahiptir.

2.3.2. Çamurlu Formasyonu

Cudi Grubu'nun ilk çökel kaya döngüsü olan Bakük-Girmeli dolomit-evaporit ardalanması üzerine hidrokarbon üretiminin yapıldığı şelf, gel-git, lagün depolanma ortamında çökelmiş Çamurlu Formasyonu gelmektedir. Çamurlu-Telhasan birimleri, Cudi Grubu'nun ikinci dolomit-evaporit depolanma döngüsü olarak Bakük-Girmeli Formasyonu üzerine gelmektedir (Salem *et al.* 1984).

2.4. Mardin Grubu

Neo-Tetis Okyanusu'nun güney kolu Apsiyen'den Erken Kampaniyen'e kadar kapanmaya başlamaktadır (Rigo de Righi and Cortesini 1964). Mardin Grubu, Geç Jura ve Erken Kretase dönemi faylanmaların oluşturduğu horst-graben sistemlerinin Apsiyen transgresyonu ile aşılmasıyla çökelmeye başlamıştır (Temple and Perry 1962).

Kuzeyden güneye doğru ilerleyen nap bindirmesi nedeniyle kıvrımlanmalar yaşanırken, Arap Levhası'nın pasif kıta kenarında Mardin Grubu bir karbonat platformu-yarı sınırlı/sınırlı sığ deniz ve şelf ortamında depolanmıştır (Cater and Gillcrist 1994).

Küresel deniz suyu değişimleri tarafından kontrol edilen grubun depolanması; Areban-Sabunsuyu (I), Derdere (II) ve Karababa formasyonları (III) olarak üç çökel kaya döngüsü ile tanımlanmaktadır (Çelikdemir *et al.* 1991). Grup, GDA Bölgesi'nin hidrokarbon üretimi açısından en üretken birimidir.

2.5. Midyat Grubu

Arap platformunun otokton istiflerinden biri olan Orta-Üst Eosen yaşlı Hoya Formasyonu sınırlı/yarı sınırlı sığ karbonat platformu, sığ şelf ve lagün depolanma ortamlarında çökelmiştir (Perinçek 1978b).

Orta Eosen'de yaşanan genişleme tektoniği nedeniyle GDA Bölgesi'nin güneyinde geniş ölçekli bir transgresyon ile kalın ve masif Hoya Formasyonu karbonatları çökelirken kuzeyde Maden Baseni oluşmuştur (Perinçek *et al.*, 1992). Hoya karbonatları Mardin Yükselimi gibi alanlarda aşınırken (Rigo de Righi and Cortesini 1964), çalışmanın yapıldığı alanda aşınmaya maruz kalmamıştır. Orta Eosen sonrasında Maden Baseni sıkışma tektoniği etkisiyle kapanmış ve Bitlis Metamorfikleri ve diğer allokton birimler imbrike bir sistemle Maden Kompleksinin üzerine gelmiştir (Perinçek *et al.* 1992). Hoya Formasyonu GDA Bölgesi'nde yaklaşık 9000 km²'lik bir alanda yüzeylenmektedir. Hoya Formasyonu'nun eşleniği olan Pila Spi Formasyonu'nun Irak'ta rezervuar kaya olması nedeniyle (Al-Qayim and Othman 2012), ülkemiz sınırları içerisinde gömüldüğü alanlarda rezervuar kaya potansiyeli taşımaktadır.

3. Materyal ve Metot

3.1. Petrografik analizler

Türkiye Petrolleri A.O'nın 5 adet petrol kuyusuna ait karotlardan ve sondaj kesintilerinden elde edilen örneklerin makroskobik olarak incelenmesinden sonra 52 adet petrografik ince kesit yaptırılmıştır. Araştırma kapsamında, petrografik bir çalışma Sibley ve Gregg (1987) tarafından önerilen terminoloji kullanılarak dolomit kristallerinin dağılımı (unimodal-polimodal) ve kristal sınırlarının şekli (özşekilli-idiomorfik, yarıözşekilli-hipidomorfik veya özşekilsiz-ksenomorfik) gözönüne alınarak TPAO AR-GE Merkezi laboratuvarlarında yürütülmüştür.

3.2. Numunelerin hazırlanması

Petrografik analizlerin tanımlanması ile 28 adet dolomit örneği izotop analizleri için belirlenmiştir. Seçilen numuneler havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Kontaminasyon olmaması için havan her seferinde damıtılmış su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

3.3. X-ışınları Kırınımı (XRD) analizleri

Dolomit örneklerin mineralojik bileşimlerini belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Örneklerin XRD çekimleri University of Miami jeokimya laboratuvarında yer alan Panalytical X-pert Pro cihazında gerçekleştirilmiştir.

Analizlerde dolomit örnekleri Swart vd. (2002, 2009) tarafından önerilen karbonat taraması analizine tabi tutulmuştur. 20 dk'lık analiz süresi sonucunda elde edilen pikler baz alınarak örneklerin aragonit, kalsit ve dolomit içerikleri belirlenmiştir. Tarama 23 ve 32° 2θ (CuKα) aralığında gerçekleştirilmiştir. Örneklerde ≤%5 kil mineralleri bulunmaktadır.



Şekil 3. HD-1 dolomit örneğinin karbonat taraması analiz sonucu

Kalsit mineral içeriğine sahip örnekler 2 saat boyunca asetik asit ile çözülerek kimyasal olarak dolomitlerden ayrılmıştır (Swart and Melim 2000). Geriye kalan örnekler %100 dolomit içeriğine sahip olana kadar kimyasal izolasyona maruz bırakılmıştır. Yeniden XRD çekimleri tekrarlanarak her bir örneğin %100 dolomit içeriğine sahip olduğu konusunda emin olunmuştur.

3.4. Kümelenmiş İzotoplar

Ortalama 12 mg ağırlığındaki dolomit örnekleri University of Miami'de yer alan gaz saflaştırma ünitesinde 90°C sıcaklıktaki %103'lük fosforik asit ile tepkimeye sokulmuştur.

Reaksiyon sonrası açığa çıkan CO₂ gazı sıvı nitrojen ile hapsedilirken, su buharı vakum sistemi ile hattan dışarıya atılmıştır. Bu aşamada Murray vd. (2016) ve Staudigel vd. (2018) tarafından detayları bahsedilen prosedür takip edilerek elde edilen saf CO₂ gazı cam bir tüpün içerisine konarak MAT 253 ve MAT 253 Plus kütle spektrometrelerine yüklenmiştir.

Üç saatlik analiz süresi boyunca izotop değerleri bilinen referans gaz ile dolomit numunesinden alınan CO₂ gazının birlikte değerlendirilmesiyle izotop ölçümleri tamamlanmıştır. Kümelenmiş izotop sonuçları Dennis vd. (2011) tarafından önerilen referans çalışmaya tabi tutularak doğrulanmıştır. 90°C sıcaklıkta analiz yapan laboratuvarlarda ham Δ_{47} de gözlemlenen asit farklılaşmasından dolayı Δ₄₇ değerlerinin üzerine asit farklılaşma katsayıları (acid fractionation factor-AFF) eklenerek sonuçlar doğrulanmaktadır (Murray et al. 2016). Buna karşılık, güncel bir çalışma olan Chaojin vd. (2021)'e dolomitler farklı göre, asit sıcaklıklarında analiz edildiklerinde sabit bir asit farklılaşması sergilememektedirler.

Bu husustan dolayı bu araştırmada paleosıcaklık hesaplamaları için asit düzeltmesi yapılmasına gerek duyulmayan Swart vd. (2019)'un sıcaklık denkleminin kullanılması tercih edilmiştir. Formülden hesaplanan sıcaklık değerleri Kelvin olarak elde edilmiş daha sonra sıcaklık değerleri çalışma için dereceye (°C) çevrilmiştir (1).

$$\Delta_{47} = 0.0393 (\pm 0.0017) * \frac{10^6}{T^2} + 0.158 (\pm 0.0088) (1)$$

Elde edilen sıcaklık değerleri aşağıda yer alan Horita (2014)'ün formülüne konduğunda, dolomitleşmeyi gerçekleştiren diyajenetik sıvının δ^{18} O değerleri kolaylıkla hesaplanabilmiştir (2).

$$10^{3}\ln\alpha dol - su = 3.140(\pm 0.22) * \frac{10^{6}}{T^{2}} - 3.14(\pm 0.11)$$
 (2)

4. Bulgular 4.1. Petrografik Analizler

Kümelenmiş izotop analizleri gerçekleştirilen beş farklı gruptaki dolomitlerin dolomitleşme sıcaklıklarının yorumlamalarının yapılmasında, petrografik analizlerden elde edilen gözlemlere yer verilmiştir (Şekil 4).

a.) Hoya Formasyonu'ndan alınan dolomitler örnekleri 16 mikrondan daha küçük kristal büyüklüğüne sahip, özşekillsiz-yarıözşekilli, unimodal ve ksenotopik bir doku sergilemektedir. Bu dolomikritler düşük porozite değerlerine ve az oranda fosil içeriğine sahiptirler b.) Mardin Grubu'na ait yarı özşekilli, unimodal ve hipidiotopik dolomikrosparitler c.) Mardin Grubu temsil eden yarıözşekilli, polimodal, idiotopik dolomikrosparitdolosparitler. Düşük kristal arası gözeneklilikler gözlemlenmektedir d.) Oldukça iri kristalli, yer yer silika çimento içeren (kırmızı oklarla gösterilen), kovuk-kristal arası poroziteye sahip özşekilsiz, ksenotopik ve polimodal saddle tip (barok) Mardin Grubu dolomit fotomikrografi e.) Çamurlu Formasyonu özşekilsiz, ksenotopik ve unimodal dolomikrosparitleri Bakük f.) Formasyonu dolomikritleri ve dolomit kristalleri arasında gözlenen poikilotopik anhidrit çimento gelişimleri: Yer yer kovuk tipi porozite gözlemlenmektedir g.) Hazro Formasyonu F4 Üyesi fotomikrografı. Unimodal, özşekilsiz, ksenotopik dokulu dolomikrit. İnce kristalli dolomit kristalleri arasında basınca bağlı olarak gelişen, içleri hidrokarbon dolgulu stilolitler Formasyonu dolomit h.) Koruk

fotomikrografı. Tamamen dolomitleşmiş ooid taneleri ve tane arası porozite.



Şekil 4. İlgili formasyonların ince kesitlerinin mikrografları (st=stilolit, si= silis çimento, a=anhidrit çimento, o: ooid tanesi)

4.2. Kümelenmiş İzotop Analizleri

28 adet dolomit örneği üzerinde gerçekleştirilen analizlerde δ^{13} C değerleri -1.08‰ ve +4.32‰ arasında değişirken, δ^{18} O değerleri -11.9‰'den +0.77‰'e arasında değişmektedir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Güneydoğu Anadolu dolomit örneklerinin kararlı izotop ölçümleri

Kuyu	Örnek	Örnek	δ¹³C	δ ¹⁸ Ο	Hedef
Adı	Adı	Derinliği	(‰)	(‰)	Seviye
D	KC-1	3174	-0.02	-10.04	Koruk
D	KC-2	3112	-0.81	-11.87	Koruk
В	DM-4	3242	1.66	-2.51	Hazro
А	GB-5	2840	1.33	-1.12	Bakük
А	GB-6	2855	-0.04	-1.18	Bakük
А	GB-7	2867	1.51	-0.99	Bakük
А	GB-8	2902	1.18	-1.13	Bakük

А	GC-1	2550	1.85	-1.10	Çamurlu
А	GC-2	2556	0.94	-1.48	Çamurlu
А	GC-3	2614	3.73	-3.89	Çamurlu
А	GC-4	2640	1.38	-3.63	Çamurlu
С	MD-1	3060	-0.48	-8.90	Mardin
С	MD-2	3150	-0.37	-6.88	Mardin
с	MD-3	3180	-1.08	-6.20	Mardin
E	YM-1	2836	0.14	-8.43	Mardin
E	YM-2	2864	0.58	-8.58	Mardin
E	YM-3	2948	1.00	-8.63	Mardin
E	YM-4	2944	1.05	-8.59	Mardin
E	YM-5	2938	0.78	-8.98	Mardin
В	DM-1	2705	1.53	-1.31	Mardin
В	DM-2	2715	1.62	-1.22	Mardin
В	DM-3	2720	1.61	-1.07	Mardin
С	HD-1	1050	4.05	0.77	Ноуа
С	HD-2	1235	3.64	-0.65	Ноуа
с	HD-3	1530	4.32	0.06	Ноуа
с	HD-4	1550	3.86	0.07	Ноуа
С	HD-5	1580	3.88	0.13	Ноуа

Kümelenmiş izotop sinyal (Δ_{47}) değerleri ise 0.366‰ ve 0.556‰ arasında değişmektedir (Çizelge 2). Bu değerler, 37.2°C ve 161.9°C arasında değişen sıcaklık değerlerine dönüştürülmüştür.

Elde edilen sıcaklık değerlerinden 0.87‰'den 9‰'e varan $\delta^{18}O_{su}$ değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 2. Kambriyen'den Eosen' kadar yaş aralığında yer alan 5 adet rezervuar kayadan alınan dolomit örneklerinin kümelenmiş izotop sinyalleri, sıcaklık değerleri, $\delta^{18}O_{su}$ hesaplamaları ve kayaç mineralojisi bilgisi

Kuyu	Örnek	Örnek	Δ ₄₇	Sıcaklık	$\delta^{18}O_{su}$	Кауаç
Adı	Adı	Derinliği	(‰)	т (°С)	(‰)	
D	KC-1	3174	0.441	99.52	0.87	Dolomit
D	KC-2	3112	0.393	136.36	2.88	Dolomit
В	DM-4	3242	0.464	70.26	4.30	Dolomit
А	GB-5	2840	0.493	69.28	5.80	Dolomit
А	GB-6	2855	0.494	68.67	5.64	Dolomit
А	GB-7	2867	0.496	67.88	5.71	Dolomit
А	GB-8	2902	0.503	64.25	4.97	Dolomit
А	GC-1	2550	0.492	70.57	7.41	Dolomit
А	GC-2	2556	0.482	75.21	8.99	Dolomit
А	GC-3	2614	0.450	93.79	8.83	Dolomit
А	GC-4	2640	0.473	79.96	6.19	Dolomit
С	MD-1	3060	0.408	123.27	4.87	Dolomit

С	MD-2	3150	0.394	134.51	8.02	Dolomit
С	MD-3	3180	0.442	99.04	4.87	Dolomit
Е	YM-1	2836	0.366	161.87	8.79	Dolomit
Е	YM-2	2864	0.392	136.48	6.46	Dolomit
Е	YM-3	2948	0.385	141.02	6.63	Dolomit
Е	YM-4	2944	0.386	140.35	6.61	Dolomit
E	YM-5	2938	0.381	144.61	6.59	Dolomit
в	DM-1	2705	0.514	59.26	3.86	Dolomit
В	DM-2	2715	0.542	47.18	1.76	Dolomit
В	DM-3	2720	0.529	52.75	2.95	Dolomit
С	HD-1	1050	0.567	37.22	1.74	Dolomit
С	HD-2	1235	0.558	40.36	0.99	Dolomit
с	HD-3	1530	0.532	50.80	3.73	Dolomit
С	HD-4	1550	0.559	40.15	1.65	Dolomit
С	HD-5	1580	0.541	47.67	3.12	Dolomit

5. Tartışma

5.1. Petrografik Değerlendirmeler

Sıcaklık dolomit kristallerinin büyümesini etkilemekte ve dolayısıyla kristallerin dokusunu değiştirmektedir (Kirkpatrick 1981). Buna karşılık, dolomit kristalleri için kritik büyüme sıcaklıkları tam olarak hesaplanamamış, ama bu sıcaklık değerinin 50°C ila 100°C arasında olduğu tahmin edilmiştir (Gregg and Sibley 1984).

Dolomikritler genellikle düşük sıcaklık ve yüzey koşullarının hakim olduğu gel-git düzlüklerinde depolanmaktadırlar (Geske et al. 2015). Hoya, Bakük ve Hazro Formasyonu dolomitleri bu kapsamda değerlendirilmektedir (Şekil 4a, 4f, 4g). Dolomikrosparitler, dolomitleşme suları tarafından düşük sıcaklıklarda sürdürülen dolomitleşme sürecinde dolomit kristallerinin büyümesiyle meydana gelmektedirler (Sibley and Gregg 1987). Aslında bu durum, erken diyajenetik dolomitler olan Mardin (DM örnekleri-Şekil 4b) ve Çamurlu Formasyonu (Şekil 4e) dolomitlerinin yeniden kristallenme olayı ile açıklanmaktadır (Gregg and Shelton 1990). Bahse konu olan dolomitler gibi, evaporatik koşullarda oluşmuş yarı duraylı, kalsiyumca zengin ve yarı stokiyometrik dolomitler veniden kristallenmeye oldukça eğilimlidirler ve artan derinlikle birlikte farklı zamanlarda ve değişen miktarda yeniden kristallenerek heterojen dokular sergilerler (Machel 2004).

Geç diyajenetik dolomitler olarak adlandırılan dolosparitlerin ise dolomikrit ve dolomikrosparitlerin daha ileri derecede yeniden kristallenmesi ile birlikte ortaya çıktıkları düşünülmektedir (Rahimi et al. 2016). Platform ortamlarında dolomitlerin büyük çoğunluğunun 50-80°C sıcaklıkta ve 500-2000 m derinlikte oluştukları öne sürülmektedir (Machel 2004). Bu bakış açısıyla, Mardin Grubu'nun (MD numuneleri) ve Koruk Formasyonu'nun (KC numuneleri) iri dolomit kristallerinin yüksek sıcaklık ve derin gömülme koşullarında meydana gelmiş olduğu olması düşünülmektedir (Şekil 4c-4h).

Saddle dolomitler gömülme koşullarında veya yüksek sıcaklıklara sahip hidrotermal suların fay düzlemleri boyunca hareket ederek dolomit oluşumuna neden olmalarıyla meydana gelmektedirler (Flügel 2004). Bu tip dolomitlerin 60-80°C altında oluştukları gözlemlenmemiş (Spötl and Pitman 1998) ve 150°C'ye varan dolomitleşme sıcaklıkları olduğu tespit edilmiştir (Radke and Mathis 1980). Şekil 4d'de görülen Mardin Grubu dolomitleri barok tipi kristal yapısı ve kristal arası silis çimentolarıyla hidrotermal dolomitleşme modeli için bir örnek teşkil etmektedirler.

Dolomit kristallerini kesen stilolit oluşumları için minimum 600 m bir gömülmenin meydana gelmesi gerektiği iddia edilmektedir (Lind 1993). Hazro Formasyonu'nun F4 Üyesi dolomit örneğinin ince kristalli yapısı nedeniyle düşük sıcaklıkta oluşması beklenirken, yoğun stilolitler içermesi bu dolomitlerin ayrıca geç diyajenetik oluşumlara da maruz kaldığını göstermektedir (Şekil 4g).

Petrografik olarak ince kristalli dolomitler daha çok görsel poroziteye sahipken, iri kristalli dolomitlerin daha az görsel poroziteye sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum, Sibley ve Gregg (1987) tarafından iddia edildiği gibi yüksek sıcaklıklarda oluşan dolomit kristallerinin düşük sıcaklıklarda oluşan dolomit kristallerine oranla daha büyük olması ile açıklanabilmektedir. MacDonald vd. (2015)'e göre de, istisnalar hariç düşük sıcaklıkta oluşmuş dolomitler iyi rezervuar özellikleri sergilerken, yüksek sıcaklıklara maruz kalmış dolomitlerin rezervuar kaliteleri daha düşük olmaktadır.

5.2 Kümelenmiş İzotop Sıcaklıkları

5.2.1. Hoya Formasyonu

Bahama karbonat platformunu penetre eden sığ karotlu sondajlardan alınan dolomit örneklerinin kümelenmiş izotop sıcaklıkları ortalama 25°C ölçülmüştür (Murray and Swart 2017). Bu bilgiye paralel olarak, ekvator çizgisine yakın güncel deniz suyu sıcaklıkları ise ortalama 27°C'dir (Swart *et al.* 2009).

Günümüzden daha sıcak deniz suları tarafından depolandığı düşünülen Hoya Formasyonu'nun, 1-1.6 km derinlikten alınan dolomit örneklerinin paleosıcaklık değerleri 37.2-50.8°C arasında değerler almaktadır. Bu sıcaklıklar rezervuarın günümüz rezervuar sıcaklık değerleri olan 51-61°C değerleriden yaklaşık 10°C daha düşüktür.

Karbonatların 120°C üzerindeki sıcaklıklara yüz milyon yıldan fazla süre boyunca maruz kalmasıyla Δ_{47} değerlerinin değişecebileceği öne sürülmüştür (Henkes et al. 2014). Bu olay "yeniden düzenlenme" olarak adlandırılmaktadır (Stolper and Eiler 2015). Hoya Formasyonu karbonatları gibi mikritik dokulu örneklerin fosilli kireçtaşlarına oranla yeniden düzenlemeye daha yatkın oldukları bilinmektedir (Veillard et al. 2019). Diğer yandan, dolomitlerin kalsitlere oranla yeniden düzenlenmeye karşı daha dayanıklı oldukları da kanıtlanmıştır (Bonifacie et al. 2013). Llyod vd. (2017)'e göre, dolomitlerin Δ_{47} değerlerinin yeniden düzenlenmeye uğraması için minimum 200°C sıcaklık koşullarında yer almaları gerekmektedir. Buna karşılık, Andros Adası'ndan alınan karotlar üzerinden yürütülen çalışmada, 1.3 km ve daha derinden alınan örneklerin 50°C altındaki sıcaklıklarda yeniden düzenlenmeye maruz kaldığı ihtimali üzerinde durulmuştur (Wilkenstern and Lohmann 2016). Fakat bu düşünce, çalışmacılar tarafından petrografik ve jeokimyasal ($\delta^{13}C-\delta^{18}O$) olarak kanıtlanamamıştır. Ayrıca, Bergmann vd. (2018)'in sığ derinliklerden alınmış dolomit örneklerini analiz ettiği çalışmasıyla uyumlu olarak, bu çalışmada da Hoya Formasyonu dolomitleri

içinde Δ_{47} sinyallerinin yeniden düzenlendiğine ait bir bulguya rastlanılmamıştır.

Bu çalışma için ~1-1.6 km derinlikten alınan dolomit numunelerinin sıcaklık değeri 43.3±7°C olduğu belirlenmiştir. Bu değer, Hoya Formasyonu dolomitlerinin sığ gömülme sonucu oluşan erken dolomitleşme sıcaklıklarını yansıtmaktadır. Çünkü Orta-Üst Eosen zaman diliminde tropikal bir iklimin hakim sürdüğü ekvatoryal enlemlerde depolanmış karbonatlardan elde edilen foraminiferlerin kümelenmiş izotop analizleri sonucunda, deniz suyu 30-35°C yüzey sıcaklıkları yaklaşık olarak belirlenmiştir (Evans et al. 2018). Bu bilgi göz önüne alınarak Hoya Formasyonu karbonatlarının ilksel çökelim sıcaklığının 35°C olduğu farzedildiğinde, bu çalışmada ölçülen kümelenmiş izotop sıcaklıklarının elde edilmesi için depolanma sonrası en düşük sıcaklık olan 37.2°C için yaklaşık 100 m'lik ve en yüksek sıcaklık değeri olan 50.8°C için 500 m'lik bir sığ gömülme olayının gerçekleşmesi gerekmektedir.

Hoya Formasyonu üzerine gelen 30 metre kalınlığa sahip Oligosen yaşlı Germik Formasyonu regresif bir istif olup erozyona da maruz kalması nedeniyle oldukça incedir (Temple and Perry 1962). Bu birimin üzerine 35 metrelik Orta Miyosen yaşlı Fırat Formasyonu ve 900 metrelik Geç Miyosen yaşlı Şelmo Formasyonu'nun yer alması dolomitleşmenin çökelim yüzeyine yakın veya sığ gömülme sonucunda olması gerektiğini işaret etmektedir. Şelmo Formasyonu Miyosen sonrası dönemde gözlemlenen orojenez hareketi neticesinde yapısal olarak düşükte kalan alanları dolduran kalın karasal istif olarak tanımlanmaktadır (Temple and Perry 1962).

5.2.2. Mardin Grubu

Üç farklı kuyudan alınan ve çeşitli dolomitleşme model ve tarihçelerine sahip (hidrotermal dolomitler, geç gömülme diyajenezi dolomitleri ve erken diyajenetik dolomitler) Mardin Grubu dolomitlerinin kümelenmiş izotop analizleri 3 ayrı kategoride değerlendirilmiştir.

Hidrotermal ve geç diyajenetik dolomitler olarak adlandırılan örnekler yoğun dolomitleşme, aşınma

veya çökelmemizlik nedeniyle formasyonlarına ayrılamayan Mardin Grubu istiflerinden elde edilmiştirler. Buna karşılık, erken diyajenetik dolomitler Mardin Grubu'na ait Derdere Formasyonu'na ait örneklerdir.

5.2.2.1. Hidrotermal dolomitler (HTD)

2.8 km derinlikten alınan Mardin Grubu dolomit örneklerinin sıcaklık değerleri 136.5°C ve 161.9°C arasında değişmektedir. Kuyuda log alımı sırasında bu seviye için okunan rezervuar sıcaklık değerinin 85°C olup, kümelenmiş izotop sıcaklıklarının rezervuar sıcaklığından hayli yüksek olması, rezervuara hidrotermal kökenli çevresel suların girme ihtimalini ortaya çıkarmıştır.

Mardin Grubu rezervuar dolomitleri petrografik değerlendirmelerinde gözlemlendiği üzere saddle dolomitlerden oluşmaktadır (Şekil 4d). Bu dolomit kristalleri karakteristik olarak hidrotermal dolomitleşmenin bir ürünüdür. Bu tip dolomitler, çapı 200-2000 mikrona varan anhedral tipte iri kristaller sergilemektedirler (Geske et al. 2015). Geske vd. (2015) tarafından analiz edilen HTD dolomitlerin sıcaklıkları 120-180°C arasında değerler almıştır. Batı Kanada Baseni'nde fay kontrollü Mount Whyte Formasyonu'ndan örneklenen HTD dolomitlerin kümelenmiş izotop analiz sıcaklıkları ise 146-235°C değerleri arasında ölçülmüştür (Koeshidayatullah et al. 2020). Diğer çalışmalarla uyumlu olarak, bu çalışmanın HTD dolomitlerinin kümelenmiş izotop sıcaklıkları Mardin Grubu dolomitlerinin oluşum sıcaklıklarını yansıtmaktadır.

Bu teknik sadece hidrotermal sistemlerin etkin olduğu Pb-Zn maden yataklarındaki dolomitlerin paleosıcaklıklarının hesaplanmasında değil (Millan *et al.* 2016), Mardin Grubu gibi hidrotermal sularca dolomitleştirilen rezervuarların oluşum sıcaklıklarının hassas olarak ölçülmesinde güvenilir bir yöntemdir.

5.2.2.2. Geç diyajenetik dolomitler (GD)

Mardin Grubu'nun yoğun olarak dolomitleşmeye maruz kaldığı çalışma alanından alınan üç adet kaba kristalli dolomit örneklerinin sıcaklık değerleri 99°C ve 134.5°C arasında değerler almaktadır. Yaklaşık 3 km derinlikten alınan bu örneklerin rezervuar sıcaklıkları 87-92°C arasında değişmektedir. Genellikle kümelenmiş izotop sıcaklık değerleri kuyunun güncel sıcaklığına benzer veya daha düşük değerler almaktadır (MacDonald *et al.* 2015). Buna karşılık, bu çalışmada kümelenmiş izotop sıcaklıkları kuyu sıcaklıklarında daha yüksek değerler almaktadır.

Bu çalışmada Şekil 5.'deki basen modeline göre, Mardin Grubu dolomitleri önce 135-140°C sıcaklıktaki rezervuar koşulunu test etmişlerdir (Şekil 4). Bu aşamada, yeniden kristallenme süreci gerçekleşmektedir.

Perincek vd. (1992)'nin tarafından belirtildiği üzere, Miyosen sonrası dönemde GDA Bölgesi şiddetli bir sıkışma tektoniği rejimiyle oluşan imbrike yapıların oluşmasıyla Kuyu C'nin bulunduğu alandaki Mardin pozisyonuyükselerek Grubu'nun bugünkü konumunu kazanmıştır. Geç Miyosen-Pliyosen döneminde yaşanan yükselme ve orojenez hareketi GDA'nın güncel yapısal formunu almasına neden olmuştur (Temple and Perry 1962). Mardin Grubu dolomitleri günümüze kadar güncel kuvu sıcaklıklarına maruz kalmaktadır. Fakat bu durum Δ_{47} değerlerinin yeniden düzenlenmesini engellemiş ve yanlış sıcaklık değerleri hesaplanmasına neden olmamıştır.



Şekil 5. C kuyusu sıcaklık-gömülme tarihçesi ve geç diyajeneze maruz kalmış MD örneklerin dolomitleşme zaman-derinlik-sıcaklık bilgisi

Kümelenmiş izotop sıcaklık değerleri petrografik gözlemler ile birlikte değerlendirildiğinde, ölçülen sıcaklıkların dolomitlerin yeniden kristallenme sıcaklıkları olduğu tespit edilmiştir. MacDonald vd. (2018)'e göre Pinda Formasyonu'nda 100-120°C sıcaklıklar özşekilli iri kristallerin oluşmasına neden olmuşlardır. Bu çalışmada, yeniden kristallenme süreci dolomit kristallerinin irileşmesine neden olarak varolan gözenekliliğin azalmasına neden olmaktadır (Şekil 4c).

5.2.2.3. Erken diyajenetik dolomitler (ED)

3 km derinlikten alınan dolomikrosparit örneklerinin kümelenmiş izotop sıcaklıkları ortalama 60.5°C olarak ölçülmüştür. Bu değer günümüz rezervuar sıcaklığından yaklaşık 30°C daha düşüktür. Petrografik değerlendirmelerde erken diyajenetik ince kristalli dolomitler olarak tanımlanan Qishn dolomitleri sıcaklıkları 44±3°C Formasyonu ölçülmüş, bu sıcaklıklar erken dolomitleşme sıcaklıkları olarak yorumlanmıştır (Sena et al. 2014). Buna karşılık, petrografi destekli olarak (Şekil 4b), bu çalışmada bahse konu olan Mardin dolomitlerinin sıcaklık değerleri erken dolomitleşme ve/veya kısmi kristallenme sıcaklıkları veniden olarak değerlendirilmektedir.

Bindirme kuşağı oluşumu öncesi Geç Kretase döneminde gözlemlenen sıkışma rejiminin bir ürünü olarak Kastel Baseni meydana gelmiştir (Perinçek *et al.* 1992). Kampaniyen'de GDA Bölgesi'nin büyük bir bölümü şelftir ve bu alanın kuzeyinde Kastel çukurluğu oluşmuştur (Temple and Perry 1962). Bu çukurluğu oluşturan fay sistemleri gömülme ile yaklaşık 60°C'ye ulaşmış deniz sularının düşey ve yanal olarak gözenekli karbonat birimlere nüfuz ederek dolomitleşmelerine sebep olmuşlardır. Daha sonra sedimantasyonun devamıyla artan gömülmeye karşılık, rezervuarın dolomitleşme evresi tamamlanmış ve kümelenmiş izotoplar düşük dolomitleşme sıcaklıkları kaydetmişlerdir.

5.2.3 Cudi Grubu

Bu kısımda A kuyusundan örneklenmiş Cudi Grubu'na ait Bakük ve Çamurlu formasyonu dolomitlerinin paleosıcaklıkları yorumlanmıştır.

5.2.3.1 Bakük Formasyonu

Yaklaşık 3 km derinlikten elde edilen dolomitlerin sıcaklıkları 64.3-69.3°C arasında değerler almaktadır. Sıcaklık logundan okunan güncel rezervuar sıcaklığı 95°C olarak paleosıcaklık değerlerinden yaklaşık 30°C düşüktür.

Ortalama 300 m derinlikten örneklenmiş Orta Triyas yaşlı Csukma Formasyonu'nun (Macaristan) ince kristalli peritidal dolomitlerinin kümelenmiş izotop metoduyla sıcaklıkları 51-64°C olarak ölçülmüştür (Lukoczki *et al.* 2020). Bu paleosıcaklık değerleri petrografik analizler de göz önüne alındığında kısmi yeniden kristallenme sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Cskuma Formasyonu dolomitlerine oranla, oldukça derin gömülmüş Bakük Formasyonu dolomitleri de benzer sıcaklık ve petrografik özellikler sergilemektedirler.

Dolomit-evaporit ardalanması şeklindeki petrol sistemlerinde dolomitler arasında anhidrit sokulumlarının gözlemlenmesi oldukça yaygındır (Becker et al. 2019). Ghawar Petrol Sahası'nda (Suudi Arabistan) rezervuar seviye olan Arab-D Formasyonu, kümelenmiş izotop yöntemiyle ölçülen 120°C sıcaklıktaki sularca altere edilmiştir (Swart et al. 2016). Bu sular özellikle dolomitleşmeyi gerçekleştirdiği gibi yüksek geçirgenlik zonunda (Süper-K seviyesi) yer alan evaporitlerin ve kireçtaşlarının çözünmesine neden olmuştur. Böylece ikincil gözeneklilik-geçirgenlik gelişimine sebebiyet vermişlerdir. Buna karşılık, Bakük Formasyonu'da yer alan gözenek suları düşük sıcaklıklarından dolayı rezervuar icerisinde hareket kazanarak ikincil bir porozite sisteminin gelişimini kısıtlı olarak gerçekleştirmiş ve rezervuarı olumsuz çimentoların yönde etkileyen evaporit aşındırılmasını sağlamamışlardır (Şekil 4f).

5.2.3.2. Çamurlu Formasyonu

2.5 km derinlikteki rezervuardan örneklenen numunelerin kümelenmiş izotop jeotermometre sıcaklıkları olarak 70.6°C'den 93.8°C'ye kadar değişen değerler elde edilmiştir. Kuyunun sıcaklık değerleri ile paleosıcaklık ölçümleri ise uyumlu gözükmektedir. Çamurlu Formasyonu Bakük Formasyonu'na göre stratigrafik olarak üstte yer almasından dolayı, derinliğe bağlı olarak daha az jeotermal gradyana maruz kalmasına karşılık, Çamurlu Formasyonu dolomitleri Bakük Formasyonu dolomitlerine oranla daha yüksek sıcaklık değerleri sergilemektedir.

Permo-Triyas'ta Neotetis'in güneykolu açılmasıyla başlayan riftleşme olayı Bakük ve Çamurlu formasyonlarının çökelimi esnasında da devam etmektedir (Perinçek *et al.* 1992). GDA Bölgesi'nin güneyinde meydana gelen yeni depolanma alanlarına Üst Triyas'tan Alt Kretase'ye kadar kesintisiz bir sedimantasyonla egemen olarak karbonatlar çökelmiştir. Bu istif Bitlis Metamorfik ile korele edilmektedir (Çağlayan *et al.* 1984). Bu çökeller Çamurlu ve Bakük formasyonlarının gömülerek sıcaklık kazanmasına sebebiyet vermişlerdir.

Petrografik analizler göz önüne alındığında, Çamurlu Formasyonu dolomitlerinin kümelenmiş izotoplarının sıcaklık değerleri yeniden kristallenme sıcaklıkları olarak yorumlanmıştır.

Çamurlu Formasyonu'nun -1.10‰ ve -3.89‰ arasında değişen δ^{18} O değerleri açık sistem bir diyajenetik ortamı yansıtırken, Bakük Formasyonu neredeyse -1‰ gibi sabit δ^{18} O değerleriyle kapalı bir diyajenetik sistemin varlığını işaret etmektedir. Bu durumda, gömülme koşullarında Çamurlu Formasyonu'nda gözenek suları ile dolomitler için yaygın bir su-kayaç etkileşimi yaşanırken, Bakük Formasyonu için düşük su-kayaç etkileşimi söz konusu olmaktadır.

Çamurlu Formasyonu %14'e varan gözeneklilik değerlerine sahipken, Bakük Formasyonu için porozite değeri ortalama olarak %5'in altındadır. Her iki formasyonun diyajenetik alterasyon sıcaklıkları birlikte değerlendirildiğinde sıcaklık faktörünün rezervuar kalitesi açısından çok önemli bir parametre olmasına karşılık, porozite değerlerinin dolomitlerin sıcaklık faktörü ile tek başına kontrol edildiğini iddia etmek oldukça güçtür. Dolomitleşme öncesi ilksel karbonatın petrofiziksel parametreleri, dolomitleşmeyi gerçekleştiren suyun kimyası, dolomitleşme süresi, gömülme tarihçesi gibi birçok faktör dolomit bir rezervuarın kalitesini belirlenmede önem arz etmektedir.

5.2.4 Diyarbakır Grubu

Bu çalışma için, 3.2 km derinlikten alınan Hazro Formasyonu kümelenmiş izotop sıcaklığı 70.3°C olarak ölçülmüş, bu değer güncel kuyu sıcaklığının 35°C altında yer almaktadır. Yine aynı derinlikte bulunan Devoniyen yaşlı Nisku Formasyonu'ndan (Kanada) alınan örneklerin paleosıcaklık analizleri ortalama 80°C olarak ölçülmüştür. Aynı çalışmada, 2.7 km derinlikte yer alan dolomitlerin sıcaklık değerleri ise ortalama 96°C olarak ölçülmüştür (Millan *et al.* 2016). Bu çalışmanın literatürdeki sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlenmektedir.

Hazro Formasyonu dolomit örneğinin sıcaklık değeri ve petrografik analizi göz önünde bulundurularak kümelenmiş izotop değeri "yeniden kristallenme" sıcaklığı olarak değerlendirilmiştir.

Calışma alanında Dadaş, Hazro ve Kayayolu birimleri çökeldikten sonra, bölgede Devoniyen'den sonra Hazro Formasyonu'nun üst kısımları ve Kayayolu Formasyonu aşınmıştır. Bu aşamayı, Gomaniibrik Formasyonu çökelimi sonrasında yaşanan bir erozyon olayı takip etmiştir Bahse konu olan bu aşınmalar Perinçek vd. (1992) tarafından bölgesel uyumsuzluklar olarak tanımlanmıştır. Cudi Grubu çökelimi sonrası Orta Jura'dan itibaren ve Alt Kretase'ye kadar devam eden aşınma süreciyle bu grubun tamamı aşınmıştır. Bu alanda, Hazro Formasyonu karbonatlarının dolomitleşmesini Geç Kretase ve sonrasında gerceklesen kalın sediman çökelimlerinden kaynaklanan gömülme olayının neden olduğu sıcaklık artışının gerçekleştirdiği düşünülmektedir.

Rigo de Righi ve Cortesini (1964) tarafından öne sürüldüğü üzere, GDA Bölgesi'inin ön ülke ve basen alanlarındaki Paleozoyik birimlerde bölgesel metamorfizmaya rastlanmamaktadır. Bu husus, Hazro Formasyonu dolomit örneğinin kümelenmiş izotop sinyalinin (Δ_{47}) yeniden düzenlenmesine sebebiyet vermemektedir.

5.2.5 Derik Grubu

Bergmann vd. (2018) tarafından Ara Grup'a (Umman) ait Kambriyen yaşlı dolomitlerin sıcaklıklarının 43°C ve 93°C değişen değerler aldığı yayımlanmıştır. Bu değerlerin ise güncel kuyu değerleri ile uyumlu olduğu bildirilmiştir. Buna karşılık, Koruk Formasyonu dolomit örneği sıcaklığı 145°C olarak ölçülmüştür. Yaklaşık 3 km'den örneklenen bu dolomit numunesi Ara Grup dolomitler paleosıcaklıklarından ve kuyunun şimdiki zaman rezervuar sıcaklığından ise oldukça yüksektir.

Ara Grup için yapılan başka bir çalışmada, 125°C ve üzerindeki sıcaklıkların rezervuar koşullarında termal sülfat indirgemesine (TSİ) sebep olduğu ve bu sürecin rezervuarda bitüm oluşumuna neden olduğu ileri sürülmüştür (Becker *et al.* 2019). Koruk Formasyonu petrografik analizlerinde kalsitleşmiş anhidrit nodülleri ve kalıpları gözlemlenmemiş ve dolayısıyla TSİ sürecine rastlanılmamıştır. Bunun yanısıra, bu prosesin jeokimyasal kanıtı dolomitlerin oldukça negatif δ^{13} C değerleri almasıdır ki (Millan *et al.* 2016), Koruk dolomitleri için böyle bir durum gözlemlenmemektedir.



Şekil 6. D kuyusu sıcaklık-gömülme tarihçesi ve geç diyajeneze maruz kalmış KC örneklerin dolomitleşme zaman-derinlik-sıcaklık bilgisi

Tek boyutlu basen modeline göre, Koruk dolomitleri 145°C gömülme sıcaklığında bölgede gözlemlenen Miyosen tektoniği öncesinde 3500-4000 m aralığında bir derinliğe ulaşmıştır (Şekil 6). Daha sonra, ilgili birimin güncel pozisyonuna gelmesinden dolayı güncel kuyu sıcaklığı paleosıcaklık değerinden daha düşük bir sıcaklık değeri almaktadır.

D kuyusunun bulunduğu alanda Derik Grubu üzerine Habur Grubu çökelmiş daha sonra Diyarbakır Grubu çökelmiştir. Ardından Diyarbakır Grubu tamamıyla aşınmıştır. Çalışma alanında Zap, Tanin, Çığlı ve Cudi gruplarının sediman çökelimleri Mardin-Kahta Yükselimi tarafından kontrol edilmektedir (Perinçek *et al.* 1992).

GDA Bölgesi merkezinde gözlemlenen yükselim hareketleri bu grupların çökelmemesinde ve/veya aşınmasında etkin rol oynamaktadır. Gömülmeyi asıl sağlayan birimler, Kretase-Eosen yaş aralığındaki depolanan masif karbonat çökelimleridir.

5.3 Dolomitleşme sularının sınıflandırılması

Bu çalışma için analiz edilen HTD dolomitlerinin $\delta^{18}O_{su}$ değerleri 6.5-8.8‰ arasında değişmektedir. Bu değerlerle uyumlu olarak, Indian Baseni'nde (New Mexico, ABD) bulunan Mississippi Vadi Tipi maden yatağındaki HTD dolomitlerinin $\delta^{18}O_{su}$ değerlerinin +4‰'den +14‰'e varan değerler aldığı bilinmektedir (Geske et al. 2015). Buna karşılık, daha yüksek sıcaklıklarda dolomitleşen Kambriyen yaşlı Mount Whyte Formasyonu HTD dolomitlerinin oluşum sıcaklıkları 235°C ve dolomitleşme suları +5‰ olarak elde edilmiştir (Koeshidayatullah et al. 2020). Bu sıcaklık değerlerine göre çok daha pozitif $δ^{18}$ O değerleri beklenmesine rağmen, -7‰ ($δ^{18}$ Osu) gibi oldukça negatif Kambriyen deniz suları ilksel karbonatın çökelmesinde belirleyici rol oynamıştır. Dolomitleşme suları derin gömülmeyle birlikte izotopik olarak zenginleşse de, bu çalışmanın değerleriyle istisnai olarak uyumlu değerler almamaktadırlar. Sonuç olarak, hidrotermal kökenli sular yüksek sıcaklık değerleri ve izotopik olarak oldukça yüksek 6180 değerleri karakteristiktirler (Şekil 7).

Kretase yaşlı Pinda Formasyonu'nu (Angola) penetre eden kuyudan ~2-3.7 km arasındaki derinliklerden alınan ve sıcaklıkları 100°C üzerinde olan örneklerin $\delta^{18}O_{su}$ değerleri 3.7-6.5‰ olarak hesaplanmıştır (MacDonald *et al.* 2018). Benzer bir biçimde, Mardin Grubu'nun (GD) 100°C üzerinde sıcaklıklara sahip olduğu dolomit örnekleri aynı aralıkta $\delta^{18}O_{su}$ 4.87-8.02‰ değerleri almaktadır. HTD sıcaklarına oranla daha düşük sıcaklık alan derin gömülmüş geç diyajenetik dolomitler için $\delta^{18}O_{su}$ değerler aralığının özgün olduğu gözlemlenmektedir.

Kretase deniz sularının δ^{18} O değerlerinin -2.6‰ ve +1.2‰ (Veizer *et al.* 1999) olduğu tahmini göz önüne alındığında, erken diyajenetik Mardin Grubu (ED) dolomitlerinin ortalama δ^{18} O değeri (+2.86‰) yüzeyde buharlaşma ve sığ gömülme sonucu meydana gelen δ^{18} O diyajenetik sular olarak değerlendirilmektedirler.

Daha önceden bahsedildiği üzere, Triyas yaşlı Csukama Formasyonu ile Bakük Formasyonu dolomitleri benzer paleosicaklik değerlerine $\delta^{18}O_{SU}$ sahiplerken, değerleri açısından birbirlerinden oldukça farklıdır. Csukama dolomitleri $\delta^{18}O_{su}$ değerleri -0.8‰'den 2.7‰'e varan değerler alırken, Cudi Grubu dolomitleri ortalama +7.9‰ değeri almaktadır. Bu husus, Csukama dolomitlerinin yeniden kristallemesinde kayaç-su etkileşim oranının çok düşük olması ve yeniden kristallenmenin kapalı bir diyajenetik sistemde gerçekleştiği ile açıklanmaktadır (Lukockzi et al. 2020). Buna karşılık, Çamurlu Formasyonu dolomitleri kayaç-su etkileşimi oranı yüksek olup açık sistem diyajenetik bir süreçte kristallenme olayının süregeldiğini düşündürmektedir.

Buharlaşmanın oldukça yoğun olduğu dolomitevaporit ardalanmalı depolanmaların olduğu sabkha ortamlarında dolomitleşme sıcaklıkları düşük olmasına rağmen, $\delta^{18}O_{su}$ değerleri +8‰'e varan değerler almaktadır. Derin gömülmüş diyajenetik sularla benzer $\delta^{18}O$ değerleri almalarına rağmen, sıcaklık değerleriyle bu iki grup dolomitler birbirinden ayrılmaktadır. 1-1.6 km derinlikten elde edilen Hoya Formasyonu dolomitlerinin $\delta^{18}O_{su}$ değerleri +1‰ ve +3.7‰ arasında değişen değerler almaktadır. Diğer taraftan, Miyosen-Pleistosen yaşlı San Salvador (Bahamalar) dolomitlerinin penetre edilen kuyudan alınmış sığ karotlarında (38-158 m) kümelenmiş izotop analiz sonuçlarının δ^{18} O hesaplamaları 2.5‰-3.9‰ arasında değişmektedir (Murray and Swart 2017). δ^{18} O değerlerinin düştüğü bu bölüm yoğun buharlaşmanın olduğu evaporatif havuz alanı olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 7. Güneydoğu Anadolu'daki rezervuar özelliğindeki dolomitlerden toplanmış Δ_{47} and $\delta^{18}O_{su}$ verisi

Hoya Formasyonu dolomitlerinin $\delta^{18}O_{su}$ değerleri ile San Salvador dolomitlerinin $\delta^{18}O_{su}$ değerleri uyumlu görünmektedir. Hoya Formasyonu dolomitlerinin $\delta^{18}O_{su}$ değerleri çoğunlukla yüzeyde yaşanan yoğun buharlaşma esnasında ¹⁶O izotoplarının buharlaşarak dolomitleşme sıvısının ¹⁸O bakımından zenginleşmesi sonucu bu değerleri almaktadır. Gömülmeyle kazanılan sıcaklık artışıyla $\delta^{18}O_{su}$ değerlerinin modifiye olması da ikincil önemli etken olarak düşünülmektedir.

5.4 δ¹⁸O ve sıcaklık-derinlik ilişkisi

Karbonat minerallerinin δ^{18} O ölçümleri ile sıcaklık değerleri arasında negatif bir ilişki olduğu ve her 4°C bir sıcaklık değişiminin 1‰'lik δ^{18} O_{mineral} değişimine neden olduğu ileri sürülmüştür (Urey 1947).

Kümelenmiş izotop tekniği sonuçlarına göre, GDA dolomitlerinin $\delta^{18}O_{mineral}$ -sıcaklık ölçümleri arasında istatiksel bir negatif korelasyon bulunmamaktadır

(Şekil 8). $\delta^{18}O_{mineral}$ değerleri sıcaklık parametresi dışında, mineralin çökelmesini sağlayan suyun $\delta^{18}O$ değerleri, karbonatın mineralojisi, çökelim suyunun pH değeri ve çökelim sürecindeki kinetik etkiler gibi birçok faktör tarafından kontrol edilmektedir (Swart 2015).



Şekil 8. GDA dolomitlerinin δ^{18} O değerleri ve kümelenmiş izotop sıcaklıklarının değişimlerini gösterir grafik.

Daha önceden bahsedildiği gibi, 70 yılı aşkın süredir karbonatların δ^{18} O değerleri konvansiyonel bir termometre olarak sıcaklıkların tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Kümelenmiş izotop yöntemi kadar hassas bir yöntem olmamasına rağmen, dolomitlerin δ^{18} O değerleri dolomitleşmenin gerçekleştiği derinlikler hakkında bilgi sahibi olmak için başvurulacak bir tekniktir.



Şekil 9. GDA dolomitlerinin δ^{13} C ve δ^{18} O değerleri grafiği. δ^{18} O değerleri üzerinde direk etkisi olan sıcaklıkgömülme kompartımanları.

GDA dolomitlerinin δ^{18} O, Δ_{47} ve sıcaklık-gömülme tarihçeleri birlikte değerlendirildiğinde, 0‰ üzerinde δ^{18} O değerlerine sahip dolomitlerin dolomitleşmelerini 1 km'den daha sığ derinliklerde gerçekleştirdikleri düşünülmektedir. Diğer yandan, GDA örnekleri arasında -1‰'den -6‰'e kadar değişen oksijen izotop değerleri alan dolomitlerin 1-3 km derinlikte dolomitleşmiş oldukları, buna karşılık, -6‰ ve -12‰ arasında değişen değerlere sahip dolomitlerin 3 km'den daha derinde dolomitleştikleri öngörülmektedir (Şekil 9).

Bu genelleme yapılırken, hidrotermal kökenli dolomitlerin göz ardı edilmesi gerekmektedir. Çünkü bu dolomitler yüksek sıcaklıklarını gömülme sonucu artan sıcaklıklara değil, fay düzlemlerini takip ederek ilerleyen magmatik kökenli sulara borçludurlar.

Dolomit rezervuarlarda dolomitleşme sürecinin gerçekleştiği derinlik olarak, 1 km kadar olan derinlikler düşük sıcaklık-sığ gömülme zonu, 1-3 km arası ortalama sıcaklık-gömülme zonu ve 3 km'den daha derin zonlar yüksek sıcaklık-derin gömülme zonu olarak tanımlanması bu çalışma tarafından önerilmektedir (Şekil 9).

6. Sonuç

Bu çalışma, GDA Bölgesi'nde Kambriyen-Eosen yaş aralığındaki farklı köken ve gömülme tarihçelerine sahip rezervuar seviyeleri penetre edilen 5 adet kuyudan alınan 28 adet dolomit örneği üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Yeni nesil bir termometre olan kümelenmiş izotop yöntemiyle bahse konu olan örneklerden 37.2°C'den 161.9°C'e kadar değişen paleosıcaklık değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sıcaklık değerleri güncel kuyu sıcaklıkları, petrografik gözlemlerle, bölgesel tektonik olaylarlave literatürde yer alan çalışmaların değerlendirmeleriyle birlikte yorumlanmıştır.

Bu çalışma ile kümelenmiş izotoplar yönteminin GDA Bölgesi dolomitlerinin oluşum, erken dolomitleşme ve yeniden kristallenme sıcaklıklarının ölçülmesinde etkin bir yöntem olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Rezervuar kayaçların kilometrelerce derine gömülerek sıcaklık kazanmasına veya tektonik olaylarla yükselmesi ile sıcaklık kaybetmesine rağmen, dolomitlerin Δ_{47} parametresi önemli dolomitleşme süreçlerini başarıyla ölçümlemektedir.

Elde edilen sıcaklık değerlerinin dolomitleşmeyi sağlayan suların δ^{18} O değerlerine dönüştürüldüğünde, GDA dolomitlerinin +0.9‰'den +9‰'e varan değerler aldığı hesaplanmıştr. Bu değerler farklı dolomitleşme mekanizmaları için karakteristik değerler yansıtmalarından dolayı dört ayrı grupta toplanmışlardır. Bunlar erken diyajenez dolomitleri, gömülme (geç) diyajenez dolomitleri, yüksek evaporasyonlu dolomitler ve hidrotermal dolomitlerdir.

Bu araştırma, kümelenmiş izotopların dolomitleşme sıcaklıkları ve dolomitleşme sularının $\delta^{18}O_{su}$ değerlerinin sağlamasıyla, dolomitlerin oluşum mekanizmalarının ve dolomitleşme tarihçelerinin ortaya çıkarılmasında etkin bir yöntem olduğunu gözler önüne sermektedir.

7. Kaynaklar

- Affek, H. P., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Matthews, A. and Eiler, J. M., 2008. Glacial/interglacial temperature variations in Soreq cave speleothems as recorded by 'clumped isotope' thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72 (22)**, 5351-5360.
- Al-Qayim, B., and Othman, D., 2012. Reservoir characterization of an intra-orogenic Carbonates platform: Pila Spi Formation, Taq Taq oil field, Kurdistan, Iraq. *Geological Society of London Special Publications.* **370**, 139-168.
- Barata, J., Vahrenkamp, V., Van Laer, P. J., Swart, P., and Murray, S., 2015 "A Regional Analysis of Clumped Isotope Geochemistry to Define the Timing of Creation of Micro-Porosity in a Lower Cretaceous Giant Reservoir." *Paper presented at the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*, Abu Dhabi, UAE.
- Becker, S., Reuning, L., Amthor, J. E., & Kukla, P. A., 2019. Diagenetic Processes and Reservoir Heterogeneity in

Salt-Encased Microbial Carbonate Reservoirs (Late Neoproterozoic, Oman). *Geofluids*.1-19

- Bergmann, K., Finnegan, S., Creel, R., Eiler, J., Hughes, N., Popov, L. and Fischer, W., 2018. A paired apatite and calcite clumped isotope thermometry approach to estimating Cambro-Ordovician seawater temperatures and isotopic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **224**, 18–41.
- Bonifacie, M., & Calmels, D., & Eiler, J., 2013. Clumped isotope thermometry of marbles as an idicator of the closure temperatures of calcite and dolomite with respect to solid-state reordering of C–O bonds. *Mineralogical Magazine*. **77**, 735.
- Bonifacie, M., Calmels, D., Eiler, J. M., Horita, J., Chaduteau, C., Vasconcelos, C., Bourrand, J. J., 2017. Calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350 °C, and implications for a universal calibration for all (Ca, Mg, Fe) CO₃ carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **200**, 255–279.
- Cater, J. M. L., Gillcrist, J. R., 1994. Karstic reservoirs of the mid—Cretaceous Mardin Group. SE Turkey: tectonic and eustatic controls on their genesis, distribution and preservation. *Journal of Petroleum Geology*. **17**, 253—278.
- Chaojin, L., Murray, S., Koeshidayatullah, A., Swart, P. K., 2022. Clumped Isotope Acid Fractionation Factors for Dolomite and Calcite Revisited: Should We Care?. *Chemical Geology*. 588, 120637.
- Çağlayan, M. A., İnal, R. N., Şengün, M., Yurtsever, A., 1984, Structural setting of the Bitlis Massif. In "Geology of the Taurus Belt", O. Tekeli and M.C. Göncüoğlu (eds.), International Symposium on the Geology of Taurus Belt, *The Geological Society of Turkey*. 129-139.
- Çelikdemir, E., Dülger, S., Görür, N., Wagner, C., Uygur, K., 1991. Stratigraphy, sedimentology, and hydrocarbon potential of the Mardin Group, SE Turkey. Special Publications of the European Association of Petroleum Geoscientists 1, 439–454.
- Dennis, K. J., Affek, H. P., Passey, B. H., Schrag, D. P., and Eiler, J. M. 2011. Defining an absolute reference frame for 'clumped' isotope studies of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75** (22), 7117–7131.
- Dennis, K.J., and Schrag, D.P., 2010. Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 4110–4122.

- Eiler, J. M., 2007. "Clumped-isotope" geochemistry-The study of naturally-occurring, multiply substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, **262**, 309-327.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H., and Urey, H. C., 1951. Carbonate water isotopic temperature scale.*Geol.Soc. Am. Bull.*, **62**, 417–426.
- Evans, D., Sagoo, N., Renema, W., Cotton, L. J., Müller, W., Todd, J. A., et al. 2018. Eocene greenhouse climate revealed by coupled clumped isotope-Mg/Ca thermometry. *Proceedings of the National Academy* of Sciences of the United States of America, **115**, 1–6
- Ferry, J. M., Passey, B. H., Vasconcelos, C., and Eiler, J. M., 2011. Formation of dolomite at 40-80°C in the Latemar carbonate buildup, Dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry. *Geology*, **39**, 571– 574.
- Fontaine, J. M., Monod, O., Braud, J., and Perinçek, D., 1989. The Hezan units, a fragment of South Neotethyan passive continental margin in Southeast Turkey: *Journal of Petroleum geology*, **12**, 29-50.
- Flügel, E., 2004. Microfacies Analysis of Limestone: Analysis, Interpretation and Application. *Springer Verlag*, Berlin, 976.
- Geske, A., Goldstein, R. H., Mavromatis, V., Richter, D. K., Buhl, D., Kluge, T., John, C. M., and Immenhauser, A., 2015. The magnesium isotope (delta Mg-26) signature of dolomites: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. **149**, 131–151.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W. F., Schauble, E. A., et al. 2006. ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1439–1456.
- Goldstein, R., and Reynolds, J., 1994. Systematics of Fluid Inclusions. *SEPM Short Course Notes*, **31**, 188.
- Gregg, J. M., and Shelton, K. L., 1990. Dolomitization and Dolomite Neomorphism in the Back Reef Facies of the Bonneterre and Davis Formations (Cambrian), Southeastern Missouri. *Journal of Sedimentary Research*, 60, 549-562.
- Güven, A., Karabulut, A., Tezcan, Ş.Ü. ve Balkaş, Ö. 1982. Hazro Antiklinali Alanındaki Paleozoyik Üst Sistemine ait Oluşukların Stratigrafisi ve Hazro Formasyonu Fasiyes Analizi. *Türkiye 6. Petrol Kongresi*, Ankara 11-21.
- Hardie, L. A., 1987. Dolomitization: a critical-view of some current views: *Journal of Sedimentary Petrology*, 57, 166–183.

- Henkes, G. A., Passey, B. H., Grossman, E. L., Shenton, B.
 J., Perez-Huerta, A. and Yancey, T. E., 2014.
 Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **139**, 362–382.
- Horita, J., 2014. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite–water–CO₂ to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **129**, 111– 124.
- Huntington, K. W., Wernicke, B. P., and Eiler, J. M., 2010. Influence of climate change and uplift on Colorado plateau paleotemperatures from carbonate clumped isotope thermometry. *Tectonics*, **29**.
- John, C. M., 2015. Burial Estimates Constrained By Clumped İsotope Thermometry: Example Of The Lower Cretaceous Qishn Formation (Haushi-Huqf High, Oman). In: Armitage, P. J., Butcher, A. R., et al. (eds) Reservoir Quality of Clastic and Carbonate Rocks: Analysis, Modelling and Prediction. *Geological Society, London, Special Publications*, **435**.
- Kirkpatrjck, R. J., 1981. Kinetics of crystallization of igneous rocks, in Lasage, A. C., and Kirkpatrick, R.J., eds., Kinetics of Geochemical Processes: Reviews in Mineralogy, *Mineralogical Society of America*, 8, 321-397.
- Koeshidayatullah, A., Corlett, H., Stacey, J., Swart, P., Boyce, A., Robertson, H., Whitaker, F., & Hollis, C., 2020. Evaluating new fault-controlled hydrothermal dolomitisation models: Insights from the Cambrian Dolomite, Western Canadian Sedimentary Basin. Sedimentology. 10.1111/sed.12729.
- Land, L. S., 1980. The Isotopic and Trace Element Geochemistry of Dolomite: The State of the Art. In: Zenger, D.H., Dunham, J. B., and Ethington, R. L., Eds., Concepts and Models of Dolomitization, *Society for Sedimentary Geology, Special Publications*, **28**, 87-110.
- Lind, I. L., 1993. Stylolites in chalk from Leg 130, Ontong Java Plateau. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results.* Ocean Drilling Program, **130**, 445-451.
- Lloyd, M. K., Ryb, U., and Eiler, J. M., 2018. Experimental calibration of clumped isotope reordering in dolomite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **242**, 1–20.
- Lohmann, K. C., 1988. Geochemical Patterns of Meteoric Diagenetic Systems and Their Application to Studies of Paleokarst, in James, N. P., and Choquette, P. W., eds., Paleokarst: *New York, Springer-Verlag*, 58–80.

- Lukoczki, G., Haas, J., Gregg, J., Machel, H., Kele, S., John, C., 2020. Early dolomitization and partial burial recrystallization: a case study of Middle Triassic peritidal dolomites in the Villány Hills (SW Hungary) using petrography, carbon, oxygen, strontium and clumped isotope data. *International Journal of Earth Sciences*. **109**, 1051-1070.
- MacDonald, J., John, C., and Girard, J. P., 2015. Dolomitization processes in hydrocarbon reservoirs: insight from geothermometry using clumped isotopes. *Procedia Earth and Planetary Science*, **13**, 265–268.
- MacDonald. J. M., John. C., and Girard. J. P., 2018. Testing clumped isotopes as a reservoir characterization tool: a comparison with fluid inclusions in a dolomitized sedimentary carbonate reservoir buried to 2-4 km. In: Lawson. M., Formolo. M.J., and Eiler. J. M., (eds.) From Source to Seep: Geochemical Applications in Hydrocarbon Systems Series: *Geological Society* of London. Special Publications, **468**, 189-202.
- Machel, H., 2004. Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal. *Geological Society, London, Special Publications*, **235**, 7-63.
- MacKenzie, F. T., and Andersson, A. J., 2013. The marine carbon system and ocean acidification during phanerozoic time. *Geochemical Perspectives*, **2**, 1–227.
- Mangenot, X., Gasparrini, M., Gerdes, A., Bonifacie, M., and Rouchon, V., 2018. An emerging thermochronometer for carbonate-bearing rocks: Δ_{47} /(U-Pb). *Geology*, **46**, 1067–1070.
- Millan, M. I., Machel, H. G., and Bernasconi, S. M., 2016. Constraining temperatures of formation and composition of dolomitizing fluids in the upper Dnisku Formation (Alberta, Canada) with clumped isotopes. *Journal of Sedimentary Research*, **86**, 107–112.
- Morse, J. W., and Mckenzie, F. T., 1990. Geochemistry of Sedimentary Carbonates. Developments in Sedimentology, *Elsevier Science*, Amsterdam. **48**, 760.
- Murray, S. T., Arienzo, M. M., and Swart, P. K., 2016. Determining the Δ_{47} acid fractionation in dolomites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **174**, 42–53.
- Murray, S. T., and Swart, P. K., 2017. Evaluating formation fluid models and calibrations using clumped isotope paleothermometry on Bahamian dolomites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **206**, 73–93.
- Müller, I. A., Rodriguez-Blanco, J. D., Storck, J. C., Nascimento, G. S., Bontognali, T. R. R., Vasconcelos, C., et al. 2019. Calibration of the oxygen and clumped

isotope thermometers for (proto-)dolomite based on synthetic and natural carbonates. *Chemical Geology*, **525**, 1–17.

- Perinçek, D., 1979. Interrelation of the Arabian and Anatolian plates, Guide Book for excursion "B", *First Geological Congress of the Middle East*, Ankara, **34**.
- Perinçek, D., Duran, O., Bozdoğan, N., Çoruh, T., 1992. Stratigraphy and Paleogeographical Evolution of the Autochthonous Sedimentary Rocks in Southeast Turkey. Ozan Sungurlu Symposium, Proceedings. 274-305.
- Radke, B. M, and Mathis, R. L., 1980. On the Formation and Occurrence of Saddle Dolomite. *Journal of Sedimentary Research*, **50**, 1149-1168.
- Rahimi, A., Adabi, M. H., Aghanabati, A., Majidifard, M. R., and Jamali, A. M., 2016. Dolomitization Mechanism Based on Petrography and Geochemistry in the Shotori Formation (Middle Triassic), Central Iran. Open Journal of Geology, 6, 1149-1168.
- Rigo de Righi, M., and Cortesini, A., 1964. Gravity tectonics in foothills structure belt of SE Turkey. *AAPG Bull.*, **48**, 1596-1611.
- Salem, R., 1984. Geologic and hydrocarbon evaluation of the Cudi group sequence (Triassic-Jurassic) in southeast Turkey: Part 1 and 2: TPAO Arama Grup Başkanlığı Raporu, **1968**, 76.
- Schauble, E. A., Ghosh, P., and Eiler, J. M., 2006. Preferential formation of ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals, estimated using firstprinciples lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 2510–2529.
- Sena, C. M., John, C. M., Jourdan, A. L., Vandeginste, V., and Manning, C., 2014. Dolomitization of lower cretaceous peritidal carbonates by modified seawater: constraints from clumped isotopic paleothermometry, elemental chemistry, and strontium isotopes. *Journal of Sedimentary Research*, 84, 552–566.
- Sibley, D. F., and Gregg, J. M., 1987. Classification of dolomite rock textures. *Journal of Sedimentary Geology*, **57**, 967-975.
- Spencer, C., Kim, S. T., 2015. Carbonate clumped isotope paleothermometry: A review of recent advances in CO₂ gas evolution, purification, measurement and standardization techniques. *Geosciences Journal*, **19**, 357–374.
- Spötl, C., and Pitman, J. K., 1998. Saddle (baroque) dolomite in carbonates and sandstones: a reappraisal

of the burial-diagenetic concept. In: MORAD, S. (ed.) Carbonate Cementation in Sandstones. *International Association of Sedimentologists, Special Publications*, **26**, 437.460.

- Staudigel, P. T., Murray, S., Dunham, D. Frank. T., Fielding. C. R., and Swart. P. K. 2018. Cryogenic brines as diagenetic fluids: Reconstructing the alteration history of the Victoria Land Basin using clumped isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 224, 154–170.
- Stolper, D. A., and Eiler, J. M., 2015. The kinetics of solid state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: a study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *American Journal of Science*, **315**, 363–411.
- Swart, P. K., 2015. The geochemistry of carbonate diagenesis: the past, present and future. *Sedimentology*, **62**, 1233–1304.
- Swart, P. K., James, N. P., Mallinson, D., Malone, M.J., Matsuda, H. and Simo, T. 2002. Data report: carbonate mineralogy of sites Drilled during Leg 182. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results* (Eds Feary, D.A., Hine, A.C. and Malone, M.J.), **182**.
- Swart, P. K., and Melim, L., 2000. The origin of dolomites in Tertiary sediments from the margin of Great Bahama Bank: *Journal of Sedimentary Research*, **70**, 738–748.
- Swart, P. K., Reijmer, J. J., and Otto, R., 2009. A reevaluation of facies on Great Bahama Bank II: variations in the δ^{13} C, δ^{18} O and mineralogy of surface sediments. In:Perspectives in Carbonate Geology: *A Tribute to the Career of Robert Nathan Ginsburg, IAS Special Publication*(Eds P.K. Swart,G.P. Eberli and J.A. McKenzie), Wiley-Blackwell,Oxford. **41**, 47–60.
- Swart, P. K., Cantrell, D. L., Arienzo, M. M., and Murray, S. T., 2016. Evidence for high temperature and δ^{18} O-enriched fluids in the Arab-D of the Ghawar Field, Saudi Arabia. *Sedimentology*, **63**, 1739–1752.
- Swart, P. K., Murray, S. T., Staudigel, P. T., and Hodell, D. A., 2019. Oxygen isotopic exchange between CO₂ and phosphoric acid: implications for the measurement of clumped isotopes in carbonates. *Geochem., Geophys. Geosyst.*, **20**, 1–21.
- Şenalp, M., Bahtiyar, I., Işıkalp, U., Uz, E. and Kaya, M. 2018. Sequence Stratigraphy and Sedimentology of the Paleozoic Successions on the Arabian Platform and Their Impact to Hydrocarbon Explorations in Southeast Turkey. *Turkish Association of Petroleum Geologists*, **396**.

- Şenalp, M., Tetiker, S., and Şentürk, M., 2021. Güneydoğu Türkiye'nin Paleozoyik İstiflerinin Stratigrafisi, Sedimantolojisi ve Hidrokarbon Potansiyeli. Türkiye Jeoloji Bülteni, 64, 143-198.
- Tang, J., Dietzel, M., Fernandez, A., Tripati, A. K., and Rosenheim, B. E., 2014. Evaluation of kinetic effects on clumped isotope fractionation (Δ_{47}) during inorganic calcite precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **134**, 120–136.
- Temple. P. G., and Perry. L. J., 1962. Geology and oil occurrence. Southeast Turkey: *American Assocation Petroleum Geologists Bullettin*, **46**, 1596-1612.
- Tripati, A. K., Eagle, R. A., Thiagarajan, N., Gagnon, A. C., Bauch, H., Halloran, P. R. and Eiler, J. M., 2010. ¹³C¹⁸O isotope signatures and "clumped isotope" thermometry in foraminifera and coccoliths, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 5697–5717,
- Urey, H., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of Chemical Society*, **99**, 562–581.
- Veillard, C., John, C., Krevor, S., and Najorka, J., 2019. Rock-buffered recrystallization of Marion Plateau dolomites at low temperature evidenced by clumped isotope thermometry and X-Ray diffraction analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **252**.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., and Buhl, D., 1999. 87 Sr/ 86 Sr, δ^{13} C and δ^{18} O evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**, 59–88.
- Wacker, U., Fiebig, J., and Schoene, B. R., 2013. Clumped isotope analysis of carbonates: Comparison of two different acid digestion techniques. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **27**, 1631– 1642.
- Winkelstern, I. Z., and Lohmann, K. C., 2016. Shallow burial alteration of dolomite and limestone clumped isotope geochemistry. *Geology*, **44**, 467–470.
- Zaarur, S., Affek, H. P., and Brandon, M. T., 2013. A revised calibration of the clumped isotope thermometer. *Earth and Planetary Science Letters*, **382**, 47–57.
- Zenger, D. H., Dunham, J. B., Ethington, R. L., 1980. Concepts and models of dolomitization. Society for Sedimentary Geology (SEPM), Special Publication, 28, 320.