



Güneydoğu Anadolu Bölgesi Mardin Grubu Dolomitlerinin Dolomitleşme Yaşlarının ve Derinliklerinin Kümelenmiş İzotoplar ve 1B Basen Modeli Kullanılarak Belirlenmesi

Determining of Dolomitization Age and Depth of Mardin Group Based on Clumped Isotopes and 1D Basin Model in SE Anatolia (SE Turkey)

DENİZ ATASOY ^{1*}, AYNUR GEÇER BÜYÜKUTKU ², AYLİN GEÇER ³, ARZU AKTOSUN ⁴

¹ Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Arama Daire Başkanlığı, Ankara, Türkiye

² Ankara Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

³ Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

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

Geliş (*received*): 29 Mart (*March*) 2022 Kabul (*accepted*): 6 Temmuz (*July*) 2022

ÖZ

Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde geniş bir yayılım sergileyen Kretase yaşlı sığ denizel Mardin Grubu karbonatları hidrokarbon açısından en üretken birimdir. Mardin Grubu dolomitlerinin kümelenmiş izotop sıcaklıkları 92 °C ile 125 °C arasında ölçülmüştür. Bir boyutlu (1B) basen modeli kullanılarak, kümelenmiş izotop sıcaklıkları dolomitleşme derinlik ve zaman bilgisine dönüştürülmüş ve dolomitleşmenin 2200 m derinlikten (22 milyon yıl önceden- Erken Miyosen) 3420 m derinliğe (14 milyon yıl önceye kadar- Orta Miyosen) kadar gerçekleştiği anlaşılmıştır. Düşük Fe ve Mn element konsantrasyonları dolomitleşme sularının denizel kökenli olduğunu işaret ederken, 200 ppm'den daha düşük değerler alan Sr element sonuçları ise geç evre dolomitleşmenin olduğunu göstermektedir. Geç diyajenez boyunca paleo-sıcaklık ve derinlik değerlerinin değişimi yeniden kristallenmenin farklı derecelerde meydana geldiğini yansıtmaktadır. Dolomitleşme sularının oksijen izotop değerleri %3.32 ve %6.31 arasında değişmektedir. Bu değerler Kretase deniz sularından izotopik olarak daha ağırdırlar. Sonuçlar gösteriyor ki, çalışma alanında geç dolomitleşme olayı gözlemlenmekte ve yüksek sıcaklıktaki derin gömülmüş ve dolomitleşme ile oluşmuş gözenek suları Mardin Grubu rezervuarının porozite sistemini olumsuz yönde etkilemektedir.

Anahtar Kelimeler: Basen Modeli, Dolomit, Dolomitleşme, İz Elementler, Kararlı İzotoplar, Kümelenmiş İzotoplar, Mardin Grup

ABSTRACT

The widespread Cretaceous aged Mardin Group is shallow marine carbonates and is the most prolific section in SE Anatolia (SE Turkey). Clumped isotope temperatures were measured for Mardin dolomites between 92 °C and 125 °C. Using 1D basin model, clumped isotopes temperatures were converted to a depth

and time for dolomitization from 2200 m (22 Ma-Early Miocene) to 3420 m (14 Ma-Middle Miocene). While low Fe and Mn concentration reflects marine fluids as a dolomitizing water, Sr values less than 200 ppm shows existence of late diagenesis. Both the range of paleotemperature and burial depth reflects different degree of recrystallization event as a result of burial event. The oxygen isotopic composition of dolomitizing fluid varied between 3.32‰ and 6.31‰ which is isotopically heavier than Cretaceous marine waters. The results indicates that late dolomitization are present in the study area and that a deeply buried dolomitizing pore fluid with high T has a negative influence on porosity system of the Mardin Group Reservoir.

Keywords: Basin Model, Clumped Isotopes, Dolomite, Dolomitization, Mardin Group, Stable Isotopes, Trace Elements

<https://doi.org/10.17824/yerbilimleri.1095003>

*Sorumlu Yazar/ Corresponding Author: datasoy@tpao.gov.tr

GİRİŞ

Uzun yıllardan beri, dolomitler dünya karbonat rezervuarlarının %50'sini oluşturduklarından dolayı birçok çalışmanın ana konusunu teşkil etmektedirler (Zenger vd., 1980). Dolomitler çoğunlukla, birçok önerilen dolomitleşme modelleri (sabkha, Coorong, deniz suyu, yeniden akış, karışım zonu, gömülme, hidrotermal vb.) ile ikincil olarak oluşmaktadır (Warren, 2000). Genel olarak, dolomitlerin kireçtaşlarına oranla daha iyi rezervuar oldukları düşünülmektedir. Çünkü dolomitleşme reaksiyonu boyunca iki mol kalsitin bir mol dolomite dönüşmesiyle kayacın porozitesinin %11 oranında arttığı ileri sürülmektedir (Murray, 1960). Yalnız birçok çalışmacı tarafından dolomitleşme süreçlerinin poroziteyi sadece olumlu anlamda değil, olumsuz yönde de değiştirdiği kanıtlanmıştır (Swart vd., 2005).

Dolomitlerle ilgili bir diğer genel düşünce, düşük sıcaklıkta meydana gelen dolomitleşme olayının gözeneklilik ve geçirgenlik parametrelerini artırıcı yönde rol oynadığıdır. Buna karşılık, istisnalar hariç yüksek sıcaklıkların rezervuar parametrelerine olumsuz yönde katkıda bulunması beklenmektedir (MacDonald vd., 2015).

Geleneksel olarak uzun yıllardan beri, araştırmacılar dolomitleşme sıcaklıklarını belirlemek amacıyla sıvı kapanım mikrotermometresine (fluid inclusion) ve karbonat oksijen termometresine (carbonate oxygen thermometry) başvurmuşlardır. Dolomitlerde mikrotermometre yönteminin uygulanması a.) sıvı kapanımlarının olmaması b.) kapanım boyutlarının küçük olduğundan dolayı farkedilememesi c.) kapanımların sonradan yeniden düzenlenmesi (reset) gibi faktörler nedeniyle oldukça zordur (Mangenot vd., 2018). Diğer yandan, oksijen paleotermometresi karbonatların sıcaklıklarının tahmin edilmesinde kullanılan bir başka yaygın tekniktir. (McCrea, 1950; Epstein vd., 1951). Bu termometrenin kullanılmasındaki en büyük dezavantaj sıcaklığın hesaplanması için üretilen formülde sıcaklık ve suyun $\delta^{18}\text{O}$ değeri gibi iki bilinmeyen var olmasıdır. Suyun $\delta^{18}\text{O}$ değerinin doğrudan ölçülmesi veya tahmin edilmesi oldukça zordur ve ayrıca yapılacak %1'lik bir yanlış tahmin, sıcaklık değerinin 10 °C daha fazla hatalı olarak elde edilmesine sebebiyet vermektedir (MacDonald vd., 2018).

Geleneksel termometrelerin yukarıda belirtilen dezavantajlarından dolayı bu çalışmada kümelenmiş izotop yöntemine (clumped

isotopes) başvurulmuştur. Bu yeni nesil termometrenin temel çalışma prensibi nadir ve ağır olan ($\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$) izotopların birbirleri ile yapmış oldukları bağların (çoğunlukla $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}=44$ ppm) sayısının (Δ_{47} ile ifade edilmektedir) sıcaklıkla ters orantılı olmasıdır (Huntington vd., 2009).

Bu yöntem ile karbonatların çökelişini gerçekleştiren suyun $\delta^{18}\text{O}$ değerlerinin bilinmesine ihtiyaç duyulmadan, karbonatın $\delta^{18}\text{O}$ değerinden bağımsız olarak karbonatların sıcaklık bilgisinin ölçüldüğü bilinmektedir (Eiler, 2007). Literatürdeki ilk uygulama olan Ghosh vd., (2006)'dan beri, kümelenmiş izotop tekniği jeoloji literatüründe, örneğin dolomit problemi gibi konuların çözülmesinde kullanılmaktadır. Bu metot kullanılarak öncelikle 30-80 °C sıcaklıklar arasındaki düşük sıcaklık değerlerine sahip dolomitlerin paleo-sıcaklıkları başarılı bir biçimde ölçülmüştür (Ferry vd., 2011; Sena vd., 2014; Murray ve Swart, 2017). Daha sonra, bu termometrenin 25 °C'den 300 °C'ye varan sıcaklıklarda oluşmuş dolomitlerin paleo-sıcaklıklarının ölçülmesinde oldukça etkin bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Bonifacie vd., 2017). Kümelenmiş izotopların güvenilir bir termometre olmasına rağmen, tekniğin kilometrelerce derine gömülmüş rezervuar dolomitlere uygulandığı çalışmaların sayısı hala oldukça sınırlıdır (MacDonald vd. 2015, 2018; Swart vd. 2016).

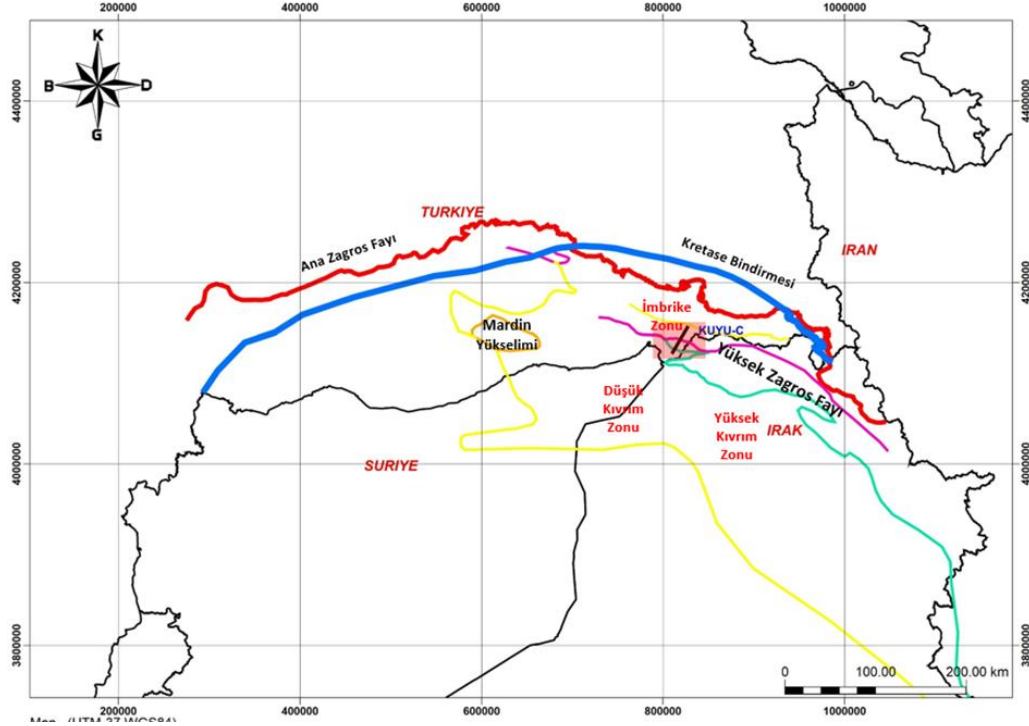
Bu çalışmada bir petrol kuyusundan yaklaşık 3 km derinlikten alınan Mardin Grubu dolomit örneklerine kümelenmiş izotop yöntemi uygulanmıştır. Çalışmada birincil hedef olarak kümelenmiş izotop jeotermometresiyle elde edilen sıcaklık değerlerinin gömülme tarihçesi ile eşleştirilmesiyle, dolomitleşme süreçlerinin

derinlik ve zaman bilgisinin ortaya çıkarılması amaçlanmaktadır. İkincil olarak, Mardin grubu dolomitlerinin sıcaklık bilgilerinden dolomitleşmeyi gerçekleştiren suyun $\delta^{18}\text{O}$ değerlerine ulaşılması hedeflenmektedir. Ayrıca, kümelenmiş izotop sıcaklıklarının işaret ettiği geç diyajenezin varlığı, geleneksel yöntemlerle (kararlı izotop ve element jeokimyası) birlikte değerlendirilecektir. Son olarak, Mardin Grubu dolomitlerinin dolomitleşme sürecinin modellenmesi hedeflenmektedir.

ÇALIŞMA ALANI

Çalışma alanı olan Güneydoğu Anadolu Bölgesi (GDA), tektonik olarak Arap Plakası'nın kuzey kısmında yer almaktadır (Şekil 1). Bölgede Mardin Grubu çökeliş öncesi, Geç Jura-Erken Kretase döneminde yaşanan orojenik hareketlerin yaratmış olduğu blok faylanmaların ürünleri olarak alçalım ve yükselim alanları meydana gelmiştir (Ala ve Moss, 1979). Mardin Grubu bu alanların üzerine Apsiyen transgresyonu ile gelmiş ve Arap Plakası'nın tümüyle kuzeye bakan pasif kıta kenarında çökelmiştir (Çelikdemir vd., 1991). Bölgede Mardin Grubu genellikle Alt Triyas veya Paleozoik birimlerin üzerine uyumsuz olarak gelirken, çalışma alanında Triyas-Jura yaşlı Cudi Grubu'nun üzerine uyumsuz olarak gelmektedir (Şekil 2).

Neo-Tetis Okyanusu'nun güney koluna ait havzada, Mardin grubu bir şelf üzerinde karbonat sedimantasyon koşullarının egemen olduğu bir ortamda depolanmıştır (Cordey, 1971). Bu grup alttan üste doğru Areban (Apsiyen), Sabunsuyu (Albiyen), Derdere (Senomanian-Turoniyen) ve Karababa (Santoniyen-Erken Kampaniyen)



Şekil 1. Çalışma alanını ve tektonik unsurları gösterir harita. Kırmızı kutucuk çalışma alanını göstermektedir. Salih vd. (2019)'dan uyarlanmıştır.

Figure 1. Location map displaying area of interest with tectonic elements. Red box indicates the study area. Modified from Salih et al. (2019)

formasyonlarından oluşmaktadır (Perinçek, 1979).

Geç Kretase'nin sonuna doğru, Anadolu ve Arap plakalarının konverjan olarak birbirine yaklaşması ile Neo-Tetis Okyanusu kapanmıştır. Bu süreçte, kuzeyden güneye doğru hareket eden ofiyolitik napların önünde oluşan derin deniz ortamında Mardin Grubu üzerine uyumsuz olarak Kampaniyen yaşlı Sayındere formasyonları çökelmiştir (Rigo de Righi ve Cortesini, 1964).

Bahse konu olan plakaların çarpışması sonucunda oluşan Bitis-Zagros suture zonu İran, Türkiye ve Irak'ta bir kuşak şeklinde yer almaktadır (Şekil 1) (Aqravi vd., 2010, Salih

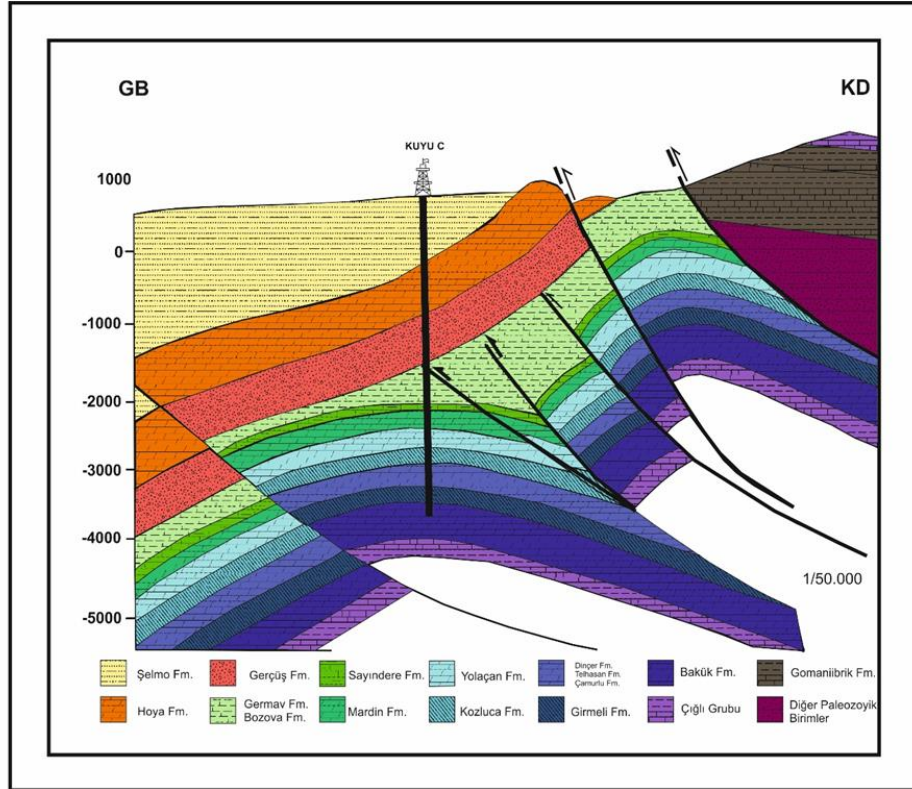
vd., 2019). Bu kuşak yüksek kıvrımlanma zonu, düşük kıvrımlanma zonu, bindirme zonu ve imbrike zonu olmak üzere dört ana kısımdan meydana gelmektedir (Ahmed, 2021). Çalışmanın yürütüldüğü Kuyu C'nin bulunduğu alan imbrike yapıların var olduğu tektonik alanda yer almaktadır (Şekil 3).

GDA'nın büyük bir bölümünde, Mardin Grubu karbonatları kuyulardan ve mostralardan kuyu logları, petrografi ve biyostratigrafi ile birbirlerinden rahatça ayırt edilirken (Çelikdemir vd., 1991; Mülayim vd., 2016; Özkan ve Demir, 2019), çalışma alanında Mardin Grubu'nun tamamen dolomitleşmesi nedeniyle formasyonlarına ayıramamaktadır.

GENELLEŞTİRİLMİŞ MARDİN GRUBU KOLON KESİTİ								
ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ	ALT SERİ	GRUP	FORMASYON	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR	
MESOZOYİK	KRETASE	MAASTRİHTİYEN	ÜST KRETASE	ŞIRNAK	A.GERMAV		Marn	
		MAASTRİHTİYEN Ü. KAMPANİYEN			BOZOVA			
		ORTA KAMPANİYEN			SAYINDERE		Killi Kireçtaşı	
		ALT KAMPANİYEN APSİYEN			MARDİN GR.		Dolomit	
	JURA	?	ALT		YOLAÇAN		Dolomit	
	TRİYAS			ÜST	CUDI	KOZLUCA		Anhidrit
						DİNÇER		Dolomit
						TELHASAN		Anhidrit
						ÇAMURLU		Dolomit
						GİRMELİ		Anhidrit
						BAKÜK		Dolomit
			ORTA					

Şekil 2. Genelleştirilmiş Mardin Grubu stratigrafik kesiti

Figure 2. Generalized stratigraphic section of Mardin Group



Şekil 3. Çalışma alanından geçen GB-KD (A-A') yönlü enine jeolojik kesit

Figure 3. SW-NE (A-A') geological cross section throughout the study area

YÖNTEMLER

Kuyu Logları

Formasyon dokanak ve kalınlık bilgileri C kuyusuna ait kuyu loglarından elde edilmiştir (Şekil 1). Çalışmada kullanılan kuyu sıcaklığı sıcaklık loguyla ölçülmüştür. Mardin grubu için güncel rezervuar sıcaklığı 90-95 °C arasında yer almaktadır.

Petrografik Analizler

Çalışma dahilinde 180 m kalınlığa sahip Mardin Grubu istifi öncelikli olarak litolojik olarak incelenmiştir. Her 2 m'de bir alınmış olan kuyu kesintilerinin stereo mikroskop altında litolojik analizleri yapılmış ve ardından uygun görülen

seviyelerden petrografik analizler için numune seçilmiştir. Seçilen 23 adet ince kesit, polarizan mikroskop altında incelenerek petrografik analizleri yapılmıştır. Petrografik değerlendirmelerde Folk 1962, Gregg ve Sibley (1984) ve Sibley ve Gregg (1987) tarafından önerilen terminoloji kullanılmıştır. Petrografik analizler TPAO Ar-Ge Merkezi Sedimentoloji ve Rezervuar Jeolojisi Müdürlüğü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

$\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ Kararlı İzotoplar

Mardin Grubu'ndan alınmış 36 adet dolomit örneğinin $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{18}\text{O}$ izotopları University of

Miami (RSMAS) Kararlı İzotop Laboratuvarı'nda yer alan Finnigan-MAT 251 kütle spektrometresiyle ölçülmüştür. İzotop sonuçları V-PDB standartlarına göre elde edilmiştir.

Kümelenmiş İzotoplar (Clumped Isotopes)

Toz haline getirilmiş dolomit örnekleri 8 mg olarak tartılarak bakır numune kaplarına yerleştirilerek ortak asit yöntemi (common acid method) ile 90 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca reaksiyona sokulmuştur. Gaz saflaştırma ünitesinde Murray vd. (2016) tarafından belirtilen 45 dk'lık bir proses ile dolomit numunelerinden saf CO₂ gazı elde edilmiştir. Bu gaz bir deney tüpü içine hapsedilerek University of Miami (RSMAS) Kararlı İzotop Laboratuvarı'nda yer alan MAT 253 ve MAT 253 Plus kütle spektrometrelerine transfer edilerek analiz edilmiştir.

Elde edilen CO₂'in kontamine olabilme ihtimaline karşılık Δ_{48} ve Δ_{49} değerleri her analizin sonucunda kontrol edilmiştir. Kalibrasyon amaçlı olarak, analizlere başlamadan önce standart bir numune çalışılmış ve ayrıca cihaz ayda bir kere Murray vd. (2021) tarafından tanımlanan kalibrasyon prosedürüne tabi tutulmuştur. Daha sonra, ölçülen kümelenmiş izotop (clumped isotope) değerleri Dennis vd. (2011)'in referans çalışması ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır.

Ghosh vd. (2006) çalışmalarında kalsit minerallerini kümelenmiş izotop yöntemiyle 25°C sıcaklıkta analiz etmiştir. Analiz süresinin 18-36 saat olması nedeniyle (Wacker et al., 2013), analiz zamanlarını kısaltmak amacıyla bazı laboratuvarlar bu çalışmada olduğu gibi 90°C'de analiz yapmayı tercih etmişlerdir. Bu durum özellikle Δ_{47} katsayısının farklılaşmasına neden olmaktadır (Murray vd., 2016). Bu sebepten dolayı, ham Δ_{47} değerinin üzerine bir asit farklılaşma katsayısı (AFF) eklenerek Δ_{47} değerleri düzeltilmektedir. Çalışmacılar tarafından 90 °C'de analiz edilen

dolomit örneklerinin Δ_{47} değerlerinin doğrulanması için günümüze dek %0.082 (Defliese vd., 2015), %0.156 (Murray vd., 2016), %0.176 (Bonifacie vd., 2017) katsayıları uygulanmıştır. Görüldüğü üzere, katsayılar arasında iki kata yakın farklılıkların olması hangi katsayının kullanılması gerektiği hususunda karışıklıklara sebebiyet vermektedir. Diğer yandan, Chaojin vd. (2022)'nin farklı metotları denediği deneysel çalışmalarında, değişken asit sıcaklıkları (25, 50, 75, 90°C) ile tepkimeye sokulmuş dolomitler için Δ_{47} değerlerindeki değişimin sabit bir değer olmadığı ispatlanmıştır. Düşük Δ_{47} değerlerine sahip dolomitler düşük AFF değişimleri sergilerken, yüksek Δ_{47} değerleri yüksek AFF değişimlerine neden olmaktadır. Bu belirsizliklerden uzaklaşmak amacıyla, bu çalışmada Swart vd. (2019) tarafından önerilen ve AFF düzeltmesine ihtiyaç duyulmayan bir sıcaklık formülü kullanılmıştır (Sıcaklık değeri (T) formülde Kelvin cinsindedir). (1)

$$\begin{aligned} \Delta_{47} &= 0.0393 \left(\pm 0.00179 \right) \\ & * \frac{10^6}{T^2 + 0.158} \left(\pm 0.0088 \right) (R^2 = 0.98) \end{aligned} \quad (1)$$

Daha önceden de bahsedildiği üzere, bu yöntemin en önemli özelliklerinden birisi sıcaklık hesaplamalarından sonra dolomitleşmeyi gerçekleştiren suların $\delta^{18}\text{O}$ değerlerinin kolaylıkla hesaplanabilmesidir. Bu amaçla, dolomitler için Northrop ve Clayton (1966), O'Neil ve Epstein (1966), Fritz ve Smith (1970), Sheppard ve Schwarcz (1970), Matthews ve Katz, (1979), Zheng (1999), Vasconcelos vd. (2005) ve Horita, (2014) formülleri kullanılabilir. Bu formüller kullanıldığında her bir denklem farklı $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ değerleri sağlasa da, $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ ve sıcaklık değerleri arasında daima pozitif bir korelasyon söz konusu olmaktadır. Bu çalışma için güncel bir denklem olan Horita (2014) denkleminin kullanılması tercih edilmiştir.

İz Element Analizleri

Yaklaşık 20 mg'lık toz haline getirilmiş dolomit numuneleri %4'lük HNO₃ ile bir gün boyunca tepkimeye sokularak numunelerin çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen solüsyondan kalıntı halinde geriye kalan hidrokarbon örnekleri filtrelenerek, HC kalıntılarının analiz sonuçlarını etkileme ihtimalinin önüne geçilmiştir. Ardından, element konsantrasyonları Varian Vista Pro-ICP-OES (University of Miami) atomik emisyon spektroskopisi ile belirlenmiştir. Ölçümlerin kalibrasyonları için standart solüsyonlar kullanılarak bir kalibrasyon yöntemi takip edilmiştir.

Tek Boyutlu (1B) Basen Modeli

Mardin Grubu'nun tek boyutlu (1B) basen modelinin oluşturulması için Petrel (2019.4) programı kullanılmıştır. Modelin oluşturulması için Mardin Grubu ve sonrası için 10 adet çökelim ve 7 adet erozyon olayı modele girdi olarak kullanılmıştır.

Basen modellemesi için en önemli üç unsur olan i.) paleo-deniz suyu derinliği (PWD-paleo water depth) ii.) deniz suyu sediman etkileşim sıcaklığı (SWIT-temperature at the sediment water interface) iii.) ısı akısı (HF-heat flow) parametrelerinin belirlenmesidir (Akram vd., 2021).

Bu çalışma için, PWD bilgisi her bir formasyon için literatürden alınmıştır (Yılmaz, E. ve Duran, O., 1997; Aqravi ve Badics, 2015; Edilbi vd., 2019). SWIT parametresi, Wygrala (1989) çalışmasına göre belirlenen ortalama deniz suyu sıcaklıklarının baz alındığı programa lokasyon bilgisi (Orta Doğu enlem 37) girilmesiyle elde edilmiştir. HF faktörü çalışma

alanının hemen güneyinde (K.İrak'ta) yürütülmüş bir çalışma için kalibrasyonları yapılmış HF modellerinden alınmıştır (Erken Kretase için 50 MW/m², Orta Kretase için 55-70 MW/m², Geç Kretase-Orta Eosen aralığı için 40-50 MW/m² ve Geç Miyosen için 66-77 MW/m²) (Hakimi vd. 2018).

SONUÇLAR

Petrografik Analizler

Mardin Grubu dolomitleri çoğunlukla 34-465 µm arasında kristal boyları değişen dolosparitlerden meydana gelmektedir (Şekil 4). Bu dolomitlerin kristalleri çoğunlukla yarı öz şekilli (subhedral) ve kısmen de öz şekillidir (euhedral).

δ¹³C ve δ¹⁸O Analiz Sonuçları

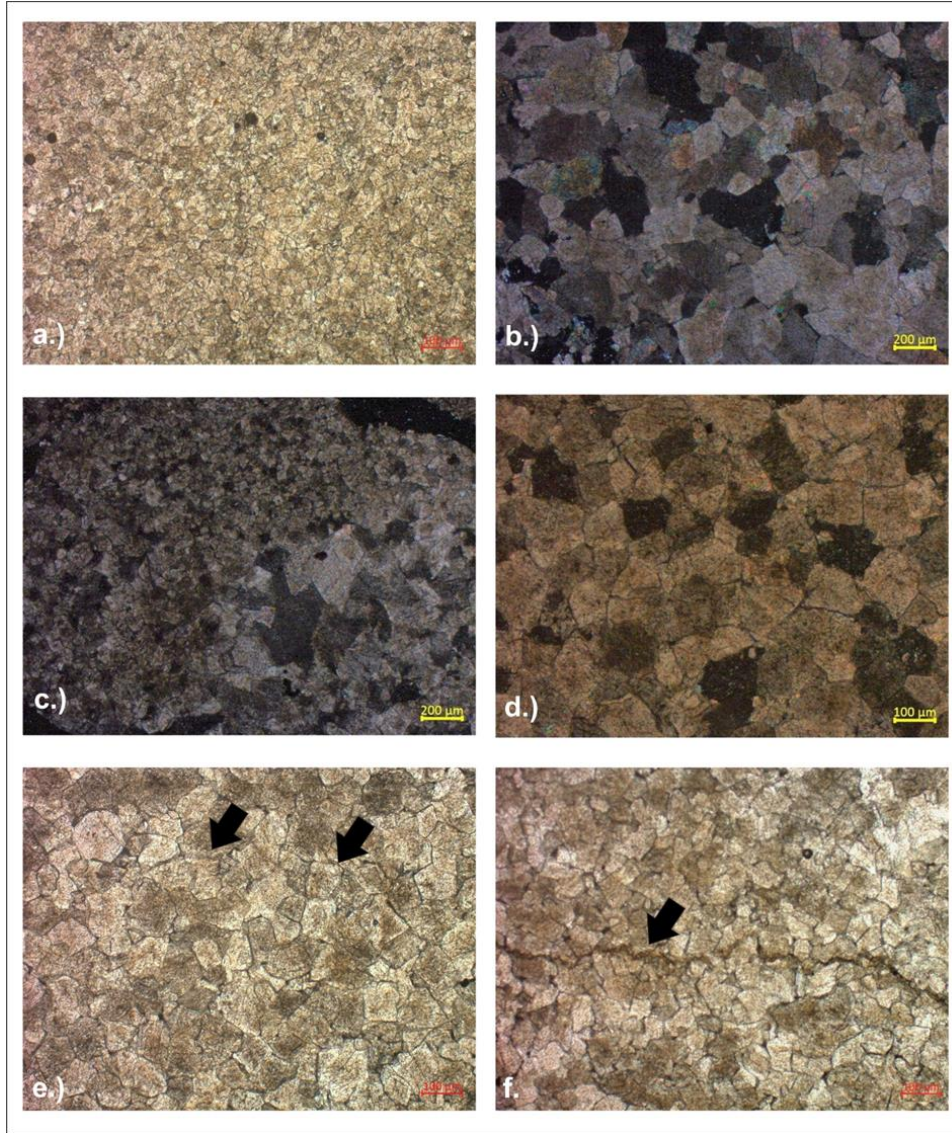
δ¹³C izotopları %-0.58'den %+1.65'e kadar değişen değerler almaktadır. Yaklaşık %2'lik bir aralığa denk düşen değerler çoğunlukla pozitifdir. Buna karşılık, δ¹⁸O izotopları %-4.06‰ ve %-9.11 arasında oldukça geniş bir aralıkta değişen negatif değerler sergilemektedirler (Tablo 1).

Kümelenmiş İzotop Yöntemi

Çalışmada, 5 adet dolomit örneğinin Δ₄₇ değerleri ölçülmüştür. Bu değerler %0.421 ve %0.453 arasında değişmektedir. Kümelenmiş izotop sıcaklık değerleri 91.47°C'den 124.96°C'ye kadar değişmektedir. Bu sıcaklık değerlerinden elde edilen suyun δ¹⁸O değerleri %3.32 ile %6.12 arasında değerler almaktadır (Tablo 2).

Element Analizleri

Ortalama 289 ppm konsantrasyona sahip olan Sr elementi, 84.42 ppm'den 1058.26 ppm'e varan değerler almaktadır.



Şekil 4. Mardin Grubu dolomitleri ince kesit mikrofotoları. a.) Unimodal, öz şekilsiz, çok ince kristalli dolosparit b.) Polimodal, yarı özşekilli, ince-orta kristalli dolosparit c.) Polimodal ve özşekilli, çok ince-orta kristalli dolosparit d.) Unimodal, öz şekilli, çok ince-orta kristalli dolosparit e.) Kristal arası düşük poroziteye sahip unimodal yarı şekilli-öz şekilli, orta kristalli dolosparit f.) Aşırı basıncın ve gömülmenin sonucu olarak oluşmuş dolomit kristalleri arası stilolit görüntüsü.

Figure 4. Thin section photomicrographs of medium coarse to coarse crystalline dolostones from Mardin Group. a.) Unimodal, non-planar and fine crystalline dolomites b.) Polymodal and planar-s fine to medium dolosparite c.) Polymodal, planar-e fine to medium dolosparite d.) Unimodal and planar-e fine to medium olosparite e.) Unimodal subhedral to euhedral dolomites has low intercrystalline porosity f.) A microphotograph of stylolite among dolomite crystals occurred as a product of overpressure and burial.

Tablo 1. Mardin Grubu için Kuyu C'den analiz edilen örneklerin derinlik bilgisine karşılık kararlı izotop değerleri

Table 1. Stable isotope values of the analyzed samples from Well C for Mardin Group are presented versus increasing depth I

Örnek Sayısı	Derinlik (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	$\delta^{18}\text{O}$ (%)	Örnek Sayısı	Derinlik (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	$\delta^{18}\text{O}$ (%)
1	2970	0.72	-8.38	19	3070	1.46	-5.80
2	2974	0.30	-8.28	20	3074	-0.10	-6.55
3	2978	0.48	-7.84	21	3078	0.46	-6.82
4	2982	0.43	-7.32	22	3082	0.20	-6.52
5	2986	0.37	-8.41	23	3086	0.18	-6.31
6	2994	0.35	-7.48	24	3090	0.25	-7.04
7	2998	0.77	-8.01	25	3094	-0.19	-7.39
8	3002	0.31	-7.55	26	3098	0.11	-6.49
9	3008	0.65	-6.91	27	3106	1.60	-5.20
10	3014	0.26	-7.80	28	3110	0.57	-7.44
11	3018	0.37	-7.45	29	3114	0.01	-6.00
12	3022	0.01	-6.89	30	3118	0.17	-7.20
13	3026	0.04	-6.89	31	3122	-0.04	-5.77
14	3034	-0.03	-7.42	32	3126	-0.28	-7.04
15	3038	0.03	-7.48	33	3134	-0.35	-7.14
16	3046	0.74	-8.00	34	3140	-0.31	-7.62
17	3050	0.34	-7.56	35	3144	0.34	-4.06
18	3054	1.04	-5.91	36	3146	-0.59	-9.11

Tablo 2. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ ve Δ_{47} analiz sonuçlarının özetleri**Table 2.** $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} analyses are summarized in Table 2

Sıra No	Örnek Adı	Derinlik (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	$\delta^{18}\text{O}$ (%)	Δ_{47} (%)	Sıcaklık T (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ (%)
1	C-M-3010	3010	0.69	-6.75	0.451	92.54	3.32
2	C-M-3044	3044	0.08	-7.63	0.405	124.96	6.12
3	C-M-3074	3074	0.06	-4.61	0.453	91.47	5.35
4	C-M-3102	3102	0.51	-7.08	0.422	112.42	5.36
5	C-M-3148	3148	-0.38	-6.75	0.430	106.50	5.03

Mn konsantrasyonu 7.65 ppm ile 36.25 ppm arasında değerler alırken, Fe elementi 2.33 ppm ve 54.16 ppm arasında değişen değerlere sahiptir (Tablo 3).

TARTIŞMA

Petrografik Değerlendirmeler

Kristal destekli olan Mardin Grubu dolomitleri çoğunlukla iyi kenetlenmiş, kristal sınırları ve düz tane ilişkili hipidiomorf, bazen de kenetlenmiş, şekilsiz-yarı şekilli kristaller iç dış bükey, düzensiz kristal sınırları olan ksenenomorfik mozaik dokusu göstermektedir. Kristal arası, kovuk ve yer yer de çatlak tipi gözenekliliğe sahip bu dolomitlerin görsel poroziteleri %1-5 arasında değişmektedir.

Sıcaklığın dolomit kristallerinin büyümesini tetiklediği bilinmektedir (Lewis 1975). Sibley ve Gregg (1987) tarafından önerilen kritik kristal büyüme sıcaklığının (critical roughening temperature) dolomitler için 50°C ve 100°C arasında olduğu tahmin edilmektedir. Özşekilli veya özşekilli olmayan dolomit kristalleri kritik pürüzlenme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Örneğin, Üst Kambriyen yaşlı Little Falls dolomitlerinin

90°C'nin üzerinde gerçekleşen yeniden kristallenmesi olayının kaba dolomit kristallerinin oluşmasına sebebiyet verdiği öne sürülmüştür (Zenger 1981). Bu kapsamda, Mardin Grubu dolomitlerinin petrografik özellikleri incelendiğinde yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı düşüncesi ortaya çıkmaktadır.

Kararlı İzotop Sistematiği

$\delta^{13}\text{C}$ - Mardin Grubu dolomitlerinin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri yaklaşık olarak %-0,5 ve %1,5 arasında değişmektedir (Şekil 5). Bu değerler, Kretase deniz suları için Veizer vd. (1999) tarafından önerilen aralıkta yer almaktadır. $\delta^{13}\text{C}$ sinyallerinin sıcaklıkla doğrudan bir ilişkisi olmadığı düşünülse de (Swart, 2015), yüksek sıcaklık değerleri ($\delta^{18}\text{O}$ sinyallerini etkilediği kadar olmasa da) $\delta^{13}\text{C}$ sinyallerinin daha negatif değerler almasını sağlamaktadır (Emrich vd., 1970).

Bu çalışmada kullanılmak üzere, $\delta^{13}\text{C}$ bazlı kemostratigrafik bir değerlendirme yapılarak Mardin Grubu'nun çökelim yaşının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmayı gerçekleştirilecek amacıyla izotop verisi ile birlikte değerlendirilecek, bir biyostratigrafi

Tablo 3. Kuyu C'den elde edilen dolomit örneklerinin iz element kimyası sonuçları**Table 3.** Trace elemental chemistry results of dolomite samples obtained from Well C

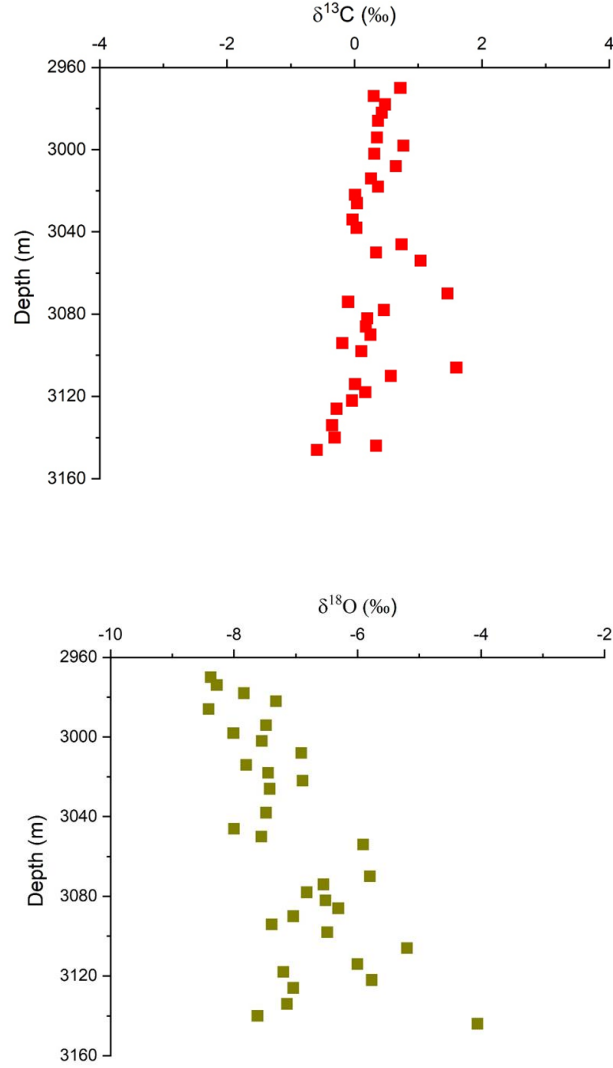
Sıra No	Örnek Adı	Derinlik (m)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Sr (ppm)
1	C-M-2970	2970	11.42	32.92	1058.26
2	C-M-2978	2978	14.16	29.73	403.92
3	C-M-2986	2986	54.16	25.97	162.98
4	C-M-2998	2998	10.72	20.76	126.64
5	C-M-3006	3006	20.03	10.75	131.21
6	C-M-3034	3034	30.69	11.36	114.92
7	C-M-3044	3044	22.87	16.70	130.85
8	C-M-3054	3054	2.33	7.65	178.32
9	C-M-3070	3070	18.01	36.25	918.28
10	C-M-3078	3078	8.96	10.21	134.65
11	C-M-3090	3090	8.35	9.42	84.42
12	C-M-3098	3098	11.17	11.60	107.41
13	C-M-3118	3118	22.16	12.91	124.38
14	C-M-3140	3140	8.47	23.55	462.46
15	C-M-3148	3148	9.58	16.34	196.15

çalışılması yürütülmesi de amaçlanmıştır. Bu sebeple, yaş verisi sağlayacak bentik ve planktonik fosillerin varlığı tespit edilmeye çalışılmıştır.

Mardin istifinin tabanında planktonik foraminiferlerden *Muricohedbergella cf. simplex* ile bentik foraminiferlerden *Discorbis sp.* ile Miliolidae familyasına ait formlar gözlenmiştir. Fakat elde edilen kemostratigrafik bulgular Mardin Grubu'nun çökelmemezliğe veya erozyona maruz kalması Kretase

döneminde gözlemlenen okyanusal anoksik olaylarının tespit edilmesinde kullanılan $\delta^{13}\text{C}$ zenginleşmeleri izlenmemiş olup ve dolayısıyla yaş tespiti yapılamamıştır.

$\delta^{18}\text{O}$ - Mardin Grubu için oksijen izotop değerleri yaklaşık olarak %-9 ve %-4 arasında değişmektedir (Şekil 5). Bu çalışmanın $\delta^{18}\text{O}$ değerleri Kuvaterner yaşlı dolomitlerin oksijen izotop verisi (ortalama ‰) ile kıyaslandığında (Swart ve Melim, 2002), Mardin Grubu dolomitlerin oldukça geniş bir aralıkta negatif



Şekil 5. Mardin Grubu $\delta^{13}\text{C}$ (5a) ve $\delta^{18}\text{O}$ (5b) izotop sinyallerinin artan derinliğe göre değişimi

Figure 5. Variations in $\delta^{13}\text{C}$ (5a) and $\delta^{18}\text{O}$ (5b) signatures within Mardin Group of Well C with increasing depth.

değerler yansıttıkları görülmektedir. Bu durum, Mardin Grubu dolomitlerinin farklı zamanlarda farklı diyajenetik sıvılarla etkileşerek diyajenetik süreçlere maruz kaldığını göstermektedir.

Yaklaşık %2'lik değişim Kretase dönemi deniz sularının negatif oksijen izotop bileşimi (%-2,6 ve %+1,2) ile açıklanabilmektedir (Lohmann, 1988, Veizer vd., 1999). Diğer yandan, ilksel karbonatların dolomitleşme süreci ile $\delta^{18}\text{O}$

izotopunda %3'lük bir zenginleşme yaşanacağı da ifade edilebilir (Land, 1980 a, b).

Açıklanması gereken %4-9 değişim, Mardin Grubu'nun oluşum sıcaklığının 16-36 °C kadar günümüz deniz sularından daha sıcak olması ile açıklanması gerekmektedir. Kretase deniz sularının günümüz deniz sularından daha sıcak olduğu bilinmesine rağmen bu husus pek mümkün görünmemektedir. Mardin Grubu dolomitlerinin negatif $\delta^{18}\text{O}$ değerleri derin gömülmenin sonucu olarak kazanılan yüksek sıcaklık değerleri ile ilişkilendirilmektedir (Şekil 6).

Paleosıcaklıkların Belirlenmesi

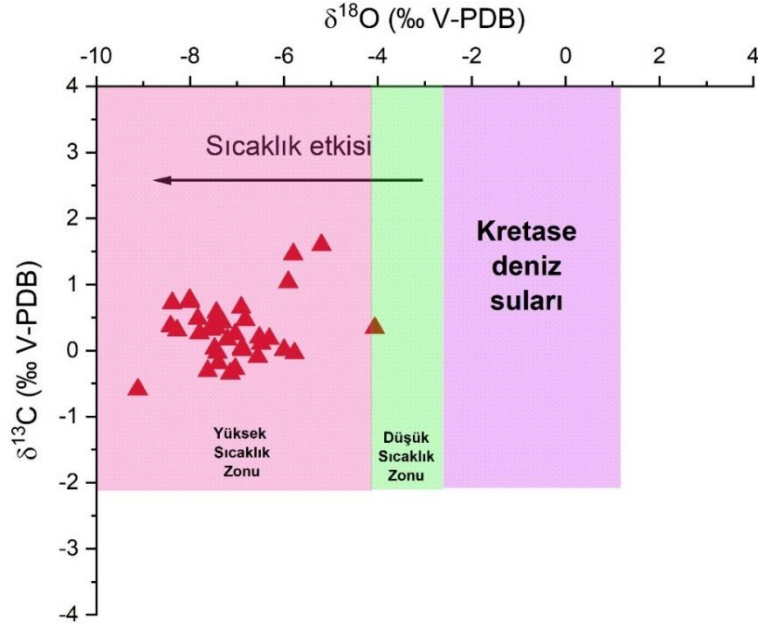
Hidrokarbon için hedef seviye günümüzde 3-3.2 km derinlikte ve 90-95°C rezervuar sıcaklık koşullarında yer almaktadır. Ölçülen kümelenmiş izotop sıcaklık değerleri güncel kuyu sıcaklıkları ile benzer veya yaklaşık 30°C üzerinde değerlerdedir. Buna karşılık, genellikle kümelenmiş izotop sıcaklıklarının güncel kuyu sıcaklıkları ile aynı veya daha düşük değerlerde olması beklenmektedir.

Her teknikte olduğu gibi kümelenmiş izotop yönteminin de bir dezavantajı bulunmaktadır. Literatürde yeniden düzenlenme olarak adlandırılan bu durum, karbonat minerallerinin ^{13}C , ^{16}O ve ^{18}O izotoplarının yüksek sıcaklıklarda birbiriyle yapmış oldukları bağların sayısının dolomitleşme ve yeniden kristallenme vb. anında değişerek yanıtıcı Δ_{47} değerleri sağlaması ile açıklanmaktadır (Passey ve Henkes, 2012; Henkes vd., 2014). Yeniden düzenlenme, kireçtaşlarının 120°C üzerindeki sıcaklıklara on milyonlarca yıl maruz kalması sonucunda meydana gelmektedir (Stolper ve Eiler, 2015). Buna karşılık, dolomitler kireçtaşlarına göre yeniden düzenlenmeye karşı daha dayanımlıdır (Eiler vd., 2011). Dolomitlerin Δ_{47} sinyallerinin yeniden düzenlenmesi için gerekli şart, dolomitlerin çevre sıcaklıklarının 180°C'yi

aşmasıdır (Lloyd vd., 2018). Bonifacie vd. (2017)'e göre bu eşik değer 300 °C'dir. Bu çalışma için elde edilen paleo-sıcaklıkların eşik değerinin oldukça altında olmasından dolayı bu aşamadan sonra Mardin Grubu dolomitleri için kümelenmiş izotop sinyallerinin yeniden düzenlenme ihtimali göz ardı edilecektir.

GDA Bölgesi Mardin Grubu'nun depolandığı Kretase döneminde yaklaşık 15° kuzey enlemde yer aldığından dolayı, çalışma alanında ekvatoryal bir iklim hakim sürmüştür (Dercout vd., 1993). Arap Plakası'nın başka bir bölgesinde (Umman), Alt Kretase yaşlı Qishn Formasyonu'nda iyi korunmuş halde bulunan bir istiridye (oyster) fosilinin kümelenmiş izotop metodu ile ilksel oluşum sıcaklığı 34±4 °C olarak ölçülmüştür (John, 2015). Bu bilgiler ışığında, bu çalışma için Mardin Grubu karbonatlarının dolomitleşme öncesi ilksel karbonatın oluşum sıcaklıkları 30°C olarak kabul edilmiştir. Qishn Formasyonu'nda alınan sığ bir gömülme ile oluşan ince kristalli erken diyajenetik dolomitlerin sıcaklıkları ise 44°C ölçülmüştür (Sena vd., 2014). Bu nedenle, Mardin Grubu dolomitleri için üretilecek dolomitleşme modelinde dolomitleşmenin başlangıç sıcaklığının 40°C olduğu varsayılmaktadır.

Sıvı kapanım metoduyla yürütülen Ellenberger Formasyonu'nun dolomitleşme sıcaklıklarının belirlenmesi çalışmasında, 75°C sıcaklık değeri yeniden kristallenmenin (recrystallization) başlangıcı olarak tespit edilmiştir (Kupecz ve Land, 1991). Diğer yandan, Pinda Formasyonu'nda (Angola) gözlemlenen yeniden kristallenme olayının kümelenmiş izotop sistematiği tarafından kaydedildiği kanıtlanmıştır (MacDonald vd., 2018). Bu bilgiye paralel olarak, Umman'da yer alan Ara Grup dolomitlerinin kümelenmiş izotop tekniği ile yeniden kristallenmesinin 90°C altında gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Becker vd., 2019).



Şekil 6. Mardin Grubu dolomitlerinin $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{18}\text{O}$ grafiği

Figure 6. Plot of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in the Mardin dolomites

MacDonald vd. (2018)'in çalışmasında günümüz kuyu sıcaklığı ile benzer sıcaklıklar sergileyen kümelenmiş izotop sıcaklıkları ölçülmüştür. Elde edilen dolomitlenme sıvılarının ($\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$), formasyondan alınan gözenek sularının oksijen izotop ölçümleri ile uyumlu olması nedeniyle diyajenezin açık sistemde (formasyon suyu ile karbonat mineralinin etkileşimde olması) gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu bilginin ışığında, Mardin Grubu için günümüz formasyon sularına ait oksijen izotop sonuçları bulunmamasına rağmen, $\delta^{18}\text{O}_{\text{mineral}}$ değerlerindeki büyük değişimler Mardin Grubu içinde açık sistem bir diyajenetik ortamın varlığını doğrulamaktadır. MacDonald vd. (2018)'e göre, kümelenmiş izotopların yeniden kristallenme sıcaklıkları açık sistem diyajenetik ortamlarında sorunsuzca kaydedilmektedir.

Bu çalışma için analiz edilen kaba kristalli dolomitlerin kümelenmiş izotop sıcaklıkları

yaklaşık 92°C ile 125°C arasında değişen değerler almaktadır. Bu durum, kümelenmiş izotopların yeniden kristallenme sıcaklıklarının saptanmasıyla açıklanmaktadır. Bu çalışmada, kümelenmiş izotop sonuçlarındaki 35°C'ye varan sıcaklık farklılıkları Mardin Grubu için yeniden kristallenmenin farklı derecelerde gerçekleştiğini açıkça ifade etmektedir.

Mikro ölçekte yeniden kristallenme, önce ilksel karbonatın çözünmesi ve daha sonra yeniden çökmesi olarak açıklanmaktadır. Bahse konu olan süreç iz element ve izotop kompozisyonunu değiştirmekle kalmamakta (Veillard vd., 2019), ayrıca dolomit kristallerinin büyüklüğünü değiştirerek rezervuarın gözeneklilik ve geçirgenlik değerlerini de değiştirmektedir (Machel, 1997). Örneğin, Bahamalarda 3,5 km derinlikten alınan karot örneklerinin, kümelenmiş izotop sıcaklıkları 70°C üzerinde ölçülmüştür. Yeniden

kristallenme olarak yorumlanan sıcaklıkların varolan dolomit kristallerinin büyümesine neden olduğu belirtilmiştir (Winkelstern ve Lohmann, 2016).

Bu çalışmanın petrografi sonuçlarından da görüldüğü üzere, Mardin Grubu dolomitlerinin kristalleri yüksek sıcaklıklara maruz kalarak büyümüş ve birbirleriyle içiçe geçerek varolan gözenekliliğin kaybolmasına neden olmuştur (Şekil 3e). Bu sebepten dolayı özellikle yeniden kristallenme zamanlaması ve derecesi rezervuar kalitesi bakımından önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında, yüksek sıcaklık değerleri rezervuarların porozite değerlerini olumsuz yönde değiştirmekte ve hidrokarbonun kurtarım faktörünü azaltmaktadır.

Dolomitleşme Zamanı ve Derinliğinin Belirlenmesi

Bir petrol sisteminde termal ve gömülme tarihçelerinin ortaya çıkarılması, rezervuardaki inorganik (diyajenetik değişimlerin) ve organik (kaynak kaya hidrokarbon türüm-atım) süreçlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Mangenot vd., 2016). Semail ofiyolitleri Arap Plakası'nın güneybatısına bindirerek D-B yönlü bir diyajenetik sıvı hareketine neden olmuş olup, bu durum rezervuarda yeniden kristallenmeyle birlikte yeni bir porozite-permeabilite sistemini geliştirmiştir. Bu konuya ışık tutabilmek adına, Barremiyen yaşlı Thamama-B rezervuar aralığında yer alan kireçtaşlarının kümelenmiş izotop değerleri ile basen modelleri birlikte yorumlanmıştır. Bu yöntem ile diyajenetik gözenek sıvılarının derinlik-zaman bilgisine kolaylıkla ulaşılmaktadır (Barata vd., 2015).

Bu çalışmada kümelenmiş izotop sıcaklıkları bir basen modeli kullanılarak yeniden kristallenmenin gerçekleştiği zaman ve derinlik değerlerine dönüştürülmüştür (Tablo 4). Bu kapsamda, Mardin Grubu için bir dolomitleşme modeli çıkarılmıştır (Şekil 7). Bu modelde,

Mardin Grubu ilksel karbonatlarının çökelimden (30°C) erken dolomitleşme aşamasına geçmesi (40°C) için 400 m'lik bir sığ bir gömülmeye ihtiyaç olduğu görülmektedir. Yeniden kristallenmenin başlangıcı olduğu düşünülen 75°C sıcaklık değeri için bu diyajenetik sürecin (45 milyon yıl önce-Orta Eosen'de) 1700 m derinlikte başlamış olması öngörülmektedir.

Kümelenmiş izotop yöntemiyle ölçülen C-M-3010 ve C-M-3074 dolomitlerinin yaklaşık 92°C olarak ölçülen sıcaklıkları yeniden kristallenmenin (15 milyon yıl önce-Orta Miyosen) 2200 m derinlikte sonlandığını belirlemiştir. MacDonald vd. (2015)'in araştırmasına göre, dolomitleşme sıcaklıkları güncel kuyu sıcaklıklarının altında yer almaktadır. Buna karşılık, Kuyu C'den alınan bazı örneklerin güncel kuyu sıcaklıklarının üzerinde yer aldığı gözlemlenmiştir. Bu durum üç sebeple açıklanabilmektedir: a.) kuyunun maruz kaldığı paleotermal gradyanın güncel jeotermal gradyandan daha baskın olması b.) Gömülme koşullarında Mardin Grubu dolomitlerinin 125°C'ye varan sıcaklıkları test ettikten sonra tektonik bir olay sonucunda yükselmesi ile grubun güncel pozisyonuna gelmesi c.) hidrotermal solüsyonların dışsal dolomitleşme sıvısı olarak rezervuara dahil olarak dolomitleşme sürecini gerçekleştirmesi.

Yukarıda bahsi geçen, hangi olasılık veya olasılıkların etkin olduğunu anlamak için çalışmanın bu aşamasında en yüksek kümelenmiş izotop sıcaklığına sahip örnek değerlendirilmiştir. Kümelenmiş izotop sıcaklık değeri (124.96°C) kuyunun güncel sıcaklığından 30°C daha yüksektir. Elde edilen basen modeline göre, bu dolomit örneği sıcaklık değerini yaklaşık 14 milyon önce 3430 m'ye kadar gerçekleşen gömülme ile kazanmıştır. Ortalama jeotermal gradyanın 30°C/km olarak hesaplandığı çalışma alanında, yaklaşık 30°C'lik sıcaklık farkının

Tablo 4. Tek boyutlu (1B) basen modeli kullanılarak sıcaklık verisinin dolomitleşme derinliğine ve zamanına çevrilmesi (MY=Milyon yıl önce).

Table 4. Conversion of temperature data to burial depth and timing of dolomitization using one-dimensional basin model (MY= Million years ago).

Sıra No	Örnek Adı	Örnek Derinliği	Sıcaklık T (°C)	Dolomitleşme Derinliği (m)	Dolomitleşme Zamanı (MY)
1	C-M-3010	3010	92.54	2240	21
2	C-M-3044	3044	124.96	3420	14
3	C-M-3074	3074	91.47	2200	22
4	C-M-3102	3102	112.42	2900	15
5	C-M-3148	3148	106.50	2620	16

açıklanması için Kuyu C'nin bulunduğu alanın maksimum gömülme sonrası bu yüksek sıcaklığına ulaştıktan sonra 1 km yükseltilmesi gerekmektedir.

Jeolojik kesitten de görüldüğü üzere (Şekil 3), kuzeyde yer alan bindirmenin etkisiyle çalışma alanı Geç Miyosen'de bindirmelerle yükseltilerek günümüz pozisyonuna getirilmiştir. Örneğin alındığı derinlik (3044 m) örneğin dolomitleşmesini tamamladığı düşünülen derinliğin 400 m yukarısında bulunmaktadır. Burada tektonik kaynaklı aşınma ihtimali asla göz ardı edilmemelidir. Mardin Grubu dolomitlerinin maksimum olarak 134°C sıcaklığı deneyimlemelerine karşılık, yeniden kristallenme sıcaklıklarının en yüksek olarak 125°C'yi görmesi yeniden kristallenmenin sonlandığının ve günümüze kadar devam etmediğinin bir işaretidir.

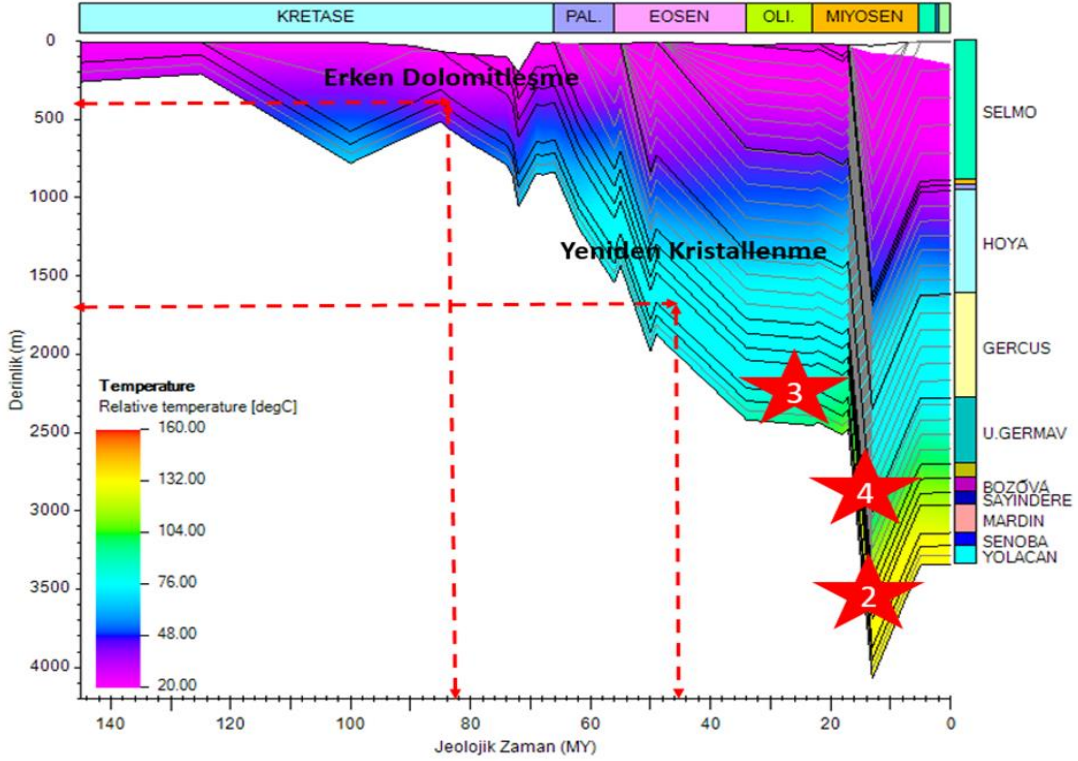
Dolomitleşme Sıvısının Kökeni ve Evrimi

Kretase deniz suları için oksijen izotop değerleri %-2,6'dan %+1,2'ye varan aralıkta

değerler alırken (Veizer vd., 1999), bu çalışmadaki dolomitleşmeyi gerçekleştiren sıvıların $\delta^{18}\text{O}$ değerleri %+3.32 ve %+6.5 arasında değişen değerler almaktadır (Şekil 8). Mardin Grubu dolomitleri arasında evaporit bantlarının yer almaması diyajenetik suların yeterince sürede aşırı yoğun buharlaşmaya maruz kalmadığını ve çok yüksek tuzlu olmayan sular olduğunu ispat etmektedir.

Gömülmenin başlaması ile birlikte dolomitler $\delta^{16}\text{O}$ izotoplarını bünyesine almayı tercih ederken, gözenek sıvıları $\delta^{18}\text{O}$ tarafından zenginleşmektedir (Swart vd., 2016). Mardin Grubu dolomitlerinin oldukça negatif değerler alırken, dolomitleşme sıvısının Kretase deniz suyundan daha fazla pozitif değerler alması bu düşüncüyü bu olayda da teyit etmektedir.

Özellikle bu çalışmanın $\delta^{18}\text{O}$ değerlerinin zenginleşmesi, sığ denizel çökel ortamında gerçekleşen buharlaşmadan daha çok gömülme ile kazanılan sıcaklığın bir ürünü olarak açıklanmaktadır.



Şekil 7. C kuyusu tek boyutlu basen modeli ile majör dolomitleşme aşamaları

Numara 2, 3 ve 4 sırasıyla C-M-3044, C-M-3074, ve C-M-3102 örneklerini yansıtmaktadır

Figure 7. One-dimensional basin modelling of Well C with major dolomitization stages

Number 2, 3 and 4 are reflective samples of C-M-3044, C-M-3074 and C-M-3102 respectively

Kretase yaşlı Jurf ve Qishn formasyonlarına ait yüzey örneklerinden analiz edilen erken diyajenetik dolomitlerin $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ değerleri ortalama %3.5 iken (Sena vd., 2014), Mardin Grubu dolomitleri için hesaplanan ve %6.5'a varan $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ değerleri bu dolomitleşme sıvılarının derince gömülmüş sular olarak tanımlamasını sağlamaktadır.

Mardin Grubu Dolomitleri İz Element Kimyası

Mn elementi-Mardin Grubu dolomitlerinin Mn element ölçümleri 7.65 ve 36 ppm arasında

değişmektedir. Deniz sularının Mn konsantrasyonunun ortalama 1 ppm olduğu bilinmektedir (Vahrenkamp ve Swart, 1994). Bu husus, Mardin Grubu dolomitlerinin deniz suları tarafından dolomitleştirildiğini işaret etmekle beraber, bu dolomitlerin hidrotermal orijinli sularca dolomitleşme ihtimalinin olmadığını ispat etmektedir.

Mn konsantrasyonu ile sıcaklık arasında bir ilişki olmadığından dolayı geç dolomitleşmeye maruz kalan Mardin Grubu dolomitlerinin

konsantrasyonunda herhangi bir değişim yaşanmamıştır.

Fe elementi-Mardin Grubu dolomitleri 2.3 ppm ve 54.1 ppm arasında değişen değerler almaktadır. Bu değerler, Budd (1997) tarafından önerilen normal deniz suyu (3-50 ppm) Fe element konsantrasyonu ile uyumlu gözükmektedir. Reinhold (1998)'e göre, gömülme şartları altında bu elementin konsantrasyonundaki artışlar dolomitleşmenin derecesi hakkında bilgi vermektedir. Artan derinlikle birlikte Fe, Sr ve Na gibi elementler, dolomit kristali içerisinde de Ca yerini almaktadır (Swart, 2015).

Rossinsky vd. (1986) tarafından yüksek Mn ve Fe elementlerinin kaynağının kıtasal kabuk ppm) Fe element konsantrasyonu ile uyumlu gözükmektedir. Reinhold (1998)'e göre, gömülme şartları altında bu elementin konsantrasyonundaki artışlar dolomitleşmenin derecesi hakkında bilgi vermektedir. Artan derinlikle birlikte Fe, Sr ve Na gibi elementler, dolomit kristali içerisinde de Ca yerini almaktadır (Swart, 2015).

Rossinsky vd. (1986) tarafından yüksek Mn ve Fe elementlerinin kaynağının kıtasal kabuk olduğu belirtilmiştir. Bu durumda, Mardin Grubu'nu dolomitleşiren suların karbonat olmayan kayaçlarla herhangi bir biçimde etkileşim içerisinde olmadığı rahatlıkla söylenebilmektedir.

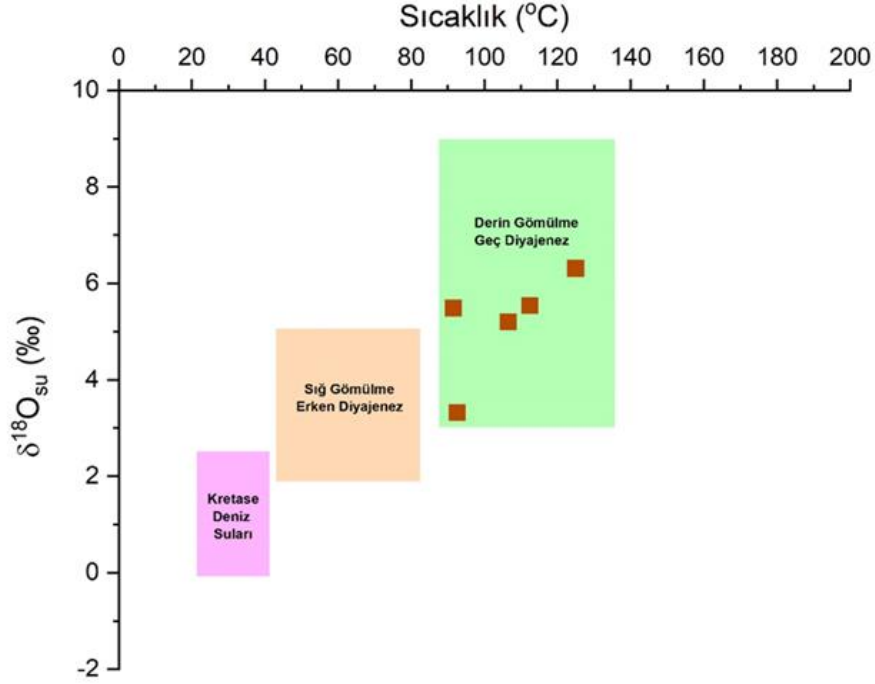
Kümelenmiş izotop yöntemiyle ölçülen 100-120°C sıcaklıklara sahip diyajenetik sıvılarca dolomitleştirilen Jura yaşlı Arab-D Formasyonu dolomitleri 1000 ppm'e varan Fe element değerleri sergilerken (Swart vd., 2005; 2016), bu değerlere oranla Mardin Grubu dolomitleri oldukça düşük Fe konsantrasyon değerleri yansıtmaktadır. Bu durum Mardin Grubu dolomitleri için dolomitleşmenin hidrotermal kökenli bir sıvı tarafından gerçekleştirilmediğini ve Mardin Grubu'nu dolomitleşiren suların

olduğu belirtilmiştir. Bu durumda, Mardin Grubu'nu dolomitleşiren suların karbonat olmayan kayaçlarla herhangi bir biçimde etkileşim içerisinde olmadığı rahatlıkla söylenebilmektedir.

Kümelenmiş izotop yöntemiyle ölçülen 100-120°C sıcaklıklara sahip diyajenetik sıvılarca dolomitleştirilen Jura yaşlı Arab-D Formasyonu dolomitleri 1000 ppm'e varan Fe element değerleri sergilerken (Swart vd., 2005; 2016), bu değerlere oranla Mardin Grubu dolomitleri oldukça düşük Fe konsantrasyon değerleri yansıtmaktadır. Bu durum Mardin Grubu dolomitleri için dolomitleşmenin hidrotermal kökenli bir sıvı tarafından gerçekleştirilmediğini ve Mardin Grubu'nu dolomitleşiren suları

Fe'ce zengin olmayan sular olduğunu ispat etmektedir.

Sr elementi- Dolomitleşme sıvısının kökeninin ortaya çıkarılması için dolomitlerin Sr element konsantrasyonlarına başvurulmaktadır (Machel ve Mountjoy, 1986). Sr konsantrasyonları Vahrenkamp ve Swart (1990) tarafından ölçülen denizel kökenli Bahama dolomitlerinin konsantrasyonları ile Mardin Grubu Sr element ölçümleri benzer değerler almaktadır. Bu çalışmadaki rezervuar kayaçlar gibi, deniz suları ile dolomitleşen dolomitlerin ortalama Sr element miktarları 600 ppm'dir (Land, 1980b). Genellikle, erken diyajenetik dolomitler 100 ile 1000 ppm arasında değerler alırken, geç diyajenetik dolomitler 30 ppm'den 100 ppm'e varan değerler almaktadır (Veizer ve Demovic, 1974). Bu çalışmada, Sr element miktarı 200 ppm'e kadar değerler alan dolomitler geç diyajenetik dolomitler olarak değerlendirilmektedir (Şekil 9). Bu düşünce petrografik tanımlamalar ve kümelenmiş izotop sonuçları ile de desteklenmektedir. Diğer yandan, geri kalan dolomitler ise anhidrit çimentolara sahip olan örnekler tarafından temsil edilmektedir.



Şekil 8. Swart vd. (2019) ve Horita (2014) formülleri kullanılarak elde edilen paleo-sıcaklık ve $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ ilişkisi (Kırmızı kutular bu çalışmanın sıcaklık tahminlerini ve $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ göstermekte ve $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ derince gömülmüş diyajenetik sıvılarla ilişkilidir. Turuncu kutu sığ gömülmüş veya yoğun buharlaşmaya uğramış $\delta^{18}\text{O}_{\text{su}}$ değerlerinin olması gerektiği muhtemel alanı işaret etmektedir. Mor kutu ise grafikte Kretase deniz sularının düştüğü alanı yansıtmaktadır)

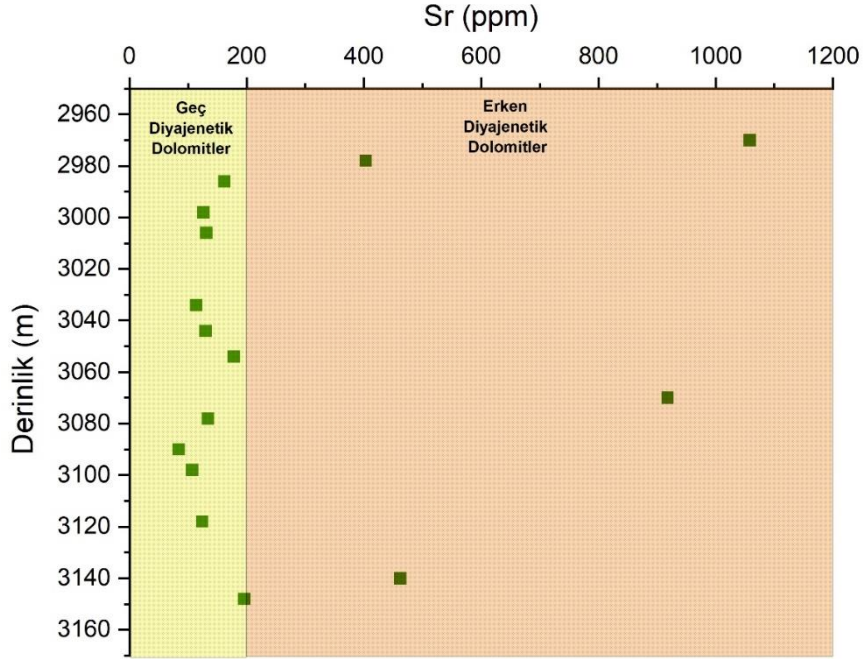
Figure 8. Relationship of paleotemperature and $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ values obtained based on equation of Swart et al. (2019) and Horita (2014) (Solid red squares indicates temperature estimations and $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ linking to deeply buried fluids. Orange box presents possible area associated with near surface buried or highly evaporated fluids. Purple box reflects normal marine Cretaceous waters)

Land ve Hoops (1973)'ün belirttiği gibi, 1000 ppm'in üzerinde Sr elementine sahip dolomitler buharlaşmanın yüksek olduğu tuzlu sular tarafından dolomitleştirilmişlerdir. C-M-2970 ve C-M-3070 gibi örnekler için bu durum söz konusudur.

SONUÇ

Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Kretase yaşlı Mardin Grubu'nu penetre eden Kuyu C'den

alınan dolomit örneklerinin kümelenmiş izotop sıcaklıkları ölçülmüş ve bu sıcaklıkların yeniden kristallenme sıcaklıklarını kaydettikleri ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışma, ölçülen yüksek sıcaklıkların Kuyu C'nin gömülme tarihçesi ile ilişkili olarak, yeniden kristallenme sürecinin Miyosen'de (günümüzden 22-14 milyon öncesine kadar) 2.2-3.4 km derinlikte gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 9. Kuyu C'deki derinliğe karşı Sr konsantrasyonu

Sarı alan geç diyajenetik dolomitlerin Sr miktarını sergilemektedir.

Figure 9. Concentration of Sr in Well C versus depth

Yellow area indicates Sr content of late diagenetic dolomites

Mardin Grubu dolomitlerinin düşük Fe (2-54 ppm) ve Mn (8-36 ppm) element konsantrasyonları dolomitleşmeyi gerçekleştiren suların denizel kökenli olduğunu işaret ederken, 200 ppm değerinin altında konsantrasyona sahip Sr elementi geç diyajenezin varlığını ortaya çıkarmaktadır.

Bu diyajenetik olay değişen sıcaklık değerlerinde farklı derecede oluşan yeniden kristallenme evresini temsil etmektedir. Bu sürecin sonucunda yüksek sıcaklık değerleri dolomit kristallerinin büyümesine neden olarak kristaller arası porozitenin azalmasına neden olmaktadır. Özetle, kümelenmiş izotop yöntemi

ve tek boyutlu basen modelinin birlikte kullanılması derince gömülmüş dolomitlerin dolomitleşme tarihçesinin kantitatif olarak modellenmesine olanak sağlamaktadır.

KATKI BELİRTME

Yazarlar TPAO Arama Dairesi Başkanlığı'na bu makalenin yayımlanmasına izin verdiği ve Ar-Ge Merkezi Daire Başkanlığı'na kuyu örneklerinin kullanılmasına olanak sağladıkları için teşekkür etmektedir. Birinci yazar makaledeki jeokimyasal analizleri gerçekleştirdiği University of Miami'deki Kararlı İzotop Laboratuvarı (SIL) müdürü Peter K.

Swart ve ekibine katkılarında dolayı müteşekkirdir. Bu analizlerin gerçekleştirildiği dönemde birinci yazarın ABD'deki yaşamsal giderleri 2214A kapsamında TÜBİTAK tarafından finanse edilmiştir (Proje Numarası:

2016-01-02-001.). Son olarak, yazarlar makalenin son haline gelmesi için yapıcı eleştirilerde bulunan dergi hakemlerine ve editörlerine teşekkür etmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, S., 2021. Stratigraphy, Geometry, and pattern of Imbricated zones, NW Zagros Fold and Thrust Belt in Iraqi Kurdistan Region. *Journal of Zankoy Sulaimani - Part A*. DOI: 23. 73. 10.17656/jzs.10843
- Akram, R., Faqi, A., Jihad, W., Sherwani, G., Al-Ansari, N. (2021). Source Rock Evaluation and 1-D Basin Modelling Approach for the Sargelu Formation, Atrush-2 Well, Kurdistan Region-Iraq. *Open Journal of Geology*, 11, 49-60. DOI:10.4236/ojg.2021.113004
- Ala, M.A. and Moss, 1979. Comparative petroleum geology of SE Turkey and NE Syria. *Journ. Petrol. Best*, J.A., Barazangi, M., Al-Saad, D., Sawaf, T. And Gebran, A., 1993. *Continental margin Geol.* 1, 3-27.
- Aqrawi, A. A. M., Goff, J. C., Horbury, A. D., Sadooni F. N. *The Petroleum Geology of Iraq*. Scientific Press, Beaconsfield, UK, pp. 424. (2010).
- Aqrawi, A., Badics, B., 2015. Geochemical characterisation, volumetric assessment and shale-oil/gas potential of the Middle Jurassic–Lower Cretaceous source rocks of NE Arabian Plate. *Geoarabia -Manama*. 20, 99-140. DOI:10.4236/ojg.2021.113004 10.2113/geoarabia200399.
- Barata, J. , Vahrenkamp, V. , Van Laer, P. J., Swart, P. , and S. Murray. 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, November 2015. doi: <https://doi.org/10.2118/177922-MS>
- 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*.
- 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. DOI:10.1016/j.gca.2016.11.028
- Budd, D.A., 1997, Cenozoic dolomites of carbonate islands: their attributes and origin: *EarthScience Reviews*, 42, 1–47.
- Chaojin, L., Murray, S., Koeshidayatullah, A., Swart, P. (2022). Clumped Isotope Acid Fractionation Factors for Dolomite and Calcite Revisited: Should We Care?. *Chemical Geology*. 588. 120637. DOI:10.1016/j.chemgeo.2021.120637.
- Cordey, W.G., 1971. Stratigraphy and sedimentation of the Cretaceous Mardin Formation in SE Turkey. In: A.S. Campbell (Ed.). *Geology and History of Turkey*. 13th Annual Field Conf. of the Petrol. Expl. SOC. Libya. 317-348

- Çelikdemir E.M., 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.
- Defliese, W.F., Hren, M.T. and Lohmann, K.C., 2015 Compositional and temperature effects of phosphoric acid fractionation on D47 analysis and implications for discrepant calibrations. *Chem. Geol.*, 396, 51–60.
- Dennis, K. J., Affek, H. P., Passey, B. H., Schrag, D. P., Eiler, J. M., 2011. Defining an absolute reference frame for 'clumped' isotope studies of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (22), 7117–7131. DOI: 10.1016/381.j.gca.2011.09.025
- Dercourt, J., Ricou, L.E., and Vrielynck. B., 1993, Atlas Tethys of Palaeoenvironmental Maps: Commission for the Geologic Map of the World. Paris. 14 maps and explanatory notes.
- Edilbi, A. N. F., Kolo, K., N. R. Muhammed et al., Source rock evaluation of shale intervals of the Kurra Chine Formation, Kurdistan Region-Iraq: An organic geochemical and basin modeling approach, *Egyptian Journal of Petroleum*, DOI:10.1016/j.ejpe.2019.06.003
- Eiler, J.M., 2007. Clumped-isotope geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3-4), 309-327.
- Eiler, J.M., 2011. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quat. Sci. Rev.* 30:3575–88
- Emrich, K., Ehhalt, D.H. and Vogel, J.C. (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 8, 363–371.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. and Urey, H.C., 1951 Carbonate water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 62, 417–426.
- 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.
- Folk, R.L., 1962. Spectral Subdivision of Limestone Types, in Ham, W.E., Ed., *Classification of Carbonate Rocks-A Symposium*. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists, 1: 62-84
- Fritz, P. and Smith, D.G.W., 1970. The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 1161–1173.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, Guo and W., Schauble, E.A., Schrag, D. and Eiler, J.M., (2006) C-13-O-18 bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 1439–1456.
- Gregg, J., Sibley, D., 1984. Epigenetic Dolomitization and the Origin of Xenotopic Dolomite Texture. *Journal of sedimentary petrology*. 54. 908-931. DOI:10.1306/212F8535-2B24-11D7-8648000102C1865D.
- Hakimi, M., Al-Matary, A., Salad, H., O., 2018. Burial and thermal history reconstruction of the Mukalla-Sayhut Basin in the Gulf of Aden, Yemen: Implications for hydrocarbon generation from Paleocene potential source rock. *Journal of African Earth Sciences*.144. DOI:10.1016/j.jafrearsci.2018.04.005.

- Henkes, G.A., Passey, B.H., Grossman, E.L., Shenton, B. J., Perez-Huerta, A. ,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., Eiler, J.M., Affek, H.P., Guo, W., Bonifacie, M., Yeung, L.Y., Thiagarajan, N., Passey, B., Tripathi, A., Daeron, M. and Came, R., 2009) Methods and limitations of ‘clumped’ CO₂ isotope (D (47)) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 44, 1318–1329.
- John, C.M. 2015. Burial Estimates Constrained By Clumped Isotope 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. First published online November 18, 2015, <https://doi.org/10.1144/SP435.5>
- Kupecz, J. A., & Land, L. S.,1991. Late-stage dolomitization of the lower Ordovician Ellenburger Group, west Texas. *Journal of Sedimentary Research*, 61, 551–571.
- Land, L.S. and Hoops, G.K., 1973 Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solutions. *J. Sed. Petrol.*. 43. 614–617.
- Land, L.S. 1980a Dolomite. In: *Stable Isotopes in Sedimentary Geology* (Eds M. Arthur, T. Anderson, I. Kaplan, J. Veizer and L. Land), pp. 4-3–4-22. SEPM, Tulsa, OK.
- Land, L.S. 1980) The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of the art. In: *Concepts and Models of Dolomitization*, Special Publication (Eds D.H.)
- Lewis, B. 1975, *Nucleation and growth theory*, in Pamplin, B. R., ed., *Crystal Growth*, New York, Pergamon Press, p. 12-39.
- 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 pattern of meteoric diagenetic systems and their application to the studies of paleokarst. In N.P. James and P.W. Choquette (Eds.), *Paleokarst*. New York, Springer Verlag, p. 58-80.
- MacDonald, J., John, C., 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. M. 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. London. Special Publications (468). Geological Society of London. pp. 189-202. (doi:10.1144/SP468.7)
- Machel, H.G., 1997. Recrystallization versus neomorphism, and the concept of dsignificant recrystallization in dolomite research. *Sediment. Geol.* 113, 161 – 168.

- Machel, H.G., and Mountjoy, E.W., 1986, Chemistry and environments of dolomitization—a reappraisal: *Earth-Science Reviews*, 23, 175–122.
- Mahmood, T. & Abdullah, E., 2019. Reconstruction of Paleo depth and Paleo temperature from C- O stable isotope records of Mishrif Formation, southern Iraq. 1730-1742. 10.24996/ijs.2019.60.8.10.
- Mangenot, X., Gasparrini, M., Gerdes, A., Bonifacie, M., & Rouchon, V., 2018. An emerging thermochronometer for carbonate-bearing rocks: $\Delta 47$ /(U-Pb). *Geology*, 46 (12), 1067–1070. doi: 10.1130/G45196.1
- Matthews, A. and Katz, A., 1977. Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1431–38.
- McCrea, J.M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18, 849–857.
- Murray, R.C., 1960, Origin of porosity in carbonate rocks: *Journal of Sedimentary Petrology*, 30, 59–64.
- Murray, S.T., Arienzo, M.M. and Swart, P.K., 2016. Determining the $\Delta 47$ 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.
- Murray, Sean T., John A. Higgins, Chris Holmden, Chaojin Lu, and Peter K. S., 2021. Geochemical fingerprints of dolomitization in Bahamian carbonates: Evidence from sulphur, calcium, magnesium and clumped isotopes, *Sedimentology*, 68: 1-29.
- Mülayim, O., Mancini, E., Çemen, İ., Yılmaz. İ.Ö., 2016. Upper Cenomanian–Lower Campanian Derdere and Karababa formations in the Çemberlitaşoil field, Southeastern Turkey: their microfacies analyses, depositional environments and sequence stratigraphy. *Turkish Journal of Earth Sciences*. 25. 46–63. DOI: 10.3906/yer-1501-7.
- Northrop, D.A. and Clayton, R.N., 1966. Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite. *J. Geol.*, 74, 174–196.
- O’Neil, J.R. and Mchuntington, S ., 1966. Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite carbon dioxide. *Science*, 152, 198–201.
- Özkan, R., Altıner, D., 2019, The Cretaceous Mardin Group carbonates in southeast Turkey: lithostratigraphy, foraminiferal biostratigraphy, microfacies and sequence stratigraphic evolution. *Cretaceous Research*. 98. 153–178. DOI:10.1016/j.cretres.2018.09.021
- Passey, B.H. and Henkes, G.A., 2012. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 351, 223–236.
- Perincek, D., 1979. The geology of Hazro-Korudag-Cungus-Maden-Ergani-Hezan-Elazig-Malatya area. *Geol. Soc. of Turkey.*, Sept.1979, 33 pp.
- Reinhold, C., 1998. Multiple episodes of dolomitization and dolomite recrystallization during shallow burial in Upper Jurassic shelf carbonates: eastern Swabian, south Germany. *Sediment. Geol.* 121, 71 – 95.

- Rigo De Righi, M. and Cortesini, A., 1964. Gravity tectonics in foothills structure belt of SE Turkey. *AAPG Bull.*, 48, 1596-1611.
- Rossinsky, V.J., Wanless, H.R., And Swart, P.K., 1986, Penetrative calcretes and their stratigraphic implications: *Geology*, 20, 331–334.
- Salih, N., Mansurbeg, H., Kolo, K., Pr at, A., 2019. Hydrothermal carbonate mineralization, calcretization, and microbial diagenesis associated with multiple sedimentary phases in the Upper Cretaceous Bekhme Formation, Kurdistan-Iraq. *Geosciences*. 9. DOI:10.3390/geosciences9110459.
- Sena, C.M., John, C.M., Jourdan, A.L., Vandeginste, V. & 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.
- Sheppard, S.M. and Schwarcz, H.P., 1970. Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting calcite and dolomite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 26, 161.
- Sibley, D., Gregg, J., 1987. Classification of Dolomite Rock Texture. *Journal of sedimentary petrology*. 57. 967-975.
- Stolper, D.A., 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., Cantrell, D.L., Arienzo, M.M. and Murray, S.T. ,2016. Evidence for high temperature and 18O-enriched fluids in the Arab-D of the Ghawar Field, Saudi Arabia. *Sedimentology*, 63, 1739–1752.
- 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. Ocean Drilling Program, College Station, TX.
- Swart, P.K., Cantrell, D.L., Westphal, H., Handford, C.R. and Kendall, C.G., 2005 Origin of dolomite in the Arab-D reservoir from the Ghawar field, Saudi Arabia: evidence from petrographic and geochemical constraints. *J. Sed. Res.*, 75, 476–491.
- 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.
- Vahrenkamp, V.C. and Swart, P.K., 1990). New distribution coefficient for the incorporation of strontium into dolomite and its implications for the formation of ancient dolomites. *Geology*, 18, 387–391.
- Vahrenkamp, V.C., and Swart, P.K. 1994, Late Cenozoic dolomites of the Bahamas: metastable analogues for the genesis of ancient platform dolomites, in Purser, B., Tucker, M., and Zenger, D., eds., *Dolomites: International Association of Sedimentologists, Special Publication 21*, p. 133–153.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Warthmann, R. and Bernasconi, S.M., 2005. Calibration of the d18O paleothermometer for dolomite

- precipitated in microbial cultures and natural environments. *Geology*, 33, 317–320.
- 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. DOI: 10.1016/j.gca.2019.02.012.
- Veizer, J., Ala, D. et al. 1999. Sr-87/Sr-86, delta C-13 and delta O-18 evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161, 59–88.
- Veizer, J., Demovic, R., Strontium as a tool in facies analysis. *Journal of Sedimentary Research* 1974; 44 (1): 93–115. DOI: 10.1306/74D72991-2B21-11D7-8648000102C1865D
- Wacker, U., Fiebig, J., & Schoene, B. R., 2013. Clumped isotope analysis of carbonates: Comparison of two different acid digestion techniques. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27(14), 1631–1642. DOI:10.1002/rcm.6609
- Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth Sci. Rev.* 52, 1–81.
- Winkelstern, I. Z., & Lohmann, K. C., 2016. Shallow burial alteration of dolomite and limestone clumped isotope geochemistry. *Geology*, 44(6), 467–470. DOI:10.1130/G37809.1
- Wygrala, B.P, 1989. Integrated Study of An Oil Field in the Southern Po Basin, Northern Italy, Zentralbibliothek und Kernforschungsanlage.
- Yılmaz, E. ve Duran, O., 1997, Güneydoğu Anadolu bölgesi otokton ve allohton birimler stratigrafi adlı sözlüğü "Lexicon": TPAO Araştırma Merkezi Eğitim Yayınları no. 12, 460s.
- Zenger, J.B. Dunham and Ethington R.L.,1980 pp. 87–110. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, OK.
- Zenger, D. H., 1981, Stratigraphy and petrology of the Little Falls dolostone (Upper Cambrian), east-central New York: Map and Chart series 34, New York State Museum, The University of the State of New York, The State Education Department, 138 p.
- Zheng Y.F.,1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochem. J.* 33, 109–126.