



SUDA TPH (TOPLAM PETROL HİDROKARBONLARI) ANALİZİNİN PETROL VE DOĞALGAZ ARAMA AMAÇLI KULLANIMI: TÜRKİYE'DEN İLK ÖNEMLİ SONUÇLAR

Adil ÖZDEMİR*

Adil Özdemir Danışmanlık, Ankara, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*petrol ve doğalgaz arama,
suda TPH analizi,
suda petrol analizi,
organik jeokimya,
petrol hidrojeolojisi*

Öz

Hidrokarbon birikimleri ile ilişkide olan veya hidrokarbonlar tarafından kirletilmiş yüzey ve yeraltıları tipik olarak yüksek miktarda hidrokarbon içerirler. Su numunelerinde TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) değeri, yüzey ve yeraltılarının hidrokarbon kirliliğini belirlemek için kullanılan önemli bir parametredir. Bu çalışmada, suların hidrokarbon içeriğini tanımlayan TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analizinin, petrol ve doğalgaz aramacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Yüksekova (Hakkari), Ulukışla (Niğde) ve Hasanoğlan (Ankara) bölgeleri yeraltılarında yapılan TPH analizlerine ait sonuçlar, aynı bölgedeki klasik petrol jeokimyası analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. İncelenen su numunelerinin tamamının TPH değerlerinin yeraltıları için önerilen sınır değerden oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, her üç bölge sularında da olgun doğal petrol kaynaklı n-alkan hidrokarbonları tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, numune alma işlemi oldukça basit, laboratuvar analizleri de çok kısa sürede sonuçlandırılan, düşük maliyetli, güvenilir ve tutarlı sonuçları olan rezervuar hedefli suda TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analizleri ile petrol ve doğalgaz birikimleri içeren havzaların belirlenebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Diğer jeolojik ve jeofizik yöntemler ile birlikte kullanılması durumunda da, hidrokarbon arama riskini en aza indirerek ve ticari üretim yapılabilir yeni petrol ve doğalgaz yataklarının keşfedilebilmesi için pratik ve etkili bir araç olarak kullanılabilir. Ayrıca, kaya numuneleri üzerinde yapılan tüm petrol jeokimyasal analiz (gaz kromatografi, gaz kromatografi kütle spektroskopisi, piroliz vb.), yöntem ve yorumların, hidrokarbon içeren su numuneleri üzerinde de başarılı bir şekilde uygulanabileceği bu çalışmanın diğer önemli sonucudur.

USAGE OF TPH (TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS) IN WATER ANALYSIS FOR OIL AND GAS EXPLORATION: FIRST IMPORTANT RESULTS FROM TURKEY

Keywords

oil and gas exploration,
TPH in water analysis,
oil in water analysis,
organic geochemistry,
petroleum hydrogeology

Abstract

Surface waters and groundwaters associated with hydrocarbon accumulations or contaminated by hydrocarbons typically contain high amounts of hydrocarbons. TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) value in water samples is an important parameter used to determine hydrocarbon contamination of surface waters and groundwaters. In this study, it is aimed to examine TPH analysis which describe the hydrocarbon content of waters in oil and gas exploration. For this purpose, the results of TPH analysis in water samples of Yüksekova (Hakkari), Ulukışla (Niğde) and Hasanoğlan (Ankara) regions are compared with the results of classical petroleum geochemistry analysis in the same regions. It has been found that the TPH values of all examined water samples are considerably higher than the recommended limit values for groundwaters. In addition, petrogenic (natural crude oil) mature n-alkane hydrocarbons have been determined in all three regional waters. As a result of the study, the sampling is very simple and the laboratory analysis have reached TPH in water analysis in reservoir-targeted with low cost,

* İlgili yazar / Corresponding author: adilozdemir2000@yahoo.com

reliable and consistent results, which can be concluded in a very short time and the result that the basins containing oil and gas deposits can be determined. When used in together with other geological and geophysical exploration methods, it can also be used as a practical and effective tool to minimize the risk of hydrocarbon exploration and to discover new oil and gas deposits that are commercial production. In addition, all the petroleum geochemical analysis (gas chromatography, mass spectroscopy, pyrolysis, etc.) on rock samples can also be applied successfully on hydrocarbon containing water samples.

Alıntı / Cite

Özdemir, A. (2018). Suda TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) Analizinin Petrol ve Doğalgaz Arama Amaçlı Kullanımı: Türkiye'den İlk Sonuçlar, *Journal of Engineering Sciences and Design*, 6(4), 615-636

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

Adil Özdemir, 0000-0002-3975-2846

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	14.06.2018
Revizyon Tarihi / Revision Date	01.08.2018
Kabul Tarihi / Accepted Date	09.10.2018
Yayın Tarihi / Published Date	10.12.2018

1. Giriş

Yeraltı suyu özelliklerinin incelenmesi, farklı arama aşamalarındaki çeşitli bölgelerin petrol potansiyelinin değerlendirilmesinde önemli bir konudur (Kurchiko ve Plavnik, 2009). Çünkü su, hidrokarbonların birikim ve göçünü etkileyen birincil etkidir. Kompakt sedimanter kayalardan akan su, hidrokarbonları bir kapanda birikmeden önce kaynak kayalardan taşır. Hidrokarbonların oluşumu ve göçü sonrasında kayacın gözeneklerine ilk giren ajan olan suyla başlayan ve milyonlarca yıl süren biriktiricilikleri, hidrokarbonların mevcudiyetinin anlaşılmasında ilk olarak suyun temel niteliklerinin saptanmasını zorunlu kılmaktadır (Çoban, 2017). Organik maddelerden oluşan petrol ve doğalgaz, su yardımıyla jeolojik şartlar altında kapanlara taşınmakta ve biriktirilmektedir. Yeraltı suyunun hareketi, petrol birikimine önemli katkı sağlamıştır. Bu konuda iki olasılık vardır: (1) durgun su sisteminde birikme (hidrostatik koşullarda birikme) (2) hareketli su sisteminde birikme (hidrodinamik koşullarda birikme). Uzun ömürlü hidrodinamik koşullar, rezervuarları yok etmediği için bu koşullarda da petrol birikimleri oluşumu olasıdır (Meinhold, 1972).

Hidrojeokimyasal arama yöntemlerinin amacı, petrol potansiyelinin bilinmediği veya az bilindiği alanlarda ticari keşif yapılabilecek, petrol ve doğalgaz yataklarına ait doğrudan ve dolaylı belirteçleri bulmak ve bölgedeki hidrokarbon varlığını ve en umut vadeden bölgeleri genel veya belirli bir ölçekte tahmin etmektir. Bu araştırmalar, özellikle havzalardaki petrol ve doğalgaz varlığı veya yokluğu hakkında bilgi edinme yanında, jeolojik yapının iyi bilinmediği alanlarda daha da önemlidir. Çünkü, hidrojeokimyasal araştırmalar jeolojik yapıyı da gösterir. Yapısal koşulların, hidrojeokimyasal göstergelerden incelenmesi doğal olarak petrol ve doğalgaz arama çalışmalarını kolaylaştırır. Günümüzde hidrojeokimyasal araştırmalar, öncelikle birçok doğal su kaynağının (soğuk ve sıcak) bulunduğu, ancak petrol ve doğalgaz potansiyeli detaylı bir şekilde incelenmemiş bölgelerde yürütülmektedir. Farklı

amaçlarla açılmış birçok derin ve sığ kuyu ve doğal kaynak suyu çıkışı bulunan, dolayısıyla yeraltı suyunun bileşiminin analiz sonuçları ile bilindiği ve jeolojik yapısı nispeten iyi bilinen bölgelerde, mevcut bu hidrojeokimyasal veriler oldukça değerlidir. Çünkü, hidrojeokimyasal inceleme esasen farklı amaçlar için yapılmış halihazırda bulunan mevcut su analizlerinin ve gerek görülmesi durumunda yapılacak yeni analizlerden elde edilecek verilerin yorumlanması ilkesine dayanmaktadır. Bu su analiz verilerinden hidrojeokimyasal haritalar hazırlanır ve bölgenin petrol ve doğalgaz potansiyeli, bu haritalar üzerinden değerlendirilir. Daha sonra, ticari petrol ve doğalgaz keşfi yapılabileceği tahmin edilen bölgeler sınıflandırılır.

Formasyon suyu (fosil denizel su), kayaların kapalı bölümlerinde petrol oluştuğunun kanıtıdır. Formasyon suyu, petrol belirtisidir ve yatakların sürekli bir arkadaşıdır ve faydalı bilgiler sağlar (Mazor, 2004):

- Petrol ile ilişkili formasyon suları, tespit edilebilen petrol bileşiklerinin konsantrasyonlarıyla normal formasyon sularından farklıdır. Bu sular, petrol arama için bir araç sağlamaktadır. Bu yöntemin potansiyeli yüksektir. Çünkü, tüm derin sondaj işlemleri boyunca formasyon suları ile karşılaşmaktadır. Sulardaki yüksek konsantrasyondaki petrol bileşikleri, petrol yataklarının bulunma ihtimalini arttırmaktadır.

- Petrol ve doğalgaz sahaları, heterojen yapıdadır. Petrol içeren kayalar, sadece su içeren kaya bölümleri belirlenerek ayırtlanabilir. Her sahanın ayrıntılı yapısı, petrol içeren suyun özelliklerine göre haritalanabilir. Merkezi üretim tesis ve yeni kuyu yerlerinin seçimi için bu tür bilgiler oldukça önemlidir.

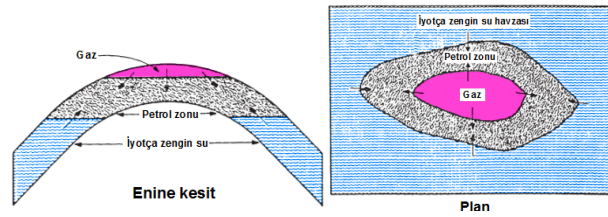
Petrol ve doğalgaz aramalarında, su jeokimyasının kullanımı için birçok araştırmacı tarafından üretim yapılan petrol ve doğalgaz sahalarındaki kuyulardan üretilmiş sular ve bu kuyuların jeolojileri incelenerek farklı sınıflandırma yöntemleri geliştirilmiştir. Özdemir ve diğ. (2018) çalışması, bu konuda kapsamlı bir çalışmadır. Bu çalışmada, bakir bir sedimanter havzadaki petrol ve doğalgaz yatağının (larının)

konum, petrol ve yeraltı jeolojisi özelliklerinin hidrojeokimyasal yöntemler kullanılarak tahmin edilebilmesi için sistematik bir çalışma yöntemi önerilmiştir. İyotça zengin suların üretim yapılabilir petrol ve doğalgaz yatakları için bir belirteç olduğu Özdemir (2018a) tarafından kanıtlanmıştır. Özdemir (2018b) çalışmasında, petrol ve iyot arasındaki oluşum, göç ve kapanlanma arasındaki ilişkileri detaylı olarak incelemiştir. Bir petrol veya doğalgaz havzasındaki petrol ve doğalgazı oluşturan kaynak kayaların organik madde içeriği ne kadar yüksek ise, rezervuar sularındaki iyot miktarı da (dolayısıyla petrol doygunluğu) o oranda artacak, su doygunluğu da o oranda azalacaktır. Dolayısıyla, herhangi bir petrol ve doğalgaz havzasındaki sulara iyot miktarı ne kadar yüksek ise o havzada bulunacak sahaların rezervleri de aynı oranda yüksek olacaktır. Dolayısıyla, dev (giant) petrol ve doğalgaz sahaları bulunan havzalarda sedimentasyonun hızlı ve karbon birikme hızının yüksek olması nedeniyle iyot miktarı yüksek olacaktır. Düşük rezervli petrol ve doğalgaz sahaları bulunan havzalarda ise, sedimentasyonun yavaş ve karbon birikme hızının düşük olması ve iyotun denize salınması nedeniyle iyot miktarı düşük olacaktır (Özdemir, 2018a). Özdemir (2018c) çalışmasında, iyotça zengin yüzey sularının aynı zamanda olgun petrol hidrokarbonlarınca da zengin olduğunu belirlemiştir.

Birincil yöntemlerle üretim yapılan petrol ve doğalgaz rezervuarları, iyotça zengin doğal bir su katmanına sahiptir (Şekil 1). İyotça zengin bu su, petrol ve doğalgaz üretim işlemleri sırasında oluşan akışkanın hacimce en büyük kısmını oluşturmaktadır. Üretim sırasında yüzeye petrol ve gaz ile beraber çıkan bu iyotça zengin su, üretilmiş su olarak tanımlanmaktadır (Özdemir, 2018a). Farklı petrol ve doğalgaz sahalarında, üretilen petrol ve doğalgaz miktarına bağlı olarak farklı miktarda üretilmiş su oluştuğu görülmüştür. Üretilen su miktarı; petrol çıkarma teknolojisine ve rezervuar özelliklerine bağlıdır. Genel olarak doğalgaz kuyularında, petrol kuyularından daha az miktarda su bulunmaktadır (Campos ve diğ., 2002; Qiao ve diğ., 2008). Dünya genelinde su/petrol oranı ortalama 2/1 - 3/1, ABD'de bu değer 7/1'dir. ABD'deki yaşlı kuyularda, bu değer > 50/1 oranına kadar yükselebilmektedir (Veil, 2006). API'nın 1985 ve 1995 yıllarında yapmış olduğu üretilmiş su araştırmalarına göre petrol üretilen bir kuyunun yaşı arttıkça ortaya çıkan üretilmiş su miktarının da arttığı kanıtlanmıştır. Bu araştırmalarda API, petrol/su oranını her 1 varil petrol başına yaklaşık olarak 7.5 varil su olarak hesaplamıştır. Üretim hayatlarının sonuna gelmiş olan ham petrol kuyularında su miktarı bir varil ham petrol üretimi başına 10-20 varil su üretimine denk gelebilmektedir. Su yönetim maliyeti çok yüksek olmaya başladığında, açılmış olan petrol kuyusu ekonomik kazanç getirmemeye başlar (Lee ve diğ., 2002; Veil, 2006).

Bu çalışma, petrol ve doğalgaz arama risk ve maliyetleri yüksek olan havzalarda pratik, düşük

maliyetli ve etkin bir organik jeokimyasal arama yönteminin araştırılması amacıyla planlanmıştır. Arama yapılan bir havzada, TPH analizi vb. gibi petrol hidrokarbonlarının belirlenebildiği bir analiz (organik jeokimyasal parametrelerin belirlenmesi amacıyla) petrol ve doğalgaz aramacılığında kullanılması arama risk ve maliyetlerinin azaltılması ve arama başarısı (ticari üretim yapılabilir bir saha keşfi) açısından son derece önemlidir. Yüzey suları, yeraltısuları, petrol ve doğalgaz sahası üretilmiş sularında TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analizlerinin kullanımına (özellikle çevre mühendisliği uygulamaları) yönelik olarak uluslararası literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur (bazı çalışmalar; Sakronn, 2008; Gawad ve diğ., 2010; Fan ve diğ., 2011; Su ve diğ., 2013; Teng ve diğ., 2013; Shahsavari ve diğ., 2013). Ancak, suda TPH analizinin petrol ve doğalgaz aramacılığı alanında kullanımı (organik jeokimyasal parametrelerin belirlenmesi amacıyla) üzerine yayınlanmış herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle, çalışma bu konuya odaklanmıştır. Çalışma da ilk olarak TPH analizinin su numunelerinde uygulamalarını konu edinen literatür incelemesi yapılmıştır. Daha sonra da, üç sahada organik jeokimyasal verilerle karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

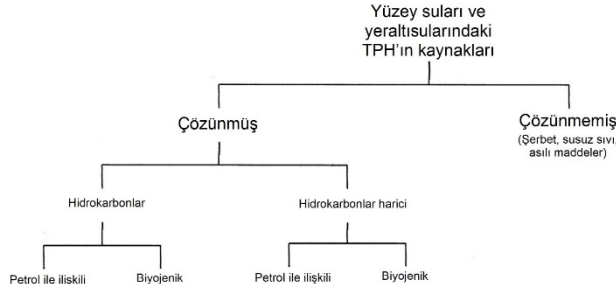


Şekil 1. Antiklinal bir petrol rezervuarında petrol, gaz ve su arasındaki ilişki (Özdemir, 2018a)

2. Suda TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) Analizinin Yüzey ve Yeraltısularındaki Uygulamaları

Ham petrol, büyük miktarda organik madde ve yan ürünlerini içermesi sebebiyle yeraltısularındaki organik kirliliğin ana kaynağıdır (Deutsch, 1997). Su numunelerinde, TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) değeri başta olmak üzere, yeraltısularındaki hidrokarbon kirliliğini belirlemek için kullanılan çok sayıda organik parametre vardır. Hidrokarbonlarla ilişkide olan yeraltısuları tipik olarak yüksek konsantrasyonda çözünmüş organik ve inorganik mineraller içerirler (Şekil 2). Yeraltısuyu kirliliği ağırlıklı olarak sodyum, klorür ve hidrokarbonlar (TPH'ler) ve ağır metaller gibi diğer organik maddeler ile ilişkilidir (Sakroon, 2008). TPH başlangıçta, ham petrolden gelen yüzlerce kimyasal bileşikten oluşan geniş bir aileyi tanımlamak için kullanılmıştır (ATSDR, 1999). Ham petrol ve diğer petrol ürünlerinin içinde birçok farklı kimyasal bulunduğundan her birinin ayrı ayrı ölçülmesi pratik açıdan çok zordur. TPH, bir çeşit kimyasal karışımdır. Ancak, bu kimyasalların tümü hidrojen ve karbondan oluşmaktadır ve hidrokarbon

olarak adlandırılmaktadır. Toprak ve sudaki davranışlarına göre petrol hidrokarbonları gruplara ayrılmıştır. Bu gruplar, farklı kimyasallardan oluşmaktadır (Doğanay, 2014).

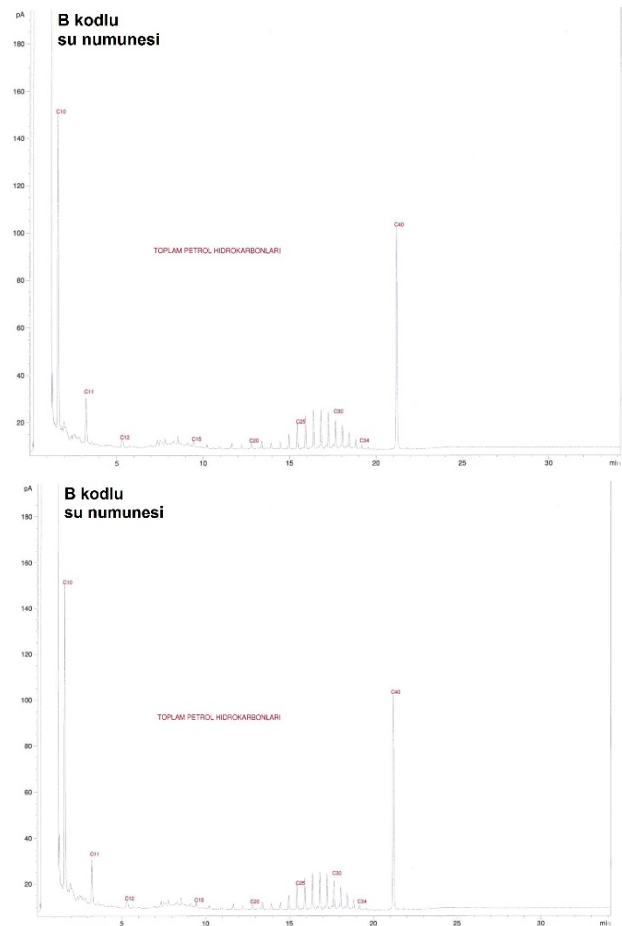


Şekil 2. Standart yöntemlerle yüzey ve yeraltısuyu numunelerinde "toplam petrol hidrokarbonları" olarak nitelendirilebilecek farklı bileşenler (Lundegard ve Sweeney, 2004).

TPH'nin saptanması, yeraltısularının petrol kirliliği hakkında bilgi vermektedir. TPH analizi, C8 - C40 karbon aralığında kalan alan yardımıyla TPH değerinin (hidrokarbon miktarının) hesaplanmasıdır. Bu karbon yelpazesi, düşük kaynama noktasına sahip uçucu hidrokarbon bileşiklerinden, yüksek kaynama noktası aralığında bulunan uçucu olmayan bileşiklere kadar uzanmaktadır (Sakroon, 2008). Sudaki TPH konsantrasyonlarını belirlemek için hidrokarbonlar tarafından kirletilmiş suyun gaz kromatografisi ile (GC) analizleri yapılmaktadır (Şekil 3). TPH (toplam petrol hidrokarbonları) tayininde, TS EN ISO 9377-2, 2000 sayılı *Hidrokarbonların Tayini - Bölüm 2: Çözücü ekstraksiyonu ve gaz kromatografi yöntemi* standart test yöntemi kullanılmaktadır (Diğer yöntemler, EPA Metot 1664 ve ASTM D7678 - 11). Bu analiz yönteminde yeraltı, yerüstü ve dağıtım sularından alınan örneklerdeki düz zincirli ve dallanmış alifatik, alisiklik, aromatik veya alkil değişkenli aromatik hidrokarbonlar ayrılmakta ve toplam petrol hidrokarbonlarının miktarı tayin edilmektedir. Numunelerde buharlaşma veya biyodegradasyon gibi hidrokarbon miktarını etkileyebilecek olayları önlemek için bu numuneler asitlenerek saklanmaktadır. Numuneler, eğer asitleme işlemi yapılmışsa 14 gün, yapılmamışsa 7 gün içerisinde analiz edilmekte ve analiz öncesinde $5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3^\circ$ sıcaklık aralığında muhafaza edilmektedir.

Petrol ve doğalgaz sahası üretilmiş sularının TPH değerleri, 50 - 250 mg/Lt arasındadır. Ortalama konsantrasyon, değişik olmakla birlikte 100 mg/Lt civarındadır. Birçok su kirliliği yönetmeliğinde, TPH sınır değerinin (Türkiye Su Kirliliği Yönetmeliği dahil) 10 mg/Lt olarak belirtildiği görülmektedir. Yönetmeliklerdeki 10 mg/Lt olarak belirtilen TPH sınır değeri, petrol sanayi tesisleri atık ve petrol sahalarından elde edilen suların çevreye atılması sırasında içerisinde bulunması gereken maksimum TPH miktarıdır. Doğal petrol yatakları ile ilişki de olan yeraltısularının değerlendirilmesi için 10 mg/Lt sınır

değeri oldukça yüksektir. RAOHE 1215 düzenlemesinde (Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, RAOHE Decreto No. 1215) izin verilebilir TPH sınır değeri 0.5 mg/Lt'dir. Umman yönetmelikleri OS 8/98, MD145/93 ve RD 115/2001'de, üretilmiş suyun hem içme suyu hem de atık su deşarj standartları için öngörülen TPH sınır değeri 0.5 mg/Lt'dir (Sakroon, 2008). Sudaki petrol hidrokarbonlarının (TPH) tespiti için ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından yayınlanmış EPA 418.1 standardı bulunmaktadır (ABD'deki suda TPH ölçümü için farklı standartlarda mevcuttur). Bu standartta, TPH sınır değeri 0.5 mg/Lt'dir. ABD Wyoming Çevresel Kalite Bölümü tarafından maksimum sınır değer; 1 mg/Lt, ABD Teksas Railroad Komisyonu (RRC) tarafından da 1.1 mg/Lt olarak belirtilmiştir.



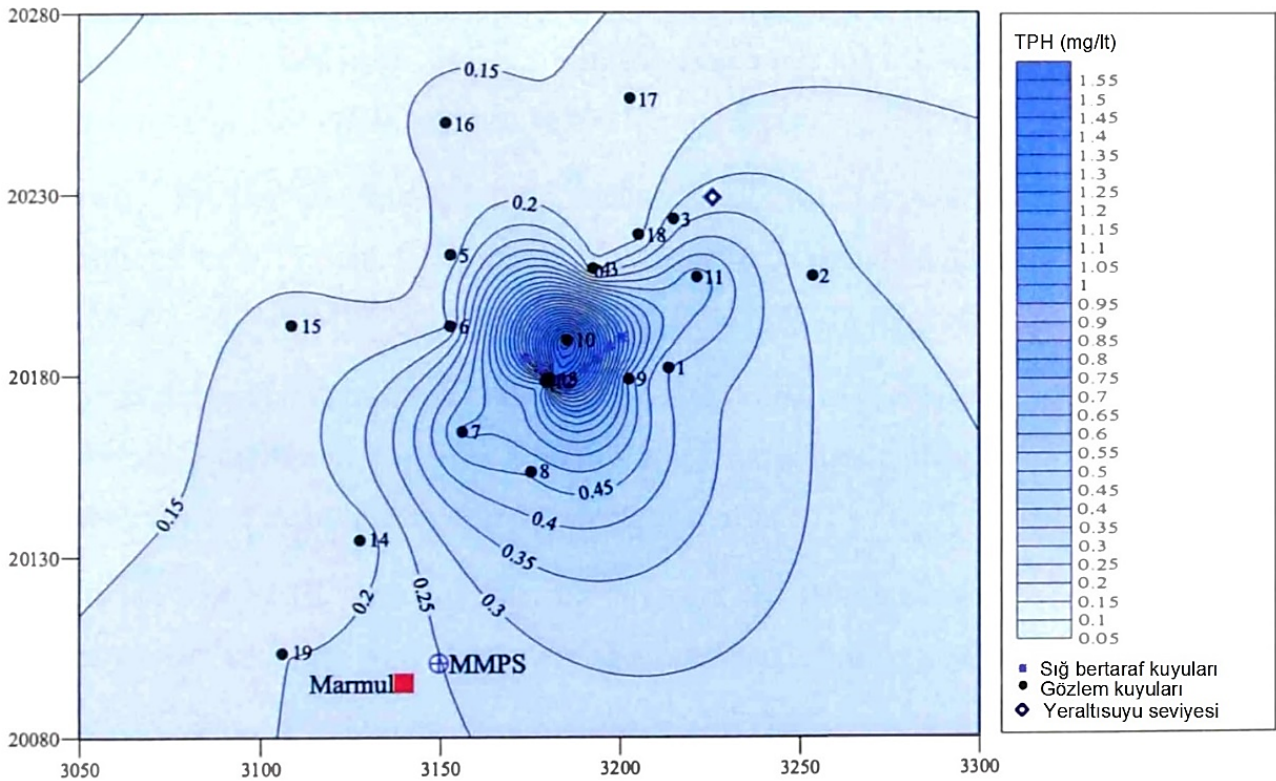
Şekil 3. İki yeraltısuyu numunesine ait TPH gaz kromatogramları (Çorbacıoğlu ve diğ., 2018). n-Dekan (C-10) ve Tetrakontan (C-40) bileşenleri iç standart olarak kullanılmış ve C-10 ve C-40 bileşenlerinin arasında kalan alan yardımıyla su numunelerinin TPH değerleri hesaplanmıştır. A kodlu su numunesinde, C15-40 karbon aralığında n-alkan hidrokarbonlarının varlığı tespit edilmiştir. A su numunesinin TPH değeri, 16.18 mg/Lt olarak hesaplanmıştır. İyot miktarı 0.08 mg/Lt'dir. B su numunesinde, C20-C34 karbon aralığında n-alkan hidrokarbonlarının varlığı tespit edilmiştir. B kodlu su numunesinin TPH değeri 12.01 mg/Lt olarak hesaplanmıştır. İyot miktarı 0.05 mg/Lt'dir. Deniz suyu iyot miktarı 0.05 mg/Lt (Oppo ve Capozzi, 2015), meteorik su iyot miktarı 0.013 mg/Lt'dir (Fehn ve diğ., 2007). Adewuyi ve Olowu (2012) çalışmasında, Avrupa standartlarına atıf yapılarak petrol kirliliği olmayan

yeraltısularında TPH sınır değerinin 1 mg/l'ten düşük olması gerektiği belirtilmiştir. Ayotamuno ve diğ. (2006), Port Harcourt bölgesindeki (Nijerya) yeraltısuyunun Dünya Sağlık Örgütü tarafından tavsiye edilen 0.1 mg/l'ten daha fazla (1.8 mg/l) hidrokarbon kirlenmesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yang ve diğ. (2015) çalışmasında, 0.47 mg/l TPH içeren yeraltısuyu numunesi petrol hidrokarbonları tarafından kirletilmiş su olarak tanımlanmıştır. Bir diğer çalışmada, her bir yeraltısuyu numunesinde ölçülen tüm n-alkan konsantrasyonlarının toplamı olan THC değeri için İtalya yasasında (DPR 236/1988) izin verilebilir sınır 10 µg/l olarak belirlenmiştir (Riccardia ve diğ., 2008). Zemo ve Foote (2003), TPH ölçüm yöntemlerini ve izin verilebilir sınır değerleri detaylı olarak incelemişlerdir. Bu çalışmada, birçok düzenlemede TPH sınır değerinin 0.1 - 2 mg/l aralığında olduğu belirtilmiştir. Yayınlanmış standartlar ve öncel çalışmalarda TPH sınır değerleri ve kirlilik değerlendirmeleri dikkate alındığında (Örn., Sakron, 2008; Fan ve diğ., 2011; Su ve diğ., 2013; Teng ve diğ., 2013), TPH > 0.5 mg/l değerine sahip yeraltısularının petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkili sular olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkide olan yeraltısularının belirlenmesi için bu değer referans alınması uygun olacaktır.

Adewuyi ve Olowu (2012) çalışmasında; yüzey ve yeraltısularındaki petrol kirliliği etkisinin incelenmesi amaçlı olarak TPH analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada,

Avrupa standartlarına atıf yapılarak petrol kirliliği olmayan yeraltısularında TPH değerinin 1 mg/l'ten düşük olması gerektiği belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda, alandaki yeraltısularının TPH değerleri 1 mg/l'ten yüksek (13.03, 2.67, 3.19, 2.72 ve 1.58 mg/l) bulunmuş ve yeraltısularının bölgedeki petrol tesisleri tarafından kirletildiği belirtilmiştir.

Sakroon (2008) ve Gawad ve diğ. (2010) çalışmalarında, Marmul petrol sahası (Umman) sularının bölgedeki yeraltısularının kalitesi üzerindeki etkisini 48 - 303 m derinliğindeki 18 adet gözlem kuyusunda incelemiştir. Çalışma alanında, TPH konsantrasyonlarının 0.17 - 1.58 ppm (ortalama 0.44 ppm) arasında değiştiği belirlenmiştir. Sığ yeraltısuyu akiferlerindeki TPH değerlerinin, petrol sahası sularının atıldığı alana doğru arttığı görülmüştür. TPH konsantrasyonu; MW-10 kuyusunda en yüksek değerdedir (ayrıca bor miktarı da çok yüksektir, 3.85 mg/l). 5 adet su numunesinde, TPH değerleri sınır değer olan 0.5 mg/l'den büyüktür (Şekil 4 ve Çizelge 1). Gaz kromatografisi analizleri, sahadan üretilen petrol ile sulardaki TPH'ların petrol türünün aynı olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, bölgedeki sığ yeraltısuyu akiferindeki organik kirlilik kaynağının petrol sahası sularının bertaraf edilme faaliyeti olduğu anlaşılmış olup, hidrokarbonlar ile ilişkide olan sığ yeraltısularındaki bu hidrokarbonların etkilerinin belirlenmesi için TPH analizinin iyi bir belirteç olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.



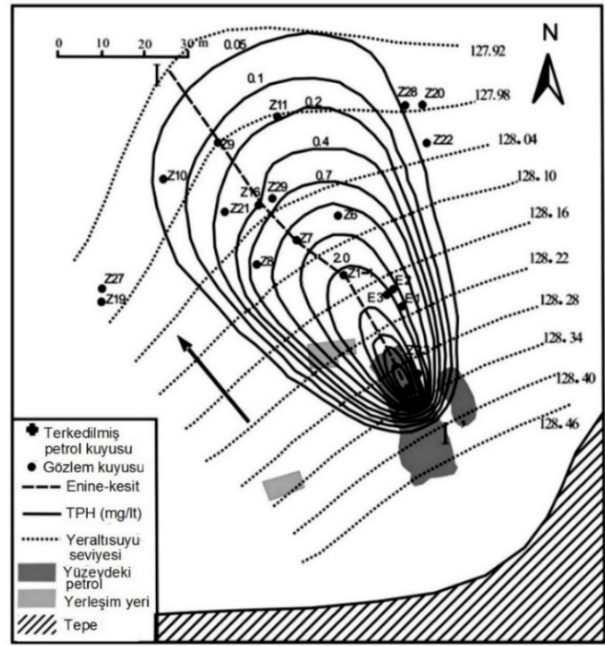
Şekil 4. TPH değerleri ve dağılım haritası. MMPS: Ana üretim istasyonu (Sakroon, 2008; Gawad ve diğ., 2010)

Çizelge 1. Marmul petrol sahası (Umman) sularının TPH değerleri (Sakroon, 2008; Gawad ve diğ., 2010)

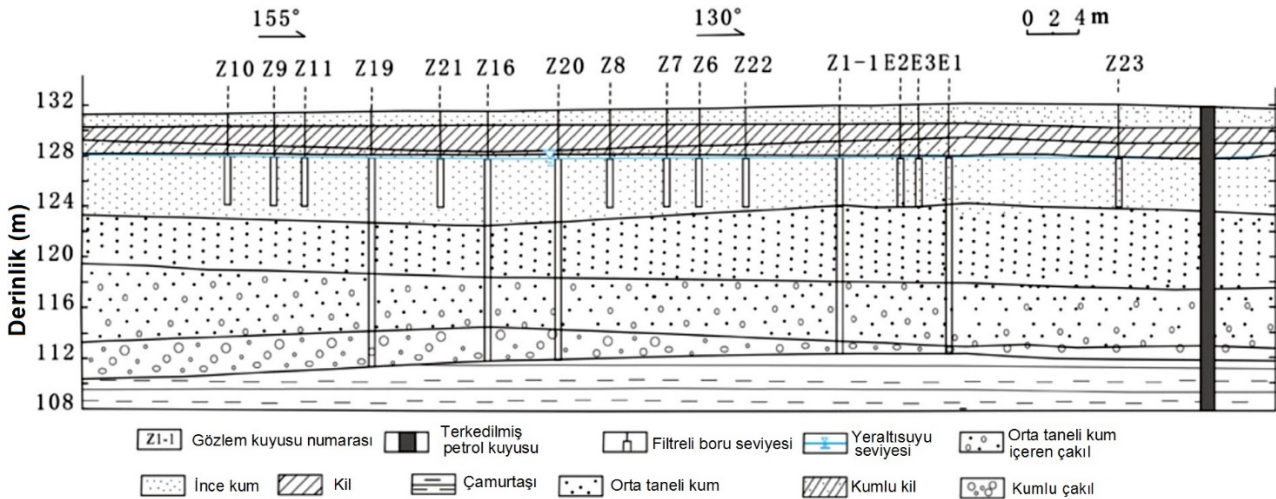
Kuyu No	Su Tipi	TPH (mg/l)	CPI	Kuyu No	Su Tipi	TPH (mg/l)	CPI
---------	---------	------------	-----	---------	---------	------------	-----

MW-2	Meteorik	0.27	1.1	MW-3	Karışım	0.27	1.6
MW-6	Meteorik	0.20	1.5	MW-4	Karışım	0.22	0.6
MW-14	Meteorik	0.17	1.4	MW-5	Karışım	0.18	0.6
MW-17	Meteorik	0.17	1.2	MW-7	Karışım	0.51	1.7
MW-8	Fosil denizel	0.46	0.9	MW-9	Karışım	0.53	1.3
MW-10	Fosil denizel	1.58	1.3	MW-11	Karışım	0.49	1.2
MW-13	Fosil denizel	1.36	1.3	MW-12	Karışım	0.63	1.2
MW-15	Fosil denizel	0.17	0.9	MW-16	Karışım	0.17	1.4
MW-1	Karışım	0.40	0.7	MW-18	Karışım	0.18	1.2

Su ve diğ. (2013) çalışmasında, terk edilmiş bir petrol kuyusunun bölgedeki yeraltısuları üzerindeki etkisini incelemiştir. Gözlem kuyularından elde edilen veriler, yeraltısuyunun petrol hidrokarbonları tarafından kirlendiğini göstermiştir. Kirlenmiş yeraltısuyu bulunan alan yaklaşık 3600 m²'dir. Petrol hidrokarbonlarının yayılma yönü, güneydoğu-kuzeybatı yönlü yeraltısuyu akışı tarafından kontrol edilmektedir. Yeraltısuyu kirliliği, terk edilmiş petrol kuyusu yakınlarında en fazladır ve yeraltısuyu akış yönünde kademeli olarak azalmaktadır. Yeraltısuyu TPH içeriği Z9, Z10 ve Z11 kuyularında 0.05 mg/lt'den düşüktür (Şekil 5, 6 ve Çizelge 2).



Şekil 5. Bir petrol üretim faaliyetinin bölgesel yeraltısularındaki TPH artırıcı etkisi (Su ve diğ., 2013)

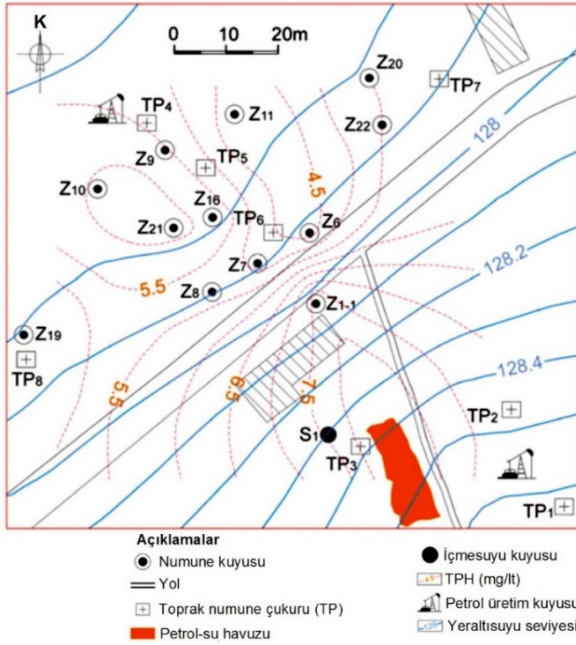


Şekil 6. I-I hattı boyunca hidrojeolojik enine-kesit (Su ve diğ., 2013) (bkz Şekil 5)

Çizelge 2. Bir petrol üretim faaliyetinin bölgesel yeraltısularındaki TPH artırıcı etkisi (Su ve diğ., 2013) (bkz Şekil 5)

Kuyu No	TPH (mg/lt)	Kuyu No	TPH (mg/lt)	Kuyu No	TPH (mg/lt)
Z1-1	2.89	Z16	0.24	Z27	0.15
Z6	0.99	Z19	0.01	Z28	0.26
Z7	0.85	Z20	0.17	Z29	0.55
Z8	0.73	Z21	0.23	E1	0.36
Z9	0.02	Z22	0.25	E2	2.56
Z10	0.00	Z23	1.88	E3	1.33
Z11	0.02				

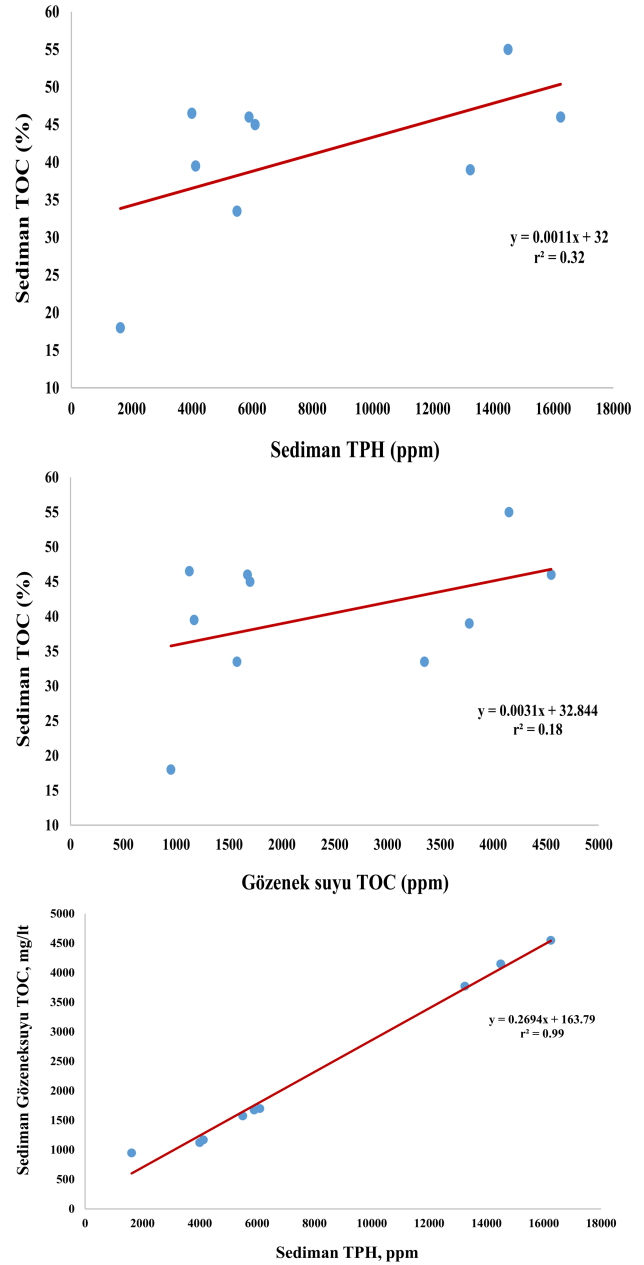
Fan ve diğ. (2011) çalışmasında, petrol yatakları bulunan bir bölgede üretilmiş suların bölgedeki içme suları üzerindeki etkisi TPH analizleri ile incelenmiştir. S1 içmesuyu kuyusunda, TPH değeri 11.77 mg/lt olarak ölçülmüştür. Bu değer, bölgede önemli bir petrol kirliliği olduğunu göstermiştir. Yeraltısularındaki ortalama TPH değeri ise, 5.09 mg/lt'dir. Yeraltısularında petrol kirliliği ana olarak 6.40 mg/lt değeri ile petrol havuzuna yakın olan Z10 ve 7.64 mg/lt ile Z-1-1 numune kuyularında gözlenmiştir (Şekil 7). Ölçülen bu TPH değerlerine göre, bölgedeki petrol üretim faaliyetlerinin yeraltısularında kirlilik yarattığı tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca, petrol kirliliğine bağlı olarak yeraltısularındaki organik karbon (TOC) içeriğinin de yükseldiği tespit edilmiştir.



Şekil 7. Bir petrol üretim faaliyetinin bölgesel yeraltısularındaki TPH artırıcı etkisi (Fan ve diğ., 2011)

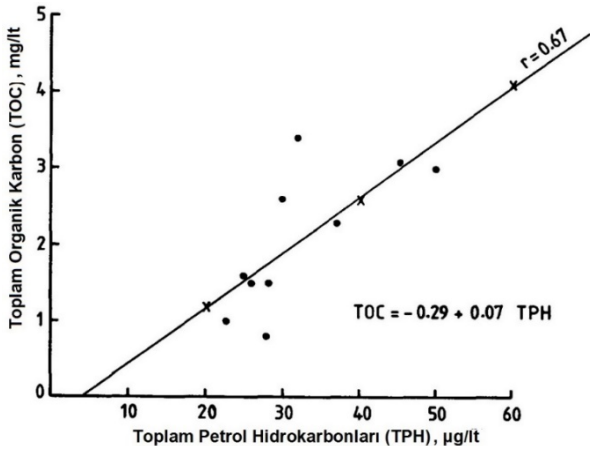
3. TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) ile TOC (Toplam Organik Karbon) ve Hidrokarbon Bileşenleri Arasındaki İlişkiler

Petrol hidrokarbonlarının ve organik karbonların gerek yüzey suları gerekse yeraltısuları, sedimanlar ve toprak üzerindeki kirlilik etkilerini inceleyen çok sayıda detaylı çalışma yapılmıştır. Massoud ve diğ. (1996), Basra Körfezi'ndeki petrol kirliliğinin ana sebebinin deniz tabanı çökelleri olduğunu, deniz tabanı çökelleri üzerinde yaptığı TPH analiz ve değerlendirmeleri sonucunda belirlemiştir. Ayrıca, ortamların petrol kirliliğinin değerlendirilmesinde TOC (Toplam Organik Karbon)'tan daha ziyade TPH'nin kullanılmasını önermiştir. Al Darwish (2004) çalışmasında, petrol tarafından kirletilmiş Dubai sedimentlerinde TPH ve TOC dağılımını detaylı olarak incelemiştir. TPH ile TOC arasında pozitif ilişki tespit etmiştir ($r^2= 0.98$) ve hem TOC'un hem de TPH'nin petrol kirliliği için iyi bir gösterge olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Kolukırık ve diğ. (2011) tarafından Marmara denizi sedimanlarında yapılan çalışmada, sediman TPH değerleri ile sediman gözenek suyu TOC değerleri arasında yüksek pozitif ilişki ($r^2= 0.99$) bulunmaktadır (Şekil 8). Bu ilişki, sedimanlarda bulunan mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılan organik maddeden türeyen hidrokarbonların (TPH), daha sonra gözenek sularında toplanması (TOC) sürecini açıklamaktadır. Sediman TPH ile sediman TOC miktarları arasındaki ilişki ($r^2= 0.32$) ve sediman TOC ile sediman gözenek suyu TOC miktarı arasındaki ilişki ($r^2= 0.18$), sediman TPH ile gözenek suları TOC miktarları arasındaki ilişkiye göre önemsiz oranda düşüktür (Şekil 8).



Şekil 8. TOC ve TPH arasındaki ilişkiler (Veri: Kolukırık ve diğ., 2011)

Emara (1998), Arabistan (Basra) körfezi deniz sularında yaptığı çalışmasında, sulardaki toplam organik madde (TOC) miktarı artışına paralel olarak toplam petrol hidrokarbonları (TPH) miktarının da arttığını ($r^2= 0.67$) tespit etmiştir (Şekil 9).

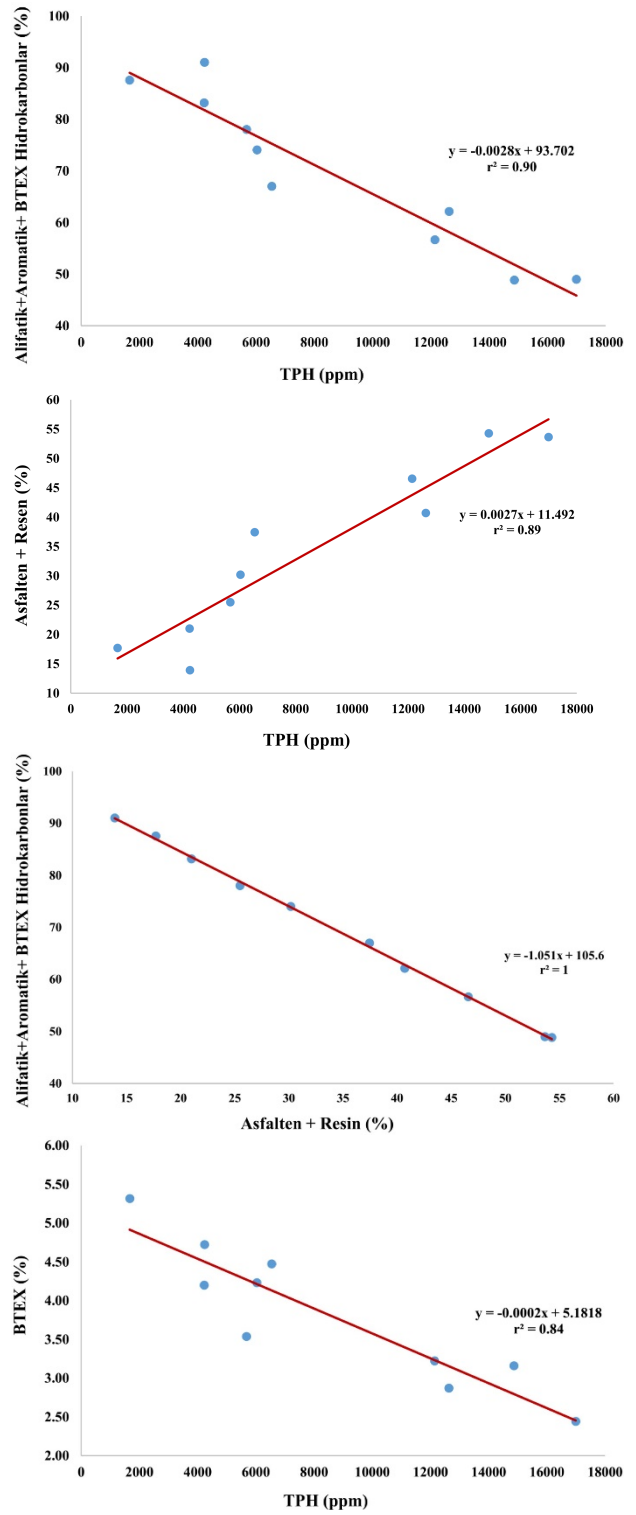


Şekil 9. Sulardaki toplam organik karbon (TOC) ile toplam petrol hidrokarbonları (TPH) miktarları arasındaki ilişki (Emara, 1998)

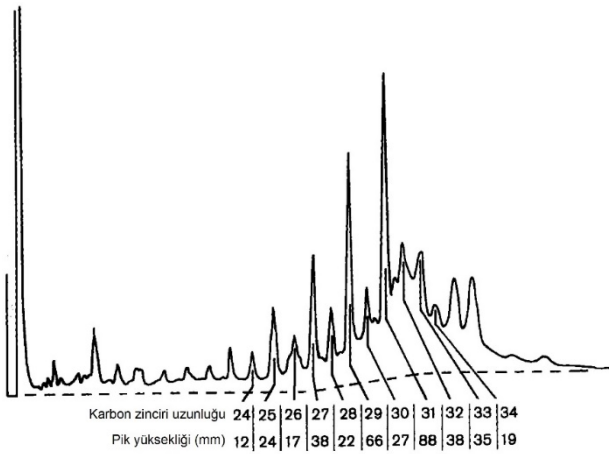
Kolukırık ve diğ. (2009) tarafından Marmara denizi sedimanlarında yapılan çalışmada, TPH değerleri ile hidrokarbon (alifatikler + aromatikler + BTEX) içerikleri arasında negatif ilişki ($r^2 = -0.90$) bulunmaktadır. TPH değerleri ile NSO bileşenleri (asfalten + resin) içerikleri arasında pozitif ilişki ($r^2 = 0.89$) vardır. TPH değeri arttıkça hidrokarbon içeriği (alifatikler + aromatikler + BTEX) azalmakta, NSO bileşenleri (asfalten + resin) içeriği artmaktadır. TPH değeri ile BTEX (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen izomerleri) içeriği arasında negatif yüksek bir ilişki ($r^2 = -0.84$) görülmektedir. TPH içerisinde, hidrokarbonlar (alifatikler + aromatikler + BTEX) ile NSO bileşenleri (asfalten + resin) miktarları arasında negatif ilişki vardır ($r^2 = 1$; Şekil 10).

4. Suda TPH Analizinden Organik Jeokimyasal Parametrelerin Belirlenmesi ve Yorumlanması

Alkanlar (parafinik hidrokarbonlar), C_nH_{2n+2} formülü ile bilinen parafin serisi halka yapısına sahip olmayan düz veya dallanmış zincir yapısındadır. Karbon atomlarının ardı ardına tek kovalent bağlarla bağlı olması ve diğer bağların hidrojenle doyurulmuş olmasından dolayı doymuş hidrokarbon grubu olarak da bilinmektedir. Metan (CH_4), en basit hidrokarbondur. Tek ve çift numaralı karbon numaralı n-alkan miktarları arasındaki bir oran olan Karbon Tercih İndeksi (CPI), gaz kromatogramlardaki piklerin yükseklikleri ölçülerek belirlenir (Şekil 11). Bu kromatogramlarda hakim pikler, n-alkanlardır. CPI, n-alkan kaynağının bir göstergesidir (El Nemr ve diğ., 2016). Su numunelerinin CPI indeksinin hesaplanması : $CPI = \frac{1}{2} \times \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})}$ (Bray ve Evans, 1965).



Şekil 10. TPH içerisindeki hidrokarbonlar (alifatik + aromatik + BTEX) ile NSO bileşikleri (asfalten + resin) miktarları arasındaki ilişki (Veri: Kolukırık ve diğ., 2009)



$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{24+38+66+88+35}{12+17+22+27+38} + \frac{24+38+66+88+35}{17+22+27+38+19} \right] = 2.1$$

Şekil 11. Gaz kromatogramlardaki pik yüksekliklerinin ölçülmesi ve CPI hesabı (Thompson, 1982)

Karbon Tercih İndeksi (CPI), tek ve çift numaralı n-alkanların birbirlerine göre bolluğu, organik madde tipi, çökelme ortamı ve ısısal olgunluğu yorumlamada kullanılmaktadır. CPI indeksinin hesaplanmasında, araştırmacılar farklı formüller önermişlerdir. Bu indeks, karbon dizisinin herhangi bir aralığına uygulanabilmektedir. CPI değerinin belirgin bir şekilde 1'den büyük (tek n-alkan tercihli) veya 1'den küçük (çift n-alkan tercihli) olması ısısal olarak olgunlaşmamış petrol veya bitüm örneklerini işaret etmektedir. Olgunluğun artması ile CPI değeri 1'e yaklaşmaktadır (Waples, 1985). 1'den küçük CPI değerleri, tipik olarak çok tuzlu karbonat, evaporit veya çok tuzlu ortamlarla ilişkili petrol ve bitümlerde gözlenmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Peters ve Moldowan, 1993). Olgunlaşmamış veya olgunluğu düşük örneklerdeki yüksek bir CPI değeri, yüksek karasal bitkilerden türeyen organik madde girdisini yansıtmaktadır (Tran ve Philippe, 1993). Çizelge 3'de karasal bitkiler ve denizel organizmaların CPI değerleri, Çizelge 4'de de CPI değerine göre sudaki n-alkanların kaynağı verilmiştir. Obermejer ve diğ. (2000) çalışmasında, Taranaki havası (ABD-Kanada) üretim sahalarındaki petrolerin CPI değer aralığı 0.8 - 2.19 olarak tespit edilmiştir. Thompson (1982) çalışmasında, Taranaki havzası (Yeni Zelanda) üretim sahalarındaki olgun hidrokarbonların CPI değer aralığı 1.1 - 1.4, düşük olgun (erken kuru gaz aşaması) hidrokarbonları ise 1.7 olarak tespit edilmiştir. Onojake ve diğ. (2013) çalışmalarında, CPI değerlerini esas alarak petroleri olgunluklarına göre sınıflandırmışlardır (Çizelge 5). CPI değeri ile organik karbon içeriği arasında negatif yüksek ilişki ($r^2 = -0.62$) olduğu görülmektedir (Şekil 12). Xie ve diğ. (2012) çalışması verilerinin değerlendirilmesi sonucunda, n-alkan miktarlarının toplamı ile CPI değeri arasında yüksek pozitif ilişki ($r^2 = 0.86$) görülmüştür (Şekil 13). Şekil 14'de CPI değeri 1.1 olan bir petrol sahası

üretmiş su numunesine ait TPH gaz kromatogramı verilmiştir.

Çizelge 3. Karasal bitkiler ve denizel organizmaların CPI değerleri (Bray ve Evans 1961; Koons ve diğ., 1965)

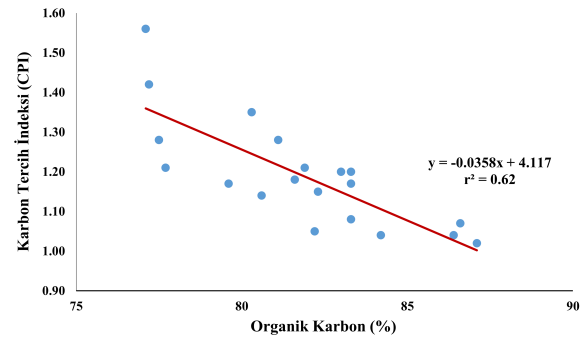
Karasal bitkiler ve denizel organizmalar	CPI
Karasal bitkiler	4.0-7.0
Kıyı yakını sedimanları	2.5-5.5
Süngerler	1.2
Mercanlar	1.1
Planktonlar	1.1
Derin deniz sedimanları	1.0

Çizelge 4. CPI değerine göre sudaki n-alkanların kaynağı (Adeniji ve diğ., 2017; Gawad ve diğ. 2010; Sakroon, 2008; Bray ve Evans, 1961'den düzenlenmiştir)

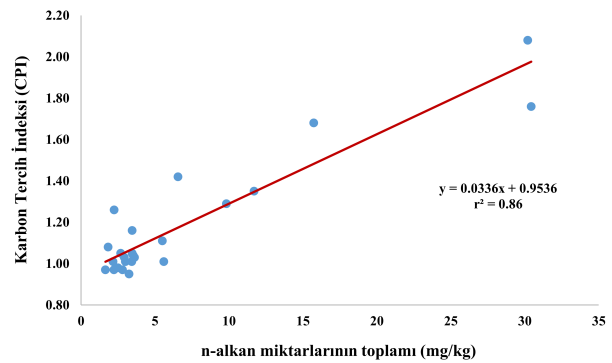
CPI	Kaynak
> 2.3	Güncel karasal sedimanlar (biyojenik hidrokarbonlar)
1.2 - 2.3	Yaşlı organik maddece zengin sedimanlar (denizel şeyller, kireçtaşları vb.)
≤ 1.2	Petrojenik hidrokarbonlar (< 1 değerler bozunmuş petroler)

Çizelge 5. CPI değerine göre petrolerin olgunluk derecesi (Onojake ve diğ., 2013'den düzenlenmiştir)

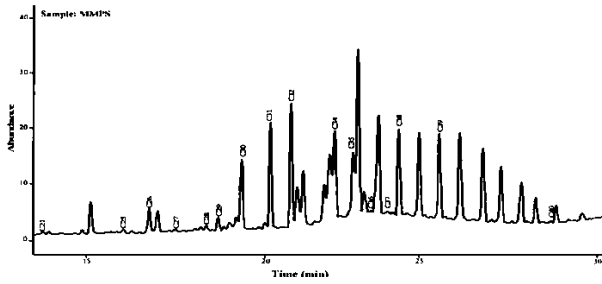
CPI	Olgunluk
> 1.5	Aşırı olgun
1 - 1.4	Olgun (Okside-Redükte)
0.8 - 1	Olgun
< 0.8	Düşük olgun



Şekil 12. CPI ile organik karbon içeriği arasındaki ilişki (Veri: Allan ve Douglas, 1977)



Şekil 13. CPI ile n-alkan miktarlarının toplamı arasındaki ilişki (Veri: Xie ve diğ., 2012)



Şekil 14. Bir petrol sahası üretilmiş su numunesine ait gaz kromatogramı. Su numunesinin TPH değeri 273 mg/lit ve CPI değeri 1.1'dir (Sakroon, 2008).

Hidrokarbon bileşiklerinin genel dağılımlarını görmek, organik madde tipi, olgunlaşması, çökeltme ortamları hakkında bilgi sağlamak amacıyla gaz kromatogramlardaki pik dağılımları ve boylarına bakılarak değerlendirme yapılır. Bu kromatogramlarda hakim pikler, n-alkanlardır. Gaz kromatografisi analiz sonuçları kullanılarak Pr (Pristan)/Ph (Fitan) oranı, izoprenoid/n-alkan oranı, Karbon Tercih indeksi (CPI) hesaplanarak ve n-alkan dağılımlarından yorumlamaya gidilmektedir. Organik jeokimyasal analizler, hem optik hem de kimyasal

yöntemleri içerir (Tissot ve Welte, 1984). Bir analitik yöntem, kesin sonuç elde etmek için yeterli olmayabilir. Genellikle, en güvenilir 2 veya 3 yöntem birlikte kullanılır. Bu yöntemlerden elde edilen veriler (1: organik madde-petrol veya gaz zenginliğinin miktarı, 2: organik maddenin petrol veya gazın eğilimi ve 3: olgunlaşma seviyesi (düşük olgun, olgunlaşmış veya yüksek olgun / metamorfize), birbirleri ile ilişkilendirilir (Hunt, 1995). Termal olgunlaşma belirteçlerinin ilişkilendirilmesi Şekil 15'de görülmektedir.

Petrojenik kaynaklar terimi; petrol sızıntıları, ham petrol ve kömür gibi yanmamış fosil kaynakları tanımlamaktadır. Bu kaynaklar, milyonlarca yıl önce ve orta sıcaklıklarda (100 - 300 °C arasında) çok yavaş bir şekilde oluşmuştur (Beyer ve diğ., 2010; Neff, 2002; Robertson, 1998). Sakroon (2008) ve Gawad ve diğ. (2010) çalışmalarında, su örneklerinin CPI değerleri ortalama 0.6 - 1.7 arasında değişmektedir (ortalama 1.18). Bu değerler, yeraltısuyu hidrokarbon kirliliğinin petrojenik kaynaklı olduğunu göstermiştir (Şekil 4).

		Sınıflama Yöntemi		Optik Parametre	Organik Jeokimyasal Parametreler	
Diyajenetik aşama	Tahmini Sıcaklık (°C)	Hidrokarbon Türümü		Vitrinit Yansıması, R _o	CPI Kerojen Tip I-II	CPI Kerojen Tip II-III
		Asama	Alt Asama			
Diyajenez	0	Düşük Olgun	Biyojenik gaz	0.15	2.3	
	20		Erken kuru gaz	0.20	1.8	
	40		Islak gaz	0.30	1.4	1.5
Katajenez	60	Olgun	Ağır	0.40	1.1	1.3
	80		Petrol penceresi	0.50	1	1.15
	100		Hafif	0.60	0.92	1.02
Metajenez	120	Yüksek Olgun	Kondensiyat gaz	0.70	0.9	
	140			0.80		
	160		Kuru gaz	0.90		
	180			1.5		
	200			2		
	220			2.5		
				3		

Şekil 15. Termal olgunlaşma belirteçlerinin, vitrinit yansıma (R_o) ve Karbon Tercih İndeksi (CPI) değerlerinin ilişkilendirilmesi (Thompson, 1982; Heroux ve diğ., 1979).

Mille ve diğ. (2007) tarafından ortamdaki hidrokarbonların kaynağını (doğal veya petrol n-alkan) değerlendirmek için NAR (Doğal N-alkan Oranı) olarak tanımlanan bir parametre önerilmiştir. Bu oran, petrol hidrokarbonları ve ham petroler için sıfır veya sıfıra yakındır. Diğer kaynaklar için ise, daha yüksek olarak belirtilmiştir. NAR oranı şu formülle hesaplanmaktadır.

$$NAR = \frac{\sum n\text{-alk}(C_{19-32}) - 2 \sum \text{Çift } n\text{-alk}(C_{20-32})}{\sum n\text{-alk}(C_{19-32})}$$

Özdemir (2018c) tarafından yapılan çalışmada, Hasanoğlan (Ankara) bölgesindeki çeşmelerden alınan su numunelerinde TPH analizleri yapılmıştır. Yapılan TPH analizlerinde, su numunelerinde C14-C28 karbon aralığında n-alkan hidrokarbonları tespit edilmiştir. Su numunelerinin TPH içerikleri, yeraltıları için önerilen sınır değerden (TPH < 0.5 mg/lit) oldukça yüksektir (Çizelge 6). Dolayısıyla, su numunelerinin tamamı bir petrol ve doğalgaz yatağı ile ilişkide olan sulardır. Aynı çalışmada, n-alkan dağılımlarından yararlanılarak Pristan (Pr) / Fitan

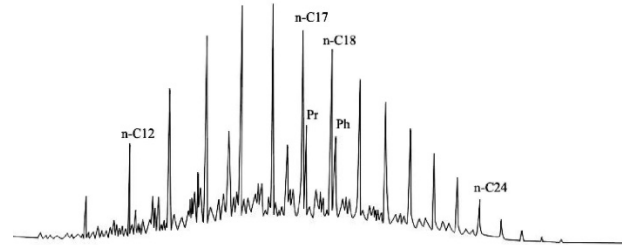
(Ph) oranı (Didyk ve diğ., 1978; Tissot ve Welte, 1984), Karbon Tercih İndeksi (CPI) indeksi (Bray ve Evans, 1965), Pr/Ph - CPI (Hakimi ve diğ., 2017; Onojake ve diğ., 2013) ve Pr/nC17 - Ph/nC18 (Peters ve diğ., 1999) diyagramları kullanılarak su numuneleri yorumlanmıştır. CPI değerlerine göre (Çizelge 4 ve 6), su numunelerindeki n-alkanların tamamının kaynağı petrojenik (ham petrol) hidrokarbonlardır ve denizel organizmalardan türemiş organik maddeye işaret etmektedir. NAR parametresine göre (Çizelge 4), su numunelerindeki n-alkanların tamamı, doğal petrol (petrojenik) hidrokarbonlarıdır. CPI değerlerine göre (Çizelge 5, 6 ve Şekil 15), su numunelerindeki tüm hidrokarbonlar olgundur (okside-redükte).

Çizelge 6. Hasanoğlan (Ankara) bölgesi su numunelerinin TPH analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler (Özdemir, 2018c)

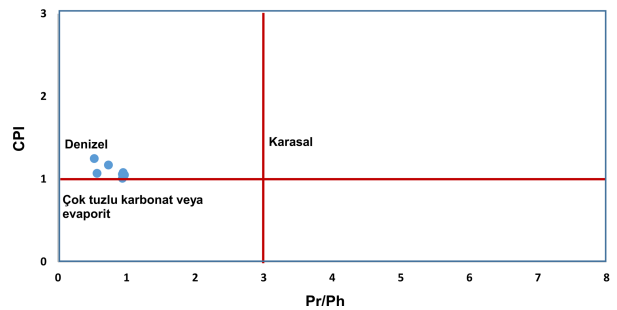
Numune	TPH (mg/lit)	CPI	NAR	Pr/Ph	Pr/n-C17	Ph/n-C18
AO-1	42.38	1.25	0.03	0.53	0.68	0.64
AO-2	23.39	1.01	0.02	0.94	1.90	0.99
AO-4	24.04	1.08	0.01	0.95	1.32	0.78
AO-5	45.31	1.07	0.39	0.28	1.25	1.75
AO-6	37.91	1.06	0.03	0.74	1.29	0.70
AO-7	42.09	1.17	0.02	0.97	1.18	0.98
AO-8	41.34	1.05	0.04	0.53	1.11	0.63

İzoprenoid/n-alkan oranlarında, gaz kromatogramlarındaki izoprenoidlere en yakın n-alkanlar kullanılmaktadır. Pristan n-C17 ile fitan ise n-C18 ile çift pikler gibidir (Şekil 16). Pr/Ph oranı, iyi bir korelasyon parametresidir. Pristan (Pr) ve fitanın (Ph) başka kaynakları tanımlamasına rağmen özellikle fototropik organizmalardaki klorofilin yan zinciri olan fitil (phytyl)'den türemektedirler. Anoksik koşullar altında fitil yan zinciri koparak fitolü ve fitolde indirgenerek fitanı oluştururken, oksik koşullar altında ise fitol pristanı indirgenmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Dolayısıyla, Pr/Ph oranı çökeltme ortamının redoks potansiyelini yansıtmaktadır. Pr/Ph < 1 ise anoksik depolanmayı, 1'den büyük değerlere sahipse oksik şartları işaret etmektedir (Didyk ve diğ., 1978). Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin tamamı, anoksik ortamda çökelmiş sedimanlardan türemiş hidrokarbonları içermektedir (Çizelge 6). Pr/Ph oranı, ayrıca paleoortam ve olgunluk hakkında da bilgi sağlamaktadır (Volkman ve Maxwell, 1986; Şekil 17 ve 18). Hasanoğlan (Ankara) su numuneleri Pr/Ph-CPI (Onojake ve diğ., 2013) diyagramında değerlendirildiğinde numunelerin fazla redükte alanda yer aldığı ve benzer olgunluk seviyelerinde olduğu görülmektedir (Şekil 18). Pr/n-C17 ve Ph/n-C18 oranları, petrol korelasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek pristan içeren numuneler oksitleyici, yüksek fitan içeriği ise redükleyici bir kaynağı yansıtmaktadır. Dolayısıyla, petrol veya bitümleri farklı gruplar içinde sınıflandırmak için Pr/nC17'nin Ph/nC18'e karşı

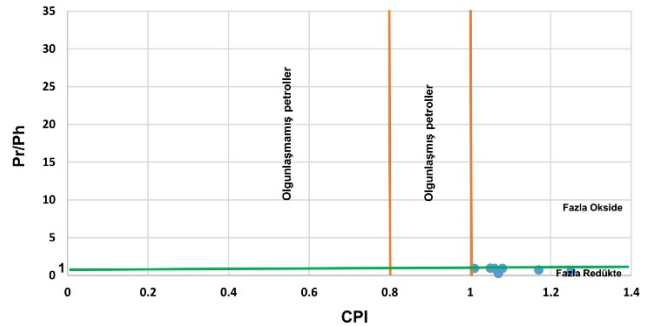
çizildiği diyagramlar kullanılmaktadır (Hunt, 1995). Pr/Ph oranının 1.5 üzerinde olması, standart jeokimyasal yorumlamaya göre oksijenli bir ortamdaki çökeltme koşullarına işaret etmekle birlikte, Pr/Ph oranlarının anoksik çökeltme ortamları için 1'in üzerinde olabileceği de iyi bilinmektedir. Daha düşük değerler, aynı sekansın diğer bölümlerine kıyasla daha az oksik koşulları gösterebilir (Hartkopf-Fröder ve diğ., 2007).



Şekil 16. Bir gaz kromatogramında pristan (Pr) ve fitan (Ph) pikleri



Şekil 17. Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin Hakimi ve diğ. (2017) Pristan/Fitan ile Karbon Tercih İndeksi (CPI) diyagramı (Özdemir, 2018c)

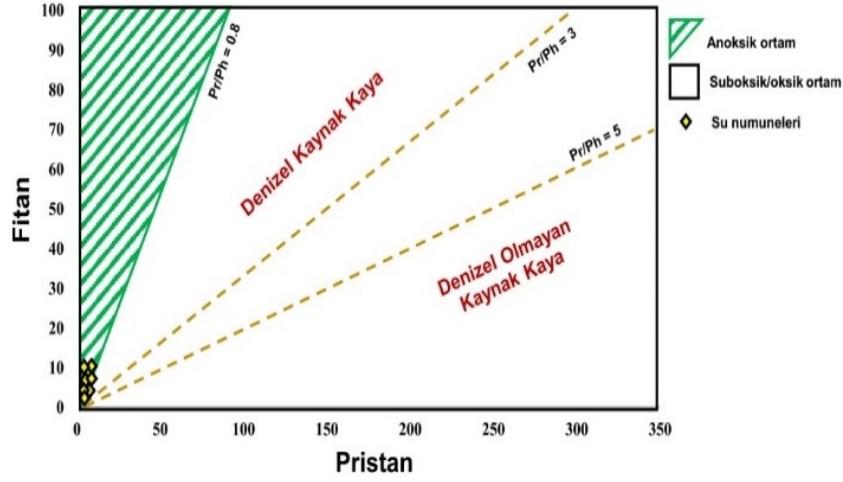


Şekil 18. Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin Onojake ve diğ. (2013) Pristan/Fitan ile Karbon Tercih İndeksi (CPI) diyagramı (Özdemir, 2018c)

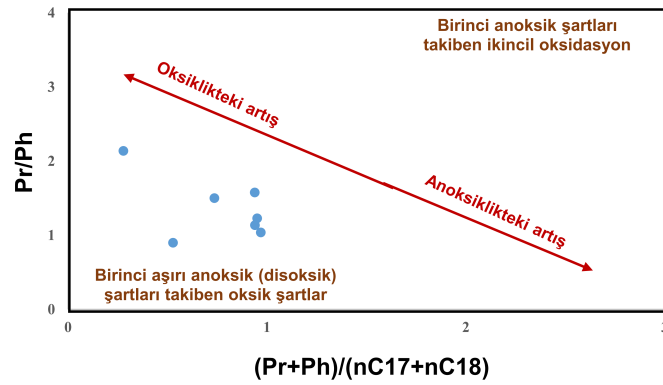
İzoprenoid/n-alkan oranı, kırılma ile kerojenden daha çok n-alkan serbest kaldığı için olgunluğun artması ile azalmakta olup (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995) biyolojik bozunmaya uğramamış petrol ve bitüm örnekleri için olgunluğun bir ölçütü olarak kullanılmaktadır. Bu oran, n-alkanların daha kolay yok olmasından dolayı biyolojik bozunma ile artmakta (Hunt, 1995), organik madde girdisi ve ikincil işlevler tarafından da etkilenmektedir. Ayrıca, Pr/nC17-Ph/nC18 diyagramı kullanılarak petrolerin türemiş oldukları kaynak kayanın litolojisi ve çökeltme ortamları belirlenmektedir (Şekil 19). Pristan / fitan

ve $(Pr + Ph) / (nC17 + nC18)$ grafikleri (Şekil 20), oksiklik veya anoksiklik artışı hakkında bilgi sağlar (Hartkopf-Fröder ve diğ., 2007). Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin $Pr/nC17 - Ph/nC18$ diyagramındaki konumlarına göre, petroleri üreten kaynak kayanın redüksiyon ve bir geçiş ortamda çökeldiği, Tip II-III kerojenden türediği ve olgun seviyede oldukları

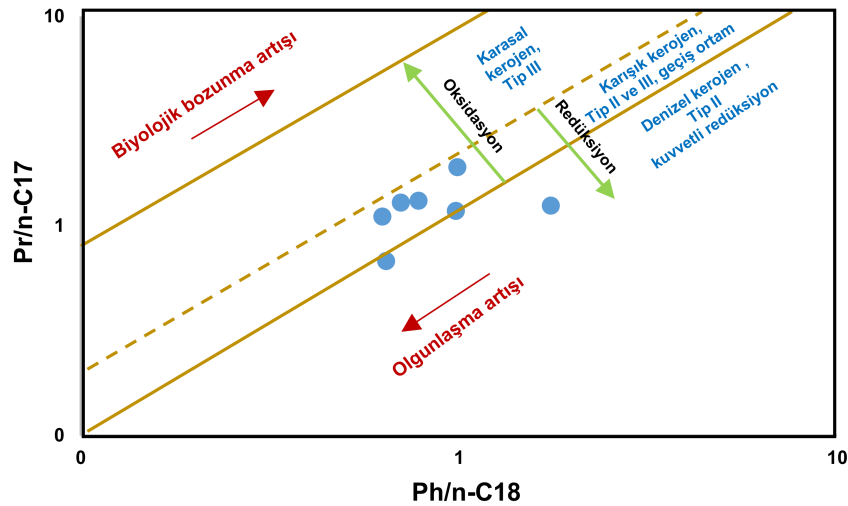
görülmektedir (Şekil 21). Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin bu diyagramlar üzerinde aynı alanda ve birbirine yakın olarak yer alması kökensel olarak ilişkili olduklarını, başka bir deyişle aynı kaynak kayadan türediklerinin bir göstergesidir.



Şekil 19. Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin Pr/Ph diyagramı (Veri: Özdemir, 2018c; grafik : Banga ve diğ., 2011)



Şekil 20. Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin $(Pr+Ph) / (nC17 + nC18)$ diyagramı (Veri: Özdemir, 2018c; grafik : Frimmel ve diğ., 2004)



Şekil 21. Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin Peters ve diğ. (1999) $Pr/n-C17-Ph/n-C18$ diyagramı (Özdemir, 2018c)

5. Tartışma

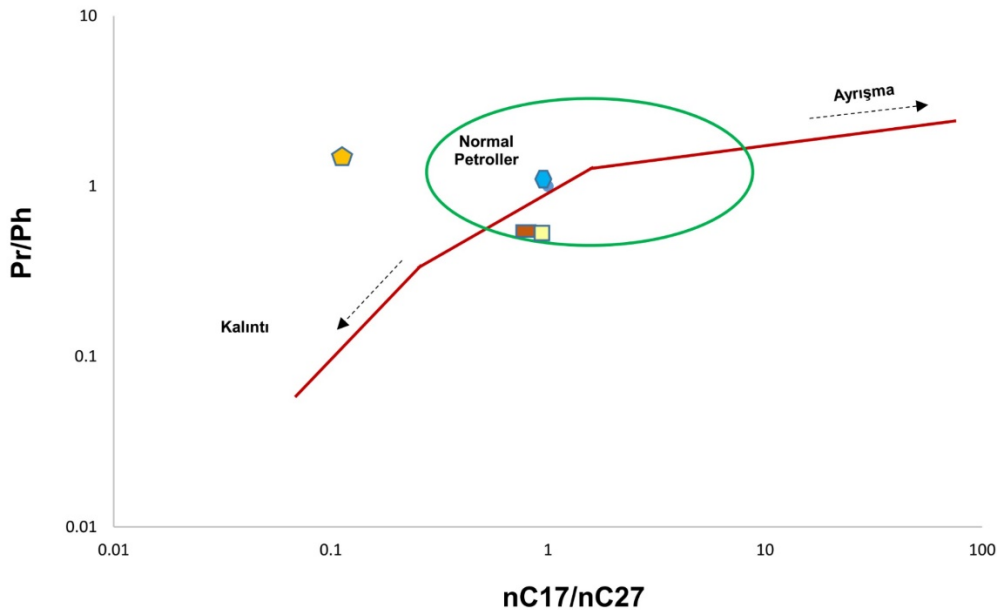
Önceki çalışma sonuçlarından elde edilen veriler ışığında, suların hidrokarbon içeriğini tanımlayan TPH değerlerinin, petrol ve doğalgaz aramacılığında etkin bir şekilde kullanılabilmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Çünkü, derinlerde bulunan petrol ve doğalgaz yataklarından tektonik, volkanik ve diğer jeolojik olaylar etkisiyle rezervuardan yüzeye göç eden hidrokarbonlar yüzey suları veya yeraltısını akiferlerinde TPH miktarını artıracaktır. Bu amaçla Yüksekova (Hakkari), Ulukışla (Niğde) ve Hasanöğlan (Ankara) bölgeleri yüzey suları ve yeraltılarında yapılan TPH ile kaynak kaya ve gaz örneklerine ait organik jeokimyasal analiz sonuçları birlikte değerlendirilmiştir.

5.1. Yüksekova (Hakkari) TPH analiz sonuçları ve organik jeokimyasal parametreler arasındaki ilişki

Yüksekova (Hakkari) su numunelerinin TPH analiz sonuçlarında, C11-C35 karbon aralığında n-alkan hidrokarbonlarının varlığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda TPH değerlerinin yeraltıları için önerilen sınır değerinden (TPH < 0.5 mg/lit) oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, su numunelerinin tamamı I/Cl oranına göre, hidrokarbon birikimleri ile ilişkili sular sınıfında yer almaktadır (Şekil 26). Yüksekova (Hakkari) su numuneleri ile aynı bölgeden alınan kayaç örneklerinde yapılan organik jeokimyasal analizlerde, örneklerin normal petrol sınıfında yer aldıkları ve düşük olgunlukta, denizel organik madde içeren, yarı oksik-anoksik bir ortamda çökelmiş killi karbonat litolojisine sahip bir kaynak kayadan türemiş oldukları sonucuna varılmıştır. Kayaç örneklerinde yüksek TOC (> % 1) içeriği ve serbest

hidrokarbon içeriğini ifade eden yüksek PI (> 0.3) parametresi bulunmuştur. Bu veriler, örneklerin emare içeriğine sahip olduklarını işaret etmektedir. Aynı örneklerde özütleme analizi sonucunda 10 mg/lit'den oldukça yüksek miktarda hidrokarbon elde edilmiştir. Gaz kromatografi analizi sonucuna göre, C11-C35 karbon aralığında n-alkan hidrokarbonlarının varlığı tespit edilmiştir (Çorbacıoğlu ve diğ., 2018). Bu bulgu, aynı alanda alınan su örneklerindeki TPH sonuçları ile de uyumluluk göstermektedir. Gaz kromatogramından elde edilen parametreler değerlendirildiğinde, örneklerin büyük oranda normal petrol sınıfında olduğu, herhangi bir hidrokarbon ürününden ayrışarak veya hidrokarbon kalıntısı olarak oluşmadığı değerlendirilmiştir (Şekil 22).

Çorbacıoğlu ve diğ. (2018) çalışmasında, Yüksekova kaya numunelerinde yapılan gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) analiz sonuçlarına göre, petroleri türeten kaynak kayanın yüksek kil içeriğine sahip karbonat litolojisinde olduğunu göstermektedir. Petroleri türeten kaynak kayanın çökelme ortamının denizel, çökelme ortamında yarı oksik-anoksik koşulların mevcut olduğunu göstermiştir. Petroleri türeten kaynak kayanın erken olgun-olgun olduğunu göstermektedir. Killi kireçtaşı litolojisine sahip olan Şenoba formasyonu ile emare örnekleri iyi bir korelasyon göstermektedir. Emare örneklerini türeten kaynak kaya ile Şenoba formasyonu kaynak kaya seviyesinin çökelim ortamlarının benzer şekilde anoksik yakını yarı oksiktir. Ayrıca, emare ve kaynak kaya örnekleri Güneydoğu Anadolu petrol grupları grafiklerine yerleştirildiğinde, Grup-I petroleri alanlarına yakın ve Şenoba Formasyonu örneği ile iyi bir korelasyon sergilediği tespit edilmiştir.



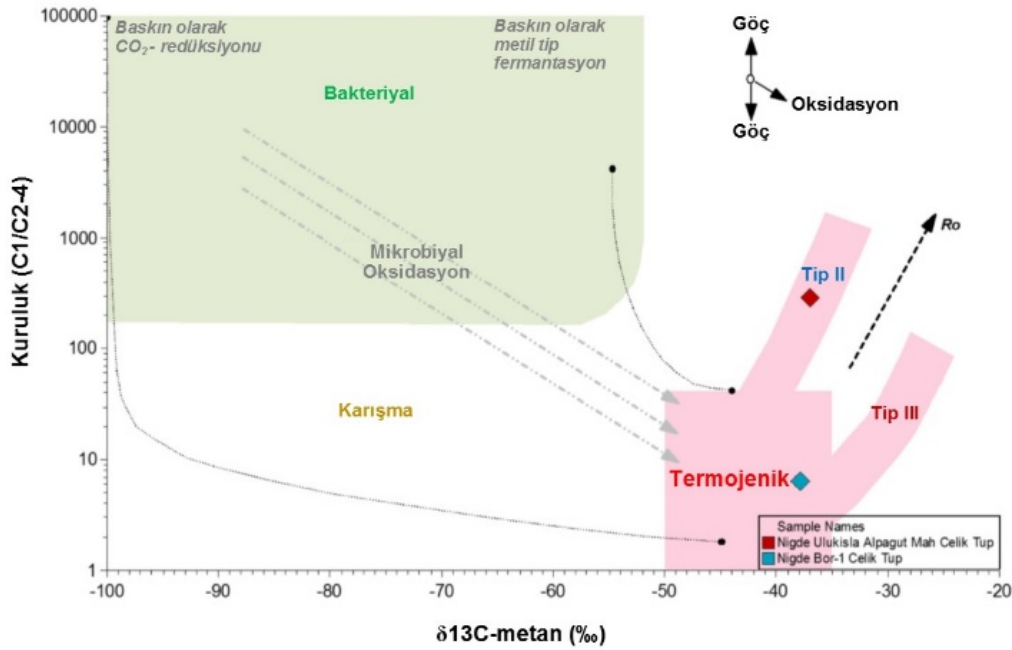
Şekil 22. Yüksekova (Hakkari) kaynak kaya örneklerine ait Pristan/Fitan - nC17/nC27 grafiği (Çorbacıoğlu ve diğ., 2018)

5.2. Ulukışla (Niğde) TPH analiz sonuçları ve organik jeokimyasal parametreler arasındaki ilişki

Ulukışla (Niğde) su numunelerinin TPH analiz sonuçlarında, C13-C40 karbon aralığında n-alkan hidrokarbonlarının varlığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda TPH değerlerinin yeraltı suları için önerilen sınır değerinden (TPH < 0.5 mg/lit) oldukça yüksek olduğu görülmüştür. I/Cl oranına göre, su numunelerinin tamamının hidrokarbon birikimleri ile ilişkili sular sınıfında yer almaktadır (Şekil 26). Su numunelerinin ortalama değerini temsil eden 6 mg/lit iyot içeren su numunesinin 9 mg/lit brom içerdiği belirlenmiştir. I/Br oranı göre, ilgili su numunesindeki iyot denizel kökenli organik maddece zengin sedimanter kayalar kaynaklıdır. Su numunesinin Br/I oranı = 1.50 olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, ilgili su numunesi denizel bir gözenek akışkanıdır. Br/I oranına göre, ilgili su numunesi güçlü denizel organik madde belirtisi göstermektedir. Bu sonuca göre su numunesi, hidrokarbon birikimleri ile ilişkilidir. I/Br oranına göre, su numunesi baskın olarak Tip-II

kerojeni (petrol + doğalgaz) işaret etmektedir (Özdemir ve Şahinoğlu, 2018).

Akar ve diğ. (2018) çalışmasında, Ulukışla (Niğde) TPH analizi yapılan su numuneleri ile aynı kuyudan alınan gaz numunesi ile Bor-1 kuyusunun verileri kıyaslanarak korelasyonları gerçekleştirilmiştir. Tüm bileşen ve izotop sonuçlarına göre, Ulukışla gaz sızıntısı örneği ile Bor-1 kuyusundan alınan gaz numunesi aynı alana düşmüş ve her iki örneğin de çalışan bir petrol sisteminin ürünü olup, termojenik kökenli oldukları tespit edilmiştir (Şekil 23). Ayrıca, Ulukışla gaz sızıntısı örneğinin, yüksek oranda petrol türümüne yakın yüksek olgun Tip-II kerojen içeren kaynak kayadan türemiş olduğu belirlenmiştir. Ulukışla gaz örneğinin yaklaşık % 1.50 V Ro olgunlukta (aşırı olgun) bir kaynak kayadan türemiş olabileceği değerlendirilmiştir. Bu durum, Ulukışla gaz örneğinin Tip-II kerojenin yüksek olgunlaşma seviyesinden türemiş olması ile birbirini destekler niteliktedir. Ayrıca, Ulukışla gaz örneğine yaklaşık % 5'lik bir biyojenik gaz karışımı olduğu gözlenmiş, 130 m gibi sığ bir derinlikten alınan gaz örneği için bu katkının olası olduğu düşünülmüştür.



Şekil 23. Ulukışla (Niğde) ve Bor-1 (Niğde) kuyusu gaz örneklerinin köken diyagramı (Akar ve diğ., 2018)

5.3. Hasanoğlan (Ankara) TPH analiz sonuçları ve organik jeokimyasal parametreler arasındaki ilişki

Hasanoğlan (Ankara) su numunelerinin TPH analiz sonuçlarında, C14-C28 karbon aralığında n-alkan hidrokarbonlarının varlığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda TPH değerlerinin yeraltı suları için önerilen sınır değerinden (TPH < 0.5 mg/lit) oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, su numunelerinin tamamının I/Cl oranına göre, hidrokarbon birikimleri ile ilişkili sular sınıfında yer aldığı görülmüştür (Şekil

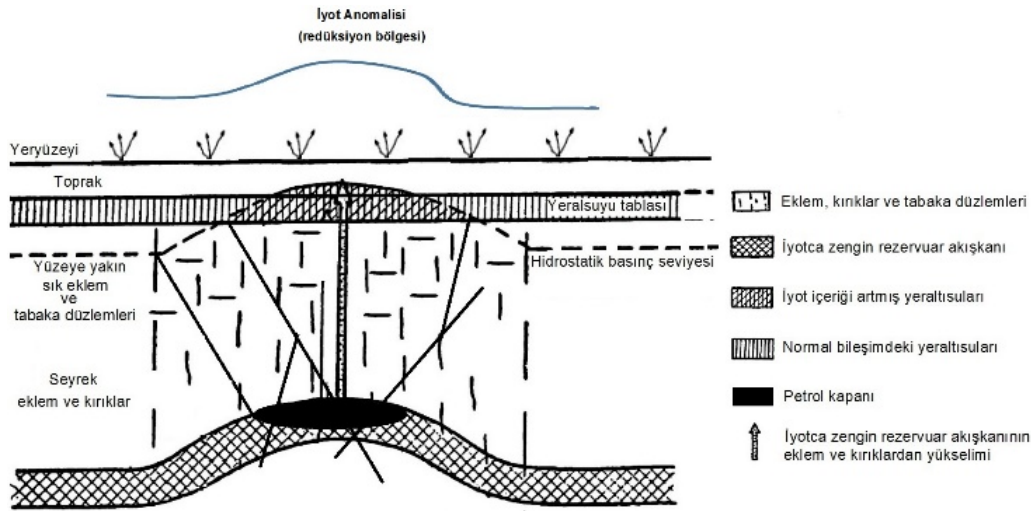
26). Su numunelerindeki iyotun kaynağı, I/Br oranına göre denizel kökenli organik maddece zengin sedimanter kayalardır. Su numunelerinin Br/I oranı = 0.44 - 1.00 olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, su numunelerinin tamamı denizel organik maddece zengin bir ortamı temsil etmektedir (Özdemir, 2018c). CPI değerlerine göre (Çizelge 4 ve 6), Hasanoğlan su numunelerindeki n-alkanların tamamının kaynağı petrojenik hidrokarbonlardır ve denizel organizmalardan türemiş organik maddeye işaret etmektedir. NAR parametresine göre (Çizelge 6), su numunelerindeki n-alkanların tamamı, doğal petrol

(petrojenik) hidrokarbonlarıdır. CPI değerlerine göre (Çizelge 5 ve 6), su numunelerindeki tüm hidrokarbonlar olgundur (okside-redükte). Su numunelerinin tamamı, anoksik ortamda çökelmiş denizel sedimanlardan türemiş hidrokarbonları içermektedir (Çizelge 6, Şekil 17, 19 ve 20). Su numunelerinin fazla redükte alanda yer aldığı ve benzer olgunluk seviyelerinde olduğu görülmektedir (Şekil 18). Su numunelerinin Pr/nC17 - Ph/nC18 diyagramındaki konumlarına göre, petroleri üreten kaynak kayanın redüksiyon ve bir geçiş ortamında çökeldiği, Tip II-III kerojenden türediği ve olgun seviyede oldukları görülmektedir (Özdemir, 2018c; Şekil 21).

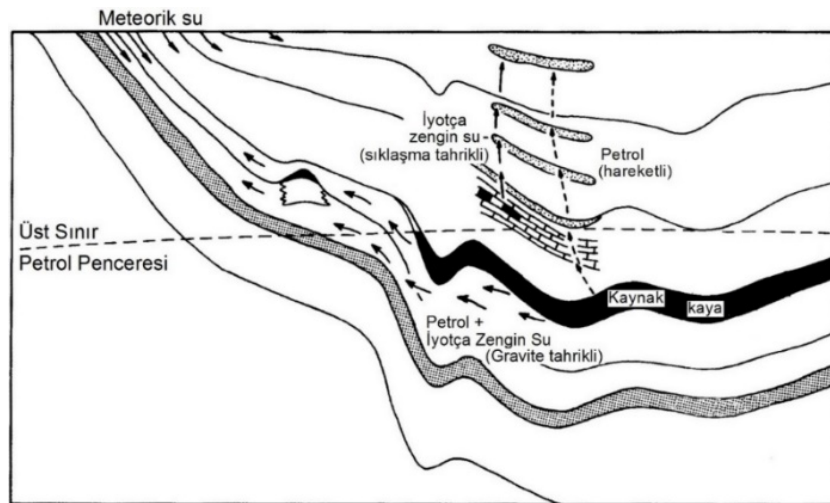
5.4. TPH ile iyot analiz sonuçları arasındaki ilişki

Petrol ile iyot arasındaki oluşum, göç ve kapanlanma arasındaki ilişkiler, Özdemir (2018b) çalışmasında detaylı olarak incelenmiştir. Büyük miktarda

hidrokarbon birikimi olan sedimaner havzalarda bulunan akiferlerdeki iyotun kaynağı, derinlerdeki iyotça zengin rezervuar sularının hidrokarbonlar ile birlikte yüzeye/yüzeeye yakın bölümlere göçüdür (Şekil 24; Collins ve Egleeson, 1967; Fabryka-Martin ve diğ., 1985, 1987; Moran ve diğ., 1995). Sedimaner havzalardaki bu akışkanların derinlerden yeryüzeyine doğru akış mekanizması Land (1991) ve Stueber ve diğ. (1993) çalışmalarında kanıtlanmıştır (Şekil 25). Derindeki yataklardan yüzeye göç eden hidrokarbon ve iyotça zengin sular etkisiyle yüzeyde ve yüzeye yakın jeolojik ortamlarda konsantrasyon değişiklikleri oluşur. Hidrokarbonlar ve iyotça zengin akışkanların düşey / düşeye yakın bu göçü, yüzey suları ve yeraltısularında tanımlanabilir iyot miktarı artışları meydana getirir. Sadece hidrokarbon sızıntılarının yüzeyde çok yüksek iyot içeren su oluşturma potansiyeli yoktur. Çünkü, ham petrolün iyot konsantrasyonu çok düşüktür (Özdemir, 2018a; Fehn ve diğ., 1987; Tullai ve diğ., 1987).



Şekil 24. Petrol rezervuarından sızan hidrokarbonlar ve iyotça zengin sular etkisiyle rezervuar üzerindeki yeraltı sularındaki iyot içeriği artışının basitleştirilmiş modeli. Rezervuardan sızan hidrokarbonca ve iyotça zengin su, bulunduğu alan yüzeyinde redüksiyon ortamı oluşturmaktadır. Rezervuara komşu sularda, halojen miktarları (özellikle de iyot) artar (Karsev ve diğ., 1959; Tedesco, 1995; Potter II ve diğ., 1996'dan düzenlenmiştir).



Şekil 25. Sedimanter bir havzadaki iyotça zengin akışkanların derinlerden yeryüzeyine doğru akış mekanizması (Stueber ve diğ. 1993'den değiştirilerek)

Her üç bölge su numunelerinin tamamının iyot içeriğinin normal sulara ait değerlerden yüksek olduğu, aynı zamanda TPH değerlerinin de yeraltıları için önerilen sınır değerden (TPH < 0.5 mg/l) oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, her üç çalışmada da sularda doğal petrol kaynaklı n-alkan hidrokarbonları tespit edilmiştir. Özdemir (2018d) tarafından küresel, Güneydoğu Anadolu ve Trakya petrol ve doğalgaz havzası iyotça zengin su verileri kullanılarak bir "Petrol ve Doğalgaz Sahası Suyu Ayırma Grafiği" geliştirilmiştir. Bu grafik, iyotça zengin olduğu tespit edilen doğal soğuk ve sıcak su kaynak ve kuyularından alınan su numunelerinin arama yapılan havzadaki petrol ve doğalgaz varlığı açısından değerlendirilebilmesini olanaklı kılmaktadır. Grafiğe göre, olgun hidrokarbonlarca zengin ve termojenik gaz içeren Ulukışla (Niğde) numuneleri bir petrol ve doğalgaz sahası suyunu tanımlamaktadır. Olgun hidrokarbonlarca zengin Hasanoğlan (Ankara) ve Yüksekova (Hakkari)

numuneleri ise tatlısular ile karışmış petrol ve doğalgaz sahası sularıdır (Çizelge 5 ve Şekil 25).

Her üç bölgede yapılan hidrojeokimyasal analiz ve değerlendirme sonuçları ile su numunelerinin alındığı bölgedeki kaynak kaya ve gaz örneklerinde yapılan organik jeokimyasal analiz sonuçları ve değerlendirmeleri birbiri ile uyumludur. Elde edilen veriler, büyük miktarda hidrokarbon birikimi olan sedimanter havzalarda bulunan yüzey suları ve yeraltısını akiferlerindeki doğal olgun hidrokarbonların ve iyotun kaynağının derinlerdeki iyotça zengin rezervuar sularının hidrokarbonlar ile birlikte yüze/yüze yakın bölümlere göçü olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 24 ve 25). Çünkü, derindeki yataklardan yüzeye göç eden doğal olgun hidrokarbonca ve iyotça zengin sular etkisiyle yüzeyde ve yüzeye yakın sularda tanımlanabilir hidrokarbon ve iyot miktarı artışlarına sebep olmuştur.

Çizelge 5. Üç bölge su numunelerinin kimyasal analiz sonuçları (Özdemir, 2018d)

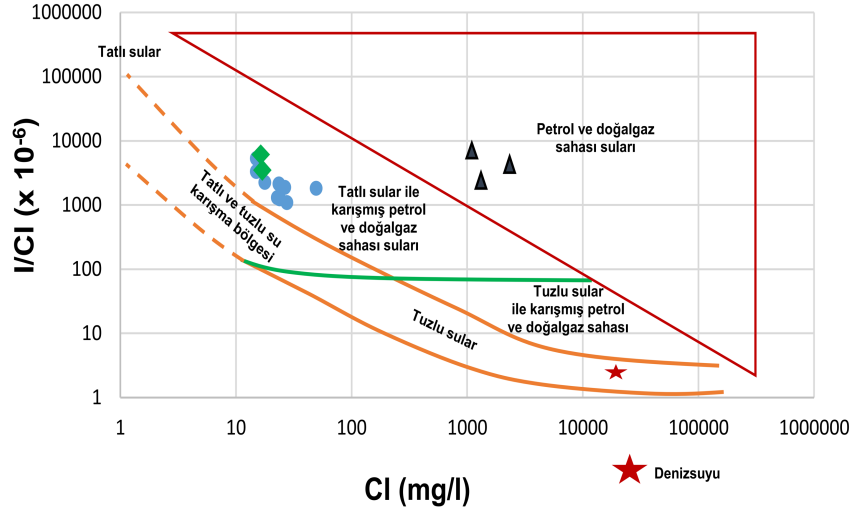
Numune Adı	Simge	Koordinat		I (mg/l)	Cl (mg/l)	I/Cl oranı (x 10 ⁻⁶)	TPH (mg/l)
		y	x				
Hasanoğlan-1	●	503880	4434514	0.03	23.9	12550	42.38
Hasanoğlan-2		508986	4433162	0.04	17.7	22600	23.39
Hasanoğlan-3		511121	4429243	0.05	26.4	18940	24.04
Hasanoğlan-4		510944	4430981	0.03	27.5	10910	45.31
Hasanoğlan-5		511113	4430089	0.03	22.8	13160	37.91
Hasanoğlan-6		510932	4431677	0.05	23.5	21280	42.09
Hasanoğlan-7		511255	4429042	0.09	49.2	18290	41.34
Ulukışla-1	▲	629950	4156494	8	2302	34750	7.49
Ulukışla-2		629950	4156494	6	1058	56710	7.27
Ulukışla-3		629950	4156494	3	1305	22990	4.50
Yüksekova-1	◆	406536	4128721	0.08	15	53330	16.18
Yüksekova-2		406536	4128721	0.05	15	33330	12.01

Hidrokarbonların ticari bir değer kazanabilmesi için kaynak kayadan rezervuar kayaya göç etmesi ve bir kapanda depolanması şarttır. İyotça zengin sular, jeolojik zamanlar boyunca petrol ve/veya doğalgaz türetmiş ve türetmiş olduğu olgun hidrokarbonları (TPH) hazne kaya içerisine gönderebilmiş kerojen içeren sedimanlardan hidrokarbonlarla birlikte türemiş paleodenez gözenek sularıdır. Doğal petrol n-alkan hidrokarbonları içeren ve iyotça zengin suların, kaynak kayadan birlikte rezervuar kayaya göçmüş suları (Kendrick ve diğ., 2011; Kendrick ve Philips, 2009; Chen ve diğ., 2016 modelleri) temsil ettiği anlaşılmaktadır.

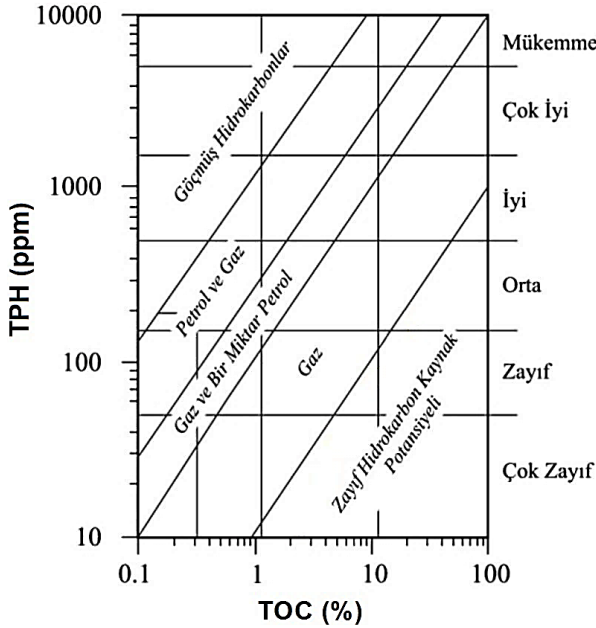
Organik jeokimyasal çalışmalar, herhangi bir çökeltme ortamında petrol kaynak kayasının gelişebilmesi için sedimanlarla beraber çökelen organik maddenin ekonomik anlamda petrol türümü gerçekleştirilecek miktar, tür ve olgunluğa erişmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Canlı hayatın bol olduğu ve çökelen organik maddelerin oksidasyondan korunabildiği ortamlarda oluşan, ince dokulu, koyu renkli ve organik maddece zengin olan birimler petrol kaynak kayası olarak değerlendirilirler (Mopper, 1978; Kirkland ve Evans, 1981). Kayacın içindeki kerojene ait karbon miktarı ile bu kerojenden türemiş, fakat kayaç dışına atılamamış hidrokarbonlara ait

karbonların toplamı toplam organik madde (TOC) olarak adlandırılır. Dow (1978) ise, petrol kaynak kayasını jeolojik zamanlar boyunca petrol ve/veya doğalgaz türetmiş ve türetmiş olduğu hidrokarbonları rezervuar kaya içerisine gönderebilmiş kerojen içeren siyah renkli ve ince taneli sedimanlar olarak tanımlar. Bu tanıma göre ve bu çalışmadan elde edilen veriler, kaynak kaya tarafından türetilmiş ve rezervuar kayaya gönderilmiş hidrokarbonları TPH (toplam

petrol hidrokarbonları)'ın temsil ettiği anlaşılmaktadır (Şekil 26). Çünkü, olgun hidrokarbon içeren suların aynı zamanda iyotça da zengin olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, üretim yapılabilir petrol ve doğalgaz rezervuarı (ları) içeren havzaların suları olgun hidrokarbonlarca ve iyotça zengin olacaktır (Şekil 28).



Şekil 26. Üç bölge su numunelerinin petrol ve doğalgaz sahası sularını ayırma grafiği üzerindeki konumu (Özdemir, 2018d, bkz. Çizelge 5)

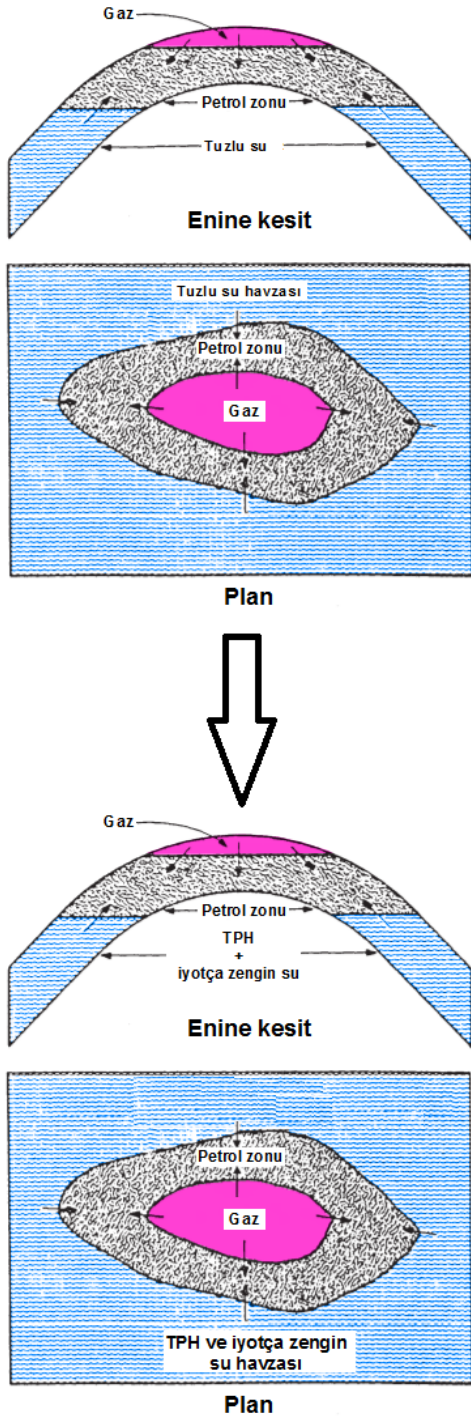


Şekil 27. Toplam organik karbon (TOC) - hidrokarbonlar (TPH) arasındaki ilişkiye göre kaynak kayaların hidrokarbon potansiyelini değerlendirmek için kullanılan Wehner diyagramı (Ekpo ve diğ., 2013).

6. Sonuç

Petrol ve doğalgaz sahası sularını diğer su tiplerinden ayıran en önemli özellik, doğal petrol hidrokarbonları içermeleridir. Dolayısıyla, yeraltısularının petrol ve

doğalgaz birikimleri ile ilişkisinin değerlendirilebilmesi için en önemli kriter, yeraltısularındaki TPH (toplam petrol hidrokarbonları) içeriğidir. Yayınlanmış standartlar ve öncel çalışmalarda TPH sınır değerleri ve kirlilik değerlendirmeleri dikkate alındığında, TPH > 0.5 mg/lit değerine sahip yeraltısularının petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkili sular olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, üretim yapılabilir petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkide olan yeraltısularının belirlenmesi için bu değer referans alınması uygun olacaktır. Üretim yapılabilir petrol ve doğalgaz rezervuarı (ları) içeren havzaların suları olgun hidrokarbonlarca ve iyotça zengindir. Bu çalışma sonuçlarından elde edilen veriler ışığında, suların hidrokarbon içeriğini tanımlayan TPH (toplam petrol hidrokarbonları) değerlerinin, petrol ve doğalgaz aramacılığında etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır. Çünkü, derinlerde bulunan petrol ve doğalgaz yataklarından tektonik, volkanik ve diğer jeolojik olaylar etkisiyle rezervuardan yüzeye göç eden hidrokarbonlar yüzey suları ve yeraltısuyu akiferlerinde TPH ve iyot içeriğini artırmaktadır. Ayrıca, kaya numuneleri üzerinde yapılan tüm petrol organik jeokimyasal analiz (gaz kromatografi, gaz kromatografi kütle spektroskopisi, piroliz vb.), yöntem ve yorumların, hidrokarbon içeren su numuneleri üzerinde de başarılı bir şekilde uygulanabileceği bu çalışmanın diğer önemli sonucudur.



Şekil 28. Birincil yöntemlerle üretim yapılan, TPH ve iyotça zengin su içeren antiklinal bir petrol rezervuarının bileşenleri

Teşekkür

Yazar, çalışmalarını sırasında kendisine her platformda olanak ve destek sağlayan TPAO Genel Müdürü Sn. Melih Han BİLGİN'e özellikle teşekkür eder. Ayrıca, su numunelerinin analizlerini titizlikle yapan Türkiye Petrolleri (TPAO) Araştırma ve Geliştirme Merkezi teknik uzmanlarına ve başta Prof.Dr. Ayşen DAVRAZ (Süleyman Demirel Üniversitesi) olmak üzere diğer 2 makale hakemine teşekkür etmeyi de bir borç bilmektedir.

Conflict of Interest / Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar

Adeniji, A.O., Okoh, O.O. and Okoh, A.I., 2017. Petroleum hydrocarbon profiles of water and sediment of Algoa Bay, Eastern Cape, South Africa. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 14, 1263; doi:10.3390/ijerph14101263

Adewuyi, G.O. and Olowu, R.A., 2012. Assessment of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and some heavy metals in surface and groundwater within the vicinity of NNPC oil depot in Apata, Ibadan Metropolis, Nigeria. *IJRRAS*, 13 (1), 166-174

Akar, Ç., Yilmazer, P., Tokoğlu, E.E., Araç, B., Günaydın, S., Çetin, S., 2018. Niğde-Ulukışla Gaz ve Su Örneklerinin Jeokimyasal Değerlendirme Raporu. TPAO Rapor No: 4310 (Yayımlanmamış)

Al Darwish, H.D.A., 2004. Assessment of organic and inorganic pollutants in the offshore sediments, Dubai, UAE. United Arab Emirates University. MSc. Thesis, 366 p.

Allan, J. and Douglas, A.G., 1977. Variations in the content and distribution of n-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1223-1230

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1999. Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Atlanta. GA: US Department of Health and Human Services. Public Health Service, 231 p.

Ayotamuno, M.J., Kogbara, R.B., Ogaji, S.O.T. and Probert, S.D., 2006. Petroleum contaminated ground-water: Remediation using activated carbon. *Applied Energy*, 83, 1258-1264

Banga, T., Capuano, R.M. and Bissada, K.K., 2011. Petroleum generation in the southeast Texas basin: Implications for hydrocarbon occurrence at the South Liberty salt dome. *AAPG Bulletin*, 95(7), 1257-1291

Beyer, J., Jonsson, G., Porte, C., Krahn, M.M. and Ariese, F., 2010. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: a review. *Environ Toxicol Pharmacol*, 30(3), 224-244

- Bray, E.E. and Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22, 2-15
- Bray, E.E. and Evans, E.D., 1965. Hydrocarbons in non-reservoir-rock source beds: Part 1. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 49, 248-257
- Campos J.C., Borges R.M.H., Filho A.M.O., Nobrega R., and Sant'Anna Jr. G.L., 2002. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, 36, 95 - 104
- Chen, J., Liu, D., Peng, P., Ning, C., Xiaolin, H. and Baoshou, Z., 2016. Iodine-129 chronological study of brines from an Ordovician paleokarst reservoir in the Lunnan oilfield, Tarim Basin. *Applied Geochemistry*, 65, 14-21
- Collins, A.G. and Egleeson, G.C., 1967. Iodine abundance in oilfield brines in Oklahoma. *Science*, 156, 934-935
- Çoban, M.K., 2017. Petrol Hidrojeolojisi (İkinci Baskı). Poyraz Ofset. 533 s.
- Çorbacıoğlu, H., Kirman, Z.D., Yılmaz, P., Doğan, S., Tokoğlu, E.E., Araç, B., Türesin, F.M., Huvaj, N.Y., Elmacı, A., Türkecan, A.T., Çevik, T., Bahtiyar, İ., Sarıkaya, H., Aydın, M.G., Bakırhan, B. ve Yüksel, M., 2018. Hakkâri-Yüksekova-Hisardağı Bölgesi'nden Alınan Su, Emare ve Kayaç Örneklerinin Değerlendirme Raporu. TPAO Rapor No: 4297 (Yayımlanmamış)
- Deutsch, W.J., 1997. *Groundwater Geochemistry, Fundamental and Applications to Contamination*. Lewis Publisher, 232 p.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassel, S.C. and Englington, G., 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222
- Doğanay, E., 2014. AB Su Çerçeve Direktifine Göre Ülkemiz Sularının Fizikokimyasal ve Kimyasal Parametreler Açısından İzlenebilmesi için Kullanılabilecek Analiz Metotlarının Değerlendirilmesi, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Uzmanlık Tezi, 205 s.
- Dow, W.G., 1978. Petroleum source beds on continental slope and rises. *Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 62(9), 1584-1606
- Ekpo, B.O., Essien, N., Fubara, E.P., Ibok, U.J., Ukpabio, E.J. and Wehner, H., 2013. Petroleum geochemistry of Cretaceous outcrops from the Calabar Flank, southeastern Nigeria. *Marine and Petroleum Geology*, 48, 171-185
- El Nemr, A., Moneer, A.A., Ragab, S. and Sikaily, A.E., 2016. Distribution and sources of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish of the Egyptian Red Sea coast. *Egyptian Journal of Aquatic Research* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejar.2016.05.003>
- Emara, H.I., 1998. Total organic carbon content in the waters of the Arabian Gulf. *Environment Int.*, 24(1/2), 97-103
- Fabryka-Martin, J.T., Bentley, H., Elmore, D. and Airey, P.L., 1985. Natural iodine-129 as environmental tracer: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 337-347
- Fabryka-Martin, J.T., Davis, S.N. and Elmore, D., 1987. Applications of ¹²⁹I and ³⁶Cl in hydrogeology: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B29, 361-371
- Fan, W., Yang, Y.S., Du, X.Q., Lu, Y. and Yang, M.X., 2011. Finger-Printing Biodegradation of Petroleum Contamination in Shallow Groundwater and Soil System Using Hydro-bio-geochemical Markers and Modelling Support, *Water Air Soil Pollut.*, 220, 253-263
- Fehn, U., Moran, J.E., Snyder, G.T. and Muramatsu, Y., 2007. The initial ¹²⁹I/I ratio and the presence of "old" iodine in continental margins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 259, 496-502
- Fehn, U., Tullai, S., Teng, R.T.D., Elmore, D. and Kubik, P.W., 1987. Determination of ¹²⁹I in heavy residues of two crude oils: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B52, 446-45
- Frimmel, A., Oschmann, W. and Schwark, L. 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW Germany: I. Influence of sea-level variation on organic facies evolution. *Chemical Geology*, 206, 199-230
- Gawad, E.A., Lotfy, M.M. and Sakroon, S.A., 2010. Assessing the organic and inorganic pollutants of oilfield brine water in Marmul area, Sultanate of Oman. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(5), 859-876
- Hakimi, M.H., Al-Matary, A.M. and Ahmed, A., 2017. Bulk geochemical characteristics and carbon isotope composition of oils from the Sayhut sub-basin in the Gulf of Aden with emphasis on organic matter input, age and maturity. *Egyptian Journal of Petroleum*, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.06.002>
- Hartkopf-Fröder, C., Kloppisch, M., Mann, U., Neumann-Mahlkau, P., Schaefer, R.G. and Wilkes,

- H., 2007. The end-Frasnian mass extinction in the Eifel Mountains, Germany: new insights from organic matter composition and preservation. Geological Society, London, Special Publications, 278, 173-196. doi: 10.1144/SP278.8
- Heroux, Y., Chagnon, A.G. and Bertrand, R., 1979. Compilation and correlation of major thermal maturation indicators. AAPG Bulletin, 63, 2128-2144
- Hunt, J.M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Company, New York. 743 p.
- Kartsev, A.A., Tabasaranskii, S.A., Subbota, M.I. and Mogilevsky, G.A., 1959. Geochemical methods of prospecting and exploration for petroleum and natural gas (P. A. Witherspoon and W. D. Romey, eds, English translation) : Berkeley, Univ. Calif. Press, 238 p.
- Kendrick, M.A. and Phillips, D., 2009. New constraints on the release of noble gases during in vacuo crushing and application to scapolite Br-Cl-I and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age determinations. Geochim. Cosmochim. Acta, 73, 5673-5692
- Kendrick, M.A., Phillips, D., Wallace, M. and Miller, J.McL., 2011. Halogens and noble gases in sedimentary formation waters and Zn-Pb deposits: A case study from the Lennard Shelf, Australia. Applied Geochemistry, 26, 2089-2100
- Kirkland, D.W. and Evans, K., 1981. Source rock potential of evaporitic environment. Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull., (65/2), 181-190
- Kolukırcık, M., İnce, O. and İnce, B.K., 2009. Local and Seasonal Changes in Microbial Diversity of the Marmara Sea Sediments. Mar Pollut Bull MPB-D-09-00623 (Ketre, C.Z., 2010. Anaerobic BTEX Degrading Microorganism Abundances in Marmara Sea Sediments. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 137 s., içerisinde)
- Kolukırcık, M., İnce, O., Çetecioglu, Z., Çelikkol, S., İnce, B.K., 2011. Spatial and temporal changes in microbial diversity of the Marmara Sea Sediments. Marine Pollution Bulletin, 62, 2384-2394
- Koons, C.B., Jamieson, G.W. and Cierieszko, L.S., 1965. Normal alkane distributions in marine organisms: possible significance to petroleum origin. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 49; 301-316
- Kurchikov, A.R. and Plavnik, A.G., 2009. Clustering of groundwater chemistry data with implications for reservoir appraisal in West Siberia. Russian Geology and Geophysics 50, 943-949
- Land, L.S., 1991. Evidence for vertical movement of fluids, Gulf Coast Sedimentary Basin: Geophys. Res. Lett., 18(5) 919-922
- Lee, R., Seright, R., Hightower, M., Sattler, A., Cather, M., McPherson, B., Wrotenbery, L., Martin, D. and Whitworth, M., 2002. Strategies for Produced Water Handling in New Mexico. Groundwater Protection Council Produced Water Conference, http://www.gwpc.org/meetings/special/PW%202002/Papers/Robert_Lee_PWC2002.pdf
- Lundegard, P.D. and Sweeney, R.E., 2004. Total petroleum hydrocarbons in groundwater-evaluation of nondissolved and nonhydrocarbon fractions. Environmental Forensics, 5(2), 85-95, DOI: 10.1080/15275920490454346
- Massoud, S., Al-Abdali, F., Al-Ghadban, A.N. and Al-Sarawi, M., 1996. Bottom sediments of the Arabian Gulf II: TPH and TOC contents as indicators of oil pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick. Environmental Pollution, 93(27), 1-284.
- Mazor, E., 2004. Global Water Dynamics (Shallow and Deep Groundwater, Petroleum Hydrology, Hydrothermal Fluids, and Landscaping). Marcel Dekker, Inc., 393 p.
- Meinhold, R., 1972. Hydrodynamic control of oil and gas accumulation as indicated by geothermal, geochemical and hydrological distribution patterns, Trans. 8th World Petrol. Cong., 2, 55-66
- Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L. and Doumenq, P., 2007. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France). Marine Pollution Bulletin, 54, 566-575
- Momper, J.A., 1978. Oil migration limitations suggested by geological consideration. AAPG. Bull., Continuing Educ. Course Note, 8, 21-38
- Moran, J.E., Fehn, U. and Hanor, J.S., 1995. Determination of source ages and migration of brines from the U.S. Gulf Coast basin using 129 I. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 5055-5069
- Neff, J.M., 2002. Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water. Elsevier Science, 452 p.
- Obermajer, M., Osadetz, K.G., Fowler, M.G., Snowdon, L.R., 2000. Light hydrocarbon (gasoline range) parameter refinement of biomarker-based oil-oil correlation studies: an example from Williston Basin. Organic Geochemistry, 31, 959-976

- Onojake, M.C., Osuji, L.C. and Oforika, N.C., 2013. Preliminary hydrocarbon analysis of crude oils from Umutu / Bomu fields, south west Niger Delta Nigeria. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, 217-224
- Oppo, D. and Capozzi, R., 2015. Spatial association of mud volcano and sandstone intrusions, Boyadag anticline, western Turkmenistan. *Basin Research*, 1-13, doi: 10.1111/bre.12136
- Özdemir, A., Turgay, S.O. and Şahinoğlu, A., 2018. High accuracy estimation with computer-aided hydrogeochemical methods of oil and gas deposits in wildcat sedimentary basins. *Journal of Applied Geology and Geophysics*, 6(4), 62-104
- Özdemir, A., 2018a. Güneydoğu Anadolu havzasında petrol ile iyot ilişkisi. *MTA Dergisi*, <http://dx.doi.org/10.19076/mta.464160>
- Özdemir, A., 2018b. Relationships of formation, migration and trapping between petroleum and iodine. *International Journal of Natural and Engineering Sciences* (baskıda)
- Özdemir, A., 2018c. Hasanoğlan (Ankara) petrol sisteminin organik hidrojeokimyasal kanıtları. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi (baskıda)
- Özdemir, A., 2018d. Türkiye'nin iyotça zengin suları ve petrol potansiyeli, *Sürdürülebilir Mühendislik Uygulamaları ve Teknolojik Gelişmeler Dergisi* (baskıda)
- Özdemir, A. ve Şahinoğlu, A., 2018. Ulukışla (Niğde) havzasının petrol potansiyeli. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* (hakemde)
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Englewood Cliffs, Jersey, Prentice Hall, 339-363
- Peters, K.E., Fraser, T.H., Amris, W., Rustanto, B. and Hermanto, E., 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 83, 1927-1942
- Potter II, R. W., Harrington, P.A., Silliman, A.H. and Viellenave, J.H., 1996. Significance of geochemical anomalies in hydrocarbon exploration, in D. Schumacher and M. A. Abrams, eds., *Hydrocarbon migration and its near-surface expression: AAPG Memoir* 66, 431-439
- Qiao, X., Zhang, Z., Yu, J. and Ye, X., 2008. Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield-produced wastewater. *Desalination*, 225(1-3), 113-122
- Riccardia, C. Di Filippo, D., Pomataa, D., Incoronatoa, F., Di Basilio, M., Papinib, M.P. and Spicaglia, S., 2008. Characterization and distribution of petroleum hydrocarbons and heavy metals in groundwater from three Italian tank farm. *Science of the Total Environment*, 393, 50 - 63
- Robertson, A. 1998. *Petroleum hydrocarbons. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)*, Oslo, pp. 661-716
- Sakroon, S.A., 2008. Effect of oilfield brine on groundwater quality in Marmul area, Sultanate of Oman. *United Arab Emirates University, MSc. Thesis*, 146 p.
- Shahsavari, A.A., Khodaei, K., Rahele, H, Asadian, F. and Zamanzadeh, S.M., 2013. Distribution of total petroleum hydrocarbons in Dezful aquifer, Southwest of Iran. *Arabian Journal of Geosciences*, DOI 10.1007/s12517-013-0887-4
- Stueber, A.M., Walter, L.M., Huston, T.J. and Pushkar, P., 1993. Formation waters from Mississippian-Pennsylvanian reservoirs, Illinois basin, USA: Chemical and isotopic constraints on evolution and migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57, 163-784
- Su, X., Lv, H., Zhang, W., Zhang, Y. and Jiao, X., 2013. Evaluation of petroleum hydrocarbon biodegradation in shallow groundwater by hydrogeochemical indicators and C, S-isotopes. *Environ Earth Sci.*, 69, 2091-2101
- Tedesco, S.A., 1995. *Surface Geochemistry in Petroleum Exploration*. Springer, 206 p.
- Teng, Y., Feng, D., Song, L., Wang, J. and Li, J., 2013. Total petroleum hydrocarbon distribution in soils and groundwater in Songyuan oilfield, Northeast China. *Environ. Monit. Assess.* 185, 9559-9569
- Thompson, J.G., 1982. Hydrocarbon source rock analyses of Pakawau Group and Kapuni Formation sediments, northwest Nelson and offshore South Taranaki, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 25(2), 141-148, DOI:10.1080/00288306.1982.10421406
- Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, 699 p.
- Tran, K.L. and Philippe, B., 1993. Oil and rock extract analysis. in *Applied Petroleum Geochemistry* (M.L., Bordenave, eds.), p. 373-394

- Tullai, S., Tubbs, L. E. and Fehn, U., 1987. Iodine extraction from petroleum for analysis of $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios by AMS. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 29, 383-386
- Veil, J.A., 2006. Comparison of two international approaches to controlling risk from *produced water* discharges. Paper presented at the 70th PERF meeting, Paris, France
- Volkman, J.K. and Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Biological Markers in the Sedimentary Record (R.B. Johns, eds.), Elsevier, New York; pp. 1-42
- Waples, D.W., 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration. International Human Resources Development Corp., 232 p.
- Xie, X., Wang, Y. and Su, C., 2012. Hydrochemical and sediment biomarker evidence of the impact of organic matter biodegradation on arsenic mobilization in shallow aquifers of Datong basin, China. Water Air Soil Pollut., 223, 483-498
- Yang, Z.H., Lien, P.J., Huang, W.S., Surampalli, R.Y. and Kao, C.M., 2015. Development of the risk assessment and management strategies for TPH-contaminated sites using TPH fraction methods. J. Hazard. Toxic Radioact. Waste. DOI: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000290
- Zemo, D.A. and Foote, G.R., 2003. The technical case eliminating the use of the TPH analysis in assessing and regulating dissolved petroleum hydrocarbons in groundwater. Ground Water Monitoring & Remediation, 23(3), 95-104