

Kurşun ve Çinko Yataklarının Hidrokarbon Aramacılığındaki Rolü

Adil ÖZDEMİR

Adil Özdemir Danışmanlık, Ankara, Türkiye

Derleme Makalesi Review Article	Çevre Bilimleri Environmental Sciences	Geliş Tarihi/Received 16.02.2020	Kabul Tarihi/Accepted 11.06.2020
------------------------------------	---	-------------------------------------	-------------------------------------

Öz: Sedimanter havzalar, hem fosil enerji kaynakları hem de metalik maden yatakları için önemli depolardır. Petrol ve doğal gaz rezervuarları ile metalik maden yatakları arasında yakın bir ilişki olduğu çok sayıda çalışmada belirtilmiştir. Ayrıca, hem kaynak kayaların hem de petrol kaynaklarının yüksek miktarda metal içeriğine sahip olduğu da birçok çalışmada belirlenmiştir. Bölgesel ölçekte, hem Pb-Zn yatakları hem de hidrokarbon rezervuarları veya emareleri genel olarak havzanın aynı tektonik birimleri tarafından sınırlandırılmakta ve benzer yapılar (özellikle bölgesel antiklinal, dom veya paleo-yükselimler) tarafından kontrol edilmektedir. Bu çalışmanın sonuçları, diyajenez sırasında sediman gözeneklerinden ayrılan hidrokarbonların ve Pb-Zn cevherlerinin aynı hidrotermal akışkan tarafından birlikte taşınması ve biriktirilmesi sonucunda oluştuğunu, dolayısıyla, Pb-Zn cevherleri ve yan kayaçlardaki organik maddenin ortak bir kaynağa sahip olduğunu göstermektedir. Diğer bir ifade ile, bir sedimanter havzadaki organik maddece ve Pb-Zn’ce zengin sedimanlar, hem Pb-Zn yatakları hem de hidrokarbon rezervuarları için bir kaynak olarak kullanılmaktadır. Topoğrafik yükselme ve havzanın sıkışması sonucunda sıklaşan sedimanlardan türeyen Pb-Zn ve hidrokarbon içeren akışkanlar, akiferler boyunca göç etmekte; ana ve alt havzadaki faylar boyunca havzanın kenarlarına ve paleo-yükselime yönelmektedir. Böylece, farklı çökelme ve kapanılma mekanizmaları ile karakterize edilen havzanın farklı alt bölümlerindeki Pb-Zn yatakları ve hidrokarbon rezervuarlarını oluşturmaktadırlar. Pb-Zn yatakları; faylar, kırık bölgeleri, karstik/erime boşlukları ve uyumsuzluk yüzeyleri ile cevherli akışkanların uygun jeokimyasal bariyerlerle karşılaştığı alanlarda çökelmektedir. Hidrokarbonlar ise, stratigrafik, litolojik ve yapısal kapanlarda birikmektedir. Çalışmada, özetle işletilebilir boyutta bir yataklanma oluşturabilmiş Pb-Zn yataklarının bulunduğu alanlarda, bu yatakların petrol ve doğalgaz aramak için sığ ve güvenilir bir belirteç olarak kullanılabilmesi sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrokarbon, Pb-Zn Yatağı, Pb-Zn Cevherleşmesi, Metalik Maden, Kurşun, Çinko, Jeokimyasal Belirteç

Role in Hydrocarbon Exploration of Lead and Zinc Deposits

Abstract: Sedimentary basins are significant deposits for both fossil energy sources and metallic ore deposits. It has been reported in numerous studies that a close relationship is present between oil and gas reservoirs and metallic ore deposits. Furthermore, in various kinds of studies, it has been also revealed that both source rocks and

petroleum resources have a high amount of metal concentrations. On a regional scale, both Pb-Zn deposits and hydrocarbon reservoirs or seeps are generally bounded by the same tectonic units of the basin and controlled by similar structures (especially regional anticlines, domes or paleo-highs). The results of the study show that hydrocarbons and Pb-Zn ores derived from sediment pores during diagenesis are deposited by the co-transportation process by the same hydrothermal fluid and so, Pb-Zn ores and organic matter in host rocks have a common source. In other words, organic- and Pb-Zn-rich sediments in a sedimentary basin can be used as a source for both Pb-Zn deposits and hydrocarbon reservoirs. Pb-Zn- and hydrocarbon-rich fluids derived from sediments consolidated as a consequence of topographic uplift and the compression of the basin laterally migrate across aquifers and head towards the boundaries of the basin and paleo-highs through the faults in the main- and sub-basin. Thus, they constitute Pb-Zn deposits and hydrocarbon reservoirs characterized by different deposition and trapping mechanisms in different compartments. Pb-Zn ores are deposited in faults, fracture zones, karstic/solution cavities, and unconformity surfaces in the areas where ore-bearing fluids encounter appropriate geochemical barriers. Hydrocarbons accumulate in stratigraphic, lithological, structural, and combination traps. To summarize, a conclusion has been drawn in this study that, in the areas where operable-size Pb-Zn deposits are located, they can be used as a shallow and reliable indicator for oil and gas exploration.

Keywords: Hydrocarbon, Pb-Zn Deposit, Pb-Zn Mineralization, Lead, Zinc, Geochemical Indicator

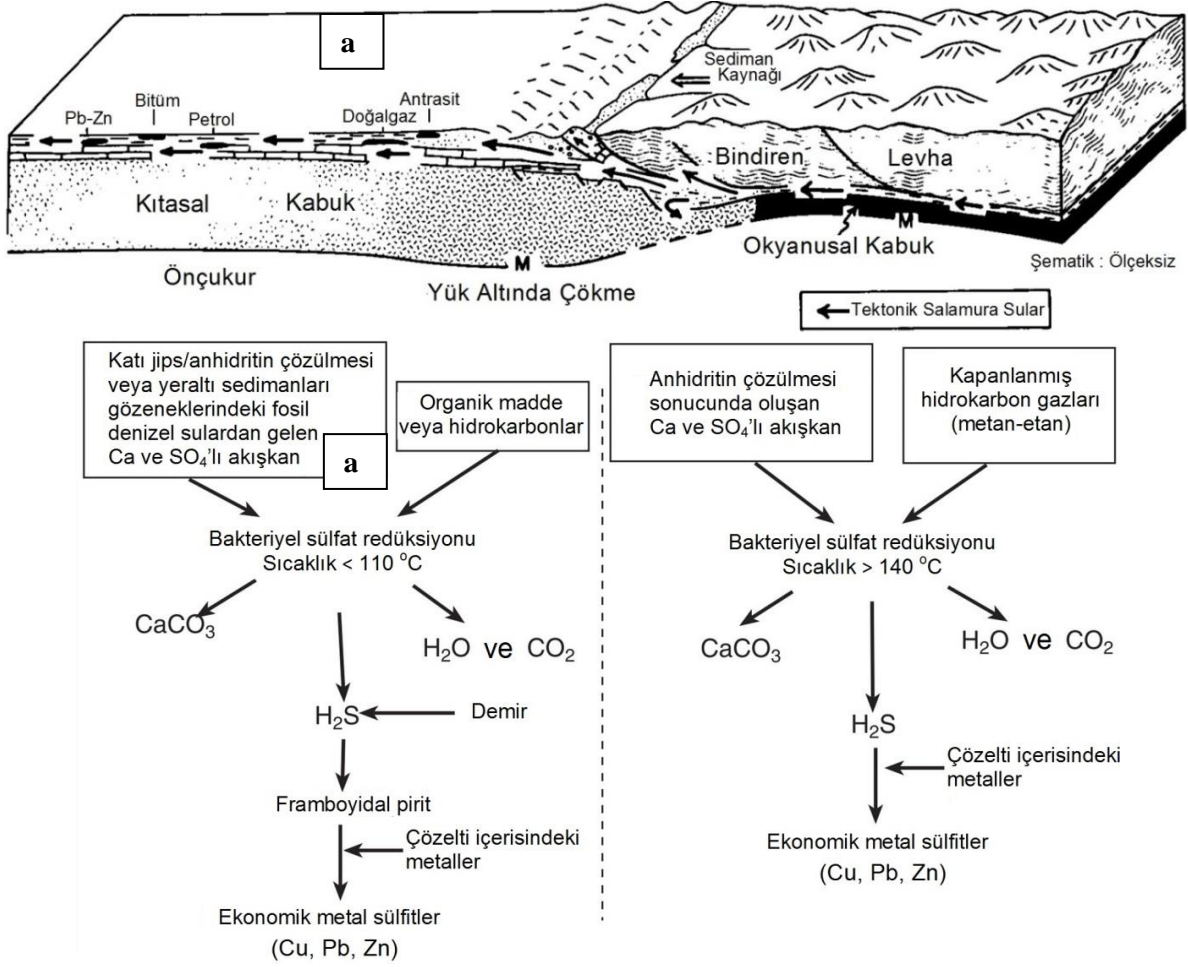
1. GİRİŞ

Petrol ve doğalgaz sahaları, başlıca bol miktarda hidrojen zengin organik madde içeren kaynak kayaların bulunduğu sedimanter havzalarda bulunur. Sedimanter havzalar, hem enerji kaynakları hem de birçok metalik maden yatağı için önemli bir depodur. Özdemir ve Palabıyık (2019a), işletilebilir boyutta yatak oluşturabilmiş metalik maden yataklarının petrol ve doğalgaz birikimleri için sığ ve güvenilir bir belirteç olduğunu belirtmiş ve hidrokarbon birikimleri ile metalik maden yatakları arasındaki oluşum ve tektonik ilişkileri gösteren bir diyagram sunmuşlardır. Hidrokarbonlar ile Pb-Zn yatakları arasında yakın bir ilişki olduğu birçok çalışmada tespit edilmiştir. Bunlar; Barton (1967); Dozy (1970); Peling (1973); Carpenter ve diğ. (1974); Rickard ve diğ. (1975); Connan (1979); Carter (1981); Macqueen ve Powell (1983); Shabo ve diğ. (1983); Sverjensky (1984); Ferguson (1984, 1987); Krebs ve Macqueen (1984); Eugster (1985); Giordano (1985, 2002); Rouvier ve diğ. (1985); Oliver (1986); Gorzhevskiy (1987); Montacer ve diğ. (1988); Gize ve Barnes (1987); Etminan ve Hoffmann (1989); Bethke ve Marshak (1990); Levental (1990); Anderson (1991); Henry ve diğ. (1992); Spirakis ve Heyl (1992); Yang ve Liu (1992); Jakobsen ve Ohmoto (1992); Baines ve diğ. (1993); Kesler ve diğ. (1994); Eisenlohr ve diğ. (1994); Gize ve Barnes (1994); Ming-An ve diğ. (1995); McGoldrick ve Large (1998); Spangenberg ve Macko (1998); Broadbent ve diğ. (1998); Mossman (1999); Rantitsch ve diğ. (1999); Cooke ve diğ. (2000); Lee ve Williams (2000); Rasmussen ve Krapez (2000); Wallace ve diğ. (2002); Warren

(2000); Gregg (2004); Montanez (2004); Huston ve diğ. (2006); Spangenberg ve Herlec, 2006; Anderson (2008); Kendrick ve diğ. (2011); Gregg ve Shelton (2012); Billström ve diğ. (2012); Wu ve diğ. (2013); Qiaoqing ve diğ. (2014); Ostendorf ve diğ. (2015); Bouabdellah ve diğ. (2015); Pons ve diğ. (2017); Sośnicka ve Lüders (2018); Saintilan ve diğ. (2019); Bottoms ve diğ. (2019); Wang ve diğ. (2019)'nin yaptığı çalışmalarıdır. Bu çalışmada, petrol ve doğalgaz aramada hidrokarbonlar ile Pb-Zn yatakları arasındaki ilişkinin önemi özenle seçilmiş referanslar üzerinden incelenmiştir.

2. HİDROKARBONLAR İLE KURŞUN-ÇİNKO YATAKLARI ARASINDAKİ İLİŞKİ

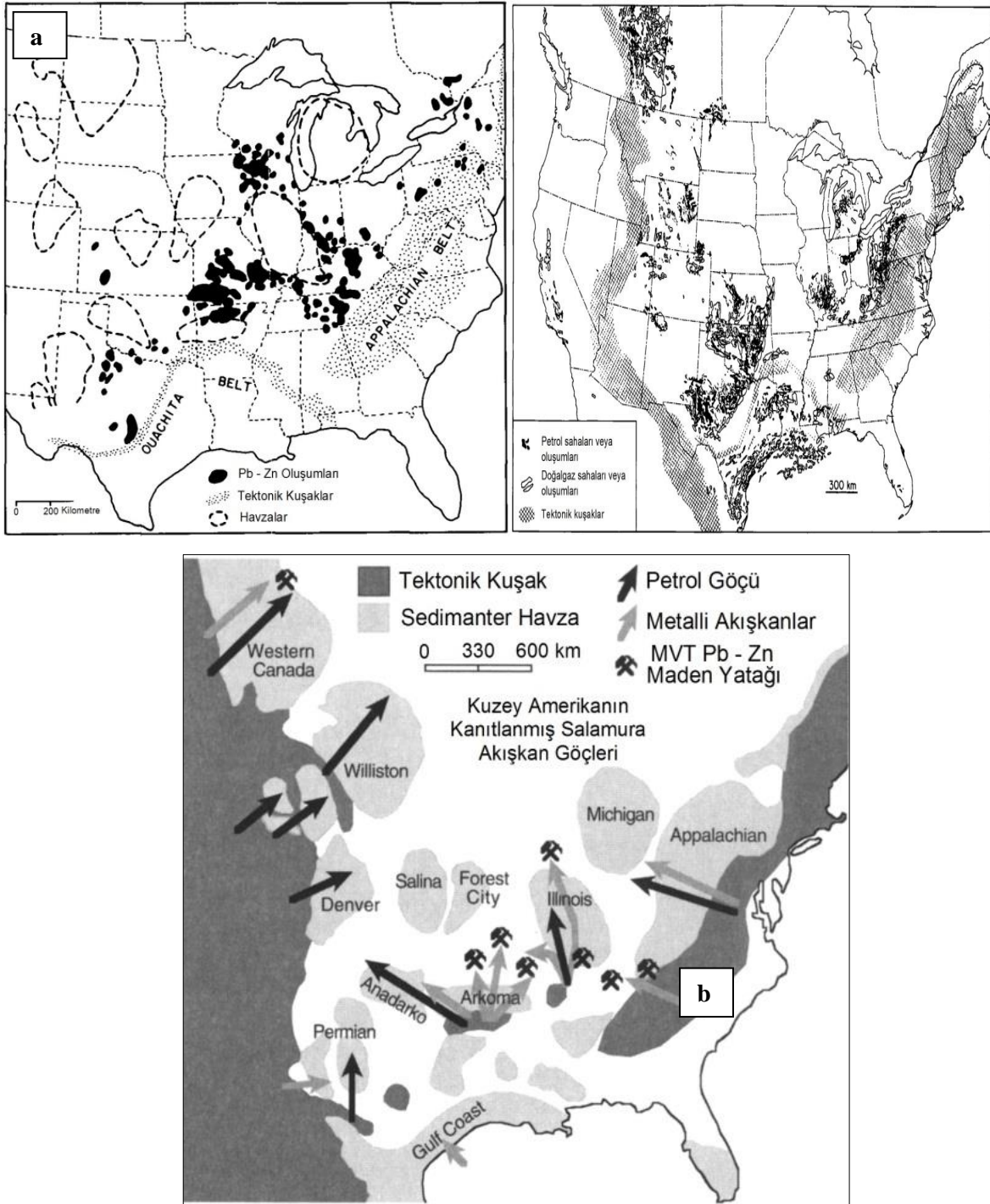
Öncel çalışmaların sonuçları (Oliver, 1986; Wallace ve diğ., 2002; Kendrick ve diğ., 2011; Ostendorf ve diğ., 2015; Saintilan ve diğ., 2019; Wng ve diğ., 2019; Özdemir ve Palabıyık, 2019a), aynı sedimanter havzadaki Pb-Zn yataklarının ve hidrokarbon rezervuarlarının, aynı sedimanter havzada oluşan Pb-Zn ve hidrokarbonların aynı akışkan tarafından havzaya birlikte taşınması ve biriktirilmesi sonucunda oluştuğunu göstermektedir (Şekil 1). Bir rift havzasında, derin su, organik madde ve Pb-Zn'ce zengin kayalar (Özdemir ve Palabıyık, 2019b), hem Pb-Zn yatakları hem de hidrokarbon rezervuarları için kaynak olarak kullanılmıştır. Pb-Zn ve hidrokarbonlar, diyajenez sırasında gözeneklerden ayrılmış ve akışkanlarla birlikte taşınmıştır. Topoğrafik yükselme ve havzanın sıkışması sonucunda sıklaşan sedimanlardan türeyen Pb-Zn ve hidrokarbon içeren akışkanlar, akiferler boyunca yatay olarak göç etmiş ve Pb-Zn cevherleşmesi ile hidrokarbon birikiminin farklı çökme ve kapanma mekanizmaları ile gerçekleştiği ana ve alt havzadaki faylar boyunca havzanın kenarlarına ve paleo-yükselime dikey olarak yönelmiş ve Pb-Zn yatakları ve hidrokarbon rezervuarlarını oluşturmuştur. Pb-Zn cevherleri; faylar, kırık bölgeleri, karstik/erime boşlukları ve uyumsuzluk yüzeylerinde cevherli akışkanların uygun jeokimyasal bariyerlerle karşılaştığı alanlarda çökmüştür. Hidrokarbonlar ise, stratigrafik, litolojik ve yapısal kapanlarda birikmiştir. Farklı çökme ve kapanma mekanizmaları nedeniyle, Pb-Zn cevherleşmeleri ve hidrokarbon rezervuarlarının çökme ve birikme alanları bir dereceye kadar konumsal olarak farklıdır. Genç orojenezler, havza yükselmesine ve kıvrımlanmasına, havzadaki hidrokarbon rezervuarlarının bir kısmının yüzeylenmesine ve tahribatına, yaygın olarak da yüzeyde bitüme dönüşmesine sebep olmuştur. Cevher ve yan kayaçlardaki organik madde ortak bir kaynağa sahiptir (Şekil 2-4).



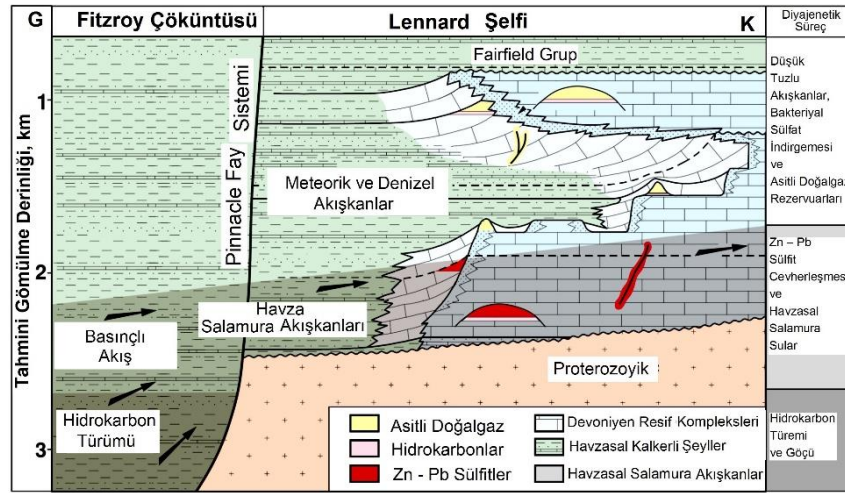
Şekil 1. (a) Orojenez (dağ oluşumu) sırasında, oluştuğu denizel sedimanter havzadan taşınan hidrokarbonlarca ve metallerce zengin tektonik salamuraların, bir havzada sıralı olarak hidrokarbon rezervuarlarını ve bir Pb-Zn yatağı oluşturması. Doğalgaz rezervuarları ve antrasit yatakları, orojeneze petrol ve bitümlü kömürden daha yakındır. Koyu siyah renkli oklar, gömülü sedimanlardan atılan tektonik salamuraların akış yönünü göstermektedir. Kıtasal kabuk, 35 km kalınlığında ve diyagramın yatay ölçeği, 500 km'dir (Oliver, 1986). (b) Hidrokarbonlar ve Pb-Zn yatakları arasındaki ilişki için önerilen model (Warren, 2000'den).

Yatakta, el numunesinde ve mikroskop ölçeğinde, Pb-Zn cevherleri konumsal olarak hidrokarbonlarla ilişkilendirilebilmektedir. Sedimanlardaki organik madde; maden yataklarında kerojen, bitüm, katı karbon, hidrokarbon gazı ve dahası kırıklarda ve sıvı kapanımlarda önemli miktarlarda serbest petrol gibi farklı biçimlerde ortaya çıkabilmektedir (Şekil 5) (Macqueen ve Powell, 1983; Krebs ve Macqueen, 1984; Leventhal, 1990; Henry ve diğ., 1992; Spirakis ve Heyl, 1992; Jakobsen ve Ohmoto, 1992; Ming-An ve diğ., 1995; Broadbent ve diğ., 1998; Rantitsch ve diğ., 1999; Rasmussen ve Krapez, 2000; Wallace ve diğ., 2002; Gregg, 2004; Montanez, 2004; Spangenberg ve Herlec, 2006; Billström ve diğ., 2012; Wu ve diğ., 2013; Pons ve diğ., 2017; Sośnicka ve Lüders, 2018; Xiong ve diğ., 2019;

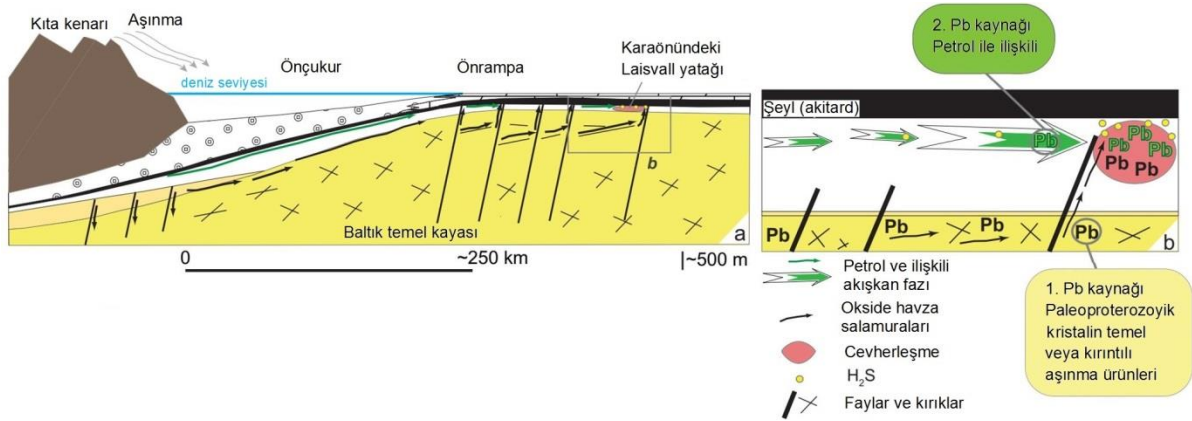
Wang ve diğ., 2019). Pb-Zn cevherleşmesi ile hidrokarbonlar/bitüm arasında parajenetik olarak yakın bir ilişki olduğu belirlenmiştir (Şekil 6) (Shabo ve diğ., 1983; Krebs ve Macqueen, 1984; Spirakis ve Heyl, 1992; Jakobsen ve Ohmoto, 1992; Montanez, 1994; Rasmussen ve Krapez, 2000; Parnell ve McCready, 2000; Spangenberg ve Herlec, 2006; Pons ve diğ., 2017; Xiong ve diğ., 2019; Wang ve diğ., 2019).



Şekil 2. Orta ve Doğu Amerika'daki Pb-Zn yatakları ve petrol sahaları (a. Oliver, 1986, b. Bethke ve Marshak, 1990).



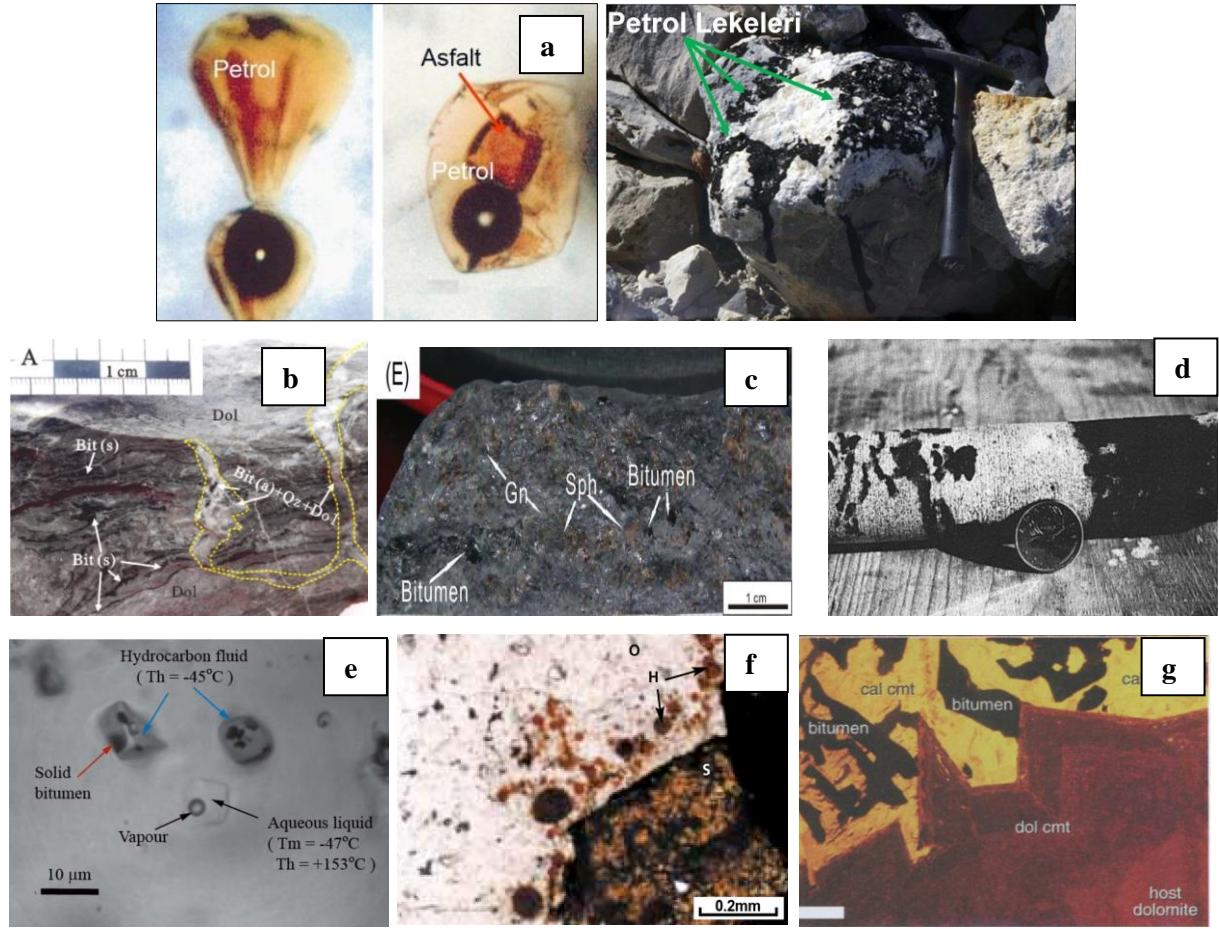
Şekil 3. Lennard şelfindeki (Avustralya) hidrokarbon birikimleri ile Zn-Pb cevherleşmesi arasındaki ilişki (Wallace ve diğ., 2002)



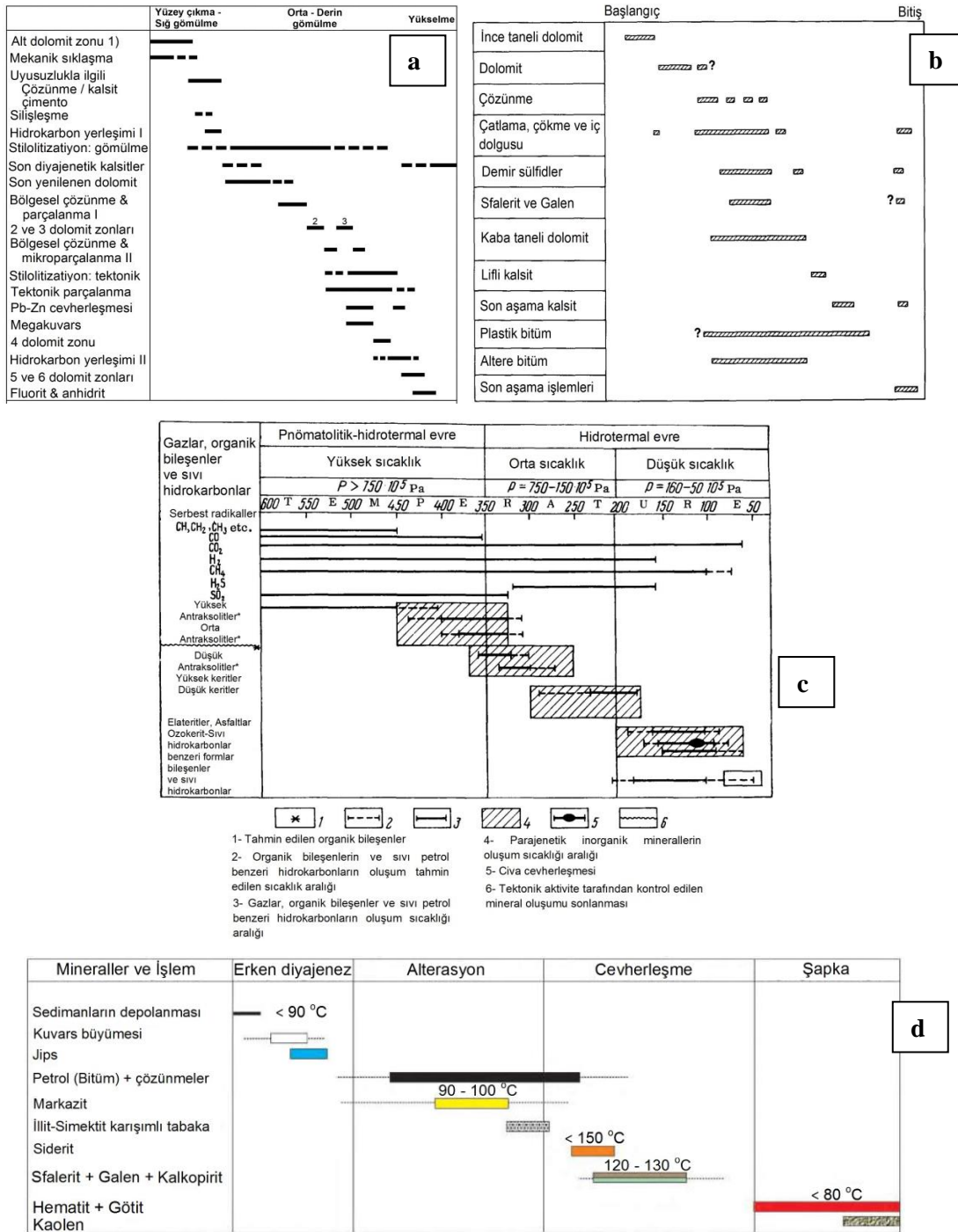
Şekil 4. "Petrol kaynaklı kurşun" ve "temel kaynaklı kurşun" cevheri içeren Laisvall (İsveç) cevherleşmesi için jeodinamik yapı (Saintilan ve diğ., 2019'dan).

Petrollü Sichuan Havzası'nın güneybatı kenarında bulunan Sichuan-Yunnan-Guizhou polimetalik bölgesindeki petrol/gaz oluşum geçmişi (Şekil 7), kaynak yatağın artan gömülme derinliği ile hidrokarbonların yavaş yavaş olgunlaştığını göstermektedir. Ediakaran'dan itibaren, bölgedeki sedimanter ortam kısmen durağandır. Ancak, sık düşey kabuk hareketleri mevcuttur. İlk hidrokarbon birikimi, Orta-Üst Kambriyen-Silüriyen döneminde meydana gelmiştir ve en erken oluşan paleo-petrol rezervuarı, ilk nesil bozulmuş bitümü oluşturan Silüriyen sonundaki tektonik yükselme nedeniyle tamamen yok edilmiştir. Kaynak yatak, Alt Permian sırasında tekrar gömülmüş ve petrol rezervuarı oluşumunun ikinci dönemi Üst Paleozoyik sırasında meydana gelmiştir. Gömülme derinliğinin artmasıyla, Triyas döneminde paleo-petrol rezervuarındaki petrolün termal parçalanması, bir paleo-gaz rezervuarı oluşmasına sebep olmuştur. Paleo-petrol rezervuarından paleo-gaz rezervuarına dönüşüm

sırasında oluşan ikinci nesil bitüm, Üst Triyas ve Üst Kretase arasında paleo-gaz rezervuarının tektonik yükselimi nedeniyle tamamen tahrip olmuştur. Pb-Zn yatakları içeren petrol/gaz rezervuarlarında hidrokarbon birikimi iki dönemde meydana gelmiştir. 468.3 ± 3.8 milyon yıldaki metalojenez, ilk petrol/gaz birikimi dönemine karşılık gelirken, 206.0 ± 6.5 milyon yıldaki metalojenez, paleo-petrol rezervuarının bir paleo-gaz rezervuarına dönüşümüne karşılık gelmektedir. Bölgede, Pb-Zn yatakları ile petrol/gaz rezervuarlarının bir arada bulunması, paleo-petrol/gaz rezervuarları ile Pb-Zn yataklarının aynı kökene sahip olduğunu göstermektedir (Wang ve diğ., 2019)



Şekil 5. Pb-Zn yataklarındaki makroskopik ve mikroskopik ölçekte görülen hidrokarbonlar. a. Mississippi Vadisi Tipi (MVT) Pb-Zn cevher örneklerinde, petrol rezervuarı suyu sıvı kapanımları ve kayaçlardaki petrol lekeleri (<http://eps.mcgill.ca/~courses/c452/>). b. Damar tipi bitüm oluşumları (Xiong ve diğ., 2019). c. Cevherdeki bitüm bileşeni (Wu ve diğ., 2013). d. Orta ve kaba taneli kristalin dolomit karotundaki ağır petrol (Macqueen ve Powell, 1983). e. Hidrokarbon ve sıvı kapanımları (Billström ve diğ., 2012). f. Cevher-aşamalı kalsit (O) büyümesi ve sfalerit çevresindeki hidrokarbonlar (H) (Wallace ve diğ., 2002). g. Dolomitteki bitüm dolgusu (Gregg, 2004).

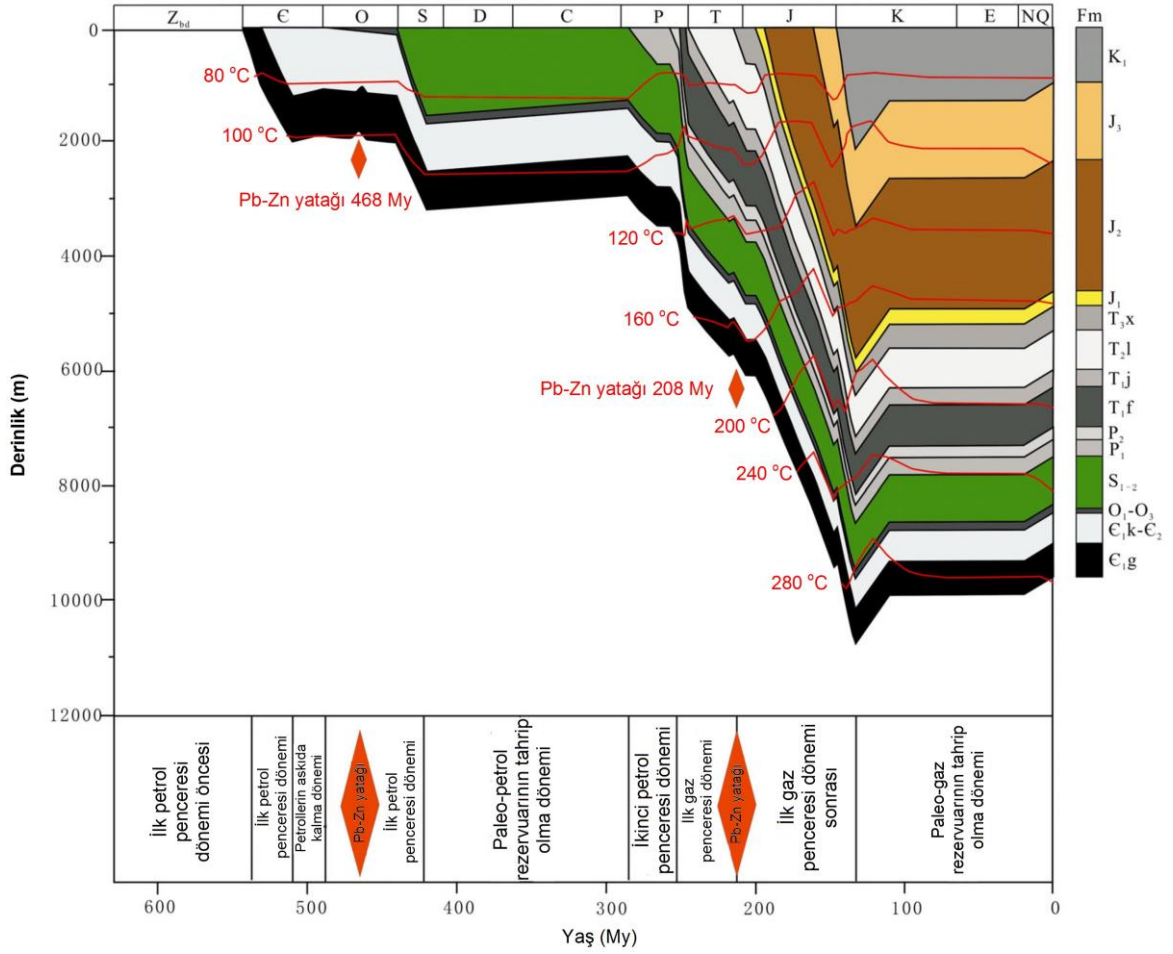


Şekil 6. Pb-Zn yataklarındaki parajenezin özeti (a. Montanez, 1994; b. Krebs ve Macqueen, 1984; c. Shabo, 1983; d. Pons ve diğ., 2017).

3. Pb-Zn YATAKLARI VE HİDROKARBONLARIN YAŞLARININ DOĞRUDAN BELİRLENMESİ VE BİRBİRİ İLE İLİŞKİLİNDİRİLMESİ İÇİN Re-Os İZOTOP SİSTEMİNİN KULLANILMASI

Pb-Zn yatakları ile hidrokarbonlar ilişkilendirilirken, kaynaklar ve yan kayaçlar arasındaki ilişkiyi bilmek önemlidir. Pb-Zn cevherleri ve hidrokarbonlar, yaşıtlı veya farklı

yaşlı olabilirler (Şekil 6 ve 7). Re-Os izotop sistemi, bu durumda belirli ölçülerde metamorfizma ve orojenezin (dağ oluşumunun) yapısal ilişkileri bozduğu sahalarda başarıyla kullanılabilir. Bu izotop sistemi, hem Pb-Zn yataklarının, hem de organik maddece zengin kayalar ile hidrokarbonların/petrollerin yaşlarının belirlenmesi için kullanılmaktadır (Cohen, 2004; Marques, 2012; Stein ve Hannah, 2014; Özdemir ve Palabıyık, 2019c). Ayrıca, bu sistem, birçok çalışmada Pb-Zn yataklarının yaşlarının belirlenmesinde de kullanılmıştır (Morelli ve diğ., 2004; Yao ve diğ., 2007; Zhang ve diğ., 2011; Spry ve diğ., 2014; Liu ve diğ., 2015; Li ve diğ., 2016; Hnatyshin ve diğ., 2019; Liu ve diğ., 2019).



Şekil 7. Mayuan MVT Pb-Zn yatağı ve paleo-petrol/gaz rezervuarı arasındaki ilişki (Wang ve diğ., 2019). C1g: Alt Kambriyen yaşlı kaynak kaya (kumtaşı ve şeyl), C1k-C2: Alt - Üst Kambriyen yaşlı kumtaşı, şeyl ve kireçtaşı, O1-O3: Ordovisiyen yaşlı kumtaşı, şeyl ve kireçtaşı, S1-2: Alt-Orta Siluriyen yaşlı kumtaşı şeyl ve kireçtaşı, P1: Alt Permiyen yaşlı kireçtaşı, P2: Üst Permiyen yaşlı şeyl ve kireçtaşı, T1f: Alt Triyas yaşlı şeyl ve kireçtaşı, T1j: Alt Triyas yaşlı jips ve kaya tuzları, T2l: Orta Triyas yaşlı kireçtaşı, jips ve kaya tuzları, T3x: Üst Triyas yaşlı kumtaşı ve şeyl, J1z: Alt Jura yaşlı kumtaşı ve şeyl, J2: Orta Jura yaşlı çamurtaşı, J3: Üst Jura çamurtaşı ve kumtaşı, K1: Alt Kretase.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, Pb-Zn yatakları ile hidrokarbonların oluşumuna yol açan tektonik ve magmatik süreçlerin oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, Pb-Zn yatakları ile hidrokarbonların oluşumunun birbiri ile yakın ilişkili olduğu belirlenmiştir. Bu sayede, aynı havzada/bölgede bulunan Pb-Zn yatakları, hidrokarbon aramacılığında sığ ve güvenilir bir belirteç olarak kullanılabilir. Aynı havzadaki/bölgedeki Pb-Zn yatakları ile hidrokarbonlarda yapılacak Re-Os izotop analizlerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda, hem Pb-Zn yataklarının hem de hidrokarbonların jeolojik yaşlarının belirlenebileceği ve birbirleri ile ilişkilendirilebileceği kanaatine varılmıştır. Tanımlanan bu ilişki, petrol ve doğalgaz rezervuarlarının yerlerini, Pb-Zn yatakları kılavuzluğunda daha iyi tahmin etmemizi sağlayacaktır. Bu amaçla, petrol oluşumunun denizel ortamlarla ilişkili olması nedeniyle, Tetis metalojenezi ile ilişkili Pb-Zn yatakları petrol ve doğalgaz aramada birincil kılavuz olarak alınabilir. Ayrıca, Re-Os izotop analizleri ile aracılığı hem Pb-Zn yataklarının hem de hidrokarbonların oluştuğu tektonik ortamlar hakkında da faydalı bilgiler elde edilebilir. Petrol ve doğalgaz rezervuarlarının aranmasında ve havzanın/bölgenin tektonik tarihçesinin yorumlanmasında, örnek çalışmalarda da görüldüğü gibi, bilinen Pb-Zn yataklarının bir rehber olarak kullanılması, petrol ve doğalgaz bulunma olasılığı olan sığ ve derin yapıların belirlenmesi için yeni ve güvenilir bir arama yöntemi olacaktır. Bu amaçla, yüzeysel hiçbir hidrokarbon emaresi (kaynak kaya mostrası ile petrol veya doğalgaz sızıntısı veya sahası) bulunmayan, fakat işletilebilir boyutta bir Pb-Zn yatağının/yataklarının bulunduğu havzalarda/bölgelerde, suda TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analizi (Özdemir, 2018; 2019a,b,c; Özdemir ve diğ., 2020) bir petrol ve doğalgaz arama yöntemi olarak kullanılabilir. Önerilen yeni tekniğin (rezervuar hedefli), klasik organik jeokimyasal yöntemlerle (kaynak kaya hedefli) başarı oranı %10-20 dolayında olan (yüksek riskli) petrol ve doğalgaz aramalarının, risk ve maliyetlerini oldukça düşürerek keşif başarı oranını artıracığı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Anderson, G. M. (1991). Organic maturation and ore precipitation in Southeast Missouri. *Economic Geology*, 86, 909-926.
- Anderson, G. M. (2008). The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-type ore deposits. *Economic Geology*, 103, 1683-1690.
- Baines, S. J., Burley, S. D., Gize, A. P. (1993). Base metal sulphide mineralisation in North Sea hydrocarbon reservoirs: evidence for mass solute transfer during burial. *GEOFLUIDS'93*, Extended Abstracts, 435-438.

- Barton, P. B. (1967). Possible role of organic matter in the precipitation of the Mississippi Valley ores. *in: Genesis of Stratiform Lead-Zinc-Barite-Fluorite Deposits* (J.S. Brown, ed.), Econ. Geol Monograph., 3, 371-378.
- Bethke, C. M., Marshak, S. (1990). Brine migrations across North America - the plate tectonics of groundwater. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, 18, 287-315.
- Billström, K., Broman, C., Schneider, J., Pratt, W., Skogsmo, G. (2012). Zn-Pb ores of Mississippi Valley type in the Lycksele-Storuman district, Northern Sweden: A possible rift-related Cambrian mineralisation event. *Minerals*, 1, 169-207.
- Bottoms, B., Potra, A., Samuelsen, J. R., Schutter, S. R. (2019). Geochemical investigations of the Woodford-Chattanooga and Fayetteville Shales: Implications for genesis of the Mississippi Valley-type Zn-Pb ores in the southern Ozark Region and hydrocarbon exploration, *AAPG Bulletin*, doi: 10.1306/12171818101.
- Bouabdellah, M., Niedermann, S., Velasco, F. (2015). The Touissit-Bou Bekker Mississippi Valley-type district of Northeastern Morocco: Relationships to the Messinian salinity crisis, Late Neogene-Quaternary alkaline magmatism, and buoyancy-driven fluid convection. *Economic Geology*, 110, 1455-1484.
- Broadbent, G., Myers, R., Wright, J. (1998). Geology and origin of shale hosted Zn-Pb-Ag mineralization at the Century deposit, Northwest Queensland, Australia. *Economical Geology*, 93, 1264-1294.
- Carpenter, A.B., Trout, M.L., Pickett, E.E. (1974). Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and zinc-rich oil field brines in central Mississippi. *Economical Geology*, 69, 1191-1206.
- Carter, J.S. (1981). The connection between gaseous hydrocarbons and lead-zinc mineralisation. Ph.D. Thesis, University of London., 198 p.
- Cohen, A. S., Coe, A. L., Bartlett, J. M., Hawkesworth, C. J. (1999). Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 167, 159-173
- Connan, J. (1979). Genetic relation between oil and ore in some Pb-Zn-Ba ore deposits. *Spec. Publ. Geol. Soc. S. Aft.*, 5, 263-274.
- Cooke, D.R., Bull, S.W., Large, R.R., Mcgoldrick, P.J. (2000). The importance of oxidized brines for the formation of Australian Proterozoic stratiform sediment-hosted Pb-Zn (Sedex) deposits. *Economic Geology*, 95(1), 1-18.
- Dozy, J. J. (1970). A geological model for the genesis of the lead-zinc ores of the Mississippi Valley, U.S.A. *Institute of Mining and Metallurgy Transactions*, Section B 79, 163-170.
- Eisenlohr, B. N., Tompkins, L.A., Cathles, L.M., Barley, M.E., Groves, D.I. (1994). Mississippi Valley-type deposits: products of brine expulsion by eustatically induced hydrocarbon generation? An example from northwestern Australia. *Geology*, 22, 315-318.
- Etminan, H., Hoffmann, C. F. (1989). Biomarkers in fluid inclusions: A new tool in constraining source regimes and its implications for the genesis of Mississippi Valley-type deposits. *Geology*, 17, 19-22.
- Eugster, H. P. (1985). Oil shales, evaporites and ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 619-635.
- Ferguson, J. (1984). The methane content of some Carboniferous limestones from the northern Pennines and its relationship to mineralisation. *Proceedings of the Yorkshire Geological Society*, 45, 1-2, 67-69.
- Ferguson, J. (1987). A possible role for light hydrocarbons in Pb/Zn mineral exploration. *Mineralogical Magazine*, 51, 527-533.

- Giordano, T. H. (1985). A preliminary evaluation of organic ligands and metal-organic complexing in Mississippi Valley-type ore solutions. *Economical Geology*, 80, 96-106.
- Giordano, T. H. (2002). Transport of Pb and Zn by carboxylate complexes in basinal ore fluids and related petroleum-field brines at 100 °C: the influence of pH and oxygen fugacity. *Geochem. Trans.*, 3(8), 56-72.
- Gize, A. P., Barnes, H. L. (1994). Organic contributions to Mississippi Valley-type lead-zinc genesis-a critical assessment. in Fontbote L, Boni (eds) *Sediment-Host Zn-Pb Ores*. Springer, 13-26.
- Gize, A. P., Barnes, H. L. (1987). The organic geochemistry of two Mississippi Valley-type lead - zinc deposits. *Economic Geology*, 82, 457-470.
- Gorzhevskiy, D. I. (1987). On the role of organic matter in ore formation. *International Geology Review*, 29(2), 207-217.
- Gregg, J. M. (2004). Basin fluid flow, base-metal sulphide mineralization and the development of dolomite petroleum reservoirs. Braithwaite, C.J.R., Rizzi, G., and Darke, G. (eds). *The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs*. Geological Society, London, Special Publications, 235, 157-175.
- Gregg, J. M., Shelton, K. L. (2012). Mississippi Valley-type mineralization and ore deposits in the Cambrian-Ordovician great American carbonate bank. in J. R. Derby, R. D. Fritz, S. A. Longacre, W. A. Morgan, and C. A. Sternbach, eds., *The Great American Carbonate Bank: The Geology and Economic Resources of the Cambrian-Ordovician Sauk Megasequence of Laurentia*. AAPG Memoir 98, 161-185.
- Henry, A. L, Anderson, G. M., Heroux, Y. (1992). Alteration of organic matter in the Viburnum Trend lead-zinc district of southeast Missouri. *Economic Geology*, 87, 288-309.
- Hnatyshin, D., Creaser, R. A., Meffre, S., Stern, R. A., Wilkinson, J. J., Turner, E. C. (2019). Understanding the microscale spatial distribution and mineralogical residency of Re in pyrite: Examples from carbonate-hosted Zn-Pb ores and implications for pyrite Re-Os geochronology. *Chemical Geology*, 533, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119427>.
- Huston, D. L., Stevens, B., Southgate, P. N., Muhling, P., Wyborn, L. (2006). Australian Zn-Pb-Ag ore-forming systems: a review and analysis. *Economic Geology*, 101, 1117-1157.
- Jakobsen, V. H., Ohmoto, H. (1992). Bitumen associated with precipitation of sulphides in carbonate-hosted vein mineralization, North Greenland. In: Parnell J, Kucha H, Landais P (eds) *Bitumen in Ore Deposits*. Springer, 399-414.
- Kendrick, M. A., Phillips, D., Wallace, M., 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.
- Kesler, S. E., Jones, H. D., Furman, F. C., Sassen, R., Anderson, W. H., Kyle, J. R. (1994). Role of crude oil in the genesis of Mississippi Valley-type deposits: evidence from the Cincinnati arch. *Geology*, 22, 609-612.
- Krebs, W., Macqueen, R. (1984). Sequence of diagenetic and mineralization events, Pine Point lead- zinc property, Northwest Territories, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 32(4), 434-464.
- Lee, M. K., Williams, D. D. (2000). Paleohydrology of the Delaware basin, western Texas: overpressure development, hydrocarbon migration, and ore genesis. AAPG Bulletin, 84, 961-974.

- Leventhal, J. S. (1990). Organic matter and thermochemical sulfate reduction in the Viburnum Trend, Southeast Missouri. *Economic Geology*, 85, 622-632.
- Li, D., Chen, H., Pete Hollings, P., Zhang, L., Mi, M., Li, J., Fang, J., Wang, C., Lu, W. (2016). Re-Os pyrite geochronology of Zn-Pb mineralization in the giant Caixiashan deposit, NW China. *Miner Deposita*, 51, 309-317.
- Liu, Y., Qi, L., Gao, J., Ye, L., Huang, Z., Zhou, J. (2015). Re-Os dating of galena and sphalerite from lead-zinc sulfide deposits in Yunnan province, SW China. *Journal of Earth Science*, 26(3), 343-351.
- Liu, Y., Song, Y., Fard, M., Zhou, L., Hou, Z., Kendrick, M. A. (2019). Pyrite Re-Os age constraints on the Irankuh Zn-Pb deposit, Iran, and regional implications. *Ore Geology Reviews*, 104, 148-159.
- Macqueen, R. W., Powell, T. G. (1983). Organic geochemistry of the Pine Point lead-zinc orefield and region, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology*, 78, 1-25.
- McGoldrick, P., Large, R. (1998). Proterozoic stratiform sediment-hosted Zn-Pb-Ag deposits. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, 17(4), 189-196.
- Marques, J. C. (2012). Overview on the Re-Os isotopic method and its application on ore deposits and organic-rich rocks. *Geochimica Brasiliensis*, 26(1), 49-66 .
- Ming-An, H., Disnar, J. R., Sureau, J. F. (1995). Organic geochemical indicators of biological sulphate reduction in early diagenetic Zn-Pb mineralization: the Bois-Madame deposit (Gard, France). *Applied Geochemistry*, 10, 419-435.
- Montacer, M., Disnar, J. R., Orgeval, J. J., Trichet, J. (1988). Relationship between Zn-Pb ore and oil accumulation processes: example of the Bou Grine Deposit (Tunisia). *Organic Geochemistry*, 13, 423-431.
- Montanez, I. P. (1994). Late diagenetic dolomitization of Lower Ordovician, upper Knox carbonates: A record of the hydrodynamic evolution of the southern Appalachian Basin. *AAPG Bulletin*, 78, 1210-1239.
- Mossman, D. J. (1999). Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 66, 241-247.
- Morelli, R. M., Creaser, R. A., Selby, D., Kelley, K. D., Leach, D. L., King, A. R. (2004). Re-Os sulfide geochronology of the Red Dog sediment-hosted Zn-Pb-Ag deposit, Brooks Range, Alaska. *Economic Geology*, 99, 1569-1576.
- Oliver, J. (1986). Fluids expelled tectonically from orogenic belts: their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena. *Geology*, 14, 99-102.
- Ostendorf, J., Henjes-Kunst, F., Mondillo, N., Boni, M., Schneider, J., Gutzmer, J. (2015). Formation of Mississippi Valley-type deposits linked to hydrocarbon generation in extensional tectonic settings: Evidence from the Jabali Zn-Pb-(Ag) deposit (Yemen). *Geology*, 43, 1055-1058.
- Özdemir, A. (2018). Suda TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analizinin petrol ve doğalgaz arama amaçlı kullanımı: Türkiye'den ilk önemli sonuçlar. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6(4), 615-636.
- Özdemir, A. (2019a). Hasanoğlan (Ankara) petrol sisteminin organik hidrojeokimyasal kanıtları. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 25(6), 748-763.
- Özdemir, A. (2019b). Büyük Menderes grabeni (Batı Anadolu) Neojen öncesi petrol sisteminin organik hidrojeokimyasal kanıtları ve potansiyel kapanlar. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 325-354.

- Özdemir, A. (2019c). Mamak (Ankara) çalışan petrol sisteminin jeokimyasal kanıtı olarak olgun hidrokarbonca zengin sular ve bölgedeki potansiyel kapan alanı. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 17, 244-260.
- Özdemir, A., Palabiyik, Y. (2019a). A shallow and reliable indicator for deep oil and gas accumulations in the subsurface: Metallic ore deposits (*Yeraltındaki derin petrol ve doğalgaz birikimleri için sığ ve güvengil bir belirteç: Metalik maden yatakları*). *IV. Uluslararası Bilimsel ve Mesleki Çalışmalar Kongresi - Mühendislik Bilimleri (BILMES EN)*, 07 - 10 Kasım 2019, Ankara, 40-57.
- Özdemir, A., Palabiyik, Y. (2019b). A new approach to petroleum source rock occurrence: The relationships between petroleum source rock, ophiolites, mantle plume and mass extinction (*Petrol kaynak kayası oluşumuna yeni bir yaklaşım: Petrol kaynak kayası, ofiyolitler, manto sorgucu ve toplu yokolma arasındaki ilişkiler*). *IV. Uluslararası Bilimsel ve Mesleki Çalışmalar Kongresi - Mühendislik Bilimleri (BILMES EN)*, 07 - 10 Kasım 2019, Ankara, 28-39.
- Özdemir, A., Palabiyik, Y. (2019c). Use of Rhenium-Osmium (Re-Os) isotope for direct dating of organic-rich rocks and hydrocarbons/oils in petroleum geology: A review (*Petrol jeolojisinde organik maddece zengin kayaların ve hidrokarbonların/petrollerin yaşlarının doğrudan belirlenmesi için Re-Os izotopunun kullanımı: Bir inceleme*). *ISPEC 4th International Conference on Engineering & Natural Sciences*, October 18-20, Ankara, Turkey, 46-59.
- Özdemir, A., Karataş, A., Palabiyik, Y., Yaşar, E., Sahinoglu, A. (2020). Oil and gas exploration in Seferihisar Uplift (Western Turkey) containing an operable-size gold deposit: Geochemical evidence for the presence of a working petroleum system. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, 6(1), Doi: 10.1007/s40948-020-00152-2.
- Parnell, J., McCready, A. (2000). Paragenesis of gold- and hydrocarbon-bearing fluids in gold deposits. *in: M. Glikson and M. Mastalerz (eds.) Organic Matter and Mineralisation: Thermal Alteration, Hydrocarbon Generation and Role in Metallogenesis*, 38-52.
- Peling, L. L. (1973). Bitumens associated with lead, zinc and fluorite ore minerals in North Derbyshire, England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3), 401-417.
- Pons, M. J., Franchini, M. B., Rainoldi, A. L., Cesaretti, N. N., Giusiano, A. (2017). The roll of hydrocarbons in the copper, zinc and lead mineralization of Mesozoic rocks from Neuquén Basin (Argentina). *XX Congreso Geológico Argentino*, San Miguel de Tucuman, August 2017 (Tam metin bildiri ve poster).
- Qiaoqing, H., Yitian, W., Xielu, L., Shaocong, C., Ran, W., Juan, Z., Ruiting, W., Junzhi, D., Shenwen, W., Shuangyan, W. (2014). Evolution of ore-forming fluid of the Bafangshan-Erlihe Pb-Zn-Cu deposit in the Fengtai ore cluster, West Qinling, China: Evidence from stable isotopes and fluid inclusions. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 88(supp. 2), 165-167.
- Rantitsch, G., Jochum, J., Sachsenhofer, R. F., Russegger, B., Schroll, E., Horsfield, B. (1999). Hydrocarbon-bearing fluid inclusions in the Drau Range (Eastern Alps, Austria): implications for the genesis of Bleiberg-type Pb-Zn deposits. *Mineralogy and Petrology*, 65, 141-159.
- Rasmussen, B., Krapez, B. (2000). Evidence of hydrocarbon and metalliferous fluid migration in the Palaeoproterozoic Earraheedy Basin of Western Australia. *Journal of the Geological Society*, 157(2), 355-366.
- Rickard, D. T., Willden, M., Marde, Y., Ryhage, R. (1975). Hydrocarbons associated with lead-zinc ores at Laisvall, Sweden. *Nature*, 255, 131-133.

- Rouvier, H., Perthuisot, V., Mansouri, A. (1985). Pb-Zn deposits and salt bearing diapirs in Southern Europe and North Africa. *Economic Geology*, 80, 666-687.
- Saintilan, N. J., Spangenberg, J. E., Chiaradia, M., Chelle-Michou, C., Stephens, M. B., Fontboté, L. (2019). Petroleum as source and carrier of metals in epigenetic sediment hosted mineralization. *Scientific Reports*, 9, 8283.
- Shabo, Z. V., Alekseyeva, N. I., Mamchur, G. P., Manzhas, N. I. (1983). Organic compounds of the Slavyansk ore shows and their association with endogenic mineral formation. *International Geology Review*, 25, 299-308.
- Sośnicka, M., Lüders, V. (2018) Super-deep, TSR-controlled Phanerozoic MVT type Zn-Pb deposits hosted by Zechstein reservoir carbonate, Lower Saxony Basin, Germany. *Chemical Geology*, doi:10.1016/j.chemgeo.2018.04.025.
- Spangenberg, J. E., Macko, S. A. (1998). Organic geochemistry of the San Vicente zinc-lead district eastern Pucara Basin, Peru. *Chemical Geology*, 146, 1-23.
- Spangenberg, J. E., Herlec, U. (2006). Hydrocarbon biomarkers in the Topla-Mežica Zn-Pb deposits, Northern Karavanke/Drau Range, Slovenia: Paleoenvironment at the site of ore formation: *Economic Geology*, 101, 997-1021.
- Spirakis, C. S., Heyl, A. V. (1992). Organic matter (bitumen and other forms) as the key to localisation of Mississippi Valley-type ores. In: Parnell J, Kucha H, Landais P (eds) *Bitumen in Ore Deposits*. Springer, 381-398.
- Spry, P. G., Mathur, R. D., Bonsall, T. A., Voudouris, P. C., Melfos, V. (2014). Re-Os isotope evidence for mixed source components in carbonate-replacement Pb-Zn-Ag deposits in the Lavrion district, Attica, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 108(4), 503-513 .
- Stein, H. J., Hannah, J. (2014). Rhenium-Osmium Geochronology: Sulfides, Shales, Oils, and Mantle. *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. 1-25, DOI 10.1007/978-94-007-6326-5_36-1.
- Sverjensky, D. A. (1984). Oil field brines as ore-forming solution. *Economical Geology*, 17, 23-37.
- Wallace, M. W., Middleton, H. A., Johns, B., Marshallsea, S. (2002). Hydrocarbons and Mississippi Valley-type sulfides in the Devonian reef complexes of the eastern Lennard Shelf, Canning Basin, Western Australia. In: M. Keep and S.J. Moss (Editors), *Sedimentary Basins of Western Australia, Proceedings of Petroleum Exploration Society of Australia Symposium*, Perth, 3, 795-816.
- Wang, G., Huang, Z., Zhao, F., Li, N., Fu, Y. (2019). The relationship between hydrocarbon accumulation and Mississippi Valley-type Pb-Zn mineralization of the Mayuan metallogenic belt, the northern Yangtze block, SW China: Evidence from ore geology and Rb-Sr isotopic dating. *Resource Geology*, DOI: 10.1111/rge.12229.
- Warren, J. K. (2000). Evaporites, brines and base metals: low-temperature ore emplacement controlled by evaporite diagenesis. *Australian Journal of Earth Sciences*, 30, 179-200.
- Wu, Y., Zhang, C., Mao, J., Ouyang, H., Sun, J. (2013). The genetic relationship between hydrocarbon systems and Mississippi Valley-type Zn-Pb deposits along the SW margin of Sichuan Basin, China. *International Geology Review*, 55(8), 941-957.
- Xiong, S., Jiang, S., Ma, Y., Liu, T., Zhao, K., Jiang, M., Zhao, H. (2019). Ore genesis of Kongxigou and Nanmushu Zn-Pb deposits hosted in Neoproterozoic carbonates, Yangtze Block, SW China: Constraints

- from sulfide chemistry, fluid inclusions, and in situ S-Pb isotope analyses. *Precambrian Research*, 333, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105405>.
- Yang, W., Liu, Y. (1992). Geochemical data for organic matter in stratabound sulphide and other ore deposits in China. In: Parnell J, Kucha H, Landais P (eds) *Bitumen in Ore Deposits*. Springer, 415-430.
- Yao, J., Hua, R., Qu, W., Qu, W., Lin, J., Du, A. (2007). Re-Os isotope dating of molybdenites in the Huangshaping Pb-Zn-W-Mo polymetallic deposit, Hunan Province, South China and its geological significance. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 50(4), 519-526.
- Zhang, F., Liu, S., Li, Q., Sun, Y., Wang, Z., Yan, Q., Yan, Z. (2011). Re-Os and U-Pb geochronology of the Earlihe Pb-Zn deposit, Qinling Orogenic Belt, Central China, and constraints on its deposit genesis. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 85(3), 673-682.