

К генезису вод грязевых вулканов по новейшим данным изотопных исследований

А.Б. Гусейнова

Национальная академия наук Азербайджана

Ключевые слова грязевые вулканы, изотопный состав, кислород, водород, гидрокарбонат, стронций.

E-mail: a.huseynova@science.az

İzotop tədqiqatlarının yeni məlumatları əsasında palçıq vulkanlarının suyunun genезisinə dair

A.B. Hüseynova

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası

Açar sözlər: palçıq vulkanları, izotopların tərkibi, oksigen, hidrogen, bikarbonat, stronsium.

Məqələdə palçıq vulkanlarında olan suların izotop tərkibi nəzərdən keçirilir. $\delta^{18}\text{O}$ dəyərləri çox geniş diapazonda dəyişir -0.6 ilə 17.2 ‰, δD -2 - 32 ‰ arasında dəyişir və əhəmiyyətli bir tendensiyanı təşkil etmir, HCO_3^- - 36.6 ‰-dan -11.7 ‰-dək, dəyərlər $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nisbətləri 0.7067 ilə 0.7083 arasında dəyişir. İzotop tədqiqatlarının məlumatlarına əsasən palçıq vulkanlarının sularının bir neçə mənbə ilə əlaqələndirildiyi ehtimal edilir (kondensasiya, çökmə, gil minerallarının susuzlaşması).

On the genesis of mud volcano waters according to the up-to-date isotope studies data

A.B. Huseinova

National Academy of Sciences of Azerbaijan

Keywords: mud volcano, isotopic signature, oxygen, hydrogen, hydrocarbonate, strontium.

The paper reviews the isotopic signature of water phase of mud volcanoes. The values of $\delta^{18}\text{O}$ vary in a wide range - from -0.6 to 17.2 ‰, while δD - from -2 to -32 ‰ and do not form a significant trend, HCO_3^- values fluctuate between 36.6 and -11.7 ‰, correlation values $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ change from 0.7067 to 0.7083. Based on the isotope-studies data it is supposed that mud volcano waters are associated with several sources (condensation, sedimentation, dehydration of clay minerals).

Введение

Проблеме происхождения грязевого вулканизма посвящены работы многих ученых-геологов и нефтяников Азербайджана и зарубежных ученых.

Однако, что касается вопроса генезиса вод, то здесь ситуация дискуссионная и существует несколько мнений.

Как отмечается в работах [1-5] корни грязевых вулканов по геофизическим данным уходят на глубины 8-9 км. Хорошо известно, что толщина осадочного чехла Нижнекуринского района составляет порядка 20-22 км, вскрытая бурением толщина не превышает 6 км и достоверной информации об отложениях, лежащих ниже 6-км отметки у нас нет.

Геологическое строение

В геологическом строении районов исследования принимают участие вулканогенно-осадочные, терригенные и карбонатные породы.

Меловые породы - в некоторых районах Азербайджана выходят на поверхность, вскрыты бурением, а также были идентифицированы в продуктах выбросов ряда грязевых вулканов. Они представлены терригенными, карбонатными, вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами.

Палеоценовый разрез состоит в основном из глинистых пород с многочисленными карбонатными прослоями и залегающих ниже вулканогенно-осадочных пород.

Эоценовый разрез представлен вулканическими породами, однако распространены они далеко не равномерно.

Олигоценые отложения на территории

Азербайджан относятся к майкопской свите, состоящей из глинистых и глинисто-карбонатных пород. Известняки и крупнообломочные терригенные породы встречаются редко и представляют собой тонкие прослои.

Неоген-четвертичные отложения представлены в основном терригенными отложениями (главным образом известняками) и характеризуются значительными изменениями толщины.

Методы исследования

В основу работы лег материал, отобранный в период экспедиционных работ на 48 грязевых вулканах. Анализ общего химического и изотопного составов воды проводился на приборах ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США) и X-7 ICP-MS (Thermo Elemental, США). Погрешность определения концентраций отдельных компонентов этими методами была порядка 10–15 %, но вблизи предела обнаружения могла достигать 50 %. Для определения изотопного состава водорода, кислорода и стронция использовались комплексы аппаратуры корпорации Thermo Electron, включающий прибор масс-спектрометра Delta-V-Advantage, установки Gas-Bench-II и термохимического элементного анализатора Finnigan-TC/EA (δD в H_2O). Извлечение стронция для изотопного анализа проводилось с помощью традиционной ионообменной хроматографии. Соотношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ измерялось на масс-спектрометре MAT-260 с точностью ± 0.00008 .

Результаты и обсуждение

В работе рассматриваются результаты детального опробования вод сорока восьми грязевых вулканов (рис. 1). Пробы, отобранные из разных грифонов и салз на одних и тех же вулканах, по изотопному составу значительно отличаются. Данные по основным грязевым вулканам приведены в таблице. Разница значений для $\delta^{18}O$ и δD составляет порядка ~ 17.8 ‰ и ~ 30 ‰, соответственно.

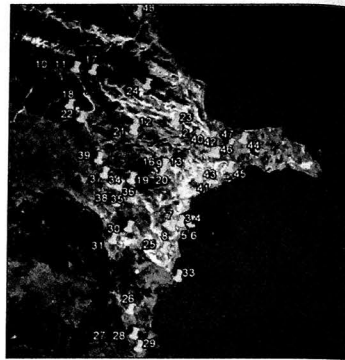


Рис. 1. Карта фактического материала

В водах вулканов значения $\delta^{18}O$ варьируют в широком диапазоне – от -0.6 ‰ до 17.2 ‰, но значения δD в них немного «тяжелее», варьируя от -2 ‰ до -30 ‰ и не формируют значимого тренда. Отсутствие тренда не может быть объяснено влиянием поверхностного испарения, так как исследуемые пробы отбирались из салз с активной деятельностью (изливающихся). Скорее всего, изменения в составе водорода и кислорода в водах грязевых вулканов связаны и изотопными различиями вод, питающих вулканы. Следует отметить, что при росте значений изотопов кислорода и водорода наблюдается снижение значений минерализации.

Обнаружены статистически значимые, но противоположные по знаку корреляционные связи между значениями $\delta^{18}O$ и концентрациями ионов Cl и HCO_3^- .

Они формально указывают на разбавление вод с повышенным содержанием хлор-иона водами, менее минерализованными и более изотопно-тяжелыми по кислороду отражая уча-

Грязевой вулкан	HCO_3^- , мг/л	$\delta^{13}C_{HCO_3^-}$, ‰	$\delta^{18}O$, ‰	δD , ‰
Хидьрлы	107	-8.5	1.0	-30
Большой Мишовдаг	2135	30.1	2.5	-16
Большой Харамы (центр вулкана)	2111	23.4	2.7	-25
Большой Харамы (восточная группа салз)	3428	20.7	2.4	-26
Чиндаг (северная группа салз)	6009	36.6	4.7	-12
Дашгиль (озеро)	1763	-11.7	2.5	-29
Дашмардан (нижняя салзка)	2654	20.1	3.6	-27

стие в формировании изотопного состава H_2O грязевулканических флюидов процесса иллитизации смектита, при котором образуется изотопно-тяжелая возрожденная вода (рис. 2).

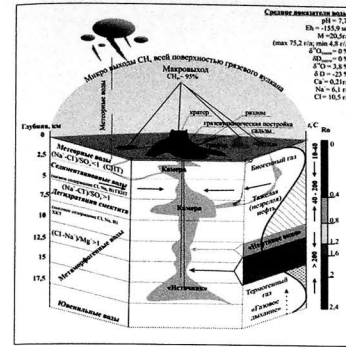


Рис. 2. Схема генезиса вод грязевых вулканов по геохимическим данным (по Т. Плавк с дополнениями автора)

«Возрожденные» воды образуются, главным образом, «за счет дегидратации седиментогенных материалов», т.е. большая часть таких вод выделяется при перестройке структуры глинистых минералов за счет высвобождения из них слабосвязанной воды в процессе уплотнения осадков.

Основной формой CO_2 , растворенной в водах, где значения pH соответствуют нейтральным и/или слабощелочным водам является ион HCO_3^- . Значения $\delta^{13}C_{TDC}$ изменяются в широком диапазоне от -12.9 ‰ до $+37.3$ ‰, в среднем составляя $\delta^{13}C_{TDC} = +16.8$. С ростом концентрации HCO_3^- иона значения $\delta^{13}C_{TDC}$ также увеличиваются, что согласуется с наличием в газе изотопно-тяжелой CO_2 ($\delta^{13}C_{CO_2}$ до $+37.3$ ‰), генезис которой давно обсуждается. Таким образом, обогащение углекислоты тяжелым изотопом углерода не является результатом дегазации или восстановления углекислоты до C_1 при подьеме флюида к поверхности: тогда содержание CO_2 должно было падать. Нельзя, однако, исключить, что на изотопный состав углерода HCO_3^- оказывает влияние и приповерхностное окисление метана. В этом

случае, подмешивание изотопно-легкой CO_2 в высокоминерализованные воды будет сильнее, что в свою очередь повлияет и на значение $\delta^{13}C_{TDC}$, так как концентрации гидрокарбоната-иона в хлор-натриевых водах минимальны.

Значения $^{87}Sr/^{86}Sr$ изменяются в интервале от 0.7067 до 0.7083 , в то время как содержание его изменяется в значительно большем диапазоне от 0.5 мг/л до очень высоких значений 154 мг/л. Два эти показателя между собой образуют отрицательный тренд, но статистического значения он не дает. Однако, ввиду геологической неоднородности площади исследования, при интерпретации изотопных данных тренд следует учитывать.

Выводы

Проблему генезиса грязевулканических вод с ультравысокими значениями $\delta^{18}O$ до 17.2 ‰ нельзя считать решенной, и образование ее возможно если глинистые толщи состоят преимущественно из морских аутогенных глинистых минералов ($\delta^{18}O \approx 25$ ‰) и их дегидратация (или изотопный обмен) в системе вода-порода происходит в изотопном равновесии между минералами и водой при температурах 100 – 120 °C и фракционировании в системе вода-минерал ≈ 12 – 15 ‰. Однако, глинистые толщи, состоящие преимущественно из продуктов физического выветривания имеют существенно более низкие значения $\delta^{18}O$, а условия равновесия, судя по немногочисленным экспериментальным работам, не выполняются, и дегидратационная вода существенно обеднена тяжелым изотопом кислорода по отношению к равновесию [6, 7]. В свою очередь и данные по изотопному составу стронция свидетельствуют об изотопном обмене с до-неогеновыми морскими осадочными карбонатами или вулканогенными породами, при этом изотопный состав кислорода, говорит о том, что воды грязевых вулканов связаны как с вулканическими источниками, где вода характеризуется относительно низкими значениями $\delta^{18}O \leq 0.5$ ‰, а $^{87}Sr/^{86}Sr < 0.7065$ – 0.7070 , так и с карбонатными породами.

Таким образом, можно заключить, что воды грязевых вулканов образуются из нескольких источников: конденсационный, седиментационный и в результате дегидратации смектита, а для уточнения результатов необходимо проведение дополнительных исследований.

Список литературы

1. *Геология* Азербайджана. – Баку: Нафта-Пресс, 2008, т. 7, 671 с.
2. *Гулиев И.С., Павленкова Н.И., Раджабов М.М.* Региональная зона разуплотнения в осадочном чехле Южно-Каспийской впадины // *Литология и полезные ископаемые*, 1988, № 5, с. 123–136.
3. *Рахманов Р.Р.* Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании газонефтеносности недр. – М.: Недра, 1987, 173 с.
4. *Якубов А.А. и др.* Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазосностью. – Баку: ЭЛМ, 1980, 165 с.
5. *Геология* Азербайджана. – Баку: Нафта-Пресс, 2005, т. 2, 277 с.
6. *Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., et al.* The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // *Chemical Geology*, 1980, v. 28, pp. 199-260.
7. *Dubinina E.O., Lavrushin V.Yu., and Avdeenko A.S.* Isotope aspect of water of the mud-volcanic water formation // *Doklady Earth Sciences*, 2004, v. 398, № 5, pp. 672-674.

References

1. *Geologia* Azerbaidzhana. – Baku: Nafta-Press, 2008, t. 7, 671 p.
2. *Guliev I.S., Pavlenkova N.I., Radzhabov M.M.* Regional'naja zona razuplotneniya v osadochnom chekhle Yuzhno-Kaspiyskoy vpadiny // *Litologia i poleznye iskopaemye*, 1988, No 5, s. 123-136.
3. *Rakhmanov R.R.* Gryazevye vulkany i ikh znachenie v prognozirovaniy gazoneftenosnosti neдр. – M.: Nedra, 1987, 173 s.
4. *Yakubov A.A. i dr.* Gryazevoi vulkanizm Sovetskogo Soyuzu i ego svaz' s neftenosnostyu. – Baku: Elm, 1980, 165 s.
5. *Geologia* Azerbaidzhana. – Baku: Nafta-Press, 2008, t. 2, 277 c.
6. *Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., et al.* The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // *Chemical Geology*, 1980, v. 28, pp. 199-260.
7. *Dubinina E.O., Lavrushin V.Yu., and Avdeenko A.S.* Isotope aspect of water of the mud-volcanic water formation // *Doklady Earth Sciences*, 2004, v. 398, No 5, pp. 672-674.