

УДК 550.42

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ

© 2004 г. Е. О. Дубинина, В. Ю. Лаврушин, А. С. Авдеенко

Представлено академиком Н.П. Лаверовым 04.05.2004 г.

Поступило 18.05.2004 г.

Формирование продуктов грязевого вулканизма – следствие взаимодействия многих природных факторов: дегидратации глинистых минералов, синтеза углеводов, испарения и конденсации. Эти процессы, несомненно, влияют на химический и изотопный (δD и $\delta^{18}O$) составы водной фазы грязевых выбросов. Следовательно, изотопные параметры кислорода и водорода вод являются высокоинформативными для понимания процессов, приводящих к возникновению такого явления, как грязевой вулканизм. Изучение изотопного состава грязевулканических вод позволяет оценить роль основных факторов, определяющих процесс формирования грязевых вулканов. С этой целью был изучен изотопный состав кислорода и водорода водной фазы продуктов деятельности 16 грязевых вулканов Таманского п-ова и 4 вулканов Кахетии (Грузия).

Гидрогеохимические данные по этим объектам опубликованы [1], а систематические изотопные исследования продуктов грязевого вулканизма Таманского п-ова и Кахетии проведены впервые. Изотопный анализ водорода и кислорода выполнялся в ИГЕМ РАН на масс-спектрометре DELTA^{plus} (ThermoQuest, Finnigan). Определение величин δD проводилось после разложения воды на металлическом хrome, измерение величин $\delta^{18}O$ – экспресс-методом изотопного уравнивания воды с CO_2 [2], воспроизводимость величин δD и $\delta^{18}O$ составила ± 0.3 и ± 0.2 ‰ соответственно.

Большинство изученных вод относится к гидрокарбонатно-хлоридному натриевому типу, общая минерализация вод таманских вулканов и вулканов Кахетии составляет 10–22 и 20–32 г/л соответственно, они заметно обогащены щелочными и щелочноземельными металлами, В, I и Br. По изотопному составу воды этих вулканов бога-

че ^{18}O и беднее D, чем средний состав океанской воды (см. рис. 1). Как видно из рисунка, почти все исследованные вулканы образуют единый тренд значений δD и $\delta^{18}O$. Отклонения обнаружены в пробах из вулканов Кучугурский и Синяя Балка, воды которых по химическим данным содержат примеси грунтовых вод, и из вулканов Южный Нефтяной (Тамань) и Байда (Кахетия), по своим гидрохимическим признакам имеющих конденсационное происхождение. В воде вулкана Гладковский, сильно обогащенной Li, K, Rb, Cs и Sr, весьма вероятно присутствие Cl–Ca-рассолов юрско-меловых водоносных комплексов.

Изотопные характеристики вод изученных вулканов закономерно распределены в пространстве – с приближением к горному сооружению Большого Кавказа величины δD и $\delta^{18}O$ возрастают: у побережья Азовского моря (вулканы Гнилая, Миска, Чушка, Синяя Балка, Кучугурский) они отличаются более низкими величинами δD и $\delta^{18}O$, чем в районе предгорий Кавказа (вулканы

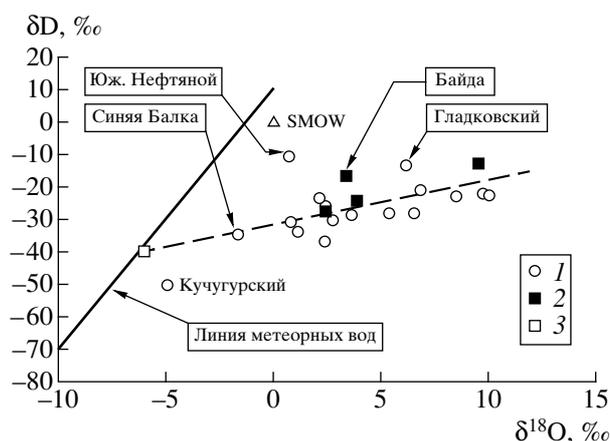


Рис. 1. Изотопный состав кислорода и водорода водной фазы продуктов грязевого вулканизма. Штриховая линия – эволюция изотопного состава вод майкопского палеобассейна в процессе испарения–конденсации в закрытой системе при 200°C. 1 – Таманский п-ов; 2 – Кахетия, 3 – вода майкопского бассейна.

Институт геологии рудных месторождений,
минералогии, петрографии и геохимии
Российской Академии наук, Москва
Геологический институт
Российской Академии наук, Москва

Шуго, Семигорский, Гладковский, Восток, Бугазский). Сопоставление величин δD и $\delta^{18}O$ с химическим составом вод показывает, что с ростом величин δD и $\delta^{18}O$ отмечается снижение концентраций Cl, Br и I, а содержание HSO_3^- и V возрастает.

Изотопные характеристики вод также коррелируют с реконструированными пластовыми температурами формирования подземных вод по отношениям концентраций Li/Na, K/Na и Mg/Na [3–5] (см. рис. 2). Полученный интервал температур (45–170°C) соответствует интервалу глубин от 1 до 4.5 км, согласованное изменение величин δD и $\delta^{18}O$ с температурой генерации их солевого состава отражает, по-видимому, процессы эволюции газо-водных флюидов на различных этапах постседиментационного преобразования пород. В изменении изотопного состава вод, сопровождающем постседиментационные процессы, ключевыми факторами являются: смешение с водами другого генезиса, изотопный обмен с водовмещающими породами, явления испарения–конденсации и преобразование органического вещества. Однако для оценки роли этих факторов и путей эволюции изотопного состава воды необходимо знать ее исходный изотопный состав. Из оценки глубины по пластовым температурам следует, что источником воды для грязевых вулканов Таманского п-ова являются отложения майкопской серии [1]. Это подтверждается и близостью их химического состава к составу пластовых вод [6]. Исходя из суммы геологических и геохимических данных, можно сделать предположение об изотопном составе морской воды майкопского палеобассейна и рассмотреть возможные, наиболее реальные, механизмы дальнейшей изотопной эволюции захороненных вод:

I. Если изотопный состав воды майкопского бассейна соответствовал составу современной океанической воды (SMOW), то наблюдаемый тренд на диаграмме $\delta^{18}O$ – δD можно объяснить процессами постседиментационного взаимодействия захороненных вод с силикатами и карбонатами осадочных пород и последующим разбавлением этих вод инфильтратами метеорного происхождения. В результате изотопно-кислородного обмена формационных вод с породами сначала происходит повышение значений $\delta^{18}O$ без изотопно-водородного сдвига, а последующее смешение с водами метеорного происхождения может вызвать наблюдаемый в водах грязевых вулканов спектр значений δD и $\delta^{18}O$. Однако метеорные воды имеют низкую минерализацию, и обратная корреляция изотопных характеристик и концентраций растворенных галогенов (Cl, Br, I), выявленная для исследованных вулканов, свидетельствует против такой схемы, поскольку подмешивание метеорных вод должно вызывать уменьшение кон-

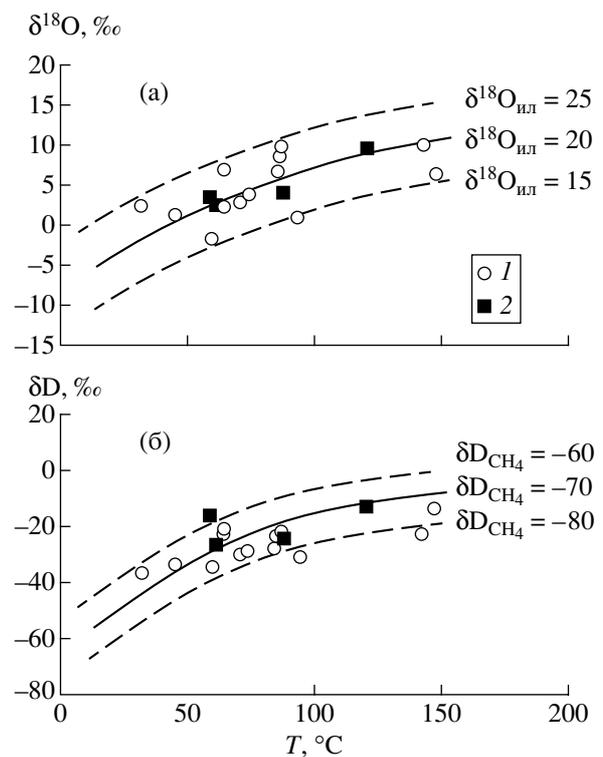


Рис. 2. Зависимость изотопного состава кислорода (а) и водорода (б) водной фазы продуктов грязевого вулканизма от температуры формирования солевого состава вод. На диаграммы нанесены линии изотопного состава воды, равновесной с иллитом (а) и метаном (б) в том же интервале температуры. 1 – Таманский п-ов, 2 – Кахетия.

центраций солей на фоне снижения величин δD и $\delta^{18}O$.

II. Если изотопный состав воды майкопского бассейна отличался от SMOW, то наблюдаемый для грязевых вулканов тренд на диаграмме δD – $\delta^{18}O$ можно получить: при смешении с водами из более глубоких горизонтов юрско-мелового возраста (1); в процессе испарения–конденсации (2) и в результате изотопного переуравновешивания с неорганическим и органическим веществом (3).

Считается, что на диаграмме $\delta^{18}O$ – δD линия древних метеорных вод располагалась примерно так же, как современная [7], а изотопные сдвиги при колебании солёности морской воды приводят к вариациям вдоль нее. Таким образом, экстраполяция полученного для грязевых вулканов тренда до линии метеорных вод может дать искомые значения δD (–40%) и $\delta^{18}O$ (–6%) для воды майкопского палеобассейна (рис. 1). Эти значения приняты нами за исходную точку для построений (1)–(3).

1. Смешение вод майкопского палеобассейна с рассолами юрско-меловых комплексов, имеющих общую минерализацию около 100–200 г/л и значения $\delta^{18}O$ до +9.5 ‰ и δD от –67 до –32 ‰ по

оценкам [8], должно приводить к возрастанию величин $\delta^{18}\text{O}$ при почти постоянных значениях δD , что не соответствует реальной ситуации. Кроме того, процесс накопления D и ^{18}O за счет смешения с юрско-меловыми рассолами должен также сопровождаться возрастанием общей минерализации вод за счет привноса Na, Cl и Br, чего не наблюдается.

2. Процессы испарения–конденсации неоднократно привлекались для объяснения особенностей изотопного состава грязевулканических вод [9, 10], поскольку деятельность вулканов сопровождается выделением спонтанных газов и опресненных конденсационных вод. Расчетные составы конденсата и дистиллята в закрытой системе образуют на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – δD прямые линии, наклон которых контролируется температурой и величиной коэффициентов фракционирования изотопов O и H в системе вода–пар [11]. Эволюция принятого нами исходного состава вод майкопского палеобассейна может дать тренд, идентичный по наклону, наблюдаемому для грязевых вулканов Тамани, если процессы испарения–конденсации протекали при температуре около 200°C (рис. 1). По сравнению с оценками по гидрохимическим геотермометрам температура немного завышена, что вполне можно объяснить как погрешностью гидрохимических оценок, так и погрешностью расчета, вызванной использованием коэффициентов фракционирования в бессоловой системе вода–пар [11].

3. Изотопное переуравновешивание с окружающими породами и органическим веществом захороненных вод майкопского палеобассейна в процессах литогенеза может привести к изменению в них не только изотопного состава кислорода, но и водорода. Задав температуру, полученную по гидрохимическим оценкам [1], и используя коэффициенты фракционирования изотопов O и H в системах иллит–метан–вода [12, 13], мы рассчитали изотопные характеристики вод, буферизуемых по величине δD равновесием с метаном, а по величине $\delta^{18}\text{O}$ – с иллитом. Соответствие расчета природным данным имеет место, если $\delta^{18}\text{O}$ иллита находится в интервале $20 \pm 5\%$, а δD метана $-70 \pm 10\%$ (см. рис. 2). С такой схемой эволюции вод майкопского бассейна согласуется и наблюдаемая обратная корреляция величин δD и $\delta^{18}\text{O}$ с концентрациями галогенов, поскольку при иллитизации смектита происходит снижение солевой нагрузки вод за счет увеличения объема растворителя.

Рассмотренные схемы эволюции изотопных параметров грязевулканических вод – результат достаточно формализованного подхода, продиктованного топологией диаграммы $\delta^{18}\text{O}$ – δD . Тем не менее такой подход позволяет определить роль процессов испарения–конденсации и изотопного обмена в системе иллит–метан– H_2O как доминирующую в эволюции изотопных параметров продуктов грязевого вулканизма. Совершенно очевидно, что эти процессы в природе протекают не изолированно и могут накладываться друг на друга. Повидимому, их сочетание и определяет изотопно-геохимическую эволюцию вод грязевых вулканов Тамани и Кахетии.

Работа выполнена в рамках Программы № 7 фундаментальных исследований ОНЗ РАН “Изотопная геология: геохронология, источники вещества”, проект “Эволюция и сдвиги изотопных отношений в процессах магматизма, рудообразования и взаимодействия флюид–порода: геохронологические и генетические приложения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврушин В.Ю., Корб А., Дейhle А. и др. // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 2. С. 147–182.
2. Авдеенко А.С., Дубинина Е.О. XVI симп. по геохимии изотопов. М: ГЕОХИ, 2001. С. 152.
3. Fournier R.O., Trusdell A.H. // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. V. 37. P. 1255–1275.
4. Fouillac C., Michard G. // Geochemistry. 1981. V. 10. P. 55–70.
5. Kharaka Y.K., Marnier R.H. In: Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories. N.Y.: Springer, 1989. P. 99–117.
6. Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев А.Д. и др. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: ЭЛМ, 1980. 165 с.
7. Sheppard S.M.F. // Revs Miner. 1986. V. 16. P. 165–184.
8. Курбанов М.К. Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М.: Наука, 2001. 260 с.
9. Есиков А.Д. XIV симпозиум по геохимии изотопов. М.: ГЕОХИ, 1995. С. 79–80.
10. Селецкий Ю.Б. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 5. С. 133–138.
11. Horita J., Wesolowski D.J. // Geochim. et cosmochim. acta. 1994. V. 58. P. 3425–3437.
12. Eslinger E.V., Savin S.M., Yeh H. // SEPM. Spec. Publ. 1979. V. 26. P. 113–124.
13. Bottinga Y. // Geochim. et cosmochim. acta. 1969. V. 33. P. 49–64.