

УДК 550.42

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНАТОВ ИЗ ВЫБРОСОВ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ КУРИНСКОЙ ВПАДИНЫ (АЗЕРБАЙДЖАН)

© 2019 г. В. Ю. Лаврушин^{1, *}, Ад. А. Алиев², Б. Г. Покровский¹,
О. А. Козьменко³, О. Е. Киквадзе¹, Э. В. Сокол³

¹ Геологический институт РАН
119017 Москва, Пыжевский пер., 7

² Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана
Азербайджан, Аз1143 Баку, проспект Джавида, 29А

³ Институт геологии и минералогии СО РАН
630090 Новосибирск, проспект Коптюга, 3

*E-mail: v_lavrushin@ginras.ru

Поступила в редакцию 01.10.2018 г.

Исследована серия жильных и рассеянных карбонатов из выбросов грязевых вулканов Азербайджана. Жильные кальциты морфологически разнообразны и связаны с процессами залечивания карбонатами трещинных систем. Большинство из них обладает изотопными характеристиками $\delta^{13}\text{C}$ (от -4 до +2‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (от +20 до +26‰), присущими морским карбонатам. На отдельных вулканах обнаружены обломки жильных кальцитов, обогащенных легким изотопом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от -49.2 до -6‰), которые могли возникнуть в местах разгрузки метановых сипов при высоком стоянии уровня Каспийского моря. В карбонатах, рассеянных в глинистой пульпе, значения $\delta^{13}\text{C}$ меняются от -6.1 до +11.9‰, а $\delta^{18}\text{O}$ от +23.8 до +32.7‰. Показано, что исследованное карбонатное вещество генетически не связано с современными грязевулканическими водами, которые характеризуются высокими концентрациями иона HCO_3^- (до 8 г/л) и значениями $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = +20.0‰$) и $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ср}} = +4.0‰$). Изотопные характеристики и особенности спектров РЗЭ жильных кальцитов позволяют отнести их к продуктам постседиментационных процессов преобразования карбонатного вещества осадков, протекавших при участии седиментационных вод морского генезиса. Полученные данные дают основание рассматривать грязевулканические каналы в качестве систем, практически полностью гидродинамически-изолированных от водоносных комплексов вмещающих отложений.

Ключевые слова: карбонаты кальция, микроэлементы, изотопный состав углерода и кислорода CaCO_3 , грязевые вулканы, Азербайджан, Кавказ.

DOI: 10.31857/S0024-497X20193211-233

По одной из наиболее распространенных гипотез, грязевулканические системы генетически связаны с процессами нефте-газогенерации, происходящими в толще осадочных пород [Губкин, Федоров, 1938]. Многочисленные свидетельства (стратиграфические, литологические, геофизические) согласованно указывают на то, что грязевые вулканы Южно-Каспийской впадины связаны с процессами созревания и генерации углеводородов в мощной толще кайнозойских глинистых осадков, среди которых главную роль играют майкопская и продуктивная толщи [Якубов и др., 1971; 1980; Mazzini et al., 2009]. “Корни” большинства грязевых вулканов этого региона располагаются на глубинах 1–3 км [Planke et al., 2003; Mazzini et al., 2009] и по некоторым оценкам могут достигать 7–10 км [Гу-

лиев и др., 1988]. Исследование фрагментов осадочных пород, присутствующих в грязевулканических брекчиях, дает информацию о возрасте и литологических особенностях глубоко-залегающих горизонтов [Григорянц, 2001]. Это особенно актуально для таких крупных осадочных бассейнов, как Куринская депрессия, мощность осадочного чехла которой местами достигает 20 км [Геология..., 2008].

Наряду с обломками осадочных пород в выбросах грязевых вулканов Закавказья иногда встречаются и фрагменты крупнозернистых карбонатных жил ониксоподобного облика, сложенных удлиненными кристаллами кальцита, а также агрегаты крупнокристаллического кальцита и травертиноподобные натечные образова-

ния. Такие находки ранее упоминались [Алиев, Буниат-Заде, 1969], но исследования их состава никогда ранее не проводилось.

Карбонаты признаны чувствительными индикаторами изотопно-химических особенностей ростовой среды, способными сохранять ее геохимические характеристики даже в процессах рекристаллизации [Liu et al., 1988; Bau, Dulski, 1996; Bolhar et al., 2004; Zhao et al., 2009; Лаврушин, 2012; Sokol et al., 2017, 2018]. На этом основании они представляются важными носителями информации об особенностях состава и природы флюидов осадочного чехла Куринской депрессии.

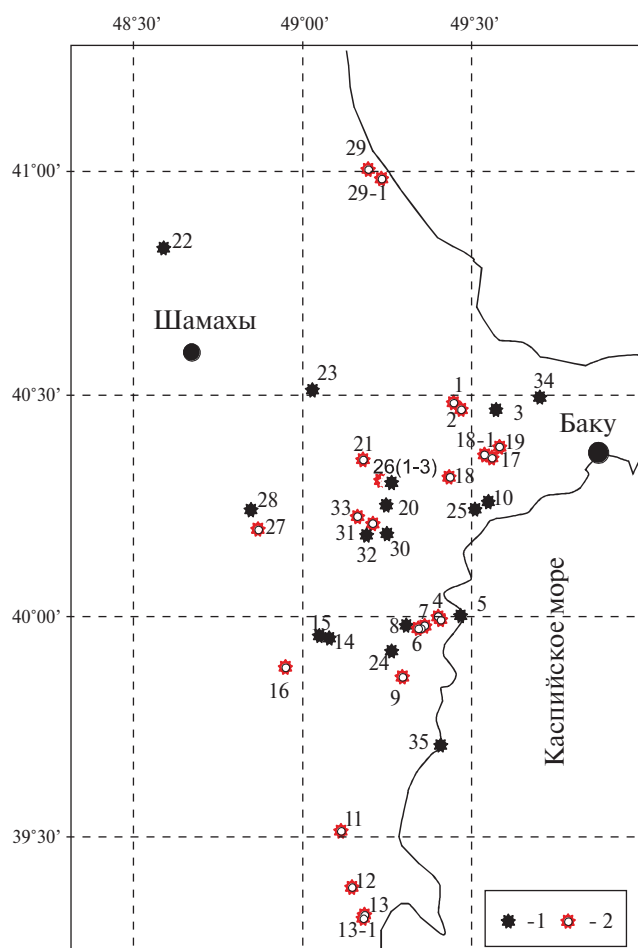


Рис. 1. Схема опробования грязевых вулканов Азербайджана.

1 — вулканы, в брекчиях которых обнаружены обломки карбонатных жил; 2 — вулканы, в выбросах которых обломки жильных карбонатов отсутствуют. Цифры на рисунке соответствуют номерам проб (числителю номера) в первом столбце табл. 1.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В составе выбросов некоторых вулканов Азербайджана и Восточной Грузии были обнаружены фрагменты карбонатных жил и брекчированных пород с карбонатным цементом, сростки крупнокристаллического кальцита, а также его друзовые и натечные агрегаты. В Восточной Грузии обломки жильных кальцитов были обнаружены только на одном из четырех обследованных вулканов (вулкан Байда), тогда как в Азербайджане — на половине обследованных объектов (17 из 35 вулканов) (рис. 1). Концентрация такого рода карбонатных образований в грязебрекчиях заметно варьирует — на одних вулканах (Байда, Большой и Малый Мишовдаг, Айрантекан) обломками карбонатных жил была усыпана вся поверхность вулканической постройки, тогда как на других отмечались лишь единичные находки (вулканы Арзани, Кечалдаг)¹.

Из 35 грязевых вулканов Азербайджана наряду с материалом карбонатных жил были отобраны образцы глинистой пульпы, которые также содержат небольшие количества микрозернистых карбонатов (далее в тексте они именуются рассеянными карбонатами пульпы).

Собранный материал был изучен комплексом методов: оптической петрографии, ISP-MS и ICP-AES анализов макро- и микроэлементного состава жильных карбонатов, определения изотопного состава углерода и кислорода во всех упомянутых выше разновидностях карбонатов, а также в водорастворенной углекислоте; кроме того были выполнены определения содержаний CaCO_3 в глинистой пульпе.

Пробы глинистой пульпы перед исследованиями изотопного состава углерода и кислорода карбонатов высушивались при температуре 110°C. В зависимости от величины общей карбонатности образца глинистой пульпы, для изотопных исследований отбирались навески 400–600 мкг. Мономинеральные образцы кальцита анализировались из истертых навесок ~300 мкг.

Для определения изотопного состава кислорода и углерода был использован комплекс аппаратуры корпорации Thermoelectron, включающий масс-спектрометр Delta V Advantage и установку

¹ Для сравнения были изучены и некоторые вулканы Гобустана и Абшеронского п-ова.

Gas-Bench-II. Пробы и стандарты разлагались 100% ортофосфорной кислотой при 50°C в атмосфере гелия и измерялись в режиме “conflow”. Значения $\delta^{18}\text{O}$ приводятся в промилле (‰) относительно стандарта V-SMOW, $\delta^{13}\text{C}$ — относительно стандарта V-PDB. Точность определения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ составляла $\pm 0.2\text{‰}$. Исследования были выполнены в ГИН РАН.

Для определения концентраций микрокомпонентов материал карбонатных жил разлагался в кипящей 10% HCl. Кислотные вытяжки анализировались методами ICP-AES и ICP-MS. Определения выполнялись на приборах ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США) и X-7 ICP-MS (Thermo Elemental, США) в Аналитическом центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Погрешность определения концентраций большинства компонентов этими методами 10–15%, но вблизи предела обнаружения по отдельным элементам могла достигать 50%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Водная фаза

Поскольку целью данной работы является исследование карбонатного вещества в выбросах грязевых вулканов, то сведения о составе грязевулканических вод в данной работе приводятся кратко, с учетом результатов ранее выполненного нами опробования [Лаврушин и др., 2015]. Информацию о химических особенностях грязевулканических вод Закавказья можно также почерпнуть из публикаций [Гуляева, 1939; Ковалевский, 1940; Якубов и др., 1971, 1980; Лагунова, Гемп, 1978; Рахманов, 1987; Алиев, 2003; Алиев и др., 2009; 2015].

Воды вулканов Азербайджана характеризуются нейтрально-слабощелочными значениями pH — от 6.50 до 8.65 ($\text{pH}_{\text{ср}} = 7.75$, $n = 40$). Их минерализация варьирует от ~5 до ~80 г/л ($\text{Мин}_{\text{ср}} = 18.4$ г/л, $n = 62$). Большинство образцов воды с минерализацией до 15 г/л относятся к $\text{HCO}_3\text{-Cl-}$, реже $\text{Cl-HCO}_3\text{-}$ типам. Воды с более высокой минерализацией принадлежат к Cl-Na- типу.

Концентрация HCO_3^- варьирует от ~100 до 8100 мг/л ($\text{HCO}_3^-_{\text{ср}} = 3000$ мг/л, $n = 62$) и связана обратной корреляцией с концентрацией Cl^- ,

которая меняется от 1.5 до 55 г/л. Содержание $(\text{SO}_4)^{2-}$ -иона, как правило, незначительно (менее 10–50 мг/л), хотя в отдельных пробах из вулканов Абшеронской и Шемаха-Гобустанской областей может достигать 500–3000 мг/л.

По катионному составу, воды относятся к натриевому типу ($\text{Na} > 80$ мг-экв. %). В большинстве проб концентрация магния превышает содержание кальция. Воды, в которых концентрация $\text{Ca} > \text{Mg}$, встречаются значительно реже. На таких вулканах жильные карбонаты нами не были обнаружены.

Изотопный состав углерода водорастворимых форм неорганического углерода (TDIC, total dissolved inorganic carbon) ранее был определен только для 6 вулканов Азербайджана [Фейзулаев, Мовсумова, 2010]. Нами было выполнено 41 определение величины $\delta^{13}\text{C}$ в пробах воды из 35 вулканов этого региона [Лаврушин и др., 2015]. Общий диапазон колебаний величины $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$ в этой выборке весьма широк — от -12.9 до +37.3‰ (табл. 1). Однако высокие значения $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$ — $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}} = +20.0 \pm 13\text{‰}$, ($n = 41$) преобладают. Величина $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$ растет одновременно с ростом концентрации в воде $(\text{HCO}_3)^-$ -иона, достигая максимальных величин в водах $\text{HCO}_3\text{-Na-}$ типа с умеренной минерализацией ($\text{Мин} = \sim 5\text{--}15$ г/л).

Изотопный состав кислорода в исследуемых образцах воды менялся от -0.6 до +10.4‰ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ср}} = +4.0 \pm 2.6\text{‰}$, $n = 41$), что, в целом, согласуется с полученными ранее данными [Селецкий, 1978, 1991; Гулиев и др., 2004]. Корреляция между величинами $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$ в грязевулканических водах выявлена не была.

Твердая фаза

Морфологические особенности карбонатных образований

Макроскопическая характеристика исследованных образцов представлена в табл. 2. Из числа изученных карбонатных образований на грязевых вулканах чаще всего встречаются обломки ониксоподобных жил². В грязевулканических брекчиях обычно встречаются их фрагменты плитчатой формы (рис. 2а).

² В этом наблюдении может быть некоторая доля субъективизма, поскольку хорошо отпрепарированные от вмещающих пород плитки карбонатных жил в первую очередь обращают на себя внимание при обследовании вулканов.

Таблица 1. Изотопные и химические характеристики газообразной, воднорастворенной форм CO₂ и рассеянного в глинистой пульпе CaCO₃

№ образца*	Грязевые вулканы	pH	Мин**, г/л	HCO ₃ , мг/л	Газовая фаза δ ¹³ C (CO ₂), ‰ PDB	Воднорастворенные формы CO ₂		Карбонат в глинистой пульпе		
						δ ¹³ C (TDIC), ‰ PDB	δ ¹⁸ O (H ₂ O), ‰ SMOW	δ ¹³ C, ‰ PDB	δ ¹⁸ O, ‰ SMOW	CaCO ₃ , %
I. Прикаспийская область										
29/10	Зарат (Хыдырзынды-2)	7.4	29.9	2044	2.0	21.7	7.2	11.9	32.7	8.0
II. Абишеронская область										
3/10	Учтеле	7.8	9.9	5063	-	37.3	7.4	1.8	28.0	9.3
10/10	Пильпиля-Карадаг	8.7	19.7	5795	-	28.6	3.1	-0.5	25.9	19.9
17/10	Шорбулак	7.8	12.7	1373	8.8	7.6	2.1	-1.5	31.7	4.3
19/10	Давабойну	7.7	18.9	1360	13.8	32.2	3.2	-1.2	29.0	16.4
25/10	Отман-Боздаг	-	-	2684	-11.7	13.2	3.8	0.5	27.0	6.8
34/10	Кечалдаг	8.3	8.8	2532	-15.0	16.5	6.2	-1.2	28.9	14.0
III. Шемахино-Гобустанская область										
1/10	Пирекяшкюль сев. группа	8.0	18.4	8104	16.8	34.2	3.1	2.3	28.0	9.1
2/10	Пирекяшкюль южн. группа	8.0	12.5	6070	22.3	35.7	2.8	3.6	29.1	7.7
4-1/10	Дашгиль, крупная сольза	7.5	21.4	494	-4.2	10.6	2.0	-	-	-
4-2/10	Дашгиль, сопочное поле	7.5	33.1	1763	-19.3	-11.7	2.5	-0.9	26.5	14.1
5/10	Бахар	7.8	13.5	2474	18.2	27.2	4.1	-1.1	25.5	20.6
5-1/10	Бахар, северн. группа	7.9	32.0	2501	-15.3	3.8	2.5	-	-	-
6/10	Сарыбога, зап. группа	7.9	14.4	1403	-5.0	25.7	3.2	-0.5	27.0	14.3
7/10	Котурдаг	7.6	16.5	4148	13.3	27.2	2.3	-1.0	27.2	18.9
8/10	Айрантекан	7.6	17.1	3233	8.3	27.6	1.2	-0.8	26.1	18.6
18/10	Шахикая	7.6	26.6	567	-22.8	-12.9	1.9	-6.1	26.7	11.9
20/10	Календарахтарма	8.0	13.9	7015	20.0	33.1	5.6	2.4	29.2	6.6
21/10	Нарларан-ахтарма Восточная	7.5	15.5	5301	17.1	18.3	5.4	4.7	30.9	4.7
22-1/10	Демирчи (коричневая пульпа)	8.0	8.2	3965	-1.0	13.7	10.4	1.3	27.7	18.5
22-2/10	Демирчи (серая пульпа)	7.6	8.3	4240	2.2	9.7	10.3	2.0	26.4	19.5
23/10	Малый Мерезе	8.0	9.8	3081	-5.0	9.1	7.0	2.1	28.5	7.7

Таблица 1. Продолжение

№ образца*	Грязевые вулканы	pH	Мин**, г/л	HCO ₃ , мг/л	Газовая фаза $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$, ‰ PDB	Воднорастворенные формы CO ₂		Карбонат в глинистой пульпе		
						$\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, ‰ SMOW	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	CaCO ₃ , %
26/10	Чеильдаг	8.5	13.1	5719	-	34.7	4.9	7.0	29.4	5.9
26-1/10	Чеильдаг, северная группа	8.1	11.5	6009	23.2	36.6	4.7	-	-	-
26-2/10	Чеильдаг, западная группа	7.8	9.7	4148	-	36.5	6.6	-	-	-
26-3/10	Чеильдаг, южная группа	7.8	11.4	4545	9.4	29.1	5.4	-	-	-
30/10	Гылыж	7.5	16.8	5261	14.5	31.8	4.8	0.7	28.5	14.7
31/10	Агдамская группа	8.1	20.9	5139	2.8	22.8	2.7	0.0	28.9	10.5
32/10	Арзани	7.7	14.9	5734	8.5	22.7	5.1	-2.8	29.2	11.9
33/10	Шакихан	8.0	9.6	3721	-2.2	24.7	8.2	0.8	28.4	5.0
IV. Прикуринская область										
9/10	Хыдырлы	7.5	26.5	107	-21.9	-8.5	1.0	-0.4	25.6	17.5
11/10	Дуровдаг	7.9	34.8	1357	-13.9	-3.9	1.2	-3.9	24.6	16.9
12/10	Дуздаг, изливающая воду небольшая сальза	7.6	35.2	1098	-3.6	-2.6	2.0	-1.2	24.8	14.7
12-1/10	Дуздаг, центральная сальза (возможна примесь дождевой воды)	7.4	22.7	1129	-	5.8	3.3	-	-	-
13/10	Нефтечала Южная	6.5	75.2	415	-	17.3	-0.6	1.8	25.5	16.6
13-1/10	Нефтечала, скв.	-	40.2	122	3.9	-	-	-	-	-
14/10	Малый Мишовдаг	7.5	18.1	3248	-23.4	28.1	2.3	-3.2	24.5	14.4
15/10	Большой Мишовдаг	7.6	13.6	2135	14.2	30.1	2.5	-2.1	24.9	14.5
16/10	Яндере	7.7	11.3	1022	13.8	22.5	3	-0.2	24.7	15.1
24/10	Калмаз	8.0	15.8	2257	8.9	29.0	4.4	1.3	25.9	14.2
27/10	Ахтарма-Пашалы	7.3	15.5	3538	19.6	30.8	1.5	0.5	27.3	15.2
28/10	Заахтарма	-	-	-	-	-	-	-0.4	23.8	17.7
35/10	Бяндован	7.8	20.0	1251	1.9	29.2	3.7	-2.0	25.1	17.0

Примечание. * — номера в числителе соответствуют номерам на рис. 1; ** — минерализация грязевулканических вод; прочерк — измерения не проводились.

Таблица 2. Морфологические особенности и изотопный состав углерода и кислорода жильных и крупнокристаллических кальцитов из выбросов грязевых вулканов Азербайджана и Грузии

№ пробы	Название вулкана	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW в CaCO_3	Описание образца
3/10	Учтепе	0.3	26.0	Ониксоподобная жила толщиной до 1 см
5/10	Бахар	8.6	29.8	Тонкая карбонатная жилка, сложенная мелкокристаллическим кальцитом желтого цвета
8/10	Айрантекян	-1.9	23.1	Карбонатная жила, сложенная средне-кристаллическим кальцитом, окрашенным в желтый цвет
8-1/10	Айрантекян	0.9	22.6	Карбонатная жила, сложенная крупнокристаллическим кальцитом, прозрачные и молочно-белые крупные кристаллы ромбоэдрической формы
10-1/10	Пельпеля-Карадаг	-12.5	25.7	Единичная находка. фрагмент ониксоподобной жилы (толщина 1 см)
20/10	Галендарах-тарма	-6.8	22.5	Ониксоподобная жила, заполнена игольчатым кальцитом
22/10	Демирчи	2.2	22.7	Молочно-белая карбонатная жила, сложенная крупнокристаллическим кальцитом (кристаллы до 0.5 см)
23-1/10	Малый Мерезе	-3.0	24.9	Жила, сложенная ромбоэдрами крупнокристаллического прозрачного кальцита, кристаллы до 0.8 см
23-2/10	Малый Мерезе	-6.0	25.2	Ониксоподобная жила, заполнена игольчатым кальцитом. кристаллы более крупные, чем на др вулканах, толщина жилы 3.5 см
25/10	Отман-Боздаг	-1.7	23.1	Очень крепкая ониксоподобная жила
26-1/10	Чеильдаг	0.3	25.0	Крупный монокристалл кальцита — 2 см в поперечнике
30-2/10	Гылыч	-3.3	20.3	Карбонатная жила, сложенная крупнокристаллическим кальцитом (ромбоэдры до 0.5 см)
30-3/10	Гылыч	-6.8	21.9	Фрагмент ониксоподобной жилы
32/10	Арзани	-0.2	23.7	Ониксоподобная жила, толщина 1.5 см
34/10	Кечалдаг	-27.9	37.1	Карбонатное стяжение желтовато-коричневатого цвета, на поверхности образует почковидные наросты, мелкокристаллический карбонат в глинистой массе
14/10	Малый Мишовдаг	-3.9	19.1	Ониксоподобная жила толщиной до 1 см
14-1/10	Малый Мишовдаг	-3.4	22.5	Каемка крупнокристаллического кальцита (молочного цвета) — заполнение трещины в ониксоподобной жиле (секущее жилу)
15-1/10	Большой Мишовдаг	-3.8	21.5	Крупнокристаллический кальцит из карбонатной жилы
15-2/10	Большой Мишовдаг	-2.4	21.5	Ониксоподобная жила
24-1/10	Калмаз	-3.3	22.4	Карбонатная жила, сложенная крупнокристаллическим кальцитом (прозрачные крупные кристаллы ромбоэдрической формы)

Таблица 2. Продолжение

№ пробы	Название вулкана	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW в CaCO_3	Описание образца
24-2/10	Калмаз	-0.4	20.4	Ониксоподобная жила (1 см толщиной)
28/10	Заахтарма	-1.8	22.6	Крупнокристаллический кальцит из карбонатной жилы, ромбоэдры до 0.5 мм
28-1/10	Заахтарма	0.6	21.0	Ониксоподобная тонкая жила
35-1/10	Бяндован	-49.2	20.2	Карбонатный натек (ониксоподобный или скол сталактита?) с концентрическими следами нарастания
35-2/10	Бяндован	-20.0	22.4	Крупные кристаллы ромбоэдрического кальцита (до 3-4 мм) из карбонатной жилы
35-3/10	Бяндован	0.5	22.8	Тонкая карбонатная жилка, сложенная мелкокристаллическим кальцитом белого цвета, на более крупных обломках жил эта генерация кальцита покрывает ониксоподобные полупрозрачные карбонатные стяжения (аналог 35-1)
35-4/10	Бяндован	-15.7	23.5	Толстая (3 см) ониксоподобная жила желтого цвета
7/97	Байда (Грузия)	-1.8	22.9	Крупная ониксоподобная жила, толщина 10 см

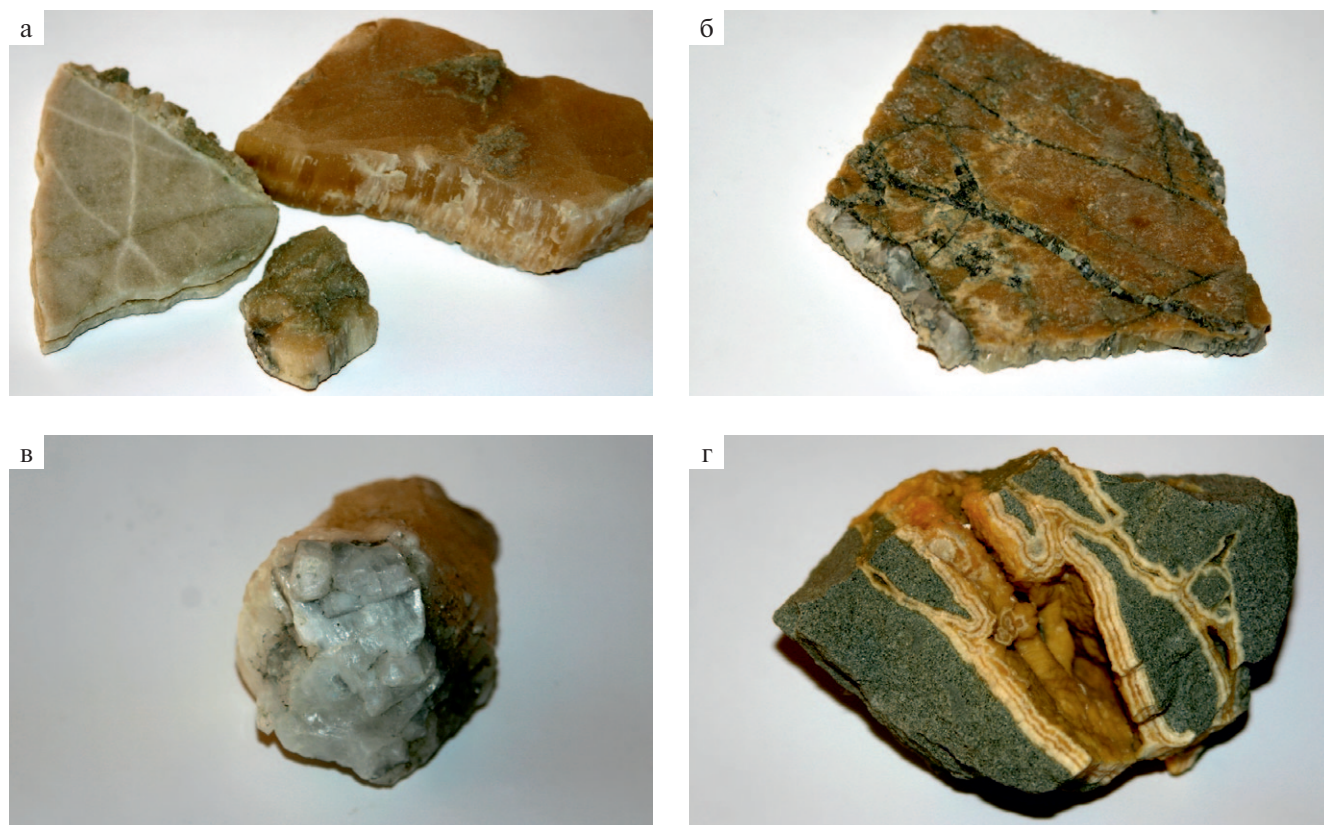


Рис. 2. Фотографии типичных карбонатных образований из выбросов грязевых вулканов: обломки карбонатных жил плитчатой формы, сложенные волокнистым кальцитом (а), фрагмент плитчатой жилы с трещинами, залеченными крупнокристаллическим кальцитом (б); выделения крупных ромбоэдров кальцита на обломке алевролита (в); брекчированные обломки песчаника, сцементированные ромбоэдрическим кальцитом ярко-желтого цвета (г).

Мощность таких жил, как правило, не превышает от 0.5–3 см, достигая в редких случаях 5–10 см (вулканы Байда, Малый Мерезе, Бяндован, Малый и Большой Мишовдаг). Плитки жильных карбонатов хорошо отпрепарированы от материала вмещающих пород, вероятно, в процессе транспортировки по грязевулканическому каналу. Обычно они имеют светлую (белую, светло-серую, светло-бежевую) окраску, иногда с кремовым оттенком (в. Байда), тогда как ярко-желтая окраска редка (в. Бяндован). Обилие фрагментов однородных жил в выбросах грязевых вулканов Малый и Большой Мишовдаг может свидетельствовать в пользу существования устойчивых динамических нагрузок в нижележащих осадочных толщах. На определенном этапе развития осадочного бассейна под воздействием такого рода нагрузок в слабо консолидированных породах возникла серия линейных трещин, заполненных затем водным флюидом, из которого и происходил рост кальцита. Возможно также, что в таких обстановках немаловажную роль в раскрытии трещин играют гидроразрывы флюидоупорных пачек.

Жилы сложены плотным и прочным агрегатом волокнистых индивидов кальцита, ориентированных перпендикулярно к зальбандам жил. Внешние (наиболее ранние) ростовые зоны сложены полупрозрачными индивидами (см. рис. 2а). Кристаллизация кальцита происходила в открытом трещинном пространстве во встречных направлениях, в результате чего для изученных жил часто характерно присутствие центрального (сутурного) шва и растрескивание по нему плиток. В крупных жилах иногда отмечается цветовая зональность (см. рис. 2а, г), обусловленная неоднородным захватом примесей и вариациями размеров минеральных индивидов в пределах отдельных ростовых зон. Наличие подобной зональности свидетельствует о пульсационном изменении характеристик ростовой среды. Общеизвестно, что призматический габитус (частным случаем которого являются волокнистые индивиды с отношением длины к ширине ≥ 100) типичен для кальцитов, кристаллизующихся из низкотемпературных растворов с достаточно высокими пересыщениями. Рост температуры влечет за собой смену габитуса кристаллов кальцита на скаленоэдрический или ромбоэдрический [Sunagava, 1953; Алиев, 1966; Трейвус, Силаев, 2016].

Иногда ониксоподобные жилы секутся более поздними трещинами, заполненными крупными (до 2–5 мм) прозрачными или полупрозрачными кристаллами ромбоэдрического кальцита поздних генераций (см. рис. 2б). Так же, как и материал жил, эти образования имеют светлую (белую, светло-серую, редко бежевую) окраску. Ромбоэдрический кальцит иногда цементирует обломки осадочных пород — брекчированные алевролиты и песчаники. На поверхности отдельных обломков осадков также отмечается образование крупных полупрозрачных ромбоэдров кальцита, достигающих 3–4 мм (см. рис. 2в). Иногда обильные микровключения нефти придают таким кристаллам желтоватую окраску (вулканы Айрантекан, Бяндован) (см. рис. 2г). Следы дробления ониксоподобных жил и их залечивание крупнокристаллическим кальцитом указывают на их формирование в условиях интенсивных тектонических нагрузок, возможно, сопровождающихся гидроразрывом водоупорных пластов [Кирмасов, 2011]. Гидроразрыв обеспечивает быстрое раскрытие трещинных систем и дробление крепких пород, создавая условия для свободного роста кристаллов [Lee, Witschko, 2000]. Смена габитуса поздних генераций кальцита может указывать на их рост в более высокотемпературных условиях, по сравнению с ранними агрегатами волокнистых индивидов, либо может свидетельствовать о более низких пересыщениях среды кристаллизации [Алиев, 1966; Трейвус, Силаев, 2016].

Помимо этих образований в выбросах вулканов отмечены единичные образцы, представляющие собой почковидные нарастания микроромбоэдрических карбонатов (вулкан Кечалдаг). На вулкане Бяндован (обр. 35-1) также обнаружен фрагмент белого ониксоподобного кальцита, имеющего концентрическую зональность и в поперечном сечении напоминающего пещерный сталактит.

Микроскопические особенности карбонатного материала исследовались в петрографических шлифах (рис. 3).

Ониксоподобные агрегаты сложены очень плотно упакованными волокнистыми индивидами кальцита, однородно ориентированными вкрест простирания жилы (см. рис. 3а). В некоторых жилах кристаллы неоднократно меняли направление роста (см. рис. 3б). Это указывает

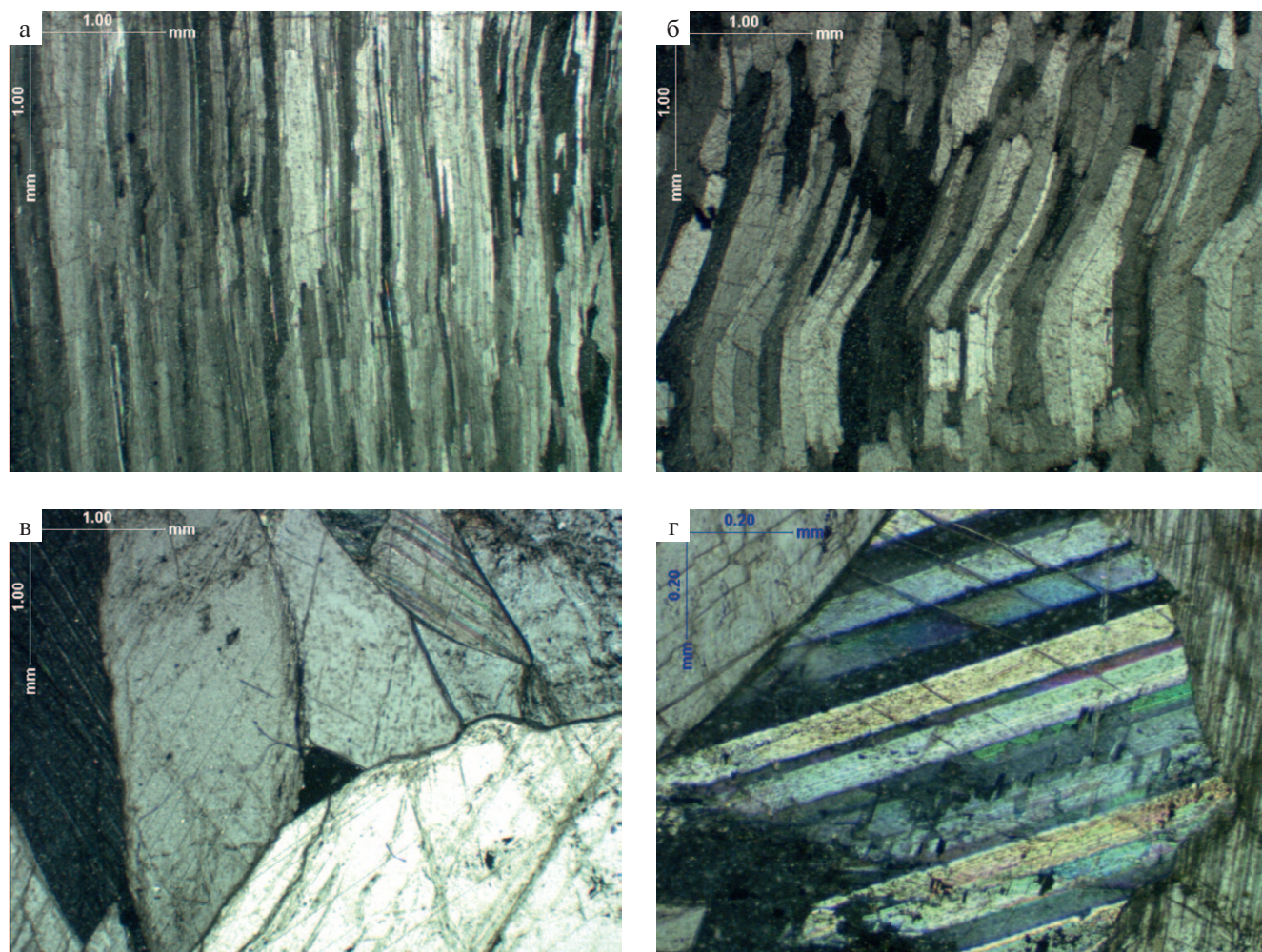


Рис. 3. Микрофотографии петрографических шлифов карбонатного материала из выбросов грязевых вулканов: ониксоподобная жила, в. Отман-Боздаг (а); микродеформации волокнистых кристаллов кальцита в ониксоподобной жиле, в. Калмаз (б); крупнокристаллический кальцит, в. Захтарма (в) и двойники в кристалле кальцита, в. Гылыч (г).

на формирование жильных систем в динамичной геологической среде, где сдвиговые деформации сопровождались раскрытием трещин.

Ониксоподобные жилы очень плотные и лишены видимой пористости. Этот тип карбонатов также не содержит крупных газовой-жидких включений, вростков сульфидов, битумной пропитки или фрагментов вмещающих пород.

В отличие от кальцита ониксоподобных жил, крупнокристаллический кальцит обычно имеет ромбоэдрический габитус, с характерными полисинтетическими или, реже, простыми двойниками (см. рис. 3в, г) и часто цементирует обломки осадочных пород (алевролитов, известняков и пр.).

Включения битумоидов присутствуют как внутри кристаллов, так и в порах между ними (рис. 4а). Иногда в крупных кристаллах кальцита ростовая зональность (см. рис. 4б, г) подчеркивается неоднородным распределением микровключений тонкодисперсного минерального или битуминозного вещества. Обилие таких включений указывает на образование карбонатов данного типа в процессе взаимодействия с флюидами, содержащими жидкие углеводороды.

Редко (вулкан Дуровдаг) встречаются классические карбонатные сферолиты (см. рис. 4в), на поверхности которых присутствует фрамбоидальный пирит (рис. 5а). Каемки нарастания, сильно перекристаллизованные, отмечены также и на периферии агрегата крупнокристаллического кальцита из вулкана Бяндован (см. рис. 4г).

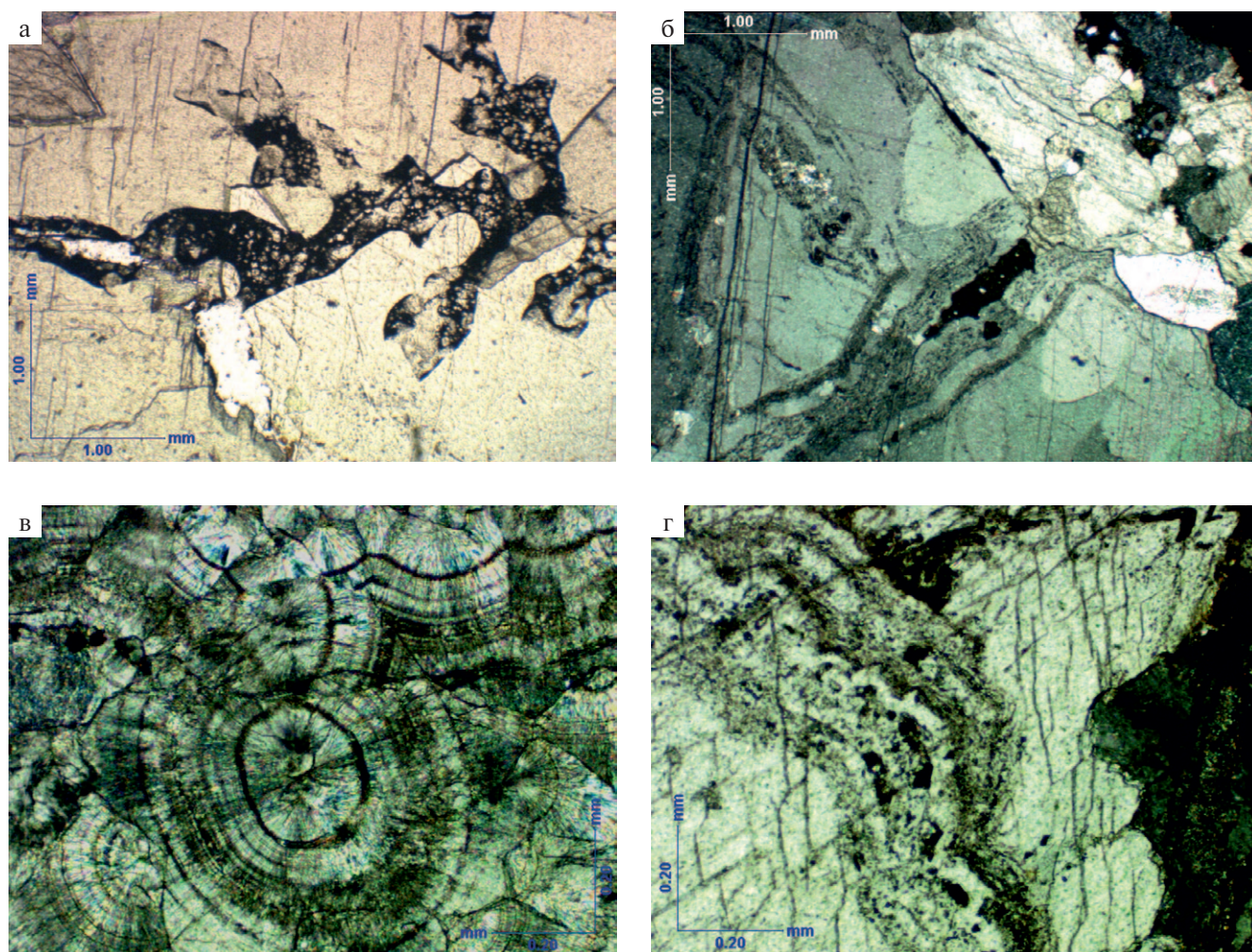


Рис. 4. Микрофотографии петрографических шлифов: крупное включение битумного вещества в кристаллах кальцита, в. Малый Мерезе (а); зональность крупнокристаллического кальцита, подчеркнутая микровключениями рассеянного изотропного материала (битума?), в. Бяндован (б); сферолитоподобные зонально-концентрические агрегаты кальцита, в. Дуровдаг (в) и перекристаллизованные водорослевые пленки на периферии агрегата крупнокристаллического кальцита, в. Бяндован (г).

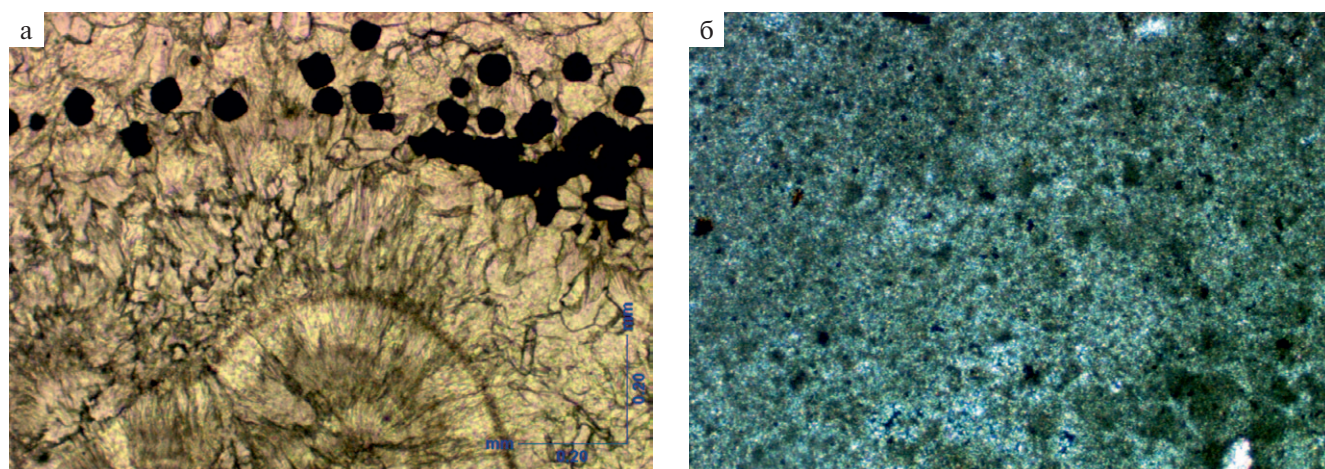


Рис. 5. Микрофотографии петрографических шлифов: выделения пирита среди кристаллов кальцита, в. Дуровдаг (а) и карбонатная корочка, сложенная, микритовым кальцитом, в. Кечалдаг (б).

Внешне они подобны травертинам термоминеральных источников или карбонатизированному материалу водорослевых матов, возникающему в местах субаквальной разгрузки метановых струй (метановых сипов) [Леин, Иванов, 2009].

К подобному же типу карбонатных выделений можно отнести и единичный образец с натечными формами CaCO_3 (вулкан Кечалдаг), сложенными микритовым кальцитом (см. рис. 5б). Карбонаты с аналогичной структурой слагают корки карбонатной цементации, часто встречающиеся в голоценовых осадках Каспийского моря [Лаврушин, Кулешов, 1999; Безродных и др., 2013].

Химический состав

В составе жильных кальцитов были определены концентрации Mg, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs, S, Mn, Fe, Zn, Al, Si, U, Th и редкоземельных элементов (РЗЭ) (табл. 3). Концентрации Al и Si демонстрируют положительные корреляции со щелочными металлами и Th, что позволяет связать все эти элементы с присутствием в жилах механической примеси терригенного материала.

Концентрации щелочноземельных металлов (Mg, Sr, Ba) коррелируются между собой, что указывает на их изоморфное вхождение в структуры кристаллических карбонатов посредством замещения Ca. С концентрациями Mg, Sr и Ba коррелирует железо, что также указывает на его вхождение в структуру карбонатов в форме Fe^{2+} . Однако главным минералом-концентратором Fe в изученных минеральных агрегатах, безусловно, является фрамбоидальный пирит (см. рис. 5а). Концентрация цинка в части образцов также возрастает пропорционально содержаниям Mg, Sr и Ba. Следовательно, в изученных образцах из грязевых вулканов Азербайджана цинк частично аккумулируется в жильных карбонатах, подобно тому, как это было установлено ранее для синтетического CaCO_3 и морских карбонатных и глинистых осадков [Zachara et al., 1991; Sokol et al., 2017, 2018].

Концентрации Mn не коррелируют с литофильными (Si, Al, K) и карбонатообразующими (Ca, Mg, Fe, Sr) элементами, что свидетельствует об образовании самостоятельной фазы. При этом существует значимая положительная кор-

реляция между концентрациями Mn и суммарным содержанием РЗЭ (REE) (рис. 6). Как было неоднократно показано ранее для морских осадков [Химия океана, 1979; Дубинин, 2004; 2006; Торохов, Мельников, 2009; Колесник, Колесник, 2015] и седиментационных систем опресненных эстуариев [Mackin, Aller, 1984; Censi et al., 2007], это обусловлено интенсивной сорбцией РЗЭ оксигидроксидами Mn.

Все разнообразие жильных карбонатов хорошо типизируется на основании особенностей спектров распределения РЗЭ (см. табл. 3, рис. 7а, б), нормализованных на PAAS (Австралийский Постархейский сланец) [Taylor, McLennan, 1985]. Закономерности пространственного распределения этих групп карбонатных новообразований нами не выявлены: на одной и той же площади и на одном вулкане могут присутствовать карбонаты из разных групп.

Группа 1 объединяет, главным образом, карбонаты ониксоподобных жил (типичные образцы — 23-2/10, 26-1/10, 30-3/10) с умеренными содержаниями Mn (181–774 ppm, см. табл. 3). Их PAAS-нормализованные спектры характеризуются обогащением средними РЗЭ (MREE), резким обеднением легкими РЗЭ (LREE) и умеренным обеднением тяжелыми РЗЭ (HREE), а также положительной Y/Ho аномалией и отсутствием Ce аномалии. Такой набор геохимических особенностей характерен для двух типов морских осадков: (1) изначально обогащенных фосфатами и (2) изначально обогащенных оксигидроксидами Fe и/или Mn [Дубинин, 2004]. Фактическое отсутствие фосфора в изученных карбонатных жилах позволяет уверенно связать их родоначальные флюиды с обстановками умеренно восстановительной пелагической седиментации [De Baar et al., 1988; Schijf et al., 1991; Дубинин, 2004]. По мере удаления от областей сноса терригенного материала, пелагические осадки обогащаются ультрадисперсными частицами оксигидроксилов Fe^{3+} и Mn^{4+} , которые сорбируют и прочно удерживают РЗЭ. На стадии раннего диагенеза осадка в слабо восстановительных условиях происходит опережающее (по отношению к Fe) восстановление $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Вследствие этого седиментационные воды умеренно обогащаются Mn^{2+} и средними РЗЭ (MREE) [Bau, Dulski, 1996; Дубинин, 2004; Bolhar et al., 2004]. Эти же геохимические

Таблица 3. Химический состав жильных и крупнокристаллических выделений кальцитов (концентрации химических элементов даны в мкг/г)

Элементы	ПО, мкг/г	3/10*	5/10	8/10	10-1/10	14/10	14-1/10	15-1/10	15-2/10	35-4/10
Li	0.04	0.54	0.60	0.73	0.28	0.12	0.38	0.78	0.21	0.17
Be	0.01	<ПО	0.25	0.21	0.064	<ПО	0.019	0.023	0.031	0.66
B	5	11.2	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Na	15	314	348	152	119	116	446	711	191	58.2
Mg	6	2018	7391	4821	5317	1526	2788	2626	2535	10514
Al	7	132	440	328	176	67.1	303	594	154	16
Si	42	250	334	347	353	119	375	451	248	48
P	8	11.3	81.6	115.6	30.6	18.3	20.6	31.5	<ПО	62.6
S	7	54.1	120.0	33.4	289.3	38.2	83.1	32.7	68.8	15.4
K	6	31.7	28.9	43.4	49.5	20.5	46.8	50.7	35.1	6.5
Ca	198	425702	399674	424722	440615	442014	439855	418116	438566	430876
Mn	0.5	4724	2471	1899	4752	6187	5559	3424	5769	2585
Fe	8	3529	16062	8721	291	1046	3336	3362	5586	8951
Zn	0.2	2.9	4.1	5.2	1.7	0.9	2.9	3.8	2.2	2.4
Rb	0.03	0.24	0.18	0.29	0.23	0.07	0.27	0.38	0.14	<ПО
Sr	0.2	902	1678	628	1002	761	1574	1962	994	3108
Y	0.04	3.6	0.6	0.3	5.6	19.8	18.7	15.7	17.0	2.8
Cs	0.006	0.024	0.025	0.029	0.022	0.009	0.025	0.043	0.013	<ПО
Ba	0.1	41.0	104.0	20.9	74.7	19.3	17.9	20.9	5.2	184.0
La	0.01	6.3	0.3	0.3	9.9	27.0	9.3	8.5	15.9	0.8
Ce	0.01	8.3	0.7	0.7	18.3	39.8	17.7	19.5	25.2	1.3
Pr	0.01	0.80	0.10	0.09	1.8	3.8	1.9	2.2	2.4	0.15
Nd	0.02	2.7	0.37	0.37	6.8	13.4	7.2	8.9	8.8	0.75
Sm	0.01	0.44	0.083	0.064	1.4	2.4	1.5	2.0	1.6	0.20
Eu	0.01	0.10	0.021	0.018	0.16	0.71	0.48	0.52	0.56	0.079
Gd	0.04	0.48	0.11	0.076	1.3	2.9	2.2	2.3	2.1	0.25
Tb	0.006	0.08	0.010	0.011	0.21	0.43	0.40	0.38	0.31	0.05
Dy	0.004	0.52	0.091	0.072	1.1	2.6	2.7	2.5	2.1	0.34
Ho	0.01	0.09	0.017	0.013	0.18	0.51	0.52	0.46	0.45	0.09
Er	0.008	0.31	0.071	0.033	0.45	1.3	1.3	1.3	1.2	0.26
Tm	0.006	0.033	0.0066	0.0066	0.047	0.13	0.15	0.15	0.16	0.055
Yb	0.008	0.18	0.04	0.02	0.28	0.79	0.89	0.88	0.95	0.25
Lu	0.01	0.02	<ПО	<ПО	0.03	0.11	0.11	0.10	0.13	0.036
Pb	0.1	0.64	0.39	0.30	1.3	0.63	0.94	2.62	0.37	<ПО
Th	0.006	0.14	0.073	0.11	0.22	0.075	0.12	0.26	0.06	0.011
U	0.006	0.022	0.026	0.019	0.664	0.027	0.015	0.036	0.043	0.016
H.O., %		0	9.8	5.9	0	0	0	6.9	0	0

Таблица 3. Продолжение

Элементы	20/10	23-2/10	24-2/10	25/10	26-1/10	28-1/10	30-3/10	32/10	34/10	35-1/10
Li	0.31	0.19	0.19	0.07	<ПО	1.1	0.15	0.49	1.8	0.19
Be	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.070	<ПО	0.054	0.078	0.037
B	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	7.4	<ПО
Na	245	48.4	30.3	36.1	25.3	212	110	195	273	57.1
Mg	1992	1425	1654	2507	1935	3297	1133	2850	1004	5071
Al	178	129	141	33.3	29.4	420	71.1	172	735	102
Si	280	206	176	71.4	60.2	394	139	309	910	171
P	42.9	<ПО	20.6	15.4	11.8	45.6	<ПО	41.9	47.7	<ПО
S	537.8	71.7	54.8	223.2	215.1	314.5	119.3	490.0	987.4	151.4
K	27.0	45.5	20.4	9.2	14.1	75.6	23.8	47.9	168.6	16.3
Ca	434634	438767	446292	444670	427542	420930	426930	451561	88238	434487
Mn	3379	774	3811	3008	415	3136	2430	1718	181	436
Fe	7458	5063	1767	5926	7567	7528	2404	9987	1999	223
Zn	2.3	2.0	1.6	1.6	3.1	3.6	1.4	3.9	8.3	0.42
Rb	0.12	0.23	0.10	0.071	0.046	0.50	0.17	0.46	1.31	0.09
Sr	781	999	695	1122	656	1885	655	1252	53	1289
Y	8.6	14.2	19.7	20.8	6.4	7.8	26.3	7.6	0.92	0.31
Cs	0.010	0.024	0.014	<ПО	<ПО	0.052	0.019	0.031	0.140	0.014
Ba	44.2	15.7	20.9	4.3	708	32.1	9.8	26.2	23.7	103.3
La	24.4	3.5	35.5	12.3	0.41	4.2	4.8	4.7	1.1	0.23
Ce	42.5	10.4	63.9	31.0	1.1	7.0	14.0	8.7	2.5	0.42
Pr	4.4	1.6	6.5	3.3	0.19	0.70	2.4	1.0	0.28	0.037
Nd	16.1	8.3	23.4	13.8	1.0	3.0	12.2	3.9	1.2	0.17
Sm	2.9	2.2	3.9	3.0	0.25	0.61	3.3	0.77	0.28	0.02
Eu	0.75	0.86	0.96	0.84	0.11	0.21	1.24	0.21	0.068	<ПО
Gd	2.9	2.6	4.0	3.3	0.48	0.81	3.9	1.0	0.27	0.047
Tb	0.33	0.41	0.59	0.52	0.08	0.15	0.65	0.16	0.041	<ПО
Dy	1.6	2.1	3.3	3.0	0.62	0.95	3.8	0.97	0.23	0.035
Ho	0.23	0.37	0.62	0.57	0.14	0.22	0.70	0.22	0.027	<ПО
Er	0.45	0.80	1.5	1.5	0.39	0.60	1.6	0.63	0.081	0.022
Tm	0.04	0.07	0.16	0.18	0.041	0.082	0.164	0.088	0.011	<ПО
Yb	0.21	0.40	0.97	0.93	0.23	0.49	0.88	0.53	0.060	0.014
Lu	0.019	0.046	0.12	0.12	0.023	0.068	0.089	0.065	<ПО	<ПО
Pb	<ПО	0.33	0.73	<ПО	<ПО	0.51	<ПО	0.55	1.3	<ПО
Th	0.81	0.10	0.45	0.10	0.011	0.15	0.14	0.13	0.47	0.029
U	0.234	0.267	0.007	0.020	0.024	0.133	0.033	0.448	0.318	0.020
Н.О., %		0	0	0	0	6.0	0	5.5	80.4	0

Примечание. * — описание образцов и названия вулканов см. в табл. 2; ПО — предел обнаружения Н.О. — нерастворимый остаток.

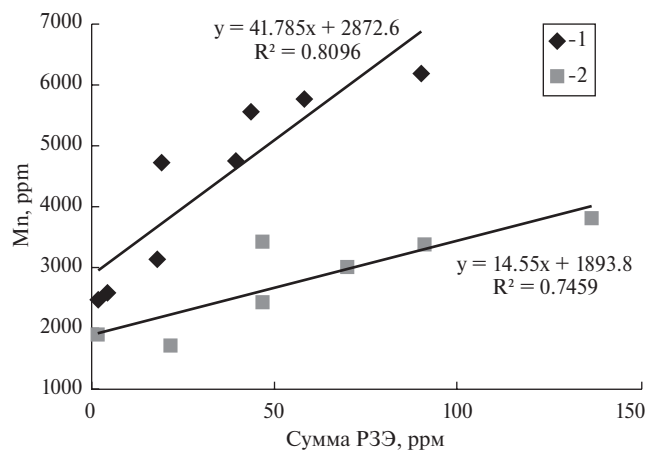


Рис. 6. Соотношение концентраций Mn и суммы РЗЭ в жильных карбонатах. 1, 2 — группы образцов (см. рис. 1 и табл. 1 и 3), где 1 — обр. № 3/10, 5/10, 10-1/10, 14/10, 14-1/10, 15-2/10, 28-1/10, 35-4/10 и 2 — обр. № 8/10, 15-1/10, 20/10, 24-2/10, 25/10, 30-3/10, 32/10. Линиями показаны тренды корреляций для разных групп образцов.

особенности затем наследуют растущие в осадке аутигенные карбонатные минералы [Chow et al., 2000; Sokol et al., 2018].

Группа 2 объединяет образцы ониксоподобных жил (обр. 14/10, 14-1/10, 15-2/10, 24-2/10, 28-1/10, 32/10, 35-4/10), обогащенных Mn (1718–6187 ppm) (см. табл. 3) и легким изотопом кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ до +19.1‰) (см. табл. 2). В их PAAS-нормированных спектрах также присутствует ряд геохимических характеристик, присущих морской воде, а именно — деплетирование легкими РЗЭ и обогащение средними РЗЭ, а также положительная Y/Ho аномалия. Ярче всего эти особенности демонстрируют спектры образцов 28-1/10; 32/10 и 14-1/10 (см. рис. 7). Кристаллизация этих жильных карбонатов также происходила из седиментационных вод, отжатых из диагенетически зрелого глинистого осадка. В данном случае это, с высокой вероятностью, были опресненные воды морских мелководий либо изолированных участков бассейна, куда с суши сносились крупными реками и где накапливались в осадке продукты размыва Mn кор выветривания. В период формирования майкопской и продуктивной толщ такие коры активно формировались по олигоценным Mn карбонатам на обширных пространствах юга Русской платформы [Varentsov, 1996].

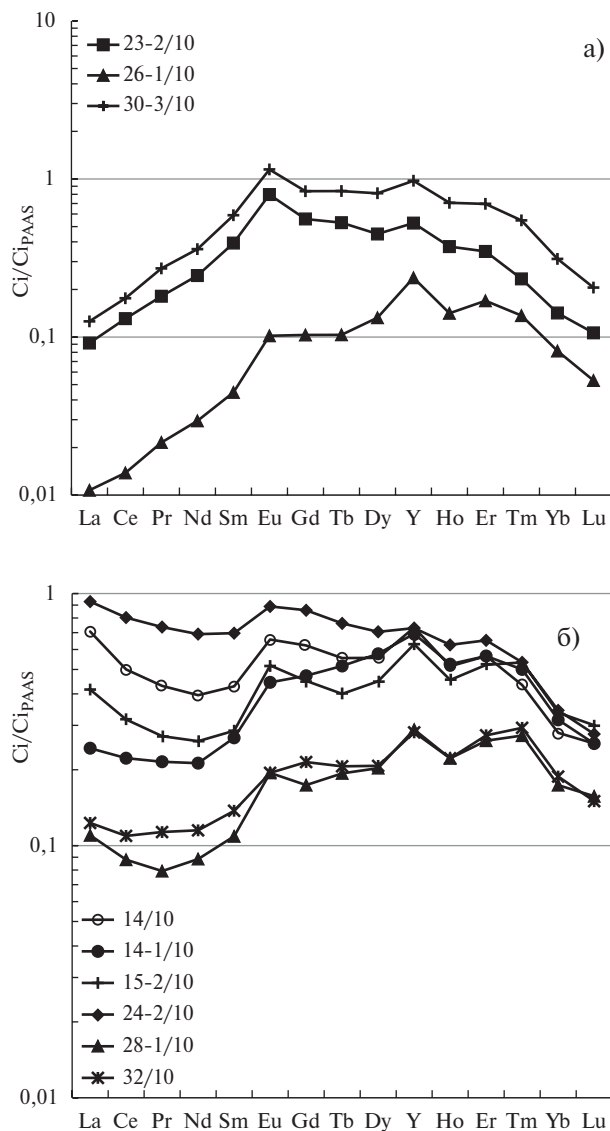


Рис. 7. Спектры РЗЭ жильных карбонатов первой (а) и второй (б) групп, нормированные на концентрации РЗЭ в PAAS [Taylor, McLennan, 1985].

Редкоземельные спектры прочих изученных образцов (вследствие существенного загрязнения карбонатного материала мельчайшими включениями глинистых частиц) непригодны для генетических реконструкций.

Следует отметить, что все изученные нами карбонаты из выбросов грязевых вулканов Куринской впадины (жильные, друзовые и натечные) в различной степени обеднены тяжелыми РЗЭ (см. рис. 7). Ранее было показано, что для карбонатов, кристаллизующихся из щелочных гидрокарбонатных вод, напротив, характерно опережающее накопление [Möller,

Bau, 1993; Johannesson et al., 1994; Johannesson, Lyons, 1994]. Следовательно, нет оснований для выводов о кристаллизации жильных карбонатов, обнаруженных в выбросах грязевых вулканов Куринской впадины, из грязевулканических вод, которые отличаются в этом районе высоким содержанием гидрокарбонат-иона [Лаврушин и др., 2015].

Отрицательная цериевая аномалия в изученных образцах карбонатов практически не выражена: значения Ce_{an}^3 меняются в диапазоне 0.7–1.1. При этом для многих изученных образцов характерно наличие положительной Eu_{an} аномалии ($Eu_{an} = 1.1–1.5$). Отчетливая отрицательная аномалия этого элемента ($Eu_{an} = 0.5$) была зафиксирована только в одном образце (10-1/10). Повышенное содержание европия в изученных карбонатах, вероятнее всего, отражает факт присутствия в олиго-миоценовых осадках Куринской впадины заметного количества вулканогенного материала основного состава, источником которого были растущие горные сооружения Малого Кавказа [Геология Азербайджана, 2005]. Этот материал поступал в Куринский бассейн двумя путями — с речным стоком в виде продуктов механического разрушения и выветривания базитов, а также в виде пеплового (тонкого пирокластического) материала. Многочисленные прослой вулканических пеплов были зафиксированы [Авдусин, 1948] в отложениях кайнозоя Куринской впадины. Значительные вариации величины $Eu_{an} = 0.5–1.5$ указывают на существенную гетерогенность материала, поступавшего в Куринский бассейн седиментации.

В целом, различия в конфигурации РЗЭ спектров изученных жильных карбонатов обусловлены вариациями физико-химических условий накопления первичных осадков в различных фациальных зонах Куринского палеобассейна. В частности, карбонаты отражают особенности источника РЗЭ в осадочных протолитах, с которыми взаимодействовали отжатые в ходе диагенеза седиментационные флюиды. В дальнейшем именно из этих кристаллизационных сред происходил рост жильных карбонатов, унаследовавших соответствующие геохимические метки.

Особенности изотопного состава

Содержание микрозернистых (рассеянных) карбонатов в глинистой пульпе обследованных грязевых вулканов варьирует от 4 до ~20 мас. % $CaCO_3$ (см. табл. 1). Средние значения карбонатности глинистых осадков в различных структурных зонах Азербайджана близки и находятся в диапазоне 12–16 мас. %. При этом выбросы вулканов Прикуринской области характеризуются более однородными значениями общей карбонатности. Величина стандартного отклонения этого параметра здесь минимальна (± 1.35 мас. %), тогда как в Абшеронской и Шемахино-Гобустанской областях значение этого показателя достигает 6.0 и 5.4 мас. %, соответственно.

Величины $\delta^{13}C$ в карбонатах, рассеянных в глинах, меняются от -6.1 до +11.9‰ ($\delta^{13}C_{cp} = +0.4 \pm 3.1$ ‰, $n = 36$) (см. табл. 1) и не обнаруживает никакой связи с $\delta^{13}C(TDIC)$, определенных в водах тех же вулканов (рис. 8).

Изотопный состав кислорода рассеянных карбонатов также варьирует в широких пределах

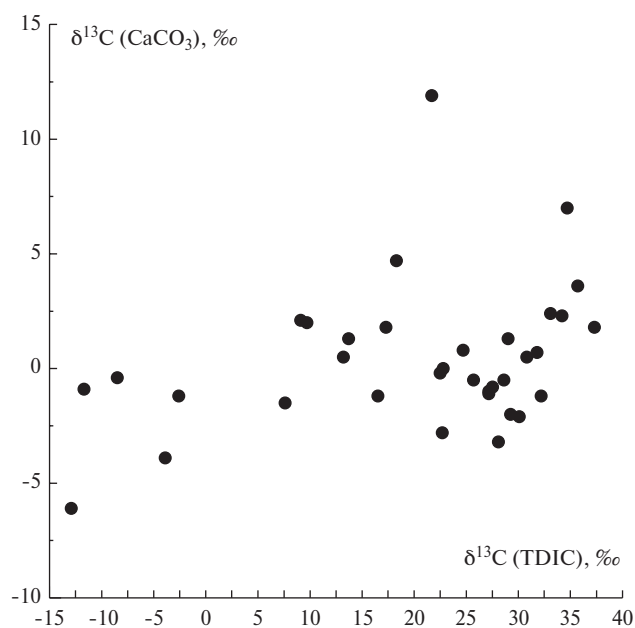


Рис. 8. Соотношение величин $\delta^{13}C$ в карбонатах, рассеянных в глинистой пульпе и $\delta^{13}C(TDIC)$, определенных в водах тех же вулканов.

³ $Ce_{an} = Ce_{an} = (Ce/Ce_{PAAS}) / (2Pr/Pr_{PAAS} - Nd/Nd_{PAAS})$
 $Eu_{an} = (Eu/Eu_{PAAS}) / (0.5 \times Sm/Sm_{PAAS} + 0.5 \times Gd/Gd_{PAAS})$ [Bulhar et al., 2004].

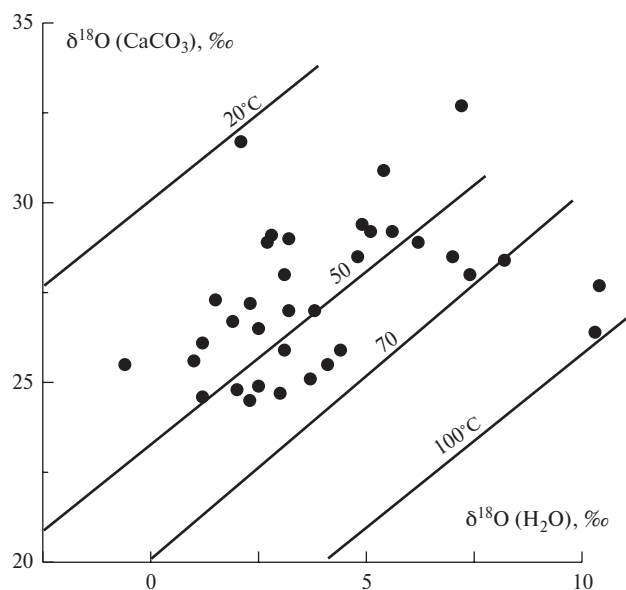


Рис. 9. Соотношение величин $\delta^{18}\text{O}$ в грязевулканических водах и в карбонатном материале, рассеянном в глинистой пульпе. Линиями показаны изотермы, соответствующие изотопно-кислородному равновесию системы “вода–кальцит”, рассчитанному по [Kim, O’Neil, 1997].

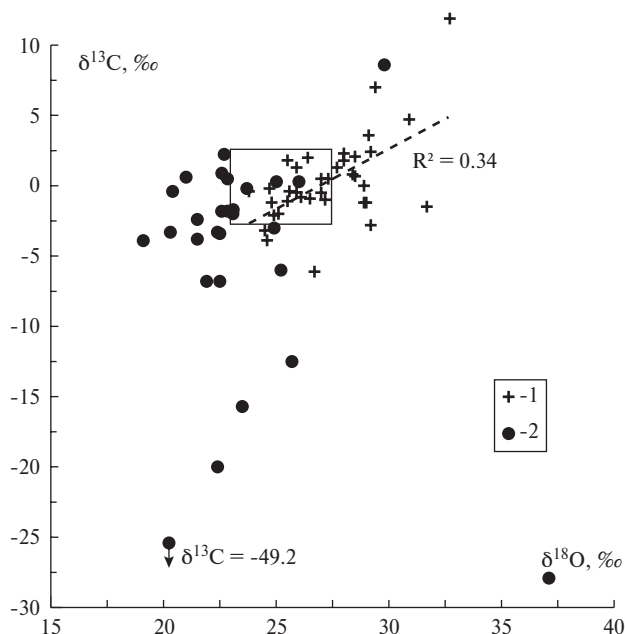


Рис. 11. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатном материале из грязевых вулканов Азербайджана. 1 — рассеянные карбонаты глинистой пульпы; 2 — жильные образования. Пунктирная линия — линия тренда для рассеянных карбонатов; прямоугольным боксом на графике отмечено поле морских известняков.

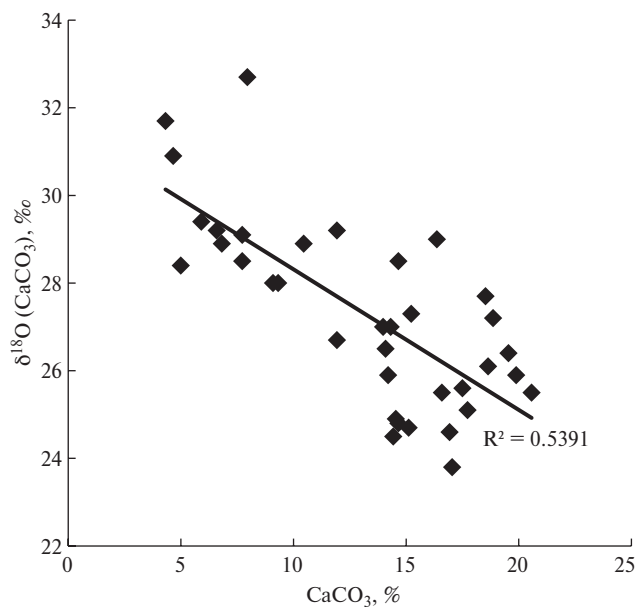


Рис. 10. Соотношение значений $\delta^{18}\text{O}$ в рассеянном кальците и содержаний CaCO_3 в глинистой пульпе грязевых вулканов Азербайджана.

($\delta^{18}\text{O}$ от +23.8 до +32.7‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{ср}} = +27.3 \pm 2.1$ ‰ для $n = 36$) и обнаруживает положительную корреляцию с изотопным составом вод вулканов,

из которых они были отобраны (рис. 9), и отрицательную корреляцию — с содержанием карбонатов в глинистой пульпе (рис. 10).

Изотопные составы кислорода и углерода рассеянных карбонатов коррелируют положительно (рис. 11), иллюстрируя смешение карбонатного вещества различного генезиса. На диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (см. рис. 11) большая часть точек попадает в поле типичных морских карбонатов ($\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 2$ ‰ и $\delta^{18}\text{O} = +25 \pm 2$ ‰) [Фор, 1989; Campbell, 2006]. Такие карбонаты являются обычной составляющей глубоководных глинистых осадков (в частности, майкопских). Как было показано для грязевых вулканов Керченского полуострова [Sokol et al., 2018], они выносятся на поверхность в составе глинистой пульпы. Изотопно-тяжелый карбонат ($\delta^{13}\text{C} \approx +5$ ‰ и $\delta^{18}\text{O} \approx +32$ ‰) присутствует в выбросах грязевых вулканов Куринской впадины в подчиненном количестве. Его рост, с высокой вероятностью, происходил на поверхности земли из частично упаренных грязевулканических вод гидрокарбонатного состава, характеризующихся высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ [Лав-

рушин и др., 2015]. Выявленные особенности изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ позволяют интерпретировать рассеянные карбонаты как хемотропные. Такие карбонаты характерны только для грязевулканических выбросов с низким общим содержанием CaCO_3 (<10%) (см. рис. 10). Следовательно, в изученном районе вклад новообразованных хемотропных карбонатов в общую карбонатность грязевулканической пульпы невелик.

Ранее отмечалось [Лаврушин и др., 2015], что на итоговый изотопный состав кислорода грязевулканических вод оказывает значительное влияние изотопный обмен с осадочными карбонатными и/или глинистыми породами при различных температурах и различных отношениях вода/порода. Использовать фракционирование изотопов кислорода между карбонатом и водой для точного вычисления температуры карбонатообразования в такой ситуации было бы некорректно. Тем не менее, можно отметить, что изотопный обмен в системе карбонат-вода осуществлялся примерно в том же интервале температур (40–70°C), что и формирование химического состава грязевулканических вод (см. рис. 9) [Лаврушин и др., 2015].

На рис. 11 также видно, что часть рассеянных карбонатов имеет более легкий изотопный состав O и C по сравнению с главным массивом изученных карбонатов, что указывает на участие органического вещества в сингенетических им седиментационных процессах. Близость к ним по изотопии O и C обнаруживает также основная группа карбонатных жил, характеризующаяся значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -7 до +2‰ и $\delta^{18}\text{O}$ от +20 до +26‰ (см. табл. 2).

Самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (-49.2...-12‰) отмечены в массивных карбонатах из вулканов Бяндован, Кечалдаг и Дуровдаг, которые располагаются в непосредственной близости от берега Каспийского моря (см. рис. 1). При этом величина $\delta^{13}\text{C}$ = -49.2‰ однозначно указывает на то, что существенный вклад в итоговый изотопный состав воды внесли продукты окисления метана. Только один образец из выбросов грязевого вулкана Бахар значимо обогащен тяжелыми изотопами ($\delta^{13}\text{C}$ = +8.6‰ и $\delta^{18}\text{O}$ = +29.8‰). Это позволяет сделать вывод о том, что участие доминирующих в грязевых вулканах растворов,

обогащенных ^{13}C и ^{18}O , в образовании жильных карбонатов было крайне ограниченным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование карбонатного материала, выбрасываемого грязевыми вулканами, показало, что обломки жил, друз и прочих кристаллических агрегатов кальцита встречаются менее чем на половине опробованных вулканов Куринской впадины. Чаще всего они обнаруживаются на наиболее крупных вулканических постройках, высота которых варьирует от нескольких десятков до первых сотен метров. На таких вулканах, как правило, периодически происходят сильные извержения, сопровождающиеся мощными выбросами больших объемов густой глинистой пульпы. Последняя обладает повышенной плотностью (по нашим оценкам она достигает 1.5–1.8 г/см³) и поэтому способна транспортировать к поверхности крупные обломки пород. На небольших вулканических постройках со спокойным, сальзовым типом излияний, пульпа характеризуется меньшей плотностью ($\rho < 1.3$ г/см³) и ее расход незначителен. Поэтому обломки жильных кальцитов здесь практически не встречаются. Стоит отметить, что присутствие в грязевых вулканах значительного количества обломков консолидированных пород (при отсутствии вблизи вулкана выходов их на поверхность), по-видимому, может быть признаком высокой эксплозивной активности вулкана в недалеком прошлом, даже если за период наблюдения таких пароксизмов не отмечалось.

Все изученные образцы жильных карбонатов представляют собой продукты залечивания трещинных систем и пустот, возникших при нарушении сплошности осадочных пород. Из этого следует, что в Куринской впадине в строении осадочных толщ, служащих покрывками для грязевулканических резервуаров, участвуют литифицированные разности глинистых осадков. Под воздействием стрессовых тектонических нагрузок или аномально высоких пластовых давлений, провоцирующих гидроразрывы, они испытывали хрупкие деформации. Возникшая таким образом система открытых трещин обеспечивала вертикальную циркуляцию минерализованных флюидов и со временем была частично залечена жильным кальцитом.

Морфология карбонатных выделений разнообразна, что отражает различие механизмов и условий их образования. Считается [Кирма-сов, 2011], что формирование жил, заполненных волокнистым кальцитом, характерно для медленно раскрывающихся трещин. Наличие зональности и микродеформаций в таких жилах указывает на многократное обновление трещинных систем. Крупнокристаллические разности CaCO_3 , напротив, типичны для цементации зон интенсивного дробления и заполнения зияющей трещиноватости. Обнаружение в отдельных образцах микровключений нефти указывает на их генетическую связь с флюидами нефтяного типа.

Изотопный состав углерода жильных карбонатов чрезвычайно разнообразен: встречаются как изотопно-легкие кальциты ($\delta^{13}\text{C} = -49\ldots -6\text{‰}$), так и близкие к морским ($\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 2\text{‰}$) разновидности. Находка кальцитов с более высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (до $+8.6\text{‰}$) единична (см. табл. 2, в. Бахар).

Изотопно-легкие кальциты в основном встречаются в вулканах, тяготеющих к побережью Каспийского моря (см. рис. 1, табл. 2). Некоторые из этих образцов внешне напоминают минерализованные водорослевые маты или травертины (см. рис. 4в, г). Вероятно, их образование могло происходить в периоды высокого стояния уровня Каспийского моря, когда происходило затопление вулкана. Известно, что в местах субаквальной разгрузки метановых струй (метановых сипов) часто происходит формирование био-хемогенных построек, сложенных подобными карбонатами [Леин, Иванов, 2009]. Такие образования известны и в акватории Каспийского моря [Безродных и др., 2013]. Образование последних происходит при участии CO_2 , образующейся при микробном окислении метана. В настоящее время они могут выбрасываться на поверхность в результате мощных извержений, мобилизующих древние слои грязебрекчий из внутренних частей конуса вулкана.

В пределах одного вулкана изотопный состав углерода карбонатных обломков, как правило, довольно однороден (за исключением в. Бяндован, где обнаружены карбонаты с самыми низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$) — диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ не превышает $3\text{--}3.5\text{‰}$ (см. табл. 2, вулканы

Большой и Малый Мишовдаг, Заахтарма, Калмаз, Айрантекян, Гылыч). При этом различные генерации кальцита (волокнистые и крупнокристаллические разности) характеризуются практически идентичным изотопным составом как углерода, так и кислорода. Очевидно, многообразии морфологических форм выделения кальцита на таких вулканах является следствием не вариаций химического состава флюида, а условий формирования и залечивания CaCO_3 трещинных систем и зон дробления.

Почти все выделения жильных кальцитов по изотопному составу углерода оказываются неравновесными изотопно-тяжелой углекислоте грязевулканических газов ($\delta^{13}\text{C} (\text{CO}_2) = \text{от } 0 \text{ до } +23.2\text{‰}$) (см. табл. 1). Неравновесными с такой углекислотой оказываются, в том числе карбонаты, в составе которых отмечены примазки нефти, хотя последние, казалось бы, указывают на осаждение карбонатов из водно-нефтяных флюидов.

Наши исследования впервые показали, что жильные карбонаты, встречающиеся в выбросах крупных грязевых вулканов региона, генетически не связаны с характерными для них гидрокарбонатными водами. Жильные карбонаты являются продуктом хронологически более ранних постседиментационных процессов, происходивших при участии вод морского (Cl-Na) типа и до формирования вод грязевулканических систем, богатых ионом $(\text{HCO}_3)^-$, для которого характерны высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ (см. табл. 1). Генетическую связь исследуемых карбонатов с водами морского генезиса также подтверждают особенности их РЗЭ спектров (см. рис. 7). В выбросах грязевых вулканов Куринской впадины находки карбонатов, образовавшихся из вод, богатых изотопно-тяжелой углекислотой, крайне редки (см. табл. 1 и 2).

Также заслуживает внимания обнаруженная нами в жильных карбонатах обратная зависимость между значением $\delta^{18}\text{O}$ и содержанием Mn (рис. 12). Подобная зависимость может указывать на существенные различия гидрохимических условий формирования карбонатной минерализации (как жильной, так и рассеянной). В образовании исследуемого карбонатного материала участвовали как морские воды пелагиали, так и опресненные воды речных эстуариев. Последние характеризовались пониженными

значениями $\delta^{18}\text{O}$ и более высокими концентрациями Mn. Пространственные закономерности распространения карбонатов, богатых марганцем, установить не удастся из-за относительно небольшого количества точек опробования и значительной вариабельности концентраций Mn в карбонатах, обнаруженных в выбросах одного вулкана. Этот факт может отражать как латеральную, так и вертикальную изменчивость литолого-фациальных и, как следствие, геохимических условий формирования карбонатных жил в кайнозойских осадках Куринской впадины.

По изотопным характеристикам углерода и кислорода, жильные и рассеянные в глинистой пульпе карбонаты не являются полными геохимическими аналогами. Это подчеркивается отсутствием каких-либо корреляций между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в обломках жильных и рассеянных в глинистой пульпе карбонатов. Следовательно, жильные кальциты не являются основным источником карбонатного детрита глинистой пульпы.

Рассеянные в глинистой пульпе карбонаты, так же как и жильные, неравновесны по углероду грязевулканическим водам. В условиях изотопного равновесия в системе $\delta^{13}\text{C}(\text{карб}) - \delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$, которое устанавливается в течение нескольких часов, фракционирование между этими субстанциями составляет $\sim 2\text{‰}$ при 25°C и $\sim 1.5\text{‰}$ при 100°C [Deines et al., 1974], тогда как в грязевых вулканах эта разница без какой-либо закономерности изменяется от -35‰ до $+10\text{‰}$ (см. рис. 8).

Полное отсутствие признаков изотопно-углеродного равновесия между грязевулканическими водами и рассеянными карбонатами свидетельствует о значительной доле и даже преобладании, в составе последних детрита — продуктов механического разрушения осадочных и, отчасти, по-видимому, вторичных карбонатов, неравновесных по $\delta^{13}\text{C}$ грязевулканическим флюидам.

Отсутствие равновесия по углероду между грязевулканическими водами и карбонатным веществом дает новую информацию о механизмах взаимодействия грязевулканических вод, циркулирующих в грязевулканическом канале, с пластовыми водами вмещающих отложений.

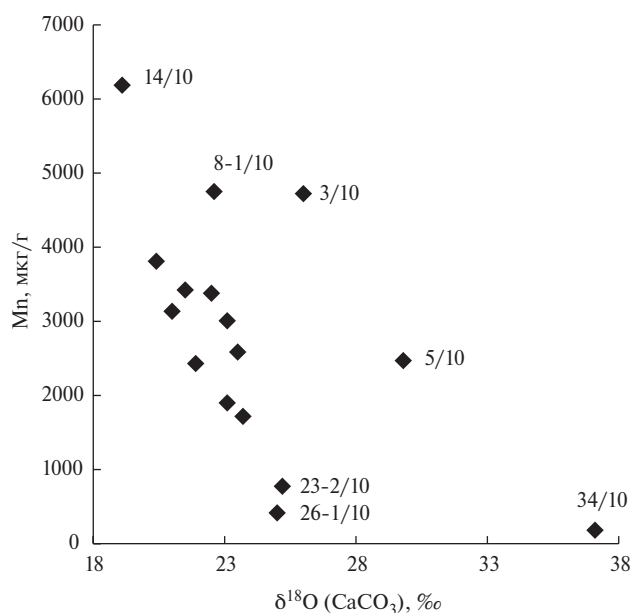


Рис. 12. Соотношение значений $\delta^{18}\text{O}$ и концентраций Mn в обломках карбонатных жил из выбросов грязевых вулканов Азербайджана. Номера соответствуют номерам проб в табл. 2.

Грязевулканические воды характеризуются высокой концентрацией иона $(\text{HCO}_3)^-$ (см. табл. 1), которая лимитирует концентрацию иона Ca^{2+} в растворе. В случае их взаимодействия с пластовыми водами отложений, вмещающих грязевулканический канал и имеющих, вероятно, иной состав (более низкую концентрацию ионов $(\text{HCO}_3)^-$ и более высокую Ca^{2+}), должен был сформироваться геохимический барьер, на котором и осаждались карбонаты кальция. При этом такие карбонаты должны были наследовать специфику изотопного состава углерода воднорастворенных форм грязевулканической CO_2 (а именно, высокие значения $\delta^{13}\text{C}$). Однако, как показали наши исследования, признаков такого взаимодействия не наблюдается. Это является серьезным аргументом в пользу того, чтобы рассматривать каналы грязевых вулканов в качестве гидродинамически-изолированных систем, слабо взаимодействующих с водоносными комплексами вмещающих отложений.

Вместе с тем, в отличие от углерода, имеются признаки изотопного уравнивания рассеянного карбонатного материала грязевулканов с водной фазой по кислороду. Оценки температур изотопного равновесия по $\delta^{18}\text{O}$ для этой системы (см. рис. 9) дают значения, близкие к оценкам

преобладающих температур флюидогенерации по гидрохимическим геотермометрам. Ранее было показано [Лаврушин и др., 2015], что большая часть значений формирования солевого состава вод по Mg-Li-геотермометру укладывается в диапазон от ~30 до ~80°C. Это указывает на то, что грязевулканические воды контактировали достаточно длительное время с карбонатами глинистой пульпы, и последние мобилизуются с достаточно больших глубин, примерно соответствующих глубинам заложения грязевулканического резервуара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Морфология жильных карбонатов, выносимых на поверхность грязевыми вулканами Азербайджана, указывает на их формирование в обстановке высокой геодинамической или флюидодинамической активности. Ее следствием является развитие хрупких деформаций в осадках и формирование трещинных систем, залеченных позднее кальцитом.
2. Изотопные характеристики углерода и спектры РЗЭ карбонатов указывают на генетическую связь с процессами метаморфизации морской воды в ходе литогенеза осадочных пород.
3. Изотопно-геохимические характеристики изученных карбонатов позволяют квалифицировать их как диагенетические образования, не связанные с современными грязевулканическими водами, богатыми углекислотой.
4. Исследованные жильные образования, вероятнее всего, мобилизуются с различных глубин, в том числе и из четвертичных отложений. Карбонаты, обогащенные изотопом ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$ от -49.2 до -6‰), вероятно, образовались при участии продуктов окисления метана в местах его разгрузки на морском дне.
5. Изотопно-геохимические характеристики карбонатов ониксоподобных жил указывают на то, что их родоначальные флюиды были связаны с обстановками умеренно восстано-

вительной морской седиментации — пелагической и опресненной мелководной.

6. Рассеянные в глинистой пульпе карбонаты по своим изотопным характеристикам не являются геохимическими аналогами жильных карбонатных образований и не могут рассматриваться как продукты их механической дезинтеграции. Эта группа неоднородна по составу и включает в себя как карбонаты, образовавшиеся при упаривании грязевулканических вод на поверхности земли, так и тонкодисперсные аутигенные карбонаты морских осадков.

Выполненное нами исследование также выявило ряд противоречий, касающихся формирования вторичной карбонатной минерализации в нефтегазовых и грязевулканических системах региона. Отдельные образцы карбонатных новообразований содержат нефтяные включения или окрашены углеводородами, что указывает на их образование в контакте с водо-нефтяными флюидными системами. При этом они не наследуют характерных для грязевулканической углекислоты высоких значений $\delta^{13}\text{C}$. Это указывает на возможные различия гидрохимических обстановок формирования нефтегенерирующих и грязевулканических систем региона.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Лабораторные геохимические исследования карбонатного материала выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-17-01056), коллекция карбонатных образцов была собрана в ходе экспедиционных работ, проводимых в рамках проектов РФФИ (проекты № 09-05-00225 и № 11-05-00590).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдусин П. П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции: петрографические исследования. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 192 с.
- Алиев Ад. А., Буниат-заде З. А. Грязевые вулканы Прикуринской нефтегазоносной области. Баку: Изд-во “Элм”, 1969. 143 с.
- Алиев Ад. А. Грязевой вулканизм Южно-Каспийского нефтегазоносного бассейна // Труды Ин-та геологии НАНА. 2003. № 31. С. 21–47.

- Алиев Ад. А., Гулиев И. С., Рахманов Р. Р. Каталог извержений грязевых вулканов Азербайджана (1810–2007 гг.). Баку: Nafta-Press, 2009. 110 с.
- Алиев Ад. А., Гулиев И. С., Дадашев Ф. Г., Рахманов Р. Р. Атлас грязевых вулканов мира. Баку: Изд-во «Nafta-Press», 2015. 322 с.
- Алиев Р. М. Исследование онтогении кристаллов кальцита из Дашкесанского железорудного месторождения // Генезис минеральных индивидов и агрегатов: онтогения минералов / Под ред. Григорьева Д. П. М.: Наука, 1966. С. 181–200.
- Безродных Ю. П., Делия С. В., Лаврушин В. Ю. и др. Газовые сипы на акватории Северного Каспия // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 5. С. 415–425.
- Геология Азербайджана. Т. II. Литология. Баку: Nafta-Press, 2005. 253 с.
- Геология Азербайджана. Т. VII. Нефть и газ. Баку: Nafta-Press, 2008. 672 с.
- Григорянц Б. В. Грязевой вулканизм — источник геологической информации // Геотектоника. 2001. № 3. С. 69–79.
- Губкин И. М., Федоров С. Ф. Грязевые вулканы Советского Союза и их связь с генезисом нефтяных месторождений Крымско-Кавказской геологической провинции. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1938. 44 с.
- Гулиев И. С., Павленкова Н. И., Раджабов М. М. Зона регионального разуплотнения в осадочном чехле Южно-Каспийской впадины // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 5. С. 123–136.
- Гулиев И. С., Фейзуллаев А. А., Гусейнов Д. А. Геохимические особенности и источники флюидов грязевых вулканов Южно-Каспийского осадочного бассейна в свете новых данных по изотопии С, Н, и О // Геохимия. 2004. № 7. С. 792–800.
- Гуляева Л. А. Бор грязевых вулканов // Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. М.: Изд-во АН СССР, 1939. С. 103–123.
- Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 4. С. 339–358.
- Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Кирмасов А. Б. Основы структурного анализа. М.: Научный мир, 2011. 368 с.
- Ковалевский С. А. Грязевые вулканы Южно-Каспийского региона (Азербайджан и Туркмения). Баку: Азгостехиздат, 1940. 200 с.
- Колесник О. Н., Колесник А. Н. Редкие земли и иттрий в железомарганцевых конкрециях Чукотского моря // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 3. С. 203–214.
- Лаврушин В. Ю., Гулиев И. С., Киквадзе О. Е. и др. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 1. С. 3–29.
- Лаврушин В. Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / Тр. ГИН РАН вып. 599. Отв. ред. Б. Г. Поляк — М.: ГЕОС, 2012. 348 с.
- Лаврушин В. Ю., Кулешов В. Н. Оолиты Каспийского моря (закономерности распространения, изотопно-геохимические особенности) // Литология и полез. ископаемые. 1999. № 6. С. 596–618.
- Лагунова И. А., Гемп С. Д. Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // Советская геология. 1978. № 8. С. 108–124.
- Леин А. Ю., Иванов М. В. Биогеохимический цикл металлов в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
- Рахманов Р. Р. Грязевые вулканы и их значения в прогнозировании газонефтеносности недр. М.: Недра, 1987. 173 с.
- Селецкий Ю. Б. Дегидратация глин как возможный фактор формирования изотопного состава глубоких подземных вод // Водные ресурсы. 1978. № 3. С. 49–153.
- Селецкий Ю. Б. Дейтерий и кислород-18 в проблеме формирования вод грязевых вулканов // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1991. № 5. С. 133–138.
- Торохов М. П., Мельников М. Е. Редкоземельные минеральные фазы из метаосадков, базальтов и железомарганцевых корок Тихого океана // Горный журнал. 2009. № 3. С. 93–95.
- Трейвус Е. Б., Силаев В. И. Анализ онтогении волокнистого кальцита на примере одного его кристалла // Вестник Пермского университета. Сер. Геология. 2016. Вып. 2 (31). С. 14–21.
- Фейзуллаев А. А., Мовсумова У. А. Природа изотопно-тяжелого углерода углекислого газа и бикарбонатов вод грязевых вулканов Азербайджана // Геохимия. 2010. № 5. С. 1–6.
- Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. 536 с.
- Якубов А. А., Ализаде А. А., Зейналов М. М. Грязевые вулканы Азербайджанской ССР. Атлас. Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1971. 256 с.

- Якубов А. А., Григорьянц Б. В., Алиев А. Д. и др. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазонасностью. Баку: ЭЛМ, 1980. 165 с.
- Bau M., Dulski P. Distribution of yttrium and rare earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa // *Precambrian Res.* 1996. V. 79. P. 37–55.
- Bolhar R., Kamber B. S., Moorbath S. et al. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 222. P. 43–60.
- Campbell K. A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: past developments and future research directions // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2006. V. 232. P. 362–407.
- Censi P., Sprovieri M., Saiano F. et al. The behaviour of REEs in Thailand's Mae Klong estuary: Suggestions from the Y/Ho ratios and lanthanide tetrad effects // *Estuarine, coastal and shelf science.* 2007. V. 71. P. 569–579.
- Chow, N.; Morad, S.; Al-Aasm, I. S. Origin of authigenic Mn-Fe carbonates and pore-water evolution in marine sediments: evidence from Cenozoic strata of the Arctic Ocean and Norwegian-Greenland Sea (ODP LEG 151) // *J. Sediment. Res.* 2000. V. 70 (3). P. 682–699.
- De Baar H. J. W., German C. R., Elderfield H., van Gaans P. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. P. 1203–1219.
- Deines P., Langmuir D., Harmon R. S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1974. V. 38. P. 1147–1164.
- Johannesson K. H., Lyons W. B., Bird D. A. Rare earth element concentrations and speciation in alkaline lakes from the western U.S.A. // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21 (9). P. 773–776.
- Johannesson K. H., Lyons W. B. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing // *Limnol. Oceanogr.* 1994. V. 39 (5). P. 1141–1154.
- Kim S.-T., O'Neil J. R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 3461–3475.
- Liu Y. G., Miah M. R. U., Schmitt R. A. Cerium: a chemical tracer for paleoceanic redox conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. P. 1361–1371.
- Lee Y.-J., Witschko D. V. Fault controlled sequential vein dilation: competition between slip and precipitation rates in the Austin Chalk, Texas // *J. Struct. Geol.* 2000. V. 22. P. 1247–1260.
- Mackin J. E., Aller R. A. Dissolved Al in sediments and waters of the East China Sea: Implications for authigenic mineral formation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. P. 281–297.
- Mazzini A., Svensen H., Planke S. et al. When mud volcanoes sleep: insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan // *Mar. Pet. Geol.* 2009. V. 26. P. 1704–1715.
- Möller P., Bau M. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 117. P. 671–676.
- Planke S., Svensen H., Hovland M. et al. Mud and fluid migration in active mud volcanoes in Azerbaijan // *Geo-Mar. Lett.* 2003. V. 23. P. 258–268.
- Schiff J., De Baar H. J. W., Wijbrans J. R., Landing W. M. Dissolved rare earth elements in the Black Sea // *Deep-Sea Research.* 1991. V. 38. Supl. 2. P. S805–S823.
- Sokol E. V., Kozmenko O. A., Khoury H. N. et al. Calcareous sediments of the Muwaqqar Chalk Marl Formation, Jordan: Mineralogical and geochemical evidences for Zn and Cd enrichment // *Gondwana Res.* 2017. V. 46. P. 204–226.
- Sokol E. V., Kokh S. N., Kozmenko O. A. et al. Mineralogy and Geochemistry of Mud Volcanic Ejecta: A New Look at the Old Issues (A Case Study from the Bulganak Field, Northern Black Sea) // *Minerals.* 2018. V. 8. P. 344. doi: 10.3390/min8080344.
- Sunagawa I. Variation of crystal habit of calcite, with special reference to the relation between crystal habit and crystallization stage // *Report Geol. Survey Jpn.* 1953. V. 155. P. 1–66.
- Taylor S. M., McLennan S. M. The continental crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell Sci., 1985. 312 p.
- Varentsov I. M. Manganese ores of supergene zone: Geochemistry of formation. Berlin: Springer, 1996. 344 p.
- Zachara J. M., Cowan C. E., Resch C. T. Sorption of divalent metals on calcite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 1549–1562.
- Zhao Y. Y., Zheng Y. F., Chen F. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China // *Chem. Geol.* 2009. V. 265. P. 345–362.

TRACE ELEMENT AND ISOTOPIC FEATURES OF CARBONATES FROM THE MUD VOLCANIC EJECTA FROM THE KURA DEPRESSION (AZERBAIJAN)

V. Yu. Lavrushin^{1, *}, Ad. A. Aliev², B. G. Pokrovsky¹,
O. A. Kozmenko³, O. E. Kikvadze¹, E. V. Sokol³

¹ Geological Institute (GIN), Russian Academy of Sciences, Pyzhevskii per. 7, Moscow, 119017 Russia

² Institute of Geology, Academy of Sciences of Azerbaijan, pr. Dzhavida 29a, Baku, AZ1143, Azerbaijan

³ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Koptug Avenue 3, Novosibirsk, 630090 Russia

*E-mail: v_lavrushin@ginras.ru

Received October 01, 2018

A collection of veins and dispersed Ca carbonates from the mud volcanic ejecta from Azerbaijan has been studied. The appearance of calcite veins healing cracks are divers. Isotopic characteristics of the majority of Ca carbonates are the follows: $\delta^{13}\text{C}$ (from -4 to +2‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (from +20 to +26‰) and are typical of marine carbonate sediments. The fragments of vein calcite enriched in ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$ from -49.2 to -6‰) were found in the mud masses of a few mud volcanoes and might be connected with the dormant methane seeps, occurring at the high level of Caspian Sea. The dispersed Ca carbonates from mud masses have $\delta^{13}\text{C}$ from -6.1 to +11.9‰, and $\delta^{18}\text{O}$ from +23.8 to +32.7‰. Studied carbonates have no geochemical links with the mud volcanic waters of current emission. The aqueous fluids are characterized by high HCO_3^- contents (up to 8 g/l) and average $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$ and $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ values as high as $\delta^{13}\text{C} = +20.0‰$ and $\delta^{18}\text{O} = +4.0‰$. Both isotopic and REE signatures of vein calcites allows one to connect them with post-depositional interaction between formational waters and carbonate sedimentary matter. On the base of these data mud volcanic feeder channels have been considered as isolated hydrodynamical systems, avoiding the connection with the aquifers of host sedimentary strata.

Keywords: Ca carbonates, trace elements, isotopy, mud volcanoes, Azerbaijan, Kavkaz.

DOI: 10.31857/S0024-497X20193211-233