



## Research Article

### Geochemical and isotopic characteristic of emitted fluids from Pirgel mud volcano, SE Iran

Mahin Farhadian Babadi<sup>1\*</sup> , Behzad Mehrabi<sup>1</sup>, Franco Tassi<sup>2</sup>, Michael Zelenski<sup>3</sup>, Ilya Chaplygin<sup>4</sup>, Ata Shakeri<sup>1</sup>, Stefania Venturi<sup>2</sup>

1-Department of Geochemistry, Faculty of Earth Sciences, Kharazmi University, Tehran, Iran

2-Department of Geochemistry, Faculty of Earth Sciences, Florence University, Italy

3-Institute of Experimental Mineralogy, Academy of Science, Russia

4-Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy and Geochemistry, Academy of Science, Russia

Received: 18 Jul 2019 Accepted: 03 Feb 2020

## Extended Abstract

### Introduction

Mud volcanoes or sedimentary volcanoes, represent one of the most intriguing phenomena of the Earth's crust. They are important for energy resource exploration, seismicity, geo-hazard and atmospheric budget of greenhouse gases. These structures are surface expressions of fluids including gas, water and mud inside hydrocarbon-bearing sedimentary basins. The discharged gas is typically dominated by methane, however where hydrocarbon systems are located close to subducting slabs, relatively high geothermal gradient environments or are related to the final stages of thermogenic gas generation, the gas can be mainly CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>. The Pirgel mud volcanoes, are the largest Iranian mud volcanoes, located between Taftan and Bazman volcanoes.

### Materials and Methods

During this study, twelve gas samples were collected from all gas emitting points including pool, gryphon and cone using Giggenbach-alkaline solution in order to evaluate the hydrocarbon and non-hydrocarbon gas sources. The molecular composition of gas consisting methane and heavier hydrocarbon derivatives, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, Ar and He, carbon isotopic composition of methane and CO<sub>2</sub> and He isotopic signature were determined by using GC and GC-MS methods, respectively.

### Results and Discussion

The gases emitted by Pirgel mud volcano are CO<sub>2</sub>-rich ranging from 83.9 to 88.7 vol. %. The other gas components are CH<sub>4</sub> (9.31-12.90 vol. %), N<sub>2</sub> (1.28-2.08 vol. %), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0.43-0.54 vol. %), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (0.051-0.098 vol. %), iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (0.027-0.052 vol. %), nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (0.016-0.024 vol. %), O<sub>2</sub> (0.088-0.180 vol. %), Ar (0.028-0.050 vol. %), He (77.76-111.77 ppm) and Ne (0.44-5.41 ppm). Carbon dioxide in CO<sub>2</sub>-rich gas reservoirs is produced by a variety of organic and inorganic processes.

Different CO<sub>2</sub> sources can be recognized based on the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios: 0‰ vs. V-PDB, <-20‰ vs. V-PDB and -6.5 ± 2.5‰ vs. V-PDB for marine limestone, alteration of organic material and Mid-Oceanic Ridge Basalts (MORB), respectively.

**Citation:** Farhadian, M. et al, 2020. Geochemical and isotopic characteristic of emitted fluids from Pirgel mud volcano, SE Iran, *Res. Earth. Sci.* 11(2), (159-174) DOI: 10.52547/esrj.11.2.159

\* Corresponding author E-mail address: mahin.farhadian@gmail.com





## Researches in Earth Sciences

Journal homepage: <https://esrj.sbu.ac.ir>



At a first approximation, the  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$  values measured in the  $\text{CO}_2$ -rich Pirgel gases (from  $-11.9$  to  $-13.8\%$  vs. V-PDB) are intermediate between those typical of mantle and a biogenic source. The R/Ra values of these gases are  $\sim 1.6$  R/Ra, with low air contamination as indicated by the high He/Ne ratios (14–257). The contribution of upper mantle, as a probable source for discharged gas from Pirgel mud volcano is likely linked to geothermal fluids of nearby volcanic systems which is documented by  $^3\text{He}/^4\text{He}$  isotopic ratio of  $\sim 1.61$  R/Ra. The  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  ratios, ranging from  $20 \times 10^9$  to  $30 \times 10^9$ , i.e. slightly higher than that typically measured for MORB ( $2 \times 10^9 - 1 \times 10^{10}$ ), coupled with the above mentioned  $\delta^{13}\text{C-CO}_2$  values, suggest that the origin of the  $\text{CO}_2$  discharged from Pirgel mud volcano is related to both biogenic and volcanic sources. The hydrocarbon gases are thermogenic in origin, evidenced by low methane to heavier hydrocarbon components ( $\text{C}_1/\text{C}_{2+}$ ) ratio and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  values from  $-40.7$  to  $-42.2\%$ . The presence of thermogenic gases are likely related to thermal degradation of organic matters in response to the existence of thermal processes or heat sources.

### Conclusion

Pirgel mud volcano emits gases dominated by  $\text{CO}_2$  and shows relatively high R/Ra values ( $\sim 1.6$ ). Gas geochemistry shows that the  $\text{CO}_2$ -rich gases characterizing this mud volcano probably originated from both thermal degradation of sedimentary organics and hydrothermal fluids from the neighboring volcanic complex. The area probably hosts the hydrocarbon systems testified by the presence of thermogenic gases and dark oil appearance slicks in Pirgel mud volcano.

**Keywords:** Helium isotopes, Carbon dioxide, Hydrocarbon and non-hydrocarbon gases, Pirgel mud volcano.



## ویژگی‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی گازهای گسیل شده از گل فشان پیرگل، جنوب شرق ایران

مهین فرهادیان بابادی<sup>۱\*</sup>، بهزاد مهرابی<sup>۱</sup>، فرانکو تاسی<sup>۲</sup>، مایکل زلنسکی<sup>۳</sup>، ایلیا چیلیگین<sup>۴</sup>،  
عطا شاکری<sup>۱</sup>، استفانیا ونتوری<sup>۲</sup>

۱- گروه ژئوشیمی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

۲- گروه ژئوشیمی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه فلورانس، ایتالیا

۳- موسسه کانی‌شناسی تجربی، آکادمی علوم، روسیه

۴- موسسه زمین‌شناسی کانسارهای معدنی، پتروگرافی، کانی‌شناسی و ژئوشیمی، آکادمی علوم، روسیه

پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۴/۲۷

تأیید نهایی مقاله: ۱۳۹۸/۱۱/۱۴

### چکیده

گل‌فشان‌ها مجراهای مهاجرت رو به بالای سیالات عمیق پرفشار در حوضه‌های رسوبی در نتیجه نیروهای عمدتاً فشارشی هستند. گل‌فشان پیرگل به عنوان بزرگ‌ترین گل‌فشان ایران بین دو آتشفشان تفتان و بزمان در جنوب شرق ایران واقع شده است. مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی بر روی گازهای منتشر شده از مکان‌های تراوش فعال این گل‌فشان برای تعیین منشأ گازهای هیدروکربوری و غیرهیدروکربوری انجام شد. داده‌های ترکیب شیمیایی گاز نشان می‌دهد که دی‌اکسیدکربن گاز خروجی غالب و متان دومین گاز خروجی در این گل‌فشان است. مقادیر کمی از گازهای هیدروکربوری سنگین‌تر مانند اتان، پروپان، ایزوبوتان و ان- بوتان هم مشاهده شد. منشأ ترموژنیک گازهای هیدروکربوری توسط نسبت متان به مشتقات هیدروکربوری سنگین‌تر ( $C_1/C_{2+}$ ) پایین و مقادیر  $\delta^{13}C$  متان از  $-40/7$  تا  $42/2$  ‰ آشکار می‌شود که ممکن است مرتبط با شکستن حرارتی مواد آلی ناشی از وجود فرآیندهای حرارتی یا منابع گرمایی باشد. حضور گازهای هیدروکربونی ترموژنیک در گل‌فشان پیرگل می‌تواند بیانگر احتمال حضور سیستم هیدروکربوری در این منطقه باشد. مقادیر ایزوتوپی کربن دی‌اکسیدکربن از  $11/9$  تا  $13/8$  ‰ در گازهای تجزیه شده نیز حدواسط بین دی‌اکسیدکربن تولید شده در طی فرآیند ترموژنیک مواد آلی و دی‌اکسیدکربن ناشی از سیستم‌های آتشفشانی است. نقش گوشته بالایی به عنوان یکی از منشأهای احتمالی گازهای خروجی از گل‌فشان پیرگل توسط مقادیر ایزوتوپی هلیوم  $^3He/4He$  از  $1/58$  تا  $1/61$  R/Ra مشخص می‌شود که ممکن است مرتبط با حضور سیالات سیستم‌های زمین گرمایی منطقه باشد.

**واژه‌های کلیدی:** ایزوتوپ‌های هلیوم، دی‌اکسیدکربن، گازهای هیدروکربوری و غیرهیدروکربوری، گل‌فشان پیرگل.

## مقدمه

تشکیل گل‌فشان در بالای سیستم می‌شود. از اینرو، حضور گل‌فشان‌ها در یک ناحیه نشان‌دهنده-ی حضور تجمعات هیدروکربنی در لایه‌های رسوبی زیرین است. ترکیب فاز گازی (به عنوان نیروی اصلی رانش این ساختارها) عمدتاً از متان است اگرچه تعداد بسیار کمی از گل‌فشان‌های با فاز گازی عمدتاً دی‌اکسیدکربن نیز یافت شده - است (Etiope et al, 2002; Yang et al, 2004). فازهای گازی فرعی در گل‌فشان‌ها شامل اکسیژن، ترکیبات آلی  $C_2+$ ، سولفید هیدروژن، نیتروژن، آرگون و هلیم با مقادیر متغیر بسته به زمین-شناسی منطقه و فرآیندهای درگیر در تشکیل گل‌فشان‌ها است (Stamatakis et al, 1987; Schmidt et al, 2005; Blinova et al, 2003; Lavrushin et al, 1996; Valyaev et al, 1985). از آنجاییکه منشأ گازهای نجیب مانند گوشته، پوسته و اتمسفر ویژگی‌های ایزوتوپی منحصر به خودشان را دارند بنابراین ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی گازهای نجیب به عنوان پارامتری مفید برای ارزیابی منشأ گازهای هیدروکربوری و غیرهیدروکربوری محسوب می‌شود (Porcelli et al, 2002). تحقیقات انجام شده بر روی فاز گازی گل‌فشان‌های دنیا عمدتاً معطوف به ترکیب مولکولی و ایزوتوپی آلکان‌های  $C_1-C_4$  است (Bernard et al, 1978; Chung et al, 1988; Schoell, 1980; Whiticar, 1999). نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که منشأ گازهای منتشر شده عمدتاً ترموژنیک و حاصل تجزیه حرارتی مواد آلی در رسوبات زیرین است (Etiope et al, 2009). فعالیت و رفتار گل‌فشان‌ها می‌تواند به صورت فورانی همراه با خروج حجم عظیمی از گاز و گلاب و گاهی قطعات سنگی از سازندهای زیرین به سطح زمین، خاموشی (فاصله بین دو فوران که توسط خروج گاز و گلاب از دهانه‌ها، گریفون‌ها یا

گل‌فشان‌ها ساختارهای رسوبی در محیط‌های خشکی و دریایی هستند که ریخت‌شناسی سطحی آن‌ها شبیه آتشفشان ولی در مقیاس کوچکتر است. این پدیده زمین‌شناسی در بسیاری از حوضه‌های رسوبی با نیروهای تکتونیکی عمدتاً فشارشی مانند حوضه دریای مازندران، ترینیداد، پشته‌های مدیترانه، اندونزی و منشورهای برافزایشی مکران گزارش شده‌اند (Isaksen et al, 2007; Barber et al, 1986; Dia et al, 1999; Cita et al, 1996). براساس تحقیقات انجام شده در جهان بیش از ۶۵۰۰ گل‌فشان با ابعاد متغیر در حوضه‌های رسوبی شناسایی شده‌اند که ۱۰۰۰ گل‌فشان در محیط خشکی، ۵۰۰ گل‌فشان در فلات‌های قاره‌ای و ۵۰۰۰ گل‌فشان در شیب‌های قاره‌ای و مناطق عمیق اقیانوس‌ها وجود دارد (Dimitrov, 2002). گل‌فشان‌ها در مناطق ساحلی منجر به تشکیل هیدرات‌های گازی می‌شوند که به عنوان منبع مهمی از انرژی محسوب می‌شوند (Milkov, 2000). حضور این ساختارها در دیگر سیارات هم گزارش شده‌است (Skinner and Mazzini, 2009). تشکیل گل‌فشان‌ها ناشی از خروج آب‌های منفذی، گازها، مواد رسی و خرده-های سنگی از منشأهای عمیق است که بر روی دیاپیرهای شیلی، در امتداد گسل‌ها/شکستگی‌ها و یا چین‌های گسله شده رخ می‌دهند (Dimitrov, 2002; Kopf, 2002; Guliyev et al, 2004). بنابراین تشکیل گل‌فشان‌ها نیازمند حضور سه جز مهم شامل منبع گلاب، گسل/شکستگی و منبع گاز است. این سه جز بسیار نزدیک به شرایط لازم برای تشکیل سیستم‌های هیدروکربنی شامل تولید، مهاجرت و تجمع هیدروکربن است که اگر این شرایط مهیا باشد حضور سیستم گسلی منجر به شکسته شدن مخزن هیدروکربنی و در نهایت

نگارش (۱۳۸۸)، فصل بهار و فصل بهار (۱۳۸۷)، نژاد افصلی و همکاران (۱۳۹۰)، نگارش (۱۳۸۳)، نگارش و همکاران (۱۳۹۰)، نگارش و خسروی (۲۰۰۸)، نگارش (۲۰۰۸) و یزدی (۲۰۱۳) اشاره کرد. مطالعات بر روی گل‌فشان‌های سواحل مکران توسط فرهادیان و همکاران (۱۳۹۵) نشان داد که منشأ گاز آنها ترموژنیک و حاکی از حضور سنگ منشأ فعال در این ناحیه تکتونیکی است. اگرچه اطلاعات ژئوشیمیایی بر روی گسیل‌های گازی خارج شده از پیرگل موجود نیست. تنها نگارش (۱۳۸۳) به بررسی اجمالی ترکیب کلی گاز، آب و گل خروجی از این گل‌فشان پرداخته است. هدف از این مطالعه بررسی ژئوشیمیایی و ایزوتوپی گازهای هیدروکربوری و غیرهیدروکربوری گل-فشان پیرگل با استفاده از جدیدترین روش نمونه-برداری و تجزیه شیمیایی و ایزوتوپی گازها و سپس تعیین ترکیب و منشأ گازها و ارتباط احتمالی این گل‌فشان با آتشفشان‌های منطقه است.

### منطقه مورد مطالعه

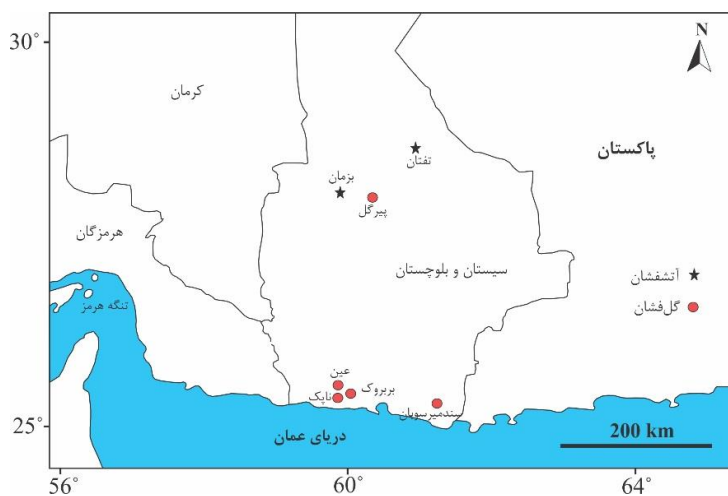
#### زمین‌شناسی گل‌فشان‌های جنوب شرق

گل‌فشان‌های جنوب شرق ایران براساس تقسیم‌بندی آقنابتی (۱۳۸۳) در ناحیه منشورهای برافزایشی مکران و همچنین غرب زون برخوردی سیستان یا فلیش‌های شرق ایران قرار می‌گیرند. منشورهای برافزایشی مکران یکی از بزرگترین منشورهای برافزایشی بر روی کره زمین هستند که با ۱۰۰۰ کیلومتر طول از تنگه هرمز تا کراچی پاکستان گسترش دارند. این منشورها در نتیجه برخورد پوسته اقیانوسی عربی و صفحه اوراسیا تشکیل شده‌اند. این برخورد از کرتاسه پسین شروع شده و در حال حاضر تداوم دارد و برخورد

دریاچه‌های کراتری مشخص می‌شود) و یا کاملاً خاموش (بدون هیچ‌گونه فعالیت تراوشی) باشد. فوران گل‌فشان‌ها در آذربایجان و اندونزی عمدتاً همراه با آزاد شدن متان با منشأ ترموژنیک تولید شده در اعماق بوده است و ارتفاع شعله‌های آتش گاهی به چند صد متر هم می‌رسد (Planke et al., 2003). از این رو بیشتر مطالعات در زمان خاموشی گل‌فشان‌ها انجام می‌شود. متان آزاد شده از گل‌فشان‌ها وارد اتمسفر می‌شوند و بر روی چرخه کربن تأثیر گذارند. از دیگر اثرات زیست محیطی گل‌فشان‌ها می‌توان به ورود گاز گلخانه‌ای مانند متان به اتمسفر اشاره کرد. براساس تخمین‌های انجام شده بیش از ۶-۹ میلیون تن در سال متان ناشی از فعالیت گل‌فشان به اتمسفر وارد می‌شود (Etiopie and Milkov, 2004). گل‌فشان‌های ایران در دو منطقه جنوب شرق دریای خزر در دشت گرگان و جنوب شرق ایران در منشورهای برافزایشی مکران و غرب زون سیستان با تاریخچه‌های زمین‌شناسی مختلف گزارش شده‌اند. گل‌فشان‌های مکران عمدتاً در امتداد سواحل مکران از تنگه هرمز در ایران تا کراچی پاکستان یافت شده‌اند. اگرچه گل‌فشان پیرگل با فاصله بیشتر از سواحل مکران و بین دو آتشفشان تفتان و بزمان قرار گرفته است. علیرغم اهمیت گل‌فشان‌ها در اکتشافات منابع هیدروکربوری به عنوان شاهدی مبنی بر وجود احتمالی سیستم‌های هیدروکربوری زیرسطحی و همچنین تأثیرات زیست محیطی گازهای خارج شده از آن، مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی بسیار کمی بر روی گل‌فشان‌های ایران انجام شده است. تاکنون بیشتر مطالعات انجام شده بر روی گل‌فشان‌های جنوب شرق ایران از دیدگاه ژئومورفولوژی و ژئوتوریسم بوده است که از جمله می‌توان به عباس نژاد و

بزرگ‌ترین گل‌فشان ایران در جنوب غربی شهرستان خاش و در کوه‌های سیاه بندان واقع شده است. برخلاف دیگر گل‌فشان‌های جنوب شرق ایران که در سواحل دریای عمان قرار دارند این گل‌فشان در فاصله ۳۰۰ کیلومتری از سواحل دریای عمان بین دو آتشفشان تفتان و بزمان قرار دارد (شکل ۱). گل‌فشان پیرگل در غربی‌ترین قسمت زون سیستان در ساب زون کاسکین قرار دارد که عمدتاً از رسوبات ائوسن تا پلیو-کواترنر تشکیل شده است (سهندي، ۱۹۹۶). زون سیستان یک کمر بند کوهزایی کرتاسه-ترشیاری است که از به هم پیوستن و جوش خوردن دو قطعه بلوک لوت و افغان تشکیل شده است (درویش زاده، ۱۳۸۲).

نهایی هنوز رخ نداده است. این همگرایی با زاویه بسیار کم فرورانش کمتر از ۲ درجه، ضخامت بیش از ۷ کیلومتر رسوبات عمدتاً خشکی ناشی از نرخ رسوب‌گذاری بالا با بیش از ۱-۰/۲ متر در هر ۱۰۰۰ سال، سرعت همگرایی متوسط با ۵ سانتیمتر در سال و پهنای کلی بیش از ۵۰۰ کیلومتر مشخص می‌شود (White, 1982; 1983). کمان ماگمایی حاصل از فرورانش شامل سه مرکز آتشفشانی اصلی کوه سلطان در پاکستان، تفتان و بزمان است (درویش زاده، ۱۳۸۲). تعداد بسیاری گل‌فشان در سواحل مکران ایران و پاکستان گزارش شده است که گاز خروجی از آنها عمدتاً متان با منشأهای بیوژنیک در پاکستان (Delisle et al, 2002) و ترموژنیک در ایران (فرهادیان و همکاران، ۱۳۹۵) است. گل‌فشان پیرگل به عنوان



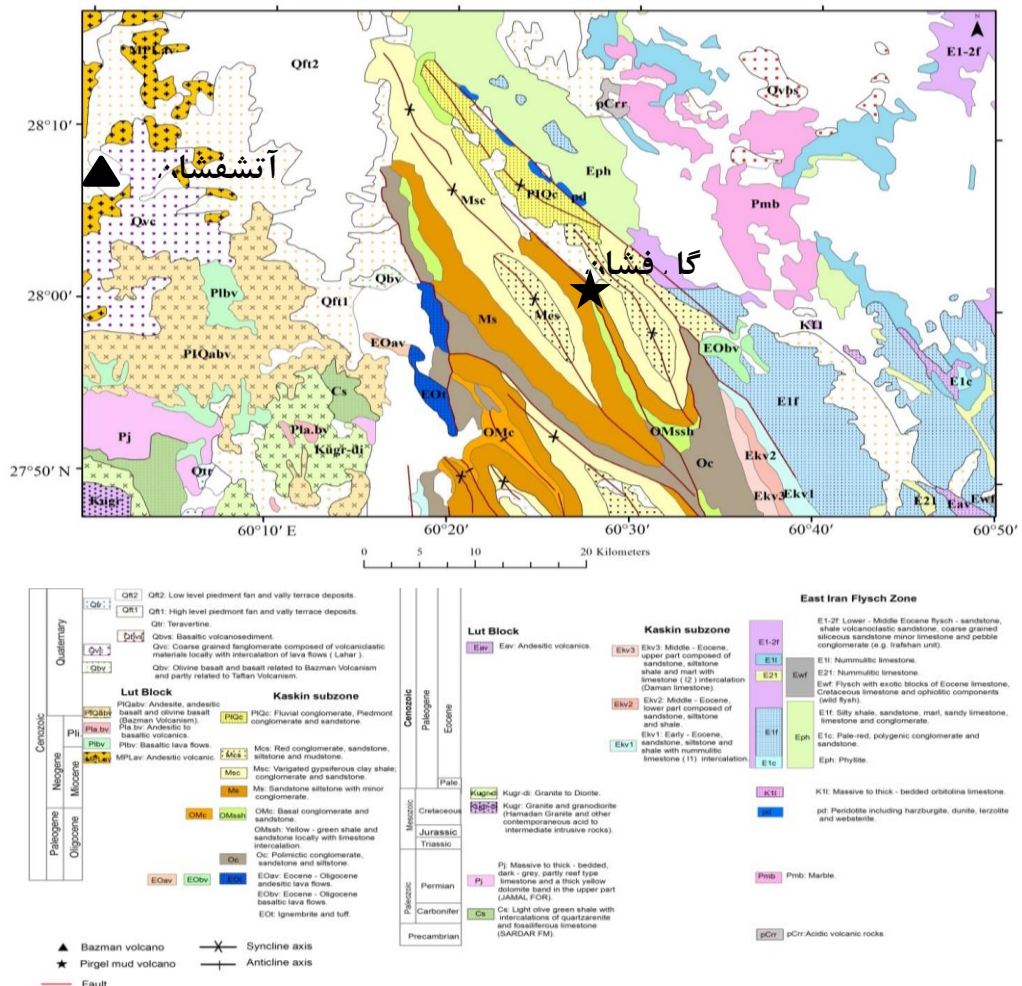
شکل ۱: موقعیت گل‌فشان‌های سواحل مکران و گل‌فشان پیرگل

همراه با کمی کنگلومرا و سیلت استون است و بعضاً آهک‌های خاکستری تیره کمی متبلور با لایه‌بندی متوسط و همچنین شیل به تناوب در آنها مشاهده می‌شود (نگارش، ۱۳۸۳). ویژگی‌های ژئومورفولوژی این گل‌فشان قبلاً توسط نگارش (Negaresh, 2008) توصیف شده است. دو گریفون، سه دهانه تراوشی و یک مخروط فعال در

گل‌فشان پیرگل با پهنای پنج هکتار در موقعیت جغرافیایی ۲۷° ۵۹' و ۶۰° ۲۹' قرار گرفته است (شکل ۱ و ۲). این گل‌فشان بر روی یک واحد مارنی طاق‌دیسی واقع شده است که از دو طرف توسط دو ناودیس با جهتی شمال غربی- جنوب شرقی احاطه شده است (شکل ۲). توالی‌های سنگی اطراف گل‌فشان بیشتر از ماسه سنگ

یافته‌ی متعددی در این گل‌فشان وجود دارد که حاکی از فعالیت گسترده این گل‌فشان در طی زمان است (شکل ۳ الف). گلاب غلیظ خاکستری رنگ همراه با حباب‌های گاز و لکه‌های روغنی تیره از همه مکان‌های تراوشی خارج می‌شود (شکل ۳ د). اگرچه به نظر می‌رسد که پس از خشک شدن رنگ گلاب‌ها به زرد-نارنجی کم رنگ تغییر می‌کند که می‌تواند به علت بالابودن مقدار هیدروکسیدهای آهن در گلاب خروجی باشد (شکل‌های ۳ الف-ه).

طی دو کار میدانی در مرداد ماه سال ۱۳۹۵ و آبان ماه ۱۳۹۶ از گل‌فشان پیرگل شناسایی شد (شکل‌های ۳ الف-ه) که در یک امتداد شمال غرب- جنوب شرق قرار دارند. ساختار خطی دهانه‌های تراوشی فعال می‌تواند بیانگر قرار گرفتن آنها بر روی محور تاقدیس یا حضور گسل باشد. یک گریفون کوچک فعال جدید در طی دومین کار میدانی نیز مشاهده شد که افزایش فعالیت این گل‌فشان نسبت به سال قبل (اولین کار میدانی) احتمالاً ناشی از افزایش فعالیت‌های تکتونیکی منطقه است. گریفون‌های خاموش و فرسایش



شکل ۲: موقعیت گل‌فشان پیرگل در جنوب شرق آتشفشان بزمن و بین دو ناودیس با جهت شمال غربی- جنوب شرقی (با اقتباس از نقشه‌های ۱/۲۵۰۰۰ خاش؛ آقنابتی، ۱۹۹۴ و ایرانشهر؛ سهندی، ۱۹۹۶).

## مواد و روش‌ها

روش‌های زیادی برای نمونه‌برداری از گاز گل-فشان‌ها بسته به ترکیب گازهای خروجی و همچنین شکل مکان‌های تراوشی وجود دارد. با توجه به اینکه گاز خروجی از گل‌فشان پیرگل عمدتاً دی‌اکسیدکربن است بنابراین از روش پیش‌تغلیظ و شیشه‌های گیگنباخ استفاده شد (Vaselli et al, 2006). محلول‌های آلکالن هیدروکسید سدیم چهار نرمال و هیدروکسید پتاسیم چهار نرمال برای نمونه‌برداری از گازهای آزاد شده از یک گریفون، یک دهانه و یک مخروط با خروج ممتد گاز گل‌فشان پیرگل استفاده شد. گازهای ورودی با محلول آلکالن موجود در شیشه گیگنباخ شروع به واکنش می‌کنند که در طی این واکنش، گونه‌های گازی مانند دی‌اکسیدکربن و سولفور دی‌اکساید در محلول آلکالن حل و گازهای غیرمحلول مانند متان، مونوکسیدکربن، نیتروژن، هیدروژن، هیدروکربن‌های سنگین و گازهای نجیب در فضای بالای شیشه گیگنباخ جمع می‌شوند (شکل ۴).

## نتایج

### نتایج تجزیه مولکولی و ایزوتوپی

طی این مطالعه ۱۲ نمونه گاز با حجم‌های ۶۰، ۱۲۰ و ۳۰۰ میلی‌لیتر برای تفکیک شیمیایی و ایزوتوپی گازها برداشته شد. تفکیک ترکیبات گازی هیدروکربوری شامل متان، اتان، پروپان و بوتان و گازهای غیرهیدروکربوری شامل دی‌اکسیدکربن، اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن، آرگون و هلیوم در آزمایشگاه ژئوشیمی سیال دانشگاه فلورانس ایتالیا توسط کروماتوگرافی گازی Shimadzu 15A و Shimadzu 14 انجام شد. نسبت ایزوتوپی  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  دی‌اکسیدکربن به صورت  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  ‰V-PDB با استفاده از

اسپکترومتر جرمی Finningan MAT252 پس از روش‌های استخراج و خالص‌سازی ترکیب‌های گازی (Evans et al, 1998) در گروه علوم زمین دانشگاه فلورانس انجام شد. خطای تجزیه و قابلیت تکرارپذیری به ترتیب  $\pm 0.1\%$  و  $\pm 0.05\%$  بود. مقادیر  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  با استفاده از اسپکترومتر جرمی Varian MAT 250 مطابق با روش توصیف شده توسط شوئل (Schoell, 1980) با دقت تجزیه  $\pm 0.15\%$  انجام شد. نسبت R/Ra؛ نسبت  $^3\text{He}/^4\text{He}$  اندازه‌گیری شده در نمونه و Ra؛ نسبت  $^3\text{He}/^4\text{He}$  در هوا؛  $1.0^{-6} \times 1/39$ ، Mamyrin (and Tolstikhin, 1984) و  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  پس از انجام روش‌های خالص‌سازی استاندارد با وارد کردن جداگانه هلیوم و نئون به اسپکترومتر جرمی GVI Helix SFT با خطای آنالیز  $\pm 1\%$  بدست آمد. نتایج ترکیب مولکولی و ایزوتوپی کربن گازهای هیدروکربوری و دی‌اکسیدکربن و ایزوتوپ هلیوم نمونه‌های گاز نمونه‌برداری شده در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، دی‌اکسیدکربن فاز گازی غالب با درصد حجمی  $83/9$  تا  $88/7$  و متان دومین فاز گازی غالب با درصد حجمی  $9/31$  تا  $12/9$  است.

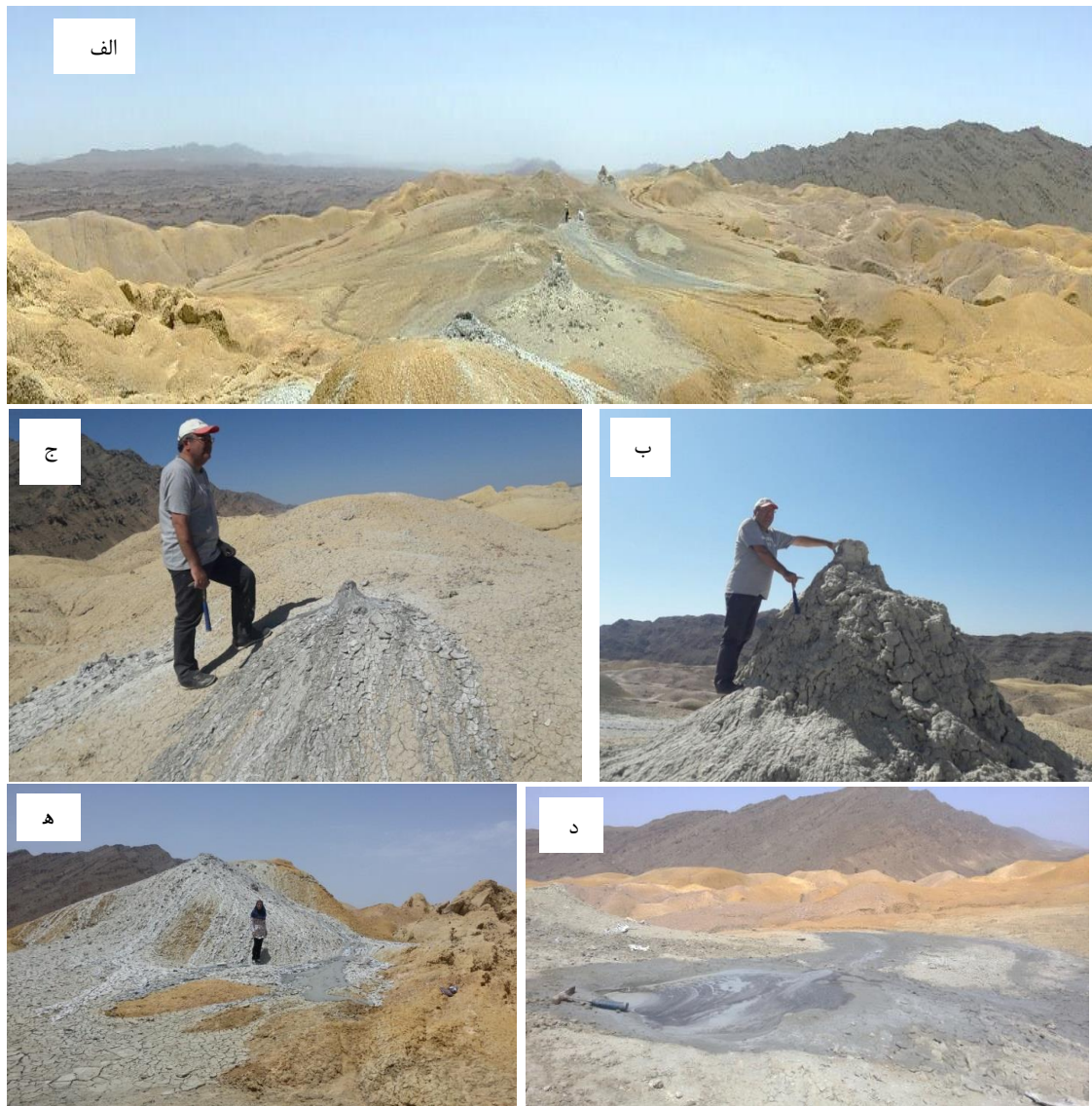
### بحث

دی‌اکسیدکربن توسط چندین فرآیند زیستی و غیرزیستی شامل اکسیداسیون موادآلی، کربن زدایی لیپیدها، دگرسانی میکروبی و حرارتی موادآلی، تعادل شیمیایی بین فلدسپار، رس و کانی‌های کربناته در مخازن سیلیسی کلاستیک و کربناته، اکسیداسیون هیدروکربن‌ها توسط آب، کربن زدایی حرارتی کربنات‌ها، فعالیت‌های هیدرولیز و آتشفشان‌ها (فعالیت‌های گوشته‌ای) تشکیل می‌شود (Kotarba and Nagao, 2008). گازهای طبیعی غنی از دی‌اکسیدکربن با ترکیب

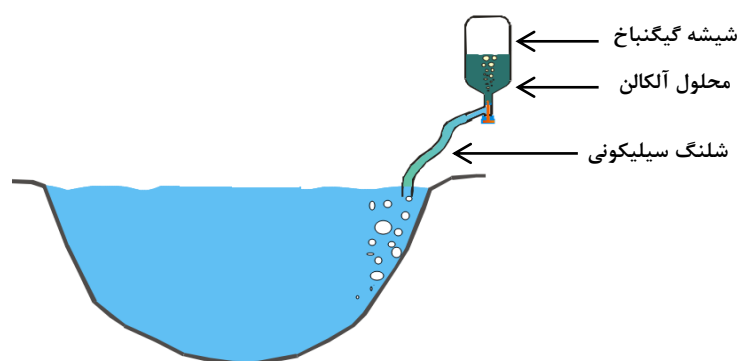


تجمع‌های گازی با مقادیر نسبتاً بالای دی اکسیدکربن، مقدار کم متان و ایزوتوپ‌های کربن دی اکسیدکربن از ۰ تا ۱۰٪- مشخص می‌شوند (Wycherley et al, 1999).

بیش از ۱۵ درصد حجمی دی اکسیدکربن نسبتاً کمیاب هستند. اگرچه در چندین حوضه رسوبی مانند حوضه پانونین مجارستان، حوضه کوپر-ارومانگا در استرالیا و ویکینگ گرابین جنوبی در دریای شمال گزارش شده‌اند. همه‌ی این نواحی با



شکل‌های ۳: الف) نمایی از گل‌فشان پیرگل به همراه مکان‌های تراوشی فعال و غیرفعال و رسوبات زرد- نارنجی کم رنگ، ب) گریفون فعال، ج) گریفون فعال با ابعاد کوچک، د) دهانه تراوشی فعال همراه با خروج حباب‌های گازی و گلاب روغنی و ه) مخروط فعال.



شکل ۴: شکل شماتیک از روش نمونه‌برداری از گاز دهانه‌های تراوشی (Tassi et al, 2008).

دگرگونی حرارتی سنگ‌های کربناته از ۳/۵% تا ۳/۵% متغیر است. نسبت ایزوتوپی کربن دی‌اکسید کربن با منشأ گاززدایی گوشته یا ماگمایی معمولاً بین ۸- تا ۳% با میانگین ۶% است. نسبت ایزوتوپی کربن دی‌اکسید کربن گازهای اندازه‌گیری شده از گل‌فشان پیرگل بین ۱۱/۹- تا ۱۳/۸% (جدول ۱) متغیر است که منشأ عمدتاً ناشی از تخریب موادآلی را نشان می‌دهد.

دی‌اکسید کربن ارگانوژنیک ناشی از تخریب موادآلی غنی از ایزوتوپ سبک‌تر  $^{12}\text{C}$  است (Hoefs, 1987) و مقادیر  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  کمتر از ۱۰% است. درحالی‌که دی‌اکسید کربن ناشی از منشأهای غیرزیستی مانند کربن زدایی (Huang et al, 2004) یا گاززدایی گوشته (Javoy et al, 1986) از نظر ایزوتوپی سنگین‌تر است. نسبت ایزوتوپی دی‌اکسید کربن تشکیل شده از

جدول ۱: نتایج ترکیب مولکولی و ایزوتوپی گازهای خروجی از دهانه، گریفون و مخروط‌های تراوشی فعال گل‌فشان پیرگل (غلظت‌ها براساس درصد حجمی به استثنای هلیوم و نئون برحسب پی‌پی‌ام و ترکیب ایزوتوپی براساس ‰)

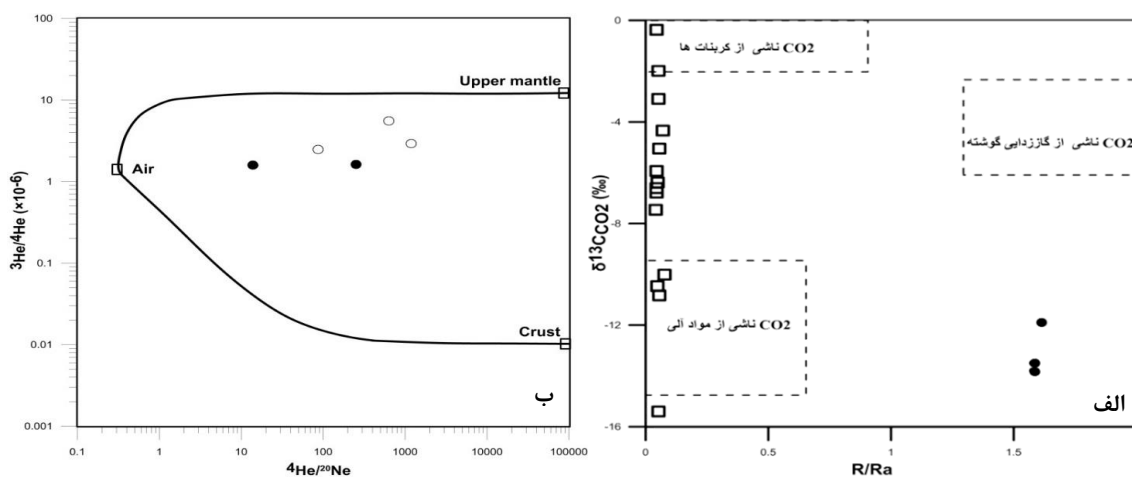
نمونه‌ها	نوع مکان تراوش	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$	$\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$	R/Ra	He/Ne	He	Ne
PG1c	گریفون	۱۱/۷۰	۸۵/۶	۱/۹۶	-۰/۴۶	۰/۱۳۰	۰/۰۲۷	-۰/۴۳	۰/۰۶۳	-۰/۳۰	-۰/۱۶	-۱۳/۵	-۴۲/۲	-	-	-	-
PG2c	دهانه	۹/۳۱	۸۸/۷	۱/۲۸	-۰/۲۸	۰/۰۸۸	۰/۰۰۲۶	-۰/۴۴	۰/۰۵۱	-۰/۲۷	-۰/۱۹	-۱۱/۹	-۴/۰۷	۱/۵۸	۱۴/۳۸	۷۷/۷۶	۵/۴۱
PG3c	مخروط	۱۲/۹۰	۸۳/۹	۲/۰۸	-۰/۵۰	۰/۱۸۰	۰/۰۰۲۴	-۰/۵۴	۰/۰۹۸	-۰/۵۲	-۰/۲۴	-۱۳/۸	-۴۱/۶	۱/۶۱	۲۵۶/۸۲	۱۱۱/۷۷	۰/۴۴

مقدار اتمسفری مشخص می‌شوند. ایزوتوپ رادیوژنیک مانند  $^4\text{He}$  از واپاشی رادیوژنیک طبیعی اورانیوم/توریم در کانی‌ها تولید می‌شود و به فرآیندهای شیمیایی حساس نیست. بنابراین برای ردیابی منابع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در نتیجه مقایسه مقادیر  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (R/Ra) با مقادیر  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  می‌تواند منشأ گازهای غنی از دی‌اکسید کربن را آشکار کند (Zhang et al, 2008). مقادیر  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  و R/Ra گازهای گل‌فشان پیرگل و همچنین گازهای عمدتاً دی‌اکسید کربن حوضه-

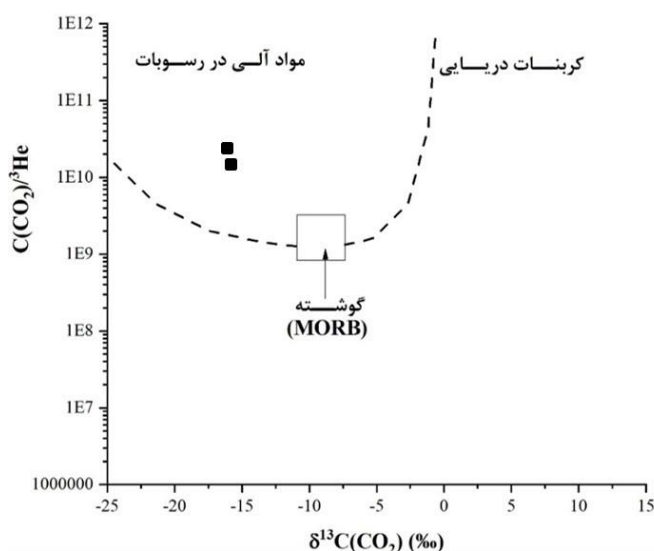
نسبت ایزوتوپی هلیوم یک شاخص حساس نسبت به مواد فرار گوشته در پوسته زمین است (Mamyrin and Oxburgh et al, 1986; Tolstikhin, 1984). در پشته‌های میان اقیانوسی، کمان‌های آتشفشانی و پلوم گوشته «نقاط داغ» نسبت  $^3\text{He}/^4\text{He}$  از پنج برابر مقدار اتمسفری تا حداقل ۳۰ برابر مقدار اتمسفری متغیر است. این نسبت بالا نشان‌دهنده‌ی حضور اجزای غنی از  $^3\text{He}$  در درون گوشته است. برعکس سیالات موجود در پوسته توسط نسبت  $^3\text{He}/^4\text{He}$  کمتر از ۱ برابر

گازی پانونین مجارستان برای مقایسه ( Cornides et al, 1986) در نمودار  $^3\text{He}/^4\text{He}$  در مقابل  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  (شکل ۵ ب) نشان داده شده‌اند که همه آنها در محدوده‌ی با نسبت متغیر و مخلوط از منشأ پوسته‌ای و گوشته‌ای قرار می‌گیرند. توزیع سه منبع کربنات، گوشته و تخریب حرارتی مواد آلی توسط نسبت  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  همراه با مقادیر  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  بهتر مشخص می‌شود. نسبت  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  در گازهای خروجی از پیرگل بین  $10^9 \times 20$  تا  $10^9 \times 30$  اندازه‌گیری شد (شکل ۶). این مقادیر نشان می‌دهد که  $\text{CO}_2$  در گازهای خروجی ناشی از مخلوط شدگی میزان متغیری از  $\text{CO}_2$  با منشأ گوشته‌ای با ترکیب ایزوتوپی کربن سنگین با مقادیر بالایی از  $\text{CO}_2$  تولید شده توسط تجزیه حرارتی مواد آلی در توالی‌های رسوبی با ترکیب ایزوتوپی کربن سبک است. این نتایج تاییدی دوباره بر منشأ مخلوط تخریب مواد آلی-گوشته برای گاز دی اکسیدکربن آزاد شده از گل‌فشان پیرگل است.

های ویلکوپولسکا و سیلسیای جنوبی لهستان (Kotarba et al, 2014) برای مقایسه در شکل ۵ الف نشان داده شده‌اند. گازهای حوضه‌های ذکر شده در محدوده گازهای طبیعی ناشی از تخریب مواد آلی و همچنین کانی‌های کربناته قرار می‌گیرند که با نسبت ایزوتوپی  $^3\text{He}/^4\text{He}$  کمتر از ۱ برابر مقدار اتمسفری مشخص می‌شوند. در حالی که نمونه‌های گاز گل‌فشان پیرگل در محدوده بین گازهای ناشی از مواد آلی و گازهای ناشی از گاززدایی گوشته قرار می‌گیرند که دارای نسبت ایزوتوپی هلیم بیشتر از ۱ برابر مقدار اتمسفری هستند. با توجه به اینکه گاز دی اکسیدکربن جز اصلی غیرمیعانی گازهای ماگمایی است بنابراین بخشی از دی اکسیدکربن خارج شده از گل‌فشان پیرگل می‌تواند مرتبط با فعالیت‌های گرمایی ناشی از آتشفشان‌های منطقه باشد. منبع اصلی هلیم در گازهای طبیعی شامل سه منبع اتمسفری، پوسته-ای یا رادیوژنیک و هلیم اولیه گوشته فوقانی است. گازهای خروجی از گل‌فشان پیرگل و حوضه نفت-



شکل ۵: الف) نمودار مقادیر  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  در مقابل مقادیر R/Ra (Zhang et al, 2008) گازهای منتشر شده از گل‌فشان پیرگل (دایره توپر) و نمونه‌های گازی از حوضه‌های ویلکوپولسکا و سیلسیای جنوبی لهستان (مربع توخالی) و ب) نمودار مقادیر  $^3\text{He}/^4\text{He}$  در مقابل مقادیر  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  گازهای منتشر شده از گل‌فشان پیرگل (دایره توپر) و گازهای حوضه پانونین مجارستان (دایره توخالی).



شکل ۶: نمودار مقادیر  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  در مقابل مقادیر  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  (Sano and Marty, 1995) نمونه‌های گاز گل‌فشان پیرگل.

رابطه ۳)  
 $M+C+A=1$   
 که در آنها مقادیر s نمونه مورد مطالعه، a اتمسفر، c پوسته، m گوشته فوقانی و M, C و A درصد سهمی هر یک از منابع به ترتیب پوسته‌ای، گوشته‌ای و اتمسفر در گازهای خروجی است که از طریق سه معادله سه مجهول بالا به دست می‌آید. نسبت‌های  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  و  ${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He}$  در هر یک از منابع ذکر شده در جدول ۲ ارائه شده است:

نسبت مخلوط شدگی هر یک از این منشأها براساس  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  و  ${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He}$  نمونه‌ها از طریق معادلات روابط ۱، ۲ و ۳ به دست می‌آید (Sano et al, 1982):

رابطه ۱)

$$({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_s = ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_m * M + ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_c * C + ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_a * A$$

رابطه ۲)

$$({}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He})_s = ({}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He})_m * M + ({}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He})_c * C + ({}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He})_a * A$$

جدول ۳: مقادیر نسبت‌های  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  و  ${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He}$  در منابع مختلف (Sano et al, 1982)

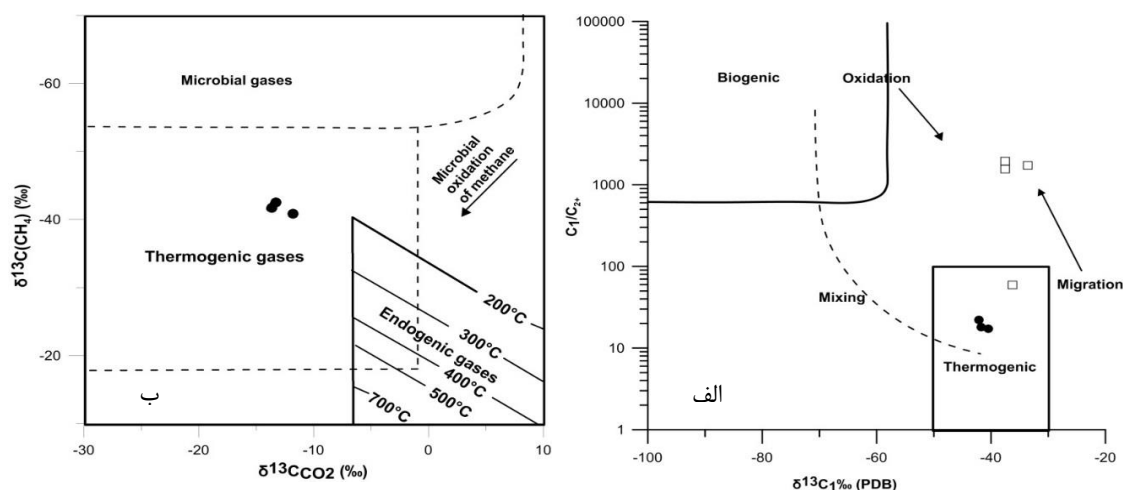
${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He}$	${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$	منابع
۳/۱۵	$1/4 \times 10^{-6}$	اتمسفر
$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-7}$	پوسته
$2 \times 10^{-4}$	$1/3 \times 10^{-5}$	گوشته فوقانی

محیط‌های رسوبی تشکیل می‌شود. فرآیندهای آلی شامل فعالیت متابولیکی و بیوسنتزی میکروب‌ها مانند تخمیر استات و احیای اکسیدکربن در دماهای نسبتاً پایین کمتر از ۱۲۰ درجه سانتیگراد (Takai et al, 2008) و تخریب حرارتی مواد آلی در رسوبات تدفین شده است

سهم هر منبع در تولید گازهای گل‌فشان پیرگل براساس معادلات ذکر شده شامل ۸۳ تا ۸۴ درصد منشأ پوسته‌ای، ۱۵-۱۶ درصد منشأ گوشته‌ای و ۰-۲ درصد منشأ اتمسفری است. متان به عنوان دومین گاز مهم در گسیل‌های گازی خروجی از گل‌فشان پیرگل، طی دو فرآیند غیرآلی و آلی در

دیاگرام‌های شناخته شده برای تشخیص گازهای بیوژنیک از ترموژنیک شامل نمودارهای شوئل، ویتیکار و برنارد است (Bernard et al, 1978; Schoell, 1980; Whiticar, 1999). دیاگرام برنارد از جمله نمودارهایی است که به طور وسیع برای این هدف استفاده می‌شود. در این نمودار نسبت مولکولی  $C_1/(C_2+C_3)$  در مقابل نسبت ایزوتوپی کربن متان رسم می‌شود. نمونه‌های گاز گل‌فشان پیرگل و همچنین گل‌فشان‌های سواحل مکران (فرهادیان، ۱۳۹۵) در محدوده گازهای ترموژنیک قرار می‌گیرند (شکل ۷الف) که مرتبط با فرآیند شکستن حرارتی مواد آلی رسوبی در اثر فرآیندهای حرارتی هستند. نفوذی‌های ماگمایی و یا دیگر منابع حرارتی به عنوان عامل مهم در تشکیل گازهای خروجی از گل‌فشان پیرگل می‌توانند مطرح باشند. منشأ ترموژنیک گازها با نمودار  $\delta^{13}C_{CO_2}$  در مقابل  $\delta^{13}C_{C_1}$  نیز همخوانی دارد (شکل ۷ب).

(Rice and Claypool, 1981; Schoell, 1981; Whiticar, 1999; Whiticar et al, 1986). ترکیب مولکولی گازها به عنوان اولین پارامتر تشخیصی گازهای بیوژنیک از ترموژنیک محسوب می‌شود. گازهای ترموژنیک دارای مقدار بالایی از هیدروکربن‌های با زنجیره بلند مانند اتان، پروپان، بوتان و پنتان هستند در حالی که گازهای بیوژنیک عمدتاً شامل متان و دی‌اکسیدکربن هستند (Schoell, 1980). حضور ترکیبات هیدروکربوری زنجیره بلند در همه نمونه‌های گاز نشان می‌دهد که این گازها در اثر شکستن حرارتی مواد آلی در دماهای بیشتر از ۸۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل شده‌اند (Mango, 2000, 1997; Hunt, 1984). از آنجایی که متان با منشأ گوشته‌ای معمولاً همراه با غلظت بالایی از ترکیبات گازی  $C_2+$  نیست (Palcsu et al, 2014)، بنابراین وجود گازهای هیدروکربوری سنگین در نمونه‌های گاز گل‌فشان پیرگل نشان‌دهنده وجود سنگ منشأ فعال و احتمالاً ذخایر نفت-گاز در لایه‌های زیرین است.



شکل‌های ۷: الف) نمودار مقادیر  $\delta^{13}C_{C_1}$  در مقابل مقادیر  $C_1/C_{2+}$  گازهای گل‌فشان پیرگل (دایره توپر) و گل‌فشان‌های سواحل مکران (مربع توخالی؛ فرهادیان، ۱۳۹۵) و ب) نمودار مقادیر  $\delta^{13}C_{CO_2}$  در مقابل مقادیر  $\delta^{13}C_{C_1}$  گازهای گل‌فشان پیرگل.

## نتیجه‌گیری

مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی بر روی گازهای جمع‌آوری شده از مکان‌های تراوشی فعال گل-فشان پیرگل شامل دهانه، گریفون و مخروط‌های تراوشی در جنوب شرق ایران انجام شد. نتایج این مطالعات نشان‌دهنده‌ی ترکیب منحصربفرد گازهای خروجی از این گل‌فشان است که عمدتاً از نوع غیرهیدروکربوری با ترکیب عمدتاً دی‌اکسیدکربن با ۸۳/۹ تا ۸۸/۷ درصد حجمی است. نسبت ایزوتوپی کربن دی‌اکسیدکربن بین ۱۱/۹- تا ۱۳/۸‰- منشأ مخلوطی از موادآلی و گوشته بالایی را نشان می‌دهد. گل‌فشان پیرگل مانند دیگر گل‌فشان‌های دنیا دارای مقادیر متغیری از گازهای هیدروکربوری مانند متان، اتان، پروپان، ان بوتان و ایزوبوتان در ترکیب گازی خود است که نسبت ایزوتوپی کربن متان منشأ ترموژنیک و ناشی از تخریب حرارتی موادآلی طی فرآیندهای حرارتی را نشان می‌دهد. منشأ ترموژنیک متان

بیانگر سنگ منشأ فعال و احتمالاً سیستم‌های هیدروکربن زیرسطحی در این ناحیه است. وجود ترکیبات هیدروکربوری سنگین‌تر از اتان در گسیل‌های گازی و همچنین خروج لکه‌های روغنی (نفتی) همراه با حباب‌های گازی و گلاب‌تاییدی دوباره بر حضور فرآیندهای حرارتی و وجود احتمالی سیستم‌های هیدروکربوری در این منطقه است. مقادیر پایین هلیم با منشأ گوشته بالایی (۱۶ درصد) و قرارگیری این گل‌فشان بین دو آتشفشان تفتان و بزمان احتمال نقش سیالات حرارتی ناشی از سیستم زمین گرمایی منطقه در شکستن حرارتی موادآلی را نیز آشکار می‌کند.

## سپاس‌گزاری

این تحقیق با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور انجام شده است که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌شود.

## منابع

- آقانباتی، ع.، ۱۳۸۳. زمین‌شناسی ایران، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۵۸۶ ص.
- آقانباتی، ع.، ۱۹۹۴. نقشه زمین‌شناسی ۱/۲۵۰۰۰۰ خاش، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- درویش زاده، ع.، ۱۳۸۲. زمین‌شناسی ایران، انتشارات امیرکبیر تهران، ۹۰۱ ص.
- سهندی، م.ر.، ۱۹۹۶. نقشه زمین‌شناسی ۱/۲۵۰۰۰۰ ایرانشهر، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- عباس نژاد، الف. و نگارش، ح.، ۱۳۸۸. میکرومورفولوژی روانه‌های گلی گل‌فشان ناپگ، فصلنامه جغرافیایی آمایش، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ملایر، شماره ۷، ص ۷۱-۸۶.
- فرهادیان، م.، مهرابی، ب.، مازینی، آ.، پلودتکینا، ا. و شاکری، ع.، ۱۳۹۵. منشأ گازهای هیدروکربوری گل‌فشان‌های خشکی سواحل مکران ایران، زمین‌شناسی نفت ایران، شماره ۱۲، ص ۸۰-۹۳.
- فصل‌بهار، ج. و فصل‌بهار، ش.، ۱۳۸۷. پدیده گل-فشان و اثرات زیست‌محیطی آن، مجله انسان و محیط‌زیست، شماره ۱۷، ص ۴۴-۵۵.
- نژاد افضل، ک.، لک، ر.، ثروتی، م.ر. و بیاتانی، ف.، ۱۳۹۰. معرفی و بررسی سایت گل‌فشانی نژاد افضل، گل‌فشان‌های گتان شهرستان جاسک و اهمیت زمین‌گردشگری آنها، مجله علوم‌زمین، شماره ۸۲، ص ۲۰۷-۲۱۴.
- نگارش، ح.، ۱۳۸۳. بررسی گل‌فشان پیرگل واقع در شرق آتشفشان بزمان و ویژگی‌های آن، مجله

- ژئومورفولوژیکی گل فشان عین (Ain) و تعیین ترکیب معدنی آب و گل آن با استفاده از روش-های فیزیکی و شیمیایی، مجله جغرافیا و برنامه-ریزی دانشگاه تبریز، شماره ۳۷، ص ۱۷۳-۲۰۲.
- Barber, A.J., Tjokrosapoetro, S. and Charlton, T.R., 1986. Mud volcanoes, shale diapirs, wrench faults and melanges in accretionary complexes, eastern Indonesia: AAPG Bull., v. 70, p. 1729-1741.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M. and Sackett, W.M., 1978. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments: Journal of Geophysical Research, v. 83, p. 4053-4061.
- Blinova, V.N., Jvanov, M.K. and Böhrmann, G., 2003. Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, North-Eastern Black Sea: Geo-Marine Letters, v. 23, p. 250-257.
- Chung, H.M., Gormly, J.R. and Squires, R.M., 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution: Chemical Geology, v. 71, p. 97-103.
- Cita, M.B., Ivanov, M.K. and Woodside, J.M., 1996. The Mediterranean Ridge diapiric belt: Special Issue, Marine Geology, v. 132, p. 1-271.
- Cornides, I., Takaoka, N., Nagao, K. and Matsuo, S., 1986. Contribution of mantle-derived gases to subsurface gases in a tectonically quiescent area, the Carpathian Basin, Hungary revealed by noble gas measurements: Geochemical Journal, v. 20, p. 119-125.
- Delisle, G., von Rad, U., Andrulleit, H., von Daniels, C.H., Tabrez, A.R. and Inam, A., 2002. Active mud volcanoes on- and offshore eastern Makran, Pakistan: International Journal of Earth Sciences, v. 91, p. 93-110.
- Dia, A.N., Castrec-Rouelle, M., Boulegue, J. and Comeau, P., 1999. Trinidad mud volcanoes: where do the expelled fluids come from?: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 63, p. 1023-1038.
- Dimitrov, L.I., 2002. Mud volcanoes: the most important pathway for degassing deeply buried sediments: Earth Science Reviews, v. 59, p. 49-76.
- Etiope, G. and Klusman, R.W., 2002. Geologic emissions of methane to the atmosphere: Chemosphere, v. 49, p. 777-789.
- Etiope, G. and Milkov, A.V., 2004. A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere: Environmental Geology, v. 46, p. 997-1002.
- Etiope, G., Feyzullayev, A. and Baciu, C., 2009. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: a global perspective of gas origin: Marine and Petroleum Geology, v. 26, p. 333-344.
- Evans, W.C., White, L.D. and Rap, P., 1998. Geochemistry of some gases in hydrothermal fluids from the southern Juan de Fuca ridge: Journal of Geophysical Research, v. 15, p. 305-313.
- Guliyev, I.S., Feyzulaev, A.A. and Huseinov, D.A., 2004. Geochemical features and sources of fluids in mud volcanoes in the South Caspian sedimentary basin in light of new data on S, N, and O isotopes: Geochemistry International, v. 7, p. 675-683.

- Hoefs, J., 1987. Stable isotope geochemistry: Minerals and rocks: Berlin, Springer-Verlag, 241 p.
- Huang, B.J., Xiao, X.M. and Zhu, W.L., 2004. Geochemistry, origin, and accumulation of CO<sub>2</sub> in natural gases of the Yinggehai Basin, offshore South China Sea: AAPG Bulletin, v. 88, p. 1277-1293.
- Hunt, J.M., 1984. Generation and migration of light hydrocarbons: Science, v. 226, p. 1265-1270.
- Isaksen, G.H., Aliyev, A., Barboza, S.A., Plus, D. and Guliev, I.S., 2007. Regional evaluation of source rock in Azerbaijan from the geochemistry of organic-rich rocks in mud-volcano ejecta: In: Yilmaz, P.O. and Isaksen, G.H., (Eds.), Oil and Gas of the Greater Caspian Area: AAPG Studies in Geology, v. 55, p. 51-64.
- Javoy, M., Pineau, F. and Delorme, H., 1986. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle: Chemical Geology, v. 57, p. 41-62.
- Kopf, A., 2002. Significance of mud volcanism: Reviews of Geophysics, v. 40, p. 1005-1024.
- Kotarba, M.J., Nagao, K. and Karnkowski, P.H., 2014. Origin of gaseous hydrocarbons, noble gases, carbon dioxide and nitrogen in Carboniferous and Permian strata of the distal part of the Polish Basin: Geological and isotopic approach: Chemical Geology, v. 383, p. 164-179.
- Kotarba, M.J. and Nagao, K., 2008. Composition and origin of natural gases accumulated in the Polish and Ukrainian parts of the Carpathian region: Gaseous hydrocarbons, noble gases, carbon dioxide and nitrogen: Chemical Geology, v. 255, p. 426-438.
- Lavrushin, V.U., Polyak, B.G., Prasolov, R.M. and Kamenskii, I.L., 1996. Sources of material in mud volcano products based on isotopic, hydrochemical, and geological data: Lithology and Mineral Resources, v. 31, p. 557-578.
- Mamyrin, B.A. and Tolstikhin, I.N., 1984. He isotopes in nature: Developments in Geochemistry, v. 3, 274 p.
- Mango, F.D., 1997. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review: Organic Geochemistry, v. 26, p. 417-440.
- Mango, F.D., 2000. The origin of light hydrocarbons: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 64, p. 1265-1277.
- Milkov, A.V., 2000. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates: Marine Geology, v. 167, p. 29-42.
- Negareh, H., 2008. Mud volcanoes in Sistan and Baluchestan Province, Makran Coast, SE Iran: Bulletin of the Geological Society of Malaysia, v. 54, p. 1-7.
- Negareh, H. and khosravi, M., 2008. The geomorphic and morphometric characteristics of Napag mud volcano in the south eastern of Iran: Journal of Humanities the University of Isfahan, v. 30, p. 51-68.
- Oxburgh, E.R., O'Nions, R.K. and Hill, R.I., 1986. Helium isotopes in sedimentary basins: Nature, v. 324, p. 632-635.
- Palcsu, L., Vető Futó, I., Vodila, G., Papp, L. and Major, Z., 2014. In-reservoir mixing of mantle-derived CO<sub>2</sub> and metasedimentary CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> fluids- Noble gas and stable isotope study of two multistacked fields (Pannonian Basin System, W-Hungary): Marine and Petroleum Geology, v. 54, p. 216-227.
- Planke, S., Svensen, H., Hovland, M., Banks, D.A. and Jamtveit, B., 2003. Mud and fluid migration in active mud volcanoes in Azerbaijan: Geo-Marine Letter, v. 23, p. 258-268.
- Porcelli, D., Ballentine, C.J. and Wieler, R., 2002. Noble gases in



- geochemistry and cosmochemistry: Reviews in mineralogy and geochemistry, Washington, D.C.: Mineralogical Society of America and Geochemical Society, v. 47, 844 p.
- Rice, D.D. and Claypool, G.E., 1981. Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas: AAPG Bulletin, v. 65, p. 5-25.
- Sano, Y. and Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs: Chemical Geology, v. 119, p. 265-274.
- Sano, Y., Tominaga, T., Nakamura, Y. and Wakita, H., 1982.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of methane-rich natural gases in Japan: Geochemical journal, v. 16, p. 237-245.
- Schmidt, M., Hensen, C., Morz, T., Muller, C., Grevemeyer, I., Wallmann, K., Mau, S. and Kaul, N., 2005. Methane hydrate accumulation in "Mound 11" mud volcano, Costa Rica forearc: Marine Geology, v. 216, p. 83-100.
- Schoell, M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 44, p. 649-666.
- Skinner, J.A. and Mazzini, A., 2009. Martian mud volcanism: terrestrial analogs and implications for formational scenarios: Marine and Petroleum Geology, v. 26, p. 1866-1878.
- Stamatakis, M.G., Baltatzis, E.G. and Skounakis, S.B., 1987. Sulfate minerals from a mud volcano in the Katakolo area, western Peloponnesus, Greece: American Mineralogist, v. 72, p. 839-841.
- Takai, K., Nakamura, K., Toki, T., Tsunogai, U., Miyazaki, M., Miyazaki, J., Hirayama, H., Nakagawa, S., Nunoura, T. and Horikosh, K., 2008. Cell proliferation at 122 degrees C and isotopically heavy  $\text{CH}_4$  production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 105, p. 10949-10954.
- Tassi, F., Vaselli, O., Luchetti, G., Montegrossi, G. and Minissale, A., 2008. Metodo per la determinazione dei gas disciolti in acque naturali: Report of National Research Council of Italy, Institute of Geosciences and Earth Resources, 10 p.
- Valyaev, B.M., Grinchenko, Y.I., Erokhin, V.E., Prokhorov, V.S. and Titkov, G.A., 1985. Isotopic composition of gases from mud volcanoes: Lithology and Mineral Resources, v. 20, p. 62-75.
- Vaselli, O., Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B. and Giannini, L., 2006. Sampling and analysis of volcanic gases: Acta Volcanology, v. 18, p. 65-76.
- White, R.S., 1982. Deformation of the Makran accretionary sediment prism in the Gulf of Oman (north-west Indian Ocean): In: Leggett, J.K., (Ed.), Trench and Fore-Arc Geology: Sedimentation and Tectonics on Modern and Ancient Active Plate Margins, p. 357-372.
- White, R.S., 1983. The Little Murray Ridge: In: Seismic Expression of Structural Styles, Bally, A., (Ed.): AAPG Stud. Geol., v. 15, p. 1319-1323.
- Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane: Chemical Geology, v. 161, p. 291-314.
- Whiticar, M.J., Faber, E. and Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and fresh water environments:  $\text{CO}_2$  reduction vs. acetate fermentation— isotope evidence: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 50, p. 693-709.

- Wycherley, H., Fleet, A. and Shaw, H., 1999. Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins: *Marine and Petroleum Geology*, v. 16, p. 489-494.
- Yang, T.F., Yeh, G.H., Fu, C.C., Wang, C.C., Lan, T.F., Lee, H.F., Chen, C.H., Walia, V. and Sung, Q.C., 2004. Composition and exhalation flux of gases from mud volcanoes in Taiwan: *Environmental Geology*, v. 46, p. 1003-1011.
- Yazdi, A., 2013. Potentials of Iran's geotourism and structure of mud volcanoes: *Journal of Basic and Applied Science Research*, v. 3, p. 350-358.
- Zhang, T., Zhang, M., Bai, B., Wang, X. and Li, L., 2008. Origin and accumulation of carbon dioxide in the Huanghua depression, Bohai Bay Basin, China: *AAPG Bulletin*, v. 92, p. 341-358.