

منشا گازهای هیدروکربوری در گل‌فشان‌های جنوب‌شرق دریای خزر (دشت گرگان) براساس ترکیب مولکولی و ایزوتوپی کربن و هیدروژن

بهزاد مهرابی^{۱*}، آدریانو مازینی^۲، مهین فرهادیان^۳، الینا پلودتکینا^۴، سالواتوره اینگوآگیا^۵

۱-دانشیار گروه ژئوشیمی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی

۲-استاد گروه پژوهشی فیزیک فرآیندهای زمین‌شناسی، دانشگاه اساو، نروژ

۳-دانشجوی دکتری ژئوشیمی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی

۴-استادیار ژئوشیمی نفت، دانشگاه ایالتی مسکو، روسیه

۵-گروه ژئوشیمی، موسسه ملی ژئوفیزیک و آتشفشان‌شناسی واحد رم، ایتالیا

پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۲/۲۸

تأیید نهایی مقاله: ۱۳۹۵/۹/۲۷

چکیده

گل‌فشان‌ها پدیده‌های رایج در مناطق خشکی و ساحلی با تکتونیک فشارشی و رسوب‌گذاری بالا هستند که اهمیت زیادی برای تحقیقات در زمینه فعالیت‌های تکتونیک، محیط‌های رسوبی و تجمعات نفت و گاز دارد. در این مطالعه، سه گل‌فشان قارنیاریق، صوفیکم و نفتلیچه در دشت گرگان توصیف و منشأ گازهای هیدروکربوری آن‌ها (به صورت گاز آزاد و گاز محلول در رسوبات) بررسی می‌شود. ترکیب گازهای سه گل‌فشان شامل مقدار بالایی از گاز متان (۹۰/۶۸ تا ۹۹/۷۴ vol.%) و مقادیر کمی اتان، پروپان و همچنین ایزو-بوتان در قارنیاریق و نفتلیچه است. منشأ گازهای خارج‌شده از گل‌فشان‌ها براساس ترکیب مولکولی و نسبت ایزوتوپی کربن و هیدروژن در صوفیکم ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -74\text{‰}$)، احیا باکتریایی کربنات و در قارنیاریق ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -52/2\text{‰}$) و نفتلیچه ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -52/2\text{‰}$) مخلوط (ترموژنیک-بیوژنیک) تشخیص داده شد. اگرچه مقدار کمی اتان (۳۵۸ppmv) در گازهای برداشت شده از صوفیکم نشان‌دهنده حضور مقدار کمی گازهای ترموژنیک است. ترکیب ایزوتوپی کربن CO_2 با مقدار $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +3/14\text{‰}$ فرآیند تجزیه‌زیستی غیرهوازی در گل‌فشان نفتلیچه را نشان می‌دهد. مقادیر نسبت ایزوتوپی رادیوژنیک $^3\text{He}/^4\text{He}$ نیز بیانگر منشأ پوسته‌ای گازهاست. حضور گازهای ترموژنیک در گل‌فشان‌های دشت گرگان می‌تواند نشان‌دهنده پتانسیل هیدروکربوری این منطقه باشد.

واژه‌های کلیدی: گل‌فشان، ترکیب مولکولی و ایزوتوپی گازهای هیدروکربوری، منشأ گازها، دشت گرگان، صوفیکم، قارنیاریق و نفتلیچه.

مقدمه

گل‌فشان‌ها ساختارهای رسوبی در مناطق خشکی و ساحلی هستند که در آن ترکیب پیچیده‌ای از گاز (عمدتا متان)، آب، مواد جامد (گل یا برش‌های سنگی) به سطح زمین یا کف حوضه رسوبی به دلیل وجود فشارهای عمقی خارج می‌شوند و توجه بسیاری از زمین‌شناسان را برای بیش از ۲۰۰ سال به خود معطوف کرده‌است. بیش از ۲۰۰۰ گل‌فشان در دنیا شناسایی شده و با مطالعات بستر حوضه‌های رسوبی تعداد آن‌ها رو به افزایش است (میلکوف، ۲۰۰۰). گل‌فشان‌ها به‌ویژه در زون‌های برخوردی آلپ-هممالایا شامل منشورهای برافزایشی خلیج کادیز (سوموزا و همکاران، ۲۰۰۳)، پشته‌های مدیترانه (کوف و همکاران، ۲۰۰۳)، مکران (دلیسل و همکاران، ۲۰۰۳)، در بخش جلویی کمربندهای چین خوردگی و تراستی آپناین شمالی (بونینی، ۲۰۰۷) کارپاتین (باچیو و همکاران، ۲۰۰۷)، قفقاز (کوف و همکاران، ۲۰۰۳)، دریای سیاه (هربین و همکاران، ۲۰۰۸)، دریای خزر (ژاکوبوف و همکاران، ۱۹۷۱؛ یوسف زاده و گولیف، ۱۹۹۵) رخ می‌دهند. میلکوف (۲۰۰۰) چهار عامل زمین‌شناسی، تکتونیکی، ژئوشیمیایی و هیدروژئولوژی را در تشکیل آن‌ها حائز اهمیت دانست. منشا متان می‌تواند ترموژنیک و یا بیوژنیک باشد. متان ترموژنیک حاصل از شکستن مواد آلی ناشی از افزایش دما و فشار به دلیل دفن در زیر سطح زمین است. متان بیوژنیک نیز ناشی از تخریب میکروبی مواد آلی در شرایط احیایی در طی دیاژنز است. متان بیوژنیک و ترموژنیک را می‌توان براساس مقدار ایزوتوپ ^{13}C شان شناسایی کرد (استال، ۱۹۷۷؛ رایس و کلیپول، ۱۹۸۱). گل‌فشان‌های دارای هیدروکربن‌های ترموژنیک نشان‌دهنده حضور سنگ منشاهای نفتی درون این ساختارهاست (میلکوف، ۲۰۰۵) و معمولاً در نواحی نفتی رخ می‌دهند (گولیف و فیض‌اللهیف،

۱۹۹۷). مطالعه انجام شده بر روی داده‌های ایزوتوپی گازهای ۱۴۰ گل‌فشان در مناطق خشکی جهان نشان داد که حداقل ۷۶ درصد آن‌ها منشا ترموژنیک، ۲۰ درصد منشا مخلوط ترموژنیک-بیوژنیک و تنها ۴ درصد منشا کاملاً باکتریایی دارند (اتیوپه و همکاران، ۲۰۰۹ آ و ب). گل‌فشان‌های ایران در جنوب‌شرق دریای خزر و جلگه‌های ساحلی دریای عمان مشاهده شده‌اند. تاکنون مطالعات بسیار کمی بر روی گل‌فشان‌های جنوب شرق دریای خزر (دشت گرگان) با هدف ارتباط آن‌ها با پتانسیل هیدروکربوری این منطقه انجام شده است. در این تحقیق، گل‌فشان‌های قارنباریق، صوفیکم و نفتلیچه در دشت گرگان مورد بررسی قرار گرفته و نمونه‌برداری از گازها به‌صورت آزاد و به‌صورت محلول در رسوبات برای بررسی‌های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی انجام شد. ترکیب مولکولی گازهای هیدروکربوری و ترکیب ایزوتوپی پایدار کربن و هیدروژن گازهای هیدروکربنی، ایزوتوپ کربن دی‌اکسید کربن و ایزوتوپ هلیوم در گل‌فشان‌های مورد مطالعه برای تعیین منشا گازها و ارتباط‌شان با پتانسیل هیدروکربوری ناحیه بررسی خواهند شد.

محدوده مورد مطالعه

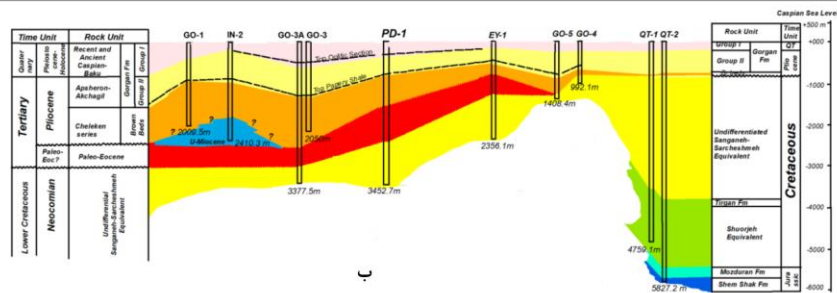
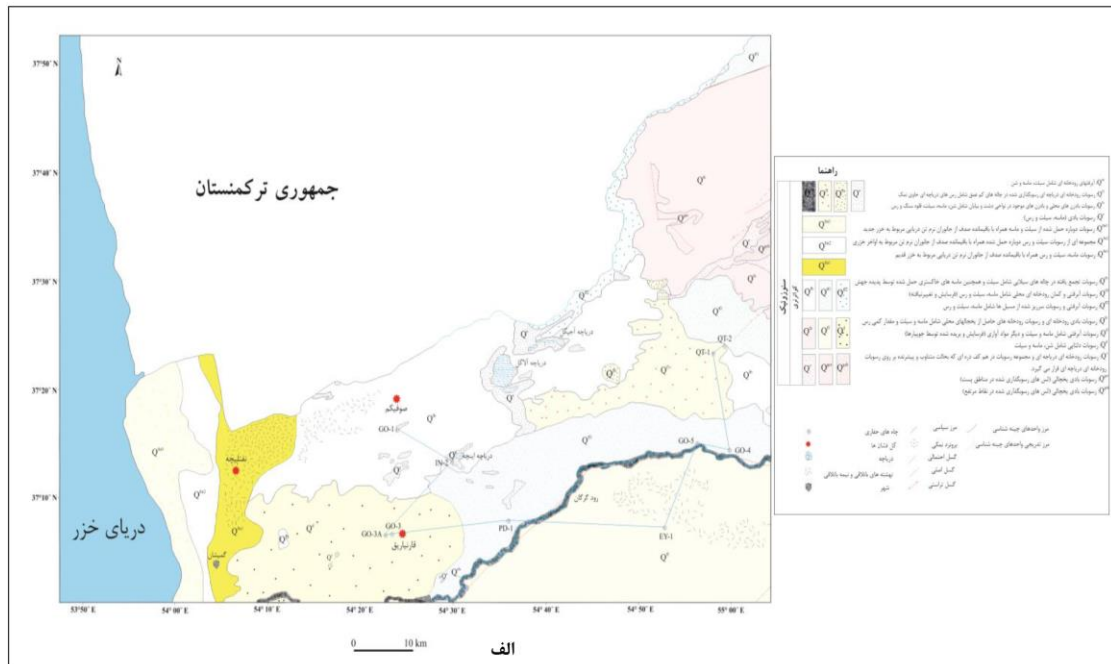
گل‌فشان‌های مورد مطالعه در دشت گرگان (استان گلستان) و در نهشته‌های کواترنری شامل رسوبات دلتایی، رودخانه‌ای و ساحلی واقع شده‌اند (شکل ۱). افشار حرب (۱۳۷۳) دشت گرگان را در زون کپه‌داغ و در ادامه فروافتادگی خزر معرفی کرده است. حوضه نفتی خزر جنوبی در کمر بند تکتونیکی متحرک آلپ-هممالایا و در رده بیست و سومین حوضه دارای هیدروکربن جهان قرار می‌گیرد (کلت و همکاران، ۱۹۹۷). ویژگی‌های اصلی این حوضه شامل موارد زیر است:

نتیجه پرفشار شدن آب‌های منفذی می‌شود که در نهایت باعث تشکیل دیاپیرهای گلی و گل‌فشان‌ها می‌شوند. سازند مایکوپ با سن الیگومیوسن به ضخامت ۱ تا ۲ کیلومتر براساس مطالعات انجام شده در حوضه خزر جنوبی در ترکمنستان و آذربایجان به‌عنوان حداقل عمق سنگ منشا و منبع گل‌ها، نفت و گاز گل‌فشان‌ها (اینان و همکاران، ۱۹۹۷؛ فاولر و همکاران، ۲۰۰۰) و سری قرمز با سن پلیوسن به‌عنوان مخزن اصلی هیدروکربن‌ها شناخته شده است (اسمیت و روچ، ۲۰۰۶؛ تورس، ۲۰۰۷). اگرچه حضور قطعات سنگی (برش‌های گلی) سازنده‌های قدیمی‌تر از سازند مایکوپ در اطراف برخی از گل‌فشان‌های آذربایجان نشان می‌دهد که برخی گل‌ها منشا عمیق‌تر هم دارند (اینان و همکاران، ۱۹۹۷). نهشته‌های پلیوسن در دشت گرگان متشکل از نهشته‌های دو اشکوب چلکانین به سن پلیوسن پیشین-میانی و آقچاگیل به سن پلیوسن پسین است. توالی چلکن متشکل از رس، مارن، ماسه سنگ و کنگلومرای قهوه‌ای متمایل به قرمز بوده که غالباً دارای سنگواره‌های جانوری حمل‌شده مربوط به میوسن و کرتاسه و نیز استراکدهای آب شیرین هستند. این توالی به تدریج در زیر رسوب‌های مربوط به پلیوسن پسین سازند آقچاگیل متشکل از آهک و مارن، رس و ماسه به رنگ خاکستری متمایل به سفید و با یک دگرشیبی مشخص بر روی رسوبات کرتاسه (غالباً پیشین) قرار دارد. نهشته‌های آقچاگیل توسط نهشته‌های مربوط به اشکوب آپشرونین (قاعده کواترنری) پوشیده شده‌است که با سنگ‌واره‌های غنی از استراکدها، شکمپایان و دوکفه‌ای‌های لاملی برانش مشخص شده است (موسوی روحبخش، ۱۳۸۰). در طی پالئوژن در البرز شمالی جنبش‌های فاز کوهزایی آلپی مصادف با تشکیل نخستین برجستگی‌های البرز بوده و سپس در طی مدتی که در البرز جنوبی

فرونشینی و سرعت رسوب‌گذاری بسیار سریع در پلیوسن-کواترنری تا حد ۲ km/Ma (سنگ‌های رسوبی بیشتر از ۸۰ درصد این رسوبات را شامل می‌شوند)
 - ضخامت پوشش‌های رسوبی زیاد در حدود ۲۵-۳۰ کیلومتر در مزوزوئیک-سنوزوئیک (که مورد مشابهی در جهان گزارش نشده است)
 - کمپلکس‌های پالئوژن پسین-کواترنری با سنگ‌های دارای رفتار پلاستیکی (سنگ‌های تحت تراکم و نامتراکم) و مزوزوئیک پایینی با سنگ‌های چگال-رژیم دمایی بسیار پایین (جریان گرمایی، ۲۵-۵۱ mW/m.sq.)
 - گرادیان دمایی کم ۱۸-۱۵ C/km
 - شروع تشکیل نفت در اعماق قابل توجه (نفت تا ۴-۵ کیلومتر، گاز تا ۷ کیلومتر)
 - فعالیت ژئودینامیکی امروزی مانند حرکت افقی و عمودی پوسته زمین و لرزه‌های سطحی
 ده‌ها زمین‌لرزه با بزرگی مختلف هر ساله در حوضه خزر جنوبی ثبت می‌شود. قابل ذکر است که بیشتر لرزه‌ها کانون سطحی دارند و بیش از ۱۰-۱۵ کیلومتر نیستند (فیض‌اللهی، ۲۰۱۲).
 مطالعات زیادی بر روی گل‌فشان‌های خزر در نواحی غرب آذربایجان (دیویز و استیوارت، ۲۰۰۵؛ مازینی و همکاران، ۲۰۰۹) و شرق ترکمنستان (خولودف، ۱۹۸۷ و ۲۰۰۲؛ اوپو و همکاران، ۲۰۱۴) انجام شده است و بیش از ۴۰۰ گل‌فشان فعال در مناطق خشکی و ساحلی این حوضه شناسایی شده است (علیف و همکاران، ۲۰۰۲). این گل‌فشان‌ها عمدتاً همراه با میادین هیدروکربنی بوده (گولیف و فیض‌اللهی، ۱۹۹۶؛ فاولر و همکاران، ۲۰۰۰) و مسیرهای مهمی را برای مهاجرت هیدروکربن فراهم آورده‌اند (کاتز و همکاران، ۲۰۰۰). سرعت رسوب‌گذاری بالا (بیش از ۴/۵ کیلومتر در میلیون سال) منجر به تحت فشار قرارگرفتن رسوبات و در

بیرون بوده و شرایط عدم رسوب‌گذاری تا میوسن میانی همچنان ادامه داشته است (آقنابتی، ۱۳۸۳).

رسوب‌های آذرآواری متعلق به پالئوسن-ائوسن میانی نهشته می‌شدند، یال شمالی کاملاً از آب



شکل ۱: الف) نقشه زمین‌شناسی منطقه و موقعیت گل‌فشان‌ها و چاه‌های حفاری شده (برگرفته شده از نقشه ۱/۲۵۰۰۰۰ گنبدکاوس، سازمان زمین‌شناسی (سعیدی و آندالیبی، ۱۹۹۳)، ب) لاگ چاه‌های حفاری شده در امتداد پروفیل رسم شده در نقشه زمین‌شناسی.

براساس لاگ‌های حفاری شرکت ملی نفت ایران سازند معادل با سازند مایکوپ در دشت گرگان وجود ندارد (شکل ۱ ب). آثار هیدروکربوری همراه با فشار بیش از ۱۸۰۰۰ پوند براینچ مربع (مخلوط آب کم شور و گاز) در طی حفاری یکی از چاه‌های اکتشافی در نزدیکی گل‌فشان قارنیاریق در سال ۱۳۷۵ مشاهده شد (موسوی روحبخش، ۱۳۸۰). در مطالعه‌ای دیگر توسط رضواندهی و همکاران در سال ۲۰۱۱، یک محدوده لرزه‌نگاری سه بعدی در

اطراف چاه Go-3A (در فاصله ۱ کیلومتری جنوب غرب گل‌فشان قارنیاریق) انتخاب و اجرا شد. در این بررسی حضور دو سری گسل عمود برهم در این محدوده تشخیص داده شد که نشان‌دهنده وجود فشارهای تکتونیکی با جهت شمال‌شرق-جنوب غرب و شمال‌غرب-جنوب‌شرق و به دنبال آن تشکیل گل‌فشان است. علاوه بر آن وجود یک گل‌فشان مدفون نیز در نزدیکی گل‌فشان قارنیاریق و با احتمال پتانسیل هیدروکربوری زیاده‌تر آشکار شد.

براساس اطلاعات موجود در منابع متفاوت چهار گل‌فشان به نام‌های "قارنیارق"، "نفتلیچه"، "صوفیکم" و "اینچه" در استان گلستان شناسایی شده است که در این مطالعه از سه گل‌فشان نفتلیچه، قارنیاریق و صوفیکم نمونه‌برداری انجام شد.

گل‌فشان‌ها

قارنیاریق: گل‌فشان قارنیارق در ۱۸ کیلومتری شمال غرب شهرستان آقلا و درحاشیه شرقی

روستای سقرتپه قرار دارد. این گل‌فشان به شکل یک برجستگی حلقوی (مخروط گل‌فشان) به قطر بیرونی حدود ۷۰۰ متر است و یک فروافتادگی در داخل این حلقه به عمق تقریبی ۱۰-۱۵ متر وجود دارد که دریاچه نمکی گل‌فشان در آن تشکیل شده است (شکل ۲ الف). در زمان نمونه‌برداری (فصل بهار) سه محل تراوش گاز و گل‌آب در دهانه گل-فشان و برخی قطعات سنگی نیز در اطراف این گل-فشان مشاهده شد (شکل ۲ ب و ت).



شکل ۲: الف) نمایی پانورامیک از گل‌فشان قارنیاریق، ب) چشمه با خروج کم‌حباب‌های گازی و تراوش آب سیاه‌رنگ، پ) قطعات سنگی در اطراف گل‌فشان، ت) چشمه با خروج کم‌حباب‌های گازی و تراوش آب سیاه‌رنگ.

صوفیکم: این گل‌فشان در شمال تپه گوبکلجه و در حاشیه شرقی جاده صوفیکم واقع شده و به صورت پنج دهانه (چاله مانند) با قطر تقریبی ۴-۵ متر در مجاورت هم و در امتداد شرق-غربی قرار دارند که بیانگر عملکرد احتمالی ساختارهای تکتونیکی زیرسطحی در شکل‌گیری آنهاست (شکل ۳ الف). خروج حباب‌های گازی به همراه تراوش‌های عمدتاً گل و آب در چهار دهانه به صورت ممتد مشاهده می‌شود (شکل‌های ۳ ب و پ) و دهانه شماره پنج

خشک است (شکل ۳ ت). ته نشست‌های با ظاهر مایل به قرمز در حاشیه‌ی چاله‌ها می‌تواند نشان دهنده رشد جمعیت‌های میکروبی تغذیه‌کننده از مواد خروجی از این گل‌فشان باشد (شکل ۳ ب). نفتلیچه: گل‌فشان نفتلیچه در ۱۴ کیلومتری شهر گمیشان قرار گرفته و در گویش محلی "نفتجه" نامیده می‌شود. این گل‌فشان به صورت یک ساختار ریزشی با نشست‌های فرو افتاده حلقوی است که

دریاچه پرکننده دهانه گل‌فشان خارج می‌شوند. بوی شدید هیدروکربن در اطراف این گل‌فشان حس می‌شود.

ریزش‌های متوالی در پی گسترش فعالیت این گل-فشان را نشان می‌دهد (شکل ۴). قطر خارجی دهانه گل‌فشان حدود ۳۰۰ متر است و حباب‌های گاز به صورت پیوسته از سه مرکز نزدیک بهم در مرکز



شکل ۳: الف) نمایی از دهانه‌های (چاله‌های) با امتداد شرق-غرب گل‌فشان صوفیکم، ب) خروج پیوسته حباب‌های گازی همراه با تراوش‌های عمدتاً گلی و رسوبات مایل به قرمز (بیضی قرمز رنگ)، پ) خروج پیوسته حباب‌های گازی همراه با تراوش‌های عمدتاً آبی، ت) دهانه خشک



شکل ۴: نمایی از گل‌فشان نفتلیچه و فرونشست‌های حلقوی اطراف آن

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری، آماده‌سازی و تجزیه نمونه‌ها

روش‌های متفاوتی برای نمونه‌برداری از گاز گل فشان‌ها وجود دارد که متداول‌ترین روش نمونه‌برداری، استفاده از سیستم قیف و جمع‌آوری گاز درون ظروف شیشه‌ای پر شده از آب اشباع از نمک است که این ظروف شیشه‌ای درون یک سطل پر شده از آب شور اشباع قرار می‌گیرند. در صورت هرگونه نشت هوا در هنگام نمونه‌برداری از گاز گل فشان، میزان نیتروژن در نمونه به نحو چشمگیری افزایش می‌یابد. پس از انتخاب محل نمونه‌برداری از گازهای گل فشان، قیف متصل به شیلنگ شفاف سیلکونی در محل خروج گازها قرار داده شد. شیشه پنی سیلین نیز از آب نمک اشباع پر و همراه با قسمت انتهایی شلنگ در داخل ظرف حاوی آب نمک اشباع قرار داده شد و تا پایان نمونه‌برداری از داخل آن خارج نشد (شکل ۵ الف). برای جلوگیری از ورود هوا، باید مدتی صبر کرد تا حجم گاز داخل قیف و لوله را پر کند که در این حالت خروج حباب

در داخل ظرف قابل مشاهده است. سپس قسمت انتهایی شیلنگ درون شیشه پنی سیلین پر شده از آب نمک قرار داده می‌شود. در اثر ورود گاز به شیشه، آب شور پس رانده می‌شود و پس از پر شدن حدود هشتاد تا نود درصد حجم شیشه توسط گاز، درحالتی که شیشه سروته است ابتدا درپوش پلاستیکی و سپس درپوش آلومینیومی بر دهانه شیشه قرار داده شد و درپوش آلومینیومی توسط انبر پرس (پلمپ) شد. پس از پر شدن شیشه توسط گاز، شیشه را سروته نگاه داشته زیرا آب شور موجود از نشت گاز جلوگیری می‌کند. روش جمع‌آوری گاز هلیوم برای مطالعات ایزوتوپی کمی متفاوت است. در این روش، قبل از قرار دادن انتهای شیلنگ در ظرف حاوی آب اشباع از نمک، انتهای شیلنگ به یک قطعه لوله مسی با حدود ۴۰ سانتی‌متر طول متصل شد و سپس در حالتی که جریان گاز گل فشان به صورت حباب در داخل ظرف آب تداوم دارد، دو انتهای لوله مسی توسط کلمپ مسدود شد.



شکل ۵: الف) روش نمونه‌برداری از گاز انجام شده در گل فشان صوفیکم، ب) نمونه‌برداری از مغزه رسوب در گل فشان قارنیاریق، پ) روش جمع‌آوری گازهای محلول در رسوبات گل فشان قارنیاریق.

تا یک و نیم متر وارد رسوبات درون دهانه شد (شکل ۵ ب). مغزه رسوب خارج شده توسط یک کاردک یا تیغ به دو نیم شد و نمونه‌هایی به حجم تقریبی ۴۰ میلی‌لیتر در داخل شیشه‌های استخراج

فعالیت دهانه‌های تراوشی گل فشان قارنیاریق منقطع و یا بسیار ناچیز بوده و به همین دلیل از گاز موجود در رسوبات برای انجام مطالعات استفاده شد. بدین منظور، یک لوله از جنس پلیکا به ارتفاع یک

دیگر گازهای با مقادیر بسیار کم در طی این تصحیح حذف و مقادیر بقیه گازها به ۱۰۰ نرمالیز می‌شوند. مقدار متان پس از حذف آلودگی هوا بین ۹۰/۶۸ تا ۹۹/۷۴ vol.% است (جدول ۳). ترکیب ایزوتوپی کربن گازها برای تشخیص کربن آلی از غیرآلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. متان با منشا غیرآلی برخلاف متان با منشا آلی غنی از ^{13}C است. منشا متان با $10 < \delta^{13}\text{C} >$ غیرآلی و با $30 < \delta^{13}\text{C} >$ آلی تشخیص داده شده است (ون و همکاران، ۲۰۱۳) که همه نمونه‌های گاز گل‌فشان‌های مورد مطالعه در محدوده گازهای با منشا آلی قرار می‌گیرند. مطالعات زیادی برای تعیین منشا باکتریایی و ترموژنیک گازها انجام شده است (استال، ۱۹۷۷؛ برنارد و همکاران، ۱۹۷۷ و ۱۹۷۸؛ شوپل، ۱۹۸۳؛ فابر، ۱۹۸۳؛ پرینزهوفر و پرناتون، ۱۹۹۷) برای اساس، متان بیوژنیک و ترموژنیک را می‌توان توسط مقدار ^{13}C شان تشخیص داد (استال، ۱۹۷۷؛ رایس و کلیپول، ۱۹۸۱). گاز باکتریایی اصولاً از متان با نسبت ایزوتوپی بسیار سبک‌تر (بین ۶۰- و ۹۰-) از گاز ترموژنیک (بین ۳۰- و ۶۰-) تشکیل شده است. متان تشکیل شده توسط متانوزنهای میکروبی از طریق احیا دی‌اکسیدکربن (احیا باکتریایی کربنات) دارای کمترین مقدار $\delta^{13}\text{C}$ از ۶۰- تا ۱۱۰-٪ و متان تشکیل شده توسط تخمیر استات باکتریایی با مقدار ۵۰- تا ۶۵-٪ است (ویتیکر و همکاران، ۱۹۸۶). گازهای خارج شده از گل‌فشان صوفیکم با نسبت ایزوتوپی کربن ۷۴-٪ (منفی‌ترین مقدار نسبت ایزوتوپی کربن متان در گل‌فشان‌های مناطق خشکی جهان) منشا باکتریایی از طریق احیا دی-اکسیدکربن و گاز گل‌فشان‌های قارنیاریق و نفتلیچه منشا ترموژنیک دارند که از تخریب مواد آلی دفن شده در رسوبات در دمای بیش از 100°C تشکیل می‌شوند (ویتیکر و سوئس، ۱۹۹۰). هیدروکربن-های غیر از متان گازهای باکتریایی صوفیکم شامل

گاز ریخته شد و بر روی آن نیز ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس درب شیشه بسته و به مدت پنج دقیقه با شدت زیاد ظرف تکان داده شد. گاز آزاد شده مطابق روش ارائه شده در شکل ۵ پ به شیشه پنی‌سیلین بزرگ یا کوچک پر شده توسط آب نمک وارد شد. با ورود گاز آب نمک به تدریج خارج می‌شود و پس از پر شدن حدود هشتاد درصد شیشه، شیشه نمونه به صورت سروته نگهداری و به آزمایشگاه ارسال شد.

بحث و نتایج

تفکیک ترکیبات گازی هیدروکربوری شامل متان، اتان، پروپان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر و گازهای غیرهیدروکربوری شامل دی‌اکسیدکربن، اکسیژن، هلیوم، نیتروژن، هیدروژن و مونوکسیدکربن به روش کروماتوگرافی گازی، نسبت ایزوتوپی $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ متان و دی‌اکسیدکربن (به صورت $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \text{‰ V-PDB}$ و $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \text{‰ V-PDB}$) و نسبت ایزوتوپی $^2\text{H}/^1\text{H}$ متان ($\delta\text{D-CH}_4 \text{‰ V-SMOW}$) نیز به روش اسپکترومتری جرمی در آزمایشگاه‌های موسسه ژئوفیزیک و آتشفشان‌شناسی رم و دانشگاه ایالتی مسکو انجام شد. نتایج ترکیب مولکولی و ایزوتوپی کربن، هیدروژن گازهای هیدروکربوری و دی-اکسیدکربن و ایزوتوپ هلیوم نمونه‌های گاز سه گل-فشان نمونه‌برداری شده در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است. مقدار متان بین ۳۹/۹۶ تا ۹۰/۶۸ درصد حجمی متغیر است. پایین بودن مقدار متان در نمونه‌های گازی دهانه شماره چهار صوفیکم و گل-فشان قارنیاریق و بالابودن مقدار نیتروژن و اکسیژن می‌تواند به دلیل ورود هوای اتمسفری در طی نمونه‌برداری باشد. باتوجه به اینکه نسبت نیتروژن به اکسیژن در هوا تقریباً ۳/۷ است در نمونه‌های گازی با مقادیر N_2/O_2 نزدیک به این مقدار بایستی تصحیح هوا انجام شود. مقادیر نیتروژن و اکسیژن و

منشا آلی آن است و از تجزیه کربنات یا سیالات گوشته‌ای (منشا اصلی دی‌اکسیدکربن در سیستم-های نفتی) نیست (پرینزهورف و دوپل، ۲۰۱۳). فرآیندهای پس از تشکیل که ممکن است ترکیب مولکولی و ایزوتوپی گازها پس از تشکیل و تجمع در مخزن و همچنین در طی مهاجرت به سطح را تغییر دهد شامل اکسیداسیون میکروبی هوازی و غیرهوازی، اکسیداسیون غیرزیستی، تفکیک ایزوتوپی در طی انتشار، تفکیک مولکولی در طی فرارفت، تجزیه‌زیستی غیرهوازی نفت و متانوزنر ثانویه است. مکانیسم فرآیند تجزیه‌زیستی زیرسطحی نفت (پلاس، ۲۰۰۰) و گاز (کنان و کاستائو، ۱۹۸۴؛ جیمز و برنز، ۱۹۸۴) خیلی کم شناخته شده‌است. تجزیه‌زیستی غیرهوازی نفت و گاز عمدتاً محدود به مخازن سطحی با عمق کمتر از ۲۰۰۰ متر و دمای کمتر از ۶۰-۸۰ درجه سانتیگراد است (پلاس، ۲۰۰۰). گازهای مخزنی همراه با تجزیه زیستی غیرهوازی در اغلب موارد با تفکیک ایزوتوپی زیاد بین ان-آلکانها و مقادیر بالای نسبت‌های اتان/پروپان و iC_4/nC_4 ناشی از تجزیه ترجیحی C_3 و ان-آلکانها مشخص می‌شوند (پلاس، ۲۰۰۰؛ میلکوف و دژو، ۲۰۰۷). اگرچه مطالعه داده-های ژئوشیمیایی و ایزوتوپی ۱۴۶ گل‌فشان دنیا نشان داده‌است که غلظت‌های C_3 و C_4 در گاز گل-فشان‌ها اغلب بسیار کم یا هیچ است. بنابراین شناسایی دیگر نشانگرهای تجزیه‌زیستی غیرهوازی در گاز گل‌فشان‌ها باید براساس شاخص احتمالی دیگر مانند نسبت ایزوتوپی کربن CO_2 باشد که غنی‌شدگی آن (مقادیر مثبت δC_{CO_2}) می‌تواند ناشی از متانوزنرهای ثانویه به دنبال تجزیه‌زیستی غیرهوازی نفت و یا هیدروکربن‌های بزرگتر باشد (جندن و همکاران، ۱۹۸۳؛ پلاس، ۲۰۰۰) که به طور ترجیحی در گاز گل‌فشانهای مخلوط یا ترموزنیک رخ می‌دهد. همچنین این مطالعه (شکل

مقدار کمی اتان 358ppmv و مقدار بسیار ناچیزی پروپان است که نشان‌دهنده حضور مقدار کمی گازهای ترموزنیک در گازهای خروجی آنها است (ناسی و همکاران، ۲۰۱۲). مقدار کمی هیدروکربن‌های سنگین‌تر مانند ایزوبوتان در گازهای گل‌فشان‌های نفتلیچه و قارنیاریق نیز مشاهده شد (جدول ۲). نمونه‌های گاز ۳ گل‌فشان-های مورد مطالعه و گل‌فشان‌های آذربایجان و ترکمنستان (اتیوپه و همکاران، ۲۰۰۹) در نمودار برنارد $CH_4/(C_2H_6+C_3H_8)$ در مقابل $\delta^{13}C-CH_4$ (برنارد و همکاران، ۱۹۷۸) و نمودار $\delta D-\delta^{13}C_{CH_4}$ (شوئل، ۱۹۸۳) نشان داده شده‌اند (شکل‌های ۷ الف و پ). گازهای گل‌فشان صوفیکم در محدوده منشا باکتریایی و گازهای گل‌فشان‌های قارنیاریق و نفتلیچه در محدوده مخلوط بیوزنیک-ترموزنیک قرار دارند (شکل‌های ۶ الف و ب). بیشتر گازهای گل‌فشان‌های آذربایجان و ترکمنستان دارای منشا ترموزنیک هستند که تغییراتی را در ترکیب مولکولی و ایزوتوپی ناشی از مهاجرت رو به بالا و مخلوط شدگی متحمل شده‌اند. برخی از آنها نیز منشا باکتریایی را برای گازهای خروجی از گل-فشان‌ها نشان می‌دهند (شکل ۶ الف). مخلوط شدگی بین متان بیوزنیک و ترموزنیک منجر به غنی‌شدگی ^{12}C و در نتیجه منفی‌تر شدن مقدار متان می‌شود (چانگ و همکاران، ۱۹۸۸) که یک پدیده رایج در سیستم‌های هیدروکربوری است (ویتیکر، ۱۹۹۴). مقدار CO_2 در نمونه‌های گاز گل-فشان‌های مورد مطالعه کم و بین ۰/۱۸ تا ۲/۷۳ درصد حجمی است و مقادیر $\delta^{13}C_{CO_2}$ بسیار متغیر و در نمونه‌های گاز گل‌فشان صوفیکم $-26/49\%$ و $\delta^{13}C_{CO_2} = -36/34\%$ قارنیاریق و نفتلیچه و $\delta^{13}C_{CO_2} = 3/14\%$ است (جدول ۱ و شکل ۶ پ). مقادیر ایزوتوپی کربن دی‌اکسیدکربن در گاز گل‌فشان‌های قارنیاریق و نفتلیچه نشان‌دهنده

نشاندهنده عدم حضور فرآیند تجزیه‌زیستی ثانویه است اگرچه مقدار مثبت نسبت ایزوتوپی کربن دی-اکسیدکربن در گاز گل‌فشان نفتلیچه می‌تواند نشاندهنده حضور فرآیندهای تجزیه‌زیستی ثانویه باشد (جدول ۱ و شکل ۶ پ).

۶ پ) نشان می‌دهد که غنی‌شدگی $\delta^{13}C$ دی-اکسیدکربن بیشتر از ۱۰‰+ نشاندهنده متانوزن‌های ثانویه است اگرچه الزامی نیست (جونز و همکاران، ۲۰۰۸). مقادیر منفی $\delta^{13}C$ دی-اکسیدکربن در گل‌فشان‌های قارنیاریق و صوفیکم

جدول ۱: نتایج ترکیب مولکولی و ایزوتوپی گازهای هیدروکربوری گل‌فشان‌های دشت گرگان در جنوب‌شرق دریای خزر

نام گل‌فشان		گل‌فشان صوفیکم					گل‌فشان قارنیاریق	
مختصات جغرافیایی		N ۳۷°۱۹'۱۴/۸۶" E ۵۴°۲۴'۰۸/۹۵"					N ۳۷°۰۶'۵۶" E ۵۴°۲۳'۴۷"	
نمونه‌ها		IR۱۴-۰۱	IR۱۴-۰۲	IR۱۴-۰۳	IR۱۴-۰۴	IR۱۴-۰۴	IR۱۴-۰۶	IR۱۴-۱۱
CH ₄	Vol%	۸۳	-	-	۳۹/۹۶	-	۶۱/۹۶	۹۰/۶۸
C ₂ H ₆	ppmVol	۳۵۸	-	-	۲۴۹	-	۱۷۳۶	۱۰۰۵۰
C ₃ H ₈	ppmVol	۳	-	-	-	-	-	-
CO ₂	Vol%	۰/۱۸	-	-	۰/۲۲	-	۲/۲۳	۱/۸۹
He	ppmVol	-	۶/۶۱	۶/۵۲	۶/۲۴	۵/۹۸	-	۲۱/۵۱
H ₂	ppmVol	۱۶۱	-	-	۶۱	-	۸۲۲	۴۹۱
O ₂	Vol%	۲/۷	-	-	۱۱/۶	-	۵/۳۲	۰/۲۸
N ₂	Vol%	۱۲/۳	-	-	۴۳/۹۵	-	۲۷/۱۳	۳/۵۱
CO	ppmVol	۱/۵	-	-	۳	-	۷	۷
$\delta^{13}C_{CH4}$		-۷۴	-۷۴	-	-	-	-۵۲/۲	-۵۲/۲
δD_{CH4}		-۲۱۳/۲	-۲۱۳/۲	-	-	-	-۱۶۱/۵	-۱۸۹/۵
$\delta^{13}C_{CO2}$		-	-	-۲۶/۴۹	-	-	-۳۶/۳۴	۳/۱۴
C ₁ /C ₂ +C ₃		۲۲۹۹	-	-	۱۶۰۴/۸	-	۳۵۶/۹۱	۹۰/۲۲
R/R _a		-	۰/۷۰	۰/۶۶	۰/۱۸	۰/۱۴	-	۰/۲

گل‌فشان‌های مطالعه شده تشخیص داده شد (جدول ۱، ۲ و ۳). منشا گاز گل‌فشان‌های مچلوبه دی آراگونا در ایتالیا با نسبت $R/R_a = 0.7$ (R:R_a) نسبت اندازه‌گیری شده $^3He/4He$ و R_a نسبت $^3He/4He$ در هوا با مقدار 1.39×10^{-6} پوسته‌ای (گراسا، ۲۰۰۴) و با نسبت $R/R_a = 6/5$ ، گوشته‌ای (پکورانیو و گیامانکو، ۲۰۰۵) تشخیص داده شد. براین اساس، هلیم در گازهای مطالعه شده اصولاً توسط واپاشی عناصر رادیواکتیو درون پوسته تشکیل یافته است که توسط غلظت نسبت‌های پایین R/R_a از ۰/۱۴ تا ۰/۷ مشخص می‌شوند.

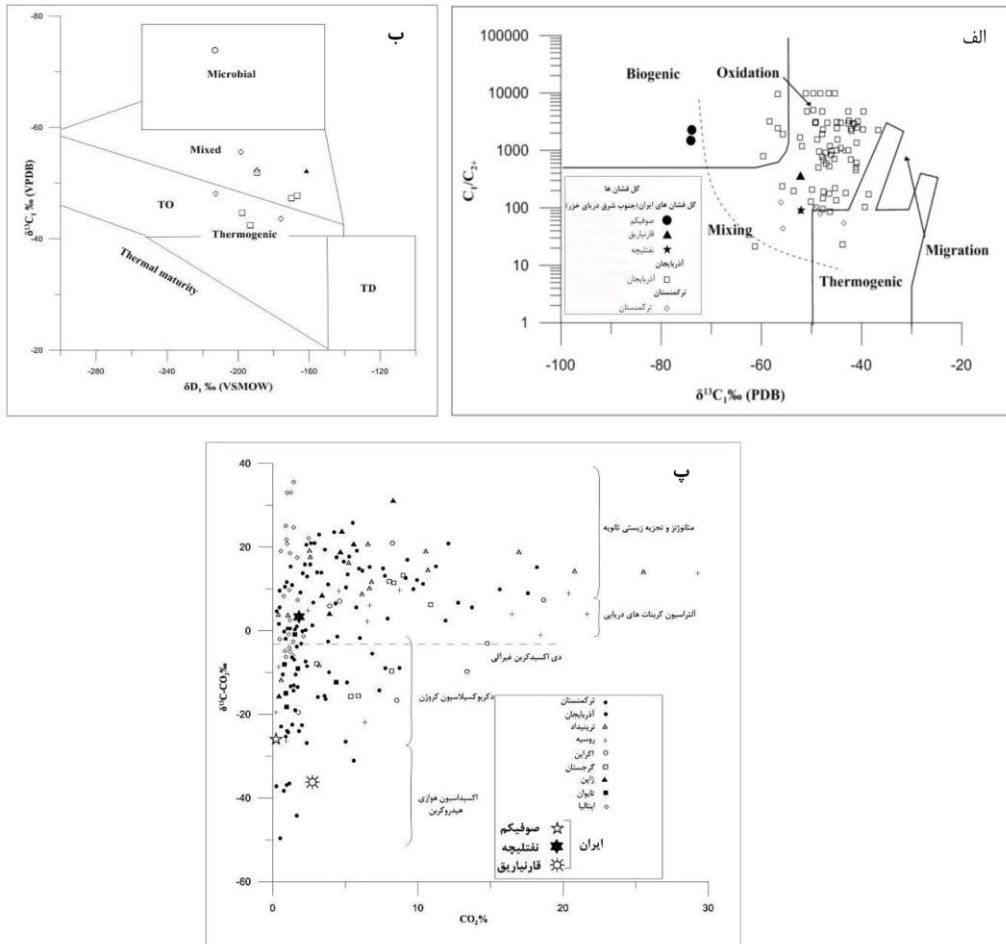
مقادیر مثبت $\delta^{13}C_{CO2}$ به احتمال قوی نشاندهنده تجزیه‌زیستی غیرهوازی است ولی دیگر نشانگرهای این فرآیند نیز بایستی بررسی شوند، به‌ویژه اگر مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی گاز گل‌فشان‌ها به-عنوان ردیاب ژئوشیمیایی، تجمع هیدروکربن را در نواحی اکتشاف نشده نشان دهند. بیشترین ترکیبات تاثیر پذیرفته در طی تجزیه‌زیستی پروپان و ان-بوتان است (جیمز و برنز، ۱۹۸۴) که به دلیل غلظت بسیار کم در نمونه گاز نفتلیچه مطالعات ایزوتوپی امکان‌پذیر نشد. هلیم با غلظت بین ppmVol ۵/۹۸ تا ۲۱/۵۱ در نمونه‌های گازی

جدول ۲: نتایج ترکیب مولکولی گازهای هیدروکربوری گل‌فشان‌های دشت گرگان در جنوب شرق دریای خزر (مقادیر بر حسب $\mu\text{l/l}$)

گل‌فشان‌ها	نمونه‌ها	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$i\text{C}_4$	C_4	$\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$
قارنباریق	IR۱۴-۰۵ (رسوب (عمق ۳۵-۳۲ cm))	۶۷۷/۳۶	۱/۸	-	-	-	۳۷۶/۳
	IR۱۴-۰۵ (رسوب (عمق ۲۷-۲۵ cm))	۹۵۹/۹۷	۲/۴۱	-	-	-	۳۹۸/۳۲
	IR۱۴-۰۵ (رسوب (عمق ۲۵ cm))	۱۴۰۶/۰۹	۳/۵۸	-	-	-	۳۹۲/۵۴
صوفیکم	IR۱۴-۰۶	۳۴۶۷/۳۱	۵۷/۹۴	۳/۱۱	۲/۴۶	-/۴	۵۴۲/۵
	IR۱۴-۰۴	۳۵۶۱۵/۶۸	-	-	-	-	-
	IR۱۴-۰۳	۴۷۷۱۸/۸۹	-	-	-	-	-
	IR۱۴-۰۲	۴۷۰۸۰/۲۳	-	-	-	-	-
نفتلیچه	IR۱۴-۰۱	۲۸۵۱۵/۲۷	-	-	-	-	-
	IR۱۴-۱۱	۳۵۹۷۸/۳۴	۳۲۵/۱۳	۱۹۴/۸۱	۵۰/۸۲	۹۰/۶۲	۵۴/۳۹

جدول ۳: ترکیب مولکولی گازها پس از تصحیح هوای اتمسفری

نمونه‌ها	N_2/O_2	CH_4 (Vol%)	C_2H_6 (ppmVol%)	C_3H_8 (ppmVol%)	CO_2 (Vol%)
IR۱۴-۰۱	۴/۵	۹۹/۷۴	-	۴۳۰	۰/۳۱
IR۱۴-۰۴	۳/۷	۹۹/۳۹	-	۶۱۹	۰/۵۴
IR۱۴-۰۶	۵/۰۹	۹۵/۵۲	۲۶۷۶	-	۴/۲۰
IR۱۴-۱۱	۱۲/۵۳	-	-	-	-



شکل ۶: الف) ترکیب مولکولی و ایزوتوپی گازهای گل‌فشان‌های مورد مطالعه در دشت گرگان، آذربایجان و ترکمنستان در نمودار برنارد (۱۹۷۸)، ب) مقادیر ایزوتوپی کربن و هیدروژن متان در گازهای گل‌فشان‌های مورد مطالعه در دشت گرگان، آذربایجان و ترکمنستان در نمودار شوئل (۱۹۸۳)، پ) مقادیر CO_2 و ایزوتوپی کربن CO_2 گازهای گل‌فشان‌های مورد مطالعه در دشت گرگان و دیگر گل‌فشان‌های دنیا اتیوپه و همکاران (۲۰۰۹).

نتیجه‌گیری

ایزوتوپی کربن و هیدروژن بیانگر منشا باکتریایی گازهای خروجی از صوفیکم و منشا مخلوط ترموژنیک-بیوژنیک برای گل‌فشان‌های نفتلیچه و قارنیاریق است. مقادیر مثبت $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ نیز حاکی از حضور فرآیندهای تجزیه زیستی غیرهوازی در گل‌فشان نفتلیچه است. هم‌چنین نسبت ایزوتوپی رادیوژنیک R/Ra منشا پسته‌ای گازهای گل‌فشان-ها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی کربن و هیدروژن گازهای منتشر شده از سه گل‌فشان مورد مطالعه در دشت گرگان، پتانسیل هیدروکربوری این منطقه را بیش از پیش آشکارتر می‌سازد.

گل‌فشان و دیگر تراوش‌های سیالی فراوانی در حوضه خزر جنوبی شناخته شده است که اغلب همراه با میادین نفت و گاز هستند. در این مطالعه سه گل‌فشان صوفیکم، قارنیاریق و نفتلیچه در دشت گرگان در جنوب شرق دریای خزر توصیف و منشا گازهای آزاد شده از آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی آن‌ها به صورت گودی‌هایی با اندازه‌های مختلف و ساختارهای ریزشی در اثر خروج گازها، سیالات و احتمالاً برش‌های سنگی است. ترکیب مولکولی گازها عمدتاً متان به همراه مقادیر کمی اتان، پروپان و همچنین ایزوبوتان (در گل‌فشان‌های قارنیاریق و نفتلیچه) است. مطالعات

منابع

- افشار حرب، ع.، ۱۳۷۳. زمین‌شناسی ایران، زمین‌شناسی کپه‌داغ، سازمان زمین‌شناسی ایران، زیرنظر عبدالرحیم هوشمندزاده، ۲۷۵ ص.
- آقاناتی، س.ع.، ۱۳۸۳. زمین‌شناسی ایران، سازمان زمین‌شناسی، ۵۸۶ ص.
- سعیدی، الف. و آندالیبی، م.ج.، ۱۹۹۳، نقشه زمین‌شناسی ۱/۰۰۰،۲۵۰ گنبدکاووس، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

-Aliyev, A., Guliyev, I.S. and Belov, I.S., 2002. Catalogue of recorded eruptions of mud volcanoes of Azerbaijan: Nafta Press, Baku Balakishiyeva BA, Rashidova TN (1980) Chemical model of Caspian Sea water, *Geochemistry International*, v. 17, p. 133-147.

-Baciu, C., Caracausi, A., Etiope, G. and Italiano, F., 2007. Mud volcanoes and methane seeps in Romania: main features and gas flux: *Annales Geophysicae*, v. 50, p. 501-511.

-Bernard, B.B., Brooks, J.M. and Sackett, W.M., 1977. A geochemical

model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments: *Proceeding of Offshore Technology Conference*, p. 435-438.

-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.

-Bonini, M., 2007. Interrelations of mud volcanism, fluid venting, and thrust-anticline folding: examples from the external northern Apennines (Emilia-

- Romagna, Italy): *Journal of Geophysical Research*, v. 112(B8), p. 1-21.
- 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.
- Connan, J. and Coustau, H., 1984. Influence of the geological and geochemical characteristics of heavy oils on their recovery: In: Meyer, R.F. (Ed.), *Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen: American Association of Petroleum Geologists Memorial*, v. 25, p. 261-279.
- Davies, R. and Stewart, S., 2005. Emplacement of giant mud volcanoes in the South Caspian Basin: 3D seismic reflection imaging of their root zones: *Geological Society of London*, v. 162, p. 1-4.
- 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 Earth Science*, v. 91, p. 93-110.
- Dia, A.N., Castrec-Rouelle, M., Boul'egue, J. and Comeau, P., 1999. Trinidad mud volcanoes: where do the expelled fluids come from? *Geochim, Cosmochim, 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., Feyzullayev, A. and Baciu, C.L., 2009a. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: a global perspective of gas origin: *Marine and Petroleum Geology*, v. 26, p. 333-344.
- Etiope, G., Feyzullayev, A., Milkov, A.V., Waseda, A., Mizobe, K. and Sun, C.H., 2009b. Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes: *Marine and Petroleum Geology*, v. 26, p. 1692-1703.
- Etiope, G., Feyzullayev, A., Baciu, C.L. and Milkov, A.V., 2004. Methane emission from mud volcanoes in eastern Azerbaijan: *Geology*, v. 32, p. 465-468.
- Faber, E., 1987. Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe: *Erdöl, Erdgas, Kohle*, v. 103 (5), p. 210-218.
- Feyzullayev, A.A., 2012. Mud volcanoes in the South Caspian basin: Nature and estimated depth of its products: *Natural sciences*, v. 4, p. 445-453.
- Fowler, S.R., Mildenhall, J., Zalova, S., Riley, G., Elsley, G., Desplanques, A. and Guliyev, F., 2000. Mud volcanoes and structural development on Shah Deniz: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 28, p. 189-206.
- Grassa, F., Capasso, G., Favara, R., Inguaggiato, S., Faber, E. and Valenza, M., 2004. Molecular and isotopic composition of free hydrocarbon gases from Sicily, Italy: *Geophysical Research Letters*, v. 31, p. 1-4.
- Guliyev, I.S. and Feizullayev, A.A., 1996. Geochemistry of hydrocarbon seepages in Azerbaijan: In: Schumacher D, Abrams MA (eds) *Hydrocarbon migration and its near surface expression*, American Association of Petroleum Geologists Memorial, v. 66, p. 63-70.
- Guliyev, I.S. and Feizullayev, A.A., 1997. All about Mud Volcanoes: Baku Institute of Geology of the Azerbaijan, National Academy of Sciences, Nafta Press, Baku, Azerbaijan, 52 p.
- Herbin, J.P., Saint-Germès, M., Maslakov, N., Shnyukov, E.F. and Vially, R., 2008. Oil seeps from the "Boulganack" mud volcano in the Kerch Peninsula (Ukraine e Crimea), study of the mud and the gas: inferences for the petroleum potential: *oil gas science and technology revue, IFP.*, v. 63, p. 609-628.

- Inan, S., Namik Yalcin, M., Guliev, I.S., Kuliev, K. and Feizullayev, A.A., 1997. Deep petroleum occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azerbaijan: an organic geochemical and basin modeling study: *Marine and Petroleum Geology*, v. 14, p. 731-762.
- James, A.T. and Burns, B.J., 1984. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations: *American Association of Petroleum Geologists Memorial*, v. 68, p. 957-960.
- Jenden, P.D., Hilton, D.R., Kaplan, I.R. and Craig, H., 1993. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields: In: Howell, D. (Ed.), *Future of Energy Gases*, USGS Professional Paper, v. 1570, p. 31-35.
- Jones, D.M., Head, I.M., Gray, N.D., Adams, J.J., Rowan, A.K., Aitken, C.M., Bennett, B., Huang, H., Brown, A., Bowler, B.F.J., Oldenburg, T., Erdmann, M. and Larter, S.R., 2008. Crude-oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs: *Nature*, v. 451, p. 176-180.
- Katz, B., Richards, D., Long, D. and Lawrence, W., 2000. A new look at the components of the petroleum system of the South Caspian Basin: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 28, p. 161-182.
- Kholodov, V.N., 1987. The role of sand diapirism in the genesis of mud volcanoes: *Lithology and Mineral Resources*, v. 4, p. 12-28.
- Kholodov, V.N., 2002. Mud volcanoes, their distribution regularities and genesis: communication 1. Mud volcanic provinces and morphology of mud volcanoes: *Lithology and Mineral Resources*, v. 37, p. 197-209.
- Klett, T.R., Ahlbrandt, T.S., Schmoker, J.W. and Dolton, G.L., 1997. Ranking of World's oil and gas provinces by known petroleum volumes: *US Geological Survey Open File Report*, p. 97-463.
- Kopf, A., Deyhle, A., Lavrushin, V.Y., Polyak, B.G., Buachidze, G.I. and Eisenhauer, A., 2003. Isotopic evidence for deep gas and fluid migration from mud volcanoes in a zone of incipient continental collision (Caucasus, Russia): *International Journal Earth Science*, v. 92, p. 407-426.
- Mazzini, A., Svensen, H., Planke, S., Guliyev, I., Akhmanov, G.G., Fallik, T. and Banks, D., 2009. When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan: *Marine and Petroleum Geology*, v. 26, p. 1704-1715.
- Milkov, A.V., 2000. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates: *Marine Geology*, v. 167, p. 29-42.
- Milkov, A.V., 2005. Global distribution of mud volcanoes and their significance in petroleum exploration, as a source of methane in the atmosphere and hydrosphere, and as geohazard: In: Martinelli, G., Panahi, B. (Eds.), *Mud Volcanoes: Geodynamics and Seismicity*, IV Earth and Environmental Sciences NATO Science Series, v. 51, p. 29-34.
- Milkov, A.V. and Dzou, L., 2007. Geochemical evidence of secondary microbial methane from very slight biodegradation of undersaturated oils in a deep hot reservoir: *Geology*, v. 35, p. 455-458.
- Milkov, A.V., Sassen, R., Apanasovich, T.V. and Dadashev, F.G., 2003. Global gas flux from mud volcanoes: a significant source of fossil methane in the atmosphere and the ocean: *Geophysical Research Letters*, v. 30(2), 1037, doi: 10.1029/2002GL016358.
- Oppo, D., Capozzi, R., Nigarov, A. and Esenov, P., 2014. Mud volcanism and fluid geochemistry in the Cheleken peninsula, western Turkmenistan: *Marine and Petroleum Geology*, v. 57, p. 122-134.

- Pallasser, R.J., 2000. Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}\text{C}$ compositions of gas components: *Organic Geochemistry*, v. 31, p. 1363-1373.
- Pecoraino, G. and Giammanco, S., 2005. Geochemical characterization and temporal changes in parietal gas emissions at Mt. Etna (Italy) during the period July 2000– July 2003: *TAO*, v. 16, p. 805-841.
- Prinzhofer, A. and Pernaton, E., 1997. Isotopically light methane in natural gases: bacterial imprint or segregative migration?, *Chemical Geology*, v. 142, p. 193-200.
- Prinzhofer, A. and Deville, E., 2013. Origins of hydrocarbon gas seeping out from offshore mud volcanoes in the Nile delta: *Tectonophysics*, v. 591, p. 52-61.
- Rezvandehy, M., Aghababaei, H. and Tabatabaee Raissi, S.H., 2011. Integrating seismic attributes in the accurate modeling of geological structures and determining the storage of the gas reservoir in Gorgan Plain (North of Iran): *Journal of Applied Geophysics*, v. 73, p. 187-195.
- Rice, D.D. and Claypool, G.E., 1981. Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 65 (1), p. 5-25.
- Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 67 (12), p. 2225-2238.
- Smith-Rouch, L.S., 2006. Oligocene Miocene Maykop/Diatom Total Petroleum System of the South Caspian Basin Province, Azerbaijan, Iran and Turkmenistan: *U.S. Geological Survey Bulletin*, v.220, p. 1-27.
- Somoza, L., Dí'az-del-Rí'ó, V., Leo'n, R., Ivanov, M., Ferná'ndez-Puga, M.C., Gardner, J.M., Herná'ndez-Molina, F.J., Pinheiro, L.M., Rodero, J., Lobato, A., Maestro, A., Va'zquez, J.T., Medialdea, T. and Ferná'ndez-Salas, L.M., 2003. Seabed morphology and hydrocarbon seepage in the Gulf of Ca'diz mud volcano area: acoustic imagery, multibeam and ultra-high resolution seismic data: *Marine Geology*, v. 195, p. 153-176.
- Stahl, W. J., 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration: *Marine Geology*, v. 20, p. 121-149.
- Tassi, F., Bonini, M., Montegrossi, G., Capecchiacci, F., Capaccioni, B. and Vaselli, O., 2012. Origin of light hydrocarbons in gases from mud volcanoes and CH_4 -rich emissions: *Chemical Geology*, v. 294-295, p. 113-126.
- Torres, M.A., 2007. The petroleum geology of Western Turkmenistan: the Gograndage Okarem province: In: Yilmaz, P.O., Isaksen, G.H. (Eds.), *Oil and Gas of the Greater Caspian area*, American Association of Petroleum Geologists, v. 55, p. 109-132.
- Wan, Z., Shi, Q., Guo, F., Zhong, Y. and Xia, B., 2013. Gases in southern Junggar basin mud volcanoes: chemical composition, stable carbon isotopes and gas origin: *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 14, p. 108-115.
- Whiticar, M.J. and Faber, E., 1986. Methane oxidation in sediments and water column environments— isotope evidence: *organic geochemistry*, v. 10, p. 759-768.
- Whiticar, M.J. and Suess, E., 1990. Hydrothermal hydrocarbon gases in the sediments of the King-George Basin, Bransfield Strait, Antarctica: *Applied Geochemistry*, v. 5, p. 135-147.
- Whiticar, M.J., 1994. Correlation of natural gases with their sources: In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System, From Source to Trap*, AAPG Bulletin, Memoir 60, p. 261-283.

-Yusufzade, H.B.Y. and Guliyev, I.S.,
1995. Map of the Mud Volcanoes of the
Caspian Sea, with Explanatory Notes,

Scale 1:500,000: Azerbaijan Academy
of Sciences, Geology Institute, Baku.