

## منشاء گازهای هیدروکربوری گل‌فشان‌های خشکی سواحل مکران ایران

مهین فرهادیان بابادی<sup>۱\*</sup>، بهزاد مهرابی<sup>۲</sup>، آدریانو مازینی<sup>۳</sup>، الینا پلودتکینا<sup>۴</sup>، عطا شاکری<sup>۵</sup>

<sup>۱\*</sup> دانشجوی دکترا ژئوشیمی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی تهران

<sup>۲</sup> دانشیار دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی تهران

<sup>۳</sup> محقق، دانشگاه اسلو نروژ

<sup>۴</sup> استادیار دانشکده زمین شناسی، دانشگاه ایالتی مسکو روسیه

<sup>۵</sup> استادیار دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی تهران

\*mahin.farhadian@gmail.com

دریافت خرداد ۱۳۹۶، پذیرش مرداد ۱۳۹۶

### چکیده

گل‌فشان‌ها، ساختارهای زمین‌شناسی ناشی از خروج گاز، گلاب و خرده‌های سنگی با ابعاد مختلف در مناطق خشکی و ساحلی با مرفولوژی‌های متفاوت و نشانگر حرکت پوسته‌ای و فعالیت تکتونیکی امروزی هستند. گل‌فشان‌های زیادی در منشورهای برافزایشی مکران ایران و پاکستان گزارش شده‌است که به دلیل برخورد صفحات هند و اوراسیا تشکیل می‌شوند. در این مطالعه، منشا گازهای هیدروکربوری گسیل‌شده از سه گل‌فشان فعال عین، بربروک و سندمیرسوبان در سواحل خشکی مکران ایران بررسی شده‌است. گازهای خارج شده از این گل‌فشان‌ها عمدتاً متان با غلظت بین ۹۷/۲۴-۹۹/۱۸ vol.% و مقدار کمی اتان (۰/۴۸-۱/۲ vol.%)، پروپان (۰/۰۱-۰/۱۹۴ vol.%)، ان-بوتان (۰/۲۲-۲۲ ppmvol.%)، ایزوبوتان (۵-۳۶۳ ppmvol.%)، ان-پنتان (۳۷ ppmvol.%)، ایزوپنتان (۱-۶۶ ppmvol.%)، هگزان (۱-۷۸ ppmvol.%) و دی‌اکسیدکربن (۰/۰۷-۰/۴ vol.%) هستند. مقادیر نسبت ایزوتوپی کربن و هیدروژن متان و دیگر گازهای هیدروکربوری نشان‌دهنده‌ی منشا ترموزنیک گازهای خروجی از گل‌فشان‌های مورد مطالعه است و شواهدی از عدم تجزیه زیستی را نشان می‌دهند. دی‌اکسیدکربن نیز با نسبت ایزوتوپی کربن ۱۱/۱- تا ۱۴/۳- دارای منشا آلی است. نتایج این مطالعه، حضور سیستم‌های هیدروکربوری و سنگ منشا فعال را در این ناحیه تکتونیکی فعال نشان می‌دهد. اگرچه حضور مخزن گازی در این منطقه بایستی توسط مطالعات ژئوفیزیکی، زمین‌شناسی و محیط‌های ساختاری تایید شود.

**کلمات کلیدی:** گل‌فشان، ترکیب شیمیایی گاز، ایزوتوپ کربن و هیدروژن، منشا گازها، منشورهای برافزایشی مکران ایران،

بربروک، عین، سندمیرسوبان.

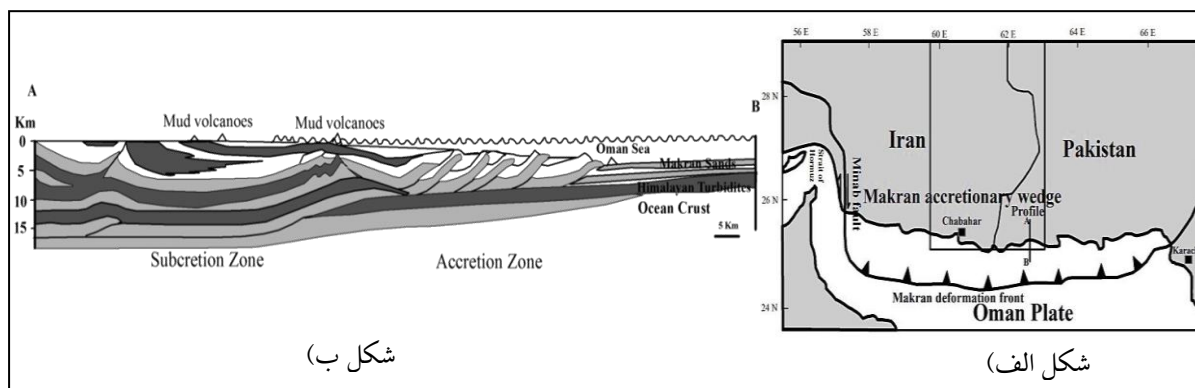
## ۱- مقدمه

گل‌فشان‌ها در محیط‌های رسوبی در اثر حضور سیالات پرفشار زیرسطحی تشکیل می‌شوند. فاز گازی (عمدتا متان) عامل مهمی در بالا آمدن مخلوط گل-سیال و خرده‌های سنگی با اندازه‌های متغیر است [۳۵، ۲۰، ۴۳، ۱۲]. مواد خروجی از گل-فشان‌ها، مورفولوژی‌های مختلفی را تشکیل می‌دهند که گل‌فشان‌های نوع مخروطی رایج‌ترین آنها است. حدود ۱۸۰۰ گل-فشان در مناطق خشکی و ۲۰۰۰۰ گل‌فشان در مناطق دریایی وجود دارد که عمدتاً در اندونزی، روسیه، ترینیداد، باربادوس، تایوان، دریای خزر، دریای سیاه، دریای مدیترانه، دریای بارتز، خلیج مکزیک و دیگر مناطق دنیا گزارش شده‌اند [۲۰، ۴۳، ۲۲، ۵۶]. محیط تکتونیکی، نرخ فعالیت، مکانیسم تشکیل و اهمیت گل‌فشان‌ها در پی‌جویی‌های هیدروکربوری توسط بسیاری از محققین بررسی شده‌است [۴۳، ۲۰، ۳۵، ۲۲، ۵۶، ۶۲]. گل‌فشان‌ها تاکنون از دیدگاه‌های زمین‌شناسی (نشاندن‌دهی فعالیت‌های تکتونیکی جوان، زون‌های ضعیف یا گسله، فعالیت آتشفشان‌ها و نواحی فرورانش)، اقتصادی (وجود منابع هیدروکربنی، منابع آب زیرزمینی و صنعت توریسم)، پزشکی (درمان بسیاری از بیماری‌ها همچون دردهای روماتیسمی، کوفتگی و خستگی عضلانی، بیماری‌های پوستی و قارچی)، تغییرات آب و هوای جهانی و مخاطرات زمین-شناسی (حضور دو گاز مهم گلخانه‌ای متان و دی‌اکسیدکربن، زلزله‌های شدید، انفجار و آتش‌سوزی و تخریب سکوها) نفتی [۳۳] مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. از گل‌فشان‌ها در ارزیابی اولیه حوضه‌های نفتی-گازی بعنوان شاخص اکتشافی استفاده می‌شود. تقریباً ۴۰ درصد میدین نفتی و گازی دنیا از طریق تراوش‌های هیدروکربنی در سطح زمین یافت شده‌اند [۴۰، ۳۲، ۴۱، ۶، ۱۵]. گل‌فشان‌ها معمولاً در زون‌های کوتاه‌شدگی تکتونیکی رخ می‌دهند و حضور آنها ممکن است شواهدی از پتانسیل بالای هیدروکربوری لایه‌های زیرین را نشان دهد. استرس و دماهای بالا در این مناطق منجر به بلوغ مواد آلی در رسوبات می‌شود [۳۶، ۱۹، ۱۲، ۳۵]. تحقیقات انجام شده بر روی منشأ هیدروکربن‌های آزاد شده از گل‌فشان‌های دریایی و خشکی عمدتاً براساس ترکیب مولکولی  $(C_1/(C_2 + C_3))$  و ایزوتوپی کربن و هیدروژن آلکان‌های  $C_1-C_3$  است [۹، ۵۲، ۵۳، ۵۴، ۱۳، ۶۰]. مطالعات ایزوتوپی بر روی ۱۴۰ گل‌فشان خشکی نشان داد که ۷۶ درصد گازهای هیدروکربوری آزاد شده منشأ ترموژنیک، ۲۰ درصد منشأ مخلوط ترموژنیک-بیوژنیک و ۴ درصد باکتریایی دارند [۲۲، ۲۳]. گل‌فشان‌های ایران در جنوب شرق دریای خزر و جلگه‌های ساحلی دریای عمان گزارش شده‌اند. تعداد زیادی گل‌فشان در سواحل خشکی و دریایی مکران ایران و پاکستان گزارش شده‌است اما آمار دقیقی از تعداد آنها در دسترس نیست. تاکنون مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی بر روی گل‌فشان‌های سواحل خشکی مکران در جنوب شرق ایران به عنوان نشانگری برای پی‌جویی‌های هیدروکربوری و حفاری‌های اکتشافی در این منطقه انجام نشده‌است. بدین منظور در این پژوهش، سه گل‌فشان فعال بربروک، عین و سندمیرسوبان در سواحل خشکی مکران ایران مورد بررسی قرار گرفته و نمونه‌برداری از گازها برای مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی انجام شده‌است. ترکیب مولکولی و ایزوتوپی پایدار کربن و هیدروژن گازهای هیدروکربنی و ترکیب ایزوتوپ کربن دی‌اکسیدکربن در گل‌فشان‌های مورد مطالعه برای تعیین منشأ گازها و ارتباطشان با پتانسیل هیدروکربوری ناحیه بررسی خواهد شد.

## ۲- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه:

منشورهای برافزایشی مکران یکی از بزرگترین منشورهای برافزایشی بر روی کره زمین هستند که با ۱۰۰۰ کیلومتر طول و ۳۰۰-۳۵۰ کیلومتر عرض از تنگه هرمز تا کراچی پاکستان گسترش دارند (شکل الف) که در نتیجه برخورد پوسته

اقیانوسی عربی و صفحه اوراسیا تشکیل شده است. این برخورد از کرتاسه پسین شروع شده و برخورد نهایی هنوز صورت نگرفته است. مکران دارای بیش از ۷ کیلومتر رسوبات عمدتاً خشکی است [۳۷، ۲۴] که ۳ کیلومتر بالایی آن شامل ماسه-های فلات و شیب‌های قاره‌ای است که بر روی توربیدیت‌های با ضخامت ۴ کیلومتر قرار دارند. تنها رسوبات بالایی (با ۴ کیلومتر ضخامت) در زون فرورانش با زاویه ۲-۳ درجه برافزوده می‌شوند [۲۸، ۳۶] و رسوبات پایینی (با ۳ کیلومتر ضخامت) به اعماق فرورو می‌شوند. حضور گل‌فشان‌ها در منشورهای برافزایشی مکران نشان‌دهنده‌ی آب‌زدایی و متراکم شدن رسوبات فرورانش یافته در پاسخ به فشارهای تکتونیکی افقی است که منجر به بالآمدن گلاب‌ها در امتداد گسستگی تحتانی<sup>۱</sup> می‌شود [۲۵، ۵۱] (شکل ۱ب). چهار واحد ساختاری اصلی با تاریخچه‌ی لیتواستراتیگرافی و تغییرشکل مختلف توسط زونهای تراستی اصلی در زون مکران تشخیص داده شده است [۲۱]. این چهار واحد شامل مکران شمالی، مکران داخلی، مکران بیرونی و مکران ساحلی است. اکثر گل‌فشان‌های جنوب شرق ایران در مکران ساحلی قرار می‌گیرند که در این واحد رسوبات جوانتر از میوسن پایانی وجود دارد (شکل ۲). این رسوبات در پهنه کم‌عمق نهشته شده‌اند که تا پلیوستوسن نیز ادامه می‌یابند. رسوبات مکران ساحلی به صورت ضعیفی تغییر شکل یافته‌اند اما دارای گسل‌های نرمال هستند که در واحدهای دیگر مشاهده نشده است. مکران ساحلی در جنوب مکران بیرونی قرار دارد و به صورت یک حوضه بالای منشورهای برافزایشی است و شامل توالی کم‌عمق از مارن‌های شیب‌دار تا ته نشست‌های ساحلی و قاره‌ای است که از تراست چاه‌خان در شمال تا خط ساحلی مکران در جنوب گسترش می‌یابد [۲۱] (شکل ۲).

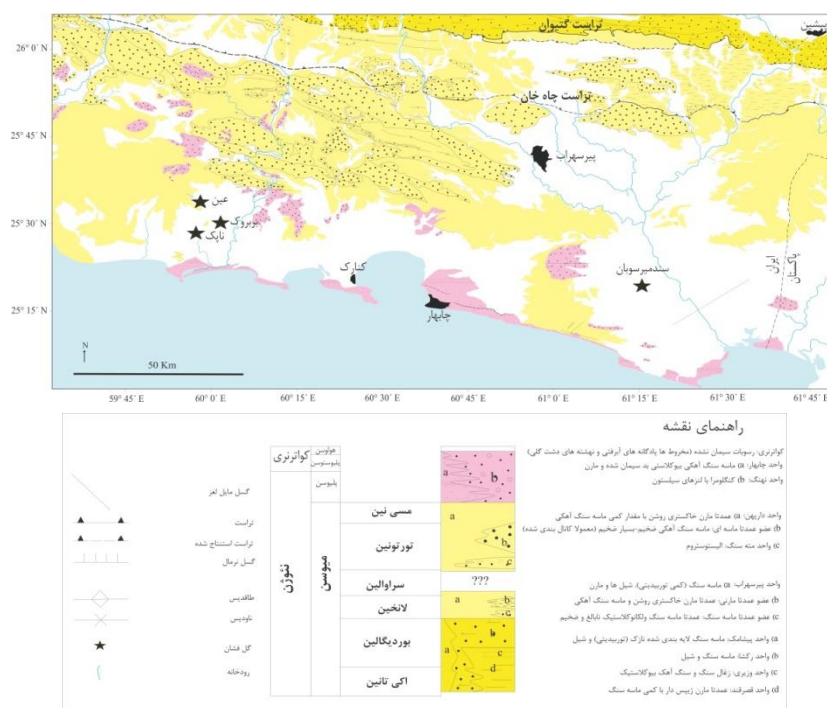


شکل ۱- الف) نقشه جنوب شرق ایران (از حسینی-برزی و تالوت، ۲۰۰۳ [۲۹])، ب) نیم‌رخ در امتداد پروفیل A-B در شکل ۱ الف.

منشورهای برافزایشی مکران از نظر مورفولوژیکی نیز می‌توانند به دو ناحیه گسترده شامل نواحی شمالی با سن مزوزوئیک-پالئوسن و با ۹۰-۳۷۰ کیلومتر پهنای نواحی جنوبی با سن ائوسن-کواترنری و با ۱۸۰-۲۴۰ کیلومتر پهنای تقسیم شوند. نواحی جنوبی با سن ائوسن-کواترنری شامل دو بخش مکران ساحلی و مکران دریایی است. مکران ساحلی قبل از الیگوسن میانی به صورت ته‌نشست‌های توربیدیتی گلی شامل لایه‌های ماسه‌ای دانه‌بندی شده بوده که شواهدی از حمل به سمت غرب ناشی از برخورد هند-اوراسیا را نشان می‌دهند [۲۸، ۷]. در طی مرحله‌ی دوم ته‌نشست از زمان الیگوسن میانی (۹) تا میوسن میانی، ماسه‌های دانه متوسط تا کنگلومرای درشت با میان لایه‌های شیلی نهشته شده‌اند که توسط جریان‌های توربیدیتی به سمت غرب حمل شده و مخروط افکنه عمیق دریایی با ۴۰۰ متر ضخامت و ۱۰۰۰ کیلومتر طول را در محیط شیب‌دار تشکیل می‌دهند [۲۸، ۱۴]. این مخروط افکنه همزمان با افزایش ورود رسوبات آبرفتی از مناطق مرتفع

<sup>1</sup> Basal Decollement

در اثر برخورد هند و اوراسیا تشکیل شده است [۲۸، ۴۷]. تشکیل مخروط آبرفتی وسیع در امتداد مکران در جنوب ایران و پاکستان به دلیل حرکت به سمت غرب مخروط آبرفتی ایندوس در اوایل تا اواخر میوسن میانی بوده است. در طی فاز سوم تهنشست در زمان میوسن پسین تا پلیوستوسن میانی، رسوبات دشت ساحلی و فلات-شیب قاره نواحی شمالی بالآمده به سمت جنوب بر روی توالی مخروط آبرفتی پیشروی می‌کنند [۲۸]. مکران ساحلی از زمان پلیوستوسن میانی تحت بالآمدگی و گسلش نرمال قرار گرفته است و در طی بالآمدگی از زمان پلیوستوسن تا هولوسن، رسوبات خشکی و کربناتی خط ساحلی نهشته شدند [۲۸]. فرورانش مکران منجر به سونامی و حضور گل‌فشان‌های گسترده در نواحی خشکی و ساحلی این منطقه تکتونیکی فعال شده است که از مهم‌ترین آنها خروج جزیره گل‌فشانی ملان در سال‌های ۱۹۴۵، ۱۹۹۹، ۲۰۱۰ و ۲۰۱۳ در دریای عمان در نزدیکی کمر بند ساحلی مکران پاکستان است [۱۶، ۱۱، ۳۴] که ارتباط نزدیکی با پدیده‌های لرزه‌ای در این منطقه داشته است [۶۱]. فوران بالای گاز و گل در گل‌فشان‌های سواحل مکران ایران به ویژه ناپک پس از زلزله ۶/۶ ریشتری بم و زلزله ۷/۸ ریشتری سراوان ارتباط احتمالی فوران گل‌فشان‌های این منطقه با پدیده‌های لرزه‌ای را نشان می‌دهد. افزایش فعالیت گل‌فشان‌ها همراه با موج شدن دریا و پدیده جزرومد نیز توسط افراد محلی مورد پرسش در طی این تحقیق گزارش شده است.



شکل ۲) نقشه زمین‌شناسی مکران ساحلی و گل‌فشان‌های منطقه (با اقتباس از دولتی، ۲۰۱۰ [۲۱]).

### ۳- گل‌فشان‌های مورد مطالعه

در این مطالعه سه گل‌فشان فعال بربروک، عین و سندمیرسوبان در سواحل خشکی مکران ایران بررسی شده‌اند. تاکنون مطالعات ژئوشیمیایی و ایزوتوپی بر روی گل‌فشان‌های سواحل خشکی مکران ایران انجام نشده است. تنها تحقیقات انجام شده بر روی این گل‌فشان‌ها بیشتر از دیدگاه ژئومرفولوژی و ژئوتوریسم بوده است [۴۴، ۶۱، ۴۵، ۳، ۴، ۲، ۵]. مطالعه‌ای

توسط دلپسله و همکاران<sup>۲</sup>، ۲۰۰۲ [۱۶] بر روی گازهای خارج شده از دو گل فشان در مناطق خشکی مکران پاکستان انجام شده است که نتایج حاکی از بیوژنیک بودن گازهای خروجی است.

### ۳-۱- گل فشان بربروک

گل فشان بربروک در ۱۵ کیلومتری روستای کهپر و ۷۰ کیلومتری شمالغرب شهر چابهار قرار دارد. این گل فشان به صورت یک مخروط مرکزی و چندین مخروط غیرفعال در حواشی آن است که ژئومرفولوژی آن قبلاً توسط نگارش، ۲۰۰۸ بررسی شده و به عنوان قدیمی ترین گل فشان در منطقه معرفی شده است. تنها یک گریفون با دهانه ۵۰cm در قسمت جنوب شرق گل فشان در زمان نمونه برداری در تاریخ ۳۱ دی ماه ۱۳۹۳ فعال بود که گلاب غلیظ با ظاهری شبیه مواد هیدروکربوری همراه با حباب های گاز از آن خارج می شد. یک گسل در قسمت شمالغربی گل فشان نیز شناسایی شد که احتمالاً فعالیت این گسل منجر به ریزش قسمت جنوب شرقی گل فشان (جایی که گریفون فعال ذکر شده حضور دارد) شده است (شکل ۳ الف-پ).



شکل های ۳: الف) نمایی از گل فشان بربروک و گسل در شمال غرب آن (با رنگ قرمز مشخص شده است)، ب) گریفون فعال در قسمت جنوب شرق گل فشان، پ) خروج گلاب غلیظ با ظاهری شبیه مواد هیدروکربوری به همراه حباب های گازی در گریفون فعال.

### ۳-۲- گل فشان عین

گل فشان عین در ۲۴ کیلومتری روستای کهپر و ۷۸ کیلومتری شمالغرب شهر چابهار قرار دارد. برخلاف دیگر گل فشان های منطقه که مخروطی شکل هستند و گلاب متوسط تا غلیظ تراوش می کنند، این گل فشان به صورت دریاچه کراتری است و گلاب آن بسیار رقیق است. حباب های گازی در چندین نقطه از این کراتر خارج می شوند. خرده های سنگی زیادی با اندازه ی متغیر در اطراف دریاچه کراتری وجود دارد که احتمال می رود ناشی از رخنمونهای اطراف باشد. لایه های نمکی

<sup>2</sup> Delisle et al

نیز نشاندهنده‌ی شوری بالای تراوش‌های این گل‌فشان است. حضور گسل و قطعات کربناتی لوله‌ای شکل در تپه اطراف گل‌فشان می‌تواند بیانگر وجود گسل به عنوان مجرای خروج گازها و تشکیل کربنات‌های درجا از لوله‌ای شکل (در زمانیکه این ساختارها در زیر دریا قرار داشته‌اند) باشد (شکل‌های ۴الف-پ). بررسی‌های ایزوتوپی بر روی این کربنات‌ها برای تایید اکسیدان غیرهوازی متان توسط باکتری‌های احیا کننده سولفات به عنوان منشا آنها ضروری است.

### ۳-۳- گل‌فشان سندمیرسوبان

گل‌فشان سندمیرسوبان در ۲ کیلومتری شرق روستای سندمیرسوبان و ۶۵ کیلومتری شمال شرق شهر چاه بهار قرار دارد. این گل‌فشان به صورت مخروط نامتقارن با ۱۵ متر ارتفاع و ۱۰۰ متر پهنا است. عمق آن ۶/۵ متر و قطر دهانه ۳ متر است. گلاب خروجی کمی رقیق با ظاهر شبیه مواد هیدروکربوری است و همراه با خروج حباب‌های گازی بوی گاز  $H_2S$  نیز استشمام می‌شود (شکل‌های ۵الف-ب).



شکل‌های ۴: الف) نمایی از گل‌فشان عین و لایه‌های نمک اطراف دریاچه کراتری آن، ب) رنگ سبز آب ناشی از رشد جمعیت‌های میکروبی، پ) حضور گسل به عنوان مجرای برای خروج گازها و تشکیل احتمالی کربنات‌های درجا از لوله‌ای شکل.



شکل‌های ۵: الف) نمایی از گل‌فشان سندمیرسوبان، ب) خروج لکه‌های روغنی همراه با حباب‌های گازی در دهانه گل‌فشان سندمیرسوبان.

## ۴- روش مطالعه

متداولترین روش نمونه برداری از گاز گل فشانها در مناطق خشکی، استفاده از سیستم قیف و جمع آوری گاز درون ظروف شیشه ای پر شده از آب اشباع از نمک است که این ظروف شیشه ای درون یک سطل پر شده از آب شور اشباع قرار می گیرند. در صورت هرگونه نشت هوا در هنگام نمونه برداری از گاز گل فشان، میزان نیتروژن در نمونه به نحو چشمگیری افزایش می یابد. پس از انتخاب محل نمونه برداری از گازهای گل فشان، قیف متصل به شلنگ 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 نمونه برداری از داخل آن خارج نشد (شکل ۶). 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 شلنگ درون شیشه پنی سیلین پر شده از آب نمک قرار داده شد. در اثر ورود گاز به شیشه، آب شور پس رانده می شود و پس از پر شدن حدود هشتاد تا نود درصد حجم شیشه توسط گاز، در حالتی که شیشه سر و ته است ابتدا درپوش پلاستیکی و سپس درپوش آلومینیمی بر دهانه شیشه قرار داده شد و درپوش آلومینیمی نیز توسط انبر پرس (پلمپ) شد. پس از پر شدن شیشه توسط گاز، شیشه را سر و ته نگاه داشته زیرا آب شور موجود از نشت گاز جلوگیری می کند.

طی این مطالعه ۲۰ نمونه گاز با حجم ۲۵۰ میلی لیتر برای تفکیک شیمیایی و ایزوتوپی گازها به آزمایشگاه ایزوتک آمریکا ارسال شد. در آزمایشگاه نمونه های گاز با استفاده از یک نمونه بردار خودکار به دستگاه کروماتوگراف گازی مدل Carle AGC 100-400 با ستون های Poraplot Q و الک مولکولی<sup>۳</sup> و همچنین مجهز به آشکارگرهای هدایت گرمایی<sup>۴</sup> و یونیزاسیون شعله<sup>۵</sup> تزریق شد. این روش قادر به شناسایی و تفکیک ترکیبات گازی هیدروکربوری شامل متان، اتان، پروپان، ایزو و ان-بوتان، ایزو و ان-پنتان و هگزان و گازهای غیرهیدروکربوری شامل دی اکسیدکربن، اکسیژن، هلیوم، نیتروژن، هیدروژن و آرگون با دقت ۰.۲٪ است.

نسبت ایزوتوپی کربن ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) متان ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ )، اتان ( $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$ )، پروپان ( $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8$ ) و دی اکسیدکربن ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ ) نیز با استفاده از ارتباط (کوپل<sup>۶</sup>) سه سیستم GC-C-IRMS اندازه گیری شد. در این حالت خروجی GC مستقیماً به کوره احتراق و خروجی آن به اسپکترومتر جرمی Plus XL Finnigan Delta در یک سیستم بسته وارد شد. ترکیبات گازی تفکیک شده توسط ستون Poroplot Q مستقیماً وارد کوره احتراق Cu-Ni-Pt با محیط اکسیدان با دمای ۱۰۰۰ شدند که در آنجا هیدروکربن ها به دی اکسیدکربن و آب تبدیل شدند. آب توسط یک مجرا با غشا Nafion<sup>®</sup> جدا و دی اکسیدکربن وارد اسپکترومتر جرمی شد. نسبت ایزوتوپی هیدروژن متان ( $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ ) نیز با روش GC-C-IRMS بدست آمد با این تفاوت که متان پس از جدایش توسط ستون کروماتوگرافی به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2$  در کوره پیرولیز در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد تبدیل شد. سپس  $\text{H}_2$  مستقیماً به اسپکترومتر جرمی وارد و اندازه گیری شد. مقادیر ایزوتوپی به صورت پرمیل<sup>۷</sup> (‰) نسبت به VPDB (برای کربن) و VSMOW (برای هیدروژن) و با دقت ۰.۳٪ برای  $^{13}\text{C}$  و ۴٪ برای  $^2\text{H}$  بدست آمدند.

<sup>3</sup> Molsieve

<sup>4</sup> Thermal conductor detector

<sup>5</sup> Flame ionization detector

<sup>6</sup> Couple

<sup>7</sup> Per mil



شکل ۶: روش نمونه برداری از گاز در گل فشان‌های مورد مطالعه.

## ۵- یافته‌های تجزیه مولکولی و ایزوتوپی

نتایج ترکیب مولکولی و ایزوتوپی کربن، هیدروژن گازهای هیدروکربوری و دی اکسیدکربن نمونه‌های گاز سه گل فشان مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. مقدار متان بین ۵۸/۸۱ تا ۹۸/۶۵ درصد حجمی متغیر است. پایین بودن مقدار متان در نمونه‌های گازی گل فشان سند میرسوبان و بالابودن مقدار نیتروژن، اکسیژن و نسبت  $N_2/Ar$  بین ۸۴ تا ۸۷ می‌تواند به دلیل ورود هوای اتمسفری در طی نمونه برداری باشد. با توجه 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 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 در گاز گل فشان سند میرسوبان ۹۹/۷۴ vol.% است (جدول ۱).

شکل بسیار احیایی کربن متان نقش مهمی را در فرآیندهای ژئوشیمیایی درون پوسته زمین بازی می‌کند و مطالعه‌ی تغییرات ایزوتوپی کربن و هیدروژن متان نقش مهمی در بررسی منشا آن دارد. متان در رسوبات عهد حاضر در طی دیاژنز اولیه توسط باکتری‌ها هم تولید و هم مصرف می‌شود ولی در اعماق بیشتر پوسته زمین در اثر تغییر مواد آلی تحت تاثیر دماهای زیاد تولید می‌شود [۲۶]. همچنین در اعماق بسیار زیادتر نیز در آنکلوژیون‌های سنگ‌های متامورفیک یافت می‌شود [۳۹]. متان در آبهای ژئوترمال در مناطق قاره‌ای و مجاری آب داغ در نواحی گسترش اقیانوس نیز حضور دارد [۱۷]. ترکیب ایزوتوپی کربن و هیدروژن متان می‌تواند در تشخیص منشاهای مختلف مورد استفاده قرار گیرد. متان ناشی از مواد آلی می‌تواند بیوژنیک یا ترموژنیک باشد که متان بیوژنیک یا متان میکروبیال ناشی از فرآیندهای باکتریایی است [۳۱] و متان ترموژنیک ناشی از واکنشهای ترموشیمیایی است [۵۳]. متان باکتریایی از طریق دو فرآیند احیای  $CO_2$  و تخمیر تشکیل می‌شود [۵۲].

## ۶- بحث

مطالعات زیادی برای تعیین منشا باکتریایی و ترموژنیک گازها انجام شده است [۸، ۹، ۴۸، ۵۳، ۵۸] که براین اساس، متان بیوژنیک و ترموژنیک می‌توانند سریعاً توسط مقدار  $^{13}C$  شان تشخیص داده شوند [۵۸، ۵۰]. گاز باکتریایی اصولاً از متان با نسبت ایزوتوپی کربن بسیار سبکتر (بین ۶۰- و ۹۰-) از گاز ترموژنیک (بین ۳۰- و ۶۰-) تشکیل شده است که منشا گازهای خارج شده از سه گل فشان مورد مطالعه با متان دارای نسبت ایزوتوپی کربن ۳۳/۷۶- تا ۳۷/۷۵- ترموژنیک در نظر گرفته شده است. گازها براساس شاخص رطوبت  $(100 \times C_{2+}/(C_1 + C_{2+}))$  نیز به گازهای خشک و تر تقسیم می‌شوند



که گازهای تر دارای شاخص رطوبت بیش از ۵ درصد هستند [۵۲]. گازهای خروجی از گل فشان های مورد مطالعه با داشتن شاخص رطوبت با مقادیر ۰/۰۴ تا ۱/۵ جز گازهای خشک محسوب می شوند.

دیگرام های  $\delta^{13}\text{C}_1$  در مقابل  $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$  [۸] و  $\delta^{13}\text{C}_1$  در مقابل  $\delta\text{D}_1$  [۶۰] برای تعیین منشا گازها مورد استفاده قرار گرفت (شکل های ۷ و ۸). داده های ترکیب مولکولی و ایزوتوپی منشورهای برافزایشی آندامان هند [۴۹] و دو گل فشان خشکی چاندرآگوب ۱ و جبل یوگوراب در منشورهای برافزایشی مکران پاکستان [۱۶] نیز برای مقایسه نشان داده شده اند. نمونه گاز گل فشان بربروک در محدوده ترموژنیک قرار می گیرد درحالی که نمونه های گاز گل فشان های عین و سندمیرسوبان در محدوده فرآیند مهاجرت قرار می گیرند. اگرچه احتمال تاثیر فرآیند مهاجرت به دلیل حضور هیدروکربن های سنگین تر در گازهای خروجی از این گل فشان ها (جدول ۱) بعید به نظر می رسد. گل فشان های پاکستان نیز در محدوده گازهای بیوژنیک قرار می گیرند (شکل ۷) که تفاوت در منشا گازهای خروجی از گل فشان های ایران و پاکستان با توجه به قرار گرفتن آنها در ناحیه تکنونیک مشابه مورد ابهام است. اگرچه سیستم ارتباطی<sup>۸</sup> در گل فشان ها پیچیده است و نزدیکی مکانی آنها نمی تواند مبنای دقیقی برای مشابهت منشا گازهای خارج شده از آنها باشد. این عدم مشابهت در منشا گازها در مطالعات بر روی گل فشان های مناطق مختلف دنیا مانند ایتالیا، رومانی، سوئیس، روسیه (تامان) و آذربایجان نیز مشاهده شده است [۲۲]. برای مثال، در مطالعه ای که توسط اتیوپه و همکاران در سال ۲۰۰۷ [۲۴] انجام شد مقادیر ایزوتوپی کربن متان گازهای خارج شده از گل فشان ها و تراوش های متان<sup>۹</sup> در ایتالیا در هر دو محدوده گازهای عمدتاً بیوژنیک و یا عمدتاً ترموژنیک تشخیص داده شدند. نمونه های گاز همه ی گل فشان های مورد مطالعه در دیگرام ویتیکار در محدوده ترموژنیک قرار می گیرند (شکل ۸). مقدار  $\text{CO}_2$  در همه گل فشان های مورد مطالعه کمتر از ۰/۵٪ و با مقادیر ایزوتوپی کربن ۱۱/۱- تا ۱۴/۳٪ است که نشان دهنده ی عدم حضور فرآیند اکسیداسیون غیرهوازی هیدروکربن های سنگین [۴۶] و حضور فرآیند ترموکاتالیتیک (از ۱۶- تا ۲٪+) [۲۷] است. گازهای خارج شده از همه گل فشان های مورد مطالعه دارای  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  و  $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3}$  (تنها در نمونه بربروک اندازه گیری شد) منفی هستند که نشان دهنده ی عدم حضور فرآیند تجزیه زیستی هیدروکربن ها است. گل فشان ها به عنوان یک پالایشگاه طبیعی محسوب می شوند. از اینرو منشا گازهای با ترکیب ایزوتوپی سنگین تر از ۵۰٪- و  $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3 > 500$  ترموژنیک در نظر گرفته می شود تا اکسیداسیون جزئی گازهای بیوژنیک [۲۲، ۲۳].

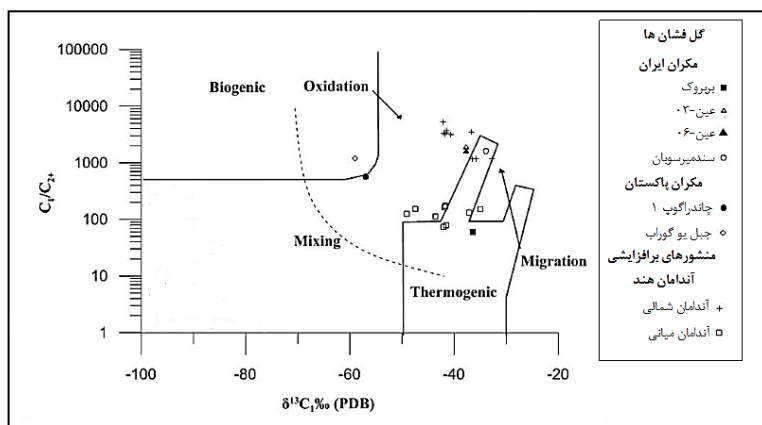
الگوی نسبت ایزوتوپی  $\delta^{13}\text{C}$  آلکان های  $\text{C}_1-\text{C}_3$  به عنوان پارامتری برای تعیین منشا ترموژنیک قرار می گیرند. غنی شدگی ایزوتوپی با افزایش تعداد کربن ها در گازهای تولید شده در طی آزمایش پیرولیز شیل ها، نفت ها و زغال سنگ ها مشاهده شده است که الگوی نرمال گازهای ترموژنیک نامیده می شود. در حالیکه الگوی ایزوتوپی  $\text{C}_1-\text{C}_3$  معکوس در طی پلیمریزاسیون متان تولید می شود [۱۰، ۱۳، ۱۷، ۴۶، ۴۷، ۵۵]. الگوی نرمال داده های  $\delta^{13}\text{C}$  آلکان های  $\text{C}_1-\text{C}_3$  گاز گل فشان های مورد مطالعه  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$  و  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  برای همه نمونه ها و  $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_3\text{H}_8$  تنها برای نمونه گاز بربروک، جدول ۱) منشا ترموژنیک گازها را نشان می دهد که توسط دیگرام های برنارد [۸]، ویتیکار، ۱۹۹۹ و کوتاربا و رایس، ۲۰۰۱ نیز تایید می شود (شکل های ۷، ۸ و ۹). مقدار کمی هیدروکربن های  $\text{C}_3+$  (جدول ۱) در گازهای خارج شده از گل فشان های مورد مطالعه نیز وجود دارد که این هیدروکربن ها توسط شکستن حرارتی مواد آلی در دماهای بالاتر از ۸۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد تولید می شوند و فعالیت های میکروبی در تشکیل آنها نقشی ندارد. هیدروکربن های مایع در طی شکسته شدن حرارتی پیشرونده کروژن در مرحله کاتازنز تشکیل می شوند. گاز متان ترموژنیک نیز در این مرحله تکاملی مواد آلی تشکیل می شود

<sup>8</sup> Plumbing systems<sup>9</sup> Methane seeps

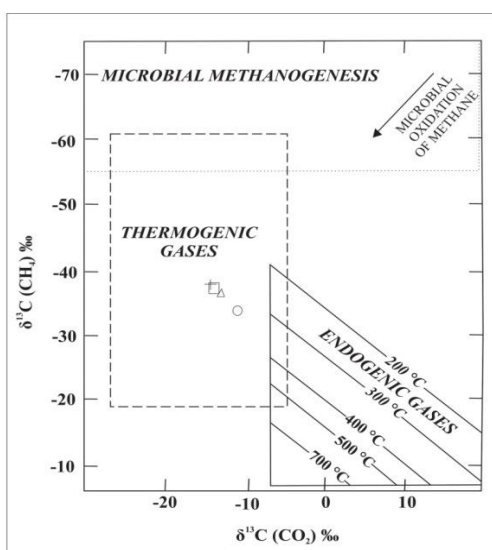
[۵۸، ۳۰]. بنابراین لکه‌های نفتی مشاهده شده در گل‌فشان‌های بربروک و سندمیرسوبان شواهد دیگری از منشا ترموژنیک گازهای آزاد شده از گل‌فشان‌های مکران را نشان می‌دهد. نتایج بالا حاکی از آن است که منشا گازهای خارج شده از گل‌فشان‌های مورد مطالعه در زون تکتونیکی فعال مکران در ایران ترموژنیک است. این گازها ناشی از تخریب دما بالای مواد آلی در صفحه فرورانش یافته هستند و پتانسیل هیدروکربن‌زایی این زون را نشان می‌دهد که این امر با حضور لکه‌های روغنی در گل‌فشان‌های بربروک و سندمیرسوبان در طی این مطالعه نیز تایید می‌شود.

جدول ۱: نتایج ترکیب مولکولی و ایزوتوپی گازهای هیدروکربوری سه گل‌فشان مورد مطالعه در سواحل مکران ایران

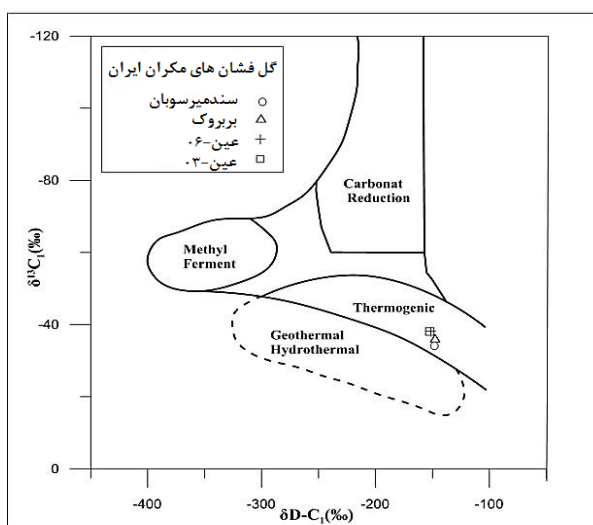
نام گل‌فشان‌ها	بربروک	عین		سندمیرسوبان	
		IR۱۵-۰۱	IR۱۵-۰۳	IR۱۵-۰۶	IR۱۵-۱۱
مختصات جغرافیایی	N ۲۵°۳۰'۲۵/۶۹" E ۵۹°۵۹'۴۷/۸۱"	N ۲۵°۳۴'۰۳/۷" E ۵۹°۵۵'۱۳/۳۱"		N ۲۵°۲۲'۵۶/۸۹" E ۶۱°۱۷'۳۲/۴۹"	
نمونه‌ها	IR۱۵-۰۱	IR۱۵-۰۳	IR۱۵-۰۶	IR۱۵-۱۱	قبل از تصحیح هوای اتمسفری
C <sub>1</sub> (Vol.%)	۹۷/۲۴	۹۸/۲۵	۹۸/۶۵	۵۱/۸۱	۹۹/۱۸
C <sub>2</sub> (Vol.%)	۱/۲۱	۰/۰۴۵	۰/۰۵۳	۰/۰۲۵	۰/۰۵
C <sub>3</sub> (ppmVol.%)	۱۹۴۰	۱۶	۱۸	۳۱	۵۹
iC <sub>4</sub> (ppmVol.%)	۳۶۳	۵	۵	۷	۱۳
nC <sub>4</sub> (ppmVol.%)	۲۲۶	Nd	Nd	۲	۳
iC <sub>5</sub> (ppmVol.%)	۶۶	Nd	Nd	۱	۱
nC <sub>5</sub> (ppmVol.%)	۳۷	Nd	Nd	Nd	Nd
C <sub>6+</sub> (ppmVol.%)	۷۸	۱	۱	۱	۱
He (Vol.%)	Nd	۰/۰۰۷	۰/۰۰۶	۰/۰۰۹	-
Ar (Vol.%)	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۴۳	-
H <sub>2</sub> (Vol.%)	Nd	Nd	۰/۰۲۷	Nd	-
O <sub>2</sub> (Vol.%)	۰/۱۱	۰/۲۱	۰/۰۸	۹/۷۶	-
CO <sub>2</sub> (Vol.%)	۰/۲۶	۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۴	۰/۷۶
N <sub>2</sub> (Vol.%)	۰/۹	۱/۴	۱/۰۷	۳۷/۵۶	-
C <sub>1</sub> /C <sub>2+</sub>	۶۵/۷	۲۰۸۱/۵	۱۷۵۲/۲	۱۷۴۴/۴	۱۷۴۴/۴
δ <sup>13</sup> C <sub>1</sub>	-۳۶/۴۴	-۳۷/۷۵	-۳۷/۶۴	-۳۳/۷۶	-
δDC <sub>1</sub>	-۱۴۶/۹	-۱۵۲/۴	-۱۵۲	-۱۴۷	-
δ <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	-۲۲/۹	-۱۸/۵	-۱۸/۴	-۲۳/۶	-
δ <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	-۱۹/۵	-	-	-	-
δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub>	-۱۳/۳	-۱۴/۳	-۱۴	-۱۱/۱	-



شکل ۷: دیاگرام  $\delta^{13}C_{C1}$  در مقابل  $C_1 / (C_2 + C_3)$  [۸] گازهای گل فشان های مورد مطالعه در مکران ایران و پاکستان [۱۶] و منشورهای برافزایشی آندامان هند [۴۹]



شکل ۹: دی اگرام  $\delta^{13}C_{CH4}$  در مقابل  $\delta^{13}C_{CO2}$  [۳۸]. علایم مشابه شکل ۸ است.



شکل ۸: دی اگرام  $\delta^{13}C-CH_4$  در مقابل  $\delta D-CH_4$  [۶۰] گازهای

گل فشان های مورد مطالعه در مکران ایران

## ۷- نتیجه گیری

منشورهای برافزایشی مکران به دلیل فرورانش با زاویه کم صفحه عربی به زیر صفحه اوراسیا تشکیل می شوند. این فرورانش منجر به متراکم شدن رسوبات صفحه فرورانش یافته و بالآآمدن مخلوطی از گل، آب و گازهای هیدروکربوری و در نهایت تشکیل گل فشان های گسترده در مناطق خشکی و ساحلی شده است. گل فشان های زون تکتونیکی فعال مکران دارای مرفولوژی های مختلف ولی عمدتاً مخروطی شکل هستند. بررسی منشا گازهای هیدروکربوری سه گل فشان فعال عین، بربوک و سندنمیرسویان در منشورهای برافزایشی مکران ایران با استفاده از مطالعات کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی نسبت ایزوتوپی انجام شد. گازهای گسیل شده از این گل فشان ها عمدتاً متان با غلظت بین ۹۷/۲۴-۹۹/۱۸ vol.% و با مقدار کمی اتان، پروپان، ان-بوتان، ایزوبوتان، ان-پنتان، ایزوپنتان، هگزان و دی اکسیدکربن هستند. متان با مقادیر نسبت ایزوتوپی کربن ۳۳/۷۶- تا ۳۷/۷۵% و هیدروژن ۱۴۶/۹- تا ۱۵۲/۴% و دی شاندهندهی منشا ترموژنیک گازهای خروجی است. دی اکسیدکربن نیز با نسبت ایزوتوپی کربن ۱۱/۱- تا ۱۴/۳-

دارای منشا آلی و به همراه مقادیر نسبت ایزوتویی منفی پروپان حاکی از عدم حضور فرآیند تجزیه زیستی هیدروکربن‌ها است. براساس نتایج این پژوهش، احتمال حضور سیستم‌های هیدروکربوری ناشی از شرایط فیزیکی-شیمیایی مانند فشار بالا و دمای نسبتاً پایین مرتبط با فرورانش را نشان می‌دهد. اگرچه مطالعات ژئوشیمیایی جامع‌تر با بررسی تمام ساختارهای گل‌فشانی ناحیه و همچنین مطالعات زمین‌شناسی، ساختاری و ژئوفیزیکی در این منطقه پیشنهاد می‌شود.

## سپاس و قدردانی

این پروژه با حمایت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور انجام شده است که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین لازم است از آقای عبدالمجید بلوچ زاده رییس اداره میراث فرهنگی و گردشگری شهرستان کنارک و همکاران گرامی‌شان بخاطر همکاری در انجام این تحقیق تشکر می‌شود. از داوران محترم مجله زمین‌شناسی نفت نیز سپاسگزاری می‌شود. از آقایان دکتر احمدرضا ربانی، دکتر ابراهیم قاسمی نژاد و دکتر حسین رحیم پور بخاطر داوری مقاله سپاسگزاری می‌گردد.

## منابع

- [1] صاحب‌زاده، ب.، ده‌مده، ر.، ۱۳۸۳، گل‌فشان چیست؟ (همراه با نگرشی بر گل‌فشان‌های ایران): مجله رشد آموزش زمین‌شناسی، شماره ۳۸، صفحه ۲۸-۳۵.
- [2] عباس نژاد، الف.، نگارش، ح.، ۱۳۸۹، میکرومورفولوژی روانه‌های گلی گل‌فشان ناگ: فصلنامه جغرافیایی آمایش، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ملایر، سال دوم، شماره ۷، صفحه ۷۱-۸۶.
- [3] نژاد افضل، ک.، لک، ر.، ثروتی، م.ر.، بیاتانی، ف.، ۱۳۹۰، معرفی و بررسی سایت گل‌فشانی نژاد افضل گل‌فشان‌های گتان شهرستان جاسک و اهمیت گردشگری آنها: فصلنامه علوم زمین، شماره ۸۲، صفحه ۲۰۷-۲۱۴.
- [4] نگارش، ح.، فیضی، م.، طاهری، الف.، رحمانی، م.الف.، نگارش، ز.، ۱۳۹۰، ویژگی‌های ژئومورفولوژیکی گل‌فشان عین (Ain) و تعیین ترکیب معدنی آب و گل آن با استفاده از روش‌های فیزیکی و شیمیایی: مجله جغرافیا و برنامه‌ریزی دانشگاه تبریز، سال شانزدهم، شماره ۳۷، صفحه ۱۷۳-۲۰۲.
- [5] نگارش، ح.، ۱۳۸۳، بررسی گل‌فشان پیرگل واقع در شرق آتشفشان بزمان و ویژگی‌های آن: مجله جغرافیا و توسعه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، شماره ۴، صفحه ۱۹۱-۲۰۸.
- [6] ABRAMS, M.A., 2005, Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment: *Marine and Petroleum Geology*, **22**, 457-477.
- [7] ARTHURTON, R.S., FARAH, A., and AHMED, W., 1982, The Late Cretaceous-Cenozoic history of western Baluchistan Pakistan--the northern margin of the Makran subduction complex: In: LEGGETT, J.K. (ed.) Trench-Forearc Geology: Sedimentation and Tectonics of Modern and Ancient Plate Margins, *Geological Society, London, Special Publications*, **10**, 373-385.
- [8] 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*, **83**, 4053-4061.
- [9] BERNARD, B.B., BROOKS, J.M., and Sackett, W.M., 1977, A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments: *Offshore Technology Conference OTC*, **2934**, 435-438.
- [10] BERNER, U., FABER, E., SCHEEDER, G., and PANTEN, D., 1995, Primary cracking of algal and landplant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane, and propane: *Chemical Geology*, **126**, 233-245.
- [11] BILHAM, R., LODI, S., HOUGH, S., BUKHARY, S., MURTAZA KHAN, A., and RAFEEQI, S.F.A., 2007, Seismic hazard in Karachi, Pakistan: uncertain past, uncertain future: *Seismological Research Letters*, **78(6)**, 601-613.
- [12] BROWN, K.M., 1990, The nature and hydrologic significance of mud diapirs and diatremes for accretionary systems: *Journal of Geophysical Research*, **95 (B6)**, 8969-8982.

- [13] 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*, **71**, 97-103.
- [14] CRITELLI, S., DE ROSA, R., and PLATT, J.P., 1990, Sandstone detrital modes in the Makran accretionary wedge, southwest Pakistan: implications for tectonic setting and long-distance turbidite transportation: *Sedimentary Geology*, **68**, 241-260.
- [15] DAI, J.X., WU, X.Q., NI, Y.Y., WANG, Z.C., ZHAO, C.Y., WANG, Z.Y., and LIU, G.X., 2012, Geochemical characteristics of natural gas from mud volcanoes in the southern Junggar Basin: *Science China Earth Sciences*, **55**, 355-367.
- [16] DELISLE, G., VON RAD, U., ANDRULEIT, 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*, **91**, 93-110.
- [17] DES MARAIS, D.J., STALLARD, M.L., NEHRING, N.L., and TRUESDELL, A.H., 1988, Carbon isotope geochemistry of hydrocarbons in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California Norte, Mexico: In: M. Schoell (Guest-Editor), Origins of Methane in the Earth, *Chemical Geology*, **71**, 159-167.
- [18] DES MARAIS, D.J., DONCHIN, J.H., NEHRING, N.L., and TRUESDELL, A.H., 1981, Molecular carbon isotopic evidence of geothermal hydrocarbons, *Nature*, **292**, 826-828.
- [19] DEVILLE, E., GUERLAIS, S.H., CALLEC, Y., GRIBOULARD, R., HUYGHE, P., LALLEMANT, S., MASCLE, A., NOBLE, M., and SCHMITZ, J., 2006, Liquefied vs stratified sediment mobilization processes: insight from the South of the Barbados accretionary prism: *Tectonophysics*, **428**, 33-47.
- [20] DIMITROV, L.I., 2002, Mud volcanoes: the most important pathway for degassing deeply buried sediments: *Earth Science Reviews*, **59**, 49-76.
- [21] DOLATI, A., 2010, Stratigraphy, structural geology and low-temperature thermochronology across the Makran accretionary wedge in Iran, PhD Thesis, geological institute of Swiss Federal institute of technology, 309.
- [22] 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*, **26**, 333-344.
- [23] 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*, **26**, 1692-1703.
- [24] ETIOPE, G., MARTINELLI, G., CARACAUSI, A., ITALIANO, F., 2007, Methane seeps and mud volcanoes in Italy: Gas origin, fractionation and emission to the atmosphere, *Geophysical Research Letters*, **34**, L14303.
- [25] FOWLER, S.R., WHITE, R.S., and LOUDEN, K.E., 1985, Sediment dewatering in the Makran accretionary prism: *Earth and Planetary Science Letters*, **75**, 427-438.
- [26] GALIMOV, E.M., 1988, Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks: In: mM. Schoell (Guest-Editor), Origins of Methane in the Earth, *Chemical Geology*, **71**, 77-95.
- [27] GULIEV, I.S., HUSEYNOV, D.A., and FEIZULLAEV, A.A., 2004, Fluids of Mud Volcanoes in the Southern Caspian Sedimentary Basin: Geochemistry and Sources in Light of New Data on the Carbon, Hydrogen, and Oxygen Isotopic Compositions: *Geochemistry International*, **42**, 688-695.
- [28] HARMS, J.C., CAPPEL, H.N., and FRANCIS, D.C., 1984, The Makran coast of Pakistan: its stratigraphy and hydrocarbon potential: In: Haq, B.U. and Milliman, J.D., (eds), *Marine Geology and Oceanography of the Arabian Sea and Coastal Pakistan*, Van Nostrand Reinhold New York, 3-26.
- [29] HOSSEINI-BARZAI, M., and TALBOT, C.J., 2003, A tectonic pulse in the Makran accretionary prism recorded in Iranian coastal sediments: *Journal Geology Society London*, **160**, 903-910.
- [30] HUNT, J.M., 1996, Petroleum geochemistry and geology: 2<sup>nd</sup> Edition: Freeman, W.H., San Francisco, California, 743.
- [31] Jenden, P.D., Kaplan, I.R., 1988, Origin of natural gas in the Sacramento Basin, *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, **72**.
- [32] JONES, V.T., and DROZD, R.J., 1983, Predictions of oil and gas potential by near-surface geochemistry: *AAPG Bulletin*, **67**, 932-952.
- [33] JUDD, A., 2005, Gas emissions from mud volcanoes, Mud Volcanoes, Geodynamics and Seismicity, Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Mud Volcanism, *Geodynamics and Seismicity, Baku, Azerbaijan*, **20-22**, 147-157.
- [34] KASSI, A.M., KHAN, S.D., BAYRAKTAR, H., and KASI, A.K., 2013, Newly discovered mud volcanoes in the Coastal Belt of Makran, Pakistan—tectonic implications: *Arabian Journal of Geoscience*, **7**, 4899-4909.

- [35] KOPF, A., 2002, Significance of mud volcanism: *Reviews of Geophysics*, **40(2)**, 2.1–2.52.
- [36] KOPF, A., Klaeschen, D., and Mascle, J., 2001, Extreme efficiency of mud volcanism in dewatering accretionary prisms: *Earth and Planetary Science Letters*, **189**, 295–313.
- [37] KOPP, C., FRUEHN, J., FLUEH, E.R., REICHET, C., KUKOWSKI, N., BIALAS, J., and KLAESCHEN, D., 2000, Structure of the Makran subduction zone from wideangle and reflection seismic data: *Tectonophysics*, **329**, 171–191.
- [38] KOTARBA, M.J., and RICE, D.D., 2001, Composition and origin of coalbed gases in the Lower Silesian basin, southwest Poland: *Applied Geochemistry*, **16**, 895–910.
- [39] KREULEN, R., and SCHUILING, R.D., 1982, N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> fluids during formation of the Dôme de l'Agout, France: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 193–203.
- [40] LINK, W.K., 1952, Significance of oil and gas seeps in world oil exploration: *AAPG Bulletin*, **36**, 1505–1540.
- [41] MATTHEWS, M.D., 1996, Migration: a view from the top: In: Schumacher, D., Abrams, M.A. (Eds.), Hydrocarbon Migration and its Near-surface Expression, *AAPG Memoir. AAPG, Tulsa*, **66**, 139–155.
- [42] MCCOLLOM, TH.M., and SEEWALD, J.S., 2007, Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments: *Chemical Review*, **107**, 382–401.
- [43] MILKOV, A.V., 2000, Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates: *Marine Geology*, **167**, 29–42.
- [44] NEGARESH, H., 2008, Mud volcanoes in Sistan and Baluchestan Province, Makran Coast, SE Iran: *Bulletin of the Geological Society of Malaysia*, **54**, 1–7.
- [45] NEGARESH, 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*, **30(2)**, 51–68.
- [46] PALLASSER, R.J., 2000, Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the  $\delta^{13}\text{C}$  compositions of gas components: *Organic Geochemistry*, **31**, 1363–1373.
- [47] PLATT, J.P., LEGGETT, J.K., YOUNG, J., RAZA, H., and ALAM, S., 1985, Large scale underplating in the Makran accretionary prism, southwest Pakistan: *Geology*, **13**, 507–511.
- [48] PRINZHOFER, A., and PERNATON, E., 1997, Isotopically light methane in natural gases: bacterial imprint or diffusive fractionation?: *Chemical Geology*, **142**, 193–200.
- [49] RAY, J.S., KUMAR, A., SUDHEER, A.K., DESHPANDE, R.D., RAO, D.K., PATIL, D.J., AWASTHI, N., BHUTANI, R., BHUSHAN, R., and DAYAL, A.M., 2013, Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs: *Journal of Chemical Geology*, **347**, 102–113.
- [50] RICE, D.D., and CLAYPOOL, G.E., 1981, Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas: *AAPG Bulletin*, **65 (1)**, 5–25.
- [51] SCHLÜTER, H.U., PREXL, A., GAEDICKE, CH., ROESER, H., REICHERT, CH., MEYER, H., and VON DANIELS, C., 2002, The Makran accretionary wedge: sediment thicknesses and ages and the origin of mud volcanoes: *Marine Geology*, **3087**, 1–14.
- [52] SCHOELL, M., 1980, The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 649–661.
- [53] SCHOELL, M., 1983, Genetic characterization of natural gases: *American Association of Petroleum Geology Bulletin*, **67**, 2225–2238.
- [54] SCHOELL, M., 1988, Multiple origins of methane in the Earth: *Chemical Geology*, **71**, 1–10.
- [55] SHERWOOD LOLLAR, B., LACRAMPE-COULOUME, G., SLATER, G.F., WARD, J., MOSER, D.P., GIHRING, T.M., LIN, L.H., and ONSTOTT, T.C., 2006, Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface: *Chemical Geology*, **226**, 328–339.
- [56] SKINNER, J.A., and MAZZINI, A., 2009, Martian mud volcanism: terrestrial analogs and implications for formational scenarios: *Marine and Petroleum Geology*, **26**, 1866–1878.
- [57] STAHL, W., 1977, Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration: *Chemistry Geology*, **20**, 121–149.
- [58] TISSOT, B.P., and WELTE, D.H., 1978, Petroleum formation and occurrence: *Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo*, 699.
- [59] WASEDA, A., and IWANO, H., 2008, Characterization of natural gases in Japan based on molecular and carbon isotope compositions: *Geofluids*, **8**, 286–292.
- [60] WHITICAR, M.J., 1999, Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane: *Chemical Geology*, **161**, 291–314.

## Origin of seeping hydrocarbon gases from onshore mud volcanoes in Makran coast of Iran

M. Farhadian Babadi, B. Mehrabi, A. Mazzini, E. Poludetkina, A. Shakeri  
\* mahin.farhadian@gmail.com

Received: June 2017, Accepted: August 2017

### Abstract

Mud volcanoes are geological structures formed as a result of gas emission, mud-fluid mixing and variably sized rock fragments in onshore and offshore settings. These structures are different morphologically which considered as significant marker of modern crustal movement and neotectonic activity. Occurrence of numerous mud volcanoes on the Makran accretionary prisms in Iran and Pakistan are reported which caused by the convergence of the Arabian and the Eurasian plates. In this study, origin of discharged hydrocarbon gases from three active onshore mud volcanoes; Ain, Borborok and Sand Mirsuban in Makran coasts of Iran were examined. The released gases of all these mud volcanoes are dominantly methane with concentration between 97.24-99.18 vol. % and minor amount of ethane (0.04-1.2 vol.%), propane (0.001-0.194 vol.%), n-butane (226 ppmvol.%), iso-butane (5-363 ppmvol.%), n-pentane (37ppmvol.%), iso-pentane (1-66 ppmvol.%), hexane (1-78 ppmvol.%) and CO<sub>2</sub> (0.07-0.4 vol.%). Carbon and hydrogen isotope ratio of methane and its heavier derivatives indicate thermogenic source for emitted gases of all investigated mud volcanoes and evidences of the absence of biodegradation. CO<sub>2</sub> with carbon isotope ratio of -11.1 to -14.3‰ is organic in origin. Our research suggests the presence of hydrocarbon system and active source rock in Makran active tectonic area. Although the occurrence of an exploitable gas reservoir in this area has to be confirmed by geophysical measurements, geological survey and structural settings.

**Keywords:** Mud volcanoes, gas chemical composition, carbon and hydrogen isotopes, gases source, Makran accretionary wedge of Iran, Borborok, Ain, Sand Mirsuban.