УДК 551

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СТРОНЦИЯ В КАРБОНАТАХ ИЗ БРЕКЧИЙ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ АЗЕРБАЙДЖАНА

© 2020 г. М. И. Буякайте<sup>*a*, \*</sup>, В. Ю. Лаврушин<sup>*a*</sup>, Б. Г. Покровский<sup>*a*</sup>

<sup>*а*</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия \**e-mail: margarita.bujakaite@gmail.com* Поступила в редакцию 29.05.2019 г. После доработки 29.05.2019 г. Принята к публикации 30.10.2019 г.

В 13 из 14 образцов карбонатных ксенолитов из грязевулканических брекчий Азербайджана отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0.70675–0.70823, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sub>сред</sub> = 0.7073 ± 0.0005) находятся в тех же пределах, как и в водах вулканов [Буякайте и др., 2019]. Генетически они могут быть связаны как с мезозойскими карбонатными и соленосными отложениями, так и с кайнозойскими вулкано-осадочными толщами. Сходство изотопного состава Sr с изотопными отношениями в карбонатных вытяжках из терригенных пород майкопской свиты отмечено только в образце кальцита с вулкана Чеилдаг (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = = 0.71047). Наиболее интересные результаты с самыми низкими значениями отношений стронция получены по карбонатным обломкам из брекчий вулкана Бяндован. Сочетание низких значений  $\delta^{13}$ С (до -49.2%), высоких содержаний стронция (до 3108 мкг/г) и характерных для позднеюрского океана отношений <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0.70675–0.70690) сближает их с кэпроками соляных куполов юрских нефтеносных формаций запада США.

*Ключевые слова:* изотопия стронция, карбонатные брекчии, Азербайджан, грязевые вулканы. **DOI:** 10.31857/S0024497X20020020

В предыдущих работах были рассмотрены вариации изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных породах, выбрасываемых грязевыми вулканами Азербайджана [Лаврушин и др., 2019], и изотопный состав стронция в водах, изливающихся из тех же вулканов [Буякайте и др., 2019]. В настоящей работе представлены результаты определения изотопного состава стронция в карбонатных породах, которые ассоциируют с выбросами грязевых вулканов: казалось важным проследить связь между изотопным составом стронция, растворенного в воде (обычно в очень небольших концентрациях), и стронция, содержащегося в карбонатных обломках, которые могут быть как ксенолитами. никак не связанными с активным грязевулканическим процессом, так и продуктами осаждения карбонатов из грязевулканических вод.

Результаты определения отношений <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в карбонатах грязевых вулканов Азербайджана приведены в таблице 1. Навеска образца вначале отмывалась в слабой 0.1 N HCl, промывалась водой, высушивалась; растворение карбонатов проводилось в 2 N HCl с последующим выделением фракций стронция с помощью ионообменной хроматографии. Отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr измерялись

на масс-спектрометре MAT-260. Точность определения  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr составляла ±0.00008.

Литологическое описание образцов дано в работе [Лаврушин и др., 2019]; из той же работы заимствованы данные по изотопному составу углерода и кислорода. Для сравнения в таблице приведены также опубликованные ранее [Буякайте и др., 2014] данные по карбонатам из грязевых вулканов Таманского полуострова и непубликовавшие результаты определения изотопного состава стронция в карбонатных вытяжках из глинистых отложений майкопской серии, которые служат фундаментом грязевых вулканов как на Таманском п-ове, так и в Азербайджане.

В 13 из 14 проанализированных Азербайджанских образцов, большинство из которых представляет собой массивные обломки ониксоподобных (вероятно, жильных) кальцитов, отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0.70675–0.70823, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sub>сред</sub> = 0.7073 ±  $\pm$  0.0005) находятся в тех же пределах, как и в грязевулканических водах (0.70672–0.70831, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sub>сред</sub> = = 0.7074 ± 0.0005) [Буякайте и др., 2019]. Существенным исключением является крупный (2 см в поперечнике) монокристалл кальцита (обр. № 26-1/10), в котором это отношение много выше (0.71047) и сильно отличается от воды вулкана Чеилдаг, на котором этот кристалл найден. Несмот-

· · · ·	, <u>,</u> ,		-		
№ образца	Вулкан	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<b>Sr</b> , мкг/г	$\delta^{13}$ C, $\infty$ PDB	$\delta^{18}$ O, $\infty$ SMOW
Азербайджан, Апшеронская область					
3/10	Учтепе	0.70720	902	0.3	26.0
10-1/10	Пельпеля-Карадаг	0.70815	1002	-12.5	25.7
34/10	Чегалдаг	0.70823	53	-27.9	37.1
	Азербайда	кан, Шемахино-Г	обустанская обла	СТЬ	·
5/10	Бахар	0.70727	1678	8.6	29.8
8/10	Айрантекян	0.70696	628	-0.5	23.1
20/10	Галендарахтарма	0.70733	781	-6.8	22.5
22/10	Демирчи	0.70809	_	2.2	22.7
26-1/10	Чеилдаг, сев. группа	0.71047	656	0.3	25.0
30-3/10	Гылыч	0.70730	655	-5.0	21.9
14/10	Малый Мишовдаг	0.70717	761	-3.6	19.1
	Азер	байджан, Прикур	инская область		·
24-2/10	Калмаз	0.70723	695	-1.9	20.4
35-1/10	Бяндован	0.70690	1289	-49.2	20.2
35-2/10	Бяндован	0.70682	2100	-21.0	22.1
35-4/10	Бяндован	0.70675	3108	-15.7	23.5
Тамань					
1/09	Карапетова гора	0.7090	_	0.9	33.0
3/09	Шуго	0.7086	_	3.6	30.7
11/09	Сопка	0.7085	_	7.9	31.1
12/09	Чушка	0.7083	—	-0.5	29.9
		Майкопская	серия		·
4346(87)	Глубина 3905.4 м	0.7128	266	-1.0	25.5
4347(77)	Глубина 3878 м	0.7088	736	-13.1	17.6
4349(425)	Глубина 2455.0 м	0.7106	532	-0.5	28.2

**Таблица 1.** Изотопный состав стронция, углерода и кислорода в карбонатах из грязевулканических брекчий Азербайджана и Тамани, из карбонатсодержащих глин Майкопской серии

ря на близость интервалов  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr в воде и карбонатах, корреляция этих величин достаточно низкая (рис. 1), так как в отдельных вулканах карбонаты могут быть как обогащены, так и обеднены радиогенным стронцием по сравнению с водой.

Во всех карбонатах из Таманских вулканов отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ниже или близки отношениям в водах (см. рис. 1), что укладывалось в простую схему: карбонаты представляют глубинный источник вулканов, а вода при подъеме к поверхности обогащается радиогенным стронцием в результате взаимодействия с породами; в Азербайджане ситуация, очевидно, несколько сложнее.

Самые низкие отношения  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr (0.70675— 0.70690) установлены в слоистых ониксоподобных обломках с вулкана Бяндован, расположенного в Прикуринской области, где очень низкие отношения  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr = 0.7070 ± 0.0003 установлены и в грязевулканических водах [Буякайте и др., 2019]. Обсуждая происхождение этих вод, которые выделяются также высоким содержанием хлора и стронция, мы предположили, что сочетание низких значений <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr и близких к 0 величин  $\delta^{18}$ О наилучшим образом объясняется обменом с вулканогенными и вулканогенно-осалочными породами, тогда как высокие содержания Cl и Sr указывают на растворение эвапоритов. С "рассольным" источником, несомненно, связаны и карбонаты вулкана Бяндован, которые характеризуются высокими содержаниями стронция и низкими значениями  $\delta^{13}$ С (до -49.2‰), указывающими на органический, возможно, метановый источник углерода (табл. 1, см. рис. 1). Сходные по химическому и изотопному составу карбонаты типичны для кэпроков соляных куполов, связанных с юрскими нефтеносными толщами на западе США [Prikryl et al., 1988; Werner et al., 1988; Sanders et al., 1988]. Мощность этих карбонатов (обычно кальцита, содержащего стронцианит) достигает 50 м. Предполагается, что они образуются в результате растворения юрских солей и ангидритов нефтяными водами, вследствие чего обогащаются Sr (до 2%) и легким изотопом углерода ( $\delta^{13}$ С до -50%). Нельзя не отметить, что минимальные отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в карбонатах и



**Рис. 1.** Соотношение изотопного состава стронция в карбонатах из грязевулканических брекчий с изотопным составом стронция в водах тех же вулканов (а), с содержанием стронция (б), с изотопным составом углерода (в), с изотопным составом кислорода (г).

1 — карбонатные обломки из грязевых вулканов Азербайджана, 2 — карбонатные вытяжки из грязевулканических пульп Таманского п-ова [Буякайте и др., 2014], 3 — карбонатные вытяжки из глин майкопской серии (Кубанская сверхглубокая скважина). Пунктирной линией на (а) показано положение вод и карбонатов с идентичными значени-ями <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr; пунктирные линии на (б), (в), (г) — расчетные тренды ковариаций.

ангидритах кэпроков (0.7067—0.7068) идентичны таковым в карбонатных ксенолитах грязевых вулканов Азербайджана, хотя вулканические породы среди юрских нефтеносных формаций запада США отсутствуют — это стронций юрских хемогенных и органогенных осадочных пород.

На рисунке представлены также изотопные характеристики карбонатных вытяжек из глин майкопской серии. Три образца, конечно, не дают адекватного представления о разнообразии майкопских карбонатов, среди которых могут присутствовать как осадочные фазы, так и продукты различных стадий диагенеза и катагенеза. Тем не менее по ним получены вполне ожидаемые результаты, свидетельствующие о заметном участии радиогенного стронция, извлеченного из терригенной компоненты. В одном из проанализированных образцов майкопской свиты изотопный состав стронция лежит в интервале, характерном для изученных грязевулканических карбонатов, однако от последних этот образец сильно отличается по изотопному составу углерода и кислорода (см. рис. (в, г)). Сходство с майкопскими карбонатами демонстрирует единственный уже упоминавшийся образец кальцитового кристалла с вулкана Чеилдаг. Этот образец, скорее всего, либо образовался непосредственно в грязевулканической брекчии, либо захвачен в майкопской серии или терригенной толще другого возраста.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного изучения карбонатов из брекчий грязевых вулканов Азербайджана подтверждают гетерогенность их источников. Наиболее интересным представляется дальнейшее изучение вулканов Прикуринской области, воды и карбонатные ксенолиты которых связаны, возможно, как с древними (позднеюрскими) соленосными отложениями, так и с более молодыми (кайнозойскими) вулкано-осадочными толщами. Комбинация низких значений  $\delta^{13}$ C (до -49.2‰), высоких содержаний стронция (до 3108 мкг/г) и характерных для позднеюрского океана отношений <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0.70675–0.70690) сближает карбонатные ксенолиты вулкана Бяндован с кэпроками соляных куполов юрских нефтеносных формаций запада США.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-17-000245, полевые исследования были проведены при поддержке РФФИ (проекты № 14-05-00967-а и № 11-05-00590-а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буякайте М.И., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г. и др. Изотопные системы стронция и кислорода в водах грязевых вулканов Таманского полуострова (Россия) // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 1. С. 52–59.

Буякайте М.И., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г. Изотопный состав стронция в водах грязевых вулканов Азербайджана // Литология и полез. ископаемые. 2019. № 5. С. 391–403

Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. и др. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 1. С. 3–29.

Лаврушин В.Ю., Алиев Ад.А., Покровский Б.Г. и др. Изотопно-геохимические характеристики карбонатов из выбросов грязевых вулканов Куринской впадины (Азербайджан) // Литология и полез. ископаемые. 2019. № 3. С. 211–233.

*Prikryl J.D., Posey H.H., Kyle J.K.* A petrographic and geochemical model for the origin of calcite cap rock at Damon Mound salt dome, Texas, USA // Chem. Geol. 1988. V. 74.  $N^{\circ}$  1/2. P. 67–98.

Sanders J.A., Prikryl J.D., Posey H.H. Mineralogic and isotopic constrains on the origin of strontium-rich cap rock, Tatum Dome, Mississippi, USA // Chem. Geol. 1988. V. 74. № 1/2. P. 137–152.

Werner M.L., Feldman M.D., Knauth L.P. Petrography and geochemistry of water-rock interaction in Richton Dome cap rock (Southern Mississippi, USA) // Chem. Geol. 1988. V. 74.  $\mathbb{N}$  1/2. P. 113–135.

## Strontium Isotopic Composition in Carbonate From Breccias of Mud Volcanoes of Azerbaijan

#### M. I. Bujakaite<sup>1, #</sup>, V. Yu. Lavrushin<sup>1</sup>, B. G. Pokrovsky<sup>1</sup>

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

<sup>#</sup>e-mail: margarita.bujakaite@gmail.com

Received May 29, 2019; revised May 29, 2019; accepted October 30, 2019

In 13 out of 14 samples of carbonate xenoliths from mud volcanic breccias of Azerbaijan, the  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr ratios (0.70675–0.70823,  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr<sub>md</sub> = 0.7073 ± 0.0005) are within the same limits as in the volcanic waters [Bu-jakaite et al., 2019]. Genetically, they can be associated both with Mesozoic carbonate and saline deposits, or with Cenozoic volcanic-sedimentary strata. The similarity of the Sr isotopic composition with isotopic ratios in carbonate extracts from the terrigenous rocks of the Maykop Formation was noted only in the calcite sample from the Cheildag volcano ( ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr = 0.71047). The most interesting results with the lowest strontium ratios were obtained from carbonate fragments from breccias of the Bandovan volcano. The combination of low  $\delta^{13}$ C values (up to -49.2‰), high strontium contents (up to 3108 µg/g) and  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr (0.70675–0.70690) ratios typical of the Late Jurassic brings them closer to caprocks of salt domes of Jurassic oil-bearing formations in the western United States.

Keywords: Sr isotopes, carbonate breccias, Azerbaijan, mud volcanoes.