

ژنز و گستردگی ذخایر ید ترکمن صحرا و آسیای میانه

مسلم یزدانی^{۱*}، فریبا فروغی^۲

* دانش آموخته دکتری علوم زمین، دانشگاه اشفورد امریکا. ایمیل: yazdani.moslem@yahoo.com

^۲ استادیار چینه‌شناسی و فسیل‌شناسی دانشکده زمین‌شناسی، دانشگاه تهران. ایمیل: f.foroughi@ut.ac.ir

چکیده

ذخایر ید ترکمن صحرا و آسیای میانه در شورابه‌های سازندهای رسوبی کاسپین به سن پلیوسن-پلیستوسن تا هولوسن تشکیل شده‌اند و این جریان‌های شورابه‌ای تا محل کنتاکت زون کپه داغ، ادامه می‌یابند. عنصر ید، یک هالوژن به رنگ بنفش بوده و در سیستم ارتورومبیک متبلور می‌شود و در زمره عناصر ارزشمند و کمیاب قرار دارد. بزرگترین ذخایر ید جهان در رسوبات دریایی کم عمق و نسبتاً شور حوضه‌های غنی از اسفنج‌ها و جلبک‌های پلانکتونیک، تشکیل شده است که پس از تدفین و دیاژنز، تحت تأثیر فعالیت تجزیه ناقص باکتری‌های بی‌هوازی، قرار گرفته‌اند و محتوای ید اسفنج‌ها و جلبک‌ها پس از تجزیه باکتریایی و افزایش غلظت ید شورابه در شرایط احیایی به لایه‌های بالاتر، مهاجرت کرده و در قسمت تحتانی سنگ پوشش یک سازند غیر متخلخل، تمرکز می‌یابند، این تمرکز عمدتاً با افزایش غلظت عنصر برم نیز، همراه است. آسیای میانه و ترکمن صحرا دارای سکناس کاملی از رسوبات پلیوسن-پلیستوسن شامل سازند‌های آپشرون، آگچاگیل و چلکن، می‌باشد که توسط سازند باکو به عنوان سنگ پوشش، احاطه شده است. این سازندها، دارای شورابه‌های غنی از ید و برم می‌باشند که عموماً در نقاط تحتانی سازند باکو تجمع یافته‌اند. غلظت و عیار ید در سازندهای آپشرون، آگچاگیل و چلکن در حدود ۱۳۰۰ برابر آب دریاست و عیاری شامل ۶۰-۱۸۰ ppm، ید را شامل می‌شود. فرآیندهای تشکیل و ژنز ید و سپس نحوه گسترش این ذخایر در سازندهای رسوبی کاسپین، نقش کلیدی در حفاری چاه‌های اکتشافی و استخراجی ید، ایفا می‌کند.

کلیدواژه‌ها: ید ترکمن صحرا، سازند آپشرون، سازند آگچاگیل، سازند باکو، کاسپین

Genesis and Extent of The Turkmen Sahra and Central Asian Iodine Deposits

Moslem Yazdani¹

¹ Ph.d at Earth Science, US. e-mail: yazdani.moslem@yahoo.com

Fariba Foroughi²

² Assistant Professor of Stratigraphy and Paleontology, Faculty of Geology, University of Tehran. Email:

f.foroughi@ut.ac.ir

Abstract

The Turkmen Sahra and Central Asia iodine deposits were formed in the brines of the Caspian sedimentary formations of Pliocene-Pleistocene to Holocene age, and this brine flow continues to the contact zone of Kopeh Dag. The element iodine has a purple color and crystallizes in the orthorhombic system, and is among the valuable and rare elements. The world's largest iodine deposits are formed in shallow and relatively saline marine sediments of basins rich in sponges and algae, which, after burial and diagenesis, are affected by the incomplete decomposition activity of anaerobic bacteria, and the iodine content of sponges and algae, after decomposition and increasing in concentration, migrates to higher layers and is concentrated in the lower part of the cover rock of a non-porous formation. This concentration is mainly accompanied by an increase in the concentration of the element bromine. Central Asia and the Turkmen Desert have a complete sequence of Pliocene-Pleistocene

sediments containing iodine- and bromine-rich brines, including the Apsheron, Akchagyl, and Chelken formations, which are surrounded by the Baku Formation as a cover rock. Iodine- and bromine-rich brines have accumulated in the lower parts of the Baku Formation. The concentration and grade of iodine in the Apsheron, Akchagyl, and Chelken formations is about 1300 times that of seawater and the grade includes 60-180 ppm iodine. The processes of iodine formation and genesis and then the way in which these deposits are distributed in the Caspian sedimentary formations play a key role in drilling iodine exploration and extraction wells.

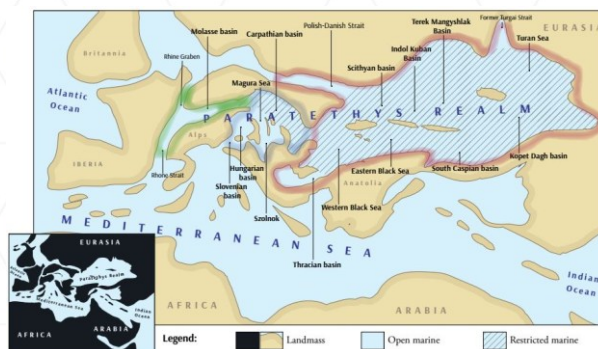
Keywords: Turkmen Sahra Iodine, Apsheron Formation, Akchagyl Formation, Baku Formation, Caspian

۱- مقدمه

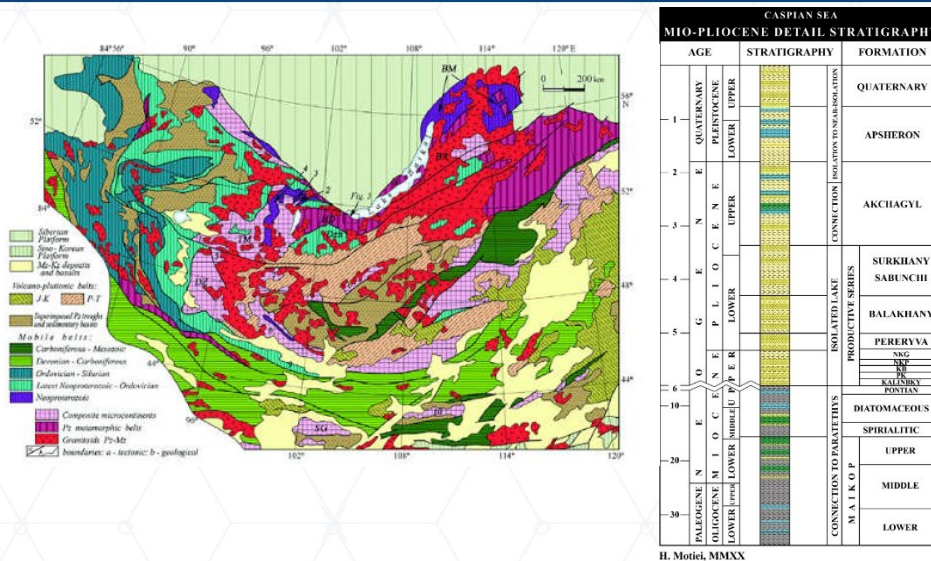
حوضه پاراتیس با برخورد صفحات عربستان و آناتولی در زمان بوردیگالین پسین، توسعه یافت. در زمان لانگین ساحل به سمت خشکی، پسروری نموده و در نهایت در زمان سرراوالین، حوضه به طور کامل بسته شده است. این دریا در مناطق وسیعی از جلگه و گودال پانونین تا دریای آرال را می پوشانده است. در ۱۱/۵ میلیون سال پیش، دریا لب شور پانونین به صورت مستقل تشکیل شده است و جانداران بومی ویژه آب های با شوری ۱۲ تا ۱۵ گرم بر لیتر بسیار سریع در این دریا ظاهر شده اند. پس از ۵/۱ میلیون سال، شوری دریای سارماسین، کمی کمتر و در ۱۰ میلیون سال قبل به حدود ۶ تا ۱۷ گرم بر لیتر رسیده و جانداران بومی محیط های لب شور مختص این دریا که ترکیب گونه های جانوری متفاوتی از دریای پانونین داشت در این محیط ساکن شده اند. (پالوسکا و همکاران، ۱۳۷۱).

حدود ۳ میلیون سال پیش، آب و هوای مرطوب و افزایش ورود روان آب های سطحی به دریا بالاخانی منجر به پیدایش دریا لب شور «آگچاگیل» با شوری ۵ تا ۱۲ گرم بر لیتر شده است. دریا آگچاگیل در چندین مرحله در حوضه کاسپین به شکلی متوالی با چندین محدوده آبی که کم و بیش جاندارانی را در خود جای داده بودند جایگزین شده است. حدود ۱/۷ میلیون سال قبل دریا «باکو» جایگزین دریا آپشرون شده که باز محدوده شوری یکسانی داشته است. پس از آن و در حدود ۴۰۰ هزار سال قبل، حوضچه کاسپین با شوری ۵ تا ۱۲ گرم بر لیتر ایجاد گردیده است. حوضچه کاسپین حدود ۱۰۰ هزار سال قبل جای خود را به دریا «خوالین» داده که شوری کمتری در محدوده ۳ تا ۸ گرم بر لیتر داشته و در نهایت دریای کاسپین موجود که در واقع همان محیط کنونی دریای کاسپین است، تشکیل گردیده است. در حقیقت، این دریا از ۵۰۰ تا ۷۰۰ سال پیش از آغاز هولوسن شروع به تکوین نموده است (Lascarev, 1920).

در شکل (۱) و (۲)، حوضه پاراتیس و ستون چینه شناسی زون کاسپین و نقشه زمین شناسی آسیای میانه و ترکمن صحرا، نشان داده شده است.



شکل ۱- حوضه رسوبی پاراتیس و تکامل آسیای میانه (Aladin, 2000)



شکل ۲- ستون چینه ای سازندهای کاسپین در ناحیه ترکمن صحرا و نقشه زمین شناسی آسیای میانه (Ksenzenko, 1995)

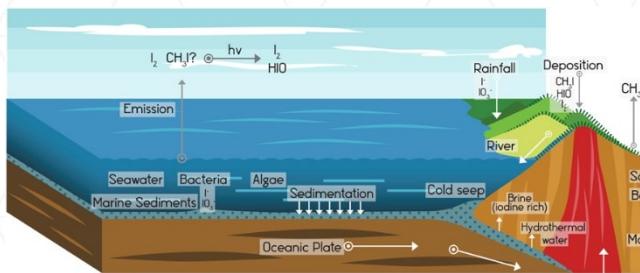
ید عنصری غیر فلزی جامد و برنگ بنفش است که در سیستم ارتورومبیک متبلور می شود. ید در کانی خاصی متمرکز نمی شود، اما در اکثر کانی های کلر دار، مانند سودالیت و ائودالیت، جایگزین کلر می شود. ید در کانی های سنگ های آذرین و دگرگونی، تمرکز کمتری داشته اما در کانی های رسوبی دارای عیار بالاتر و در سنگ های رسی دارای بالاترین عیار می باشد. تمرکز ید در سنگ های رسوبی غنی از مواد آلی بیشتر است (غضبان، ۱۳۸۱). ید را از شورابه ها و گیاهان دریایی (جلبک ها) تولید می کنند (کاکس، ترجمه مر و زائری، ۱۳۸۲). مقدار کل فراوانی این عنصر در پوسته زمین 8.6×10^{12} تن برآورد می شود (کاکس، ترجمه مر و زائری، ۱۳۸۲). ید برخلاف هالوژن های دیگر، به وسیله اکسیژن جو به یون یدات (IO_3^-) اکسید می شود. عنصر ید، شدیداً بیوفیلیک است و تمایل زیادی به اتصال به مواد آلی دارد، مواد آلی می توانند با حالت های مختلف ید واکنش نشان داده و کامپاندهای ید را تشکیل دهند (پران و همکاران، ۲۰۰۰). حتی ذرات ید موجود در آب های شیرین در داخل خرده های مواد آلی متمرکز می شوند (پران و همکاران، ۲۰۰۰).

۲- مواد و روش ها

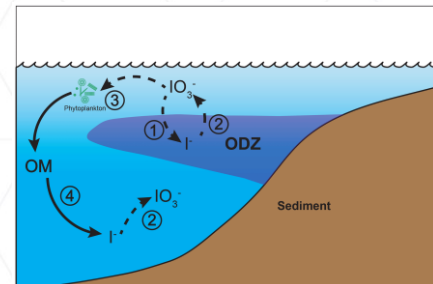
مطالعه به صورت تجربی، بررسی های صحرایی، و استفاده از روش های زمین شناسی و نتایج آزمایشگاهی تجزیه آنالیز دستگاهی (ICP - MS) نمونه ها انجام شده است.

۳- بحث

ید در جلبک ها و اسفنج ها، بالاترین، غلظت را دارد. رسوبات دانه ریز و غنی مواد آلی دارای ید در کف دریا، پس از حمل، ته نشین می شوند و تحت تاثیر فرآیند تدفین در مراحل اولیه دیاژنز، برخی از ترکیبات ید دار به آب های زیرزمینی و فضاهای بین ذره ای می پیوندند و در آنجا تحت تاثیر فعالیت باکتری ها و میکروارگانیسم های بی هوازی در محیط های احیایی شورابه ها، تمرکز می یابند. در شکل (۳) و (۴)، تشکیل کامپاندهای ید و تدفین و دیاژنز آنها در حضور ترکیبات شیمیایی دیگر، نشان داده شده است.



شکل ۴- تدفین و دیاژنز ترکیبات ید دار (Worden, 2018)

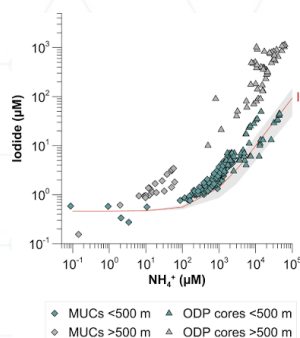


شکل ۳- چرخه کامپاندهای ید (Harkness, 2015)

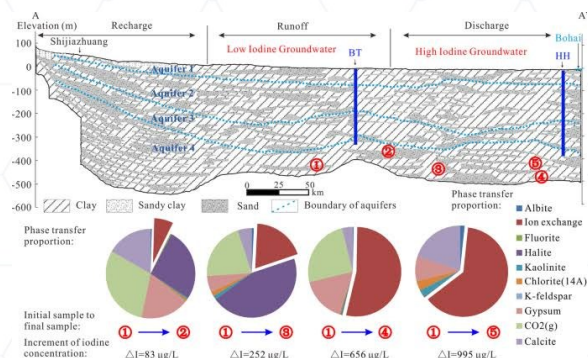
غلظت بالای یدید و برمید در آب‌های زیرزمینی به ندرت گزارش شده است. پارامترهای کلیدی زمین‌شناسی که بر غلظت کلرید، برمید و فلوئورید تأثیر می‌گذارند، شامل وجود نمک در حوضه، سن مخزن و نوع کروژن موجود در سنگ‌های حوضه رسوبی است. ید به شدت در مواد آلی موجود در محیط‌های دریایی تغلیظ می‌گردد، از این رو سنگ‌های غنی از منابع آلی I/Br و I/Cl بالایی نسبت به آب دریا یا آب دریای تبخیر شده دارند. از این رو افزایش غلظت ید در آب‌های زیرزمینی عمیق به تجزیه میکروبی مواد آلی در شرایط بی‌هوازی نسبت داده می‌شود. بر این اساس، از طریق نسبت‌های I/Br و I/Cl، می‌توان منشأ آب را مشخص کرد. بسیاری از میدان‌های نفتی دنیا علاوه بر پتانسیل نفتی، آنومالی‌هایی از برخی عناصر کمیاب مانند ید را نشان می‌دهند.

پارامترهای کلیدی زمین‌شناسی که بر غلظت کلرید، برمید و فلوئورید تأثیر می‌گذارند، شامل فراوانی نمک در حوضه، سن مخزن و نوع کروژن سنگ‌های حوضه رسوبی است. وجود نمک در یک حوضه نشان می‌دهد که آب دریا تا اشیاع هالیت تبخیر شده و در چنین شرایطی آب با غلظت بالای Br و Cl تشکیل می‌شود، همچنین وجود نمک باعث افزایش شوری آب از طریق برهم‌کنش آب-نمک در هنگام دفن و دیاژنز می‌شود. سن مخزن تا حدودی منعکس‌کننده مدت زمان تعادل آب سازند با نمک است، از طرفی نفوذ کروژن تیپ II دریایی در یک حوضه منجر به افزایش غلظت Br می‌شود که خود منعکس‌کننده اثر فرآیندهای دریایی است. غلظت ید مستقل از همه این پارامترها است و سایر پارامترهای زمین‌شناسی مانند عمق دفن، دما، ساز و کار تشکیل حوضه و سنگ‌شناسی مخزن تأثیری بر غلظت این هالوژن ندارند. فرآیندهای کلیدی که بر غلظت ید تأثیر می‌گذارند، تبخیر و رقیق شدن آب دریا، تعادل آب-نمک و ورود مواد آلی از منابع مختلف است (Duan, 2016).

در شکل های (۵) توزیع کامپاندها و ترکیبات ید در شورابه‌های مختلف نشان داده شده است. در شکل (۶) نیز غلظت ید و یون NH_4^+ در حضور فیتوپلانکتون‌ها، نشان داده شده است.



شکل ۶- نقش فیتوپلانکتون‌ها در جذب ید (Chen, 2016)



شکل ۵- توزیع یدات‌ها در شورابه‌ها (Han, 2014)

در محدوده ترکمن صحرا آب های زیر زمینی شامل آب چاه های عمیق، گل فشان ها و چشمه ها به صورت رندوم، نمونه برداری شد. تجزیه کامل نمونه های آب در آزمایشگاه جهت شناخت بیشتر نوع و منشأ انجام شد. میزان ید موجود در هر نمونه بوسیله انحلال ید در آب در آزمایشگاه جهت شناخت بیشتر نوع و منشأ انجام شد. میزان ید موجود در هر نمونه بوسیله انحلال ید در محلول کلروفرم و تیتراسیون آن توسط محلول ۰/۰۰۱ (یک هزارم نرمال) تیوسولفات سدیم انجام گردید. تعیین سایر عناصر نیز بوسیله دستگاه آنالیزور کامل آب انجام گردید. محاسبه میزان ذخیره نیز با در نظر گرفتن ضخامت زون های آب دار، برآورد میزان نفوذ پذیری بر اساس خرده های حفاری (Cutting)، نرخ عیار متوسط و محدوده حریم چاه ها می باشد. با توجه به مطالعات پی جویی، بالاترین میزان عیار ید در چاه تخریب شده اینچه و گل فشان، بیش از سایر نواحی است. میزان ید در آگچاگیل و چلکن در عیار اقتصادی موجود است. اگر چه عیار ماده معدنی در این سازندها به تفاوت های رسوب آگچاگیل مشاهده می شود. نتایج آزمایش های انجام شده متوسط عیار ید در آب های درون سازندی باکو سازندهای میزبان را نشان می دهد. بر اساس نتایج آنالیزهای انجام شده بطور متوسط آب های ید دار سازندهای میزبان دارای یون هایی مختلف می باشد. در جدول (۱) و (۲)، غلظت کاتیون ها و آنیون ها در آب های ید دار، نشان داده شده است.

جدول ۱- غلظت کاتیون ها در آب های ید دار

ردیف	کاتیون	غلظت (Mlg/li)
۱	Ca^{2-}	5003
۲	Mg^{2-}	4010
۳	NH_4^+	170
۴	Na^+	23880

جدول ۱- غلظت آنیون ها در آب های ید دار

ردیف	آنیون ها	غلظت (Mlg/li)
۱	CO_3^{2-}	4.5
۲	HCO_3^-	92.5
۳	Cl^-	61245
۴	SO_4^{2-}	42.1
۵	I^-	78
۶	Br^-	302

۴- نتیجه گیری

سازند های آپشرون، آگچاگیل و چلکن به سن پلیوسن- پلیستوسن در آسیای میانه و ترکمن صحرا واقع شده اند. این سازندها دارای ذخایر ید محلول در شورابه های عمقی هستند و عیار بسیار بالایی را مخصوصا در حاشیه مرزهای تکتونیکی و زون های نابرجا نشان می دهند. سازند های آپشرون، آگچاگیل و چلکن که همگی مربوط به حوضه پاراتتیس و کاسپین می باشند. سازند باکو بر روی مجموعه رسوبات پلیوسن- پلیستوسن کاسپین، به صورت سنگ پوشش، حضور دارد. میزان Br^- ، I^- و NH_4^+ در اثر تجزیه باکتریایی مواد آلی افزایش می یابد. در آب های ید دار سازند آپشرون و آگچاگیل نیز غلظت برخی از یون ها مانند Br^- ، NH_4^+ و I^- افزایش یافته و برخی از یون ها مانند SO_4^{2-} تنزل پیدا کرده است. این مهم خود نقش باکتری ها در شرایط احیایی را نشان می دهد. یون NH_4^+ نیز بیشتر در اثر تجزیه بی هوازی مواد آلی تولید می شود. برم در پوسته زمین نسبتا

کمیاب است اما از آنجا که این عنصر در آب دریا به اندازه کافی وجود دارد و یک هالوژن محسوب می شود در کنار ید در ساختار جلبک های پلانکتونیک، متمرکز و جذب می شود از این رو در بسیاری از مناطق تولید ید، علاوه بر استخراج این ماده معدنی، برم نیز از همان شورابه ها استخراج می شود. تغییرات غلظت یون های فوق به همراه وجود گاز متان در ارتباط با تشکیل شورابه از آب های درون حفره ای در رسوبات غنی از مواد آلی است که در معرض شرایط احیایی به خاطر تجزیه میکروبیال، قرار گرفته اند. غنی شدگی یون های I^- ، Br^- و NH_4^+ و کاهش یون SO_4^{2-} ، نشان دهنده وجود شرایط احیایی است. لیتولوژی سازندهای کاسپین نیز از نوع دانه ریز بوده که معرف حوضه رسوبی آرام و تجمع مواد آلی و تمرکز و جذب ید در آنهاست. رسوبات احیا شده ی حاوی بقایای پلانکتونیک، منشا ید موجود در سازندهای آپشرون، آگچاگیل و چلکن می باشد که توسط سنگ پوشش سازند باکو احاطه شده است. سازند باکو دارای لیتولوژی رس چسبنده و سیلت به صورت هم شیب می باشد. غلظت متوسط و عیار ید در سازندهای آپشرون، آگچاگیل و چلکن ترکمن صحرا (چاه ها و زون های تکتونیک نابرجا) در حدود ۷۸ ppm، است.

۵- مراجع

- Hummel, S. (2011), "The Use of Iodine to Characterize Formation Waters in Oil and Gas Fields", MSc Thesis, Syracuse University, New York, USA.
- Aladin N.V., I.S. Plotnikov, A.A. Filippov, V.A. Petukhov. 2000. Results of hydrobiological and palaeolimnological explorations at the Northern Caspian. Final Session on the results of 1999 researches. Zoological Institute RAS, 4-6 of April 2000. Book of abstracts. St. Petersburg, 2000: 3-4. (in Russian)
- Kendrick, M., Phillips, D., Wallace, M., & Miller, J. M. (2011), "Halogens and noble gases in sedimentary formation waters and Zn-Pb deposits: A case study from the Lennard Shelf, Australia", *Applied Geochemistry*, 26(12), 2089-2100.
- Ksenzenko, V., & Stasinevich, D. (1995), "Chemistry and Technology of Bromine, Iodine, and Their Compounds", M: Chemistry.
- ÖZDEMİR, A) (2018), Relationship between petroleum and iodine in southeastern Anatolia basin", *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 159(159), 145-183.
- Saenko, G., Kravtsova, Y., Ivanenko, V., & Sheludko, S. (1978), "Concentration of Iodine and bromine by plants in the seas of Japan and Okhotsk", *Marine Biology*, 47(3), 243-250.
- Temizel, C., Sari, M. M., Canbaz, C. H., Saputelli, L. A., & Torsaeter, O. (2021), "Sustainable Materials for Oil and Gas Applications", Gulf Professional Publishing.
- Worden, R. H. (1996), "Controls on halogen concentrations in sedimentary formation waters", *Mineralogical Magazine*, 60(399), 259-274.
- Andersen, M. S., Nyvang, V., Jakobsen, R., & Postma, D. (2005), "Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16), 3979-3994.
- Andersen, S., Guan, H., Teng, W., & Laurberg, P. (2009), "Speciation of iodine in high iodine groundwater in China associated with goitre and hypothyroidism", *Biological trace element research*, 128(2), 95-103.
- Boschetti, T., Toscani, L., Shouakar-Stash, O., Iacumin, P., Venturelli, G., Mucchino, C., & Frape, S. K. (2011), "Salt waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): origin and evolution", *Aquatic Geochemistry*, 17(1), 71-108. Burns, R., 1979. Manganese oxides, marine minerals, *Reviews in mineralogy*.

- Chen, J., Liu, D., Ning, C., Xiaolin, H., Baoshou, Z., & Zhongyao, X. (2016), "Iodine-129 chronological study of brines from an Ordovician paleokarst reservoir in the Lunnan oilfield, Tarim Basin", *Applied Geochemistry*, 65, 14-21.
- Collins, A. G. (1969), "Chemistry of some Anadarko basin brines containing high concentrations of iodide", *Chemical Geology*, 4(1- 2), 169-187.
- Davis, S. N., Whittemore, D. O., & Fabryka- Martin, J. (1998), "Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water", *Groundwater*, 36(2), 338-350.
- Duan, L., Wang, W., Sun, Y., & Zhang, C. (2016), "Iodine in groundwater of the Guanzhong Basin, China: sources and hydrogeochemical controls on its distribution", *Environmental Earth Sciences*, 75(11), 1-11.
- Elderfield, H., & Truesdale, V. W. (1980), "On the biophilic nature of iodine in seawater", *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1), 105-114.
- Fontes, J. C., & Matray, J. (1993), "Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts", *Chemical Geology*, 109(1-4), 149-175.
- Han, D., Song, X., Currell, M. J., Yang, J., & Xiao, G. (2014), "Chemical and isotopic constraints on evolution of groundwater salinization in the coastal plain aquifer of Laizhou Bay, China", *Journal of Hydrology*, 508, 12-27.
- Harkness, J. S., Dwyer, G. S., Warner, N. R., Parker, K. M., Mitch, W. A., & Vengosh, A. (2015), "Iodide, bromide, and ammonium in hydraulic fracturing and oil and gas wastewaters: environmental implications", *Environmental science & technology*, 49(3), 1955-1963.
- Worden, R. H. (2018), "Halogen elements in sedimentary systems and their evolution during diagenesis", In *The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes* (pp.185-260 :Springer.
- Price, N.,B., and Calvert, S., E.1973. The geochemistry of iodine in oxidized and reduced recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 37, Issue. 9,p. 2149-2158.
- Muramatsu, Y,f., Udo, and Yoshida, S., 2001. Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from the iodine brines in Chiba, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. 192, Issue 4, p. 583-593.
- Cook, P.L.M., Carpenter, P.D., Butler, E.C.V., 2000. Speciation of dissolved iodine in the waters of a humic-rich estuary. *Marine Chemistry*, vol. 69, Issues 3-4,p. 179-192.
- Malcolm, S.,J., and Price, N.,B., 1984. The behaviour of iodine and bromine in estuarine surface sediments. *Marine Chemistry*, vol. 15, Issue 3, p. 263-271.