ГЕНЕЗИС CO₂, CH₄, N₂ В ГАЗАХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ПРИЭЛЬБРУСЬЯ И КМВ (СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ)

Лаврушин В.Ю.¹, Айдаркожина А.¹, Потапов Е.Г.²

¹Федеральное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия.

E-mail: v_lavrushin@ginras.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение «Пятигорский государственный научно-исследовательский институт курортологии Федерального медико-биологического агентства», Пятигорск, Россия,

E-mail: gidholod@mail.ru

АННОТАЦИЯ: С целью изучения генезиса компонентного состава газов определены значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ в газах (CO₂, CH₄ и N₂) углекислых вод Северного Кавказа (источники Приэльбрусья и КМВ). Показано, что в газах минеральных вод часто присутствует азот неатмосферного происхождения, характеризующийся значениями $\delta^{15}\text{N}$ до +5.6 ‰. Он генетически связан с продуктами термического разложения органического вещества осадочного происхождения. Мантийный азот предположительно обнаруживается только в газах источников, располагающихся в непосредственной близости от вулкана Эльбрус. Рассмотрен генезис «термогенного» метана ($\delta^{13}\text{C}$ до -17.2 ‰) в газах Приэльбрусья. Показано, что он не является продуктом гидротермального abiогенного синтеза метана, а образуется при разложении органического вещества в зонах магматогенных термических аномалий.

1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционно считается [3], что углекислые воды Большого Кавказа генетически связаны с магматическими проявлениями плиоцен-четвертичного возраста. К ним, в частности, относятся вулкан Эльбрус (последнее извержение было I-II вв. н.э.) и лакколиты (~9 млн. лет) района Кавказских Минеральных Вод (далее КМВ). Генетическая связь углекислых вод с магматической активностью подчеркивается результатами изучения изотопного состава гелия ($^3\text{He}/^4\text{He}$), которые фиксируют примесь мантийного гелия во всех углекислых газопоявлениях Приэльбрусья и КМВ ($^3\text{He}/^4\text{He} = 40...800 (\times 10^{-8})$) [1, 2, 6]. Однако это вовсе не означает, что все остальные газы углекислых вод (CO₂, CH₄, N₂) также имеют мантийное происхождение. Дискуссионность проблемы усугубляется еще и тем, что на склоне вулкана Эльбрус, сформировавшимся на кристаллическом субстрате палеозойского возраста, в отдельных углекислых источниках отмечаются высокие концентрации метана (до 12.7 %) с высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (до -17.2 ‰) [1]. Поэтому исследование газов Северного Кавказа затрагивает также одну из фундаментальных проблем наук о Земле – проблему участия мантийных дериватов в формировании скоплений метана в земной коре. Надо также заметить, что изотопный состав азота и, соответственно, его генезис в газах Северного Кавказа до сих пор не исследовался.

В этой связи с целью выяснения роли коровых и мантийных источников вещества в составе газов минеральных вод Приэльбрусья и КМВ проводилось исследование $\delta^{13}\text{C}$ в CO₂ и CH₄ и $\delta^{15}\text{N}$ в N₂.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы положены материалы полевого опробования (проведено в 2016 г.) 28 углекислых минеральных источников Приэльбрусья и 22 скважин КМВ. Последние вскрывают пластовые углекислые воды в отложениях мезозойского возраста. Из этих водопоявлений были отобраны пробы свободно выделяющихся газов, в которых в ГИН РАН (г. Москва) определялся их химический и изотопный состав углерода в CO₂ и CH₄. Кроме того, в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) были выполнены определения изотопного состава азота ($\delta^{15}\text{N}$) в составе газов. В работе также использованы ранее опубликованные данные по геохимии газов Приэльбрусья [2, 7]. В результате были охарактеризованы как углекислые источники, располагающиеся вокруг вулкана Эльбрус в пределах Главного хребта Большого Кавказа, так и пластовые углекислые воды Северного Предкавказья, ассоциирующиеся с лакколитами КМВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В газовой фазе исследуемых вод преобладает углекислота, доля которой часто достигает 90-99 % об. В редких случаях ее содержание снижается до 40-50 %.

Помимо углекислоты, в газах присутствуют азот (до 32 % об.) и метан (до 10-43 %). Высокие концентрации последнего встречаются не только в пластовых водах Предкавказья (район КМВ), циркулирующих в толщах осадочных пород, но и в газах источников, расположенных в зоне Главного хребта, где широко распространены кри-

сталлические породы (граниты и кристаллические сланцы) палеозойского возраста (рис. 1).

Рис. 1. Распределение концентраций метана в углекислых газах Приэльбрусья. А – зона Главного хребта; Б – зона Передового хребта; В – плато Бечасын; Г – район КМВ; Д – общая совокупность данных

В газах также в примесных концентрациях присутствуют аргон, гелий, водород и иногда кислород. Концентрации CH_4 , N_2 , Ar и He положительно коррелируют между собой, что теоретически указывает на общее разбавление смеси этих газов углекислотой.

Исследование изотопного состава углекислоты показало, что значения $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 источников, располагающихся вблизи вулкана Эльбрус меняются в диапазоне от -8.3 до -3.0 ‰. При переходе к предгорным районам (КМВ) диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ расширяется до $-16.7 \dots -2.3$ ‰.

Определение изотопного состава углерода в CH_4 показало, что значение $\delta^{13}\text{C}$ в исследуемых газах меняется от -61.7 до -17.2 ‰. Наиболее высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ ($-32.0 \dots -17.2$ ‰) чаще встречаются в газах Приэльбрусья, но такой метан также иногда отмечается и в отдельных образцах скважинных газов КМВ, характеризующихся низкой концентрацией CH_4 (0.3-

0.5 ‰). Самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (CH_4) ($-61.7 \dots -59.6$ ‰) характерны для газов верхнемелового водоносного комплекса КМВ, из которого добываются воды Ессентуки 4 и 17.

Значение $\delta^{15}\text{N}$ в азоте меняется в диапазоне от -3.9 до $+5.6$ ‰. Самой низкой величиной $\delta^{15}\text{N}$ характеризуется азот из скв. 3 сан. Грушевая роща (г. Нальчик), вскрывающей отложения майкопского возраста.

Значения $\delta^{15}\text{N}$ около 0 ‰ – типичны для газов минеральных источников Приэльбрусья. Положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$ характеризуются скважинные газы КМВ и Приэльбрусья (скв. в г. Тырныауз).

Отмечается положительная функциональная связь значений $\delta^{15}\text{N}$ с концентрацией азота и метана (рис. 2 и 3), а также обратная – с $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ (рис. 4).

Рис. 2. Взаимоотношение концентраций азота ($\text{N}_{2\text{испр.}}$ – за вычетом атмосферного воздуха) и значений $\delta^{15}\text{N}$ в азоте в газах углекислых вод Приэль-брусья и КМВ

Рис. 3. Взаимоотношение концентраций метана и значений $\delta^{15}\text{N}$ в азоте в газах углекислых вод Приэльбрусья и КМВ

Рис. 4. Соотношение значений $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в газах углекислых вод Приэльбрусья и КМВ. Условные обозначения: 1 – атмосферный воздух; 2 – естественные источники Приэльбрусья; 3 – скважины КМВ; 4 – скважины Приэльбрусья; линией показан статистически-значимый тренд для скважинных газов КМВ

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные материалы дают возможность рассмотреть вопросы генезиса газов минеральных вод Северного Кавказа. Маркером мантийной составляющей в исследуемых газах является изотопный состав гелия, который однозначно показывает присутствие в них мантийных дериватов [2, 7]. Больше всего их в газах минеральных источников, локализующихся вокруг вулкана Эльбрус. Помимо высоких изотопно-гелиевых отношений это подчеркивается и изотопными характеристиками углерода CO_2 , которые идентичны значениям, приписываемым мантийной углекислоте ($\delta^{13}\text{C}$ = от -8 до -3 ‰) [6]. В предгорьях Большого Кавказа – в районе КМВ, на фоне снижения значений $^3\text{He}/^4\text{He}$ до $40 \dots 100 (\times 10^{-8})$ разброс значений $\delta^{13}\text{C} \text{ CO}_2$ заметно возрастает и часто выходит за диапазон изотопных характеристик мантийной углекислоты. Это отражает участие в формировании CO_2 как продуктов окисления органического вещества ($\delta^{13}\text{C} \ll -8$ ‰), так и «метаморфогенной» CO_2 , образующейся при термическом разложении карбонатов осадочного происхождения ($\delta^{13}\text{C} (\text{CaCO}_3) = 0 \pm 2$ ‰). Также определенный вклад в увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$ могут вносить процессы взаимодействия углекислых вод с массивами карбонатных пород.

Определения изотопного состава азота показали, что во многих пробах газа присутствует

азот неатмогенного происхождения. Причем его тем больше – чем выше общая концентрация азота в газах (рис. 2). Т.е. количество неатмогенного азота может многократно превышать его атмогенную составляющую и его появление в газах, собственно, часто и обеспечивает рост общей концентрации N_2 . Этот азот характеризуется положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$ (до +5.6 ‰). Более высокие значения $\delta^{15}\text{N} (> +2$ ‰) встречаются исключительно в скважинных газах, что в сравнении с естественными водопроявлениями объясняется меньшей степенью их контаминации атмосферным воздухом. Считается [5, 6], что азот со значениями $\delta^{15}\text{N} > 0$ ‰ имеет исключительно коровое происхождение. Он образуется при разложении органического вещества осадочного генезиса. Генетическая связь такого азота с продуктами преобразования органического вещества подчеркивается зависимостями значений $\delta^{15}\text{N}$ от концентраций метана и значений $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 (рис. 3 и 4). На этих рисунках видно, что рост значений $\delta^{15}\text{N}$ совпадает с увеличением концентрации метана и доли в составе CO_2 изотопно-легкой - биогенной углекислоты.

В свете этих данных, по-другому можно интерпретировать и прямые зависимости концентраций He , CH_4 и N_2 , наблюдаемые в исследуемых газах. Очевидно, они могут объясняться не только разбавлением газов-примесей углекислотой, как считалось ранее [2], но и отражать парагенетические взаимосвязи концентраций метана, гелия и азота. Концентрации этих газов будут тем выше, чем дальше вода будет находиться в пласте, и чем лучше гидрогеологическая система изолирована от поступления современных инфильтрационных вод. Такие условия будут способствовать одновременному накоплению в пластовых водах радиогенного гелия, метана и биогенного азота, которые будут разбавлять основной компонент газовой фазы – углекислоту.

Мантийный азот ($\delta^{15}\text{N} = -5 \pm 2$ ‰ [5, 6]) в газах нигде однозначно не идентифицируется. Его присутствие можно предполагать только в газах некоторых углекислых источников, располагающихся в непосредственной близости от вулкана Эльбрус. В их газах пониженные значения $\delta^{15}\text{N}$ (-1.5...-0.9 ‰) сочетаются с наиболее высокими величинами $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($300 \dots 630 (\times 10^{-8})$).

Исследование изотопного состава азота также дает дополнительную информацию о генезисе высоких концентраций метана в углекислых источниках Главного хребта Большого

Кавказа (рис. 1). Часть их располагается в непосредственной близости от вулкана Эльбрус или вблизи Эльджуртинского гранитного массива плиоценового возраста (скважины в районе г.Тырныауз). Метан в таких источниках характеризуется аномально высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -35.0...-17.2 ‰. На первый взгляд такое положение источников дает основание связать генезис CH_4 с abiогенным синтезом в гидротермальных системах, ассоциирующихся с магматическими камерами молодых вулканов.

Однако оказалось, что газы с таким метаном характеризуются вовсе не мантийными значениями $\delta^{15}\text{N}$ - от 0 до +4.5 ‰. Это указывает на генетическую связь изотопно-тяжелого метана с продуктами разложения органического вещества. Роль магматической активности в данном случае сводится к формированию термической аномалии, в зоне влияния которой и происходит разложение органического вещества.

Исследование изотопного состава азота в N_2 и углерода в CH_4 в газах Приэльбрусья затрагивает также проблему источника этих газов в водовмещающих породах палеозойского возраста. В пределах Главного и Передового хребтов Большого Кавказа они представлены преимущественно гранитами, а иногда – метаморфизованными разностями осадочных пород: сланцами, яшмами, мраморированными известняками, и т.п. Поскольку эти породы прошли высокие стадии ката- и метагенеза, то они вряд ли могут являться источниками метана и азота в газах углекислых вод. Вместе с тем рассматриваемые выше взаимоотношения изотопных характеристик азота с другими геохимическими характеристиками газов (рис. 2, 3 и 4) не выявляют принципиальных различий между газами углекислых вод мезозойских комплексов КМВ и палеозойских – Приэльбрусья. Это дает основание предполагать, что источником метана и азота в газах палеозойских водовмещающих комплексов Приэльбрусья могут являться мезозойские (юрско-меловые) отложения. Они могут являться источником растворенных органических соединений и газов (CH_4 и N_2), которые привносятся в трещинно-жильные водоносные комплексы палеозоя потоком инфильтрационных вод.

Также обращает внимание тот факт, что появление микробияльного метана с пониженными значениями $\delta^{13}\text{C}$ (~ -60 ‰) отмечено только в газах верхнемелового комплекса района КМВ. Во всех других горизонтах этого района – наблюдаются более высокие значения

$\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 , указывающие на термодиссоционный генезис этого газа. Такая особенность верхнемеловых вод КМВ может быть связана с двумя основными факторами – невысокими пластовыми температурами (<60°C) и циркуляцией в этом горизонте бессульфатных минеральных вод ($\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ -типа). Последний фактор играет важное значение, поскольку микробияльные процессы сульфат-редукции и метаногенерации конкурируют между собой. Поэтому биогенная метаногенерация активизируется только после завершения процесса сульфат-редукции – после полного восстановления сульфат-иона. Благоприятное сочетание этих факторов обеспечивает активизацию микробияльной активности метан-генерирующих бактерий только в известняках позднемелового возраста. Во всех остальных водоносных комплексах КМВ отмечаются или более высокие пластовые температуры, обеспечивающие термическую деструкцию органического вещества, или высокие концентрации сульфат-иона, препятствующие микробияльной метаногенерации.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование геохимических характеристик газов углекислых вод Северного Кавказа (Приэльбрусья и КМВ) позволяет сделать следующие выводы:

1. В углекислых газах, выходящих вблизи конуса вулкана Эльбрус, присутствует значительная примесь магматогенных компонентов: гелия и углекислоты. Азот, присутствующий в этих газах, также может содержать в своем составе примесь мантийного азота. К северу от Эльбруса в районе КМВ изотопные характеристики газов заметно меняются за счет увеличения вклада радиогенного гелия, а также биогенной и метаморфогенной углекислоты.

2. Определения изотопного состава азота в газах минеральных вод показали, что в газах часто присутствует значительная доля неатомогенного N_2 с высокими значениями $\delta^{15}\text{N}$ (до +5.6 ‰). Его источником являются продукты термического разложения органического вещества, образующиеся в литогенезе осадочных пород или в зонах магматогенных термических аномалий.

3. Показано, что «термогенный» метан, встречающийся в газах углекислых источников Приэльбрусья, как и азотная составляющая этих газов, генетически связан с продуктами разложения органического вещества, в зонах

термической аномалий, связанной с вулканической камерой вулкана Эльбрус.

Благодарности: исследования изотопного состава азота выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-05-00486), исследования изотопных характеристик углерода метана и уголекислоты – при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 18-17-00245).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костенко О.Е., Лаврушин В.Ю. Первые определения $\delta^{13}\text{C}$ в метане углекислых источников Приэльбрусья // ДАН, 2005. – Т. 404. №1. – С. 100-104.
2. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / Тр. ГИН РАН вып. 599. Отв. Ред. Б.Г. Поляк – М.: ГЕОС, 2012. – 348 С.
3. Матвеева Э.С., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. Изотопно-гелиевый критерий происхождения газов и выяв-

ления зон неотектогенеза (на примере Кавказа) // Геохимия. 1978, № 3. – С. 307-317.

4. Овчинников А.М. Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа // Тр. МГРИ, том XXIII / Под ред. В.В. Белоусова, Е.Е. Захарова. – М., Л.: Изд-во Мингео СССР, 1948. – С. 139-150.

5. Cartigny P. and Marty B. Nitrogen Isotopes and Mantle Geodynamics: The Emergence of Life and the Atmosphere–Crust–Mantle Connection // Elements, 2013. – Vol. 9. – P. 359-366.

6. Javoy M., Pineau F., Delorme H. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle // Chemical geology, 1986. – V. 57. № 1. – P. 41-62.

7. Polyak B.G., Tolstikhin I.N., Yakovlev L.E., Marty B., Cheshko A.L. Helium isotopes, tectonics and heat flow in the Norten Caucasus // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2000. – V. 64. № 11. – P. 1925-1944.

GENESIS OF CO_2 , CH_4 , N_2 IN GASES OF CARBONIC WATERS OF ELBRUS REGION AND KMV (NORTHERN CAUCASUS)

Lavrushin V. Yu.¹, Aydarkozhina A.¹, Potapov E.G.²

¹Federal State Budgetary Institute of Science Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

E-mail: v_lavrushin@ginras.ru

²Federal State Budgetary Institution "Pyatigorsk State Scientific Research Institute of Balneology of the Federal Medical Bio-logical Agency", Pyatigorsk, Russia, E-mail: gidholod@mail.ru

ABSTRACT: The values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in gases (CO_2 , CH_4 and N_2) of mineral waters of the North Caucasus are determined. It is shown that nitrogen is often of non-atmospheric origin. It is characterized by the values of $\delta^{15}\text{N}$ to +5.6 ‰. It is genetically associated with products of thermal decomposition of organic matter of sedimentary origin. Mantle nitrogen is presumably found only in the gases of sources located in the immediate vicinity of the Elbrus volcano. The genesis of "thermogenic" methane ($\delta^{13}\text{C}$ to -17.2 ‰) in the gases of the Elbrus region is considered. It is shown that it is not a product of hydrothermal abiogenic methane synthesis, but is formed during the decomposition of organic matter in zones of magmatic thermal anomalies.