УГЛЕКИСЛЫЕ ВОДЫ КАВКАЗА – ГЕНЕЗИС И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ: МИФЫ, ФАКТЫ, РЕШЕНИЯ

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Киквадзе О.Е.

Федеральное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук, г. Москва, Россия.
E-mail: v_lavrushin@ginras.ru

АННОТАЦИЯ: В работе на примере Кавказского региона дан анализ современных представлений и имеющихся фактов по геологии и геохимии месторождений углекислых минеральных вод. Показано, что многие факты, касающиеся, например, температурных условий формирования вод, роли магматогенной и метаморфогенной углекислоты в их формировании до сих пор не находят однозначного объяснения. Также показано, что многие популярные критерии, используемые в систематике углекислых вод ($\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 , $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ и некоторые др.) могут сильно искажаться различными субповерхностными физико-химическими процессами (процессами растворения/дегазации CO_2 , осаждения CaCO_3 и др.). Поэтому однозначность выводов о генезисе CO_2 , базирующихся на этих данных, далеко неочевидна. Кроме того показано, что одним из перспективных направлений дальнейших исследований может быть изучение геологической и геохимической роли природных газогидратов CO_2 в формировании химических особенностей солевого и газового состава углекислых вод.

1. ВВЕДЕНИЕ

История изучения минеральных вод Кавказа насчитывает более чем 200 летнюю историю, которая началась с изучения углекислых минеральных источников района Кавказских Минеральных Вод (далее КМВ). Позднее эти работы охватили весь регион и планомерно проводились в пределах горных сооружений Большого и Малого Кавказа и продолжают до сих пор. По сути, Кавказский регион являлся «колыбелью» отечественной бальнеологии и гидрогеологии, связанной с изучением месторождений углекислых минеральных вод. Большой вклад в развитие теории формирования месторождений минеральных вод внесли работы В.В. Иванова, А.М. Овчинникова, В.Н. Дислера, И.С. Ломоносова, Е.В. Пиннекера, В.Н. Кононова, В.П. Зверева и многих других.

Надо отметить, что большинство теоретических работ было опубликовано более 40-50 лет назад и не учитывали полученные позднее многие результаты изотопно-геохимических исследований, например, данные по изучению изотопного состава гелия, углерода в CO_2 и CH_4 , а также результаты изучения изотопного состава кислорода и водорода водной фазы. Кроме того, практически все отечественные работы базировались на доминирующей в то время в отечественной геологии теории геосинклиналей (фиксизме). За прошедшие годы накоплен обширный массив геохимических данных и гидрогеологических наблюдений, также существенно изменилось понимание тектонических обстановок формирования месторождений углекислых вод.

Поэтому в данной работе мы постараемся очертить основные проблемы существующих

теории формирования месторождений углекислых минеральных вод и наметить пути возможные направления перспективных исследований.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Согласно работам А.М.Овчинникова, В.Н.Дислера, В.В.Иванова, Ю.П.Масуренкова, В.Н.Кононова и др. месторождения углекислых вод генетически связаны с проявлениями новейшего вулканизма. Поэтому все месторождения углекислых вод локализуются в пределах горноскладчатых поясов Земли, где в той или иной мере имеются проявления молодого вулканизма (как правило, не старше неогенового возраста). Кавказский регион в этом отношении не является исключением. Здесь магматическая активность закончилась в голоцене.

Источниками углекислоты традиционно считаются магматические расплавы, а также продукты термического разложения карбонатных пород. Считается, что по мере затухания вулканической активности доля продуктов дегазации расплавов будет довольно быстро снижаться. Постепенно они будут замещаться метаморфогенной углекислотой, образующейся в зонах термических аномалий, связанных с магматическими камерами вулканов. Также предполагается, что источником CO_2 в месторождениях углекислых вод могут являться и процессы регионального метаморфизма [1], протекающие на определенных этапах развития геосинклиналей.

3. ФАКТЫ

Надо отдать должное исследователям XX века, связывающим углекислые воды с областями проявления новейшего вулканизма, большин-

ство их умозаключений и гипотез в дальнейшем полностью подтвердились результатами изотопно-геохимических исследований. Одним из таких инструментов является изучение изотопного состава гелия в природных газах (он инертен и практически не фракционирует в коровых процессах). Например, по результатам исследования значений $^3\text{He}/^4\text{He}$ в газах Кавказского региона было показано [6, 10, 3], что во всех углекислых водопроявлениях в той или иной мере присутствует мантийный гелий. Значения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в углекислых газах меняются от $30\text{--}50$ до $800(\times 10^{-8})$. При этом в некоторых районах Большого и Малого Кавказа (Кармадон, Талыш) на фоне таких же высоких значений $^3\text{He}/^4\text{He}$ (до 400×10^{-8}), как и в углекислых водах, могут встречаться воды с азотно-метановым составом газовой фазы [4]. Однако авторам не известны случаи, когда углекислые воды характеризовались бы коровыми значениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($1\text{--}10 \times 10^{-8}$). Это однозначно подтверждают генетическую связь углекислых вод с проявлениями новейшего вулканизма с одной стороны, а с другой – опровергают самостоятельную роль (без участия вулканической активности) процессов регионального метаморфизма, как возможного источника CO_2 [1]. Вероятно, последние способны обеспечить формирование месторождений «содовых» вод, но данные об их участии в формировании углекислых вод пока отсутствуют.

Однако наличие примеси мантийного гелия в газовой фазе флюидов вовсе не означает, что и все остальные компоненты флюидной системы имеют исключительно мантийный генезис.

Для выяснения этого вопроса проводят изучение изотопного состава углерода в CO_2 и анализ значений $\text{CO}_2/^3\text{He}$ (или $\text{CO}_2/\text{He}_{\text{мантий}}$). В качестве «реперных» используются значения концентраций гелия и изотопные характеристики углерода, приписываемые мантийной углекислоте ($\delta^{13}\text{C}_{\text{мантий}} = -8\text{...}-3\text{‰}$) [2, 7, 9]. Однако тут кроется одна серьезная проблема – все эти значения были определены по результатам геохимических исследований газовой фазы включений в базальтах срединно-океанических хребтов (поэтому они и характеризуют газы верхней мантии).

Однако, при контакте магматогенных газов с холодными коровыми флюидными системами эти «реперные» значения могут существенно искажаться.

4. ПРОТИВОРЕЧИЯ, МИФЫ, ПРОБЛЕМЫ

Генезис CO_2 . Проблема интерпретации результатов изотопно-геохимических исследова-

ний газовой фазы минеральных вод заключается в том, что в отличие от гелия углекислота является химически-активным газом, который характеризуется высокой растворимостью в воде и активно вступает в химические реакции с породами. В процессах растворения/дегазации CO_2 , осаждения/растворения карбонатов происходит значительное фракционирование изотопов углерода в углекислотной системе. Кроме того, углекислота при повышенных температурах теоретически может вступать в реакции изотопного обмена с органическим веществом пород и углеводородными газами. Эти процессы способны коренным образом повлиять на исходные значения $\delta^{13}\text{C}$ мантийной CO_2 .

Кроме того, важную роль играют Р-Т-условия и механизмы растворения/дегазации магматогенных газов в грунтовых водах, в процессе которых значения $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 могут меняться непредсказуемо. Например, процессы взаимодействия с пластовыми водами и вмещающими породами могут вызвать осаждение карбонатов и как следствие – снижение $\delta^{13}\text{C}$ в остаточной CO_2 . С другой стороны, если будут условия, обеспечивающие интенсивную дегазацию CO_2 , то ее остаточные количества в растворе (и новообразованные карбонаты в том числе) будут, напротив, обогащаться тяжелым изотопом углерода. Поэтому выводы о магматогенном генезисе CO_2 , базирующиеся на ее изотопных характеристиках, следует делать крайне осторожно.

Все это, даже в еще большей степени, касается выводов, базирующихся на анализе величин CO_2/He -коэффициента. Как правило, его анализ дает основание для рассуждений о наличии в составе газов углекислых вод больших объемов метаморфогенной углекислоты. Наблюдаемый широкий диапазон вариаций этого коэффициента (за счет сильных вариаций концентрации He) может действительно отражать ее участие, но может также характеризовать условия взаимодействия газов с грунтовыми водами (условия растворения/дегазации газов).

В качестве примера можно рассмотреть газы областей проявления новейшего вулканизма в пределах Большого Кавказа (рис. 1).

На рисунке видно, что концентрация гелия в углекислых газах с одним и тем же изотопным составом ($^3\text{He}/^4\text{He}$) может варьировать в пределах 3-4 порядков величины. Традиционно считается [3], что это является признаком участия в составе газов больших объемов «метаморфо-

генной» углекислоты, сильно разбавляющей другие газы, в том числе и гелий.

Рис. 1. Соотношение величины $^3\text{He}/^4\text{He}$ и концентрации гелия в минеральных водах центральной части Кавказа.

Квадратами обозначены газы минеральных вод Приэльбрусья, кружками - КМВ, ромбами – источники других районов Большого Кавказа; точечные линии - линии смещения мантийного флюида с газами коры и “метаморфогенного” резервуара (m).

Однако практически ту же картину мы можем получить, меняя соотношение «газ-вода» и условия дегазации. В грунтовой фазе гелий будет отделяться от водной фазы существенно раньше углекислоты из-за меньшей растворимости. В результате произойдет существенное обеднение по гелию поздних порций выделяющейся газовой фазы. В пользу этого вывода говорит и практически неизменный изотопный состав гелия и относительно небольшая изменчивость значений $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 газов Приэльбрусья.

Другим мифом/противоречием являются температурные характеристики углекислых вод. Противоречие состоит в том, что если углекислые воды генетически связаны с вулканическими камерами молодых вулканов, то непонятно – почему эти воды в большинстве своем характеризуются низкой температурой воды (чаще всего в диапазоне от 3-5 до 10-12 °C). Да, на Большом и Малом Кавказе известны термальные углекислые водопрооявления, но их крайне мало. Например, на Северном Кавказе из более 350 углекислых источников, только 5-8 характеризуются повышенной температурой воды (от 19 до 54 °C).

Однако в некоторых случаях можно усомниться в существовании тесной связи между проявлением гидротермальной и вулканической

активности. Наиболее ярким примером может являться источник Провал ($t = 42\text{ °C}$), расположенный на склоне г. Машук в гор. Пятигорске. Ранее высказывалось мнение [5], что это термальное проявление связано с локальной вулканоогенной термоаномалией, приуроченной к плиоценовому лакколиту г. Машук. Однако анализ температур воды в скважинах КМВ показывает, что такие же температуры наблюдаются в водоносных комплексах мелового возраста на глубине 1000 м, что соответствует региональному градиенту температур для района КМВ (45 град/км). При этом источник Провал приурочен к системе разломов, обеспечивающих быстрый подъем воды к поверхности Земли. К созданию этой системы разломов, собственно, и сводится роль лакколита.

Схожие условия формирования термальных углекислых вод можно наблюдать и в Кармадонском ущелье. Здесь у подножия г. Казбек выходят углекислые источники с температурой воды 54 °C. При этом к северу от них на расстоянии 8-9 км располагаются Кармадонские азотно-метановые термальные источники (t до 45 °C), которые приурочены к тому же разломному нарушению, имеющему северное – транскавказское простирание. Надо заметить, что в данном случае геологическая обстановка формирования углекислых и азотно-метановых термальных источников у подножия вулкана Казбек полностью соответствует типичным обстановкам формирования азотных и азотно-метановых терм в пределах Талышской складчатой зоны (Малый Кавказ). При этом участия в этом процессе магматогенного источника тепла не предполагается [3, 4].

Жесткая связь других термальных углекислых источников с магматогенными источниками тепла в пределах Северного Кавказа также может быть поставлена под сомнение.

Противоречие может быть частично разрешено, если привлекать данные исследования изотопного состава кислорода и водорода воды, которые показывают доминирующую роль атмосферных вод в водном балансе практически всех углекислых водопрооявлений Кавказа [3]. Поэтому остается считать, что глубинные воды сильно охлаждаются потоком инфильтрационных вод (охлаждающий эффект также могут вносить процессы адиабатического расширения газов), что, в общем, согласуется с результатами исследования их химического состава (минерализация вод источников чаще всего варьирует от 0.5 до 2-4 г/л, редко достигая 20 г/л).

Другим важным аспектом в проблеме формирования месторождений углекислых вод является *возраст месторождений и вулканических проявлений*. Сопоставление возраста магматических объектов с числом и локализацией углекислых источников по простиранию горного сооружения Большого Кавказа показывает, что 90-95 % источников локализуются в зоне развития вулканитов верхнеплейстоценового и голоценового возраста (вокруг вулканических центров Эльбруса и Казбека).

Верхнеплиоценовые вулканические проявления центральной части Большого Кавказа, например, Верхне-Чегемская кальдера, Эльджуртинский гранитный массив и др. маркируются единичными углекислыми источниками, которые, впрочем, могут быть также отнесены и к периферии области развития четвертичного вулканизма (Эльбрусского вулканического центра). То же самое касается западного и восточного окончания Большого Кавказа. Здесь встречаются единичные углекислые источники, ассоциирующиеся с мелкими олигоцен-миоценовыми дайковыми комплексами. Впрочем, и здесь нельзя исключить наличия криптовулканических тел более молодого (четвертичного) возраста. В целом, создается впечатление, что максимально «газируют» углекислотой вулканические образования среднеплейстоценового и более молодого возраста. Однако, нижняя возрастная граница проявления углекислотной активности не ясна.

Таким образом, возраст месторождений углекислых вод и время их сохранения в геологической среде является актуальной задачей современной гидрогеологии минеральных вод.

5. НОВЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА ИЗВЕСТНЫЕ ФАКТЫ

Отдельное место занимают знаменитые месторождения углекислых вод района КМВ (Кисловодское, Пятигорское, Ессентукское и др.). Они сформировались в осадочных толщах юрско-мелового возраста и традиционно ассоциируются с лакколитами плиоценовой фазы вулканизма. Вместе с тем, как было показано выше, для горного сооружения Большого Кавказа плиоценовые вулканиты не способны в настоящее время обеспечить существенные потоки CO_2 . Поэтому генезис этих месторождений представляется дискуссионным.

Можно предположить, что добываемые в настоящее время в районе КМВ углекислые воды могут иметь «реликтовое» происхождение.

Т.е. они могли сохраниться в пластовых условиях с момента затухания активной фазы вулканизма при минимальной подпитке углекислотой в настоящее время (полностью ее исключить нельзя).

В пользу этой гипотезы говорит анализ химического состава вод – наличие прямой функциональной зависимости между концентрациями ионов хлора и HCO_3^- (рис. 2).

Рис. 2. Соотношение концентраций хлор- и гидрокарбонат-иона в минеральных водах района КМВ.

Впрочем, стоит отметить, что положительная корреляция концентраций ионов HCO_3^- и Cl^- в целом характерна для углекислых вод всех районов Большого и Малого Кавказа. Это указывает на общие механизмы формирования минеральных вод в процессах их взаимодействия с инфильтрационными водами.

Ее анализ позволяет сделать вывод, что все многообразие (по минерализации и составу) углекислых вод района КМВ в глобальном плане может быть результатом разбавления древних углекислых вод «содового» типа. Вариации других компонентов солевого состава (SO_4 , Ca, Na, Mg) являются результатом взаимодействия вод с различными водовмещающими породами и вторичных процессов биогенной сульфат-редукции.

В заключение хотелось обратить внимание на возможную роль газогидратов углекислоты в формировании углекислых источников. Исследование газогидратов углекислоты чаще всего проводится в связи с проблемой изучения парниковых газов [8]. Однако гидрогеологи ранее совершенно не обращали внимания на возможную их роль в формировании месторождений углекислых вод. На рисунке 3 видно, что газогидрат CO_2 устойчив при температуре от 0 до

10 °С и в диапазоне давлений от ~1 до 5 МПа. Из этого следует, что газогидрат может образовываться и сохраняться длительное время в диапазоне глубин от 100 до 500 м. Надо отметить, что температуры воды < 10 °С довольно часто встречаются в летнее время в источниках Большого Кавказа на высотах более 1.7 км. Кроме того, следует учитывать, что в более холодные периоды четвертичных оледенений их температура могла быть заметно ниже.

Таким образом, существуют теоретические предпосылки для длительного сохранения углекислоты в твердом состоянии (в газогидрате). Их разрушение с возобновлением формирования углекислых источников может происходить вследствие повышения температур или снижения давления. И те и другие факторы могут обеспечиваться эрозионными процессами разрушения горных сооружений или вариациями климатических обстановок.

Рис. 3. Термодинамические условия существования гидрата CO_2 по [8]. Условные обозначения: 1 — линия фазового равновесия между газом CO_2 , гидратом CO_2 и льдом; 2 — линия фазового равновесия между газом CO_2 , гидратом CO_2 и водой; 3 — линия фазового равновесия между жидким CO_2 , гидратом CO_2 и водой; 4 — линия фазового равновесия между жидким CO_2 и газом CO_2 ; 5 — линия фазового равновесия вода-лед; 6 — температурная кривая; сокращения: ЗСГ — зона стабильности газогидрата; ММП — многолетне-мерзлые породы.

Таким образом, наличие предполагаемых газогидратных залежей в горных районах позволяет решить проблему сохранения углекислых источников в областях более древней (неогеновой и палеогеновой) вулканической активности. Это также объясняет наличие в составе газов больших объемов «метаморфогенной» углекислоты — газогидраты могут являться источником стерильной по другим газам углекислоты. Напротив, поскольку при образовании газогидрата CO_2 гелий, метан и другие газы, образую-

щие газогидраты в более жестких Р-Т-условиях, будут вытесняться в остаточную газовую фазу, то процессом образования газогидратов можно объяснить в том числе высокую обогащенность этими газами углекислых вод Главного хребта Большого Кавказа.

Еще следует учитывать, что процесс формирования/разрушения газогидратных залежей относится к криогенным процессам, сопровождающимся термическими эффектами и фазовыми переходами воды. Это означает, что они могут оказывать существенное влияние на температурные характеристики и солевой состав вод.

Также, как видно на рис. 3, следует учитывать, что при наличии мощного источника CO_2 она теоретически может при определенных Р-Т-условиях переходить в жидкое состояние (рис. 3). Геохимическая роль такой углекислоты в реакциях в системе «вода-порода» при низких температурах изучена еще недостаточно.

Таким образом, анализ известных фактов показывает, что в геологии месторождений углекислых вод, не смотря на длительную историю их изучения, еще имеются перспективные направления для проведения фундаментальных исследований. Они могут быть связаны с исследованием геохимической роли газогидратов и жидкой CO_2 в формировании и сохранении месторождений. Также актуальным направлением является разработка новой и совершенствование существующей изотопно-геохимической систематики, позволяющей делать выводы о генезисе и эволюции состава углекислых вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 8-17-00245).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вартанян Г.С. Роль процессов регионального метаморфизма в формировании некоторых типов минеральных вод и их провинций // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1968. — Т. 38.-3. — С. 99-105.
2. Галимов Э.М., Захарченко О.Д., Мальцев К.А., Малкин А.И., Павленко Т.А. Изотопный состав углерода алмазов из кимберлитовых трубок Архангельской области // Геохимия, 1994. № 1. — С. 67-74.
3. 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.
4. Лаврушин В.Ю., Ибрафимов Ю.Г., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г., Буякайте М.И., Каменский И.Л. Условия формирования термоминеральных вод Талышской складчатой зоны Малого Кавказа (Азербайджан) по изотопно-геохимическим данным // Докл. АН Азерб. 2013. № 1. — С. 10-14.

топно-химическим данным ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) // Литология и полезные ископаемые, 2018. № 1. – С. 58-82.

5. Макаренко Ф.А. Геотермические условия района Кавказских минеральных вод. Тр. ЛГГП АН СССР, т. 1. 1948. – С.171-211.

6. Матвеева Э.С., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. Изотопно-гелиевый критерий происхождения газов и выявления зон неотектогенеза (на примере Кавказа) // Геохимия. 1978, № 3. – С. 307-317.

7. Поляк Б.Г. Тепломассопоток из мантии в главных структурах земной коры. – М.: Наука, 1988. – 192 с.

8. Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидрата CO_2 в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли, 2009. Т. XIII. № 3. – С. 70-79.

9. Marty B., Tolstikhin I.N. CO_2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes // Chemical Geology, 1998. Vol. 145, № 3-4. – P. 233-248.

10. 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.

CARBONIC WATERS OF THE CAUCASUS - GENESIS AND FORMATION CONDITIONS: MYTHS, FACTS, SOLUTIONS

Lavrushin V. Yu., Aydarkozhina A., Kikvadze O.E.

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

E-mail: v_lavrushin@ginras.ru

ABSTRACT: On the example of the Caucasian region, dominant views on the genesis and conditions of the formation of carbonic waters are examined. It is shown that some facts and geochemical data are interpreted incorrectly or have an ambiguous genetic interpretation. This concerns the temperature parameters of water, the values of $\delta^{13}\text{C}$ in CO_2 and $\text{CO}_2 / ^3\text{He}$. The latter can be highly distorted by the processes of dissolution / degassing of CO_2 and the precipitation / dissolution of CaCO_3 . It is shown that CO_2 gas hydrates can play a certain role in the processes of CO_2 conservation in near-surface layers of the earth, as well as in the formation of geochemical characteristics of mineral waters. The role of gas hydrates in the formation of CO_2 -waters not been considered previously.