3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

DOI.10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-122-125

Изотопный состав азота в газах Северного Кавказа

Айдаркожина А.С., Лаврушин В.Ю.

Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: altin.echo@mail.ru

АННОТАЦИЯ. С целью изучения генезиса компонентного состава газов проведено исследование изотопного состава азота в газах Северного Кавказа. Показано, что в газах Северного Кавказа часто присутствует неатмосферный азот, характеризующийся значениями $\delta^{15}\text{N}$ от -5.2 до +5.6 ‰. Он генетически связан с продуктами термического разложения органического вещества осадочного происхождения (CH_4 и CO_2). Мантийный азот может присутствовать только в газах источников, располагающихся в непосредственной близости от вулканов Эльбрус и Казбек. Также было показано, что на изотопный состав азота может оказывать влияние тип гидродинамического режима циркуляции вод. Для пластовых вод с инфильтрационным типом режима характерны положительные значения $\delta^{15}\text{N}$, а с элизионным – отрицательные. При этом положительная взаимосвязь N_2 с $\delta^{15}\text{N}$ лучше всего выражена при инфильтрационном режиме.

The nitrogen isotopic composition in the North Caucasus gases

Aidarkozhina A.S., Lavrushin V.Yu.

Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: altin.echo@mail.ru

ANNOTATION. A study was made of the isotopic composition of nitrogen in the gases of the North Caucasus. The presence of non-atmospheric nitrogen is noted, with values $\delta^{15}\text{N}$ of -5.2 to from +5.6 ‰. It is genetically related to the products of thermal decomposition of organic matter of sedimentary origin (CH_4 и CO_2). Mantle nitrogen may be present in gases located in the vicinity of the Elbrus and Kazbek volcanoes. isotopic composition of nitrogen may affect the type of hydrodynamic regime of water circulation. Formation waters with an infiltration type of regime are characterized by positive values of $\delta^{15}\text{N}$, and negative values $\delta^{15}\text{N}$ are characteristic of an elisional one.

ВВЕДЕНИЕ

Изотопный состав азота в отличие от других газов (CH_4 и CO_2) термоминеральных вод Кавказского региона до сих пор остается практически неизученным. Исследование изотопного состава азота и его взаимоотношений с другими геохимическими характеристиками газосодержащих флюидов и геологической обстановкой формирования флюидных систем расширяет наши знания о геохимических циклах этого элемента [3]. В связи с этим целью данной работы было рассмотреть на примере различных типов минеральных вод Предкавказья генезис и характерные геологические особенности формирования избыточного (неатмосферного) азота в составе газовой фазы флюидных систем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являлись метановые и азотные газы минеральных источников, скважин и грязевых вулканов. Эти газопроявления были локализованы в нефтегазоносных районах Западно-Кубанского, Терско-Кумского и Прикаспийского прогибов, а также в предгорных районах Восточного Кавказа (Дагестан). Эти материалы сравнивались с результатами исследования углекислых газов минеральных источников и скважин горных районов Большого

Кавказа (Приэльбрусье и Северная Осетия) и прилегающих к ним равнин (район Кавказских Минеральных Вод - далее КВМ).

Из источников методом вытеснения были отобраны пробы свободно выделяющихся газов. Общий химический состав газа определялся в ГИН РАН (г.Москва) методом абсолютной калибровки на газовых хроматографах «КРИСТАЛЛ 2000м» и «КРИСТАЛЛ 5000». Погрешность определения по каждому компоненту была не хуже 2 %.

Определения изотопного состава азота в N_2 газовой фазы выполнены в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г.Санкт-Петербург) на масс-спектрометрическом комплексе, состоящем из газового хроматографа Agilent 6890 (ГХ) и масс-спектрометра DELTA Plus XL (ThermoFinnigan, Германия, Бремен). Все значения $\delta^{15}\text{N}$ приводятся относительно стандартного атмосферного воздуха ($\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ ‰ vs air-N}_2$). Ошибка измерения составляла ~ 0,3 ‰. Всего определениями $\delta^{15}\text{N}$ было охарактеризовано около 100 газопоявлений.

В тех же пробах газа на масс-спектрометре DELTA Plus в ГИН РАН выполнялись определения значений $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 и CO_2 .

Рис. 1. Взаимоотношение значений $\delta^{15}\text{N}$ в N_2 с концентрациями азота ($\text{N}_{2\text{испр.}}$ – за вычетом атмосферного воздуха) (а) и метана (б) и значением $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 (в) в газах углекислых вод Приэльбрусья и КМВ. Условные обозначения для рис. г): 1 – атмосферный воздух; 2 – естественные источники Приэльбрусья; 3 – скважины КМВ; 4 – скважины Приэльбрусья и Нижнего Кармадона; 5 – естественные источники Казбекского района; линией показан статистически-значимый тренд для скважинных газов КМВ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опробованные газы Приэльбрусья, КМВ и Северной Осетии характеризуют область развития углекислых вод Большого Кавказа, генетически

связанную с магматическими проявлениями плиоцен-четвертичного возраста [2]. Углекислые воды, судя по данным исследования изотопных характеристик О и Н в H_2O , формируются исключительно в зоне активного водообмена за счет инфильтрационных вод атмосферного генезиса [1]. Значения $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$ в газах этого района меняются 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 $\delta^{15}\text{N} = 0 \pm 1.3$ ‰ – типичны для газов естественных минеральных источников Приэльбрусья (в Северной Осетии до -3.5 ‰), локализующихся вокруг вулкана Эльбрус. Положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$ ($> +2$ ‰) характеризуются углекислые газы КМВ, отбираемые из пластовых вод водоносных комплексов мелового и юрского возраста, а также газы из разведочных скважин в г. Тырныауз, пробуренных на Эльджуртинские граниты. Отмечены положительные функциональные связи значений $\delta^{15}\text{N}$ с концентрациями азота и метана (рис. 1 а, б), а также обратная – с $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ (рис. 1 г).

В целом, полученные данные по углекислым газам Северного Кавказа показывают, что в газах присутствует значительная доля азота неатмосферного происхождения. При этом азот с положительными значениями явно связан с процессами осадочного метаногенеза. Вместе с тем следует также отметить, что азот в газах углекислых источников, локализующихся вокруг четвертичных вулканов Эльбрус и Казбек по своим изотопным характеристикам схож с азотом мантийного происхождения ($\delta^{15}\text{N} = -5 \pm 3$ ‰).[4]

В метановых и азотных газах Восточного Кавказа (респ. Дагестан), значения $\delta^{15}\text{N}$ варьирует от -4.8 до $+3.9$ ‰. Среднее значение $\delta^{15}\text{N} = -1.5$ ‰, для $n=23$. Отрицательные значения, чаще всего встречаются в нефтяных скважинах Терско-Кумского прогиба, которые вскрывают залежи углеводородов в осадочных комплексах мезозоя (триас-мел). Положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$ характеризуются газы естественных источников и скважин, которые расположены в предгорных районах. Чаще всего они дренируют отложения кайнозойского возраста. Для этих источников, в отличие от скважинных газов мезозойских отложений, как правило, характерны более высокие концентрации азота – с ростом последних происходит увеличение значений $\delta^{15}\text{N}$ (рис. 2а). Таким образом, увеличение концентрации азота в газах этой группы источников происходит исключительно за счет поступления азота неатмосферного генезиса.

Важную информацию о генезисе азота и об условиях формирования природных газов Восточного Кавказа дает анализ соотношения концентраций CH_4 и значений $\delta^{15}\text{N}$ (рис. 2б). На рисунке фигуративные точки образуют три группы. Группы 1 и 3 показывают разнонаправленные зависимости значений $\delta^{15}\text{N}$ от концентрации метана, что, так же как и для газов КМВ указывает на генетическую связь избыточного азота с процессами осадочного метаногенеза. При этом для мезозойских нефтегазонасных комплексов Терско-Кумского прогиба (гр. 3), залегающих на глубинах от ~3 до 4.5 км, характерна обратная зависимость (с ростом концентрации CH_4 значения $\delta^{15}\text{N}$ снижаются), а для кайнозойских горизонтов предгорных районов Восточного Кавказа – положительная (гр. 1 на рис. 2б) (значения $\delta^{15}\text{N}$ возрастают с ростом концентрации CH_4).

Рис. 2. Взаимоотношение значений $\delta^{15}\text{N}$ (N_2) с $[\text{N}_2]$ (за вычетом атмосферного воздуха) (а) и $[\text{CH}_4]$ (б) в газах Дагестана. Линиями показаны тенденции изменения параметров; 1-3 группы точек, характеризующих газы: 1 – кайнозойских отложений предгорных районов, 2 – мезозойских отложений Прикаспийского (2) и Терско-Кумского (3) прогибов

Третья группа характеризует седиментационные воды глубоких горизонтов осадочных бассейнов. Для них на диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ характерен значительный «кислородный» сдвиг относительно линии метеорных вод (линии Крэйга).

Первая же группа характеризует воды зоны активного водообмена, которая сформировалась в предгорных районах горного сооружения. На диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ фигуративные точки этой группы располагаются вблизи линии метеорных вод.

Промежуточное положение между этими двумя группами занимают фигуративные точки промысловых скважин (глубиной до 4.2 км) Прикаспийского прогиба (гр. 2 на рис. 2б), вскрывающих в районе г. Махачкала газонасыщенные комплексы мелового возраста. В сравнении со скважинами Терско-Кумского прогиба они максимально приближены к горному сооружению Большого Кавказа.

На первый взгляд, нельзя полностью исключить возможности загрязнения этих проб атмосферным воздухом. Однако эти газы часто характеризуются пониженными значениями N_2/Ar -коэффициента (24...40), что делает такую возможность маловероятной. Поэтому мы предполагаем, что эта группа точек может характеризовать газы смешанного состава, образующиеся в переходной зоне – зоне изменения флюидного режима от элизионного к инфильтрационному.

В метановых газах грязевых вулканов Западно-Кубанского прогиба значение $\delta^{15}\text{N}$ в вулканах Керченского полуострова варьирует от -3.1 до -0.4 ‰ ($\delta^{15}\text{N}_{\text{ср}} = -2.2 \pm 0.38\text{‰}$, для $n=12$). На Таманском полуострове значения $\delta^{15}\text{N}$ имеют чуть больший диапазон – от -5.2 до -0.8 ‰, но по величине среднего ($\delta^{15}\text{N}_{\text{ср}} = -2.6 \pm 0.76\text{‰}$, для $n=15$) они практически неотличимы от газов вулканов Керченского полуострова. При этом значение $\delta^{15}\text{N}$ (-2.6 ‰), полученное в газах разведочной скважины, пробуренной на майкопские отложения, аналогично газам грязевых вулканов. Это подчеркивает генетическую связь грязевулканических газов с отложениями майкопской серии, что также согласуется с оценками пластовых температур формирования вод вулканов [1].

Сравнение грязевулканических газов Западно-Кубанского прогиба с грязевулканическими газами Куринской впадины (Азербайджан) показывает, что, несмотря на более широкий диапазон вариаций значений $\delta^{15}\text{N}$ в азербайджанских газах (от -6.0 до +1.0 ‰), по величине среднего ($\delta^{15}\text{N}_{\text{ср}} = -2.8 \pm 1.3\text{‰}$, для $n = 28$) они являются полными аналогами газов вулканов Керченско-Таманской области. Такое сходство газов разных грязевулканических районов подчеркивает единство геохимических процессов, участвующих в формировании грязевулканических систем. Очевидно, эти процессы, судя по отрицательным значениям $\delta^{15}\text{N}$, типичны для зон нефтегазогенерации, сформировавшихся на

фоне элизионного режима. По сути, они являются аналогами зон газогенерации, исследованных нами в мезозойских комплексах Терско-Кумского прогиба.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование изотопных характеристик азота в углекислых газах Северного Кавказа и метановых газах осадочных бассейнов Предкавказья показало, что значения $\delta^{15}\text{N}$ в N_2 меняются в диапазоне от -5.5 до +5.6 ‰. Это указывает на важную роль избыточного (неатмосферного) азота в общем балансе N_2 . Положительные значения $\delta^{15}\text{N}$ характерны для большинства скважинных газов КМВ, газов Нижне-Кармадонского месторождения, отдельных источников Приэльбрусья и водопроявлений предгорных районов Восточного Кавказа. В этих газах рост значений $\delta^{15}\text{N}$ сопровождается ростом общей концентрации азота в составе газов.

Для газов с отрицательными значениями $\delta^{15}\text{N}$ (до -5.5 ‰), которые характерны для многих углекислых источников Эльбрусского и Казбекского районов Северного Кавказа, а также метановых газов грязевых вулканов Западно-Кубанского прогиба и месторождений мезозойских комплексов Терско-Кумского прогиба, по каким-то причинам зависимость между значениями $\delta^{15}\text{N}$ и концентрациями N_2 выявляется далеко не всегда. Возможно, избыточный азот здесь может иметь различный генезис.

В углекислых газах нельзя исключить присутствия мантийного азота. Однако эти газы характеризуются низкими значениями N_2/Ar коэффициента (до 14), которые могут быть следствием неравновесных условий дегазации вод. Эти процессы не позволяют оценить вклад неатмосферных источников азота в таких газах. Возможно, неравновесные условия дегазации могли оказать некоторое влияние и на значения $\delta^{15}\text{N}$.

В осадочных бассейнах Предкавказья отмечена генетическая связь избыточного азота, характе-

ризующегося как отрицательными, так и положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$, с процессами осадочного метаногенеза.

В целом, проведенные исследования впервые показали сильную зависимость значений $\delta^{15}\text{N}$ от характера гидрогеологического режима циркуляции подземных вод. Для газов нефтегазовых толщ предгорных прогибов, характеризующихся элизионным типом гидродинамического режима циркуляции вод, типично присутствие избыточного азота с отрицательными значениями $\delta^{15}\text{N}$. С развитием инфильтрационного режима в газах краевых частей предгорных осадочных бассейнов появляется азот с положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$. Таким образом, изотопный состав азота природных газов может отражать не только геохимическую обстановку газогенерации, но и особенности гидрогеологического режима циркуляции подземных вод.

Всследования метановых газов Терско-Кумского и Западно-Кубанского прогибов выполнены при поддержке гранта РНФ 17-17-01056, углекислые газы Северного Кавказа исследовались в рамках гранта РНФ № 18-17-00245.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С., Костенко О.Е. (2005) Новейший вулканизм и углекислые воды Северного Кавказа. Современные методы геолого-геофизического мониторинга природных процессов на территории Кабардино-Балкарии. М.:ИФЗ РАН, 128-155.
2. Овчинников А.М. (1948) Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа. Тр. МГРИ, XXIII. (Под ред. Белоусова В.В. и Захарова Е.Е.), М., Л.: Изд-во Мингео СССР, 139-150.
3. Прасолов Э.М. (1990) Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: "Недра", 283 с.
4. Cartigny P. and Marty B. (2013) Nitrogen Isotopes and Mantle Geodynamics: The Emergence of Life and the Atmosphere—Crust—Mantle Connection. Elements, (9), 359–366.