# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АЗОТА И УГЛЕРОДА В ГАЗАХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

© 2020 г. В. Ю. Лаврушин<sup>*a*, \*</sup>, А. Айдаркожина<sup>*a*</sup>, Б. Г. Покровский<sup>*a*</sup>, Э. М. Прасолов<sup>*b*, \*\*</sup>, Е. Г. Потапов<sup>*c*, \*\*\*</sup>, А. В. Ермаков<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский пер. 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>b</sup>Центр изотопных исследований Всероссийский научно-исследовательский геологический институт

им. А.П. Карпинского, Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

<sup>с</sup>Пятигорский государственный научно-исследовательский институт курортологии,

пр. Кирова, 30, г. Пятигорск, Ставропольский край, 357501 Россия

\*e-mail: v\_lavrushin@ginras.ru \*\*e-mail: edward\_prasolov@vsegei.ru \*\*\*e-mail: gidholod@mail.ru Поступила в редакцию 19.03.2020 г. После доработки 02.05.2020 г.

Принята к публикации 02.05.2020 г.

Впервые проведено исследование изотопного состава азота в газах минеральных вод Северного Кавказа. Также для этих газов были получены новые данные об изотопном составе углерода в CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Большая часть проб характеризует углекислые источники Эльбрусской и Казбекской вулканических областей Большого Кавказа. Показано, что  $\delta^{15}$ N меняется в диапазоне от -3.9 дo + 5.6% и синхронно возрастает с увеличением концентрации N<sub>2</sub> и метана в составе газов. Это указывает на генетическую связь неатмогенного азота с процессами осадочного метаногенеза. Значения  $\delta^{13}$ C(CO<sub>2</sub>) в углекислых газах Приэльбрусья меняются от -11.8 до - 3.0%. Отмечена тенденция роста средних значений  $\delta^{13}$ C(CO<sub>2</sub>) к северу от вулкана Эльбрус. Это может быть как следствием увеличения в составе газов роли метаморфогенной CO<sub>2</sub>, образующейся при термическом разложении осадочных карбонатов, так и быть результатом низкотемпературного взаимодействия углекислых источников, ассоциирующихся с вулкано Эльбрус, часто встречается метан в концентрациях до 12.4%. Он характеризуется высокими значения  $\delta^{13}$ C в CH<sub>4</sub> вокруг в. Эльбрус, а также присутствие в таких газах азота с положительными значения  $\delta^{15}$ N позволяет сделать вывод о коровом генезисе такого метана. Роль магматической активности в данном случае сводится к формированию температурной магматогенной аномалии, в области влияний которой активизируются процессы изотопного обмена по углероду в системе "CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>".

Ключевые слова: Северный Кавказ, метан, углекислота, азот, газы минеральных вод, изотопный состав азота и углерода

**DOI:** 10.31857/S0016752520110084

### введение

Давно замечено (Овчинников, 1948; Масуренков, 1961), что в пределах Большого Кавказа области распространения углекислых вод и область молодой плиоцен-четвертичной магматической активности пространственно совпадают между собой. К последней на северном склоне Большого Кавказа относятся вулканы Эльбрус и Казбек, а также лакколиты района Кавказских Минеральных Вод (далее КМВ), интрузии Тырныауза, Чегемская кальдера и др. (Милановский, Короновский, 1973; Короновский, Демина, 2007). Эта связь также подчеркивается результатами определения изотопного состава гелия в газах минеральных вод. Во всех углекислых газопроявлениях Большого Кавказа фиксируется примесь мантийного гелия ( ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}_{MORB} = 1200 \times 10^{-8}$ ) (Мамырин, Толстихин, 1981). Значения  ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$  в них меняется от ~40 до 870 (×10<sup>-8</sup>)), достигая максимальных величин в районе вулканов Эльбрус и Казбек (Матвеева и др., 1978; Polyak et al., 2000; Polyak et al., 2009; Поляк и др., 2011; Лаврушин, 2012). Проведенные ранее исследования изотопного состава углерода в CO<sub>2</sub> углекислых источников Северного Кавказа установили ее магматогенно-метаморфогенную природу (Кравцов и др., 1974; Зорькин и др., 1981; Потапов и др., 1998; Поляков, Соколовский, 2005; Лаврушин и др., 2005; Лаврушин, 2012).

Вместе с тем, уже давно известно (Щербак, 1965; Лаврушин, 2012), что в газах некоторых углекислых источников. локализованных на северном склоне Главного хребта Большого Кавказа в непосредственной близости от вулкана Эльбрус, встречаются высокие концентрации CH<sub>4</sub> (до 12.7%<sup>1</sup>) (табл. 1). Выходы этих источников находятся в поле развития пород палеозойского возраста, представленных в основном гранитами, гнейсами и кристаллическими сланцами. Таким образом, здесь отсутствует видимая взаимосвязь богатых метаном углекислых газов с комплексами осалочных пород, содержащих органические остатки. Изотопные характеристики СН<sub>4</sub> в газах Приэльбрусья ранее были исследованы фрагментарно (Костенко, Лаврушин, 2005). В источнике Шхельда был обнаружен изотопно-тяжелый метан ( $\delta^{13}$ C до -17.2%), концентрация которого в составе газовой фазы составляла 1.1%. Такой метан может быть связан с проявлениями вулканической активности. Однако для уточнения этого вывода необходимо было провести дополнительные исследования, охватывающие большее число источников, локализованных на северном склоне Большого Кавказа.

Наряду с метаном в углекислых газах всегда присутствует азот. Традиционно считается (Барабанов, Дислер, 1968), что этот газ в термоминеральных водах имеет преимущественно атмогенный генезис. Однако в газах Северного Кавказа изотопные характеристики последнего, которые позволили бы судить о генезисе азота, до сих пор не были исследованы.

Таким образом, целью данной работы было выяснение роли коровых и мантийных источников вещества в составе метана и азота минеральных вод Приэльбрусья и КМВ.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В 2016 и 2018 г. было проведено опробование 65 газопроявлений Северного Кавказа (рис. 1 и табл. 1). Из них 29 характеризовали углекислые минеральные источники Приэльбрусья (Эльбрусская вулканическая область), 26 – скважины КМВ и 10 – минеральные источники Северной Осетии (Казбекская вулканическая область). Из этих источников методом вытеснения были отобраны пробы свободно выделяющихся газов. Отбор производился в стеклянные пузырьки объемом 50 мл, которые закрывались резиновой пробкой. При этом между пробкой и газовой фазой оставлялся небольшой водяной затвор.

Общий состав газа определялся в ГИН РАН (г. Москва) на газовых хроматографах "КРИ-СТАЛЛ 2000 м" и "КРИСТАЛЛ 5000". В первом в качестве газа-носителя использовался аргон, а во втором — аргон и гелий. Поэтому определения на втором хроматографе позволяли получить представление о концентрациях Ar (см. табл. 1). Определения выполнялись методом абсолютной калибровки по газовым смесям с известным составом газа. Погрешность определения по каждому компоненту была не хуже 2%.

Определения изотопного состава углерода в  $CO_2$  и  $CH_4$  выполнены в ГИН РАН на комплексе аппаратуры корпорации Thermoelectron, включающем в себя масс-спектрометр Delta V Advantage и газовый хроматограф Trace GC Ultra. Все значения  $\delta^{13}$ С приводятся относительно стандарта V-PDB с погрешностью не хуже 0.2‰.

Определения изотопного состава азота ( $\delta^{15}$ N) в N<sub>2</sub> газах были выполнены в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) на масс-спектрометрическом комплексе, состоящем из газового хроматографа Agilent 6890 (ГХ), масс-спектрометра DELTA Plus XL (ThermoFinnigan, Германия, Бремен) и газового коммуникатора GC Combustion Interface II (ThermoFinnigan, Германия, Бремен). Все значения приводятся относительно стандартного атмосферного воздуха ( $\delta^{15}$ N = 0‰ vs air-N<sub>2</sub>). Ошибка измерения  $\delta^{15}$ N составляла ~0.3‰.

Кроме того, в работе использованы ранее опубликованные данные по геохимии газов Северного Кавказа (Костенко, Лаврушин, 2005; Лаврушин, 2012).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Большинство исследованных проб газа характеризуют углекислые водопроявления. Доля СО<sub>2</sub> в них часто достигает 90-99%. Помимо углекислоты, в газах присутствуют азот (от 0.1 до 32%) и метан (от 6  $\times$  10<sup>-5</sup> до 10–43%). Высокие концентрации последнего (до 12.4%) встречаются не только в равнинных районах Предкавказья (район КМВ), где формирование вод происходит в толщах осадочных пород, но и в газах Приэльбрусья (рис. 2). Здесь широко распространены кристаллические породы палеозойского возраста, относимые севернее (на Скифской плите) к фундаменту: граниты, дислоцированные свиты кристаллических сланцев, мраморов, песчаников и т.п. Геологические и гидрогеологические особенности этого района более подробно рассмотрены в (Лаврушин и др., 2020).

Из исследуемой серии проб только 5 характеризуют газы азотного или азотно-метанового состава, в которых углекислота имеет подчиненное значение ( $CO_2 < 13.5\%$ ). Эти газы выводятся скважинами. В районе КМВ это три неглубоких скважины глубиной 200—600 м. Они вскрывают воды зоны активного водообмена, что определяет азотный состав их газовой фазы. Другие две скважи-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Здесь и далее по тексту все концентрации газов приводятся в объемных %.

Таблица 1. Химические и изотопные характеристики газовой фазы минеральных вод Северного Кавказа

ГЕОХИМИЯ

том 65

**№** 11

2020

| $\Sigma_{0}^{*}$ | Название  | Широта      | Долгота   | абс.<br>отм. м. | Глуб.,<br>скв. м. | <i>t</i> воды,<br>°С | He, %  | Ar, % | CH <sub>4</sub> ,<br>% | CO <sub>2</sub> ,<br>% | 0 <sub>2</sub> **,<br>% | N <sub>2</sub> , % | δ <sup>15</sup> N,<br>%0 | δ <sup>13</sup> C, ‰<br>CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> | Ссылка<br>*** |
|------------------|---|-------------|-----------|-----------------|-------------------|----------------------|--------|-------|------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|---|---------------|
|                  |   |             |           |                 | Райс              | ы КМВ                |        |       |                        |                        |                         | -                  |                          |   |               |
| Ι                | г. Кисловодск, скв. 107                         | 43.914472   | 42.724611 | 813             | 148               | 14.1                 | 0.016  | I     | 0.0034                 | 40.1                   | 11.9                    | 47.95              | I                        | 7.0   | 1             |
| Ι                | г. Кисловодск, скв. 107Д                        | 43.916083   | 42.724639 | 808             | 210               | 13.8                 | 0.0196 | 0.634 | 0.059                  | 39.25                  | 12.4                    | 48.07              | I                        | 7.0   | 1             |
| Ι                | г. Кисловодск, скв. 6(2нв)                      | 43.957944   | 42.781917 | 800             | 655               | 16.5                 | 0.21   | Ι     | 0.034                  | 80.12                  | 0.23                    | 19.19              | Ι                        | 8.9   | 1             |
| 9-16             | г. Кисловодск, скв. 2-пэ-бис                    | 43.939661   | 42.659601 | 796             | 150               | 12                   | 0.01   | 0.065 | 0.005                  | 97.20                  | 0.07                    | 2.50               | 1.5                      | 6.8   | 1             |
| 101              | г. Железноводск, скв 69-бис                     | 44.136469   | 43.033324 | 630             | 309.1             | 50                   | 0.02   | I     | 0.03                   | 71.50                  | 3.10                    | 15.10              | 0.3                      | 6.0   | 1             |
| I                | с. Колаборовка, скв.58                          | 44.175667   | 42.870913 | 450             | 894.0             | 40                   | 0.8    | I     | 28.78                  | 45.94                  | 0.04                    | 23.38              | 3.7                      | -59.6 -8.2  | 1             |
| I                | с. Новоблагодарное, 46Е<br>(Ессентуки 17)       | 44.113611   | 42.893056 | 583             | 686               | 37                   | 0.0337 | I     | 4.80                   | 92.95                  | 0.15                    | 2.03               | 0.3                      | -59.9 -10.1   | 1             |
| Ι                | с. Новоблагодарное 49Э                          | 44.136389   | 42.908056 | 568             | 865               | 47                   | 0.079  | Ι     | 19.76                  | 74.32                  | 0.045                   | 4.90               | 0.1                      | -61.2 -9.2  | 1             |
|                  | (Ессентуки 4)                                   |             |           |                 |                   |                      |        |       |                        |                        |                         |                    |                          |   |               |
| 103              | г. Железноводск, скв. 16 Славя-<br>новский ист. | - 44.136798 | 43.033988 | 630             | 117.6             | 48                   | 0.03   | I     | 0.03                   | 92.40                  | 0.20                    | 5.10               | 0.9                      |   | 1             |
| I                | г.Ессентуки, скв. 75-Н                          | 44.046194   | 42.764611 | 672             | 600               | 24.9                 | 1.3    | I     | 23.17                  | 0.16                   | 0.24                    | 69.78              | I                        | -41.0 $-16.7$   | 1             |
| 104              | г. Ессентуки, скв. 418-бис                      | 44.044192   | 42.866790 | 570             | 162.5             | 10                   | 0.21   | I     | 14.9                   | 72.90                  | н.о.                    | 9.00               | 2.7                      | -60.7 - 10.3  | 1             |
|                  | (ECCEHIYKN 4)                                   |             |           |                 |                   |                      |        |       |                        |                        |                         |                    |                          |   |               |
| 106              | г. Ессентуки, скв 1-э                           | 44.045381   | 42.868083 | 575             | 462.0             | 23                   | I      | I     | I                      |                        |                         |                    | 0.8                      |   | 1             |
| 108              | г. Ессентуки, скв. 39                           | 44.059760   | 42.870214 | 625             | 266.0             | 14                   | 0.02   | I     | 14.8                   | 74.90                  | 0.01                    | 7.50               | 3.2                      | -61.7 $-9.8$  | 1             |
| 110              | г. Ессентуки, скв. 55                           | 44.088002   | 42.889072 | 670             | 1221.6            | 43                   | 0.4    | I     | 0.40                   | 0.16                   | 0.32                    | 98.05              | 1.2                      | 5.5   | 1             |
| 112              | г. Ессентуки, скв. 1кмв-бис.                    | 44.088027   | 42.889387 | 670             | 1468              | 46                   | н.о.   | Ι     | 0.002                  | 97.90                  | 0.03                    | 0.30               | -2.0                     | 4.3   | 1             |
| 1-16             | с. Быкогорка, скв. 71                           | 44.189401   | 42.943270 | 441             | 666               | 53                   | 0.055  | 0.081 | 9.90                   | 83.10                  | 0.03                    | 3.43               | 1.3                      | -60.4 - 8.6   | 1             |
| 2-16             | с. Ессентукская, скв. 70                        | 44.014138   | 42.863915 | 667             | 222               | 16                   | 0.0034 | 1.295 | 0.015                  | 0.35                   | 0.04                    | 98.00              | 0.4                      |   | 1             |
| 3-16             | Змейкинское м-ние, скв. 72                      | 44.164639   | 43.066324 | 453             | 1482              | 69.5                 | н.о.   | 0.028 | 0.03                   | 94.70                  | 0.30                    | 1.10               | -0.3                     | 4.6   | 1             |
|                  | (Новотерская)                                   |             |           |                 |                   |                      |        |       |                        |                        |                         |                    |                          |   |               |
| Ι                | п. Иноземцево, скв.1-Р                          | 44.108972   | 43.084028 | 429             | 1500              | 19.4                 | 0.022  | Ι     | 0.039                  | 95.5                   | 0.09                    | 4.15               | Ι                        | 8.1   | 1             |
| Ι                | г. Лермонтов, скв. 67                           | 44.110639   | 42.998028 | 775             | 1973              | 18.2                 | 0.022  | I     | 0.38                   | 97                     | 0.11                    | 2.45               | Ι                        | -29.5 -7.3  | 1             |
| Ι                | г. Лермонтов, скв. 77                           | 44.104722   | 43.000833 | 826             | 2016              | 16.2                 | 0.05   | 0.088 | 0.50                   | 96.21                  | 0.01                    | 3.08               | I                        | -31.8 - 6.4   | 1             |
| 4-16             | Нагутское мест-ние, скв. 26-н                   | 44.316838   | 42.683307 | 419             | 1502              | 60                   | 0.097  | 0.188 | 9.80                   | 77.20                  | 0.03                    | 12.20              | 3.3                      | -41.5 -11.8   | 1             |
| 5-16             | Нагутское мест-ние, скв. 47                     | 44.372209   | 42.747843 | 375             | 550               | 40                   | 0.06   | 0.095 | 4.20                   | 87.80                  | 0.09                    | 4.10               | 2.3                      | -48.4 - 13.5  | 1             |
| 6-16             | Нагутское мест-ние, скв. 43                     | 44.374105   | 42.784389 | 370             | 1205              | 59                   | 0.39   | 0.391 | 43.77                  | 19.90                  | н.о.                    | 32.63              | 2.9                      | -42.6 - 16.3  | 1             |
| 7-16             | Нагутское мест-ние, скв. 56-э                   | 44.374105   | 42.784389 | 360             | 1116              | 58                   | 0.08   | I     | 4.80                   | 86.20                  | 1.20                    | 7.30               | 1.7                      | -40.8 - 12.4  | 1             |
| 8-16             | Нагутское мест-ние, скв. 49                     | 44.374105   | 42.784389 | 370             | 1502              | 52                   | 0.36   | 0.206 | 19.8                   | 66.60                  | 0.03                    | 12.3               | 3.9                      | -40.8 - 13.5  | 1             |

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АЗОТА И УГЛЕРОДА В ГАЗАХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД

| Продолжение |
|-------------|
| Ϊ.          |
| Таблица     |

| Ссылка<br>***                        | 1  |          | 1              | 1                      | ,               | -                      | -               | 1           | 2            | -                    | 2                    | 1   | 1  | 1                          | 2                          | 1                            | . <u> </u>                                    |                           |                      | 1  | 1                        | 1                        | 1                              |     | 1                              | 1                             | -                 | -                        |
|--------------------------------------|--|----------|----------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|-------------|--------------|----------------------|----------------------|---|--|----------------------------|----------------------------|------------------------------|---|---------------------------|----------------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------|
| <i>, %0</i><br>CO <sub>2</sub>       | -10.8  | _        | -10.8          | -10.2                  |                 | -9.4                   | -9.4            | -10.5       | -6.8         | -7.1                 | -6.2                 | -13.6                                     | -9.0                                     | -11.6                      | -9.4                       | -10.6                        | -54   | -6.8                      |                      | -7.0   | -8.3                     | -7.9                     | Ι                              |     | -7.4                           | -7.4                          | -6.1              | -15.4                    |
| δ <sup>13</sup> C<br>CH <sub>4</sub> | -42.6  | _        | -19.7          | Ι                      |                 | Ι                      | -31.0           | I           | -17.2        | -24.4                | -22.0                | I   | I  | -63.1                      | -56.5                      | -24.1                        | I   | I                         |                      | I  | Ι                        | Ι                        | Ι                              |     | Ι                              | Ι                             |                   | -55.6                    |
| δ <sup>15</sup> N,<br>%0             | -3.9   |          | 1.6            | Ι                      |                 | 0.2                    | I               | -0.2        | I            | -0.1                 | I                    | I   | I  | 5.6                        | I                          | 4.5                          | -0.5  | I                         |                      | -0.5   | -1.3                     | -0.5                     | -0.6                           |     | -0.9                           | 0.9                           | 0.1               | 2.3                      |
| $N_2, \%$                            | 14.05  | _        | 4.84           | 1.40                   | 0               | 3.08                   | 6.32            | 0.55        | 26.54        | 2.19                 | 2.72                 | 11.75                                     | 4.06                                     | 26.40                      | 21.18                      | 8.30                         | 0 46  | 2.24                      |                      | 0.53   | 1.38                     | 0.13                     | 0.38                           |     | 3.60                           | 29.93                         | 2.20              | 12.69                    |
| 0 <sub>2</sub> **,<br>%              | 0.04   |          | 0.31           | 0.05                   |                 | 0.051                  | 0.05            | 0.025       | 0.75         | 0.15                 | 0.24                 | 0.69                                      | 1.04                                     | 1.90                       | 0.05                       | 0.011                        | 0 033   | 0.55                      |                      | 0.17   | 0.36                     | 0.028                    | 0.15                           |     | 0.70                           | 6.21                          | 0.36              | 0.056                    |
| CO <sub>2</sub> , %                  | 13.50  | _        | 94.60          | 98.50                  |                 | 96.41                  | 92.80           | 99.13       | 70.64        | 96.00                | 94.44                | 87.18                                     | 94.47                                    | 70.00                      | 76.41                      | 91.10                        | 99 49   | 96.27                     |                      | <u> 90.66</u>                                      | 98.00                    | 99.10                    | 98.67                          |     | 93.00                          | 63.80                         | 97.29             | 77.27                    |
| CH <sub>4</sub> ,<br>%               | 64.98  |          | 0.22           | 0.004                  |                 | 0.0035                 | 0.57            | 0.0028      | 1.11         | 1.55                 | 1.25                 | 0.051                                     | 0.0007                                   | 1.60                       | 2.33                       | 0.53                         | 0 0013  | 0.004                     |                      | 0.0056   | 0.00042                  | 0.00011                  | 0.00006                        |     | 0.008                          | 0.0038                        | 0.015             | 9.66                     |
| Ar, %                                | 0.182  | -        | 0.119          | I                      |                 | I                      | I               | 0.035       | I            | 0.132                | I                    | I   | I  | 0.233                      | I                          | 0.108                        | I   | I                         |                      | 0.012  | I                        | I                        | I                              |     | I                              | I                             | I                 | 0.181                    |
| He, %                                | 0.093  | _        | н.о.           | н.о.                   |                 | н.о.                   | н.о.            | Н.О.        | 0.006        | н.о.                 | 0.0007               | н.о.                                      | н.о.                                     | 0.03                       | 0.067                      | 0.011                        | ОН  | н.о.                      |                      | н.о.   | н.о.                     | Н.О.                     | н.о.                           |     | н.о.                           | 0.023                         | 0.029             | 0.062                    |
| <i>t</i> воды,<br>°С                 | 85   | льбрусье | 9.6            | 11.6                   |                 | Ι                      | 8.5             | 10.3        | 6.1          | 7.9                  | 6.4                  | 14  | 16.4                                     | 16.6                       | I                          | 17.6                         | 17  | 22                        |                      | 20.8   | 6                        | 8.5                      | 6.7                            |     | 9.1                            | 7                             | I                 | 9.1                      |
| Глуб.,<br>скв. м.                    | 2600   | ЕнцП     | 0              | 0                      | (               | 0                      | 0               | 0           | 0            | 0                    | 0                    | 0   | 0  | I                          | I                          | 0                            | C   | 0                         |                      | 0  | 0                        | 0                        | 0                              |     | 0                              | 0                             | 0                 | 0                        |
| абс.<br>отм. м.                      | 617  | _        | 2068           | 1967                   |                 | 1967                   | 2071            | 1942        | 1870         | 1810                 | 1810                 | 1541                                      | 1562                                     | 1308                       | 1308                       | 1324                         | 1319  | 2353                      |                      | 2368   | 2281                     | 2070                     | 2660                           |     | 2713                           | 2544                          | 1047              | 1549                     |
| Долгота                              | 43.571389                                    | _        | 42.523062      | 42.561264              |                 | 42.561264              | 42.676566       | 42.635563   | 42.650167    | 42.641223            | 42.641223            | 42.738925                                 | 42.756624                                | 42.912061                  | 42.912061                  | 42.895515                    | 42 680431                                     | 42.536048                 |                      | 42.535316  | 42.553721                | 42.554749                | 42.499759                      |     | 42.470822                      | 42.512749                     | 42.020811         | 41.624525                |
| Широта                               | 43.450533                                    | _        | 43.252459      | 43.245859              |                 | 43.245859              | 43.223380       | 43.263699   | 43.234667    | 43.241498            | 43.241498            | 43.304430                                 | 43.315131                                | 43.376667                  | 43.376667                  | 43.370074                    | 43 694598                                     | 43.433721                 |                      | 43.433140  | 43.438535                | 43.466680                | 43.437722                      |     | 43.433310                      | 43.434118                     | 43.767214         | 43.288977                |
| Название                             | Сан. Грушевая роща, скв. 3 (<br>(г. Нальчик) | _        | нарзан Терскол | Поляна Нарзанов (Бада- | евка), скважина | Поляна Нарзанов (Бада- | ист. Джан-Туган | Ирик-нарзан | ист. Шхельда | ист. Адыл-су, нижний | ист. Адыл-су, нижний | верхний нарзан в селе Верхний -<br>Баксан | нижний нарзан в селе Верхний .<br>Баксан | скв. на окаине г. Тырныауз | скв. на окаине г. Тырныауз | старая скв. на южной окраине | парианая (р. м. от города)<br>Лопина намзанов | Мисост-нарзан (Джилысу на | Малке, нижняя ванна) | Джилысу на Малке (нарзан на и месте верхней ванны) | нарзан в долине р. Малка | нарзан в долине р. Малка | нарзан в левом борту р. Кизыл- | КОЛ | скв. В левом боргу р. Кизылкол | Белый нарзан (на р. Кизылкол) | Мариинский нарзан | нарзан Домбай (скважина) |
| Nº*                                  | 19-16  |          | 10-16          | 11-16                  |                 | 11-16a                 | 12-16           | 13-16       | 22-99        | 14-16                | 19-99                | 15-16                                     | 16-16                                    | 17-16                      | 12-01                      | 20-16                        | 21-16   | 22-16                     | _                    | 23-16  | 24-16                    | 25-16                    | 26-16                          | _   | 27-16                          | 28-16                         | 29-16             | 30-16                    |

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11

2020

ЛАВРУШИН и др.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АЗОТА И УГЛЕРОДА В ГАЗАХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

Таблица 1. Окончание



**Рис. 1.** Схема расположения пунктов опробования минеральных вод Северного Кавказа, рельеф дан по цифровой модели GTOPO30 (Gesch et al., 1999).

ны — глубокие и характеризуют термальные воды Белореченского (г. Нальчик) и Кармадонского (респ. Северная Осетия) месторождений минеральных вод (табл. 1). Они локализованы вблизи северной границы области распространения углекислых вод Северного Кавказа.

Во всех пробах газа в примесных количествах присутствуют аргон, гелий, а иногда и кислород. Присутствие последнего характерно для газов неглубоких скважин, а в некоторых случаях и для газов естественных углекислых источников.

Значения  $N_2/Ar$ -коэффициента варьируют от 14 до 190. Самые низкие значения этого коэффициента, которые оказываются даже ниже его значения для воднорастворенных воздушных газов (~40), характерны для естественных выходов углекислых вод, богатых углекислотой CO<sub>2</sub> (>90%). Более высокие значения  $N_2/Ar$ -коэффициента (от ~40 до 190) типичны для скважинных газов. Значение коэффициента показывает устойчивый рост с увеличением доли азота в составе газовой фазы. Такая тенденция может указывать на присутствие в газах неатмосферного ("избыточного") азота. Однако, вариации значений  $N_2/Ar$  в диапазоне от ~40 до ~80 иногда могут быть также следствием загрязнения проб атмосферным воздухом ( $N_2/Ar_{(атм)} = 83.6$ ). Максимальные значения  $N_2/Ar$ -коэффициента 190 и 113, существенно превышающие его значения в воздухе и однозначно указывающие на примесь неатмосферного азота, отмечены в газах Нижнего Кармадона и в скважине Тырныауза (см. табл. 1, обр. E10/18 и 17-16, соответственно).

Концентрации CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, Ar и Не положительно коррелируют между собой (рис. 3), что довольно необычно, поскольку эти газы имеют различный генезис. Это, на первый взгляд, указывает на общее разбавление смеси этих газов углекислотой (Лаврушин, 2012).

Значения  $\delta^{13}$ С в СО<sub>2</sub> источников, располагающихся вблизи вулкана Эльбрус, меняются в диапазоне от –11.8 до –3.0‰ (табл. 1 и (Лаврушин, 2012)). При переходе к предгорным районам (район КМВ) диапазон значений  $\delta^{13}$ С расширяется до –16.7...–2.3‰ (рис. 4а). Появление низких значений  $\delta^{13}$ С в газах КМВ указывает на подмешивание углекислоты биогенного генезиса. В целом, если не принимать во внимание такие пробы, намечается отчетливая тенденция к росту средних значений  $\delta^{13}$ С (СО<sub>2</sub>) с юга на север – при переходе от горного сооружения Большого Кавказа (При-



**Рис. 2.** Распределение концентраций метана (об. %) в углекислых газах различных районов Приэльбрусья (с юга на север). а – зона Главного хребта (окрестности в. Эльбрус); б – зона Передового хребта; в – плато Бечасын; г – район КМВ; д – общая совокупность данных.

эльбрусья) к предгорным районам (району КМВ) (рис. 4а–4в).

Определения изотопного состава углерода в CH<sub>4</sub> показали, что значения  $\delta^{13}$ C в исследуемых газах меняются от -61.7 до - 17.2%. Наиболее высокие значения  $\delta^{13}$ C в CH<sub>4</sub> ( $\delta^{13}$ C = -32.0...-17.2%) характерны для газов Приэльбрусья (табл. 1). Наше

опробование также подтвердило значения  $\delta^{13}$ С в СН<sub>4</sub>, полученные еще на приборе МИ-1201В по результатам опробования 1999 и 2000 гг. (табл. 1).

Метан с близкими изотопными характеристиками ( $\delta^{13}C = -31.8...-29.5\%$ ) иногда отмечается и в единичных образцах скважинных газов КМВ. Последние отличаются низкой концентрацией

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020



**Рис. 3.** Соотношение концентраций метана и гелия в газах минеральных вод Эльбрусской (*1*) и Казбекской (*2*) вулканических областей Большого Кавказа (по данным табл. 1 и (Лаврушин, 2012)). Пунктиром показана линия предполагаемого тренда.

СН<sub>4</sub> (0.4–0.5%). Самые низкие значения  $\delta^{13}$ С (СН<sub>4</sub>) (-61.7...-59.6%) характеризуют богатые метаном газы (СН<sub>4</sub> до 29%) верхнемелового водоносного комплекса КМВ. Из него в районе г. Ессентуки с глубин от ~600 до ~900 м добывают минеральные воды Ессентуки 4 и 17.

Газы Нагутского месторождения, располагающегося на северной окраине области распространения углекислых вод в районе КМВ, добываются из скважин глубиной от 550 до 1500 м. Они характеризуются концентрацией CH<sub>4</sub> от 4 до 44% и значениями  $\delta^{13}$ C в CH<sub>4</sub> от –48.4 до –40.8‰ (табл. 1).

В целом, для скважин КМВ намечается давно известная тенденция увеличения значений  $\delta^{13}$ С (CH<sub>4</sub>) с глубиной скважины (Галимов, 1973; Прасолов, 1990; Galimov, 2006).

Значения  $\delta^{15}$ N в N<sub>2</sub> меняются в диапазоне от -3.9 до +5.6‰. Самой низкой величиной  $\delta^{15}$ N характеризуется азот из скв. 3 сан. "Грушевая роща" (г. Нальчик), вскрывающей отложения майкопского возраста. Значения  $\delta^{15}$ N = 0 ± 1.3‰ – типичны для газов естественных минеральных источников Приэльбрусья. Положительными значениями  $\delta^{15}$ N (>+2‰) характеризуются скважинные газы КМВ и Приэльбрусья (скв. в г. Тырныауз) (табл. 1).

Отмечается положительные функциональные связи значений  $\delta^{15}$ N с концентрациями азота и метана (рис. 5a, 5б), а также обратная — с  $\delta^{13}$ C(CO<sub>2</sub>) (рис. 6).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Больше всего вулканогенных дериватов, маркируемых высокими значениями <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, может содержаться в газах минеральных источников, локализующихся вокруг вулканов Эльбрус и Казбек (Polyak et al., 2000; Polyak et al., 2006; Лаврушин, 2012). Их присутствие также подчеркивается и изотопными характеристиками углерода в СО<sub>2</sub> (рис. 4в), которые в большинстве случаев близки к значениям, приписываемым мантийной углекислоте ( $\delta^{13}C = \text{от} - 8 \text{ до} - 3\%$ ) (Галимов, 1968; Javoy et al., 1986; Sano, Marty, 1995). В предгорьях Большого Кавказа – в районе КМВ, на фоне снижения значений <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He до 40-100 (×10<sup>-8</sup>) разброс  $\delta^{13}$ С в СО<sub>2</sub> заметно возрастает (рис. 4а и 4б). Это отражает повышение роли коровых источников в формировании СО2. Здесь заметна примесь как изотопно-легкой  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} \ll -9\%$ ) — продукта окисления органического вещества, так и "метаморфогенной" СО2. Примесь последней смещает средние значения  $\delta^{13}$ С в область более высоких значений. Эта углекислота может образовываться при

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

термическом разложении карбонатов осадочного происхождения ( $\delta^{13}$ C (CaCO<sub>3</sub>) = 0 ± 2‰). Возможно также, определенный вклад в увеличение значений  $\delta^{13}$ C (CO<sub>2</sub>) в газах КМВ могут вносить низкотемпературные процессы взаимодействия углекислых вод с массивами водовмещающих карбонатных пород мезозойского возраста.

Определения изотопного состава азота показали, что во многих пробах газа присутствует азот неатмогенного происхождения. Значения  $\delta^{15}N$ часто заметно отличаются от  $\delta^{15}N$  в воздухе  $(\delta^{15}N_{atm} = 0 \pm 0.3\%)$ . В исследуемых газах такой азот часто характеризуется положительными значениями  $\delta^{15}N$  (до +5.6‰). Причем рост значений  $\delta^{15}$ N. как правило, сопровождается ростом обшей концентрации N<sub>2</sub> (рис. 5а). Таким образом, появление в газах избыточного (неатмосферного) азота с высокими значениями δ<sup>15</sup>N в основном и обеспечивает рост общей концентрации N<sub>2</sub>. Такой азот имеет коровое происхождение (Cartigny, Marty, 2013). Генетическая связь такого азота с продуктами преобразования органического вещества (с процессами метаногенерации и окисления органики) подчеркивается зависимостями значений δ<sup>15</sup>N от концентраций метана и значений  $\delta^{13}$ С в СО<sub>2</sub> (рис. 5б и 6). На этих рисунках видно, что рост значений  $\delta^{15}$ N совпадает с увеличением концентрации метана и доли в составе СО<sub>2</sub> изотопно-легкой – биогенной углекислоты. Для газов КМВ также прослеживается тенденция к увеличению концентраций Не в газах с ростом значений δ<sup>15</sup>N (табл. 1).

В свете этих данных, иначе можно интерпретировать и довольно необычные прямые зависимости концентраций He,  $CH_4$  и  $N_2$  (см. рис. 3), наблюдаемые в исследуемых газах. Они, очевидно, могут отражать парагенетические взаимосвязи этих газов. Концентрации He,  $CH_4$  и  $N_2$  будут тем выше, чем дольше вода находилась в пласте, и чем лучше гидрогеологическая система была изолирована от влияния инфильтрационных вод. Такие условия будут способствовать одновременному накоплению в пластовых водах коровых газов: радиогенного гелия, метана и неатмосферного азота, которые будут разбавлять основной компонент газовой фазы — углекислоту.

Надо заметить, что положительные значения  $\delta^{15}$ N, отмечаемые в пластовых газах мезозойских отложений в районе KMB и в газах Нижне-Кармадонского месторождения, судя по нашим данным, не типичны для нефтегазоносных комплексов мезо-кайнозойского возраста других районов Предкавказья, да и всего Кавказского региона в целом. Например, для газов мезозойских отложений Терско-Кумского прогиба Восточного Предкавказья характерно присутствие азота с отрица-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020



**Рис. 4.** Изотопный состав углерода углекислоты в газах KMB (а), северной (б) и южной части (в) Приэльбрусья (построено по данным табл. 1 и (Лаврушин, 2012)). Линией показана тенденция изменения средних значений  $\delta^{13}$ C CO<sub>2</sub> с севера (а) на юг (в).

тельными значениями  $\delta^{15}N$  (до –4.8‰). Азот с подобными изотопными характеристиками также типичен для грязевулканических газов Западного Предкавказья, формирующихся в отложениях кайнозойского возраста (Лаврушин и др., 2019). Это совпадает с результатами определений  $\delta^{15}N$  в газах основных нефтегазоносных областей (Прасолов, 1990), для которых за исключением газов Волго-Уральской провинции, характерны отрицательные значения  $\delta^{15}N$ .

Мы предполагаем, что азот с положительными значениями  $\delta^{15}N$  может появляться в зоне актив-



**Рис. 5.** Взаимоотношение значений  $\delta^{15}$ N в N<sub>2</sub> с концентрациями азота (N<sub>2испр</sub> – за вычетом атмосферного воздуха) (а) и метана (б) в газах углекислых вод Приэльбрусья и KMB. Линиями показаны тенденции взаимоотношений рассматриваемых параметров.

ной циркуляции инфильтрационных вод в переходных окислительно-восстановительных обстановках. Азот с положительными значениями  $\delta^{15}N$ характерен для газов азотных терм (Прасолов, 1990). Поэтому, мы предполагаем, что изотопные исследования этого газа в краевых частях осадочных бассейнов, примыкающих к горным сооружениям, могут дать дополнительную информацию о характере гидрогеологического режима. Впрочем, мы также не исключаем вероятности генетической связи такого азота с угленосными отложениями средней юры, которые присутствуют в геологическом разрезе исследуемых районов Северного Кавказа. Последние могут являться как источником неатмогенного азота, так и метана в газовой фазе минеральных вод.

Примесь мантийного азота ( $\delta^{15}N = -5 \pm 2\%$ (Javoy et al., 1986; Cartigny, Marty, 2013)) в исследуемых газах нигде однозначно не идентифицируется. Его присутствие можно только предполагать в газах отдельных углекислых источников, располагающихся в непосредственной близости от вулкана Эльбрус (рис. 6). Здесь пониженные значения  $\delta^{15}N$  (-1.5...-0.9‰) отмечаются в наиболее богатых углекислотой газах (CO<sub>2</sub> > 90%), для которых также характерны и самые высокие значения <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He – до 300–630 (×10<sup>-8</sup>) и "мантийные" значения  $\delta^{13}$ C.

В газах аналогичного состава Казбекского района (Северная Осетия) отмечаются еще более низкие значения  $\delta^{15}N$  – до –3.5‰. Правда здесь в отличие от Приэльбрусья, где выходы большин-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

ства источников приурочены к области распространения пород палеозойского возраста, большинство источников Северной Осетии выходят в области широкого развития флишоидных комплексов ранней-средней юры.

При этом во всех случаях, где в углекислых газах присутствует изотопно-легкий азот, не удается установить каких-либо корреляций значений  $\delta^{15}N$  с концентрациями азота или значениями N<sub>2</sub>/Ar-коэффициента. Более того, в таких газах часто отмечается дефицит азота (относительно воздушного аргона Ar<sup>2</sup>). Для них типичны аномальнонизкие значения N<sub>2</sub>/Ar-коэффициента (до 14).

Мы предполагаем, что низкие значения  $N_2/Ar$ -коэффициента в утлекислых газах Северного Кавказа могут быть следствием неравновесных условий дегазации вод. Очевидно, что они маскируют поступление избыточного азота в газовую фазу (если такое имеет место быть). Возможно, так же, что они могут оказывать некоторое влияние и на значения  $\delta^{15}N$ , которое нам трудно оценить при данном уровне изотопных исследований.

Исследование изотопного состава азота также дает дополнительную информацию о генезисе высоких концентраций метана в углекислых источниках Главного хребта Большого Кавказа. Часть их располагается в непосредственной близости от вулкана Эльбрус, а также вблизи Эльджуртинского гранитного массива плиоценового возраста (скважины в районе г. Тырныауз). Метан в таких источниках часто характеризуется аномально высокими значениями δ<sup>13</sup>С от −35.0...−17.2‰ (см. табл. 1). На первый взгляд такое расположение источников дает основание связать генезис изотопно-тяжелого метана с его абиогенным синтезом в гидротермальных системах, ассоциирующихся с магматическими камерами молодых вулканов. Также нельзя исключить и связь такого метана с каналами глубинной дегазации флюидных систем, выделяющихся из погружающегося в мантию субдукционного слэба. Эти каналы могут ассоциироваться с молодыми вулканическими центрами.

Однако предпосылки для появления в газах Приэльбрусья гидротермального метана отсутствуют. Температура минеральных источников в районе в. Эльбрус не превышает 21°С, водород в составе газов почти никогда не обнаруживается ( $H_2 \ll 0.001\%$ ). Да и газам с таким метаном почти всегда сопутствует коровый азот  $\delta^{15}N$  — от 0 до +4.5‰ (табл. 1). Это позволяет связать генезис изотопно-тяжелого метана с коровыми газами — с продуктами разложения органического вещества.



Рис. 6. Соотношение значений  $\delta^{15}N(N_2)$  и  $\delta^{13}C(CO_2)$ 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.

Однако это не исключает и его "субдукционный" генезис.

Вопросу поступления газоводных флюидов из зон субдукции через вулканические системы на поверхность Земли в последнее время посвящено довольно много работ (например, Mitchell et al., 2010; Agusto et al., 2013). Надо признать, что имеющиеся у нас данные по изотопным составам He, C в CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, а также N в N<sub>2</sub> в газах Приэльбрусья не противоречат гипотезе о глубинном происхождении метана.

Однако этой гипотезе противоречит характер распределения метана в газах углекислых источников Главного хребта Большого Кавказа и характер распределения значений  $\delta^{13}$ С в CH<sub>4</sub> (рис. 7). Здесь область высоких концентраций СН<sub>4</sub> (до 15%) распространяется вдоль простирания Главного хребта, и они отмечаются не только рядом с в. Эльбрус, но и на значительном удалении от него (скважина в с. Домбай: обр. 30-16 и 26-01 в табл. 1). В районе с. Домбай проявления четвертичного вулканизма неизвестны, а газы характеризуются "коровыми" значениями <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He (рис. 7) (Polyak et al., 2000). При этом в распределении значений  $\delta^{13}$ С в СН<sub>4</sub> видно (рис. 7), что они быстро снижаются с удалением от вулканических центров Эльбруса и Тырныауза. Метан в таких газах характеризуется существенно более низкими значениями  $\delta^{13}$ С от -63 до -53‰. Таким образом, оказывается, что в пределах Главного хребта положение выходов углекислых источников, в газах

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Проведенные ранее исследования изотопного состава Ar в газах Приэльбрусья показали (Лаврушин, 2012), что он имеет воздушное происхождение и характеризуется значениями  ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$  близкими к атмосферному аргону ( ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}_{a} = 295.5$ ).



**Рис. 7.** Значения  $\delta^{13}$ С в СН<sub>4</sub> углекислых газов Эльбрусской вулканической области. Условные обозначения: *1* – изолиниями и оттенками серого показано распределение значений <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He (×10<sup>-8</sup>) (по Polyak et al., 2000, 2008; Лаврушин, 2012); *2* – пункты опробования газов на <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He; *3* – значения  $\delta^{13}$ С(СН<sub>4</sub>) в ‰ по (табл. 1); *4* – область высоких концентраций метана (0.5–15%) в углекислых газах северного склона Главного хребта Большого Кавказа по (табл. 1 и Лаврушин, 2012).

которых встречаются повышенные концентрации метана, далеко не всегда пространственно совпадает с положением молодых вулканических центров. При этом высокие значения  $\delta^{13}$ С в CH<sub>4</sub> наблюдаются только в наименее удаленных от вулканических центров источниках.

Эти наблюдения приводят нас к выводу, что концентрационные аномалии  $CH_4$  в газах Главного хребта Большого Кавказа генетически не связаны с молодыми вулканическими центрами (с процессами гидротермальной или глубинной флюидной активности). Вероятно, для газов палеозойских пород Главного хребта вообще характерно повышенное содержание метана. Причем, судя по значениям  $\delta^{13}$ С в CH<sub>4</sub>, наблюдаемым на удалении от Эльбруса, этот метан образуется на относительно небольших глубинах. Например, севернее — в газах предгорных районов (в KMB) метан со значениям  $\delta^{13}$ С от —60 до —40‰ встречается в диапазоне глубин от ~1 до ~1.5 км (см. табл. 1).

Таким образом, мы приходим к выводу, что плиоцен-четвертичная магматическая активность, по-видимому, не вносит существенного вклада в вещественный баланс метана, присутствующего в углекислых газах Главного хребта. Однако при этом она все же оказывает определяющее влияние на изотопные характеристики CH<sub>4</sub>. Это происходит в газах, формирующихся в области влияния Эльбрусской вулканогенной термической аномалии. В области ее влияния активизируются процессы изотопного обмена в системе "CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>". Их следствием и является появление в Приэльбрусье метана с аномально высокими значениями  $\delta^{13}$ C (до –17.2‰).

Разница между  $\delta^{13}$ С в углекислоте и метане в газах ближайших к Эльбрусу углекислых источников варьирует от 8.9‰ (нарзан Терскол) до 23.2‰ (нарзан Эльбрус-ледниковый). Если исходить из допущения, что CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> находятся в состоянии изотопного равновесия и на значения  $\delta^{13}$ С в СН<sub>4</sub> не повлияли какие-либо другие геохимические процессы, то такие значения  $\Delta \delta^{13}$ C булут соответствовать температурам от ~300 до ~750°С (Bottinga, 1969; Horita, 2001). При этом самые высокие температуры (>400°С) получаются для источников, локализованных компактной группой к востоку от в. Эльбрус в долине р. Баксан (ист. Терскол, Адыл-су, Шхельда) и ее правого притока р. Адыл-су. Эти значения существенно превышают температуру, полученную для ист. Эльбрус-ледниковый (330°С). Последний, располагаясь на юго-западном склоне вулкана, является ближайшим к его вершине углекислым водопроявлением. Впрочем, необходимо также учитывать, что постройка в. Эльбрус находится на западной периферии обширной изотопно-гелиевой аномалии ( ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He} > 300 \times 10^{-8}$ ) (рис. 7), очевидно, маркирующей границы глубинной магматической камеры этого вулкана (Лаврушин, 2012). Поэтому самые "высокотемпературные" газы, хотя и располагаются не на самом близком расстоянии от поверхностных вулканических проявлений, но приурочены именно к центральной части этой аномалии.

В заключение хотелось бы отметить, что проблема генезиса коровых газов (N<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>) в газах Приэльбрусья все же не имеет определенного решения, поскольку источник этих газов однозначно не определен. Осадочные комплексы мезозойского возраста здесь отсутствуют, а потенциально нефтегазоносные свиты в породах палеозойского возраста Главного и Передового хребтов Большого Кавказа нам не известны. При этом наряду с палеозойскими гранитами, сланцами, яшмами, мраморированными известняками и т.п. - породами, которые прошли высокие стадии ката- и метагенеза, в отложениях этого возраста встречаются и комплексы осадочных пород – сланцы, песчаники, конгломераты (Углекислые..., 1963). Однако их газогенерационный потенциал до сих пор никак не изучен.

Вместе с тем рассматриваемые выше взаимоотношения изотопных характеристик азота с другими геохимическими характеристиками газов (рис. 5а, 5б и 6) 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 комплексов Приэльбрусья могут все же являться мезозойские (юрско-меловые) отложения. Однако в настоящее время в пределах Главного хребта их покровы разрушены эрозией. Угленосные отложения среднеюрского возраста появляются в геологическом разрезе только в ~20-25 км к северу от описанных в данной работе выходов газов, богатых метаном. Если считать их источником метана в газах Главного хребта, то в соответствие с умозрительной концептуальной моделью можно предполагать, что они являются источником растворенных органических соединений и газов (CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>), которые привносятся в трещинно-жильные водоносные комплексы палеозоя потоком инфильтрационных вод. При этом Эльбрусская вулканогенная аномалия теоретически может обеспечивать существование гидротермальной циркуляционной системы, в которую вовлекаются данные воды.

Другим вероятным источником могут быть те же породы мезозойского возраста, но перекрытые комплексами палеозоя по пологим надвигам. Наличие подобного механизма обеспечивается покровно-надвиговой структурой горного сооружения Большого Кавказа (Philip et. al, 1989).

Очевидно, что окончательное решение вопроса о происхождении метана в газах Главного хребта требует проведения дополнительных геологических и изотопно-геохимических исследований. В частности, было бы важно определить изотопные характеристики метана, присутствующего в газах Приэльбрусья в более низких концентрациях (<0.2%). Это, по-видимому, позволило бы более детально исследовать характер распределения значений  $\delta^{13}$ C(CH<sub>4</sub>) вокруг вулкана Эльбрус. Кроме того, важное значение для определения генезиса изотопно-тяжелого метана могли бы иметь определения  $\delta^2$ H в CH<sub>4</sub>.

#### выводы

1. В углекислых газах, выходящих вблизи конуса вулкана Эльбрус, доминирует магматогенная углекислота с преобладающими значениями  $\delta^{13}$ С в диапазоне от –9 до –5‰. К северу от Эльбруса в районе КМВ изотопные характеристики углерода CO<sub>2</sub> меняются. В ее составе местами заметно влияние как биогенной ( $\delta^{13}$ С  $\ll$  –9‰), так и метаморфогенной CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}$ С ~ 0‰). Источником последней являются карбонаты морского генезиса.

2. Впервые выполненные определения изотопного состава азота в газах минеральных вод Северного Кавказа показали, что значения  $\delta^{15}N$ меняется в диапазоне от -3.9 до +5.6‰. Положительные значения  $\delta^{15}$ N характерны для большинства скважинных газов района КМВ, газов Нижне-Кармадонского месторождения и отдельных источников Приэльбрусья. Особенностью химического состава этих газов является заметная (от 0.5 до 44%) примесь метана. В газах этой группы проб рост значений δ<sup>15</sup>N сопровождается ростом общей концентрации азота в составе газов. Это указывает на важную роль избыточного (неатмогенного) азота в общем балансе N<sub>2</sub>. Такой азот имеет коровое происхождение и его генезис связан с процессами разложения органического вещества осадочных пород.

3. Для углекислых источников Эльбрусского и Казбекского районов Северного Кавказа, в составе газовой фазы которых доминирует CO<sub>2</sub> (>90%) характерны значения  $\delta^{15}$ N от -3.5 до ~0‰. В них можно предполагать присутствие азота мантийного генезиса. Однако эти газы характеризуются низкими значениями N<sub>2</sub>/Ar коэффициента (до 14), которые указывают на неравновесные условия дегазации воздушных газов. Эти процессы не позволяют оценить роль неатмосферных источников азота в таких газах. Возможно также, что они могли оказать некоторое влияние и на изотопные характеристики азота.

4. Показано, что "термогенный" метан ( $\delta^{13}$ С до – 17.2‰), встречающийся в газах углекислых источников Приэльбрусья, как и азотная составляющая этих газов, скорее всего, генетически не связаны с процессами глубинной дегазации флюидных систем. Мы считаем, что такие характеристики метана обусловлены влиянием Эльбрусской вулканогенной термической аномалии на температурные условия разложения органического вещества и/или процессы изотопного обмена в системе "CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>".

Благодарности: исследования проведены при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 18-17-00245).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Барабанов Л.Н., Дислер В.Н.* (1968) Азотные термы СССР. М.: "Геоминвод", 323 с.

Галимов Э.М. (1968) Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 224 с.

Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 384 с.

Короновский Н.В., Демина Л.И. (2007) Позднекайнозойский магматизм Большого Кавказа. Большой Кавказ в альпийскую эпоху (Под ред. Леонова Ю.Г.) М.: ГЕОС, 251-284 с.

Костенко О.Е., Лаврушин В.Ю. (2005) Первые определения  $\delta^{13}$ С в метане углекислых источников Приэльбрусья. *ДАН*. **404**(1), 100-104.

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 с.

Лаврушин В.Ю. (2012) Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления (Отв. ред. Поляк Б.Г.), Тр. ГИН РАН вып. 599, М.: ГЕОС, 348 с.

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Кузнецов А.Б., Кох С.Н. (2019) Геохимические индикаторы генезиса и условий формирования флюидных систем грязевых вулканов Западно-Кубанского прогиба. Литология осадочных комплексов Евразии и шельфовых областей: материалы IX Всероссийского литологического совещания (с международным участием) (Казань, 30 сентября— 3 октября 2019 г.), Казань: Издательство Казанского университета, 237-238 с.

Лаврушин В.Ю., Лисенков А.Б., Айдаркожина А.С. (2020) Генезис Ессентукского месторождения углекислых вод (Северный Кавказ). *Геохимия*. **65** (1), 77–91.

Lavrushin V.Yu., Lisenkov A.B. and Aidarkozhina A.S. (2020) Genesis of the Yessentuki Deposit of Carbonated Waters, North Caucasus. *Geochem. Int.* **58** (1), 77-91.

Мамырин Б.А., Толстихин И.Н. (1981) Изотопы гелия в природе. М.: Энергоиздат. 221 с.

Матвеева Э.С., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. (1978) Изотопно-гелиевый критерий происхождения газов и выявления зон неотектогенеза (на примере Кавказа). *Геохимия*. (3), 307-317. Масуренков Ю.П. (1961) Тектоника, магматизм и углекислые минеральные воды Приэльбрусья. Известия АН СССР, сер. Геологическая. 5, 45-57.

Милановский Е.Е., Короновский Н.В. (1973) Орогенный вулканизм и тектоника Альпийского пояса Евразии. М.: Недра, 279.

Овчинников А.М. (1948) Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа. *Тр. МГРИ*, **ХХІІІ.** (Под ред. Белоусова В.В. и Захарова Е.Е.), М., Л.: Изд-во Мингео СССР, 139-150 с.

Поляк Б.Г., Лаврушин В.Ю., Ингуаджиато С., Киквадзе О.Е. (2011) Изотопы гелия в газах минеральных вод Западного Кавказа. *Литология и полезные ископаемые.* (6), 555-567.

Прасолов Э.М. (1990) Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: "Недра", 283 с.

Щербак В.П. (1965) Некоторые геохимические черты газоносности Эльбрусской области. *Геохимия*. (7), 889-894. Углекислые минеральные воды Северного Кавказа. (1963)

(Под ред. Пантелеева И.Я.), М.: Изд-во АН СССР, 190 с.

Agusto M., Tassi F., Caselli A.T., Vaselli O., Rouwet D., Capaccioni B., Caliro S., Chiodini G., Darrah T. (2013) Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the Copahue–Caviahue Volcanic Complex (Argentina). J. Volcan. Geotherm. Res. 257, 44-56.

Bottinga Y. (1969) Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite- $CO_2$ -graphite-methane-hydrogen and water vapor. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **33**, 49-64.

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

Galimov E.M. (2006) Isotope organic geochemistry. *Or*ganic Geochem. 37, 1200-1262.

Gesch D.B., Verdin K.L., Greenlee S.K. (1999) New land surface digital elevation model covers the Earth. *EOS, Trans. Amer. Geophys. Un.* **80**(6), 69-70.

Horita J. (2001) Carbon isotope exchange in the system  $CO_2$ -CH<sub>4</sub> at elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **65**, 1907-1919.

Javoy M., Pineau F., Delorme H. (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.* **57**(1), 41-62.

Mitchell E.C., Fischer T.P., Hilton D.R., Hauri E.H., Shaw A.M., de Moor J.M., Sharp Z.D., Kazahaya K. (2010) Nitrogen sources and recycling at subduction zones: Insights from the Izu-Bonin-Mariana arc. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **11**, Q02X11,

https://doi.org/10.1029/2009GC002783

Philip H., Cisternas A., Gvishiani A., Gorshkov A. (1989) The Caucasus: an actual example of the ininitial stages of continental collision. *Tectonophys.* **161**, 1-21.

Polyak B.G., Lavrushin V.Yu. and Kamensky I.L. (2009) Mantle helium traces in the Elbrus–Kazbek sector of the Greater Caucasus and adjacent areas. *Chem. Geol.* **266**, 57-66.

Polyak B.G., Tolstikhin I.N., Yakovlev L.E., Marty B., Cheshko A.L. (2000) Helium isotopes, tectonics and heat flow in the Northern Caucasus. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(11), 1925-1944.

Sano Y., Marty B. (1995) Origin of carbon in fumarolic gas form island arcs. *Chem. Geol.* **119**, 265-274.