

© Ю.Г.Исрафилов, В.Ю.Лаврушин, 2015

ИЗОТОПЫ ГАЗОВ И ВОД ТЕРМОМИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ АЗЕРБАЙДЖАНА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ю.Г.Исрафилов¹, В.Ю.Лаврушин²

1 – *Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана
AZ1143, Баку, просп. Г. Джавида, 119*

2 – *Геологический Институт РАН Российской Федерации
119017, Россия, г.Москва, Пыжевский пер., 7*

Формирование компонентного состава термоминеральных вод территории Азербайджанской республики происходит на фоне чрезвычайно контрастных геологических обстановок. Для выяснения генезиса газо-водной фазы терм водопоявлений Большого, Малого Кавказа и Талыша проведено исследование ее изотопного состава. Полученные результаты позволили оценить роль атмосферных, коровых и магматогенно-метаморфогенных компонентов в формировании газо-водной среды отдельных групп минеральных и термальных источников Азербайджана.

Данная статья написана по материалам совместных исследований отделов «Гидрогеологические и инженерно-геологические исследования» Института геологии и геофизики НАНА и «Массо-теплоперенос» Института геологии РАН. Все изотопные анализы вод и газов проведены в лабораториях ИГ РАН.

На территории Азербайджанской Республики встречаются практически все известные основные типы (по газовому составу) вод: азотные, метановые, сероводородные и углекислые. В их распределении отмечается определенная закономерность: источники с присутствием сероводородных газов локализуются преимущественно на южном склоне Большого Кавказа в местах выхода на поверхность сланцевых толщ ранней-средней юры. В прибортовых частях Южно-Каспийского бассейна, осложненных со стороны Большого Кавказа системой надвиговых структур (Геология Азербайджана, 2008), встречаются минеральные источники исключительно метанового типа. В южных же районах Азербайджана располагаются области развития углекислых, преимущественно холодных, вод в пределах Малого Кавказа, а также азотных и азотно-метановых терм на Талыше (Исрафилов Ю. и Исрафилов Р., 2014).

Формирование компонентного состава термоминеральных вод происходит на фоне чрезвычайно контрастных геологических обстановок, влияние которых способно обеспечить присутствие в водах не только атмосферных и коровых, но и магматогенно-метаморфогенных компонентов. Для выяснения роли различных

источников вещества в составе водной фазы, солевого и газового состава вод нами проводилось опробование термоминеральных водопоявлений Большого, Малого Кавказа и Талыша.

Методы исследования. Пробы воды для изотопных исследований фильтровались через фильтр 0,45μ и хранились без какой-либо консервации в холодильнике. Определения $\delta^{13}\text{C}$ в воднорастворенных формах CO_2 , а также $\delta^{18}\text{O}$ и δD в воде производились в Институте геологии РАН на масс-спектрометре DELTA^{plus} фирмы ThermoQuest (Finnigan). Погрешность определений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ была не более $\pm 0,2\text{‰}$, а δD – $\pm 2\text{‰}$. Все значения $\delta^{13}\text{C}$ приводятся относительно стандарта V-PDB, а $\delta^{18}\text{O}$ и δD – V-SMOW. Измерения температуры воды в полевых условиях выполнялись электронным термометром с погрешностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Результаты исследований

Азотно-метановые термы Большого Кавказа характеризуются диапазонами значений $\delta^{18}\text{O}$ от -12,1 до +7,3‰ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{среднее}} = -8,6\text{‰}$) и δD – от -80 до -22‰ ($\delta\text{D}_{\text{среднее}} = -61\text{‰}$), а Талыша $\delta^{18}\text{O}$ – от -12,0 до -7,1‰ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{среднее}} = -10,2\text{‰}$) и δD – от -79 до -39‰ ($\delta\text{D}_{\text{среднее}} = -64\text{‰}$) соответственно. На первый взгляд воды этих двух районов различаются очень сильно как по диапазонам, так и по средним величинам $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Однако если из общей выборки вод Большого Кавказа исключить ист. Гюгюм ($\delta^{18}\text{O} = +7,3$ и $\delta\text{D} = -22\text{‰}$), то средние значения для них будут такие же, как и для талышских терм. Также обращает на себя

внимание тот факт, что холодные источники Талыша (скв. Аркиван и Тахтанакеран) характеризуются более высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ и δD , чем термы (табл.1). Очевидно, различие изо-

топного состава вод связано с поступлением их из разных водоносных горизонтов – термальных и холодных (подчеркивает особенности их водного питания).

Таблица 1

Результаты изотопных определений $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^- , CO_2 и CH_4) и $\delta^{18}\text{O}$, δD (в H_2O) по данным опробования вод термоминеральных источников Азербайджана (И Ги Г НАНА совместно с ГИН РАН)

№	Место отбора	Абс отн м.	$\delta^{13}\text{C HCO}_3^-$	$\delta^{18}\text{O H}_2\text{O}$	$\delta\text{D H}_2\text{O}$	$\delta^{13}\text{C CO}_2$	$\delta^{13}\text{C CH}_4$
1	3	4	5	6	7	8	9
1	Ист. Готурсу	716			-56,5		
2	Гала-Алты, ист.	780	-0,8	-9,9	-62,9		
3	Исти-су, термальная скв.126	32			-71,2	-24,3	-47,7
4	Термальная скв.	66			-20,2		
5	Ист. Калейбугурт	993	16,2	-3,2	-53,4	-24,9	-49,4
6	Ист. Гюгюм	892			-20,2	-28,6	-68,5
7	Ист. Гяндоб	924			-56,6		
8	Нефтчала, скв. 742, 930 м	-9			-47,3	-52,7	-74,6
9	Нефтчала, скв. 1533, 1850 м	-15			-56,5	-17,7	-41,5
10	Ист. Астара-истису	35	-16,4	-9,5	-68,1	-23,5	-57,4
11	Скв. в с. Аркиван	-9			-39	-53,3	-78,2
12	Ист. Ибадысу	84	-18,2	-12,0	-78,7	-16,3	-44,1
13	Ист. Истису-Масаллы	133	-11,3	-10,0	-68,4	-24,4	-47,3
14	Ист. Дашкесан (нарзан)	1505	9,2	-11,2	-77,3	-2,8	-48,4
15	Ист. Аланханчаллы (нарзан)	1665	9,5	-9,8	-63,6	-3,5	
16	Ист. Славянка	1584	8,5	-10,4	-68	-3,5	
17	Ист. Захмет (нарзан)	1249	8,1	-10,9	-77,3	-2,1	
18	с. Джафарджабарлы, скв.	241		0,5	-40,4		
19	Ист. на запад. окраине г.Загатала	279	-8,5	-10,8	-65,9	-23,8	
20	Ист. Мохсу на р.Гурмухчай	1216	-4,6	-9,6	-57,8		
21	Ист. Нюснюс	1347	9,1	-10,4	-67,5		
22	Ист. Гянза	1367	9,8	-10,9	-72,4	-0,3	
23	Ист. Тиви, нарзан	1619	-5,0	-10,6	-65,1		
24	Ист. в левом борту р.Геленчай	1360	10,9	-10,5	-72,2		
25	Дарыдаг, скв.	950	7,9	-7,0	-41,3		
26	Ист. Локотак (Лагатак)	1907	11,5	-11,9	-77,9	-1,9	
27	Ист. Гюлеймар	1920	6,2	-11,3	-73,5	-4,6	
28	Ист. Агсал	1615	10,8	-11,4	-82,3	-2,5	
29	Ист. Газанчи	1322	8,2	-10,5	-78,5	-1,7	
30	Бадамлы, скв.	1305	9,1	-10,5	-77,9	-3,3	
31	Ист. Гомюр	1722	16,3	-12,9	-85,6	-1,8	
32	Ист. Джахни	1219	8,0	-10,5	-75,5	-1,7	
33	Ист. Асхабукеф	1114	16,6	-12,5	-86,6	-1,5	
34	Ист. Гюлюстан	831	6,1	-10,9	-75,5		
36	Ист. Али-Маммед (Арвана)	1253	0,3	-13,0	-84,9		
37	Скв. в р-не с.Нахадемир	1257	7,3	-8,0	-66,7	-2,8	
38	Сираб, скв. в левом борту реки	1163	9,4	-10,5	-79,1	-2,7	
39	с. Шахтасты, скв.	891	-5,0	-12,4	-81,5		

1	3	4	5	6	7	8	9
40	Истису (Хачмас)	6			-65,6		
41	р. Гырхбулаг	996			-55,6		
42	родник, H ₂ S источник	751			-58,3		
43	Вода из р. Сирсаг в р-не ист. Гюгюм	892			-56,7		
44	р.Гирдыманчай (в р-не ист. Гондоп)	924			-54,1		
45	р.Астарачай	35	-10,8	-6,5	-36,5		
46	р.Кошкарчай	746			-50,8		
47	Речная вода в р-не ист. Дашкесан	1505			-48,6		
48	р. Ганыхчай	1665			-58,6		
49	Ручей выше ист. Славянка	1584			-51,3		
50	р. Шамкирчай	1249	-7,8	-8,7	-60,7		
51	Р. Гурмухчай	1216			-62		
52	р. Нюснюс	1360			-67,1		
53	р.Гянза	1367	2,5	-10,8	-66,2		
54	р. Агдере	1933	-19,0	-11,2	-86,5		
55	Река в р-не с. Тиви	1613			-63,3		
56	р. Локотак	1895			-66,9		
57	р. Нахчыванчай	1920			-62,4		
58	Ручей в р-не ист. Агсал	1610			-62,9		
59	р. Алинджачай	1320	-3,3	-10,2	-67,5		
60	р. Гомюрсу	1722			-85,6		
61	р. Алинджачай	830			-60,8		
62	р. Нахчыванчай (выше г.Нахчыван)	922	-8,8	-10,2	-61		
63	Пресный ист., отлагающий травертин	1320	1,3	-12,2	-79,2		

На диаграмме $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ (рис.1) видно, что большинство фигуративных точек как углекислых, так и азотно-метановых вод группируются вдоль линии метеорных вод. При этом фигуративные точки минеральных источников локализуются примерно в той же области, что и поверхностные водотоки, опробованные вблизи выходов минеральных источников. Это указывает на доминирующую роль атмосферной составляющей в составе водной фазы большинства водопроявлений. Анализ зависимости $\delta\text{D}-h$ (рис.2) позволяет оценить роль высотной изотопной зональности атмосферных осадков в формировании подземных вод горных областей. Признаки высотной зональности лучше всего прослеживаются для минеральных источников Большого Кавказа. Величина δD при изменении высотной отметки на 1 км снижается примерно на 20‰ (для величины $\delta^{18}\text{O}$ она оценивается ~2,5‰/км).

Стоит отметить, что аналогичные оценки величин высотных градиентов для δD и $\delta^{18}\text{O}$ были ранее получены для минеральных источников северного склона Большого Кавказа, для района Приэльбрусья (Дубинина и др., 2005).

Схожие оценки для высотной изотопной

зональности могут быть получены и при анализе изотопного состава образцов воды из поверхностных водотоков. Все это, как и диаграмма $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$, позволяет говорить об активном участии современных атмосферных вод в питании термоминеральных источников Большого Кавказа. Для остальных групп источников высотная зональность проявлена хуже. Тем не менее фигуративные точки источников северного склона Малого Кавказа и Нахчывана формируют с источниками Большого Кавказа единую группу (рис.2), что позволяет также предположить активное участие в их питании поверхностных вод.

Для источников Талыша обратная зависимость $\delta\text{D}-h$ никак не проявляется. При этом только два пресных источника: Тахтанакеран и скв. в с. Аркиван располагаются вблизи линии $\delta\text{D}-h$, в то время как термальные водопроявления располагаются значительно левее пунктирной линии. Эти данные указывают на слабую взаимосвязь водного питания терм Талыша с местными водотоками. Можно предполагать, что в них разгружаются более древние воды, длительное время циркулирующие в толще

осадков, или область питания этих источников находится примерно на 1-1,4 км выше абсолютных отметок их выходов. Стоит отметить, что подобные же особенности водного питания можно предполагать и для некоторых углекислых источников Нахчывана, фигуративные точки которых сильно отклоняются влево от зависимости $\delta D-h$. Можно ожидать, что области питания этих водопроявлений находятся на 500-700 м выше очагов их разгрузки.

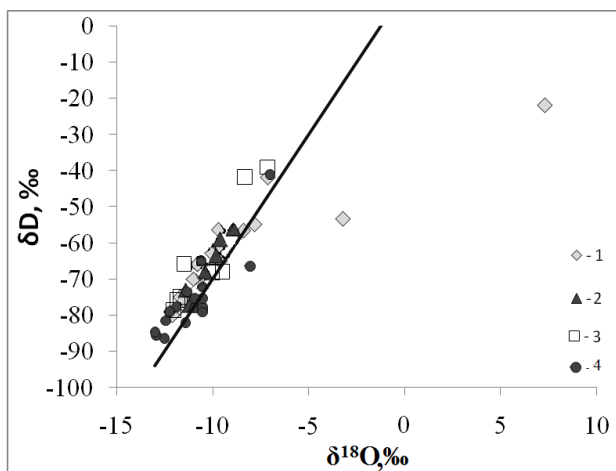


Рис. 1. Изотопный состав воды термоминеральных вод Большого, Малого Кавказа, Талыша и поверхностных водотоков.

Прямой линией обозначена линия метеорных вод (Крейга). 1 – Б.Кавказ (N_2+CH_4), 2 – М.Кавказ (CO_2), 3 – Талыш (N_2+CH_4) 4 – поверхностные водотоки

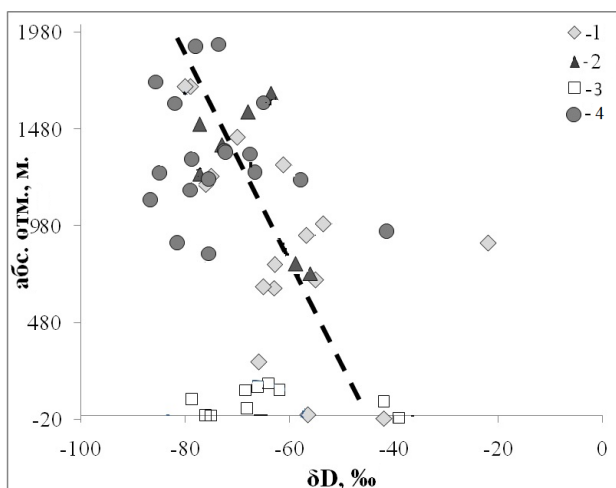


Рис. 2. Соотношение величины δD и абсолютных отметок отбора проб термоминеральных вод Большого, Малого Кавказа, Талыша и поверхностных водотоков.

Пунктирной линией показана тенденция взаимосвязи δD и h для минеральных источников Большого Кавказа. 1 – Б.Кавказ, 2 – М.Кавказ, 3 – Талыш, 4 – поверхностные

водотоки

Представления о том, что изотопный состав воды терм Талыша характеризуется более низкими значениями $\delta^{18}O$ и δD , чем местные поверхностные воды подчёркивается сопоставлением их изотопных характеристик с химическим составом воды. Это также позволяет понять причины некоторого разброса величин $\delta^{18}O$ и δD , который мы наблюдаем в пределах отдельных групп источников (Лянкяранских и Масаллинских). Для них отмечается обратная корреляция величин δD (то же самое и для $\delta^{18}O$) с концентрацией ионов SO_4^{2-} (рис.3). От общей зависимости отклоняются только фигуративные точки холодных минеральных источников (Татанакеран и скв. в с. Аркиван и Астара-истису). Еще лучше выражена обратная зависимость для фтора и прямая – для магния (рис.3). Также отмечается обратная зависимость величин δD и значений Cl/Sr^{2+} -коэффициента.

Из всех этих материалов следует, что, несмотря на пространственную разобщенность трех основных групп термальных водопроявлений (Астаринских, Лянкяранских и Масаллинских), в гидрохимическом плане они представляют собой довольно однородную систему вод относительно глубокой циркуляции, взаимодействующую с поверхностными (или грунтовыми) водами. Это приводит к заметным изменениям как их изотопного, так и химического состава. Подмешивание пресных холодных вод приводит к увеличению значений $\delta^{18}O$ и δD , снижению концентраций анионов SO_4^{2-} , F^- и росту концентраций катионов Mg^{2+} и Sr^{2+} (отражается в снижении величин Cl/Sr^{2+}). Индикатором именно такой тенденции изменения солевого и изотопного состава термальных вод в процессе их взаимодействия с грунтовыми является ион Mg^{2+} (в гидротермальных системах магний быстро выводится из раствора, фиксируясь в составе вторичных минералов – карбонатов и силикатов). Поэтому термальные воды, как правило, характеризуются минимальными концентрациями этого элемента. Таким образом, эти химические элементы могут в дальнейшем использоваться для изучения режима и характера взаимодействия термальных вод Талыша с холодными грунтовыми или поверхностными водами.

На диаграмме $\delta^{18}O - \delta D$ (рис.1) от линии метеорных вод сильно отклоняются только две фигуративные точки, соответствующие источникам Калейбугурт и Гюгюм (Большой Кавказ).

Их воды по своим изотопным характеристикам напоминают воды из термальных и нефтяных

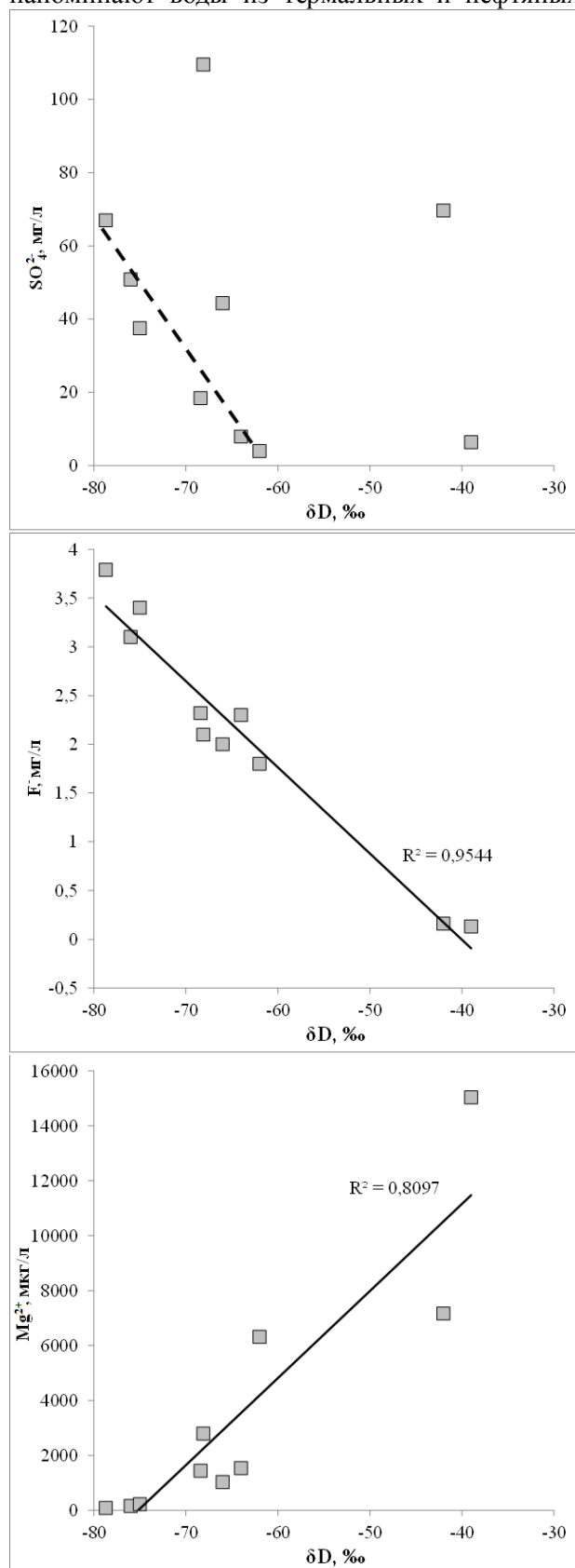


Рис. 3. Соотношение величин δD и отдельных характеристик солевого состава минеральных вод Талыша скважин, для которых характерен так называемый «кислородный сдвиг». Отклонение фигуративных точек вод глубоких горизонтов по кислороду, как правило, связывается с их взаимодействием с породами (кислородным обменом с карбонатами и силикатами). Необходимо также отметить, что подобные эффекты также характерны и для вод грязевых вулканов Кавказского региона (Алиев, Кабулова, 1980; Лаврушин и др., 2005, 2012, 2013; Селецкий, 1991). Нельзя исключать, что формирование вод источников Калейбугурт и Гюгюм, как и в случае с грязе-вулканическими водами, может быть связано с комплексами майкопского возраста.

Геохимические особенности свободных газов

В газах *углекислых* вод, естественно, доминирует углекислота, содержание которой варьирует от 71 до 99%. В виде примеси присутствует азот, в большинстве проб – в количестве от 2,7 до 10%. В отдельных водопроявлениях его концентрация может достигать 28 и 33% (ист. Бюлюдюл и Бадамлы). Во всех пробах идентифицируются низкие концентрации метана – от 0,0001 до 0,11%. Но при этом его фон на северном склоне Малого Кавказа заметно выше, чем на южном (в Нахчыване). Аналогичные закономерности характерны и для гелия – этот газ идентифицируется хроматографическим методом в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,038% только в газопроявлениях северного склона Малого Кавказа.

В газах *азотных и метановых* терм Талыша и Большого Кавказа доминирует метан или азот. Из опробованных газифицирующих источников Большого Кавказа азотный состав ($\text{N}_2 = 95,8\%$) был установлен только в ист. Джими. В составе остальных газопроявлений преобладал метан (85÷97,6%). В термах Талыша азот доминирует в источниках, локализующихся в районе Астары (ист. Астара-истису) и Лянкярана (ист. Хафтони, Газавуа, Ибадысу). Высокие концентрации метана (46÷93,7%) встречаются только в районе Масаллинских термальных водопроявлений. Углекислота имеет подчинённое значение, но в газах Большого Кавказа ее концентрация немного выше (0,5÷1,7%), чем на Талыше (0,01÷0,78%). Практически во всех азотно-метановых газопроявлениях гелий идентифицируется в довольно высоких концентрациях – от 0,016 до 0,18%. Также во многих пробах отмеча-

ется присутствие небольшой примеси водорода – $0,0013 \pm 0,014\%$.

Изотопные особенности углерода в углеродсодержащих соединениях

Азотно-метановые воды Талыша и Большого Кавказа

Изотопный состав углерода CH_4 в большинстве газов Большого Кавказа меняется от $-68,5$ до $-36,2\%$. На этом фоне своими характеристиками резко выделяется изотопно-тяжелый метан источника Джими. Это же газопоявление характеризуется и минимальной (среди других газопоявлений Большого Кавказа) концентрацией метана в газовой фазе ($1,03\%$).

В термах Талыша изотопный состав углерода метана меняется от $-57,4$ до $-8,9\%$. Максимальные значения наблюдаются в газах Лянжаранской группы источников (Хафтони – $-8,9\%$ и Газавуа – $-15,6\%$). Такой изотопно-тяжелый метан, его ещё называют «термогенным», может формироваться в зоне повышенных температур, где активно реализуется процесс изотопного обмена с CO_2 или даже происходит синтез метана из оксидов углерода и водорода. Можно предположить, что высокие значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, как и в источнике Джими, могут объясняться окислением метана в приповерхностной зоне водоносных комплексов (или непосредственно в искусственных бассейнах бальнеолечебниц, питаемых источниками). В пользу такого предположения говорит соотношение величин $\delta^{13}\text{C}$ в метане и CO_2 источника Хафтони. В остальных термальных источниках Талыша значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) < -38\%$. Они соответствуют типичным значениям $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ термокаталитического метана нефтегазоносных залежей, формирующегося на различных стадиях катагенеза (при различных температурах).

Единственное из нетермальных газопоявлений Талыша (скв. в с. Аркиван) характеризуется очень низким значением $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = -78,2\%$, указывающим на биогенную природу CH_4 .

Изотопный состав углерода CO_2 в газах азотно-метановых терм меняется в источниках Большого Кавказа от $-35,8$ до $-13,8\%$, а Талыша – от $-24,4$ до $-1,3\%$. Еще более низкое значение $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 ($-53,3\%$) получено в скважине в с. Аркиван (предгорье Талыша), но это газопоявление в отличие от других источников Талыша характеризуется низкой температурой воды ($16,5^\circ\text{C}$) и низкой минерализацией ($0,28$ г/л). Значения $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 увеличиваются синхронно с ростом значений $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 (рис.5-8). Подобная

зависимость свидетельствует о наличии изотопного равновесия в системе CO_2 - CH_4 и подчёркивает генетическую взаимосвязь этих газов в азотно-метановых газопоявлениях Азербайджана.

В газах Большого Кавказа и Талыша отмечаются принципиально различные тенденции взаимоотношений значений $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 с характеристиками газового состава (рис.4). Если в газах Большого Кавказа с ростом доли CO_2 в составе газов значения $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 возрастают, то в газах Талыша – напротив, снижаются, что, очевидно, объясняется различием в генезисе CO_2 в газах этих двух регионов. На Большом Кавказе рост концентрации CO_2 в газовой фазе связывается с поступлением изотопно-тяжелой CO_2 . Однозначно установить ее природу, исходя только из имеющихся данных, затруднительно. Теоретически она может представлять собой углекислоту, находящуюся в равновесии с карбонатами осадочного происхождения ($\delta^{13}\text{C}=0 \pm 2\%$) или выделяющуюся при их термическом разложении. Однако при этом необходимо учитывать, что в районах развития грязевого вулканизма, примыкающих с юга к горному сооружению Большого Кавказа, встречается CO_2 с ещё большими значениями $\delta^{13}\text{C}$ ($+5 \div +23\%$) (Валяев и др., 1985; Геология Азербайджана, 2008; Гулиев и др., 2001, 2013; Лаврушин и др., 2013; Фейзуллаев, Мовсумова, 2010). Природа такой углекислоты дискуссионна. Авторы этой работы связывают ее появление с процессами преобразования органического вещества в катагенезе глинистых пород, например, майкопской свиты Кавказского региона при температурах не более 120°C . Поэтому нельзя исключить, что наблюдаемый тренд взаимоотношения величин $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 и концентрации этого газа (рис.4) $^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ - CO_2 объясняется притоком углекислоты, являющейся по генезису аналогом грязевулканической CO_2 . Эта возможность вполне реально существует, поскольку геологическое строение южного склона Большого Кавказа сильно осложнено системой крупных надвигов, перекрывающих краевые части Куринской депрессии. Тренд (рис.4) $^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ - CO_2 , наблюдаемый в газах Талыша, объяснить намного проще – он может быть результатом подмешивания к газам углекислоты, образующейся в качестве побочного продукта в процессах метаногенерации (за счёт частичного окисления органики).

В пробах воды определён изотопный состав углерода в растворенных формах углеки-

слоты. Его определение было особенно актуально для характеристики растворенных форм углекислоты в негазирующих источниках, которые чаще всего встречаются на южном склоне Большого Кавказа. Величина $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^-) в них меняется от -16,2 до +0,6‰. Минимальное значение отмечено в ист. Калейбугурт, а максимальные значения (+0,6 и -0,8‰) – в ист. Готурсу и Гала-алты соответственно. В последних источниках высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^-), вероятно, объясняются формированием вод в карбонатных массивах мелового возраста. В пределах Талыша значения $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^-) меняются от -21,2 до -11,4‰. Минимальные значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны для источников Лянкяранской, а максимальные – для Масаллинской групп.

На графике зависимости $\delta^{13}\text{C}$ (CO_2) от $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^-) (рис. 5) на первый взгляд соотношения этих параметров для Большого Кавказа описываются прямой, а для газов Талыша – обратной зависимостью. На графике также показаны линии изотопных равновесий в системе CO_2 – HCO_3^- при различных температурах. Мы обозначаем эту величину как $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^-), т.к. при значениях pH, характерных для углекислых вод, основной формой водорастворенной CO_2 является ион HCO_3^- . Из этих построений вытекает, что для газов Большого Кавказа зависимость прямого характера действительно имеет место, т.к. все эти фигуративные точки располагаются на линии равновесия. Стоит отметить, что большинство фигуративных точек талышских терм также локализуется вблизи этих линий, отражающих температурные условия равновесной дегазации вод на поверхности земли. Дальше всего от линий равновесий располагаются пробы из ист. Ибадысу, Хафтони и Газавуа. Возможно, это является следствием специфических условий отбора – пробы из этих источников отбирались в бассейнах глубиной не менее 1,5 м, в которых отмечалось очень слабое газоотделение. Можно предположить, что в этих источниках дегазация CO_2 происходит по неравновесному механизму. Отсутствие изотопного равновесия отмечается и для пресной воды из скважины в с. Аркиван, бурно газующей метаном.

Сопоставление значений $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^-) с концентрацией SO_4^{2-} -иона в водах Талыша выявляет обратную зависимость этих параметров. Вероятно, это указывает на генетическую связь низких значений $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^-) с процессом

сульфатредукции (рис. 6).

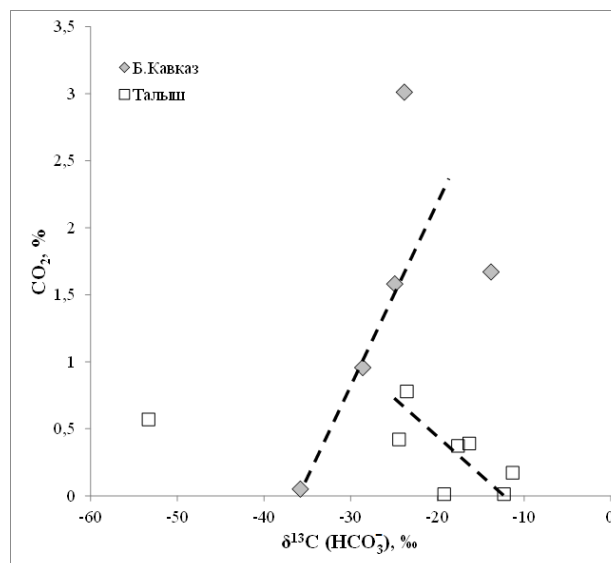


Рис. 4. Соотношение величины $\delta^{13}\text{C}$ и концентрации CO_2 в газах азотно-метановых термоминеральных источников Большого Кавказа и Талыша.

Пунктирными линиями показаны тенденции взаимоотношений параметров для источников этих районов

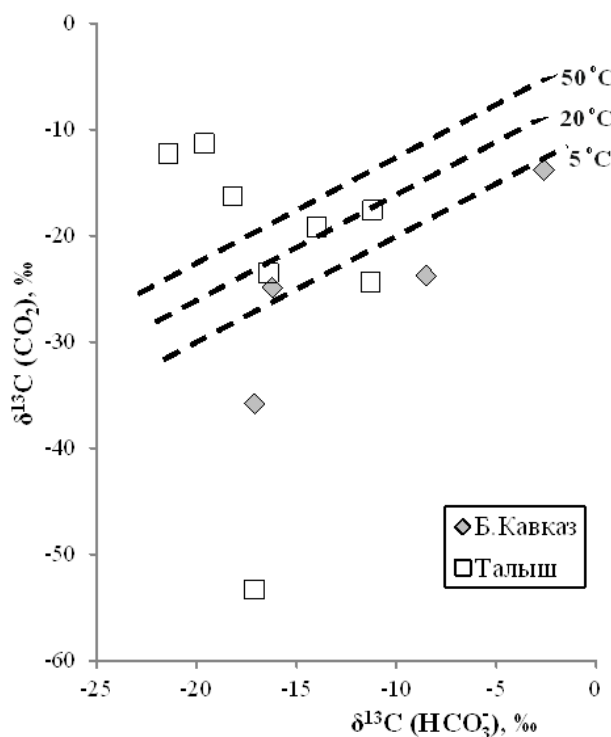


Рис. 5. Соотношение величин $\delta^{13}\text{C}$ в газообразной и растворенной углекислоте азотно-метановых вод Большого Кавказа и Талыша.

Пунктирные линии – линии изотопного равновесия для системы $\text{CO}_2(\text{газ})$ – HCO_3^- при разных температурах

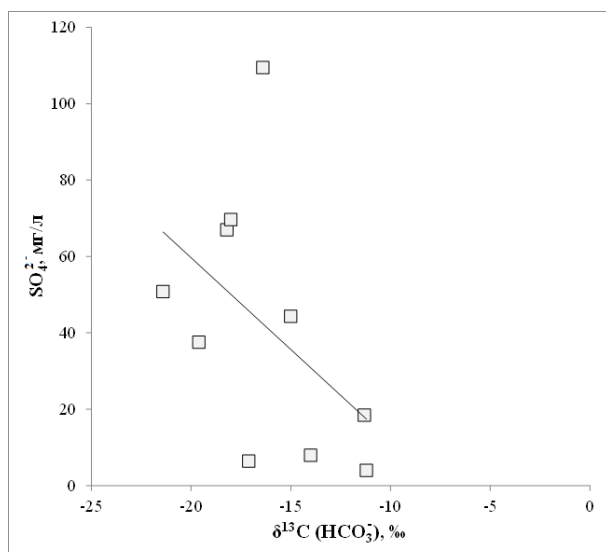


Рис. 6. Соотношение значений $\delta^{13}\text{C} (\text{HCO}_3^-)$ и концентрации сульфат-иона в термominеральных водах Талыша

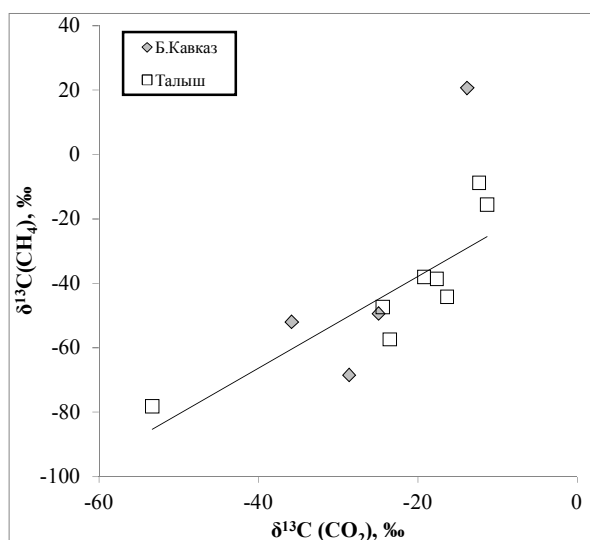


Рис. 7. Соотношение величин $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 и CH_4 в газах азотно-метановых терм Азербайджана.

Прямой линией показан тренд для вод Талыша

В целом, полученные материалы по изотопии углерода CH_4 и CO_2 показывают, что в азотно-метановых источниках Большого Кавказа и Талыша углекислота имеет смешанный генезис – вероятнее всего, представляет собой смесь метаморфогенной и биогенной углекислоты (последняя формируется в результате окисления органических соединений). Причём максимальная доля CO_2 данного генезиса отмечается в наиболее пресных и холодных водопоявлениях – скв. в с. Аркиван, ист. Шир-Шир. В этих же водопоявлениях отмечается и присут-

ствие изотопно-легкого метана микробиального происхождения. В остальных источниках в большинстве случаев отмечается присутствие метана термokatалитического происхождения (аналога метана месторождений нефти и газа). Редко встречается изотопно-тяжелый метан, появление которого связывается с процессами окисления этого газа в циркуляционных системах подземных вод или непосредственно в очагах их разгрузки (в том случае, когда они оформлены в виде вместительного бассейна).

Углекислые воды Малого Кавказа

Изотопный состав углерода метана удалось определить только в одном углекислом водопоявлении (ист. Дашкесан), и он характеризуется величиной $\delta^{13}\text{C}$ (-48,4 ‰), характерной для метана зоны раннего катагенеза.

Изотопный состав углерода CO_2 в газах северного и южного склонов Малого Кавказа меняется в близком интервале значений: от -3,5 до -2,1‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{среднее}} = -3,0\text{‰}$) на северном склоне и от -4,6 до -0,3‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{среднее}} = -2,3\text{‰}$) в Нахчыване. Из этих данных следует, что по своим изотопным характеристикам углекислота Малого Кавказа близка мантийной CO_2 , которой приписывается диапазон значений от -8 до -3‰. В то же время более высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ могут указывать на участие в формировании углекислых газов Малого Кавказа CO_2 осадочного генезиса. Последняя может выделяться при термическом разложении карбонатов в зонах магматогенных термоаномалий, связанных с внедрениями силикатного расплава в верхнюю часть коры.

В пределах Талыша также был определён изотопный состав углерода CO_2 в углекислом источнике Бюлюдюл. По своим изотопным характеристикам его углекислота занимает промежуточное положение между CO_2 азотно-метановых терм этого района и CO_2 Малого Кавказа. Его газы характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C} (\text{CO}_2) = -8,0$ и $-8,7\text{‰}$ (в разных выходах источника). Учитывая геологическое положение этого источника, можно предположить сложный механизм формирования углекислоты этого водопоявления. Теоретически она может представлять собой смесь вулканогенно-метаморфогенной углекислоты, выделяющейся в зонах вулканогенных термоаномалий (как на Малом Кавказе), и «биогенной» CO_2 , образующейся за счёт окисления органических соединений (как на Талыше). Возможно также, что снижение величин

$\delta^{13}\text{C}$ (CO_2), локализующихся на периферии близко расположенного вулканического нагорья, связано с изменением литологического состава водовмещающих пород. Например, аналогичное снижение величин $\delta^{13}\text{C}$ (CO_2) до $-8 \div -11\%$ было отмечено ранее для углекислых газов Главного хребта Большого Кавказа (Лаврушин, 2012). Эти изменения совпали со сменой типа водовмещающих пород – переходом от гранитоидных палеозойского возраста к сланцевым комплексам ранней-средней юры.

По изотопному составу водорастворенных форм углерода углекислые воды Азербайджана резко контрастируют с азотно-метановыми водопроявлениями, для последних характерны отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$. В газах северного и южного склонов Малого Кавказа, несмотря на сильное различие диапазонов вариаций $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ (на северном склоне от $+6,1$ до $+9,5\%$, а в Нахчыване – от $-5,0$ до $+16,6\%$), по величине средних значений они практически не различаются $\delta^{13}\text{C}_{\text{среднее}} = +8,1$ и $+7,0\%$ соответственно.

Величина $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ находится в прямой зависимости от изотопного состава углерода в CO_2 (рис.4). При этом только часть фигуративных точек локализуется вблизи линии изотопного равновесия для системы HCO_3^- - CO_2 при $t=5^\circ\text{C}$, что подчеркивает низкотемпературные условия дегазации вод при нормальном давлении. Остальные точки формируют хорошо выраженный тренд, сильно отклоняющийся вправо за счет утяжеления изотопного состава углерода водорастворенных форм углекислоты. Наличие подобного тренда можно объяснить дегазацией вод, пересыщенных углекислотой – отделение от раствора больших количеств CO_2 приводит к заметному изотопному утяжелению оставшейся в растворе углекислоты.

Выводы

– Анализ зависимости $\delta\text{D-h}$ (рис.2) позволяет оценить роль высотной изотопной зональности атмосферных осадков в формировании подземных вод горных областей. Величина δD источников Большого и Малого Кавказа при изменении высотной отметки на 1 км снижается примерно на 20% (для величины $\delta^{18}\text{O}$ она оценивается $\sim 2,5\%/ \text{км}$). В то же время отмечается слабая взаимосвязь водного питания терм Талыша с местными водотоками. Можно предполагать, что в них разгружаются более древние

воды, длительное время циркулирующие в толще осадков, или область питания этих источников находится примерно на 1-1,4 км выше абсолютных отметок их выходов.

– Подмешивание пресных холодных вод приводит к увеличению значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD , снижению концентраций анионов SO_4^{2-} , F^- и росту концентраций катионов Mg^{2+} и Sr^{2+} (отражается в снижении величин Cl/Sr^{2+}). Индикатором такой тенденции изменения солевого и изотопного состава термальных вод в процессе их взаимодействия с грунтовыми является ион Mg^{2+} (в гидротермальных системах магний быстро выводится из раствора, фиксируясь в составе вторичных минералов – карбонатов и силикатов). Поэтому термальные воды, как правило, характеризуются минимальными концентрациями этого элемента.

– В газах углекислых вод в виде примеси присутствует азот в количестве от 2,7 до 33%. Во всех пробах идентифицируются низкие концентрации метана – от 0,0001 до 0,11 %.

– В термах Талыша изотопный состав углерода метана меняется от $-57,4$ до $-8,9\%$. Максимальные значения наблюдаются в газах Лянкяранской группы источников (Хафтони – $-8,9\%$ и Газавуа – $-15,6\%$). Такой изотопно-тяжелый метан может формироваться в зоне повышенных температур, где активно реализуется процесс изотопного обмена с CO_2 или даже происходит синтез метана из оксидов углерода и водорода. В остальных термальных источниках Талыша значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) < -38\%$. Они соответствуют типичным значениям $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ термокаталитического метана нефтегазоносных залежей, формирующегося на различных стадиях катагенеза (при различных температурах).

– В газах Большого Кавказа с ростом доли CO_2 в составе газов значения $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 возрастают, а в газах Талыша – напротив, снижаются. Это подчеркивает различие в генезисе CO_2 в газах этих двух регионов. На Большом Кавказе рост концентрации CO_2 в газовой фазе связывается с поступлением изотопно-тяжелой CO_2 . Теоретически она может представлять собой углекислоту, находящуюся в равновесии с карбонатами осадочного происхождения ($\delta^{13}\text{C} = 0 \pm 2\%$) или выделяющуюся при их термическом разложении.

– Изотопы углерода CH_4 и CO_2 показывают, что в азотно-метановых источниках Большого Кавказа и Талыша углекислота характеризуется смешанным генезисом – вероятнее всего,

представляет собой смесь метаморфогенной и биогенной углекислоты (последняя формируется в результате окисления органических соединений). Причём максимальная доля CO_2 данного генезиса отмечается в наиболее пресных и холодных водах. В этих же водопрооявлениях отмечается и присутствие изотопно-легкого метана микробиального происхождения.

– По изотопным характеристикам углекислота Малого Кавказа близка мантийной CO_2 , которой приписывается диапазон значений от -8 до -3‰. В то же время более высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ могут указывать на участие в формировании углекислых газов Малого Кавказа CO_2 осадочного генезиса. Последняя может выделяться при термическом разложении карбонатов в зонах магматогенных термоаномалий, связанных с внедрениями силикатного расплава в верхнюю часть коры.

Лабораторные исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-05-00967-а

ЛИТЕРАТУРА

- АЛИЕВ, Ад.А., КАБУЛОВА, А.Я. 1980. Изотопы гелия в газах грязевых вулканов Азербайджана. *Докл. АН Азерб. ССР*, 363, 52-56.
- ВАЛЯЕВ, Б.М., ГРИНЧЕНКО, Ю.И., ЕРОХИН, В.Е., ПРОХОРОВ, В.С., ТИТКОВ, Г.А. 1985. Изотопный облик газов грязевых вулканов. *Литология и полезные ископаемые*, 1, 72-87.
- ГЕОЛОГИЯ АЗЕРБАЙДЖАНА. 2008. Т. VII – Нефть и газ. Nafta-Press. Баку. 672 с.
- ГУЛИЕВ, И.С., ФЕЙЗУЛЛАЕВ, А.А., ГУСЕЙНОВ, Д.А. 2001. Изотопный состав углерода углеводородных флюидов Южно-Каспийской мегавпадины, *Геохимия*, 3, 271-278.
- ГУЛИЕВ, И.С., ДАДАШЕВ, Ф.Г., ПОЛЕТАЕВ, А.В. 2013. Изотопы углеводородных газов Азербайджана. *Нафта-Пресс*. Баку. 106 с.
- ДУБИНИНА, Е.О., ЛАВРУШИН, В.Ю., КОВАЛЕНКЕР, В.А., АВДЕЕНКО, А.С. СТЕПАНЕЦ, М.И. 2005. Изотопы кислорода и водорода в минеральных источниках Приэльбрусья, *Геохимия*, 10, 1078-1089.
- ИСРАФИЛОВ, Ю.Г., ИСРАФИЛОВ, Р.Г. 2014. К вопросу генезиса термальных вод Азербайджана. *Изв. НАН Азербайджана. Науки о Земле*, 1-2, 58-64.
- ЛАВРУШИН, В.Ю., ДУБИНИНА, Е.О., АВДЕЕНКО, А.С. 2005. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия), *Литология и полезные ископаемые*, 2, 143-158.
- ЛАВРУШИН, В.Ю. 2012. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. *Труды ГИН РАН*, 599, Москва. 348.
- ЛАВРУШИН, В.Ю., ГУЛИЕВ, И.С., КИКВАДЗЕ, О.Е., АЛИЕВ, Ад. А., ПОЛЯК, Б.Г., ПОКРОВСКИЙ, Б.Г. 2013. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования. *Литология и полезные ископаемые*, 1.
- СЕЛЕЦКИЙ, Ю.Б. 1991. Дейтерий и кислород-18 в проблеме формирования вод грязевых вулканов. *Известия АН СССР. Серия Геология*, 5, 133-138.
- ФЕЙЗУЛЛАЕВ, А.А., МОВСУМОВА, У.А. 2010. Природа изотопно-тяжелого углерода углекислого газа и бикарбонатов вод грязевых вулканов Азербайджана. *Геохимия*, 5, 1-6.

Рецензент: член-корреспондент НАН Азербайджана А.А.Фейзуллаев