

УДК 556+550.845

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИЧЕСКОМ И ИЗОТОПНОМ (H, O, C, S, N) СОСТАВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ЭССЕНТУКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Екатерина Ивановна Барановская¹✉, Наталья Александровна Харитоновна²,
Елена Александровна Филимонова³, Елизавета Андреевна Краснова⁴,
Алексей Анатольевич Маслов⁵

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; baranovskaya_kat@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-3423-6970>

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия; tchenat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0855-3385>

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; ea.filimonova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5915-6278>

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; e.krasnova@oilmsu.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; maa20070@yandex.ru

Аннотация. Представлены современные данные о химическом и газовом составе, содержании стабильных изотопов кислорода, водорода, углерода и серы в природных минеральных водах Эссентукского месторождения. Детальное изучение геолого-гидрогеологических особенностей территории циркуляции вод, их макрокомпонентного состава, содержания в воде органического вещества, температурных условий и значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}$ позволило выявить генезис водных, газовых и солевых компонентов минеральных вод Эссентукского месторождения. Установлено, что все минеральные воды Эссентукского месторождения — инфильтрационные, а неоднородный компонентный состав вод, циркулирующих в различных водоносных горизонтах, отражает особенности литологического состава водовмещающих пород, степень открытости/закрытости разломов и интенсивности реакций в системе вода–порода–газ–органическое вещество.

Ключевые слова: минеральные углекислые воды, Кавказские Минеральные Воды, изотопный состав, гидрогеохимические условия, генезис вод, формирование

Для цитирования: Барановская Е.И., Харитоновна Н.А., Филимонова Е.А., Краснова Е.А., Маслов А.А. Новые данные о химическом и изотопном (H, O, C, S, N) составе минеральных вод Эссентукского месторождения // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 5. С. 120–136.

NEW DATA ON THE CHEMICAL AND ISOTOPIC (H, O, C, S, N) COMPOSITION OF MINERAL WATERS OF THE ESSENTUKI DEPOSIT

Ekaterina I. Baranovskaya¹✉, Natalia A. Kharitonova², Elena A. Filimonova³,
Elizaveta A. Krasnova⁴, Alexey A. Maslov⁵

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; baranovskaya_kat@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-3423-6970>

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Far East Geological Institute (FEGI FEB RAS), Vladivostok, Russia; tchenat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0855-3385>

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; ea.filimonova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5915-6278>

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; e.krasnova@oilmsu.ru

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; maa20070@yandex.ru

Abstract. The article presents modern data on the chemical, gas composition, the content of the stable isotopes of oxygen, hydrogen, carbon and sulfur in the natural mineral waters of the Essentuki field. A detailed study of the geological and hydrogeological features of the water circulation territory, their macro components composition, the content of organic matter in the water, temperature conditions and values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}$ revealed the genesis of the aqueous, gas and salt components of the natural mineral waters of the Essentuki field. Established that all natural mineral waters of the Essentuki field are meteoric infiltration waters. The heterogeneous component composition of the natural mineral waters, that circulate in various aquifers, represents the features of the lithological composition of the water-bearing rocks, the degree of openness or closeness of faults and the intensity of reactions in the water-rock-gas-organic matter system.

Key words: CO₂-rich mineral waters, Caucasian mineral water (CMW) region, isotopic composition, hydro-geochemical conditions, genesis of waters, formation

For citation: Baranovskaya E.I., Kharitonova N.A., Filimonova E.A., Krasnova E.A., Maslov A.A. New data on the chemical and isotopic (H, O, C, S, N) composition of mineral waters of the Essentuki deposit. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 5: 120–136. (In Russ.).

Введение. Район Кавказских Минеральных Вод (КМВ) широко известен в России и весьма популярен в качестве здравницы — ежегодно поправить здоровье с помощью бальнеолечения сюда приезжает множество людей из всех регионов Российской Федерации. Циркулирующие в пределах КМВ минеральные воды обладают различной минерализацией, температурой, химическим и газовым составом. Такое многообразие подземных вод обусловлено сочетанием рельефа, геологических и гидрогеологических условий КМВ. Наиболее популярны в Российской Федерации углекислые гидрокарбонатно-хлоридные натриевые или соляно-щелочные воды, известные под торговыми марками «Ессентуки-4» и «Ессентуки-17». Потребители этих вод — санатории, клиники и больницы г. Ессентуки, а также местные заводы розлива. Углекислые минеральные воды используются преимущественно для питья и лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта, ингаляций, орошения, а углекисло-сероводородные минеральные воды — для приема ванн. В настоящее время на территории КМВ функционируют четыре курорта федерального значения (Кисловодск, Ессентуки, Пятигорск и Железноводск) и один курорт местного значения (Кумагорский).

Объект наших исследований — минеральные воды Ессентукского месторождения, на базе которых работает курорт Ессентуки. На территории месторождения, которая составляет около 200 км², в настоящее время эксплуатируется 49 скважин, из которых 22 водозаборные, в том числе 2 опытные. Скважины выводят воды из четырех водоносных горизонтов [Fillimonova et al., 2020].

Несмотря на длительную историю изучения минеральных вод всего региона КМВ и в частности Ессентукского месторождения, вопросы о источниках и процессах формирования и последующей трансформации химического состава по латерали и глубине месторождения, генезисе исследуемых минеральных вод и сопутствующих газов до сих пор остаются актуальны и дискуссионны, нет общепризнанной концепции их формирования. На сегодняшний день существует две группы гипотез, предлагающих принципиально различные схемы формирования минеральных соляно-щелочных вод на месторождении Ессентуки [Абрамов, 2015].

К первой группе можно отнести все гипотезы, утверждающие, что минеральные воды формируются непосредственно на месторождении из метеогенных вод в процессе их взаимодействия с водовмещающими породами при активном участии глубинного углекислотного флюида. Сложные реакции смешения, растворения водовмещающих карбонатных толщ и ионно-обменных реакций приводят к формированию соляно-щелочного (ессентукского) типа вод $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ [Шинкоренко, 1946; Овчинников, 1963; Пантелеев, 1963; Абрамов, 2010].

Вторая группа объединяет гипотезы, предполагающие, что соляно-щелочные воды типа Ессенту-

ки-4 и Ессентуки-17 формируются значительно севернее, в районе Нагутской структуры и поступают на месторождение Ессентуки уже в почти готовом виде, по пути насыщаясь солями морского генезиса в процессе взаимодействия с терригенно-карбонатной толщей [Шагоянц, 1980; Потапов, 1986].

Не так давно была высказана еще одна гипотеза, которая подразумевает реликтовое (седиментогенное) происхождение исследуемых вод и предполагает их изначальную циркуляцию во всех водоносных горизонтах территории. Позднее исходные рассолы были разбавлены или почти полностью вытеснены потоком инфильтрационных вод, поступающих со стороны горного сооружения Большого Кавказа. В настоящее время этот тип вод сохранился только в пределах сеноман-маастрихского (K_2) водоносного горизонта [Лаврушин и др., 2020].

Полученные авторами новые данные о изотопном и химическом составе водной и газовой фаз природных минеральных вод Ессентукского месторождения позволили уточнить условия и механизмы формирования этих минеральных вод.

Материалы и методы исследования. В основу работы легли материалы гидрогеохимического анализа проб, отобранных в 2019–2020 гг. Из 20 скважин Ессентукского месторождения, а также из поверхностных источников (ручей, пруд, р. Подкумок) и снега (рис. 1) были взяты пробы на химический, газовый и изотопный состав.

Нестабильные параметры (рН, температура) определяли непосредственно на месте отбора проб с помощью анализатора жидкости Эксперт-001 (Россия) и Mettler Toledo (Швейцария). Пробы воды, переназначенные для выполнения лабораторных химических анализов, отфильтровывали через целлюлозный фильтр (0,45 мкм) на месте отбора.

Основные катионы и анионы определяли методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10Avp, SHIMADZU) в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Изотопные исследования стабильных изотопов кислорода и дейтерия в подземных водах выполняли в аналитическом центре, в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН. Подготовку проб воды для изотопного анализа проводили по стандартной методике высокотемпературного пиролиза воды на углероде. Для анализов использован высокотемпературный пиролизатор TC/EA (ThermoQuest, Бремен, Германия), соединенный с изотопным масс-спектрометром MAT 253 (ThermoQuest, Бремен, Германия) через интерфейс ConFlo-IV (ThermoQuest, Бремен, Германия). Результаты анализов приведены относительно международного стандарта VSMOW.

Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ сульфат-иона выполнен на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Scientific, Германия) в режиме непрерывного потока гелия в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН. Результаты измерений $\delta^{34}\text{S}$ даны в отношении к международному стандарту VCDT.

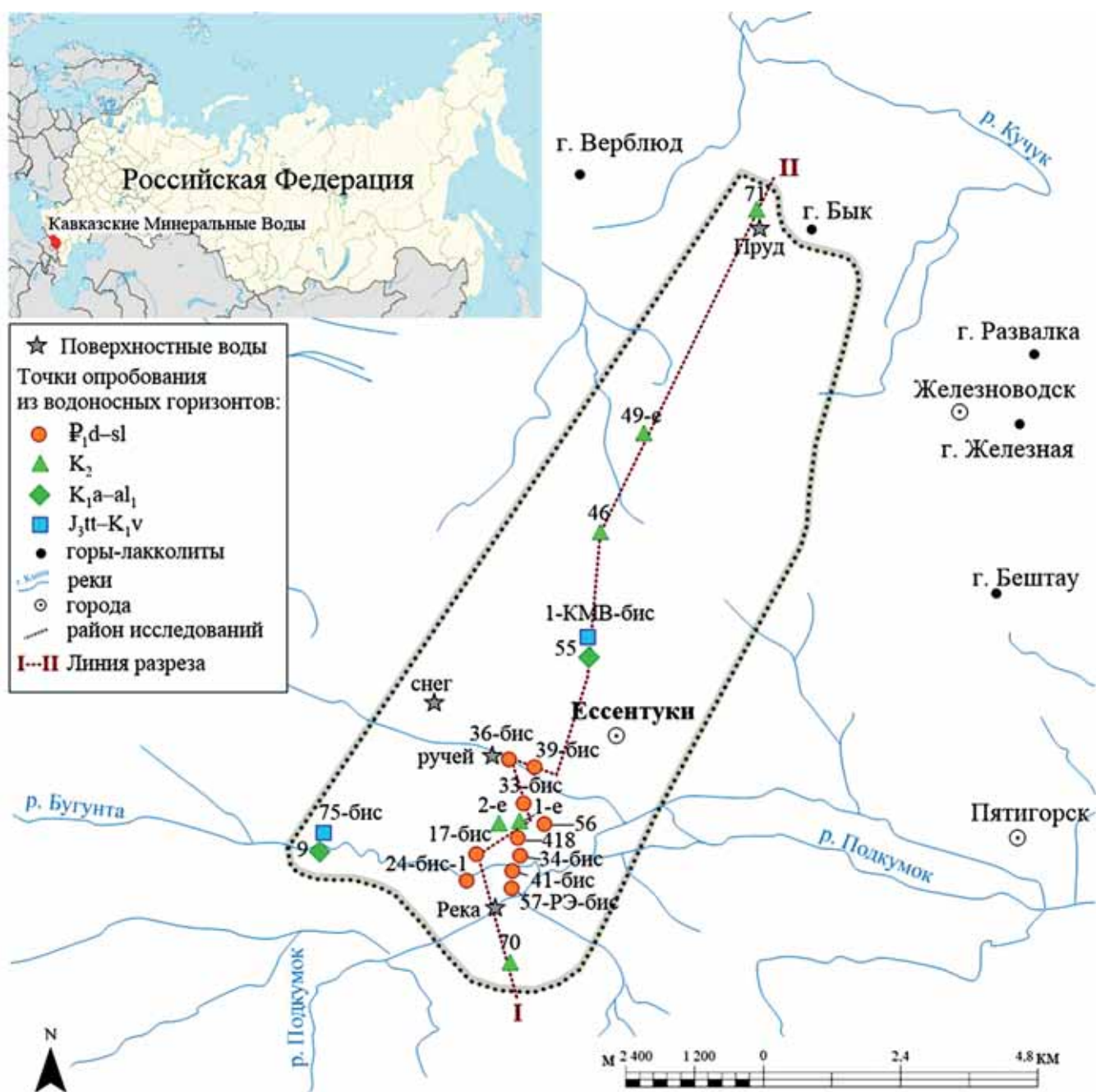


Рис. 1. Обзорная карта района исследований с расположением точек опробования

Химический состав свободного газа определяли методом газовой хроматографии на газовом хроматографе Кристалл-2000М в лаборатории ГИН РАН.

Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 и CH_4 анализировали в МГУ имени М.В. Ломоносова на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых. Стабильные изотопы $\delta^{13}\text{C}$ растворенных карбонатов определяли в предварительно высаженных из воды карбонатах (масса около 0,1 г). Пробы подвергали обработке полифосфорной кислотой на линии пробоподготовки Gas Bench II, подключенной непосредственно к масс-спектрометру Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific). Для калибровки аналитической системы в ходе выполнения анализов использовали стандарт VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite).

Изотопный состав азота $\delta^{15}\text{N}$ в газовом азоте определяли в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) на масс-спектрометре DELTA Plus XL (ThermoFinnigan, Бремен, Германия). В качестве стандарта использовался атмосферный воздух с $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$, а ошибка измерения составляла $\pm 0,3\text{‰}$.

Объект исследования. Кавказские Минеральные Воды (КМВ) — группа курортов, расположенных на юге европейской части России, в пределах стыка Минераловодской полого-наклонной равнины и северных склонов Большого Кавказа. Ессентукское месторождение минеральных вод расположено в центральной части региона КМВ, его площадь достигает 200 км^2 .

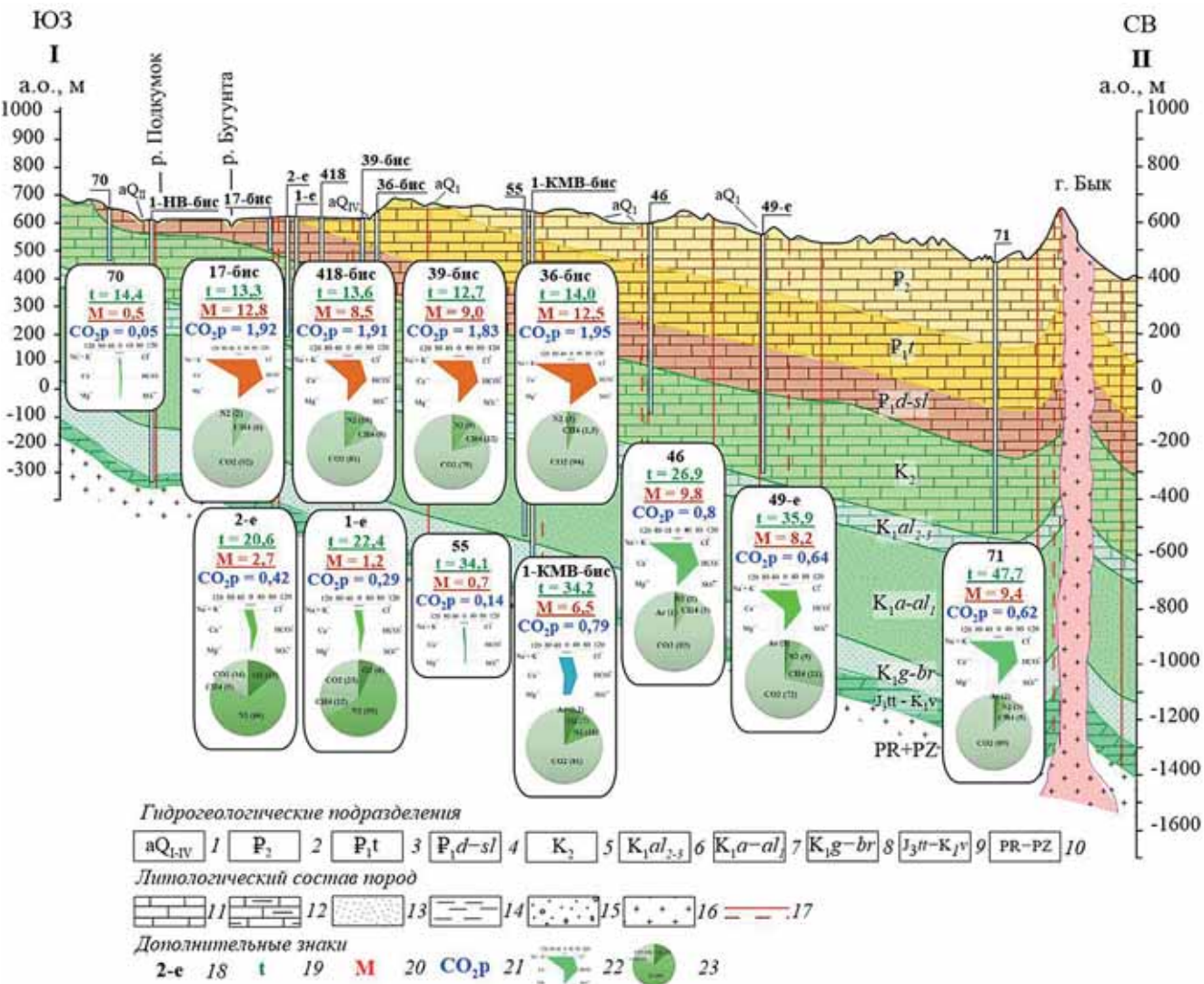


Рис. 2. Схематический гидрогеологический разрез по линии I–II с нанесенными данными о минерализации (М), температуре (Т), химическом составе водной (Стифф-диаграмма) и газовой (круговая диаграмма) фаз: 1 — аллювиальный голоцен-плейстоценовый водоносный комплекс; 2 — эоценовый относительно водоупорный горизонт; 3 — танетский относительно водоупорный горизонт; 4 — датско-зеландский (эльбурганский) водоносный горизонт; 5 — верхнемеловой (сеноман-маастрихтский) водоносный горизонт; 6 — средне-верхнеальбский водоупорный горизонт; 7 — нижнемеловой (апт-нижнеальбский) водоносный горизонт; 8 — готеривско-барремский водоносный горизонт; 9 — титон-валанжинский водоносный горизонт; 10 — палеозойская интрузивно-метаморфическая зона; 11 — известняки; 12 — мергели; 13 — песчаники; 14 — аргиллиты; 15 — гравий, галька; 16 — граниты; 17 — разрывные нарушения; 18 — номер скважины; 19 — температура воды в скважине, °С; 20 — минерализация, г/л; 21 — растворенная углекислота, г/л; 22 — Стифф-диаграмма вод; 23 — состав спонтанного газа, об. %

Особенность равнинной части рельефа региона — наличие отдельных вулканических сооружений — гор-лакколитов (около 17), представленных гранит- и сиенит-порфирами, прорывающими мезозойско-кайнозойские осадочные породы. Ессентукское месторождение минеральных вод приурочено к моноклиальной структуре, погружающейся в северном направлении и упирающейся в интрузивные горы Бык.

Предполагается [Иванов, 1972], что водоносные комплексы гидрогеологически изолированы. Их гидродинамическая взаимосвязь осуществляется по зонам разломных нарушений и по контактными зонам лакколлитов.

Гидрогеологический разрез Ессентукского месторождения представлен чередованием моноклиально

залегающих, относительно водоупорных и водопроницаемых пород мезозойско-кайнозойского осадочного чехла и протерозойско-палеозойского фундамента (рис. 2). Отметим, что к особенностям геологического строения района КМВ относится неглубокое залегание пород кристаллического фундамента.

В геологическом строении осадочного чехла выделяют четыре водоносных комплекса [Fillimonova et al., 2020]:

- 1) палеогеновый (эльбурганский, P_1d-sl), представлен мергелями, песчаниками, известняками;
- 2) верхнемеловой (сеноман-маастрихтский, K_2), карбонатный, выполнен известняками и мергелями;
- 3) нижнемеловой (апт-нижнеальбский, K_1a-al_1), сложен терригенными песчано-глинистыми отложениями;

Таблица 1

Химический состав природных вод Ессентукского месторождения (средние значения за 2019–2020 гг.)

Номер скважины, место отбора	Водоносный горизонт	Глубина, м	Тип воды	T, °C	pH	M	CO ₂ p	Na	K	Ca	Mg	HCO ₃	SO ₄	Cl
						г/л		мг/л						
57-РЭ-бис	P ₁ d–sl	92	Na-HCO ₃ -Cl	12,9	6,9	8,1	1,68	2161,6	16,22	64,2	51,08	4616,3	5,62	1376,8
24-бис-1		96	Na-HCO ₃ -Cl	14,2	7,1	9,5	1,20	2646,1	13,61	29,1	23,77	4530,2	77,06	1906,8
41-бис		115	Na-HCO ₃ -Cl	12,8	6,8	9,1	1,78	2356,5	22,15	74,0	48,63	4684,3	0,52	1703,7
34-бис		125	Na-HCO ₃ -Cl	14,0	6,8	8,6	1,93	2266,1	22,77	76,8	48,99	4551,9	0,67	1643,3
17-бис		125	Na-HCO ₃ -Cl	13,3	7,0	12,8	1,92	3354,2	24,88	60,3	58,90	6198,7	10,18	2515,5
418-bis		157	Na-HCO ₃ -Cl	13,6	6,9	8,5	1,91	2227,8	23,91	65,3	47,94	4360,0	0,48	1657,0
56		191	Na-HCO ₃ -Cl	15,0	6,5	8,8	1,74	2278,8	25,49	86,9	51,70	4478,5	1,22	1756,4
33-бис		212	Na-HCO ₃ -Cl	14,3	6,8	8,8	1,86	2301,5	27,89	82,4	53,50	4350,1	0,52	1766,0
39-бис		266	Na-HCO ₃ -Cl	12,7	6,9	9,0	1,83	2376,3	21,46	64,5	40,96	4508,5	0,60	1734,8
36-бис		301	Na-HCO ₃ -Cl	14,0	6,8	12,5	1,95	3323,1	32,08	75,8	73,43	6202,3	0,58	2471,3
70	K ₂	212	Na-HCO ₃	14,4	8,5	0,6	0,05	155,3	2,38	5,1	1,15	369,8	47,21	22,0
2-е		435	Na-HCO ₃ -Cl	20,6	7,3	2,7	0,42	616,8	9,31	33,8	10,72	1490,4	23,11	309,4
1-е		462	Na-HCO ₃ -Cl	22,4	7,2	1,2	0,29	486,7	7,14	49,2	12,10	1110,6	26,38	314,3
46		686	Na-HCO ₃ -Cl	26,9	6,7	9,8	0,80	2604,2	36,34	28,3	49,70	4934,3	0,24	1727,8
49-е		865	Na-HCO ₃ -Cl	35,9	6,6	8,2	0,64	2308,0	24,23	20,3	23,11	4042,5	1,08	1623,4
71		999	Na-HCO ₃ -Cl	47,7	6,8	9,4	0,62	2478,7	32,44	22,5	24,21	4524,3	0,10	1801,3
9	K ₁ a–al ₁	600	Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄	16,4	7,9	0,6	0,41	116,5	2,59	37,4	5,99	215,7	158,75	42,7
55		1222	Na-HCO ₃ -SO ₄	34,1	7,1	0,7	0,14	184,0	2,12	2,4	0,14	276,5	125,17	59,43
75-бис	J ₃ tt–K ₁ v	974	Na-Mg-Ca-HCO ₃ -Cl-SO ₄	15,0	6,3	2,5	2,12	650,3	43,23	263,0	178,25	3338,2	837,75	704,8
1-КМВ-бис		1468	Na-Mg-HCO ₃ -Cl-SO ₄	34,2	6,7	6,5	0,79	752,7	63,57	211,67	192,50	2790,2	821,17	853,5
Ручей	–	–	Na-Mg-Ca-HCO ₃ -SO ₄	10,6	6,1	0,91	–	95,6	1,85	61,8	39,20	421,0	220,0	60,7
Р. Подкумок			Ca-Mg-Na-HCO ₃ -SO ₄	7,0	5,7	0,92		42,7	5,23	123,0	28,30	402,0	211,0	87,8
Пруд			Na-Ca-SO ₄ -Cl	10,2	6,7	3,99		633,0	12,80	435,0	129,00	90,0	2254,0	418,0
Снег			Na-Ca-HCO ₃ -Cl-SO ₄	<0,0	5,0	0,02		2,24	0,85	1,95	0,25	7,0	2,7	2,8

4) титон-валанжинский (J₃tt–K₁v), в районе Ессентукского месторождения он непосредственно залегает на породах фундамента и представлен загипсованными глинами, гранитной дресвой, известняками, доломитизированными известняками. Протерозойско-палеозойский фундамент имеет блоковое строение и сложен осадочно-метаморфическими и изверженными породами (граниты, гранодиориты, сланцы, гнейсы, амфиболиты, туфы, песчаники, конгломераты). Породы дислоцированы, перемяты и трещиноваты. Трещины заполнены глинистым материалом, жильным кварцем, реже кальцитом.

Южная часть региона рассматривается как область инфильтрационного питания подземных вод; северо-восточная и северная части — область транзита, что, вероятно, связано с наличием тектонических разломов северо-восточного простирания.

По зонам трещиноватости и многочисленным разрывным нарушениям осуществляются внутренние перетоки подземных вод. Воды характеризуются латеральной и вертикальной зональностью, а гидрогеологические условия изменяются в северо-восточном направлении, что связано с удалением от области питания и увеличением глубины залегания водоносных горизонтов.

Разнообразие минеральных вод Ессентукского месторождения объясняется сложными гидрогеологическими условиями, включающими несколько водоносных комплексов с разными гидродинамическими и гидрохимическими условиями [Иванов, 1972].

Результаты исследования и их обсуждение.
Температура подземных вод в исследованных скважинах варьирует в широком диапазоне — от 13 до 48 °C (табл. 1). Максимальная измеренная на выходе температура (около 48 °C) характерна для

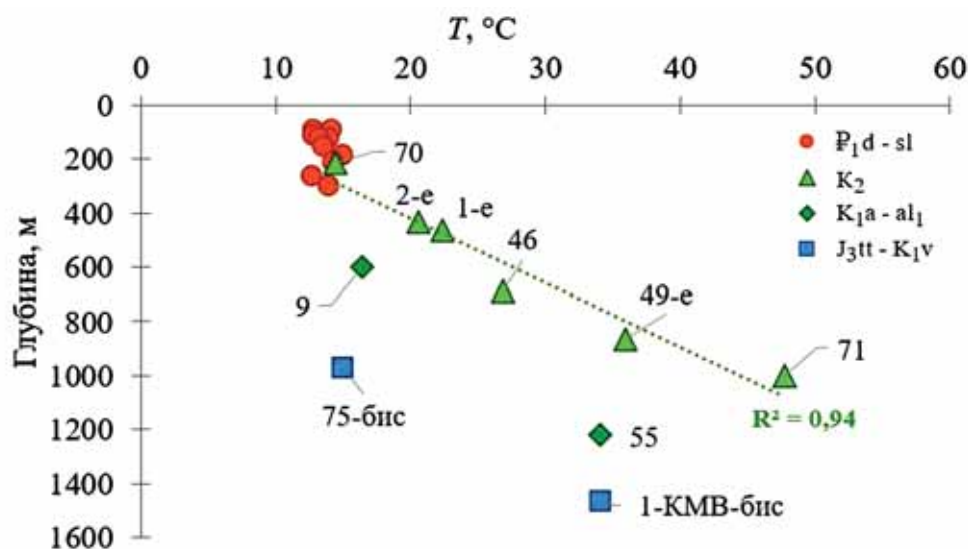


Рис. 3. Зависимость температуры излива минеральных вод от глубины выводящей скважины: прямая линия — линейная зависимость температуры вод верхнемелового водоносного горизонта (K_2) от глубины циркуляции подземных вод

вод скважины 71 (верхнемеловой водоносный горизонт), расположенной на северо-востоке территории вблизи горы-лакколита Бык, а минимальная температура ($13\text{ }^{\circ}\text{C}$) зафиксирована для вод самой южной скважины 70 на рассматриваемой территории (верхнемеловой водоносный горизонт), расположенной вблизи предполагаемой области питания подземных вод — горной системы Эльбрус. В целом температура подземных вод имеет тенденцию к увеличению с глубиной залегания водоносных горизонтов в северном направлении. Для подземных вод, отобранных из верхнемелового продуктивного горизонта, на-

блюдается очень хорошая корреляция температуры ($R=0,94$) с глубиной опробования (рис. 3).

Температура поверхностных вод в ручье (около скважины 36-бис), в пруду, расположенном около скважины 71, и в р. Подкумок в момент опробования (летний период) имела примерно одинаковые значения и составляла около $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 1).

Поверхностные водотоки региона имеют низкую минерализацию (около $0,6\text{ г/л}$) и смешанный химический состав: среди анионов преобладает гидрокарбонат, далее следуют сульфат и хлорид (табл. 1, рис. 4). В катионной части в водах р. Подку-

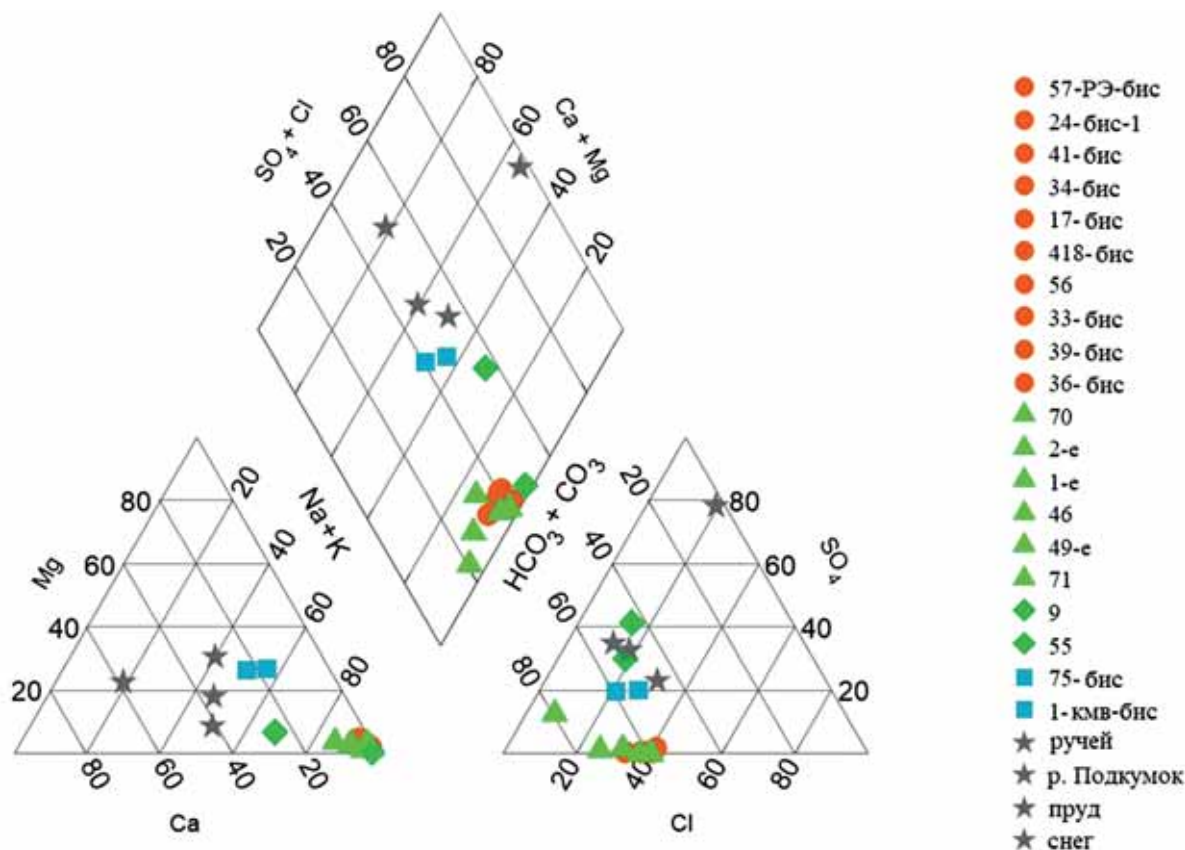


Рис. 4. Диаграмма Пайпера для изучаемых природных вод Эссентукского месторождения

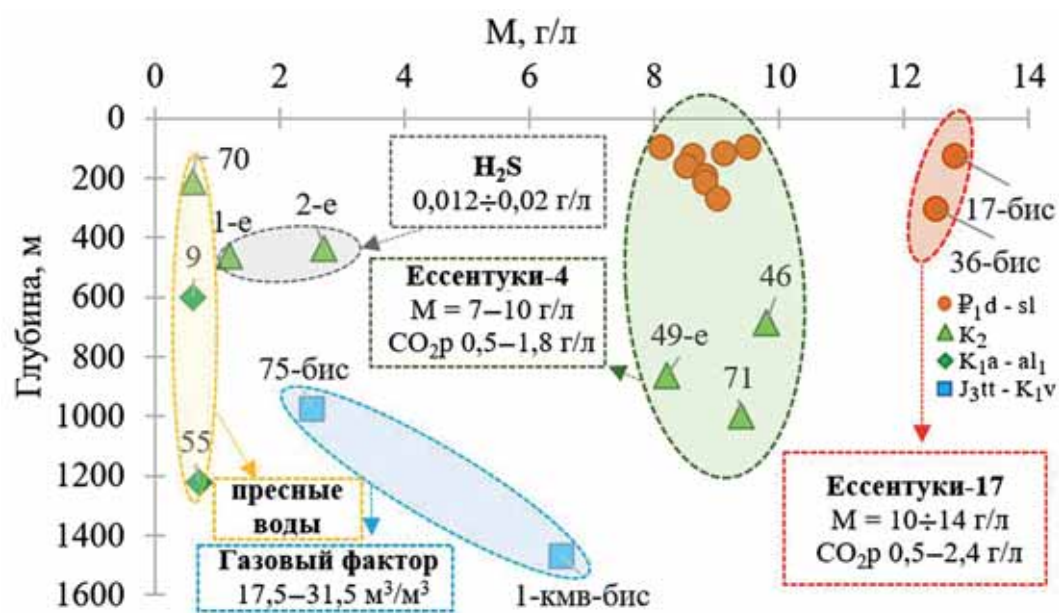


Рис. 5. Зависимость минерализации исследуемых вод от глубины вскрытия водоносных горизонтов

мок преобладает кальций, а в ручье около скважины 36 — натрий.

Воды пруда характеризуются значительно более высокой минерализацией (около 4,0 г/л), чем поверхностные водотоки, среди анионов в этих водах превалирует сульфат-ион (2,25 г/л), далее следует хлор-ион (0,4 г/л), а среди катионов преобладает натрий (0,63 г/л), затем кальций (0,44 г/л) и магний (0,13 г/л). Атмосферные осадки (снег) имеют весьма низкую минерализацию (не более 0,02 г/л) и смешанный химический состав (табл. 1).

Все исследуемые подземные воды слабощелочные — измеренные значения pH варьируют от 6,3 до 8,5, а поверхностные воды в р. Подкумок и ручье характеризуются более кислыми значениями pH, находящимися в диапазоне 5,7–6,1 (табл. 1).

Минерализация подземных вод Ессентукского месторождения изменяется в широком интервале значений — от 0,6 до 12,8 г/л и сильно варьирует в зависимости от горизонта их циркуляции (рис. 5). Для вод, приуроченных к палеогеновому водоносному горизонту P_1d-sl , характерны высокие значения минерализации, находящиеся в диапазоне (г/л) 8,1–12,8 (среднее 9,6); для подземных вод сеноман-маастрихтского водоносного горизонта (K_2) разброс значений минерализации шире — от 0,6 до 9,8 (среднее 5,3); для вод, отобранных из скважин, выводящих воды апт-нижнеальбского водоносного горизонта ($K_{1a}-al_1$), характерна низкая минерализация, находящаяся в узком диапазоне 0,6–0,7, в то время как подземным минеральным водам, циркулирующим глубже — в титон-валанжинском горизонте ($J_{3tt}-K_{1v}$), присуща более высокая минерализация с диапазоном от 2,5 до 6,5 (среднее 4,5). Таким образом, в вертикальном разрезе прослеживается отчетливая гидрогеохимическая зональность: подземные воды, циркулирующие в промежуточном апт-альбском водоносном горизонте, имеют значительно более низкие значения минерализации, чем подземные воды, локализован-

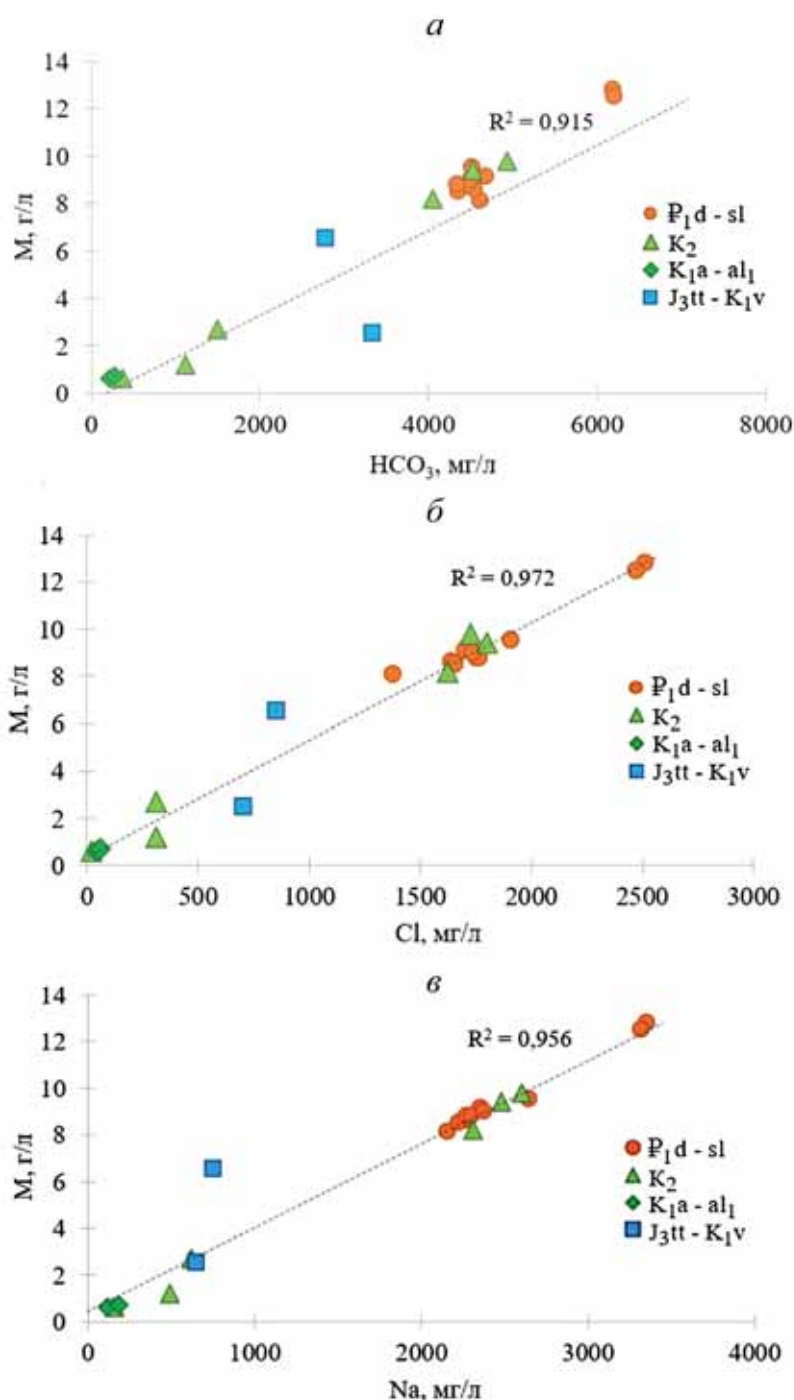
ные в породах палеогенового (P_1d-sl) и верхнемелового (K_2) водоносных горизонтов, расположенных гипсометрически выше по разрезу, и чем подземные воды из титон-валанжинского горизонта ($J_{3tt}-K_{1v}$), залегающего ниже по разрезу (рис. 2). Наименьшая минерализация (0,6 г/л) характерна для подземных вод, выводимых скважинами 70 (продуктивный горизонт K_2) и 9 (продуктивный горизонт $K_{1a}-al_1$), расположенных на юге территории в области инфильтрационного питания.

Средние значения содержания макрокомпонентов в изученных водах по результатам опробования в 2019–2020 гг. представлены в табл. 1.

В анионном составе минеральных вод продуктивных водоносных горизонтов Ессентукского месторождения всегда преобладает гидрокарбонат-ион (табл. 1, рис. 4), в то время как содержание сульфат-иона и хлор-иона варьирует и регулируется местом циркуляции подземных вод, т. е. их приуроченностью к водоносному горизонту (рис. 2). В водах эльбурганского водоносного горизонта (P_1d-sl) доля HCO_3^- -иона среди анионов варьирует от 57 до 66%-экв; Cl^- -иона — от 34 до 42%-экв; SO_4^{2-} -ион присутствует в следовом количестве, за исключением скважины 24-бис-1, где концентрация сульфат-иона составила 77,1 мг/л (1,2%-экв). Среднее содержание растворенного углекислого газа 1,78 г/л. Несмотря на различную минерализацию, все изученные воды из этого водоносного горизонта имеют единый химический тип воды и генезис (рис. 2).

В водах сеноман-маастрихтского водоносного горизонта (K_2) доля HCO_3^- -иона среди анионов изменяется (%-экв) от 59 до 79; Cl^- -иона — от 8 до 41; SO_4^{2-} -ион выявлен в скважинах 1-е, 2-е, выводящих углекисло-сероводородные воды, и в скважине 70, расположенной близко к области питания и выводящей пресные воды (12,8). Концентрация растворенного углекислого газа варьирует весьма значительно в зависимости от места расположения выводящих

Рис. 6. Взаимосвязь минерализации исследуемых вод от содержания: а — гидрокарбонат-иона; б — хлор-иона; в — натрий-иона



скважин и находится в интервале от 0,05 (скважина 70) до 0,8 г/л (скважина 46).

В водах апт-нижнеальбского водоносного горизонта (K_1a-al_1) после HCO_3^- -иона (от 44 до 51%-экв) следует SO_4^- -ион (30–41%-экв), затем Cl-ион — от 15 до 19%-экв. Содержание растворенного углекислого газа низкое и варьирует от 0,14 до 0,41 г/л.

В водах титон-валанжинского водоносного горизонта (J_3tt-K_1v) средняя концентрация HCO_3^- -иона (%-экв) достигает 56; Cl-иона — 25; SO_4^- -иона — 19. Среднее содержание растворенного углекислого газа высокое, близко к таковому в водах эльбурганского водоносного горизонта и составляет 1,46 г/л. В подземных водах этого горизонта отмечен очень высокий газовый фактор 17,5–31,5 м³/м³ (рис. 5).

Повышенная концентрация сульфат-иона в водах, выводимых скважинами из апт-нижнеальбского (K_1a-al_1) и титон-валанжинского (J_3tt-K_1v) водоносных горизонтов, отражает особенности литологического состава водовмещающих пород и будет рассмотрена далее при определении изотопного состава серы сульфатов подземных вод.

Максимальная концентрация гидрокарбонат-иона характерна для вод сеноман-маастрихтского водоносного горизонта (K_2), а минимальная — для апт-нижнеальбского водоносного горизонта (K_1a-al_1). Прямая зависимость минерализации исследуемых вод от содержания гидрокарбонат-иона (рис. 6, а) свидетельствует о том, что минерализация углекислых вод контролируется преимущественно

Таблица 2

Изотопные характеристики природных вод Ессентукского месторождения

Номер скважины, место отбора	Водоносный горизонт	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{DIC}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$
		‰				
57-РЭ-бис	P ₁ d-sl	-10,68	-80,52	-0,61	-11,48	-
24-бис-1		-10,19	-77,83	-1,05	-10,15	17,2
41-бис		-10,31	-83,35	-0,03	-12,62	-
34-бис		-9,93	-76,29	-10,93	-12,90	
17-бис		-10,55	-88,34	0,23	-10,61	
418-bis		-9,96	-86,51	-0,32	-12,07	
56		-10,11	-74,39	-5,61	-12,96	
33-бис		-9,88	-74,36	-13,73	-11,58	
39-бис		-10,22	-79,39	-0,40	-11,87	
36-бис		-9,97	-85,06	-9,34	-11,21	
70	K ₂	-10,89	-78,34	-5,02	-11,97	4,73
2-е		-10,81	-74,34	-0,76	-10,13	2,6
1-е		-9,69	-78,33	-1,40	-10,07	4,1
46		-10,32	-76,58	2,11	-7,68	-
49-е		-10,73	-79,79	2,10	-6,58	-
71		-10,54	-77,27	1,68	-7,60	-
9	K _{1a} -al ₁	-13,75	-101,08	-14,43	-14,34	-23,55
55		-12,91	-93,49	-10,95	-12,71	-16,75
75-бис	J ₃ tt-K ₁ v	-11,06	-78,98	8,59	-6,90	17,75
1-КМВ-бис		-11,52	-83,25	2,97	-14,52	17,25
Ручей	-	-8,80	-61,00	-	-	-
Р. Подкумок		-10,00	-72,30			
Пруд		-7,10	-61,20			
Снег		-29,00	-225,30			

количеством гидрокарбонат-иона, который формируется при растворении в водах углекислого газа, мигрирующего из глубоких горизонтов через открытые разломы и зоны тектонической деформации.

На величину минерализации значимо влияет также содержание хлор-иона, что подтверждается прямой зависимостью (рис. 6, б). Повышенное содержание хлоридов в минеральных водах Ессентукского месторождения связано с солевым комплексом седиментационных поровых вод морского генезиса, который частично сохранился в плохопроницаемых блоках терригенно-карбонатных пород сеноман-маастрихского водоносного горизонта (K₂) [Иванов, 1972; Лаврушин, 2020].

В катионном составе минеральных вод продуктивных водоносных горизонтов Ессентукского месторождения преобладает ион натрия (57–98 %-экв), остальные катионы находятся в резко подчиненной концентрации (рис. 4). На рис. 6, в отражена прямая зависимость минерализации вод от содержания натрия-иона с R² = 0,96.

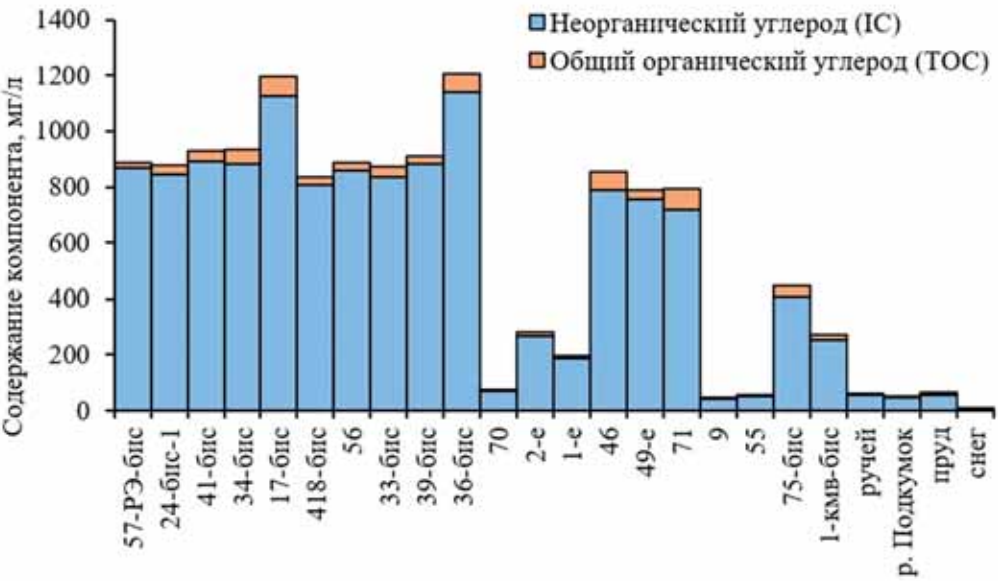
Содержание общего углерода (C_{общ}) в исследованных пробах минеральных и поверхностных вод указывает на значительное преобладание неорганического углерода (>95%), который формируется

при растворении водовмещающих карбонатных пород (рис. 2, 7). Незначительное количество C_{орг} в углекислых подземных водах обусловлено весьма малым количеством органической фракции водовмещающих толщ; наибольшая концентрация C_{орг} (2,2%) характерна для глинистых минеральных фаз нижнего мела и известняков, содержащих остатки органического вещества верхнего мела [Потапов и др., 2018]. В безуглекислых водах C_{орг} не обнаружен, видимо, вследствие слабого взаимодействия воды и водовмещающих пород.

Содержание стабильных изотопов кислорода и водорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ и $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$) в минеральных водах Ессентукского месторождения сильно варьирует и находится в диапазоне от -13,75 до -9,69‰ и от -101,08 до -74,34‰ соответственно. Диапазон изменения изотопного состава поверхностных вод значительно уже — от -10,00 до -7,10‰ для $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ и от -72,30 до -61,00‰ для $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ (рис. 8, табл. 2). Изотопный состав снежного покрова имеет весьма легкие значения как по кислороду -29,00‰, так и по водороду -225,30‰, что указывает на значительную высоту его формирования.

Анализ содержания стабильных изотопов кислорода и водорода в водной фазе показывает, что ми-

Рис. 7. Распределение различных форм углерода в пробах природных вод Эссентукско-го месторождения



неральные воды эльбурганского (P_1d-sl) и сеноман-маастрихтского (K_2) водоносных горизонтов близки между собой, а также с атмосферными осадками и поверхностными водами региона по изотопному составу (табл. 2). На бинарной диаграмме (рис. 8) видно, что большая часть фигуративных точек минеральных вод этих продуктивных водоносных горизонтов расположена вдоль глобальной линии метеорных вод (ГЛМВ), что свидетельствует о их инфильтрационном генезисе. Кроме того, область питания вод эльбурганского и сеноман-маастрихтского водоносных горизонтов расположена весьма компактно, образуя облако, что свидетельствует о сходном генезисе вод, извлекаемых из обоих горизонтов. Отсутствие значительного сдвига вправо, свидетельствующего о кислородном изотопном обмене между породой и водой в условиях повышенной температуры,

свидетельствует об активном гидродинамическом режиме подземных вод в вышеуказанных горизонтах и слабом взаимодействии между водой и породой. Незначительное отклонение от ГЛМВ некоторых фигуративных точек подземных вод из эльбурганского водоносного горизонта, а также пробы воды из пруда, по-видимому, отражает исходное испарительное концентрирование в поверхностных водоемах, при котором происходит накопление тяжелых изотопов водорода и кислорода (рис. 8).

Минеральные воды апт-нижнеальбского (K_1a-al_1) и титон-валанжинского (J_3tt-K_1v) водоносных горизонтов по содержанию изотопов кислорода и водорода отличаются от вод вышезалегающих горизонтов значительно более легкими значениями, однако они также ложатся на ГЛМВ, что свидетельствует об их инфильтрационном генезисе. Наиболее изотопно

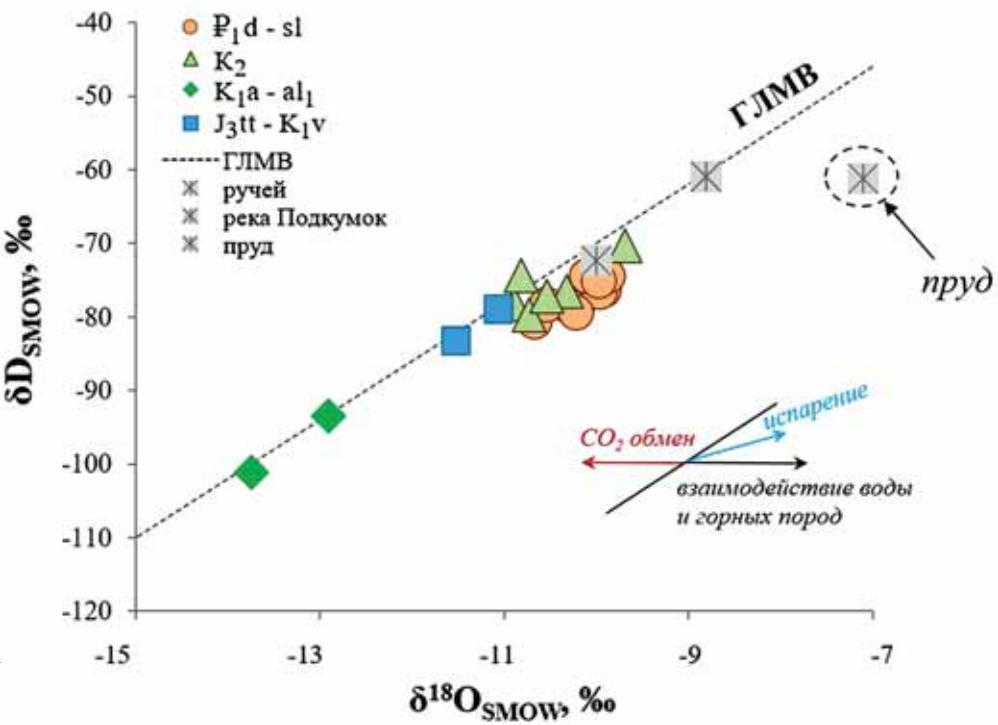


Рис. 8. Бинарная диаграмма распределения $\delta^{18}O_{SMOW}$ и δD_{SMOW} в природных водах Эссентукско-го месторождения

легкие значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (от $-13,75$ до $-12,91\text{‰}$), $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ (от $-101,08$ до $-93,49\text{‰}$), фиксируемые для вод апт-нижнеальбского водоносного горизонта, вероятно, обусловлены либо большей долей зимних осадков в питании подземных вод горизонта, либо расположением области их питания на гипсометрически более высоких отметках рельефа.

Таким образом, водная фаза минеральных вод Эссентукского месторождения, несомненно, имеет метеорный генезис, а формирование ионно-солевого состава минеральных вод эссентукского типа происходит в результате взаимодействия их с толщей водовмещающих карбонатно-терригенных пород. Схожий химический состав, а главное, идентичные пропорции распределения главных компонентов в минеральных водах палеогенового и верхнемелового горизонтов указывают на единый генезис вод (рис. 2). Следовательно, все рассматриваемые минеральные воды изначально метеорные, а современный химический состав сформировался в результате комплекса гидрогеохимических и гидробиохимических процессов, протекающих в системе подземная вода–порода–газ–живое вещество. В процессе циркуляции исходно метеорных вод происходит их взаимодействие с водовмещающими породами и метаморфизация вод, при которой в их химическом составе начинает увеличиваться содержание солей морского генезиса и преобладает натрий. Зона питания минеральных вод месторождения расположена в отрогах Кавказского

хребта на высоте 615–2100 м, при этом зона питания вод, циркулирующих в апт-альбском горизонте, находится гипсометрически выше, чем зона питания вод из титон-валанжинского горизонта.

Полученные нами данные находятся в соответствии с более ранними материалами исследования источников питания и условий формирования вод Эссентукского месторождения [Лаврушин, 2012; Лаврушин и др., 2020; Потапов, 2018; Байдарико и др., 2021; Filimonova et al., 2020, 2022]. Кроме того, анализ полученных материалов подтверждает мнение С.А. Шагоянца и Е.Г. Потапова о том, что соляно-щелочные воды эссентукского типа поступают на месторождение из северной части региона в уже практически сформированном виде, а длительная циркуляция вод в эльбурганских мергелях не приводит к изменению их химического типа [Потапов и др., 2013]. Принадлежность к водам типа Эссентуки-4 или Эссентуки-17 зависит от пропорций смешения пресных подземных вод, поступающих со стороны южных областей питания, с минерализованными водами, движущимися с севера со стороны Нагутской флексуры.

Углекисло-сероводородные воды Эссентукского месторождения, выводимые скважинами 1-е и 2-е из сеноман-маастрихского водоносного горизонта, по изотопному составу сходны с углекислыми водами месторождения, что свидетельствует об идентичности их генезиса (табл. 3, рис. 8). Более низкие зна-

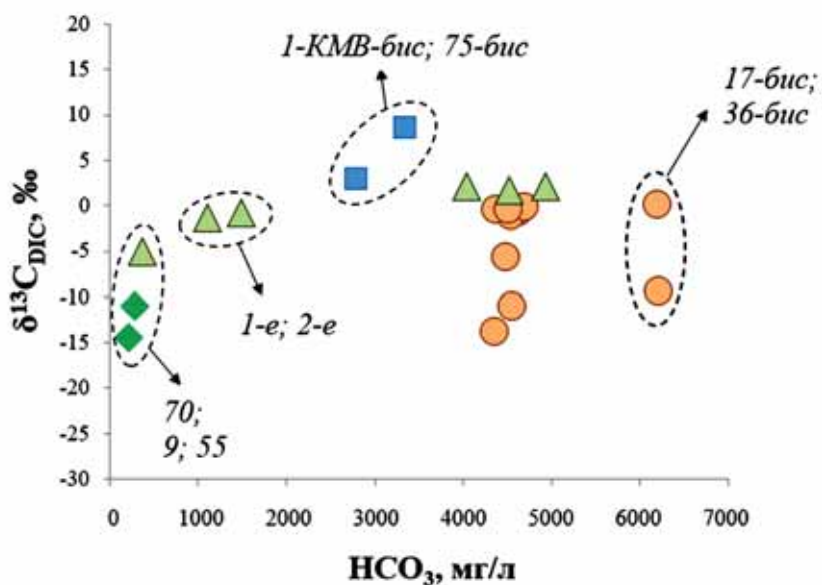
Таблица 3

Химический и изотопный состав свободных газов подземных вод Эссентукского месторождения

Номер скважины	Водоносный горизонт	CO ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	Ar	He	δ ¹³ C, CH ₄	δ ¹³ C, CO ₂	δ ¹⁵ N
		об.%						‰		
57-РЭ-бис	P ₁ d–sl	79,36	13,3	6,96	0,18	0,09	0,11	–60,75	–7,61	–0,24
24-бис-1		53,05	28,59	17,91	0,01	0,17	0,28	–66,41	–9,59	2,50
41-бис		86,87	6,67	5,47	0,91	0,06	0,03	–61,71	–7,65	–0,20
34-бис		91,21	2,09	6,29	0,36	0,03	0,02	–62,07	–23,34	–1,58
17-бис		91,47	6,21	2,06	0,21	0,03	0,03	–62,38	–7,23	–1,54
418-bis		81,2	7,88	10,11	0,65	0,09	0,07	–60,93	–6,87	–0,19
56		81,48	12,37	5,94	0,03	0,07	0,11	–61,12	–7,83	0,64
33-бис		98,13	1,08	0,68	0,07	0,03	0,01	–61,54	–22,94	–
39-бис		78,96	11,45	8,94	0,5	0,05	0,09	–62,54	–7,29	0,22
36-бис		94,44	1,47	3,27	0,77	0,04	0,01	–61,55	–21,14	–2,31
70	K ₂	0,35*	0,015*	98,00*	0,04*	1,30*	0,003*	–	–	0,4
2-е		15,46	5,28	65,63	12,63	0,62	0,39	–59,24	–8,5	0,05
1-е		22,27	11,56	59,08	6,16	0,55	0,38	–59,2	–9,52	0,41
46		91,52	4,61	2,43	0,23	1,14	0,07	–60	–6,04	0,3*
49-е		71,57	21,31	5,13	0,52	1,22	0,25	–61,21	–6,03	0,1*
71		88,83	5,33	2,58	0,42	1,86	0,98	–61,11	–7,43	1,3*
9	K ₁ a–a ₁	0,55	0,02	78,95	19,72	0,77	–	–	–16,37	–
55		0,18	0,44	94,13	3,57	1,33	0,35	–23,66	–17,35	1,2*
75-бис	J ₃ tt–K ₁ v	82,27	0,01	13,41	4,1	0,21	0,003	–	–1,96	–
1-КМВ-бис		80,93	0,01	10,98	6,75	1,21	0,12	–	–2,46	–2,0*

* Данные заимствованы из [Лаврушин и др., 2020].

Рис. 9. Соотношение между содержанием стабильного изотопа углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) в минеральных водах Эссентукского месторождения и содержанием HCO_3^-



чения минерализации вод (1,0–3,0 г/л) обусловлены значительным разбавлением исходных соляно-щелочных вод эссентукского типа пресными подземными водами локальной области питания (например, скважина 70). Генезис растворенного сероводорода (до 22 мг/л) в этих водах дискусионен, наиболее вероятно, что к наличию $\text{H}_2\text{S}_{\text{раств}}$ в водах приводят реакции анаэробной сульфатредукции, проходящие при взаимодействии локальных подземных вод, содержащих сульфат-ион в значимой концентрации, с водовмещающими породами — известняками и мергелями [Потапов и др., 2017].

Изотопный состав углерода гидрокарбоната-иона ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) позволяет выяснить источник водорастворенного углерода в исследуемых минеральных водах. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ минеральных вод Эссентукского месторождения варьируют в широком диапазоне — от $-14,43$ до $+8,59$ ‰, что указывает на полигенетический источник карбоната (рис. 9, табл. 3). Наиболее тяжелые значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ обнаружены в пробе воды из титон-валанжинского водоносного горизонта (скважина 75-бис), что указывает на поступление гидрокарбоната-иона в воду скважины преимущественно за счет растворения карбонатных пород. Воды этого же горизонта, отобранные из скважины 1-KMB-бис, характеризуются также положительными значениями, однако меньшими в абсолютном выражении (2,97 ‰). Такие значения характерны для углерода из карбонатных водовмещающих толщ. Более легкие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ указывают на значительную примесь магматической углекислоты, поступающей через глубинные разломы и зоны тектонических нарушений из протерозойско-палеозойского фундамента.

Наиболее легкий изотопный состав $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($-14,43$ и $-10,95$ ‰) характерен для проб, выводящих воду из апт-нижеальбского водоносного горизонта (скважины 9 и 55). Такие низкие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ указывают на смешанный генезис карбоната в этих

водах: большая часть имеет биогенную (почвенную) природу, и незначительная часть поступает при растворении карбонатного материала водовмещающих толщ. Так как количество почвенной углекислоты незначительно, а глубинный углекислотный флюид в этот горизонт не поступает, то реакции взаимодействия в системе вода–водовмещающие толщи (терригенные породы горизонта) весьма слабые при температуре до 45°C , и воды формируются пресные.

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в водах, выводимых скважинами 71, 46 и 49-е из апт-нижеальбского (K_{1a-a_1}) водоносного горизонта, положительны и достаточно близки: 1,68, 2,11 и 2,10 ‰ соответственно. Такие схожие значения указывают на единый источник карбонатов в этих водах — им служит карбонатный материал водовмещающих толщ. Углекисло-сероводородные и пресные воды этого горизонта характеризуются более легким изотопным составом углерода (табл. 2), что обусловлено присутствием в них значительного количества почвенной углекислоты. Промежуточное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в водах скважин 1-е и 2-е подтверждает их формирование в результате смешения локальных пресных вод и движущихся с севера соляно-щелочных вод.

Воды эльбурганского горизонта ($\text{P}_1\text{d-sl}$), за исключением вод из скважин 34-бис, 33-бис, 36-бис и 56, характеризуются околонулевыми или слабоотрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (табл. 2). Такое облегчение изотопного состава растворенного углерода — результат фракционирования $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ при смешении более глубинных соляно-щелочных вод с пресными водами из локальных зон питания. Сильноотрицательные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в скважинах 34-бис, 33-бис и 36-бис ($-10,93$; $-13,73$ и $-9,34$ ‰ соответственно) вызваны изменением значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ при использовании газлифта при эксплуатации скважин, обеспечивающего насыщение воды углекислым газом. Облегченные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в скважине 56, видимо, вызваны поступлением в воду биогенной

углекислоты (почвенной или образованной при окислении рассеянного органического вещества эльбурганских мергелей), так как гидрокарбонат-ион наследует изотопный состав исходного углекислого газа.

В целом очевидно, что подземные воды с высокой минерализацией, за исключением вод с принудительным газлифтом, содержат более изотопно тяжелую угольную углекислоту, чем низкоминерализованные воды (рис. 9). Полученные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{DIC}}$ характеризуются отрицательными величинами и варьируют от $-14,52$ до $-6,58$ ‰ (табл. 2).

Минеральные воды Эссентукского месторождения характеризуются высокой газонасыщенностью ($0,5\text{--}3,5$ дм³/дм³), меняющейся от скважины к скважине. В самом глубоком титон-валанжинском водоносном горизонте, залегающем непосредственно на кристаллических породах фундамента, выявлено аномально высокое содержание углекислого газа, в то время как промежуточный апт-нижнеальбский водоносный горизонт на месторождении характеризуется наиболее низким содержанием газа (часто наблюдается его практически полное отсутствие).

Неравномерная газонасыщенность подземных вод, характерная для титон-валанжинского горизонта, на Эссентукском месторождении лимитируется раскрытостью (или закрытостью) тектонических нарушений в протерозойско-палеозойском фундаменте. В районе расположения скважины 75-бис фиксируется зона повышенной трещинной проницаемости, приуроченной к глубинному широтному Северо-Бугунтинскому разлому [Байдарики и др., 2021].

В целом в *свободной газовой фазе* вод Эссентукского месторождения преобладает (об.%) углекислый газ (его содержание часто доходит до 98), второй по распространенности газ — азот (до 66), далее следует метан (до 29). В незначительном количестве присутствуют кислород (13), аргон (1,86) и гелий (0,98) (табл. 3, рис. 2).

Значения коэффициента N_2/Ar варьируют от 1 до 190, и наиболее низкие его значения (1–15) характерны для проб, отобранных из скважин, которые выводят воду из титон-валанжинского горизонта ($\text{J}_3\text{tt-K}_1\text{v}$). В газах из скважин 9 и 55, выводящих воду из апт-нижнеальбского ($\text{K}_1\text{a-al}_1$) водоносного горизонта, значения отношения N_2/Ar варьируют от 60 до 100, что выше, чем значения этого коэффициента в воздухе. В пробах свободного газа из скважин, выводящих минеральную углекислую воду из сеноман-маастрихтского водоносного горизонта, значения отношения N_2/Ar находятся в диапазоне 1–40, а в углекисло-сероводородных водах этот коэффициент имеет более высокие значения (72–96). Пресные воды из скважины 70 характеризуются очень высоким значением N_2/Ar (280), что много выше, чем отношение N_2/Ar в воздухе и, вероятно, указывает на примесь неатмосферного азота. В газовых пробах из эльбурганского горизонта значения

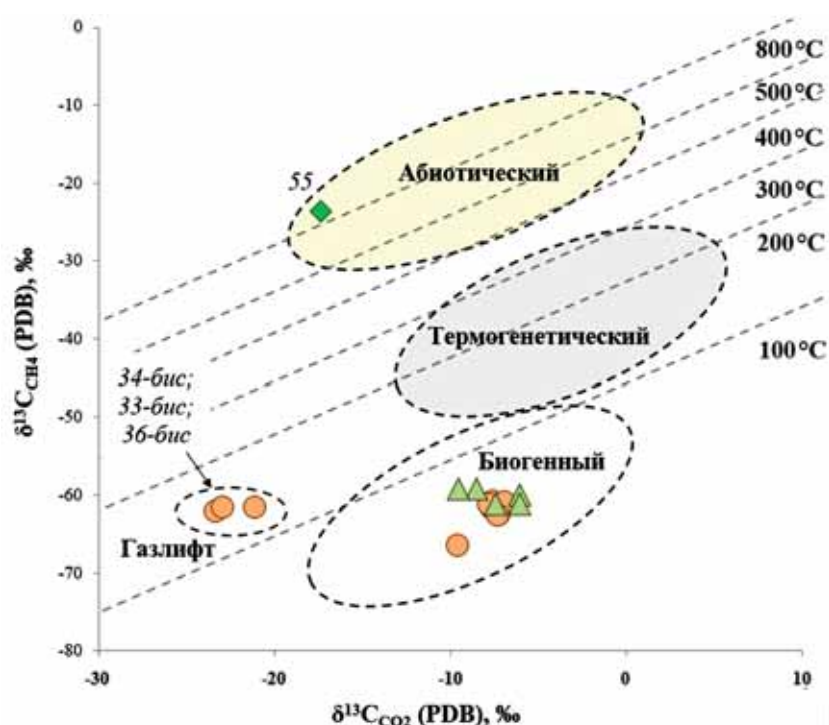
N_2/Ar варьируют от скважины к скважине и находятся в диапазоне 60–270.

Для выявления генезиса азота выполнено 11 самостоятельных определений $\delta^{15}\text{N}$ в азотной фазе попутного газа скважин, также некоторые данные о $\delta^{15}\text{N}$ были заимствованы из работы В.Ю. Лаврушина с соавторами [Лаврушин и др., 2020]. Значения $\delta^{15}\text{N}$ в азоте попутных газов минеральных вод Эссентукского месторождения варьируют довольно значительно — от $-2,31$ до $2,50$ ‰ (табл. 3), что указывает на различный источник газа в минеральных водах. Типично атмосферный азот ($\delta^{15}\text{N}$ близко к $0 \pm 0,5$ ‰) характерен для большинства минеральных вод скважин, выводящих воду из палеогенового (скважины 57-РЭ-бис, 41-бис, 418-бис, 56, 39-бис) и сеноман-маастрихтского (за исключением скважины 71) водоносных горизонтов. Газовая фаза проб, отобранных из скважин 34-бис, 17-бис и 36-бис, демонстрирует слабоотрицательные значения $\delta^{15}\text{N}$ (от $-1,54$ до $-2,31$ ‰). Азот из наиболее глубокой скважины 1-КМВ-бис, выводящей воду из титон-валанжинского ($\text{J}_3\text{tt-K}_1\text{v}$) водоносного горизонта, также характеризуется изотопно легкими значениями $\delta^{15}\text{N}$ ($-2,0$ ‰). Такие значения свидетельствуют о возможной примеси мантийного азота ($\delta^{15}\text{N}_{\text{мантийный}} \approx -5$ ‰), в $\text{N}_{2\text{газ}}$ минеральных вод [Cartigny, Marty, 2013]. Изотопно тяжелый азот ($\delta^{15}\text{N}$ от $+1,2$ до $+2,5$) обнаружен в попутном газе из скважин 55, 71 и 24-бис-1 (табл. 3). Такие значения указывают на примесь корового азота ($\delta^{15}\text{N}_{\text{коровый}} \approx +6$ ‰) в $\text{N}_{2\text{газ}}$ по данным [Cartigny, Marty, 2013]. Таким образом, изотопные характеристики азота в газовой фазе Эссентукского месторождения указывают на его полигенетический генезис.

Азот имеет преимущественно атмосферное происхождение, однако в некоторых локальных обстановках возможен дополнительный источник этого газа либо из глубинных частей земной коры ($\text{N}_{\text{мантийный}}$), либо в результате деградации водовмещающих толщ ($\text{N}_{\text{коровый}}$).

Изотопный состав углерода в газовой фазе ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) позволил выявить генезис углеродсодержащих газов в минеральных водах Эссентукского месторождения (рис. 10, табл. 3). Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ варьируют в широком диапазоне — от $-23,34$ до $-6,03$ ‰. Максимальные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ($-1,96$ – $-2,46$ ‰) характерны для газов наиболее глубокого титон-валанжинского водоносного горизонта. В составе попутных газов этого горизонта практически совсем отсутствует метан. Такие показатели очень близки к значениям $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{карб}}$ варьирует от -2 до $+2$ ‰), образованного при термическом разложении карбонатных комплексов. Для этого горизонта наиболее вероятны два источника CO_2 : значительная доля поступает при метаморфогенном преобразовании карбонатной толщи, однако нельзя исключать и незначительную примесь мантийного газа, поступающего из фундамента через открытые трещины.

Рис. 10. Бинарная диаграмма распределения стабильного изотопа углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$) в попутном газе минеральных вод Эссентукского месторождения



На рис. 10 отчетливо выделяется группа скважин (36-бис, 33-бис и 34-бис), выводящих минеральные воды из эльбурганского горизонта, с весьма изотопно легкими значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, которые свойственны газам биогенного происхождения [Batard et al., 1982]. Как уже говорилось ранее, эти скважины работают в принудительном режиме эксплуатации с помощью газлифта, и полученные значения показывают фракционирование $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ при этом процессе. Другие скважины, выводящие воду из $\text{P}_1\text{d-sI}$ толщи, демонстрируют значительно более тяжелые значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, расположенные в достаточно узком интервале значений — от $-9,59$ до $-6,87$ ‰ (табл. 3). Весьма близкие значения содержания $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ($-9,52 \div -6,03$ ‰) характерны и для минеральных вод, выводимых из сеноман-маастрихтского (K_2) водоносного горизонта. Такие сходные значения подтверждают предположение о едином источнике углекислого газа для минеральных вод обоих горизонтов, которым, вероятно, является мантийная углекислота, изотопные значения для которой составляют $-8 \div -3$ ‰ [Deines et al., 1974]. Более высокие значения, фиксируемые в ряде скважин (24-бис-1, 1-е и 2-е), вероятно, свидетельствуют о привносе углекислоты биогенного генезиса.

Содержание $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ в водах, добываемых из апт-нижнеальбского (K_{1a-aI_1}) водоносного горизонта, достаточно низкие ($-17,35 \div -16,37$ ‰) и близки к верхнему порогу биогенного (почвенного) CO_2 , образованного при окислении органического вещества, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{почв}}$ варьирует от -30 до -18 ‰ [Лепокурова, 2018], что позволяет говорить о почвенном генезисе данного газа.

Таким образом, можно утверждать, что углекислый газ в минеральных водах Эссентукского месторождения не имеет единого источника, а ха-

рактеризуется смесью газов различного происхождения — мантийного, биогенного и метаморфогенного.

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ во всех изученных пробах, кроме скважины 55, весьма схожи, варьируют незначительно в диапазоне от $-66,41$ до $-59,20$ ‰ и попадают в поле метана биогенного генезиса (рис. 10). Исключение составляет только проба, отобранная из скважины 55 (K_{1a-aI_1} водоносный горизонт), характеризующаяся более тяжелыми значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ($-23,66$ ‰), характерными для абиотического метана (рис. 10).

Изотопные определения сульфатных форм серы позволили выявить источники сульфата в минеральных водах исследуемого района. В целом для вод Эссентукского месторождения характерно незначительное содержание сульфат-иона, увеличивающееся вниз по разрезу (табл. 1). Наибольшая концентрация сульфат-иона выявлена в водах, извлекаемых из титон-валанжинского ($\text{J}_3\text{tt-K}_1\text{v}$) водоносного горизонта (до $831,1$ мг/л). В водах эльбурганского ($\text{P}_1\text{d-sI}$) и сеноман-маастрихтского (K_2) водоносных горизонтов содержание сульфат-иона незначительное, менее 10 мг/л практически во всех скважинах (за исключением четырех: 24-бис-1, 70, 1-е и 2-е, табл. 1). Воды скважин 1-е и 2-е — углекисло-сероводородные, содержат до 20 мг/л $\text{H}_2\text{S}_{\text{раств}}$. Воды, выводимые из K_{1a-aI_1} водоносного горизонта, в среднем содержат $142,1$ мг/л сульфат-иона.

Результаты изотопных исследований показали, что для минеральных вод эльбурганского горизонта (скважина 24-бис-1) характерен утяжеленный состав $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} +17,2$ ‰ (табл. 2, 4, рис. 11), соответствующий изотопному составу сульфатов из мергелей эльбурганского горизонта, по данным [Потапова и др., 2018]; $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} \approx +12,4$ ‰. Схожий изотопный состав серы сульфатов наблюдается и в водах титон-ва-

Таблица 4

Изотопный состав серы в минеральных водах и водовмещающих породах Эссентукского месторождения

Водоносный горизонт	Индекс	Скважина	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ в породах*, ‰	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ в водной фазе, ‰
Датско-зеландский (эльбурганский)	P ₁ d-sl	24-бис	сульфаты мергелей, 12,2÷12,5	17,4÷17,7
Сеноман-маастрихский	K ₂	1-е	нет данных	3,2÷5,0
		2-е		1,3÷3,9
		70		4,01÷5,45
Апт-нижнеальбский	K ₁ a-al ₁	9	пирит, -11,0	-23,3÷-23,8
		55		-16,7÷-16,8
Титон-валанжинский	J ₃ tt-K ₁ v	75-бис	сульфаты, 12,2÷20,4	17,7÷17,8
		1-KMB-бис		17,2÷17,3

* Данные из [Панкина и др., 1966; Потапов, Дубинина, 2018].

ланжинского (J₃tt-K₁v) горизонта, где $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ также имеет положительные значения (17,3 ÷ 17,8 ‰). Подобные значения выявлены у гипсов и ангидритов, слагающих этот комплекс, — 12,2 ÷ 20,4 ‰ [Панкина и др., 1966].

Минеральные воды, выводимые из сеноман-маастрихтского водоносного горизонта, характеризуются также положительными, но более низкими значениями $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ (2,6÷4,7 ‰) (табл. 2, рис. 11), чем воды вышележащего и нижележащего горизонтов. Значения $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ безуглекислых вод (скважина 70) и углекисло-сероводородных вод (скважины 1-е и 2-е) близки, что указывает на единый источник серы в этих водах.

Отрицательные значения и облегченный изотопный состав сульфата характерен как для вод апт-нижнеальбского водоносного горизонта (от -16,8 до -23,6 ‰), так и для пиритов из песчаников нижнего мела ($\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = -11,0$ ‰) [Потапов и др., 2018]. Вероятно, сульфат в водах этого водоносного комплекса формируется при растворении сульфидов, содержащихся в песчаниках и аргиллитах.

Таким образом, растворенный сульфат в минеральных водах Эссентукского месторождения в различных водоносных горизонтах поступает в воду при растворении водовмещающих толщ; но нет данных, указывающих на возможные перетоки подземных вод между горизонтами. В целом поступление сульфатов в воды эльбурганского, титон-валанжинского водоносного горизонта обусловлено процессами растворения гипсов и ангидритов водовмещающих отложений. В воды апт-нижнеальбского горизонта сульфат-ион попадает при окислении пирита водовмещающих толщ. Дополнительным источником сульфатов в водах сеноман-маастрихтского водоносного горизонта, помимо водовмещающих пород, служат пресные воды из области питания горизонта.

Основной источник сероводорода в исследуемых углекисло-сероводородных водах скважин 1-е и 2-е — продукты жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, которые генерируют H₂S, потребляя органическое вещество осадочных пород территории. Согласно предыдущим исследованиям,

например [Потапов, 2018], установлено, что практически все подземные воды основных продуктивных водоносных горизонтов рассматриваемого региона содержат сульфатредуцирующие бактерии, которые активно растут на различных питательных средах (водорастворенное органическое вещество, водород, метан и др.). В результате анаэробной сульфатредукции бактериями исходных вод со значительным содержанием сульфат-иона происходит заметное снижение концентрации сульфатов и формирование растворенного сероводорода. Полученные нами данные хорошо согласуются с имеющимися работами о формировании углекисло-сероводородных вод Эссентукского месторождения [Потапов, 2012; Потапов и др., 2018; Панкина, 1966].

Заключение. Анализ новых данных о химическом, газовом и изотопном составе природных минеральных вод Эссентукского месторождения позволил выявить общие закономерности условий их формирования.

В целом минеральные воды Эссентукского месторождения характеризуются латеральной и вертикальной зональностью. Гидрогеологические, гидрогеохимические, газогидрохимические условия постепенно изменяются в северо-восточном направлении с увеличением глубины залегания водоносных горизонтов в разрезе и с удалением от южной питающей границы в плане.

Состав стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ и $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$) в водной фазе варьирует в диапазоне от -13,75 до -9,69 ‰ и от -101,08 до -74,34 ‰ соответственно. Воды эльбурганского и сеноман-маастрихтского водоносных горизонтов характеризуются идентичным изотопным составом, что свидетельствует о едином или близком источнике формирования. Вероятно, эти воды изначально были метеорными, а их солевой состав сформировался при взаимодействии атмосферных осадков с водовмещающими породами при активном участии газовой фазы. Минеральные воды апт-нижнеальбского и титон-валанжинского водоносных горизонтов весьма сильно отличаются от вод вышележащих горизонтов, при этом они также соответствуют ГЛМВ, что свидетельствует об их преимущественно инфильтрационном гене-

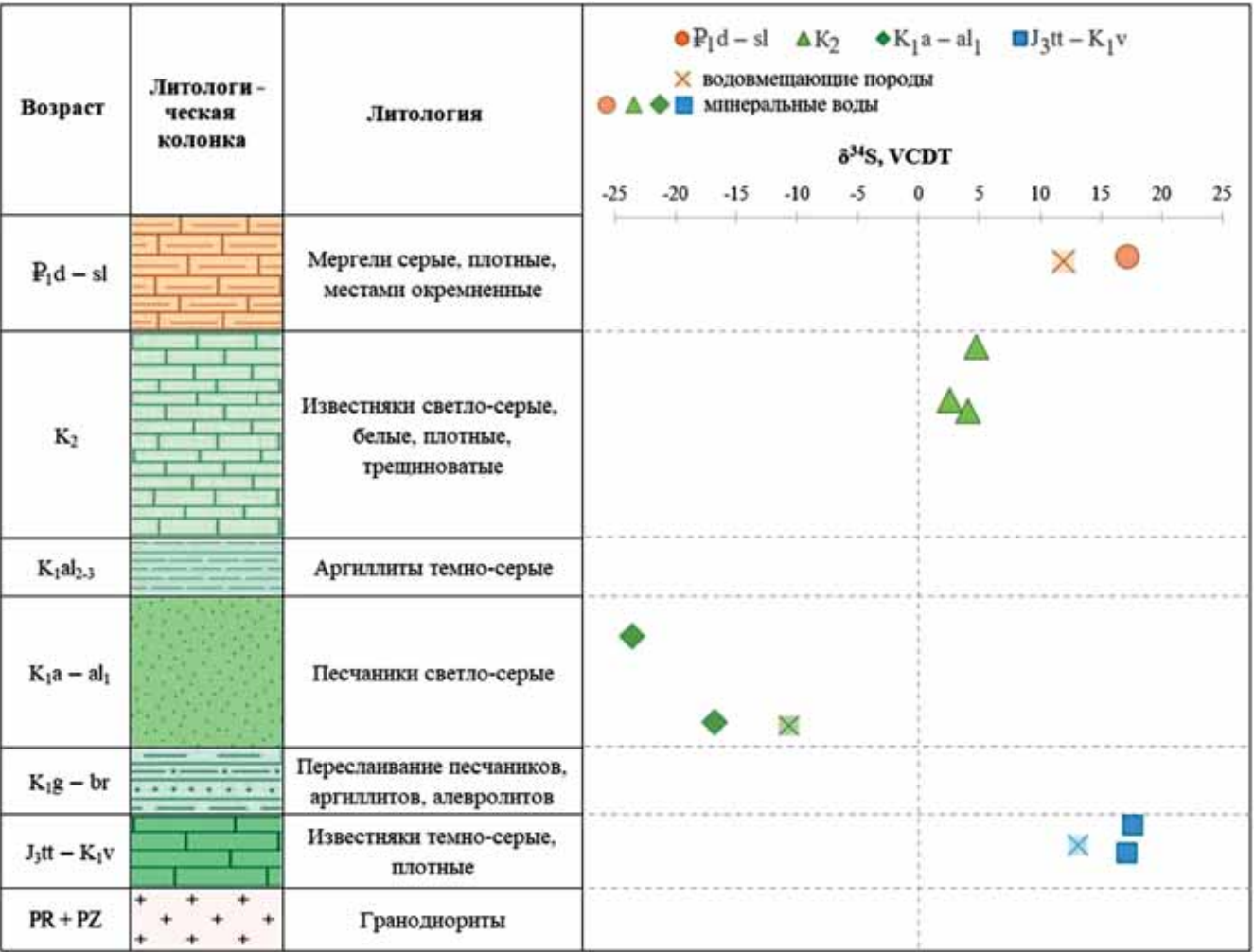


Рис. 11. Изотопный состав серы в минеральных водах Ессентукского месторождения. Данные о изотопном составе серы в породах из [Потапов и др., 2017]

зисе. Наиболее изотопно легкие значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (от $-13,75$ до $-12,91$ ‰) и $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ (от $-101,08$ до $-93,49$ ‰) апт-нижнеальбского водоносного горизонта обусловлены либо большей долей зимних осадков, либо расположением области их питания на более высоких отметках рельефа. Отклонение содержания $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ от глобальной линии метеорных вод (так называемый кислородный сдвиг) в некоторых пробах отражает исходное испарительное концентрирование в водоемах, при котором происходило накопление тяжелых изотопов водорода и кислорода.

Анализ состава газа и изотопный состав углерода углекислоты ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) и метана ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$), а также углерода гидрокарбонат-иона ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) позволил рассмотреть источники газовой составляющей минеральных вод Ессентукского месторождения, которые выявили их смешанный генезис. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ минеральных вод Ессентукского месторождения варьируют в широком диапазоне — от $-14,43$ до $+8,59$ ‰. Наиболее тяжелый углерод ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) относится к пробе воды из титон-валанжинского водоносного горизонта, что может указывать на поступление гидрокарбоната в воду за счет рас-

творения карбонатных толщ. Наиболее легкий углерод $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ характерен для пробы воды из апт-нижнеальбского водоносного горизонта, что указывает на его биогенный источник. По значениям ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) для вод титон-валанжинского водоносного горизонта сложно выявить единый источник газовой составляющей, скорее всего, это смесь разных генетических типов углекислотного флюида (мантийного и метаморфогенного). Воды эльбурганского и сеноман-маастрихтского водоносных горизонтов характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, близкими к значениям мантийной углекислоты. Более высокие значения, фиксируемые в ряде скважин, вероятно, свидетельствуют о привносе углекислоты биогенного генезиса. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ изменяются от $-66,41$ до $-59,20$ ‰ и близки к этим показателям для метана биогенного генезиса.

Изотопные характеристики газообразного азота минеральных вод Ессентукского месторождения указывают на несколько источников поступления газа: в верхние водоносные горизонты N_2 в основном поступает из атмосферы, однако в более глубоких слоях существует дополнительный источник газа: либо из глубинных частей земной коры (скважина

1-КМВ-бис), либо из водовмещающих толщ (скважины 55, 71).

Изотопные характеристики $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ сульфат-иона позволили установить основные источники поступления серосодержащих компонентов в исследуемые минеральные воды. Выявлено, что сульфат-ион в разных водоносных горизонтах имеет различный генезис и поступает в воду преимущественно при растворении сульфатов (или сульфидов) водовмещающих толщ. Основной источник растворенного

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абрамов В.Ю. Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях: Автореф. докт. дисс. М., 2015. 192 с.

Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю. Особенности формирования термогазохимического состава минеральных вод Ессентукского месторождения // Разведка и охрана недр. 2010. № 10. С. 27–32.

Байдарики Е.А., Поздняков С.П., Сартыков А.С. и др. Результаты работ по переоценке запасов Ессентукского месторождения // Геология и недропользование. Вып. 4. М.: Евразийский союз экспертов по недропользованию, 2021. С. 130–150.

Иванов В.В. Кавказские минеральные воды. М.: 1-я типография Профиздата, 1972. 157 с.

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

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Покровский Б.Г. и др. Изотопный состав азота и углерода в газах углекислых вод Северного Кавказа // Геохимия. 2020. Т. 65, № 11. С. 1115–1128. DOI: 10.31857/S0016752520110084.

Лаврушин В.Ю., Лисенков А.Б., Айдаркожина А.С. Генезис Ессентукского месторождения углекислых вод (Северный Кавказ) // Геохимия. 2020. Т. 65, № 1. С. 77–91.

Ленкурова О.Е. Содовые подземные воды юго-востока Западной Сибири: геохимия и условия формирования: Автореф. докт. дисс. Томск, 2018. 217 с.

Овчинников А.М. Минеральные воды. 2-е изд. М.: Гостеолтехиздат, 1963. 375 с.

Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л., Гриненко В.А. и др. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом // Геохимия. 1966. № 9. С. 1087–1094.

Пантелеев И.Я. Ессентукские соляно-щелочные воды в системе Кавказских Минеральных вод. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 262 с.

Потапов Е.Г. Геолого-гидрогеологические и гидрохимические особенности формирования углекислых минеральных вод содового типа района КМВ: Автореф. канд. дисс. Пятигорск, 1986.

Потапов Е.Г. Эволюция взглядов на генезис углекислых минеральных вод Ессентукского месторождения // Сб. памяти А.Н. Воронова / Под ред. Е.П. Каюковой. СПб., 2018. С. 87–91.

Потапов Е.Г., Айдаркожина А., Лаврушин В.Ю. и др. Влияние рассеянного органического вещества горных пород на состав минеральных вод района КМВ // Подземные воды востока России: Мат-лы Всеросс. Совещ. по

сероводорода в минеральных водах представлен исходным сульфат-ионом, восстановленным до H_2S в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов.

Финансирование. Исследования выполнены при поддержке РНФ (проект № 21-77-00060 «Условия и механизмы формирования, современное состояние и перспективы использования минеральных вод курорта Ессентуки»).

подземным водам Востока России (XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). Новосибирск, 2018. С. 389–393.

Потапов Е.Г., Данилов С.Р. История изучения углекислых минеральных вод Ессентукского месторождения // Курортная медицина. 2012. № 3. С. 9–12.

Потапов Е.Г., Данилов С.Р., Гаджиханова С.У. Результаты экспериментальных исследований процессов формирования минеральных вод Ессентукского месторождения // Разведка и охрана недр. 2013. № 2. С. 41–45.

Потапов Е.Г., Данилов С.Р., Гаджиханова С.У. Генезис углекисло-сероводородных минеральных вод Ессентукского месторождения по данным гидрохимических, микробиологических и изотопных исследований // Курортная медицина. 2017. № 1. С. 11–16.

Потапов Е.Г., Дубинина Е.О. Изотопный состав серы пород и подземных вод района КМВ // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Мат-лы третьей Всеросс. научн. конф. с международным участием. Улан-Удэ, 2018. С. 308–311.

Шагоянци С.А. Особенности вертикальной зональности подземных вод в Ессентукской зоне нарушений на КМВ // Тез. докл. V конф. по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа. Ессентуки, 1980. С. 345–346.

Шинкоренко А.Л. Гидрогеохимическая характеристика и вопросы генезиса Ессентукских углекислых вод // Тр. Гос. бальнеологического института на КМВ. 1946. Вып. 23–25. С. 457–460.

Batard F., Baubron J.S., Bosch B. et al. Isotopic identification of a deep origin in French thermomineral waters // J. Hydrology. 1982. Vol. 56. P. 1–21.

Cartigny P., Marty B. Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: the emergence of life and the atmosphere–crust–mantle connection // Elements. 2013. Vol. 9, N 5. P. 359–366. DOI: <https://doi.org/10.2113/gselements.9.5.359>.

Deines P., Langmuir D., Harmon R.S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1974. Vol. 38, Iss. 7. P. 1147–1164.

Filimonova E., Kharitonova N., Baranovskaya E. et al. Geochemistry and therapeutic properties of Caucasian mineral waters: a review // Environ. Geochem. and Health. Springer Nature (Switzerland), 2022.

Filimonova E., Lavrushin V., Kharitonova N. et al. Hydrogeology and hydrogeochemistry of mineral sparkling groundwater within Essentuki area (Caucasian mineral water region) // Environ. Earth Sci. 2020. Vol. 79. P. 15.

Статья поступила в редакцию 06.06.2022,
одобрена после рецензирования 08.06.2022,
принята к публикации 22.11.2022