ГЕНЕЗИС ЕССЕНТУКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД (СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ)

© 2020 г. В. Ю. Лаврушин^{а, *}, А. Б. Лисенков^{b, **}, А. С. Айдаркожина^а

^аГеологический институт РАН

Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия ^bРоссийский государственный геологоразведочный Университет им. Серго Орджоникидзе vл. Миклухо-Маклая, 23, Москва, 117997 Россия

> *e-mail: v_lavrushin@ginras.ru **e-mail: lisenkov.rsgpu@mail.ru Поступила в редакцию 06.04.2018 г. После доработки 13.08.2018 г. Принята к публикации 14.08.2018 г.

Рассмотрены геотермические особенности формирования, характеристики макро- и микрокомпонентного солевого состава, а также изотопные характеристики водной (δ^{18} O и δ^{2} H) и газовой (δ^{13} C в CO₂ и CH₄, ³He/⁴He) фазы углекислых минеральных вод Северного Предкавказья. Это позволило проанализировать существующие модели формирования Ессентукского месторождения минеральных вод. Было показано, что поступление водных масс из области Нагутского месторождения, хотя и может полностью обеспечить формирование солевого состава вод Ессентукского месторождения, хотя но, не объясняет наблюдаемые различия изотопных характеристик газовой и водной фаз этих месторождений. Последние невозможно объяснить без привлечения дополнительных источников вещества (преимущественно газов), не связанных с Нагутским месторождением. Высказана гипотеза, что ессентукские "соляно-щелочные" воды могут иметь "реликтовое" происхождение.

Ключевые слова: минеральные углекислые воды, химический (солевой) состав подземных вод, газы, микрокомпоненты, изотопный состав углерода, кислорода, водорода, генезис вод **DOI:** 10.31857/S0016752520010082

введение

Несмотря на кажущуюся простоту геологических условий формирования месторождений минеральных вод, вопросы их генезиса до сих пор остаются дискуссионными. Это в первую очередь касается происхождения месторождений "соляно-щелочных" вод типа Ессентуки № 4 и 17 (вод HCO₃-Cl-Na-типа), локализующихся в районе Кавказских Минеральных Вод (далее КМВ). Эти воды добываются из позднемелового водоносного комплекса в районе г. Ессентуки. Необычность Ессентукского месторождения заключается в отсутствии "корней" месторождения (Овчинников, 1946). В подстилающих его отложениях раннего мела циркулируют воды с более низкой минерализацией и другого химического состава, в котором значительную роль играют ио-

ны SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Гипотезы, объясняющие образование вод типа Ессентуки, можно подразделить на две группы (Шинкоренко, 1946; Пантелеев, 1963; Шагоянц, 1980; Потапов, Данилов, 2012). Первая объединяет гипотезы, в основу которых положены представления об инжекции (внедрении) соляно-щелочных вод в водоносный комплекс позднего мела с глубины (из фундамента). При этом эти воды каким-то образом минуют водоносные горизонты юры и раннего мела.

Вторая – подразумевает внедрение углекислых вод из валанжин-титонского в позднемеловой комплекс с последующим превращением их в воды HCO₃-Cl-Na-типа. Это превращение происходит в результате биогенной сульфат-редукции и взаимодействия вод с породами, обогащенными "морским" солевым комплексом. В результате воды HCO₃-SO₄-Cl Na-Ca типа модифицируются в HCO₃-Cl-Na воды "Ессентукского типа".

Поскольку в районе г. Ессентуки явных признаков такого проникновения вод в позднемеловой горизонт из подстилающих водоносных комплексов не наблюдается, была предложена другая модель формирования Ессентукского месторождения. По мнению С.А. Шагоянца (1980), Е.Г. Потапова и Е.Г. Данилова (2012) формирование соляно-щелочных вод в позднемеловом водоносном комплексе в районе г. Ессентуки связано с миграцией водных масс вверх по простиранию пласта позднемеловых отложений из района Нагутского месторождения.

Важным аргументом в пользу этой модели является то, что только в районе Нагутской площади в раннемеловом комплексе встречаются воды близкого к Ессентукам 4 и 17 химического состава, а из позднемелового комплекса этого месторождения добываются воды практически идентичные Ессентукам 4. Кроме того детальные исследования гидрогеологических особенностей месторождений минеральных вод КМВ показывают (Кавказские минеральные воды, 1972), что на некоторых участках водоносных горизонтов движение вод действительно происходит не только в северном (по падению пластов), но и в южном направлении (вверх по их падению).

В связи с этим, целью данной работы было проведение критического анализа существующих гипотез формирования Ессентукского месторождения с точки зрения результатов изотопно-геохимических исследований минеральных вод района КМВ.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Главным объектом исслелований является Предкавказский артезианский бассейн, в структуру которого входит Ессентукское месторождение района КМВ (рис. 1а). В геологическом строении осадочного чехла выделяют 4 водоносных комплекса (рис. 1б), в которых циркулируют минеральные воды (Кавказские минеральные воды, 1972). Ранне-среднеюрский (J_1-J_2) распространен локально только в близи южной границы Кисловодского месторождения и на севере – в районе Нагутского месторождения. Он представлен песчано-глинистыми отложениями. В районе г. Кисловодск из-за плохой расчлененности юрских отложений его объединяют с водоносным комплексом поздней и средней юры (J₁-J₃). Остальные комплексы имеют региональное распространение.

Титон-валанжинский (J_3 tt- K_1 v) — представлен загипсованными глинами, гранитной дресвой и известняками (титон), в поздней части – доломитизированными известняками (валанжин). Раннемеловой (апт-альбский – K₁a-al) – терригенный, сложен песчано-глинистыми отложениями. Позднемеловой (K₂) – карбонатный, представлен известняками и мергелями. В районе г. Ессентуки он объединяется с водоносным комплексом ранне-палеогенового возраста, сложенным преимущественно мергелями ессентукской (эльбурганской) свиты. Подстилающие осадочный чехол породы кристаллического фундамента палеозойского возраста считаются малоперспективными для обнаружения месторождений минеральных вод. Несмотря на большое количество скважин,

достигших фундамента, водопритоков из них получено не было.

Водоносные комплексы, характеризуясь моноклинальными условиями залегания, погружаются в северном направлении (рис. 16). Поэтому в генеральном плане область их водного питания располагается на юге – в предгорных и горных районах Большого Кавказа в зонах вы хода водовмещающих пород на поверхность земли. Предполагается (Кавказские минеральные воды, 1972), что водоносные комплексы в ненарушенном залегании почти полностью гидрогеологическиизолированы друг от друга. Их гидродинамическая взаимосвязь может осуществляться только по контактным зонам лакколитов плиоценового возраста или по зонам разломных нарушений, нарушающим целостность водоупорных горизонтов. Формирование месторождений углекислых вод, как правило, связано с такими зонами, по которым происходит инжекция вулканогенной углекислоты в водоносные горизонты.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для решения этих задач в 2016 г на территории Кавказских Минеральных Вод было опробовано 29 скважин (рис. 1а, б). В результате были охарактеризованы все основные водоносные комплексы КМВ, из которых производится добыча минеральных вод. Полевое опробование включало в себя отбор проб воды и газа для химических и изотопных исследований.

Пробы воды, предназначенные для определения концентраций макро- и микрокомпонентов, отфильтровывались через фильтр 0.45 µ и консервировались азотной кислотой, а затем анализировались методами ICP-AES и ICP-MS в Аналитическом центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Измерения производились на приборах ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash, США) и X-7 ICP-MS (Thermo Elemental, США). Погрешность определения концентраций отдельных компонентов этими методами составляла около 10–15%, но вблизи предела обнаружения могла достигать 50%.

Общий химический состав свободных газов определялся в ГИН РАН на газовом хроматографе "Кристалл-2000М" методом абсолютной калибровки с использованием стандартных газовых смесей. Определение концентраций метана и углекислоты проводилось на пламенно-ионизационном детекторе, оснащенном метанатором, а водорода и кислорода — на детекторе теплопроводности (катарометре). Погрешность определений по каждому компоненту не превышала 0.5 об. %.

Пробы воды для изотопных исследований фильтровались через фильтр 0.45 µ и хранились без какой-либо консервации в холодильнике. Для



Рис. 1. Схема расположения опробованных скважин КМВ (а) и гидрогеологический разрез по линии А–Б (б) (построен на основе геологического разреза по (Рошаль, Клюквин, 2017)). На рис. (а) цифрами обозначены месторождения минеральных вод: 1 – Красновосточное, 2 – Верхнеподкумское, 3 – Кисловодское, 4 – Ольховское, 5 – Пятигорское, 6 – Ессентукское, 7 – Лысогорское, 8 – Бештаугорское, 9 – Железноводское, 10 – Кумагорское, 11 – Нагутское. Условные обозначения на рис. (б): *1* – водоносные комплексы; *2* – водоупорные горизонты; *3* – разломные нарушения.

ГЕОХИМИЯ том 65 № 1 2020



Рис. 2. Зависимость измеренных температур воды в скважинах КМВ от глубины вскрытия водоносного горизонта. Условные обозначения: 1-5 – воды разновозрастных водоносных комплексов ($1 - K_2 - P_1el; 2 - K_1 a-al; 3 - K_1v_2; 4 - J_3tt-K_1v; 5 - J_1-J_3$); прямой линией показана нормальная зависимость T от h, обусловленная существующими градиентами температур; овалом – группа скважин, в которых эта зависимость в силу разных причин нарушается (пояснения в тексте).

определения изотопного состава растворенных форм неорганического углерода δ^{13} C(TDIC). а также водорода и кислорода Н₂О в Лаборатории геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН использовался комплекс аппаратуры корпорации Thermoelectron, включающий масс-спектрометр Delta V Advantage и установку Gas-Bench-II (определение $\delta^{13}C(TDIC)$, δD и $\delta^{18}O$ в H₂O). Кроме того в состав данного комплекса входил газовый хроматограф Trace GC Ultra, с помощью которого выполнялось разделение газовых смесей с последующим определением на масс-спектрометре изотопного состава углерода в CO₂ и CH₄ в пробах свободного газа. Все значения δ¹³С приводятся в промилле (%) относительно стандарта – V-PDB, δD и $\delta^{18}O$ – промилле относительно стандарта V-SMOW. Точность определений δ^{13} С и δ^{18} О составляет $\pm 0.2\%$, а $\delta D - \pm 3\%$.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Геотермические условия формирования минеральных вод

Температура воды в исследованных нами скважинах варьировала в широком диапазоне величин — от 10 до ~70°С. Минимальные температуры вод близки к среднемноголетним значениям температуры воздуха и, очевидно, характеризуют воды зоны активного водообмена. Поскольку в северном направлении происходит увеличение

глубин залегания всех водоносных комплексов, то и температура воды устойчиво возрастает в этом направлении (рис. 2). Лучше всего эта зависимость прослеживается для позднемелового и апт-альбского водоносных комплексов.

Прямолинейная зависимость температуры от глубины (рис. 2) позволяет оценить региональное значение градиента температур величиной в 40– 42 град/км. На рисунке также выделяется компактная группа, располагающаяся значительно ниже тренда температур. В нее входят в основном скважины, вскрывающие воды ранне-среднеюрского, титон-валанжинского и апт-альбского водоносных комплексов Кисловодского месторождения. Вероятно, учитывая приближенность этого месторождения к горной системе Большого Кавказа, пониженные значения t воды здесь могут быть связаны с большой мощностью зоны активного водообмена, которая, судя по этим построениям, может превышать 2000 м.

Положение отдельных точек на рис. 2 выше линии тренда может быть следствием перетока глубинных (более горячих) вод в вышележащие горизонты.

Особенности солевого состава вод

Литологический состав водовмещающих пород (их вещественный состав, фильтрационные свойства, состав поровых вод) накладывают определенный отпечаток на геохимические особенности состава минеральных вод различных водоносных комплексов района КМВ. Кроме того, на их геохимические особенности оказывают влияние межпластовые перетоки и степень гидрогеологической открытости горизонта в плане проникновения инфильтрационных вод. Все эти факторы приводят к тому, что в пределах одного и того же водоносного комплекса часто обнаруживаются воды различного состава. Тем не менее, все же можно определить общие особенности геохимического облика вод различных комплексов.

Макрокомпоненты. Воды характеризуются диапазоном минерализации — от 0.6 до 15.2 г/л. Самой низкой минерализацией (<2 г/л) отличаются воды, взаимодействующие с инфильтрационными водами. В целом, отмечается тенденция к увеличению общей минерализации в северном направлении. В районе Ессентукского месторождения хорошо заметна инверсия общей минерализации — в водоносном горизонте K₂, из которого добывают Ессентуки 4 и 17. Здесь средняя минерализация воды по нашим данным составляет ~10 г/л, в то время как в подстилающих водоносных горизонтах она характеризуется величиной ~4.5 г/л.

Основным компонентом *анионного состава* минеральных вод района КМВ почти всегда явля-



Рис. 3. Соотношение основных анионов и катионов в солевом составе минеральных вод различных водоносных комплексов района KMB. Условные обозначения: *1* – воды верхнемелового комплекса (K₂); *2* – воды апт-альбского комплекса (K₁ a-al); *3* – воды валанжинского и юрских водоносных комплексов (J-K₁v).

ется ион HCO_3 (рис. 3). На его долю в солевом составе приходится от 35 до 81 мг-экв%. Композиция остальных анионов и катионов сильно зависит от того к какому водоносному комплексу приурочены воды.

Наиболее контрастные различия вод водоносных комплексов наблюдаются по сульфат-иону. В водоносных комплексах юры и раннего мела доля сульфат-иона среди анионов варьирует от ~20 до 40 мг-экв %. В абсолютном выражении его концентрация здесь достигает 1.5–2 г/л (Кавказские минеральные воды, 1972). Очевидно, это

ГЕОХИМИЯ том 65 № 1 2020

связано с наличием в позднеюрских отложениях загипсованных глин и песчаников.

Исключение составляют только минеральные воды апт-альбского горизонта, вскрытые на Нагутском месторождении. В них доля сульфатиона не превышает 4 мг-экв % (или 0.05–0.2 г/л).

В водоносном комплексе позднего мела в пределах КМВ концентрация сульфат-иона варьирует от 0 до 0.8 г/л. Его полное отсутствие характерно для вод Ессентукского месторождения, а максимальные концентрации — для вод Железноводска (Пантелеев, 1963). Считается (Кавказские мине-



Рис. 4. Соотношение концентраций хлор- и гидрокарбонат-иона в минеральных водах района KMB.



Рис. 5. Зависимость концентрации хлор-иона в минеральных водах КМВ от глубины скважины. Прямой линией показан тренд для вод юрско-ранне-меловых водоносных комплексов, окружностью — выделена группа фигуративных точек вод поздне-мелового комплекса по химическому типу, относящихся к Ессентукам 4 и 17. В эту группу также вошла вода из скв. 47 Нагутского месторождения (горизонт К₃m₂).

ральные воды, 1972), что последние по всем геохимическим признакам (высокой доли SO_4^{2-} и Ca^{2+} в солевом составе), хотя и добываются из позднемелового комплекса, но генетически связаны с апт-альбским водоносным комплексом.

Водоносные комплексы КМВ также довольно сильно различаются по концентрациям HCO₃ и Cl-ионов – максимальные концентрации иона HCO₃ (до 5.6 г/л) характерны для вод апт-альбского комплекса Нагутского месторождения и позднемелового Ессентукского. По этому критерию они являются близкими аналогами.

Однако существенные различия между позднемеловым и более древними комплексами (в том числе и апт-альбского горизонта Нагутского месторождения, из которого добываются воды аналогичные Ессентукам 4 и 17) наблюдаются по концентрации хлор-иона. Если в юрско-раннемеловых горизонтах концентрация хлор-иона заметно ниже 1 г/л, то в позднемеловом горизонте Ессентукского месторождения она достигает почти 2 г/л. Предполагается (Кавказские минеральные воды, 1972), что повышенные концентрации хлоридов в водах позднемелового комплекса связаны с солевым комплексом седиментационных вод морского генезиса, который частично сохранился в плохо проницаемых блоках массивных известняков К₂. Интересно также отметить, что между концентрациями хлоридов и гидрокарбонатов существует функциональная зависимость прямого характера (рис. 4).

Она может отражать процессы разбавления минеральных вод с высоким содержанием хлоридов и гидрокарбонатов маломинерализованной водой атмогенного генезиса. Очевидно, что эти процессы также отражают зависимость концентрации хлор-иона в воде от глубины скважины (рис. 5). В общую закономерность не вписываются только воды позднемеловых отложений типа Ессентуки (Ессентукского и Нагутского месторождений). Теоретически, такое положение этих вод на рис. 5 может указывать на их поступление (инжекцию) с глубины или на миграцию вод со стороны Нагутской площади (с севера) вверх по падению пластов позднемеловых отложений.

По композиции основных катионов минеральные воды разновозрастных комплексов также довольно сильно различаются. Особенно наглядны различия вод позднемелового и более древних комплексов по содержанию кальция и натрия (рис. 3). В водах водоносных горизонтов от ранней юры до раннего мела включительно в катионном составе вод, как правило, преобладает кальций. По композиции катионов эти воды часто относятся к Ca-Mg-Na типу.

Также повышенная доля иона Ca^{2+} характерна для катионного состава вод апт-альбского водоносного комплекса, но они уже, за исключением Нагутского участка, относятся к группе вод Na–Ca-типа. На Нагутском участке в отличие от более южных районов в катионном составе вод доминирует исключительно натрий (95– 99 мг-экв %).

Для вод позднемелового комплекса (K₂) типичны низкие концентрации кальция. Среди катионов доминирует исключительно натрий (>90 мг-экв %). Из общей закономерности только выделяются воды Железноводского месторож-



Рис. 6. Средние концентрации микроэлементов в водах юрского и титон-валанжинского (1), апт-альбского (2) комплексов на территории КМВ, апт-альбского комплекса Нагутской площади (скв. № 26-н, 43, 56-э и 49) (3) и позднемелового комплекса Нагутской площади (скв. № 47) (4) нормированные на средний состав вод Ессентукского месторождения (скв. №№ 46-е, 49-э, 418-бис, 39, 71).

дения, которые по катионному составу относятся к группе Na–Ca-вод.

В целом сравнение минеральных вод различных водоносных горизонтов на уровне макрокомпонентов показывает, что водоносные комплексы довольно сильно различаются по композиции основных катионов и анионов. Для юрско-раннемеловых водоносных горизонтов в составе анионов характерно наличие повышенных концентраций сульфат-иона. По катионному составу здесь встречаются воды различных типов Ca-Mg-Na, Ca-Na, Na-Ca, но, в целом, для них типична значительная роль ионов Ca²⁺.

С водами этих горизонтов контрастируют воды позднемелового комплекса Ессентукского месторождения (Ессентуки 4 и 17). Для него характерны воды исключительно HCO₃–Cl–Nа-типа, в которых содержание сульфат-иона аналитически неопределимо методом ICP-MS (<17 мкг/л по S). При этом они содержат более высокие концентрации HCO₃ и Cl-ионов, чем в подстилающих их водоносных горизонтах.

Таким образом, в подстилающих верхний мел водоносных комплексах раннего мела и юры геохимические аналоги вод типа Ессентуки 4 и 17 не обнаруживаются. Исключением являются воды апт-альбских отложений Нагутского месторождения, для которых также характерны воды HCO_3 -Cl-Na-типа. Содержание иона SO_4^{2-} в них незначительно (0.05–0.2 г/л). Однако при этом эти воды отличаются от Ессентукских более низкими (в 2 раза) концентрациями хлор-иона.

Микрокомпоненты. Сравнение вод различных водоносных комплексов производилось по B, Si, Mn, Fe, Ge, Br, Sr, Ba, Zn, Li, Rb, Cs (рис. 6). Концентрации остальных компонентов солевого со-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 1 2020

става вод часто были меньше предела обнаружения метода ICP-MS.

На рисунке видно, что воды юрских и раннемеловых комплексов КМВ отличаются от вод позднемелового комплекса Ессентукского месторождения более высокими концентрациями K, Rb, Cs, Mn, Fe, Zn, Sr. При этом воды Ессентукского месторождения, напротив, характеризуются существенно более высоким содержанием B, Ba и Br.

На рисунке также видно, что воды скв. № 47, вскрывающей воды позднемелового комплекса Нагутского месторождения (№ 4 на рис. 6), имеют минимальные отличия от вод Ессентукского месторождения. Тем не менее химическими трассерами воды из этой скважины могут являться более высокие чем в Ессентуках 4 и 17 концентрации Sr (в 3 раза), а также K, Ge, Li, Rb, Cs (в 1.4– 2 раза).

Геохимические особенности газовой фазы

В районе КМВ преобладают углекислые воды, доля CO_2 в газовой фазе которых достигает 98%. Вместе с тем здесь же встречаются и воды с высокими концентрациями метана (до 44%) и азота (до 70–90%).

Метан в газах минеральных вод появляется в значимых концентрациях (от 4 до 44%) в центральной и южной частях КМВ. Его высокие концентрации характерны для скважин, вскрывающих воды только апт-альбского и позднемелового комплекса. Он присутствует во всех пробах газов как Нагутского (CH_4 от 4 до 44%), так и Ессентукского месторождений (от 4 до 20%). Максимальная концентрация CH_4 на Ессентукском



Рис. 7. Соотношение концентраций метана и гелия в газовой фазе минеральных вод КМВ.



Рис. 8. Соотношение значений δ^{13} С в метане и его концентраций в газах минеральных вод КМВ. Овалами и номерами обозначены группы точек: 1 – газы с низкой концентрацией метана (скв.67 и 77); 2 – газы апт-альбского водоносного комплекса Нагутского и Ессентукского месторождений; 3 – газы верхнемелового водоносного комплекса Ессентукского месторождения.

месторождении отмечена в газах скв. 49-Э, из которой разливают Ессентуки 17.

Высокие концентрации *asoma* (до 98%) характерны для маломинерализованных вод (Мин < 2 г/л). Здесь его появление можно связать с водами неглубокой циркуляции, обогащенными азотом атмосферного генезиса. Вместе с тем, довольно высокие концентрации этого газа (от 2 до 32.6%) обнаруживаются и в углекисло-метановых газах Ессентукского и Нагутского месторождений. В последних между концентрациями метана (при $[CH_4] > 4\%$) и азота отмечается взаимосвязь прямого характера. С одной стороны, она может отражать разбавление этих газов углекислотой, а с другой — указывать на неатмогенный генезис азота в газах северной части KMB он, как и метан, может образовываться при разложении органического вещества.

Гелий присутствует в газах в концентрациях от <0.01 до 1.3%. Его концентрация постоянно увеличивается в северном направлении — с ростом глубины залегания и степени гидрогеологической закрытости водоносных горизонтов. Вероятно, по этой причине она коррелируется с концентрацией метана (рис. 7).

Очевидно, что такая зависимость отражает парагенетическую взаимосвязь концентраций этих газов, обусловленную сходством геологических условий благоприятных для их накопления. Этими условиями является гидрогеологическая изолированность водоносных горизонтов, повышенные температуры и продолжительное время нахождения воды в пласте. Кроме того, как и в случае с азотом, такая зависимость может быть следствием разбавления газов осадочных толщ другим газом, стерильным по азоту, метану и гелию (или содержащим очень малые их концентрации). Этим газом, очевидно, является магматогенная углекислота.

Особенности изотопного состава С, Н и О флюидных систем

Значение δ^{13} С в *метане* меняется от -61.7 до -29.5‰ (рис. 8). На рисунке видно, что по величине δ^{13} С газы образуют три обособленные группы. Первая характеризуется максимальными значениями δ^{13} С (CH₄) (-29.5 и -31.8‰ – группа *I*) при минимальных концентрациях метана (0.4–0.5‰).

Остальные фигуративные точки формируют две компактные группы. Одна из них (№ 2 на рис. 8) характеризуется диапазоном значений $\delta^{13}C(CH_4)$ от -42.6 до -40.8‰, другая (№ 3) – от -61.7 до -59.6‰. Промежуточное положение между этими группами занимает только одна точка со значением $\delta^{13}C(CH_4) = -48.4\%$.

Группа № 2 (рис. 8) объединяет пробы газа исключительно из апт-альбского водоносного комплекса, который преимущественно охарактеризован скважинами Нагутского и скв. 75-Н Ессентукского месторождений. Группа № 3 включает в себя только газы из скважин Ессентукского месторождения (Ессентуки 4 и 17). Фигуративная точка, занимающая на рис. 8 промежуточное положение между этими двумя группами и тяготеющая к группе 2, характеризует газы из пласта поздне-маастрихсткого (K_2) горизонта Нагутского месторождения (скв. 47). Изотонный состав углерода углекислоты в газовой фазе минеральных вод меняется в диапазоне от -16.7 до -4.3%. В водах КМВ отмечается обратная зависимость между значением $\delta^{13}C(CO_2)$ и долей иона HCO₃ в составе анионов (выраженной в мг-экв %) (рис. 9)

Из этих построений следует, что для газового состава вод типа Ессентуки (HCO₃–Cl–Na типа) характерно присутствие углекислоты с примесью изотопно-легкой (биогенной) CO₂, образующейся при окислении органического вещества. Это подчеркивает важную роль биогенных процессов при формировании вод "соляно-щелочного" типа.

По соотношению величин $\delta^{13}C(CO_2)$ и концентрации метана в газах можно выделить три группы точек (рис. 10). Первая (№ 1 на рис. 10) характеризует газы с низким содержанием метана (<0.5%). Значения $\delta^{13}C(CO_2)$ в этой группе меняются от -8.1 до -4.3% и, таким образом, по величине $\delta^{13}C(CO_2)$ близка к характеристикам мантийной углекислоты, полученным по результатам изучения карбонатитов. В последних $\delta^{13}C(CO_2)$ меняется в диапазоне от -7 до -5% (Галимов, 1968; Рineau, Javoy, 1983; Javoy, Pineau, 1986, 1991; Покровский, 2000).

Углекислота с более низкими значениями δ^{13} С (<-8% $_{o}$) встречается в газах богатых метаном (СН₄ от 4 до 44%). На рис. 10 низкие значения δ^{13} С формируют две обособленные группы точек. Одна характеризуется значениями δ^{13} С(СО₂) от -10.3 до -8.2% $_{o}$ (группа № 3), а вторая – от -16.7 до -11.8% $_{o}$ (группа № 2). Эти группы представлены в основном пробами газа Ессентукского (№ 3) и Нагутского месторождений (№ 2).

Изотопный состав кислорода воды (δ^{18} O) варьирует в диапазоне от -14.3 до -7.4%, а *водорода* – от −100 до −63‰. На диаграмме δ²H-δ¹⁸O (рис. 11) видно, что фигуративные точки минеральных вод в основном локализуются вдоль линии метеорных вод (линии Крэйга). Это, в общем, согласуется с ранее полученными результатами исследований изотопных характеристик минеральных вод района КМВ, которые показали, что основу водного баланса минеральных источников составляют инфильтрационные метеорные воды (Ляшенко, Потапов, 1984; Поляков, Соколовский, 2005). Тем не менее, часть фигуративных точек заметно отклоняется по кислороду от глобальной линии метеорных вод. Причем дальше всего от этой линии располагаются фигуративные точки вод Ессентукского месторождения (группа – а). На рисунке также видно, что воды последнего отличаются по изотопным характеристикам кислорода и водорода от вод Нагутской площади (группа – b).

Для δ^{18} О и δ^{2} Н отмечаются зависимости прямого характера с концентрациями Cl, HCO₃, Ca,

ГЕОХИМИЯ том 65 № 1 2020



Рис. 9. Зависимость величины δ^{13} С в CO₂ газовой фазы от изменения химического типа анионного состава минеральных вод района KMB — доли иона HCO₃⁻ (мг.-экв.%) в составе основных анионов (Cl⁻ и SO₄²⁻).



Рис. 10. Соотношение концентрации метана и величины δ^{13} С углекислоты в газах минеральных вод КМВ. Пунктиром показана тенденция изменения величины δ^{13} С за счет подмешивания изотопно-легкой СО₂, генетически связанной с высокими концентрациями метана; овалами и цифрами обозначены группы точек: *1* – бедные метаном газы юрских и нижнемеловых водоносных комплексов; *2* – газы Нагутского месторождения (K₁a-al и K₂m₂); *3* – газы Ессентукского месторождения (K₂).

Mg, Na (рис. 12), отражающие процесс смешения изотопно-легких по кислороду пресных (очевидно, атмогенных) и минерализованных вод с более высокими значениями δ^{18} O и δ^{2} H. Последние, вероятно, могут иметь седиментационный генезис



Рис. 11. Соотношение изотопных характеристик кислорода и водорода в минеральных водах KMB: аптаптского и позднемелового комплекса Нагутского месторождения (*I*), позднемелового комплекса (*2*) (воды типа Ессентуки 4 и 17 показаны более интенсивным цветом) и воды юрского и валанжинского комплексов (*3*). Линией показана глобальная линия метеорных вод (Крейга), овалами оконтурены фигуративные точки Ессентукского (а) и Нагутского (b) месторождений.



Рис. 12. Соотношение концентраций хлор-иона и величин δ^{18} О в H_2 О в минеральных водах КМВ.

и, очевидно, их подмешивание и вызывает "кислородный" сдвиг на диаграмме $\delta^2 H - \delta^{18} O$.

Изотоный состав гелия в газовой фазе в районе КМВ достаточно детально изучен ренее (Polyak et. al, 2000; Лаврушин, 2012). Опубликовано более 40 определений значений ³He/⁴He, которые варьируют в диапазоне от ~30 до 160 (×10⁻⁸). Эти данные показывают, что в газах КМВ присутствует примесь гелия мантийного происхождения $({}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}_{\text{мант}} = 1200 \times 10^{-8})$, что указывает на генетическую связь углекислых газов этого района с вулканическими проявлениями плиоцен-четвертичного возраста. В рамках задач данного исследования интересно сравнить результаты определения ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ в газах Ессентукского и Нагутского месторождений.

Нагутское месторождение охарактеризовано двумя значениями ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He} = 45$ и 47 (×10⁻⁸) из скв. 3-СГ, а Ессентукское – 10-ю определениями, варьирующими в диапазоне от 68 до 111 (×10⁻⁸), среднее 78 × 10⁻⁸. Таким образом, газы Ессентукского месторождения содержат почти в 2 раза большую концентрацию мантийного гелия (${}^{3}\text{He}$), чем газы из Нагутской скважины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приведенные выше результаты изучения химического состава вод подтверждают сделанное ранее А.М. Овчинниковым (1946, 1948) наблюдение, об отсутствии "корней" Ессентукского месторождения в подстилающих его водоносных горизонтах. Поэтому рассмотрим в свете наших данных существующие гипотезы.

1. Гипотеза о поступлении соляно-щелочных вод из фундамента теоретически имеет под собой некоторые основания. Южнее КМВ – в Приэльбрусье, в области выходов пород фундамента палеозойского возраста известно несколько источников с составом воды близким к Ессентукам (ист. Индыш, Джаланкол, Теберда, Аманкол) (Углекислые..., 1963; Лаврушин, 2012). Повышенная минерализация их воды (до 20 г/л) объясняется генетической связью с осадочными комплексами пермского возраста, местами сохранившимися в отрицательных структурах фундамента (Углекислые..., 1963). Однако в районе КМВ наличие таких вод в фундаменте до сих пор не установлено (Кавказские минеральные воды, 1972). К тому же если бы такие воды действительно поступали из фундамента в вышележащие горизонты, то их присутствие должно было бы быть зафиксировано в подстилающих поздний мел водоносных горизонтах. Однако такие факты нам не известны. Поэтому мы считаем, что вероятность формирования вод Ессентукского месторождения за счет инжекции вод из фундамента ничтожно мала.

2. Гипотеза о формировании Ессентукского месторождения в результате миграции водных масс из района Нагутского месторождения вверх по простиранию пласта K₂ (в южном направлении) (Шагоянц, 1980; Потапов, Данилов, 2012), базируется как на гидрогеологических наблюдениях за напорами в скважинах в пределах Ессен-



Рис. 13. Пространственные изменения (по профилю "север-юг") концентраций Сs и Si в водах позднемелового водоносного комплекса Ессентукского месторождения (только для вод типа Ессентуки 4 и 17).

тукского месторождения (Кавказские минеральные воды, 1972), так и на сходстве вод Ессентукского и Нагутского месторождений.

С целью формализации этой модели, попробуем получить ответ на вопрос — могут ли наблюдаемые изотопно-геохимические характеристики ессентукских вод быть объяснены <u>только</u> процессами преобразования флюидов, поступающих из области Нагутской структуры?

Действительно, именно в пределах Нагутского месторождения в водоносном комплексе аптальба встречаются воды наиболее близкие по химическому типу к ессентукским. При этом вода позднемелового водоносного горизонта этого месторождения (скв. 47, см. рис. 6) является практически полным химическим аналогом вод типа Ессентуки-17. От ессентукских она отличается только более высокими концентрациями Sr (в 3 раза), К (в 1.9 раза), Rb и Cs (в ~1.4 раза). Очевидно, эти элементы можно использовать для идентификации этой воды в торговых сетях (для выявления возможной фальсификации этикеток). Повышенные концентрации щелочных металлов могут указывать на взаимодействие вод ранне- и позднемеловых водоносных комплексов в районе Нагутского месторождения.

Полученные нами результаты опробования скважин, вскрывающих горизонт K₂, также дают возможность рассмотреть пространственные закономерности изменения компонентного состава вод этого комплекса K₂ на участке от г. Ессентуки до станицы Нагутская. Анализ этих материалов показывает, что для одной группы компонентов (для общей минерализации, ионов HCO₃,

Для другой группы – можно наблюдать постепенное увеличение (для Na, Si, K, Ge, Sr, Ba, Rb,

Cl, SO₄, B, Mg, Br) каких-либо выраженных про-

странственных трендов обнаружить не удается.

пенное увеличение (для Na, Si, K, Ge, Sr, Ba, Rb, Cs) или снижение (для Ca, Mn, Fe) концентраций компонентов солевого состава в северном направлении. Лучше всего эти тенденции проявляются для концентрации кремнезема и цезия (рис. 13), что, по крайней мере, для Si может быть следствием снижения пластовых температур в южном направлении (за счет уменьшения глубины залегания пласта K_2). Впрочем, все эти тенденции изменения солевого состава позднемеловых вод вполне могут быть объяснены процессами взаимодействия в системе "вода-порода" или влиянием биогенных процессов, например, биогенной сульфатредукции.

Таким образом, для вод позднемелового комплекса на уровне солевого состава не существует каких-либо серьезных противоречий, не согласующихся с моделью миграции вод в район г. Ессентуки со стороны Нагутского месторождения.

Однако встает вопрос откуда в горизонте K₂ Нагутского месторождения появились воды ессентукского типа? Предположительно они поступают из апт-альбского горизонта по системе разломных нарушений. Однако наблюдаемые различия составов вод позднемелового и апт-альбского комплексов Нагутского месторождения по HCO₃, Cl, B и Br не могут быть объяснены без привлечения дополнительных источников вещества. В какой-то степени, и в районе Нагутского месторождения наблюдается схожая с Ессентукским ситуация – месторождение минеральных вод, локализованное в

ГЕОХИМИЯ том 65 № 1 2020



Рис. 14. Пространственные изменения (по профилю "север—юг") изотопного состава углерода в углекислоте вод позднемелового водоносного комплекса Ессентукского месторождения (только для вод типа Ессентуки 4 и 17).

позднемеловом комплексе на уровне основных компонентов солевого состава, не имеет "корней" (хотя эти различия и не столь контрастны, как в районе г. Ессентуки). Впрочем, раннемеловые воды, проникающие в водоносный комплекс K₂, могут теоретически обогащаться этими компонентами непосредственно в отложениях позднего мела.

Ранее уже высказывались идеи (Пантелеев, 1963; Потапов, Данилов, 2012), что в массивах плохо проницаемых известняков K_2 , незатронутых зонами трещиноватости, могут сохраняться седиментационные воды с повышенным содержанием хлор-иона и других "морских" компонентов. С этой гипотезой согласуется обособленное положение фигуративных точек вод горизонта K_2 , нарушающих общую зависимость концентрации Cl-иона от глубины отбора воды (рис. 5). Поэтому седиментационные воды, очевидно, могут являться основным источником повышенных концентраций Cl, B¹ и Br.

Таким образом, если придерживаться этой точки зрения, то можно констатировать, что в районе Нагутского месторождения вполне может происходить формирование вод типа Ессентуки-17 при внедрении вод из апт-альбского водоносного горизонта в отложения позднего мела. Эта модель, в общем, подтверждается зависимостью прямого характера между величиной δ^{18} О и концентрацией хлор-иона (рис. 12), которая может отражать увеличение роли "морских" вод (седиментационных вод морского генезиса) в солевом составе минеральных вод Ессентукского месторождения. Также ей не противоречит и прямая

зависимость между концентрацией ионов HCO_3^- и Cl^- (рис. 4).

По химическому составу газовой фазы принципиальных различий между водами Ессентукского и Нагутского месторождений не отмечается. Их общей отличительной чертой является значительная доля метана в составе свободных газов (от 4.8 до 28.8 и от 4.2 до 43.8%, соответственно), присутствующая на фоне доминирующей роли CO₂. Каких-либо пространственных закономерностей в изменении концентрации этого газа в горизонте K₂ между Ессентукским и Нагутским месторождениями не установлено.

Однако газы этих месторождений очень сильно различаются по своим изотопным характеристикам. Например, метан в газах Нагутского месторождения характеризуется существенно более высокими значениями δ^{13} С (от -48.4 до -40.8‰), чем в газах Ессентукского – $\delta^{13}C(CH_4) =$ от –61.7 до -59.6%. Очевидно снижение значения δ^{13} С в CH₄ является следствием изменением условий метаногенеза – подмешивания к газам микробиального метана ($\delta^{13}C \le -70\%$), что должно было бы привести к росту общей концентрации этого газа. Но мы такой тенденции не наблюдаем (рис. 8). Вместе с тем, в пределах Ессентукского месторождения отмечается пространственный тренд увеличения на ~2‰ значений $\delta^{13}C(CH_4)$ в северном направлении, который может быть проэкстраполирован до значения -48.4‰. Последнее характеризует изотопный состав углерода в метане скв. 47, вскрывающей водоносный комплекс К₂ Нагутского месторождения. Наблюдаемое противоречие между тенденцией изменения изотопного состава углерода в метане и его концентрацией может быть разрешено только в случае, если в процессе миграции вод в южном направлении они подпитываются дополнительным количеством углекислоты. Последняя разбавляет все другие компоненты газовой фазы, предотвращая рост концентрации СН₄, но не влияя на его изотопные характеристики.

В пределах Ессентукского месторождения в северном направлении также возрастают и значения δ^{13} С в CO₂ с –10.3 до –8.2‰ (рис. 14). В газах Нагутского месторождения углекислота характеризуется более низкими значениями δ^{13} С – от –16.3 до –11.8‰. Если бы вода поступала только из района Нагутов, то теоретическая зависимость δ^{13} С (CO₂) от широты имела бы обратный характер –

¹ Механизм обогащения вод бором может быть более сложным, т.к. воды горизонтов K_1 и K_2 Нагутского и K_2 Ессентукского месторождений характеризуются практически одинаковыми значениями Cl/B-коэффициента (преобладают значения от 200 до 300). При этом концентрация бора коррелирует не только с концентрацией иона

как следствие процессов метаногенерации или не проявлялась бы вовсе.

Подобные пространственные вариации δ^{13} С в CO₂, очевидно, могут отражать дополнительный приток магматогенной CO₂ (δ^{13} C(CO₂) = -8...-4‰) вблизи северной границы Ессентукского месторождения. Выходы подобной CO₂, например, известны в газах минеральных вод Железноводского месторождения (δ^{13} C(CO₂) = -6.4...-6.0‰).

Данные об изотопном составе гелия в газах КМВ (Polyak et al., 2000, Лаврушин, 2012) подкрепляют эти представления. Более низкие значения ³He/⁴He, наблюдаемые в нагутских газах, не могут увеличиться в процессе миграции флюидов в южном направлении без участия дополнительных источников мантийного гелия.

Исследование латеральных вариаций изотопных характеристик кислорода и водорода воды показывает, что в водах позднемелового комплекса Ессентукского месторождения по профилю "север-юг" наблюдается закономерное изменение значений δ^{18} O (рис. 15). На рисунке видно, что воды с пониженными значениями δ¹⁸О (~−9.2‰) встречаются как на южной, так и на северной границе месторождения. В то время как в его центральной части – в районе пос. Новоблагодарное воды отличаются более высокими значениями δ^{18} О (-7.4 и -7.5‰). Надо заметить, что воды Нагутского месторождения характеризуются еще более низкими значениями δ^{18} О в апт-альбском водоносном комплексе (от -11.8 до -10.2‰) и почти такими же – в позднемеловом (-9.5%). При этом, несмотря на признаки наличия функциональной связи между δ^{18} O и концентрацией хлор-иона (рис. 12), эти изменения изотопного состава кислорода воды напрямую не связаны с вариациями концентрации хлор-иона в водах позднемелового горизонта.

Поэтому, мы считаем, что такая картина пространственного распределения значений $\delta^{18}O$ также как и результаты изотопных исследований газовой фазы не согласуется с обсуждаемой моделью. Скорее она указывает на то, что в районе Новоблагодарненского участка Ессентукского месторождения имеет место дополнительный подток в горизонт К2 посторонних вод с более высокими значениями δ¹⁸О. К северу они могут взаимодействовать с водами типа нагутских, а южнее (в районе г. Ессентуки) – с изотопно-легкими водами. Происхождение воды Новоблагодарненского участка не совсем ясно – здесь получены максимальные значения δ^{18} О для серии всех проб, полученных нами в районе КМВ. Наиболее близкими по изотопному составу аналогами таких вод могут рассматриваться воды турон-валанжинского водоносного комплекса ($\delta^{18}O_{min} \sim -8\%$). Это, в общем, согласуется с представлениями об

ГЕОХИМИЯ том 65 № 1 2020



Рис. 15. Пространственные изменения (по профилю "север–юг") изотопного состава кислорода воды в водах позднемелового комплекса Ессентукского месторождения (только для вод типа Ессентуки 4 и 17). Пунктирной линией показана закономерность в изменении величин δ^{18} О по широте.

участии вод этого комплекса в формировании Ессентукского месторождения (Потапов, Данилов, 2012). Впрочем, следует принимать во внимание, что обсуждаемые различия изотопного состава ессентукских и нагутских вод могут быть в какойто степени также результатом различного возраста инфильтрационных вод, в изотопном составе которых были запечатлены климатические вариации.

В целом, анализ геохимических данных дает довольно противоречивую картину формирования Ессентукского месторождения.

С одной стороны, сравнение ессентукских и нагутских вод на уровне солевого состава, в общем, не противоречит модели поступления водных масс по простиранию горизонта K_2 в район г. Ессентуки <u>исключительно</u> со стороны Нагутского месторождения. В рамках этой модели предполагается, что источником этих вод являются флюидные системы апт-альбского комплекса, взаимодействующие в пределах Нагутской структуры с седиментационными водами горизонта K_2 .

С другой — массив изотопных данных не подтверждает эту модель. Результаты исследования изотопных характеристик газов (CO₂ и CH₄) и воды указывают на наличие в районе Новоблагодарненского участка Ессентукского месторождения, а возможно также и к северу от него дополнительных источников CO₂ и H₂O. Они контрастируют с изотопными характеристиками флюидных систем Нагутского месторождения. Этот вывод также подкрепляется и данными об изотопном составе гелия, которые не могут объяснить в рамках данной модели наблюдаемый изотопный состав гелия в газах Ессентукского месторождения без дополнительного источника магматогенных газов (³He и CO₂). Примечательно, что инжекция этих компонентов в водоносный горизонт K_2 почему-то не оказывает существенного влияния на солевой состав циркулирующих здесь вод.

Это возможно лишь в 2-х случаях. В первом флюиды, трассируемые магматогенной углекислотой и гелием, имеют схожий с водами позднемелового комплекса солевой состав (т.е. формально "нагутский" источник солевой нагрузки вод не является единственным для Ессентукского месторождения). Во втором — поступающий в горизонт K_2 "магматогенный" флюид содержит большую долю газовой составляющей при несущественной роли водной фазы. Поэтому последняя не может сильно повлиять на характеристики солевого состава вод. Отдать предпочтение тому или другому варианту на данном уровне исследования не представляется возможным.

Надо заметить, что старая гидрогеологическая схема формирования Ессентукского месторождения также подразумевала поступление вод в район г. Ессентуки из северных районов КМВ – из района с. Новоблагодарное и Орбельяновка (Пантелеев, 1963; Кавказские минеральные воды, 1972). Наши исследования изотопного состава кислорода и водорода воды, а также углерода CO₂ в принципе подтверждают такую возможность.

Какие бы то ни были взаимоотношения вод Нагутского и Ессентукского месторождений, но анализ региональных данных о солевом составе минеральных вод всего района КМВ (рис. 4) дает основание предложить новую гипотезу их формирования.

Зависимости концентраций НСО₃ и СІ-(рис. 4), Cl-иона от глубин скважин (рис. 5), а также характер взаимоотношений значений $\delta^{18}O$ и концентраций хлор-иона (рис. 12) можно интерпретировать как результат разбавления пресными инфильтрационными водами минерализованных вод HCO₃-Cl-Na типа. Вместе с процессами выщелачивания гипсоносных пород и другими взаимодействиями в системе "вода-порода" это привело к формированию всего современного многообразия химических типов минеральных вод КМВ. Исходная минерализация таких вод могла достигать 15-20 и более г/л и они изначально могли присутствовать во всех водоносных горизонтах региона где происходило внедрение вулканогенной СО2 и ее взаимодействие с присутствующими в горизонтах седиментационными водами морского генезиса. Источником СО₂ были вулканические образования плиоценового возраста. По мере формирования водонапорной системы, связанной с ростом горного сооружения Большого Кавказа, эти воды разбавлялись

и/или вытеснялись в более глубокие части предгорного бассейна. В результате, в настоящее время в районе г. Ессентуки воды HCO₃-Cl-Na типа сохранились только в пределах позднемелового комплекса (по этой причине Ессентукское месторождение и не имеет "корней").

Этому способствовало несколько благоприятных факторов: расположение областей питания позднемелового водоносного комплекса на относительно низких гипсометрических отметках, наличие блоков плохо проницаемых карбонатных пород, незатронутых зонами трешиноватости, и реверсивный режим движения подземных вод в верхнемеловом водоносном комплексе. Последний проявляется в движении вод со стороны Нагутской структуры в южном направлении по простиранию пласта К₂ в сторону г. Ессентуки (навстречу региональному потоку инфильтрационных вод). Такой гидрогеологический режим препятствует поступлению значительных количеств инфильтрационных вод в позднемеловой комплекс и обеспечивает сохранение здесь вод "соляно-щелочного" типа (Ессентуки 4 и 17).

выводы

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. Геологические особенности залегания основных водоносных комплексов района КМВ обеспечивают латеральную изменчивость основных химических характеристик минеральных вод. Эта изменчивость обусловлена увеличением глубины залегания основных водоносных комплексов в северном направлении и, как следствие, выражается в увеличении пластовых температур и общей минерализации воды.

2. Основные водоносные комплексы региона сильно различаются по литологическому составу водовмещающих пород, что, в конечном итоге, определяет резкие различия геохимической специфики их вод. Поэтому на основе данных геохимических исследований воды и газов можно надежно различать воды различных водоносных горизонтов.

3. Геохимическими исследованиями показано, что воды типа Ессентуки 4 и 17 не имеют аналогов в подстилающих водоносных комплексах, как по минерализации, так и по химическому типу. Воды схожего состава и химического типа встречаются только вблизи северной границы КМВ – в пределах Нагутского месторождения.

4. Сравнение воды маастрихского (скв. 47) горизонта верхнего мела Нагутского месторождения с водами Ессентукского месторождения показало, что вода из этого водоносного комплекса на уровне солевого состава является практически полным аналогом (по всем макро- и большинству микрокомпонентов) воды типа Ессентуки. Отличия этой воды от Ессентуков заключаются только в более высоких концентрациях Sr, Ge, K, Rb и Cs, которые могут быть унаследованы от вод аптальбского водоносного комплекса. Эти различия могут быть использованы для идентификации в торговых сетях происхождения бутилированных вод типа Ессентуки, добываемых из скважин Нагутского месторождения.

5. Анализ гипотезы, предполагающей формирование Ессентукского месторождения за счет миграции вод из района Нагутской площади показал, что флюиды последнего, хотя, и могут полностью обеспечить формирование солевого состава вод Ессентукского месторождения, но, очевидно, являются далеко не единственным источником вещества газовой фазы последнего. Результаты исследования изотопных характеристик гелия, углерода CO_2 и кислорода воды указывают на наличие в районе Новоблагодарненского участка, а возможно также и к северу от него дополнительных источников CO_2 , Не и H_2O , отличающихся по своим изотопным характеристикам от флюидных систем Нагутского месторождения.

6. Высказана гипотеза, что ессентукские "соляно-щелочные" воды могут иметь "реликтовое" происхождение. Изначально, их формирование было связано с плиоценовой фазой вулканических проявлений в районе КМВ. Ранее эти воды, вероятно, циркулировали во всех водоносных комплексах региона. Однако позднее они почти повсеместно были разбавлены или почти полностью вытеснены потоком инфильтрационных вод, поступающих со стороны горного сооружения Большого Кавказа. В настоящее время они сохранились только в пределах верхнемелового водоносного комплекса. Одним из факторов сохранения этих вод здесь является реверсивный режим движения подземных вод в южном направлении, препятствующий проникновению в этот комплекс потока инфильтрационных вод.

Авторы выражают большую благодарность E.Г. Потапову за всестороннюю помощь в организации полевых и лабораторных исследований, ценные замечания и обсуждение полученных материалов.

Экспедиционные исследования и исследования изотопных характеристик воды выполнены при поддержке гранта РФФИ — проект № 17-05-00486. Исследования изотопных характеристик углерода метана и углекислоты выполнены при поддержке гранта РНФ 18-17-00245.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Галимов Э.М. (1968) Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 224 с. Кавказские минеральные воды (1972) (Под ред.: Иванова В.В.), М.: ЦНИИКФ, **21**, 158 с.

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

Ляшенко С.И., Потапов Е.Г. (1984) Дейтерий и кислород-18 в подземных и поверхностных водах Большого района Кавказских Минеральных вод. Курортные ресурсы Северного Кавказа. Пятигорск: ПНИИКиФ, 76-90.

Овчинников А.М. (1946) Особенности гидрогеологии горных стран. *ДАН СССР*, **54** (3), 259-262.

Овчинников А.М. (1948) Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа. Тр. МГРИ, **XXIII**, 139 с. Пантелеев И.Я. (1963) Ессентукские соляно-щелоч-

ные воды в системе Кавказских Минеральных Вод. М.: АН СССР, 262 с.

Покровский Б.Г. (2000) Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии, М.: МАИК Наука, 222 с.

Поляков В.А., Соколовский Л.Г. (2005) Генезис и динамика минеральных вод Кавказа по результатам изотопно-геохимических исследований. М.: Геоинформмарк, 65 с.

Потапов Е.Г., Данилов С.Р. (2012) История изучения углекислых минеральных вод Ессентукского месторождения. *Курортная медицина* (3), 9-12.

Рошаль А.А., Клюквин А.Н. (2017) Отчет: Сопоставительный анализ условий формирования углекислых минеральных подземных вод Ессентукского и Нагутского месторождений КМВ, ЗАО "Геолинк Консалтинг", кн. 1, 137 с.

Углекислые минеральные воды Северного Кавказа (1963) (Под ред. Пантелеева И.Я.), М.: АН СССР, 190 с.

Хорн Р. (1972) Морская химия (структура воды и химия гидросферы), М.: "Мир", 400 с.

Шагоянц С.А. (1980) Особенности вертикальной зональности подземных вод в Ессентукской зоне нарушений на КМВ. Тезисы докладов V конференции по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа, Ессентуки, 345-346.

Шинкоренко А.Л. (1946) Гидрогеохимическая характеристика и вопросы генезиса Ессентукских углекислых вод. Труды Государственного бальнеологического института на КМВ, Пятигорск, **XXIII–XXV**, 457-460.

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

Javoy M., Pineau F. (1991) The volatiles record of "popping" rock from Mid-Atlantic Ridge at 14° N. Chemical and isotopic composition of the gas trapped in the vesicles. *Earth Planet. Sci. Lett.***107** (3-4), 598-611.

Javoy M., Pineau F., Delorme H. (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical geology* **57** (1), 41-62. Pineau F., Javoy M. (1983) Carbon isotopes and concentrations in mid-ocean ridge basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46** (3), 371-379.

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