


Общество с ограниченной ответственностью
"Санкт-Петербургский Центр информационно-технологического обеспечения
оптимальных условий комплексного использования подземного пространства"
ООО «СПб Центр ИТО»



«Утверждаю»
Генеральный директор


_____ Шарый А.Н.
« _____ » _____ 2016 г.

Отчет

«О комплексной оценке возраста воды в скважине № 38-Д, глубиной 1190,0 м, кадастровый номер 90:05:000000:748, расположенной на земельном участке Россия, Республика Крым, Красногвардейский район, с. Пятихатка, ул. Крупской, д. 21а»

**по договору 13/2016 от "08" сентября 2016 г.
с Обществом с ограниченной ответственностью «Бишули»
(ООО «Бишули»)**

Санкт-Петербург
2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Объект исследований.....	10
Результаты аналитических определений.....	Ошибка! Закладка не определена.
Интерпретация вспомогательных аналитических определений.....	12
Радиоуглеродное датирование минеральной воды, эксплуатируемых скважиной № 38-Д.	16
Выводы.....	16

Приложение № 1
к Договору № 13/2016

от "08" сентября 2016 г.

«УТВЕРЖДАЮ»:
Генеральный директор
ООО «Бишгули»

Ганичкин А.В.
М.П.



ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на проведение комплексных работ по оценке возраста воды

№ пп	Наименование пунктов задания	Содержание пунктов задания
1.	Сроки выполнения работ	Начало – с момента подписания настоящего Договора Окончание – три месяца с начала работ.
2.	Стадийность выполнения работ	В один этап
3.	Объем работ:	Составление рабочего плана и согласование его с Заказчиком. Проведение опробования. Выполнение лабораторных измерений. Интерпретация полученных материалов.
4.	Форма представления отчетных материалов	По окончании выполнения работ по договору «Исполнитель» представляет «Заказчику» результаты выполненных работ в бумажном и электронном виде. Формат электронных данных: Текстовые, в том числе табличные, и графические материалы – MS Word.

1. Участок работ.

Артскважина № 38-Д, глубиной 1190,0 м, кадастровый номер 90:05:000000:748, расположенная на земельном участке: Россия, Республика Крым, Красногвардейский район, с. Пятихатка, ул. Крупская, дом 21а.

2. Содержание работ.

2.1. Рабочий план должен содержать указания «Исполнителя» по проведению опробования и пояснения по видам аналитических измерений, а также методам интерпретации полученной информации.

2.2. Для обеспечения надежной оценки возраста воды выполненная работа должна включать следующие виды определений.

2.2.1. Измерения содержания дейтерия и кислорода-18 для оценки условий формирования минеральных вод.

Измерения содержания дейтерия и кислорода-18 в предоставленных «Заказчиком» пробах воды выполнить на лазерном анализаторе изотопного состава воды Picarro L2120-i с точностью $\pm 0,1\%$ по кислороду-18 и $\pm 1\%$ по дейтерию. В качестве стандартов использовать внутрилабораторные образцы сравнения, привязанные к стандартам МАГАТЭ V-SMOW-2, GISP и LASP, а также стандартам геологической службы США USGS45 и USGS46.

2.2.2. Измерение содержания трития для фиксации отсутствия примеси современных вод и косвенной оценки технического состояния скважины в плане связи с приповерхностными горизонтами. Измерения выполняются на низкофономом бета-спектрометре Tri-Carb 3180 после элек-

тролитического обогащения воды тритием. В качестве эталонов использовать стандарты МАГАТЭ.

2.2.3. Радиоуглеродное датирование для определения возраста воды в интервале 1–35 тыс. лет. Измерения выполняются на низкофоновом бета-спектрометре Quantulus после синтеза счетного препарата (бензол) из предоставленной «Заказчиком» пробы, полученной соосаждением карбонатов в виде CaCO_3 , в количестве не менее 15 г в пересчете на сухой вес. В качестве эталонов использовать стандарты МАГАТЭ.

2.2.4. Определение изотопного состава углерода для внесения поправок в результаты радиоуглеродного датирования из предоставленной «Заказчиком» пробы, полученной соосаждением карбонатов в виде CaCO_3 , выполнить на масс-спектрометре Delta-V.

2.3. Интерпретация результатов лабораторных измерений должна выполняться на основании общепринятых представлений о поведении изотопных трассеров в подземной гидросфере.

Генеральный директор ООО «Санкт-Петербургский Центр информационно-технологического обеспечения оптимальных условий комплексного использования подземного пространства»



Шарый А.Н.



Введение

Разработка общих представлений о закономерностях распределения изотопных трассеров в природных водах начата около полувека назад и активно продолжается [Брезгунов и др., 1987; Васильчук и др., 2013; Ветштейн, 1982; Селецкий и др., 1973; Ферронский, Поляков, 2009; Dansgaard, 1964; Mook, 2001]. В настоящее время развитие измерительной техники и накопление знаний о поведении изотопных трассеров в водных объектах позволяют существенно расширить область применения изотопных трассеров для решения практических задач гидрологии и гидрогеологии.

В качестве наиболее широко известных и апробированных изотопных систем, применяемых для оценки возраста и условий формирования природных вод, следует отметить:

- изотопный состав воды (данные о содержаниях дейтерия – ^2H и кислорода-18 – ^{18}O), изотопный состав углерода и азота;
- благородные газы атмосферного и радиогенного происхождения;
- радиоизотопы – тритий (^3H), радиоуглерод ^{14}C , криптон (^{81}Kr и ^{85}Kr);
- четные изотопы урана (изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$).

В основном, указанные выше изотопные трассеры (индикаторы) имеют природное происхождение, однако для некоторых – тритий, криптон-85, радиоуглерод, в современных условиях заметен или даже преобладает вклад техногенной составляющей.

Как правило, достаточно надежная идентификация условий формирования ресурсов и качества подземных вод, их возраста и защищенности от антропогенного воздействия возможна только на базе применения комплекса изотопных трассеров. Ниже кратко рассмотрены теоретические аспекты применения трассеров, выбранных для решения задачи, поставленной в данной работе.

Изотопный состав атмосферных осадков.

Тяжелый изотоп водорода – дейтерий (^2H или, в старой нотации, D) и кислорода – кислород-18 (^{18}O) входят в состав водных молекул и мигрируют в подземных водах со скоростью основного изучаемого компонента – молекул H_2O .

В среднем в природной воде на Земле на 10^6 молекул H_2^{16}O приходится 310 молекул $^2\text{H}^1\text{H}$, 420 молекул H_2^{17}O и 2000 молекул H_2^{18}O . Разделение (фракционирование) изотопов водорода и кислорода в природе происходит, главным образом, в процессе фазовых переходов воды в системах твердая фаза – жидкость и жидкость – пар.

Вследствие малой распространенности, концентрации дейтерия и кислорода-18 выражают в относительных единицах (промилле – частях на тысячу). Расчет содержаний дейтерия и кислорода-18 в образце выполняют по соотношению:

$$\delta^2\text{H} = \left(\frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right)_{\text{ПРОБА}}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right)_{\text{СТАНДАРТ}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰} \quad \text{и} \quad \delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{ПРОБА}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{СТАНДАРТ}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰}, \quad (1)$$

где δ – концентрации относительно стандарта; $^2\text{H}/^1\text{H}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ – атомные (абсолютные) отношения.

В качестве стандарта (эталоны сравнения) выбрана вода Мирового океана как наибольшего и хорошо перемешанного резервуара воды на поверхности Земли. Для Мирового океана экспериментально доказано высокое постоянство изотопного состава воды, которое, исходя из вышеприведенной формулы, составляет $\delta^2\text{H} = 0 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$. Исключением составляют прибрежные зоны и внутренние моря, где велико значение речного стока.

Стандарт средней океанической воды называется SMOW (Standard of Mean Ocean Water). Первоначально он был приготовлен МАГАТЭ (Вена, Австрия). Для более точного определения изотопного состава воды используют также вспомогательные стандарты с отличающимися от SMOW соотношениями $^2\text{H}/^1\text{H}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Такие стандарты

изготавливаются МАГАТЭ и Геологической службой США (USGS) и на коммерческой основе поставляет лабораториям всего Мира.

Основные предпосылки использования стабильных изотопов водорода и кислорода при изучении гидрогеологических объектов сводятся к следующему.

Изотопный состав атмосферных осадков определяет начальный состав воды на континентах, являясь, таким образом, отправной точкой для дальнейших построений. Между содержанием дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках Мира (и питаемых ими подземных водах) существует тесная корреляционная связь, описываемая уравнением:

$$\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10 \text{‰} \quad (2)$$

Уравнение (2) в литературе часто называют «глобальной линией метеорных вод» (ГЛМВ). Угловым коэффициентом уравнения (2) обусловлен изотопным фракционированием (разделением по массам) при равновесном испарении и конденсации (то есть, между уходящим паром и водой успевает устанавливаться равновесие по изотопному составу).

Фракционирование при испарении и конденсации приводит к тому, что пар обедняется тяжелыми изотопами, а остаточная вода обогащается ими.

Поскольку за счет испарения с поверхности Мирового океана формируется 90 % влаги, содержащейся в атмосфере, и, в соответствии с уравнением расчета изотопного состава (1), осадки на континентах имеют, как правило, отрицательные значения величин « δ ». Потери ^2H и ^{18}O (появление более отрицательных величин « δ ») определяются как «облегчение изотопного состава», а накопление ^2H и ^{18}O (появление менее отрицательных « δ ») – как «утяжеление».

Главным процессом формирования изотопного состава атмосферных осадков являются фазовые переходы воды (испарение и замерзание), при этом коэффициенты фракционирования являются функциями температуры. Соответственно изотопный состав осадков обусловлен распределением температур, как в пространстве, так и во времени. В связи с этим концентрации дейтерия и кислорода-18 в метеорных водах (осадках) уменьшаются с увеличением широты и абсолютных отметок местности, а также в холодные сезоны года и холодные климатические эпохи.

Температурные градиенты величин $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляют, в среднем:

- сезонные вариации (усреднение на среднемесячной основе) –
-2,8 ‰/1 °C понижения температуры для $\delta^2\text{H}$, -0,4 ‰/1 °C для $\delta^{18}\text{O}$;
- широтные вариации (усреднение на среднегодовой основе) –
-5,6 ‰/1 °C понижения температуры для $\delta^2\text{H}$, -0,7 ‰/1 °C для $\delta^{18}\text{O}$;
- эффект долгопериодных климатических изменений –
-5,0 ‰/1 °C понижения температуры для $\delta^2\text{H}$, -0,6 ‰/1 °C для $\delta^{18}\text{O}$;
- высотный эффект –
-3,0 ‰/100 м подъема для $\delta^2\text{H}$, -0,3 ‰/100 м для $\delta^{18}\text{O}$.

Указанные закономерности приводят к тому, что «легкие» по изотопному составу атмосферные осадки выпадают в холодные сезоны года и климатические эпохи, а также в северных или высокогорных районах Земли. На этой основе можно производить «привязку» области питания и времени формирования запасов воды в изучаемых водоносных горизонтах, а также оценивать роль привлекаемых ресурсов, поступающих из вышерасположенных или ниже залегающих водоносных горизонтов, в формировании запасов подземных вод:

Содержания дейтерия и кислорода-18 в подземных водах после их попадания в подземные водоносные горизонты не изменяется по сравнению с исходным в атмосферных осадках (это «вмороженные» метки). Исключение составляют зоны современной вулканической (термальной) активности, где может происходить обмен кислорода пород на кислород воды. Однако для этого требуется нагрев воды до температур свыше 80 °C. Этот процесс легко идентифицируется на диаграмме $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ по, так называемому, «кислородному сдвигу».

Тритий.

Тритий (^3H) – сверхтяжелый изотоп водорода с массовым числом 3, образуется в результате взаимодействия вторичных нейтронов, генерируемых космическими лучами, с

ядрами азота по реакции $^{14}\text{N} + n = ^{12}\text{C} + ^3\text{H}$. Тритий – “мягкий” (самый низкоэнергетический) бета–излучатель с периодом полураспада $T_{1/2} = 12,32$ года, поэтому уровень вмешательства (предельно допустимая активность) для него довольно высок – $УВ_{\text{ВОДА}} = 7700$ Бк/л (НРБ-99/2009, Беккерель (Бк) – единица активности радиоактивного изотопа равная 1 распаду в секунду). Для задач экологии активность трития в водных системах принято измерять в несистемных – тритиевых единицах (ТЕ). Одна тритиевая единица (1 ТЕ) равна активности 0,119 Бк на 1 кг воды.

Вскоре после образования, тритий окисляется кислородом воздуха и образует молекулы сверхтяжелой воды $^1\text{H}^3\text{HO}$, в которой находится около 99 % трития. Равновесное количество природного (космогенного) трития на Земле составляет по данным различных оценок от 3 до 10 кг, что соответствует концентрации трития в атмосферных осадках от 1 до 10 ТЕ.

После начала термоядерных испытаний в 1952 году содержания трития в атмосферной влаге резко возросли, так как выход трития при термоядерном взрыве оценивается величиной от 0,7 до 5,0 кг на мегатонну термоядерного заряда (в среднем 1 кг). В 1963 г., перед заключением соглашения о прекращении испытаний в атмосфере, концентрация трития в атмосферных осадках некоторых районов северного полушария достигала 10 000 ТЕ (Оттава, Канада). Над территорией России в это время концентрация трития в атмосферных осадках достигали 2000–5000 ТЕ [Ферронский, Поляков, 2009].

После окончания термоядерных испытаний в атмосфере, «бомбовый» тритий довольно быстро был вымыт из нее осадками (дождями и снегом), так как в Мировом океане концентрации трития ничтожно малы, а основная часть атмосферной влаги (около 90 %) формируется за счет испарения воды с поверхности океана тропиках. В настоящее время основными поставщиками трития в атмосферу являются АЭС, заводы по переработке отработавшего ядерного топлива и предприятия по производству самосветящихся люминофоров. Современные фоновые концентрации трития в атмосферных осадках составляют от 5 до 100 ТЕ.

Тритий является идеальной природной меткой современных атмосферных осадков. Так как тритий не образуется в подземных водах, его количество уменьшается во времени строго в соответствии с уравнением радиоактивного распада:

$$[^3\text{H}] = [^3\text{H}]_0 \times \exp(-\lambda t), \quad (3)$$

где $[^3\text{H}]$ и $[^3\text{H}]_0$ – текущая и начальная концентрации трития; $\lambda = 0,056 \text{ год}^{-1}$ – константа распада; t – время пребывания воды в изолированной системе (возраст подземных вод).

Эта особенность трития используется для оценки времени пребывания подземных вод в исследуемых водоносных горизонтах (возраста).

Аналитические методы измерений имеют нижний и верхний порог изменений. Для трития при счетном методе определения с помощью жидких сцинтилляторов на низкофоновых бета-счетчиках и при наличии электролитического обогащения нижний порог составляет около 0,1 ТЕ. Соответственно, при фоновых (природных в доядерную эпоху и современных) содержаниях трития, исходя из уравнения (3), предельный прямой расчет возраста возможен, если он не превышает 6–10 (в среднем – 8) периодов полураспада, что соответствует возрасту около $8 \times 12,32 \approx 100$ лет. Воды, поступившие в подземную гидросферу в период максимального содержания трития в осадках, когда его концентрации достигали 10 000 ТЕ, теоретически могут быть идентифицированы в течение 16–18 периодов полураспада, то есть их оцениваемый возраст может достигать 200 лет.

Датирование (определение возраста) подземных вод.

Прямая оценка действительной скорости фильтрации гидравлическими методами представляет трудно решаемую задачу, особенно в случае значительных пространственных размеров области исследования, сложной сетки движения и переменных граничных условий, а при палеорекострукциях практически невозможна. Использование радиоактивных изотопов, обладающих независимой «внутренней» меткой времени, позволяет решить эту проблему.

Если порция воды представляет собой замкнутую систему, то ее *изотопный возраст* (время пребывания в подземном водоносном горизонте) вычисляется, исходя из уравнения радиоактивного распада:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{C_0^P}{C^P} \right) \quad (4)$$

где C^P и C_0^P – текущая и начальная концентрация родительского (радиоактивного) изотопа; $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ – константа распада; $T_{1/2}$ – период полураспада.

В формуле (4) использован параметр τ , обозначаемый как «среднее время пребывания», а не время t , как это имело место в уравнении (3), поскольку в водоносных горизонтах из-за движения (фильтрации) происходит смешение воды, поступившей в подземную гидросферу в несколько различающиеся моменты времени. Этот подход к определению возраста воды является общепринятым.

Наиболее апробированные методы датирования подземных вод охарактеризованы в [Moser and Rauert, 1983; Lehmann et al., 1993; Ферронский, Поляков, 2009]. Для оценки влияния антропогенной нагрузки или быстро протекающих природных процессов в зоне активного водообмена используется тритиевый (^3H), тритий/гелий-3 ($^3\text{H}/^3\text{He}$), криптон-85 (^{85}Kr), радий/радоновый ($^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$) методы. Для изучения медленно протекающих природных процессов, а также антропогенного воздействия на воды в зоне замедленного водообмена применяют уран-торий/гелиевый (U-Th/ ^4He), радиоуглеродный (^{14}C), хлор-36 (^{36}Cl), криптон-81 (^{81}Kr), бериллиевый (^{10}Be) методы (Рис. 1).

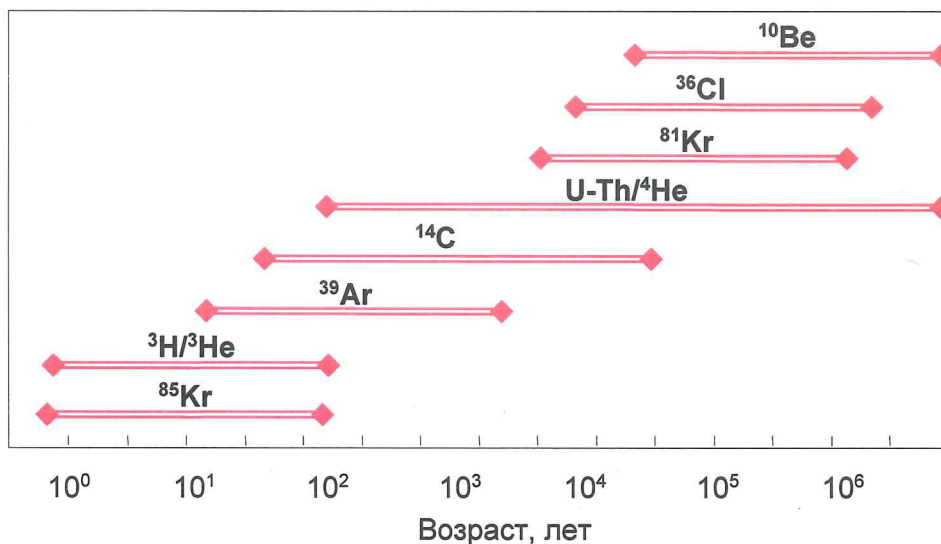


Рисунок 1. Шкалы датирования подземных вод различными методами.

Наиболее достоверные результаты, по-видимому, должны давать системы, включающие тритий, поскольку он входит в молекулу воды и оценка времени переноса с его помощью может быть поставлена в прямое соответствие с гидравлическим «истинным» возрастом воды. Однако датирование по тритию ограничено, как уже было сказано, несколькими десятками–первыми сотнями лет.

Радиоуглеродный метод датирования подземных вод. В естественных условиях радиоуглерод (^{14}C) образуется в атмосфере на высоте 12–15 км в результате взаимодействия вторичных нейтронов, генерируемых космическими лучами, в основном, с ядрами азота по реакции $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$. Поскольку радиоуглерод участвует в кругообороте углерода, то его концентрации выражают в виде удельной активности на грамм обычного (суммарного) углерода. Средняя активность ^{14}C до ядерных испытаний составляла 13,6 распадов/мин. на 1 г углерода (0,227 Бк/г). Атомарные концентрации природного радиоуглерода в составе суммарного углерода составляют около 10^{-10} %, вариации его содержания в современной биосфере не превышают 5 % [Арсланов, 1987; Ферронский и Поляков, 2009].

Радиоуглеродный метод первоначально был предложен для датирования твердого вещества, но впоследствии стал применяться и для изучения древних вод. Основная расчетная формула имеет вид:

$$[^{14}\text{C}] = [^{14}\text{C}_0] \times e^{-\lambda t}$$

где $[^{14}\text{C}]$ и $[^{14}\text{C}_0]$ – текущая и начальная концентрации радиоуглерода в обычном углероде; $\lambda = \ln 2 / T_{1/2} = 0,693/5730 = 0,000121$ – константа распада радиоуглерода; t – время, прошедшее с момента поступления воды в подземную гидросферу.

Начальные активности радиоуглерода несколько менялись во времени, что следует учитывать при расчете возраста. Калибровочная кривая, позволяющая учитывать начальные активности ^{14}C , охватывает последние 50 000 лет [Fairbanks et al., 2005].

Содержание радиоуглерода в веществе с возрастом свыше 100 тыс. лет пренебрежимо мало. Поэтому добавка «мертвого» углерода в воду за счет растворения почвенного углекислого газа и педогенных карбонатов снижает концентрацию радиоуглерода примерно на 15 % [Vogel, 1970], а растворение «мертвых» карбонатов из вмещающих пород – еще более значительно [Geyh, 2000]. Для учета этого процесса вносят поправки, например, по изотопному составу углерода [Ферронский и др., 1984]:

$$t = \tau \ln \frac{-5,7 \times \delta^{13}\text{C}}{A} \quad (5)$$

где $\tau = 1/\lambda$ – средняя продолжительность жизни атома ^{14}C $\tau = 8033$ лет, A – активность пробы в процентах от активности современного стандарта ^{14}C ; $\delta^{13}\text{C}$ – изотопный состав углерода пробы.

Нижний предел датирования по ^{14}C составляет около 500–1000 лет, верхний предел в карбонатных комплексах – 30–35 тыс. лет, а в терригенных – 35–40 тыс. лет.

Объект исследований

Месторасположение пункта работ: село Пятихатка Красногвардейского района Республики Крым. Объектом исследования были минеральные воды, добываемые с помощью разведочно-эксплуатационной скважины № 38-Д. Глубина скважины – 1190 м, эксплуатационный интервал 975–1182 м расположен в готерив-баремских песчаниках нижнего мела. Дата опробования 22 сентября 2016 г.

Методы

Методы отбора проб.

Отбор проб на изотопный состав воды и тритий. Пробы воды для определения изотопного состава воды отбирались в пластиковую посуду, а для измерений трития – в стеклянную емкость с металлической крышкой. Пробы не требуют консервации. Емкости закрывались герметично. Объем проб:

- для определения изотопного состава воды – 20 мл,
- для определения трития – 500 мл.

Перед отбором на точке опробования посуда ополаскивалась 3 раза опробуемой водой и плотно закупоривалась. В емкости оставлялось немного воздуха (пузырек 1-2 мл) для предотвращения разрыва стеклянных бутылок при нагреве во время хранения проб.

Отбор проб для определения радиоуглерода методом осаждения карбонатов.

Материалы и оборудование.

1. Бочка пластиковая с плотной крышкой, объемом 100 л. Выбор объема бочки определялся содержанием гидрокарбонатов и карбонатов в воде.
2. Канистры пластмассовые 10 л для промежуточных растворов, для окончательной пробы – стеклянная бутылка 1 л.
3. Воронка, рН-метр, мешалка, силиконовый шланг для слива (декантации) раствора.

4. Рабочие растворы, приготавливались из реактивов класса «х.ч.» (химически чистый):
- натр едкий (гидроксид натрия, NaOH) 20 % раствор;
 - хлорид кальция (CaCl_2) 30 % раствор;
 - разбавленная 1:1 соляная кислота (HCl).

Была выполнена очистка реактивов от карбонатных компонентов.

1. Для удаления гидрокарбонатов и карбонатов раствор CaCl_2 подкисляли HCl до $\text{pH} \leq 4$, закрывали герметичной крышкой и интенсивно встряхивали. Давали отстояться 3 часа. Для удаления остатков растворенного CO_2 продували реактив в течение 30 мин балластным газом. Раствор бескарбонатного CaCl_2 хранили в герметичной стеклянной емкости.
2. В 1 л раствора NaOH добавляли 5 мл полученного подкисленного бескарбонатного раствора CaCl_2 , закрывали герметичной крышкой, интенсивно встряхивали и оставляли на ночь. Бескарбонатный раствор NaOH отцентрифуговывали от осадка CaCO_3 . Раствор хранили в герметичной стеклянной емкости.

Проведение осаждения.

Бочку споласкивали исследуемой водой. Засекали время и заполняли бочку до перелива через шланг, опущенный до дна бочки. Давали пролиться воде столько времени, чтобы был обеспечен двукратный обмен воды в емкости.

Добавляли 150 мл бескарбонатного раствора CaCl_2 шприцем и осторожно перемешивали пробу. Добавляли бескарбонатный раствор NaOH до $\text{pH} > 10$ (щелочность проверяли рН-метром). Щелочность проверяли раз через 1 час. Пробу интенсивно, но аккуратно, перемешивали, после чего доливали до верха через шланг. Закрывали бочку крышкой и оставляли на ночь.

После отстоя осветленную часть раствора сливали декантированием (через шланг). Оставшийся мутный раствор переливали в канистру 10–20 л и давали отстояться в теплом месте для созревания осадка. Через 1 сутки, после уплотнения осадка, осветленную часть раствора сливали декантированием, остаток переливали в бутылку 1 л и передавали в лабораторию.

Методы измерений.

Тритий. Определение трития в исследуемых пробах воды выполнено на жидкостном сцинтилляционном анализаторе TRI-CARB 3180 TR/SL в лаборатории изотопных и ядерно-физических методов ФГУП «ВСЕГИНГЕО». Для снижения минимально детектируемой активности трития до уровня $\leq 0,5$ ТЕ предварительно проводилось обогащение водных проб тритием в 25 раз электролитическим методом. Счетный образец изготавливали смешением 8 мл обогащенной пробы с 12 мл сцинтиллятора (производство Wallak Oy, Финляндия). Руководитель работ – заведующий лабораторией Пятницкий Н.В.

Изотопный состав воды. Содержания стабильных изотопов водорода и кислорода определены на лазерном анализаторе изотопного состава воды Picarro L 2120-i. Неопределенность измерений составляет $\pm 0,1$ ‰ по кислороду-18 и ± 1 ‰ по дейтерию. Величины $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ приведены относительно международного стандарта V-SMOW-2 (Венский стандарт средней океанической воды). Для измерений использованы стандарты МАГАТЭ V-SMOW-2, GISP, SLAP.

Изотопный состав карбонатов. Из карбонатов, выделенных для определения активности радиоуглерода, после центрифугирования пробы отбиралось 1,5 г осадка для измерения $\delta^{13}\text{C}$. Пробоподготовка для карбонатов производилась на установке GasPrep (фирма NU INSTRUMENTS) Измерения выполнялись на масс-спектрометре Nu Horizon IRMS (фирма NU INSTRUMENTS) с использованием элементо-анализатора EuroVector для C и N.

Измерение активности радиоуглерода. Центрифугированный образец промывали декантацией свежеприготовленной дистиллированной водой до нейтральной среды. Из полученных образцов CaCO_3 в заранее вакуумированном объеме получали CO_2 путем разложения разбавленной (1:1) соляной кислотой. Выделяющийся CO_2 очищался от паров H_2O пропусканием через ловушку, опущенную в охлаждающую смесь с

температурой $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (смесь изопропилового спирта и жидкого N_2). Осушенный CO_2 собирался в ловушке с жидким азотом. Затем замороженный в жидком азоте CO_2 постепенно размораживался и переводился в заранее откачанный реактор (вакуумированный объем из нержавеющей стали). В реакторе при температуре $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ CO_2 реагировал с металлическим литием, образуя карбид лития – Li_2C_2 . После поглощения всего углекислого газа литием, температура реактора поднималась и реакционная смесь выдерживается при $800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ еще в течение 30 минут для обеспечения полного протекания реакции.

Разложением карбида лития водой получали ацетилен, который очищается от примесей пропусканием через водный раствор $\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и далее через KOH для удаления паров воды. Очищенный ацетилен собирается в ловушке с жидким азотом и вакуумируется в течение 10-15 минут для удаления окклюдированного кислорода. Ацетилен поглощался ванадий-алюмосиликатным катализатором, образуя бензол (катализатор предварительно активировался прокаливанием при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 40 минут при постоянном вакуумировании).

Полученный бензол очищался выдерживанием над 2–3 мл концентрированной серной кислоты в течение 3 часов и затем перегоняется в вакууме. Для приготовления счетного образца в бензол добавляются сцинтилляторы – 2,5-дифенилоксазол (PPO) в концентрации 4 г/л, и 1,4-ди-(2,5-фенилоксазолил) бензол (POPOP). Активность ^{14}C бензола измерялась на ультранизкофоновом сцинтилляционном бета-спектрометре Quantulus1220. В качестве эталона использовался 5-кратный стандарт современного ^{14}C .

На основании измеренных активностей рассчитывался прямой радиоуглеродный возраст, который пересчитывался в значения календарного возраста на основании калибровочной программы "OxCal 4.2" (калибровочная кривая «IntCal 13», автор Christopher Bronk Ramsey, <https://c14.arch.ox.ac.uk>).

Руководитель работ по измерению ^{14}C – главный специалист лаборатории геоморфологических и палеогеографических исследований полярных регионов и Мирового океана Института наук о Земле СПбГУ, д.г.-м.н., профессор Х.А. Арсланов.

Интерпретация вспомогательных аналитических определений

Результаты вспомогательных измерений.

Результаты вспомогательных измерений представлены в Табл. 1.

Таблица 1. Результаты измерения вспомогательных параметров, необходимых для расчета возраста подземных вод, эксплуатируемых скважиной № 38-Д.

Параметр	Результат измерения
Активность трития	^3H , TE
	< 0,1
Изотопный состав углерода карбонатов (PDB)	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
	-9,3
Изотопный состав воды (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
	-13,3
	$\delta^2\text{H}$, ‰
	-97

Тритий.

Содержания трития в исследованной воде ${}^3\text{H} < 0,1 \text{ TE}$ оказываются не только ниже минимальной порога измерений, но и ниже предела обнаружения. Ранее 24.02.2016 г. для района расположения скважины № 38-Д уже выполнялось опробование для определения содержания трития, которое дало значение ${}^3\text{H} < 0,5 \text{ TE}$, то есть, ниже порога измерений, [отчет ФГУП ВСЕГИНГЕО, 2016], что совпадает с последним измерением.

Отсутствие трития в исследуемой воде определенно указывает на отсутствие гидравлической связи эксплуатируемого горизонта с вышележащими водоносными горизонтами, хорошее техническое состояние скважины, обеспечивающее надежную изоляцию от поступления посторонних вод в эксплуатационный горизонт.

Отсутствие трития косвенно свидетельствует о большом возрасте воды $\tau \gg 200$ лет в эксплуатируемом горизонте. На это же обстоятельство указывает также и отсутствие изменений в содержании трития за прошедшие между опробованиями 6 месяцев.

Изотопный состав воды.

Ранее в воде из скважины № 38-Д уже выполнялось определение содержания дейтерия и кислорода-18 (Табл. 2). Повторное измерение (Табл. 1) в пределах ошибки измерений совпадает с первым, что указывает на слабые изменения в изотопном составе воды за 6 месяцев, прошедших между опробованиями.

Таблица 2. Результаты определения содержания дейтерия и кислорода-18 в минеральной воде при опробовании 24.02.2016 г. [отчет ФГУП ВСЕГИНГЕО, 2016].

№ пп	№ пробы в реестре Заказчика	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	$\delta^2\text{H}$, ‰ SMOW
1	Крым 38-д	-13,5	-95
2	Крым река	-8,7	-51
3	Крым артезианская скважина глубиной 70 м на грунтовый горизонт	-8,7	-62

Для обоснованной интерпретации полученных измерений, содержания дейтерия и кислорода-18 в эксплуатационной скважине должны сравниваться с данными по осадкам, поверхностным водам и подземным водам других горизонтов.

Данные по атмосферным осадкам непосредственно в точке опробования отсутствуют. Однако изотопный состав осадков может быть надежно оценен с помощью:

- опубликованных данных [Дублянский и др., 2012];
- базы данных МАГАТЭ (инструмент WISER на сайте МАГАТЭ [<http://isohis.iaea.org>]);
- On-line Isotope in Precipitation Calculator (OIPC, Gabriel Bowen, OIPC2.2, ver. 7/2008 [http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/oipc.html]).

По данным [Дублянский и др., 2012] средний изотопный состав современных осадков равен:

Станция	Высота точки мониторинга, м.н.у.м.	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^2\text{H}$, ‰
Симферополь	280	-7,4	-50
Чатырдаг	980	-8,6	-58

а уравнение, описывающее локальную линию метеорных вод, имеет вид (Рис. 2):

$$\delta^2\text{H} = 7,0 \cdot \delta^{18}\text{O} + 3,2.$$

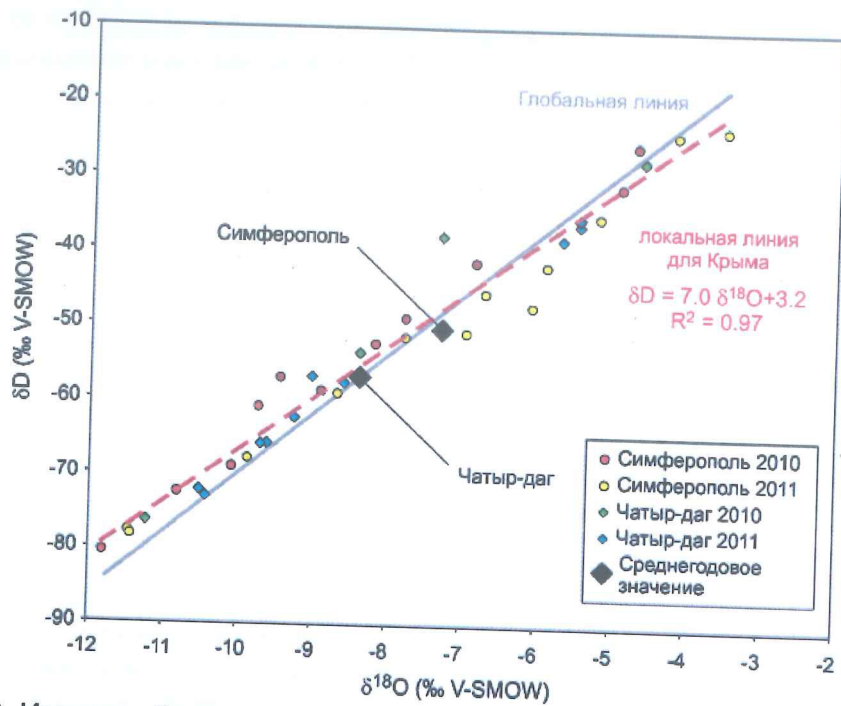


Рисунок 2. Изотопный состав осадков на северо-западном склоне Крымских гор [Дублянский и др., 2012].

Интерполяция и осреднение осадков для Крыма может быть сделана по удаленным станциям МАГАТЭ (Рис. 3).

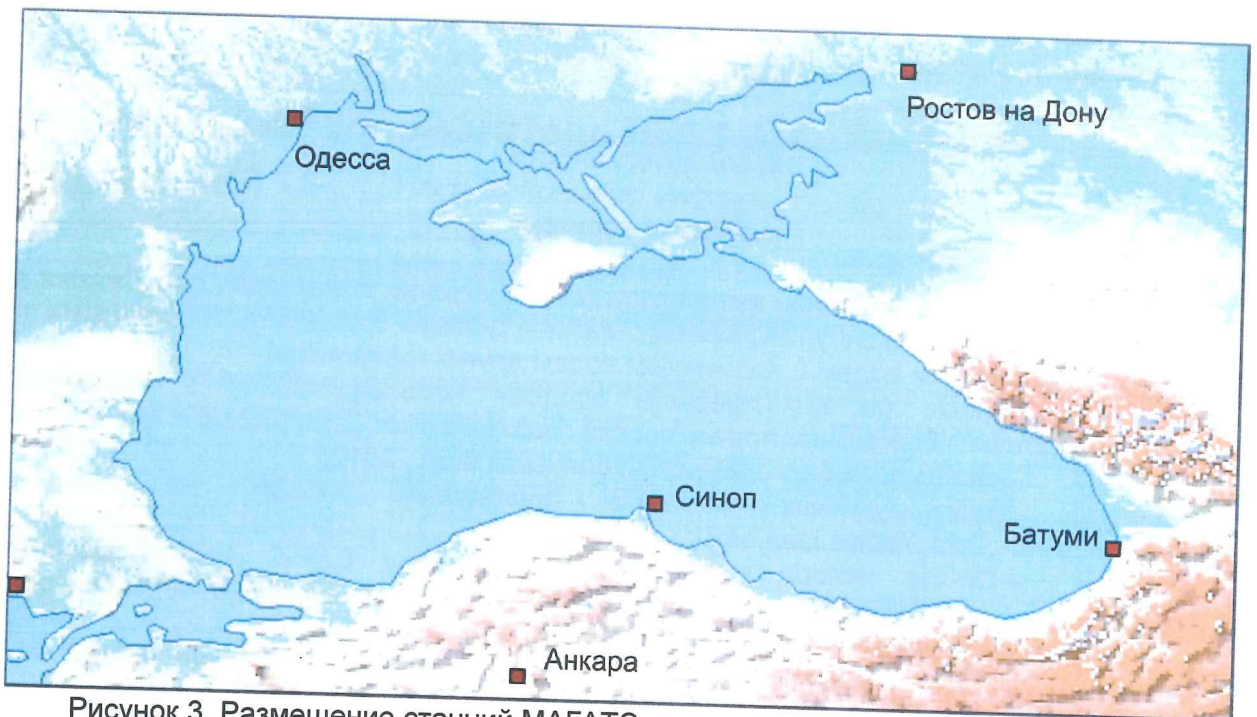


Рисунок 3. Размещение станций МАГАТЭ, использованных для интерполяции и осреднения изотопного состава осадков в Крыму (рисунок из [Дублянский и др., 2012]).

Для точки опробования интерполяция и осреднение изотопного состава осадков на основе многомерной статистики была выполнена с помощью он-лайн инструмента OIPС (Табл. 3).

Таблица 3. Расчет содержаний дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках для района размещения скважины № 38-Д с помощью он-лайн инструмента OIPC.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
$\delta^2\text{H}$, ‰	-77	-76	-61	-50	-44	-39	-34	-37	-43	-51	-66	-72	-54
$\delta^{18}\text{O}$, ‰	-11,4	-11	-8,8	-7,6	-6,4	-5,8	-5,5	-5,5	-6,8	-7,6	-9,7	-10,5	-8,15

Из вышеприведенных данных видно, что среднегодовой изотопный состав осадков в районе размещения скважины № 38-Д не должен легче $\delta^{18}\text{O} = -8,15$ ‰ и $\delta^2\text{H} = -54$ ‰.

Изотопный состав подземных вод грунтового горизонта (глубина скважины 70 м) составляет $\delta^{18}\text{O} = -8,7$ ‰ и $\delta^2\text{H} = -62$ ‰. Последние величины несколько легче расчетных среднегодовых осадков, что естественно, так как за счет эвапотранспирации летние (изотопически тяжелые) осадки удаляются из водного баланса территории почти нацело. Преимущественное питание водоносных горизонтов в исследуемом районе происходит за счет относительно изотопически легких осадков холодного сезона (когда устанавливается среднесуточная температура ниже $+5$ °C), что должно приводить к облегчению подземных вод относительно среднегодовых осадков. Дополнительное влияние на изотопный состав подземных вод, возможно, оказывает полив, производившийся ранее из Северо-Крымского канала, питавшегося водой из р. Днепр, в котором среднемноголетний состав воды имел значения $\delta^{18}\text{O} = -8,6$ ‰ и $\delta^2\text{H} = -68$ ‰ [Фомин и др., 2012].

Таким образом, изотопный состав минеральной воды по кислороду-18 примерно на 5,2 ‰ легче среднегодовых осадков. Во введении был приведен градиент изменения изотопного состава осадков от температуры для климатических вариаций, который равен для кислорода-18 0,6 ‰ на 1 °C. Откуда можно найти, что среднегодовая температура воздуха в период формирования вод эксплуатационного горизонта была, примерно, на $5,2/0,6 \approx 8-9$ °C ниже современной.

Современная среднегодовая температура в селе Пятихатка составляет 12,0 °C при среднегодовой норме осадков 514 мм (Рис. 4). Исходя из рассчитанного выше понижения температуры для периода формирования запасов минеральных вод, среднегодовая температура воздуха была около 3–4 °C. Такой климат на территории Крыма отмечался в период последнего максимума похолодания, пик которого имел место 18 тыс. лет назад.



Рисунок 4. Температуры воздуха и осадки в районе г. Пятихатка (рисунок из [http://ru.climate-data.org/location/273426/]).

Следует отметить, что в указанный период в Крыму, также как в остальном Средиземноморье, за счет смещения траекторий атлантических циклонов к югу, господствовал значительно более влажный климат, который называется «плювиальным». Этот период характеризовался выпадением обильных дождей, которое имело следствием, например, возникновение «зеленой Сахары» с богатой растительностью и животным миром, а также формирование гигантских запасов пресной воды. В Крыму, судя по археологическим и спелеологическим изысканиям, обильное восполнение запасов подземных вод в тот период приводило к появлению высокодебитных источников на склонах Крымских гор на высотах до +600-800 м.н.у.м. В настоящее время в указанной высотной зоне значительные выходы подземных вод отсутствуют.

Таким образом, по изотопному составу воды период формирования запасов минеральных вод следует отнести ко времени не позднее 18 тыс. лет назад, а, вероятнее всего, даже к несколько более раннему периоду, поскольку требовалось некоторое время для накопления запасов.

Радиоуглеродное датирование минеральной воды, эксплуатируемых скважиной № 38-Д.

Наиболее надежную оценку возраста воды в горизонте, эксплуатируемом скважиной № 38-Д, может дать прямое датирование с помощью радиоуглеродного метода. Результаты расчета возраста минеральных вод приведены в Табл. 4.

Таблица 4. Результаты определения абсолютного возраста подземных вод, эксплуатируемых скважиной № 38-Д, радиоуглеродным методом.

Параметр	Измеренный, лет	Калиброванный возраст (календарный), лет	Расчетный возраст с учетом вклада «мертвого» углерода
Радиоуглеродный возраст	34 100±800	38 500+1 000	28 000±3 000

Выводы.

В соответствии с ТЗ к договору 13/2016 от "08" сентября 2016 г. между ООО «Бишули» и ООО «СПб Центр ИТО» выполнено комплексное определение возраста воды в скважине № 38-Д (Республика Крым, Красногвардейский район, с. Пятихатка) на основании измерения активности радиоуглерода, внесения поправок в расчет возраста с учетом изотопного состава углерода, оценки климатического периода питания по изотопному составу воды, а также оценки технического состояния скважины по содержаниям трития.

Отсутствие трития в исследуемой воде указывает на качественную изоляцию эксплуатационного интервала от поступления поверхностных вод и отсутствие перетока вод из водоносных горизонтов верхних гидродинамических этажей. Косвенная оценка по тритию дает возраст воды $t \gg 200$ лет.

Изотопный состав воды дает оценочный возраст воды по климатическим характеристикам периода питания и составляет t 18 тыс. лет.

Расчетный радиоуглеродный возраст воды, с учетом внесения поправок на изотопный состав растворенного углерода, дает наиболее точную оценку возраста минеральной воды $t = 28 \pm 3$ тыс. лет.

Исходя из полученных данных, и в соответствии с методикой оценки защищенности подземных вод от техногенных поверхностных загрязнений, изложенной в «Рекомендациях по изотопному обеспечению региональных гидрогеологических, геокриологических и геоэкологических работ», ФГУП «ВСЕГИНГЕО», 2014 г. эксплуатируемый участок водоносного горизонта и недр следует отнести к защищенным от загрязнения.

Литература

1. Брезгунов В.С., Есиков А.Д., Якимова Т. В. и др. Распределение среднегодовых концентраций кислорода-18 в осадках на Европейской территории СССР. Материалы метеорологических исследований, 1987, № 12, с. 54-58.
2. Васильчук Ю.К., Буданцева Н.А., Васильчук А.К., Чижова Ю.Н. Изотопные методы в географии. Часть 3: Геохимия стабильных изотопов атмосферы и гидросферы. М., Географический факультет МГУ, 2013, 216 с.
3. Ветштейн В.Е. Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР. - Л., Недра, 1982, 216 с.
4. Дублянский Ю.В., Климчук А.Б., Амеличев Г.Н., Токарев С.В., Шпётль К. Изотопный состав атмосферных осадков и карстовых источников северо-западного склона Крымских гор. Спелеология и карстология. 2012, № 9, с. 14-21. ISSN 1997-7492.
5. Селецкий Ю.Б., Поляков В.А., Якубовский А.В., Исаев Н.В. Дейтерий и кислород-18 в подземных водах (масс спектрометрические исследования). М., Недра, ВСЕГИНГЕО, 1973, 144 с.
6. Никаноров А.М., Фёдоров Ю.А. Стабильные изотопы в гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1988, 248 с.
7. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М.: Наука, 2009, 680 с.
8. ФГУП ВСЕГИНГЕО. Технический отчет 816-ИЭИ «Определение возраста минеральной питьевой воды, вскрываемой скважиной № 38-Д и оценка степени защищенности месторождения от поверхностных техногенных загрязнений в с. Пятихатка Красногвардейского района, Республика Крым. ВСЕГИНГЕО, Ногинский р-н, пос. Зеленый. 2016, 15 с.
9. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Борисова Н.Н. Мониторинг изотопного состава водорода и кислорода природных вод бассейна Днепра (Киев). Институт геохимии окружающей среды НАН Украины. Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. 2012, № 21, с. 52-63.
10. Bowen G.J. and Revenaugh J. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resources Research*, 2003, v. 39, № 10, p. 1299-1306, doi: 10.129/2003WR002086.
11. Bowen G.J., Wassenaar L.I. and Hobson K.A. Global application of stable hydrogen and oxygen isotopes to wildlife forensics. *Oecologia*, 2005, v. 143, p. 337-348, doi: 10.1007/S00442-004-1813-y.
12. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 1964, Vol. 19, p.p. 435-463.
13. Geyh M.A. An overview of ^{14}C analysis in the study of groundwater. *Radiocarbon*. 2000, v. 42, № 1, p. 99-114.
14. Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer, 1997, 200 p.
15. Vogel J.C. ^{14}C groundwater dating. *Isotope hydrology*. 1970. Vienna, IAEA. 1970 p. 225- 240.
16. Lawrence J.R. and Taylor H.P. Deuterium and oxygen-18 correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1971, Vol. 35, p.p. 993-1003.
17. Mook W.G. *Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications*. Paris, UNESCO, 2001-2003, Vol. I-V.
18. http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/oipc.html, 14.10.2016.