

Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации
(Минприроды России)

Федеральное Агентство по Недропользованию

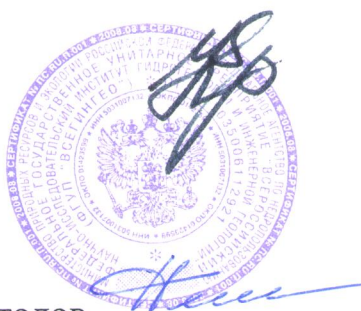
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт гидрогеологии
и инженерной геологии» (ФГУП «ВСЕГИНГЕО»)

142452 Московская обл., Ногинский р-н, пос. Зеленый, ВСЕГИНГЕО, тел. 8 (495) 521-20-00

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 Красно-
гвардейского района, Республика Крым

Директор



В.С. Круподеров

Зав. лаб. изотопных
и ядерно-физических методов

Н.В. Пятницкий

пос. Зелёный
2016г.

Содержание

	Стр.
I Изотопные исследования минеральных вод вскрываемых скважиной №38-Д в с. Пятихатка Красногвардейского района, Республика Крым.....	3
1 Тритий.....	4
2 Стабильные изотопы: дейтерий (^2H) и кислорода (^{18}O).....	6
3 Методика измерения изотопного состава воды	7
4 Результаты изотопных исследований и их обсуждение.....	8
Приложение	
1 Протокол изотопных анализов № 12 от 24.02.2016г.....	12
2 Аттестат аккредитации лаборатории.....	15

I. Изотопные исследования минеральных вод, вскрываемых скважиной №38-Д в с. Пятихатка Красногвардейского района, Республика Крым (природная минеральная питьевая лечебно-столовая вода «БИШУЛИ»)

Изотопные исследования проведены с целью уточнения условий формирования минеральных вод, определения их возраста и климатических условий в области питания месторождения.

С этой целью изучен изотопный состав воды из разведочно-эксплуатационной скважины №38-Д, а также изотопный состав воды реки Салгир (проба отобрана с поверхности) и неглубокозалегающих подземных вод, вскрытых скважиной на глубине ~ 70м.

В этих пробах был определен изотопный состав водорода (^2H , ^3H) и кислорода (^{18}O). Результаты определений изотопных анализов проб воды и графика представлены в Приложении 1 к Протоколу №12 от 24.02.2016г.

Основные предпосылки использования изотопов водорода и кислорода при гидрогеологических исследованиях, методика измерения изотопных отношений и обсуждение результата приводятся ниже в указанной последовательности.

Естественные изотопы (изотопы окружающей среды) в настоящее время широко используются при различных гидрогеологических исследованиях, как на стадии съемки, так и при разведке месторождений различных типов подземных вод. Значительные по объему работы проводятся при оценке защищенности месторождений подземных вод хозяйственно-питьевого назначения к техногенному загрязнению. Изотопы водорода и кислорода являются единственными компонентами подземных вод, позволяющими изучать их генезис прямыми методами. Включение в сферу гидрогеологических исследований радиоактивных изотопов окружающей среды (в первую очередь трития и радиоуглерода) позволило прямым методом определять возраст подземных вод (время их пребывания) в водоносных горизонтах и комплексах, а это, в свою очередь, дало возможность получать достоверную информацию об естественных запасах подземных вод на территориях с различными климати-

ческими условиями, а также оценивать их естественную защищенность от поверхностного техногенного загрязнения.

Используемые для этих целей изотопы водорода (^2H , ^3H) и кислорода (^{18}O) входят в состав водных молекул и мигрируют в подземных водах со скоростью основного изучаемого компонента – молекул H_2O .

1. Тритий (^3H)

Тритий – 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" (низкоэнергетический) бета-излучатель с периодом полураспада ($T_{1/2}$) 12,32 года. Равновесное количество (космогенного) трития на Земле составляет по данным различных оценок от 3 до 10 кг.

Другим более мощным источником поступления трития в атмосферу явились ядерные (главным образом термоядерные) испытания, начатые в 1952 году. Выход трития при термоядерном взрыве оценивается величиной от 0,7 до 5,0 кг на мегатонну термоядерного заряда (в среднем 1 кг).

Активность трития в водных системах принято измерять в тритиевых единицах (ТЕ). 1 ТЕ равна 0,119 Бк на 1 кг воды. Бк (Беккерель) единица активности радиоактивного изотопа равная 1 распаду в секунду.

Вскоре после образования, тритий окисляется кислородом воздуха и образует молекулы сверхтяжелой воды НТО. До ядерных испытаний концентрация трития в атмосферных осадках изменялась от 2 до 40 ТЕ в зависимости от сезонов года и континентальности региона. В 1963г. концентрация трития в атмосферных осадках некоторых районов северного полушария достигала 10 000 ТЕ. Над территорией России в это время концентрация трития в атмосферных осадках составляла 2000 ÷ 5000 ТЕ.

Тритий может рассматриваться в качестве "природной метки", характеризующей современные атмосферные осадки и связанные с ними поверхностные и подземные воды. Так как тритий практически не образуется в

подземных условиях, его количество в подземных водах, потерявших связь с атмосферой, уменьшается во времени.

Тритий является идеальной природной меткой современных атмосферных осадков и питаемых ими подземных вод. В подземных условиях концентрация трития уменьшается в результате радиоактивного распада и гидравлического выноса. Эта особенность трития используется при оценке времени пребывания (возраста) подземных вод в исследуемых водоносных горизонтах.

Для интерпретации тритиевых данных наиболее часто используют, так называемую, экспоненциальную модель. Для реализации этой модели необходимо знание только концентрации трития в атмосферных осадках и питающих их подземных водах.

В рамках этой модели среднее время пребывания (средний возраст) подземных вод $\tau = V/q$, где V – естественные запасы, а q – естественные (динамические) ресурсы. Допускается, что в водоносном горизонте присутствуют воды с различным возрастом. Доля воды с возрастом t ($p(t)$) описывается уравнением:

$$p(t) = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot dt \quad (1)$$

Умножая долю воды на её возраст и интегрируя уравнение по t от 0 до ∞ , получим средний возраст воды

$$\tau = \int t \cdot p(t) \cdot dt = \frac{V}{q} \quad (2)$$

Модель называется экспоненциальной по виду функции (1).

Средний возраст воды вычисляют по концентрации трития в исследуемом водоносном горизонте по уравнению:

$$C(t) = \sum_{1952}^{2015} C_o(t-t') \cdot p(t') \cdot \exp(-\lambda t') \cdot \Delta t \quad (3)$$

В этой формуле интегрирование заменено суммированием. Здесь $C_o(t-t')$ – концентрация трития в атмосферных осадках в год, отстоящих на t' лет от года

опробования, λ – константа распада трития ($0,056 \text{ год}^{-1}$), Δt – принимается равным 1 году.

$C_e(t-t')$ представляет “входную” функцию, описывающую измеренные концентрации трития в атмосферных осадках на исследуемой территории с 1952г по 2015 год. К сожалению, регулярных измерений за активностью трития в атмосферных осадках на территории Крыма не проводилось. Поэтому нами были использованы данные разовых исследований В.В. Романова, а входная функция была построена по методике И.Ю. Катрича на основании результатов, полученных для Московского региона.

Определение среднего времени пребывания τ производится методом итерации для различных значений τ . По программе SPP-1 компьютер подбирает такое значение τ , при котором вычисленная концентрация трития (C_d) с относительной погрешностью не хуже 5% совпадает с экспериментально измеренной концентрацией трития в точке опробования.

2. Стабильные изотопы: дейтерий (δD) и кислород ($\delta^{18}O$).

Основные предпосылки интерпретации результатов измерения стабильных изотопов водорода и кислорода сводятся к следующему.

1. Между содержанием дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках (и питаемых ими подземных водах) существует тесная корреляционная связь, описываемая уравнением:

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10 \text{ ‰} \quad (4)$$

2. При испарении воды из континентальных водоемов или из зоны аэрации за счет кинетических процессов фракционирования (разделения) изотопов наклон прямой, описываемый уравнением (4), уменьшается до $3 \div 6$ в зависимости от условий испарения. Уравнение (4) в литературе часто называют «глобальной линией метеорных вод» (ГЛМВ) (см. прилагаемый рисунок).

3. Океан является основным резервуаром наиболее «тяжелых» по изотопному составу водорода ($\delta D = 0 \text{ ‰}$) и кислорода ($\delta^{18}O = 0 \text{ ‰}$) природных вод.

4. Главным процессом формирования изотопного состава атмосферных осадков являются фазовые переходы воды, обусловленные перераспределением температуры, как в пространстве, так и во времени. В связи с этим концентрации дейтерия и кислорода-18 в метеорных водах уменьшаются с увеличением широты и абсолютных отметок местности, а также в холодные сезоны года и холодные климатические эпохи.

Температурные градиенты величин δD и $\delta^{18}O$ составляют:

– сезонные вариации (усреднение на среднемесячной основе):

-2,8 ‰/1 °C (δD), -0,4 ‰/1 °C ($\delta^{18}O$);

– широтные вариации (усреднение на среднегодовой основе):

-5,6 ‰/1 °C (δD), -0,7 ‰/1 °C ($\delta^{18}O$);

– эффект долгопериодных климатических изменений:

-5,0 ‰/1 °C (δD), -0,6 ‰/1 °C ($\delta^{18}O$);

– высотный эффект (среднее):

-3,0 ‰/100м (δD), -0,3 ‰/100м ($\delta^{18}O$).

Указанные закономерности приводят к тому, что «легкие» по изотопному составу атмосферные осадки выпадают в холодные сезоны года (или климатические эпохи), а также в северных или высокогорных районах Земли.

На этой основе можно производить «привязку» места и времени питания изучаемых водоносных горизонтов, а также оценивать роль привлекаемых ресурсов, поступающих из вышерасположенных водоносных горизонтов, в формировании запасов подземных вод.

3. Методики измерения изотопного состава воды

Определение трития 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. Исполнитель работ заведующий лабораторией Н.В. Пятницкий.

Содержание трития приведено в тритиевых единицах. Концентрация трития, равная 1ТЕ, как уже указывалось, имеет удельную объемную активность 0,119 Бк/кг (H₂O).

Изотопный состав стабильных изотопов водорода и кислорода определен в ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского университета на лазерном анализаторе изотопного состава воды Picarro L 2120-i. Неопределенность измерений составляет 0,1‰ по кислороду-18 и 1‰ по дейтерию. Величины δD и $\delta^{18}O$ приведены относительно международного стандарта V-SMOW (венского стандарта среднеокеанической воды). Величины δD и $\delta^{18}O$ в процессе измерения проб компьютер вычисляет по формуле:

$$\delta D(\delta^{18}O) = \frac{R_{\text{пр}} - R_{\text{ст}}}{R_{\text{ст}}} \cdot 1000 \text{‰} \quad (5)$$

Здесь R – отношение тяжелого изотопа к легкому в пробе ($R_{\text{пр}}$) и стандарте ($R_{\text{ст}}$), измеренное на лазерном инфракрасном анализаторе изотопного состава воды. Графическое представление результатов выполнено вед. инженером Ачкасовым В.М., и изображено на рисунке (Приложение 1 к Протоколу №12 от 24.02.2016г), на котором представлено соотношение между величинами δD и $\delta^{18}O$.

Величины в нотации δ указывают, на сколько промилле вода исследуемой пробы обеднена ($\delta \leq 0$) или обогащена ($\delta \geq 0$) тяжелыми изотопами водорода или кислорода относительно стандарта V-SMOW.

4. Результаты изотопных исследований и их обсуждение

Разведочно-эксплуатационная скважина №38-Д (2010) глубиной 1190м пробурена на юго-восточной окраине села Пятихатка Красногвардейского района Республики Крым. На глубинах 975 ÷ 1182м скважина вскрыла водоносный горизонт в готерив-баремских отложениях нижнего мела, представленный песчаником. Скважина изливающая, дебит самоизлива 20л/с

(78м³/час), статический уровень воды 1172м, понижение уровня воды 27м, температура на устье скважины 53 °С. Минерализация воды при отборе составила 1,3 г/дм³, тип воды хлоридно-гидрокарбонатно натриевый. Концентрация хлорид-иона 154 мг/дм³, гидрокарбонат-иона 561 мг/дм³, сульфат-иона 137мг/дм³. По макрокомпонентному составу воды можно сделать вывод, что связь изучаемого водоносного горизонта с морскими водами практически отсутствует или крайне незначительна, так как повышенное содержание ионов натрия связано с бикарбонатом (NaHCO₃). Это обстоятельство приводит к слабо щелочной реакции воды (рН = 8,4) за счет гидролиза бикарбоната натрия.

По изотопному составу водорода и кислорода (Протокол №12 от 24.02.2016г) вода отличается от современных метеогенных вод (реки и 70-ти метровой скважины). Вода, отобранная из самоизливающей скважины №38-Д, значительно обеднена тяжелыми изотопами водорода и кислорода ($\delta D = -95 \text{ ‰}$, $\delta^{18}O = -13,5 \text{ ‰}$) по сравнению с речной водой и неглубокозалегающими подземными водами (речная вода: $\delta D = -51 \text{ ‰}$, $\delta^{18}O = -8,7 \text{ ‰}$; подземная вода, отобранная с глубины 70м: $\delta D = -62 \text{ ‰}$, $\delta^{18}O = -8,7 \text{ ‰}$). Изотопный состав воды из скв. №38-Д также несколько «легче» атмосферных осадков, выпадающих на территории Московского региона, для которых по результатам многолетних наблюдений $\delta D = -92 \text{ ‰}$, а $\delta^{18}O = -13,2 \text{ ‰}$. Очевидно, что формирование запасов подземных вод в водоносном горизонте, вскрытом скважиной №38-Д, происходило при более низких среднегодовых температурах на территории равнинного Крыма. По температурным градиентам (см. раздел 2) питание водоносного горизонта происходило при среднегодовой температуре на $3 \div 4^\circ\text{C}$ ниже современной. Такая ситуация может быть реализована в двух случаях:

- 1) область питания расположена примерно на высоте более 1км над уровнем моря;

2) формирование месторождения происходило в климатическую эпоху с более низкими температурами, например, в плейстоцене.

Случай 1 маловероятен, так как по данным многолетних наблюдений минимальные значения δD и $\delta^{18}O$, усредненные на среднегодовой основе, на территории горных районов Крыма не превышают $-88,0\text{‰}$ и $-12,4\text{‰}$ соответственно.

Более вероятен случай 2, так как следует допустить, что месторождение формировалось в более холодную климатическую эпоху, например, в позднем плейстоцене.

В пользу такого предположения свидетельствует крайне низкая концентрация трития в воде скв. №38-Д, в которой содержание трития ниже предела обнаружения $0 \pm 0,5\text{TE}$. В рамках экспоненциальной модели тритиевый возраст таких вод более 1000 лет, т.е. тритиевые часы остановились.

Для более достоверного определения возраста этих вод следует использовать датирование по радиоуглероду (^{14}C), которое дает возможность определять возраст подземных вод в пределах возрастной шкалы $200 \div 40\,000$ лет.*

Возраст речных вод по тритиевым данным составляет примерно 3 года, а отобранных из неглубокой скважины примерно 5 лет.

Если формирование месторождения произошло в прошлом в условиях плювиальной эпохи (что весьма вероятно с учетом результатов изотопных исследований), то очевидно, что бесконтрольная разгрузка водоносного горизонта самоизливом неизбежно приведет к истощению запасов минеральных вод и ухудшению их бальнеологических свойств.

В настоящее время за счет самоизлива происходит сработка упругих запасов нижнемелового водоносного комплекса, изолированного от вышележающих водоносных горизонтов мощной пачкой глинистых отложений верхнего палеогена – нижнего неогена ($P_3 - N_1$). Мощность этих отложений составляет примерно 300м.

Ледниковые эпохи, сопровождающиеся понижением температур на огромных территориях и сопряженные с длительными плювиальными (дождли-

выми) периодами, сформировали огромные запасы пресных подземных вод в странах с современным засушливым (аридным) климатом. [1], в том числе и на территории России.

1. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопная гидросфера Земли. М: Научный Мир, 2009, 632с.

Составил канд. хим. наук,
почетный разведчик недр
29.02.2016г



В.А. Поляков

* В 1987г в одной скважине, вскрывающей отложение нижнего мела на территории равнинного Крыма, радиоуглеродный возраст воды составил 18 тыс. лет. То есть формирование этой воды происходило в климатический минимум последнего (Валдайского) оледенения.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский НИИ гидрогеологии и инженерной геологии» (ФГУП «ВСЕГИНГЕО»), лаборатория изотопных и ядерно-физических методов
142452, Московская обл., Ногинский р-н, пос. Зеленый, тел. 8 (997) 646-49-49
Аттестат аккредитации лаборатории радиационного контроля № САРК RU.0001.441291 действителен до 20 апреля 2016г.

Протокол изотопных анализов проб воды **№ 12 от 24.02.2016г.**

- 1. Заказчик и его адрес:** ООО «БИШУЛИ», 297045, Россия, Республика Крым, Красногвардейский район, с. Пятихатка, ул. Крупская, д.21А.
- 2. Метод исследования:** бета-спектрометрия с предварительным электролитическим обогащением проб воды тритием (^3H) и определением стабильных изотопов водорода (δD) и кислорода ($\delta ^{18}\text{O}$)
- 3. Средства измерения:** жидкостной сцинтилляционный анализатор TRI-CARB 3180 TR/SL и лазерный анализатор PICAARRO L2130i.

№ пробы	Дата отбора	Глубина опробования, м	Наименование водопункта	$\delta ^{18}\text{O},\text{‰}$	$\delta \text{D},\text{‰}$	Содержание трития, [TE]
38-Д	23.12.2015	1190	Скв. 38-Д	-13,5	-95	$0,0 \pm 0,5$
Б/н	23.12.2015	0	Река Салгир, с. Пятихатка	-8,7	-51	$7,2 \pm 0,7$
Б/н	23.12.2015	70	Артезианская скв. с. Пятихатка	-8,7	-62	$6,6 \pm 0,7$

Измерения изотопного состава воды на дейтерий (δD) и кислород-18 ($\delta ^{18}\text{O}$) выполнялись на анализаторе PICAARRO L2130i в режиме измерений высокой точности. Результаты в пробах воды выполнены с точностью $\pm 0,1 \text{‰}$ по кислороду-18 и $\pm 1 \text{‰}$ по дейтерию. В качестве стандартов использовались внутрилабораторные образцы сравнения, привязанные к международным стандартам МАГАТЭ: V-SMOW-2, GISP и SLAP, а также стандартам геологической службы США USGS45 и USGS46.

Измерение трития в пробах выполнены на жидкостном сцинтилляционном анализаторе TRI-CARB 3180 TR/SL. Предварительно пробы воды были обогащены в 25 раз на электролизной установке, что позволило получить результаты измерений с высокой точностью и низкой погрешностью. В качестве стандарта использовались образцы из МАГАТЭ.

Приложения:

1. Соотношение концентраций дейтерия и кислорода-18 в исследованных пробах воды представлено в приложении 1 к протоколу №12 от 24.02.2016г.

Исполнитель



Ачкасов В.М.

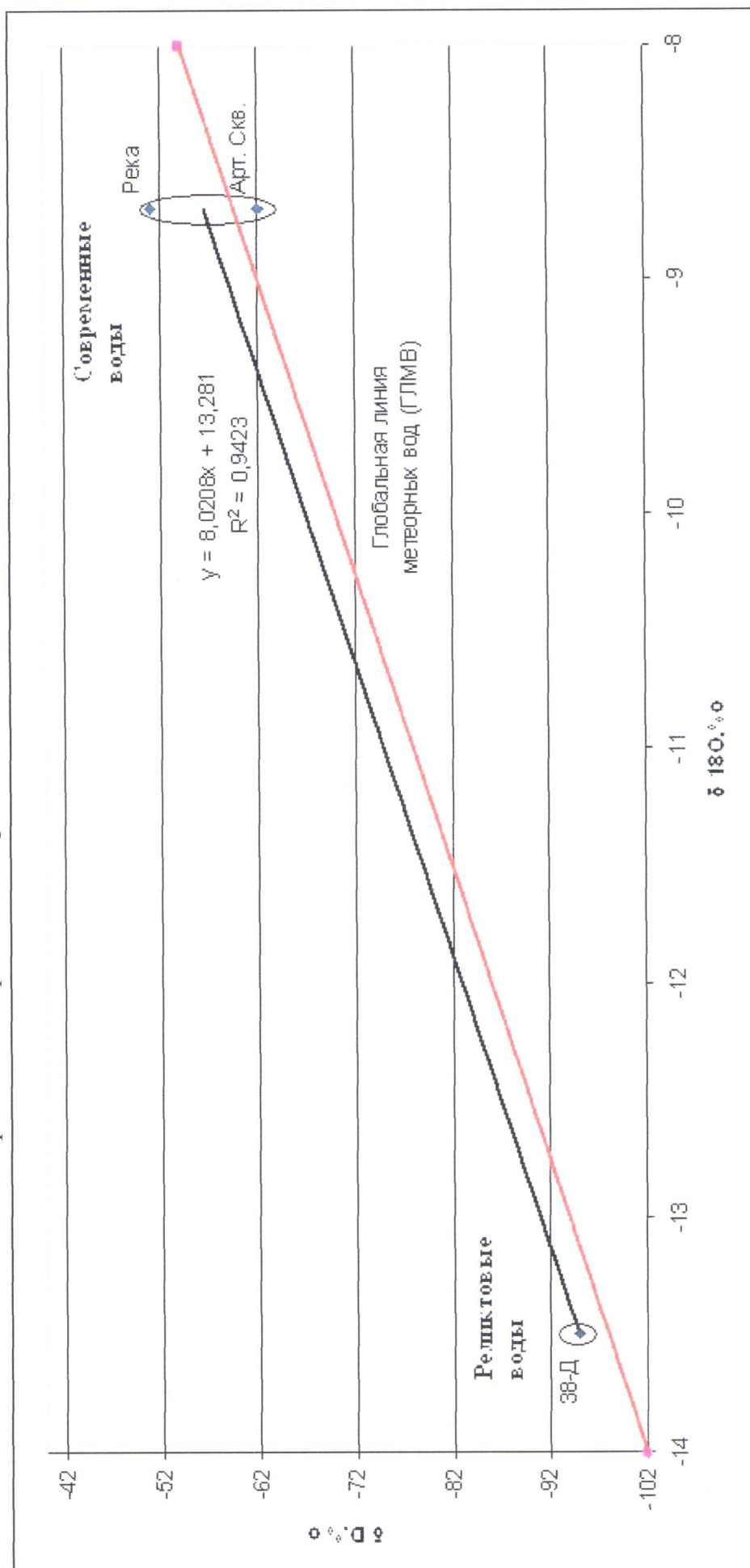


Зав. лаб. изотопных и ядерно-физических методов



Пятницкий Н.В.

Соотношение концентраций дейтерия и кислорода-18 в исследованных пробах воды



Исполнитель

Ачкасов В.М.

Ачкасов

Зав. лаб. изотопных и ядерно-физических методов

Пятницкий Н.В.

Пятницкий



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



№ 001156

АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ (ЦЕНТРА)
В СИСТЕМЕ АККРЕДИТАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ

№ САРК RU.0001.441291

Действителен до «20» апреля 2016 г.

НАСТОЯЩИЙ АТТЕСТАТ ВЫДАН ФГУП "ВСЕГИНГЕО"

наименование юридического лица с указанием организационно-правовой формы

142452, Московская обл., Ногинский район, пос. Зелёный

адрес юридического лица

и удостоверяет, что Лаборатория изотопных и ядерно-физических методов

наименование ИЛ (ИЦ)

142452, Московская обл., Ногинский район, пос. Зелёный

адрес ИЛ (ИЦ)

СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 - 2006 (МЕЖДУНАРОДНОГО СТАНДАРТА ИСО/МЭК 17025:2005),

АККРЕДИТОВАН(А) В СИСТЕМЕ АККРЕДИТАЦИИ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ

НА ТЕХНИЧЕСКУЮ КОМПЕТЕНТНОСТЬ И НЕЗАВИСИМОСТЬ

(техническую компетентность или техническую компетентность и независимость)

ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ ПО ИСПЫТАНИЯМ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЛАСТЬЮ АККРЕДИТАЦИИ.
ОБЛАСТЬ АККРЕДИТАЦИИ ОПРЕДЕЛЕНА ПРИЛОЖЕНИЕМ К НАСТОЯЩЕМУ АТТЕСТАТУ И ЯВЛЯЕТСЯ ЕГО НЕОТЪЕМЛЕМОЙ ЧАСТЬЮ.

Руководитель (заместитель Руководителя)

В.Н. Крутиков

инициалы, фамилия

зарегистрирован в Едином реестре

«15» апреля 2011 г.

