

## УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМОМИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ) ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2019 г. Г. Н. Амеличев<sup>a,\*</sup>, И. В. Токарев<sup>b,\*\*</sup>, С. В. Токарев<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского  
Россия, 295007 Симферополь, просп. Вернадского, 4

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный университет  
Ресурсный центр рентгенодифракционных методов исследований  
Россия, 199155 Санкт-Петербург, ВО, пер. Декабристов, 16  
e-mail: \*lks0324@yandex.ru; \*\* tokarevigor@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2018 г.

После доработки 05.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Для установления условий формирования месторождения термоминеральных вод «Бишули» в Равнинном Крыму был использован комплекс изотопных методов. Отсутствие трития ( $^3\text{H} < 0.1 \text{ TE}$ ) и значительный радиоуглеродный возраст ( $\tau = 28 \pm 3$  тыс. лет) согласуются с легким изотопным составом минеральной воды ( $\delta^{18}\text{O} = -13.4 \text{ ‰}$  и  $\delta^2\text{H} = -96 \text{ ‰}$ ), резко отличающимся от современных осадков, речных и грунтовых вод района месторождения ( $\delta^{18}\text{O} = -7.4 \dots -8.7 \text{ ‰}$  и  $\delta^2\text{H} = -50 \dots -62 \text{ ‰}$ ). Формирование минеральных вод следует отнести к днестровскому пливиальному межстадиалу последнего этапа похолодания, имевшему в данном регионе максимум около 27 тыс. лет назад. Область питания месторождения, по-видимому, расположена на северных склонах Крымских гор (на удалении около 60 км), что в сочетании с отсутствием трития указывает на защищенность минеральных вод от антропогенного воздействия.

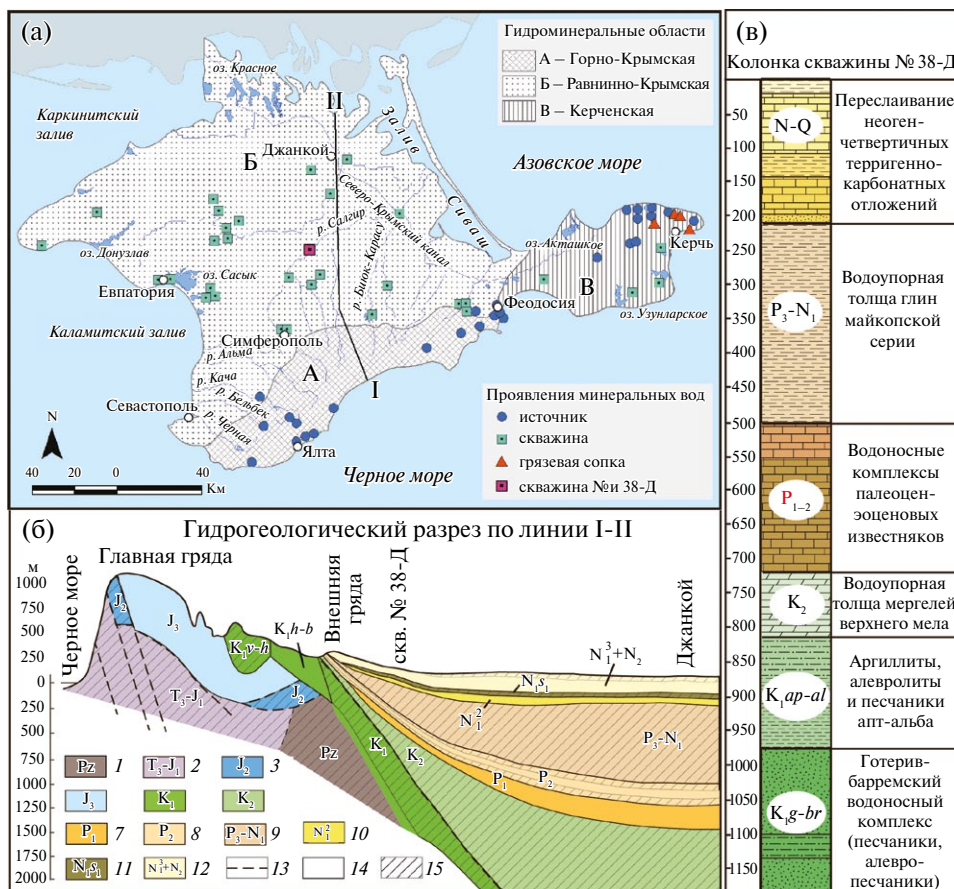
**Ключевые слова:** минеральные воды, стабильные изотопы, радиоуглеродный анализ, тритий, Равнинный Крым, защищенность подземных вод  
**DOI:** 10.31857/S0016-752564121288-1292

Лечебные воды и грязи Крыма используются несколько тысяч лет, а их научное изучение и систематическая эксплуатация начались в советское время (Альбов, 1958, 1954, 1967, 1991; Коханович, 1964; Иванов, Невраев, 1964). Грязи, минеральные и термальные воды локализуются в трех гидрогеологических районах (рис. 1а) и обнаруживаются как на участках естественной разгрузки/залегания, так и скважинами.

Рассматриваемое в данной работе месторождение термоминеральных вод относится к гидроминеральной области Равнинного Крыма, где в основном эксплуатируется базальная пачка нижнего мела, представленная песчаниками, алевролитами, гравелитами. Горизонт имеет область питания в северном Предгорье, погружаясь на глубину 4.0–4.5 км в Равнинном Крыму и 5.5–6.0 км на западе Тарханкутского полуострова. Давление на устьях скважин составляет 5–15 атм., температура воды меняется от 50–

90 °С на Центрально-Крымском поднятии до 180–190 °С на западе Тарханкутского полуострова. При удалении от области питания соленость увеличивается до 72 г/дм<sup>3</sup>, а ассоциация главных анионов меняется с хлоридно-гидрокарбонатной на гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридную и далее на хлоридную при смешанно-переменном катионном составе.

Дебиты скважин, пробуренных в Крыму в 1950–1960-х гг. на минеральные воды, как правило, постепенно падают и в настоящее время значительно меньше первоначальных. Поэтому обоснование запасов глубоких горизонтов, а также оценка защищенности термоминеральных вод от загрязнения являются важными задачами. В данной работе условия формирования и эксплуатации термоминеральных вод «Бишули» (пос. Пятихатка, Центральный Крым) исследованы на основании изучения химического состава и содержания изотопных трассеров ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ).



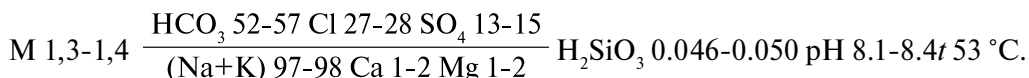
**Рис. 1.** (а) Гидроминеральные области Крыма по С.В. Альбову (Геология СССР, 1974): А) Горный Крым – сульфатные и хлоридные (термальные в глубине) минеральные воды, газирующие N<sub>2</sub>, реже CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>; Б) Равнинный Крым – H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и смешанного газового состава солоноватые и соленые воды, холодные в верхних и термальные в глубоких частях бассейнов; В) Керченский полуостров – CO<sub>2</sub> воды в глубоких водоносных горизонтах, а также H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> холодные и термальные в неогеновых и нижележащих отложениях.

(б) Гидрогеологический разрез по С.Л. Пугачу (Гидрогеология СССР, 1970): 1 – палеозойские метаморфиты; 2 – флиш верхнего триаса–нижней юры (таврическая серия); 3 – песчаники, глины и конгломераты средней юры; 4 – закарстованные известняки верхней юры; 5 – песчаники, конгломераты и известняки нижнего мела; 6 – известняки и мергели верхнего мела; 7 – известняки и мергели палеоцена; 8 – известняки и мергели эоцена; 9 – глины олигоцена–нижнего миоцена (майкопская серия); 10 – пески и известняки среднего миоцена; 11 – глины нижнего и среднего сармата; 12 – известняки и пески верхнего миоцена–плиоцена с глинами вверху; 13 – линии тектонических разрывов; 14 – водоносные комплексы и горизонты; 15 – водоупоры.

(в) Геолого-гидрогеологическая колонка скважины № 38-Д.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОМИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ»

Начиная с 1991 г. минеральные воды «Бишули» добываются одной скважиной (№ 38-Д) из песчаников и алевролитов готерив-барремского водоносного комплекса с глубин 975–1182 м. Дебит скважины 20 дм<sup>3</sup>/с, статический уровень +172 м при отметке устья +60 м и понижении 27 м. Многолетний химический состав стабилен и выражается формулой (Кайсинова и др., 2016):



Воды не содержат специфических компонентов, H<sub>2</sub>S = 0.92 мг/дм<sup>3</sup> и <sup>222</sup>Rn = 2.41 Бк/дм<sup>3</sup> (Бальнеологическое..., 2014).

От верхних водоносных горизонтов комплекс отделен несколькими слабопроницаемыми толщами суммарной мощностью до 300 м (рис. 1б, в), что исключает наличие естественной гидравлической связи с поверхностью при хорошем техническом состоянии скважины. Предполагаемая область питания расположена

**Таблица 1.** Изотопные трассеры в термоминеральных водах месторождения «Бишули» (2016 г.)

Параметр	Весна	Осень
$^3\text{H}$ , TE*	< 0.5	< 0.1
$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ PDB**	н.о.	-9.3
$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	-13.5	-13.3
$\delta^2\text{H}$ , ‰	-95	-97

\* – Ниже порога обнаружения при 10-кратном (весна) и 20-кратном (осень) электролитическом обогащении проб; \*\* – ошибка измерения изотопного состава углерода  $\pm 0.3$  ‰.

на северных склонах Главной гряды, где готерив-барремский комплекс представлен песками, песчаниками и конгломератами. При удалении от области питания отмечаются фациальные замещения, приводящие к уменьшению водопроницаемости. Одновременно растет температура, достигая на забое скважин 100 °С (Самсонов, 1961).

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения изотопного состава воды выполнялось в РЦ РДМИ Научного парка Санкт-Петербургского университета на лазерном изотопном анализаторе Picarro L2120-i с использованием стандартов МАГАТЭ и Американского геологического общества V-SMOW-2, GISP, SLAP, USGS45 и USGS46. Погрешность измерений составляет  $\pm 0.13$  ‰ по  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\pm 1.5$  ‰ по  $\delta^2\text{H}$ . Результаты измерений приводятся в промилле относительно стандарта океанической воды V-SMOW. Измерение концентраций трития выполнено после 10-кратного (весна, табл. 1) и 20-кратного (осень, табл. 1) электролитического обогащения на жидкостном сцинтилляционном низкофоновом бета-спектрометре TR 3180 TR/SL с использованием сцинтиллятора Ultima Gold LLT (Perkin-Elmer). Измерение радиоуглерода выполнено после осаждения карбонатов и гидрокарбонатов с кальцием из

пробы объемом 120 л с последующим синтезом бензола и измерением счетного образца на бета-спектрометре Quantulus1220. В качестве эталона использовался 5-кратный стандарт современного  $^{14}\text{C}$ . Радиоуглеродный возраст пересчитывался в календарный на основании калибровочной программы “OxCal 4.2” (калибровочная кривая “IntCal 13”, автор Christopher Bronk Ramsey, <https://c14.arch.ox.ac.uk>). Измерение изотопного состава углерода выполнено из навески, полученной при осаждении карбонатов, пробоподготовка которых производилась на установке GasPrep (фирма NU INSTRUMENTS), измерения – на масс-спектрометре Nu Horizon IRMS (фирма NU INSTRUMENTS) с использованием элементно-анализатора EuroVector.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения изотопных трассеров в минеральной воде месторождения «Бишули» и сопутствующих объектах представлены в табл. 1 и 2.

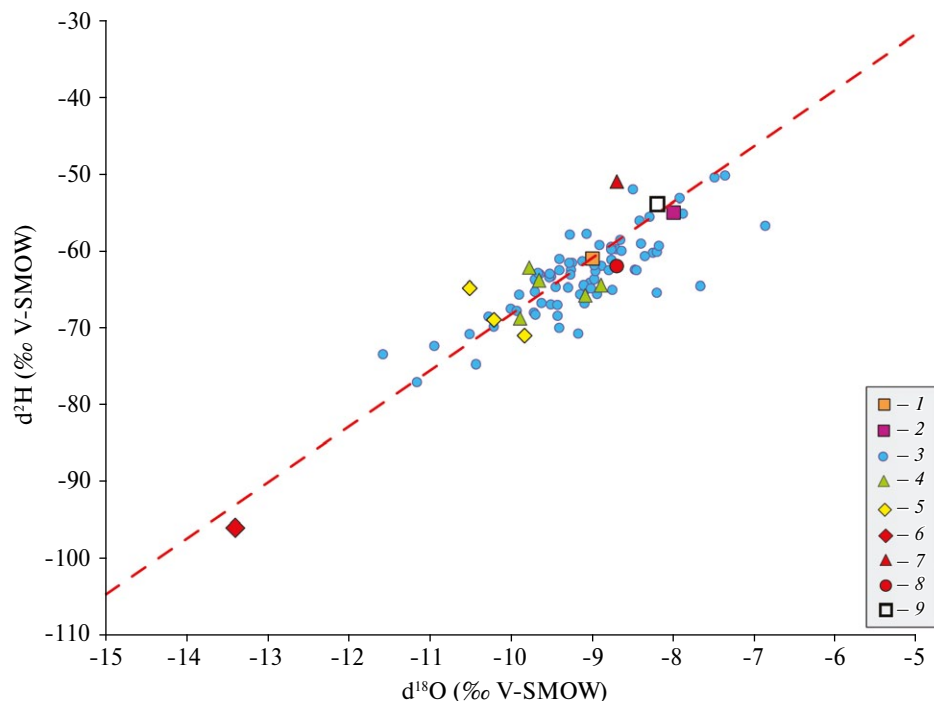
Содержание трития оказывается ниже предела обнаружения, что указывает на хорошее техническое состояние скважины, обеспечивающее надежную изоляцию эксплуатационного горизонта от поступления посторонних вод.

Изотопный состав минеральной воды по кислороду-18 примерно на 5 ‰ легче современных среднегодовых осадков в потенциальной области питания водоносного комплекса. Он также значительно легче поверхностных и подземных вод в горной и предгорной частях полуострова, а также подземных вод верхних водоносных горизонтов в Равнинном Крыму (рис. 2). Принимая во внимание градиент изменения изотопного состава осадков от температуры, который для климатических вариаций равен  $0.6$  ‰ / 1 °С по кислороду-18 (Ферронский, Поляков, 2009), находим, что среднегодовая температура воздуха

**Таблица 2.** Измеренный и расчетный изотопный состав атмосферных осадков, речных и грунтовых вод (среднегодовые значения состава осадков по Симферополу и Чатырдагу за 2011–2013 гг. по данным (Dublyansky et al., 2018))

Точки опробования	Абс. отметка, м н.у.м.	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	$\delta^2\text{H}$ , ‰
Симферополь (средневзвешенное за 2011–2013 гг.)	280	-8.0	-55
Чатырдаг (средневзвешенное за 2011–2013 гг.)	980	-9.0	-61
пос. Пятихатка (расчет*)	60	-8.2	-54
р. Салгир (пос. Пятихатка)	57	-8.7	-51
Грунтовые воды (пос. Пятихатка)	-10	-8.7	-62

\* – Расчет выполнен с помощью инструмента On-line Isotope in Precipitation Calculator (OIPC, Gabriel Bowen, OIPC2.2, ver. 7/2008 [[http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data\\_access/oipc.html](http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/oipc.html)]).



**Рис. 2.** Содержание изотопов  $\delta^2\text{H}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в водопроявлениях, опробованных в 2016 г. Локальная линия метеорных вод (показана штриховой линией) и средние значения состава атмосферных осадков по Симферополю и Чатырдагу даны по (Dublyansky et al., 2018). Условные обозначения: 1 – атмосферные осадки на Чатырдаге; 2 – атмосферные осадки в Симферополе; 3 – источники в горах и предгорье; 4 – реки в предгорье; 5 – подземные воды в Равнинном Крыму (неогеновый комплекс); 6 – скважина № 38-Д в Пятихатке; 7 – река Салгир в Пятихатке; 8 – грунтовые воды в Пятихатке; 9 – атмосферные осадки в Пятихатке (расчетное значение).

в период формирования вод была примерно на  $5 / 0.6 \approx 8\text{--}9$  °C ниже современной. Такой климат на территории Крыма отмечался в период валдайского похолодания.

Радиоуглеродное датирование с учетом поправок на растворение «мертвых» карбонатов дает возраст воды  $28 \pm 3$  тыс. лет. В исследуемом регионе последний этап похолодания начался 33 тыс. лет назад (т.л.н.), достиг максимума 26.5 т.л.н. и завершился 18–20 т.л.н. (Clark et al., 2009; Lisiecky, Raumo, 2005). В пределах последнего этапа похолодания выделяют днестровский межстадиал (в Европе – денекампе) – период 27–30 т.л.н., когда в районе Черного моря имел место плювиальный период (Gerasimenko, 2007; Герасименко, Матвиюшина, 2007).

## ВЫВОДЫ

Изотопно-гидрохимические исследования минеральных вод «Бишули» позволили установить их возраст  $28 \pm 3$  т.л., что относит их формирование к эпохе максимума последнего похолодания. Эта оценка подтверждается весьма легким изотопным составом воды  $\delta^{18}\text{O} = -13.4$  ‰ и  $\delta^2\text{H} = -96$  ‰ (для современных вод характерны

значения  $\delta^{18}\text{O} = -7.4\text{--}-8.7$  ‰ и  $\delta^2\text{H} = -50\text{--}-62$  ‰) и многолетней стабильностью химического состава. Отсутствие трития в исследуемой воде указывает на достаточно надежную изоляцию эксплуатационного интервала от поступления поверхностных вод.

Согласно полученным результатам, минеральные воды на участке эксплуатации следует признать защищенными от антропогенного загрязнения, однако значительный возраст минеральных вод указывает на ограниченные ресурсы, поэтому эксплуатацию месторождения следует вести из расчета на упругие запасы.

## Источник финансирования

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Совета Министров Республики Крым в рамках научных проектов 16-45-910579 «р\_а» и 18-45-910007 «р\_а».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Альбов С.В. (1954) Углекислые минеральные источники Крыма. Сборник Крымского ф-ла АН УССР (5), 11–41.

- Альбов С.В. (1958) Древнейший каптаж минеральной углекислой воды в СССР. *Известия КО ГО СССР, Отд. вып. Симферополь*, 43–44.
- Альбов С.В. (1967) О связи микрокомпонентов в углекислых и сопочных водах и в железорудных месторождениях Керченского полуострова. *ДАН СССР* 175 (5), 711–714.
- Альбов С.В. (1991) Целебные источники Крыма. Краткий справочник. Симферополь: Таврия, 49 с.
- Бальнеологическое заключение на минеральную воду из скважины № 38-Д с. Пятихатка Красногвардейского района (Минеральная природная питьевая лечебно-столовая вода «Бишули») Республика Крым, от 22.10.2014, № ИЦ-2 (2014) ФГБУ «РНЦ МРиК» Минздрава России, 4 с. Режим доступа: <http://www.bishuli.ru/docs/Бальнеологическое%20заключение.pdf>.
- Геология СССР (1974) Том VIII. Крым. Полезные ископаемые (Под ред. А.В. Сидоренко). М.: Недра, 208 с.
- Герасименко Н.П., Матвишина Ж.М. (2007) Этапность эволюции природной среды Украины в позднем плейстоцене. *Физическая география и геоморфология* (53), 13–26.
- Гидрогеология СССР (1970) Том VIII. Крым (Под ред. В.Г. Ткачук). М.: Недра, 364 с.
- Иванов В.В., Невраев Г.А. (1964) Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 167 с.
- Кайсинова А.С., Глухов А.Н., Данилов С.Р., Текеева Ф.И. (2016) Химический состав и свойства минеральной воды «Бишули» (с. Пятихатка, Красногвардейский район, Республика Крым) и возможности её использования в бальнеологических целях. *Курортная медицина* 4, 13–17.
- Коханович М.В. (1964) Минеральные воды Крыма. Симферополь: Крым, 173 с.
- Ферронский В.В., Поляков В.А. (2009) Изотопия гидросферы Земли. М.: Наука, 680 с.
- Самсонов Ф.П. (1961) Артезианские воды нижнемеловых отложений Крыма. *Изв-я высших учебных заведений. Геология и разведка* (2), 105–117.
- Clark P.U., Dyke A.S., Shakun J. D., Carlson A.E., Clark J., Wohlfarth B., Mitrovica J.X., Hostetler S.W., McCabe A.M. (2009) The Last Glacial Maximum. *Science* 325 (5941).
- Dublyansky Yu.V., Klimchouk A.B., Tokarev S.V., Amelichev G.N., Langhamer L., Spötl C. (2018) Stable isotopic composition of atmospheric precipitation on the Crimean Peninsula and its controlling factors. *J. of Hydrology* (565), 61–73.
- Gerasimenko, N. (2007) Environmental changes in the Crimean mountains during the Last Interglacial–Middle Pleniglacial as recorded by pollen and lithopedology. *Quaternary Int.* 164–165, 207–220.
- Lisiecky L.E., Raymo M.E. (2005) A Pliocene–Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records. *Paleoceanography* 20 (1).

## ESTIMATION OF THE FORMATION CONDITIONS OF THE BISHULI THERMOMINERAL WATER (CRIMEAN PLAIN) BY ISOTOPE GEOCHEMICAL METHODS

© 2019 G. N. Amelichev<sup>a,\*</sup>, I. V. Tokarev<sup>b,\*\*</sup>, S. V. Tokarev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>V. I. Vernadsky Crimean Federal University  
Russia, 295007 Simferopol, Vernadsky Avenue, 4

<sup>b</sup>Center of X-ray diffraction studies at the Research park of St. Petersburg State University,  
Russia, 199155 St. Petersburg, IN, lane. Decembrists, 16  
e-mail: \*lks0324@yandex.ru, \*\*tokarevigor@gmail.com

Received: 24.12.2018

Received version received: 05.02.2019

Accepted: 25.02.2019

The formation conditions of the Bishuli thermomineral waters from the Crimean Plain were determined by a complex of isotopic methods. The absence of tritium ( $3\text{H} < 0.1 \text{ TU}$ ) and considerable radiocarbon age ( $\tau = 28 \pm 3 \text{ ka}$ ) are in line with the light isotopic composition of the mineral water ( $\delta^{18}\text{O} = -13.4\text{‰}$  and  $\delta^2\text{H} = -96\text{‰}$ ), which is strongly different from that of the recent precipitation, river water, and groundwater of the region ( $\delta^{18}\text{O}$  from  $-7.4$  to  $8.7\text{‰}$  and  $\delta^2\text{H}$  from  $-50$  to  $-62\text{‰}$ ). The formation of the mineral waters should be assigned to the Dnestr pluvial interstadial of the last glaciation, which reached the maximum in the region approximately 27 ka ago. The recharge zone is probably located on the northern slope of the Crimean Mountains (at a distance of  $\sim 60 \text{ km}$ ), which, together with the absence of tritium, indicates that the mineral waters are protected from an anthropogenic impact.

**Keywords:** mineral waters, stable isotopes, radiocarbon analysis, tritium, Crimean Plain, groundwater protection  
**(For citation:** Amelichev G.N., Tokarev I.V., Tokarev S.V. Estimation of the Formation Conditions of the Bishuli Thermomineral Water (Crimean Plain) by Isotope Geochemical Methods *Geokhimiya*. 2019;64(12):1288–1292. DOI: 10.31857/S0016-752564121288-1292)