

РАЗДЕЛ 3.
ГЕОМОРФОЛОГИЯ И ЭВОЛЮЦИОННАЯ ГЕОГРАФИЯ

УДК 556.3

**КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ
ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ
КРЫМ) НА ОСНОВЕ ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

Амеличев Г. Н.¹, Токарев И. В.², Токарев С. В.¹, Крайнюкова И. А.²,

Бурлакова Н. С.¹

¹Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», г. Симферополь, Российская Федерация

²Ресурсный центр «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

E-mail: lks0324@yandex.ru

Определен возраст и другие характеристики подземных вод Пятихатненского месторождения, добываемых для розлива под маркой «Минеральная вода Бишули». Для установления возраста воды и условий образования запасов использовался радиоуглеродный (¹⁴C) метод датирования и стабильные изотопы (дейтерий – δ²H, кислород-18 – δ¹⁸O); а для оценки защищенности – тритий (³H).

Оценка возраста по радиоуглероду составила τ = 28±3 тыс. лет. Изотопный состав минеральной воды (δ²H и δ¹⁸O) значительно облегчен, что указывает на существенно более холодные климатические условия формирования вод, нежели современные. Отсутствие трития в воде говорит о хорошей изоляции эксплуатационного горизонта, что свидетельствует о высокой степени его защищенности.

Ключевые слова: Бишули, готерив-барремский водоносный комплекс, радиоуглеродный метод, тритий, дейтерий, кислород-18, защищенность подземных вод, палеоклиматические условия.

ВВЕДЕНИЕ

Изотопный состав природных вод (содержание дейтерия – ²H и кислорода-18 – ¹⁸O) является характеристикой, которая позволяет изучать условия их формирования прямыми методами. Вследствие этого методы, использующие указанные изотопы, получили широкое применение в гидрологических и гидрогеологических исследованиях [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Наиболее надежными и апробированными методами оценки возраста подземных вод являются радиоуглеродный (по ¹⁴C с поправкой на ¹³C/¹⁴C) – для вод с возрастом от нескольких сотен до первых десятков тысяч лет, а также тритиевый и тритий/гелий-3 – для вод с возрастом от нескольких до первых десятков лет [5, 8, 9].

Крым широко известен своими бальнеологическими курортами (Саки, Феодосия, Черные воды), поэтому месторождения минеральных вод являются важным ресурсом для рекреационного хозяйства – одной из ведущих отраслей

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ)...

экономики региона. Устойчивая эксплуатация месторождений минеральных вод требует уточнения условий формирования с целью оценки их ресурсов, для чего требуется определение их возраста, а также оценки их защищенности от загрязнения и истощения. Несмотря на очевидную необходимость таких исследований, к настоящему времени опубликованные данные по датированию минеральных вод полуострова отсутствуют.

Объектом исследования послужили подземные воды готерив-барремского водоносного комплекса, вскрытые скважиной № 38-Д, расположенной в районе с. Пятихатка Красногвардейского района Республики Крым, и используемые для разлива под маркой «Минеральная вода Бишули».

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Стабильные изотопы природных вод

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 по массам (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 отношения.

В качестве международного стандарта используется вода Мирового океана как наибольшего и хорошо перемешанного резервуара воды на поверхности Земли, для которого, исходя из вышеприведенной формулы, изотопный состав $\delta^2\text{H} = 0 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$.

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 отправной точкой для дальнейших построений. Между содержанием дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках мира 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 при равновесном испарении и конденсации (то есть между паром и водой успевает устанавливаться равновесие по изотопному составу).

Фракционирование при испарении и конденсации приводит к тому, что пар обедняется тяжелыми изотопами, а остаточная жидкая вода обогащается ими. Поскольку за счет испарения с поверхности Мирового океана формируется 90 % влаги, содержащейся в атмосфере, в соответствии с уравнением (1) осадки на континентах, как правило, имеют отрицательные значения величин « δ ». Потери ^2H и ^{18}O (появление более отрицательных « δ ») определяют термином «облегчение изотопного состава», а накопление ^2H и ^{18}O (появление менее отрицательных « δ ») – как «утяжеление».

Степень разделения изотопов при испарении зависит от коэффициентов фракционирования, которые являются функциями температуры. 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) – $-2,8 \text{‰}/1 \text{ }^\circ\text{C}$ понижения температуры для $\delta^2\text{H}$, $-0,4 \text{‰}/1 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\delta^{18}\text{O}$;
- широтные вариации (усреднение на среднегодовой основе) – $-5,6 \text{‰}/1 \text{ }^\circ\text{C}$ понижения температуры для $\delta^2\text{H}$, $-0,7 \text{‰}/1 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\delta^{18}\text{O}$;
- эффект долгопериодных климатических изменений – $-5,0 \text{‰}/1 \text{ }^\circ\text{C}$ понижения температуры для $\delta^2\text{H}$, $-0,6 \text{‰}/1 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\delta^{18}\text{O}$;
- высотный эффект – $-3,0 \text{‰}/100 \text{ м}$ подъема для $\delta^2\text{H}$, $-0,3 \text{‰}/100 \text{ м}$ для $\delta^{18}\text{O}$.

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.

Содержание 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 выше $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и наличие карбонатных пород. 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, образуется в результате взаимодействия вторичных нейтронов, генерируемых космическими лучами, с ядрами азота по реакции $^{14}\text{N} + n = ^{12}\text{C} + ^3\text{H}$. После образования тритий окисляется кислородом воздуха и образует молекулы $^1\text{H}^3\text{HO}$, в которой находится около 99 % трития. Равновесное количество природного (космогенного) трития на Земле составляет 3–10 кг, что соответствует о концентрации трития в атмосферных осадках от 1 до 10 ТЕ.

После начала термоядерных испытаний в 1952 г. содержания трития в атмосферной влаге резко возросли. В 1963 г., перед заключением соглашения о прекращении испытаний в атмосфере, концентрация трития в атмосферных осадках северного полушария достигала 10 000 ТЕ (Оттава, Канада), а над территорией России составляла 2000–5000 ТЕ [5, 10]. После окончания термоядерных испытаний в атмосфере «бомбовый» тритий в течение 10–15 лет был «вымыт» из нее дождями и снегом. Современные фоновые концентрации трития в атмосферных осадках составляют от 5 до 100 ТЕ и формируются в основном за счет техногенных источников. Таким образом, тритий является идеальной меткой современных атмосферных осадков.

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 палеореконструкциях 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:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{C_0^P}{C^P} \right) \quad (3),$$

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 (3) использован параметр τ , обозначаемый как «среднее время пребывания», поскольку в водоносных горизонтах из-за фильтрации и конечного размера области питания происходит смешение воды, поступившей в подземную гидросферу в несколько различающиеся моменты времени.

Наиболее апробированные методы датирования подземных вод охарактеризованы в [5, 8, 9]. 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).

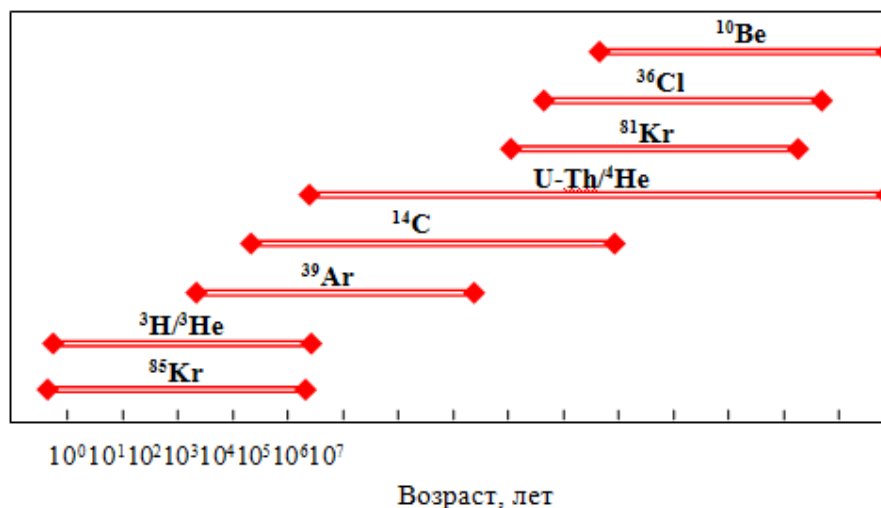


Рис. 1. Шкалы датирования подземных вод различными изотопными методами.

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 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 содержаний в современной биосфере не превышают 5 % [11;5].

Основная расчетная формула радиоуглеродного метода имеет вид:

$$[^{14}\text{C}] = [^{14}\text{C}_0] \times e^{-\lambda t} \quad (4),$$

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ)...

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 учитывают с помощью калибровочной кривой, которая охватывает вариации ^{14}C за последние 50 000 лет [12].

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 % [13], а растворение «мертвых» карбонатов из вмещающих пород – еще более значительно [14]. Для учета этого процесса вносят поправки, например, по изотопному составу углерода [15]:

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

где: $\tau = 1/\lambda = 8033$ лет – средняя продолжительность жизни атома ^{14}C , 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.

Методика измерений

Определение трития в исследуемых пробах воды выполнено на жидкостном сцинтилляционном анализаторе TRI-CARB 3180 TR/SL с электролитическим обогащением в 25 раз для снижения минимально детектируемой активности трития до уровня $\leq 0,5$ ТЕ. 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 $\pm 1\%$ по дейтерию. Для измерений использованы стандарты МАГАТЭ V-SMOW-2, GISP, SLAP.

Опробование для определения дейтерия, кислорода-18 и трития выполнялось дважды – весной и осенью 2016 г.

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, а измерения – на масс-спектрометре Nu Horizon IRMS (оба производства NU INSTRUMENTS) с использованием элементного анализатора EuroVector для C и N. Активность ^{14}C пробы измерялась на ультранизкофонном сцинтилляционном бета-спектрометре Quantulus 1220. 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

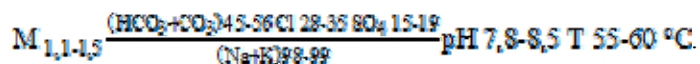
программы OxCal 4.2 (калибровочная кривая «IntCal 13», автор ChristopherBronkRamsey).

Опробование для датирования по радиоуглероду выполнялось осенью 2016 г.

2. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Минеральные воды «Бишули» добываются скважиной № 38-Д, расположенной вблизи села Пятихатка Красногвардейского района Республики Крым. Глубина скважины составляет 1190 м. Эксплуатационным является готерив-барремский водоносный комплекс (нижний мел, «мазанская свита») песчаников и алевролитов, находящийся в интервале скважины 975–1182 м. В пределах пройденного скважиной эксплуатационного комплекса выделяются два горизонта, разделенных пластом алевро-песчаников мощностью 32 м [16].

Минеральные воды являются термальными (пластовые температуры – 55–60 °С, на устье скважины – 53 °С), слабощелочными (рН = 7,8–8,5). По составу воды хлоридно-гидрокарбонатные натриевые малой минерализации (М = 1,1–1,5 г/дм³) без специфических компонентов и свойств [17]. Из газов отмечено содержание сероводорода 0,92 мг/дм³, радона 2,41 Бк/дм³. Формула Курлова для изучаемой воды имеет вид [16]:



Дебит скважины 20 дм³/с; статический уровень +172 м при абсолютной отметке устья скважины около +60 м, понижение уровня 27 м [17].

От вышерасположенных водоносных комплексов палеоценовых и эоценовых карбонатных отложений «мазанский» комплекс отделен слабопроницаемой толщей плотных верхнемеловых мергелей. Еще выше залегает 300 метровый региональный водоупор, представленный глинами майкопской серии. Над ним расположен водоносный комплекс среднемиоценовых известняков и песков, относимый к зоне замедленного водообмена. Зона свободного водообмена в пределах эксплуатационного участка представлена водоносным комплексом верхнесармат-меотическо-понтических отложений, преимущественно известняков, который отделен глинами нижнего и среднего сармата от среднемиоценового комплекса. С поверхности разрез завершают глинистые отложения плиоцен-четвертичного возраста мощностью около 20 м (Рис. 2).

Таким образом, эксплуатационный водоносный комплекс перекрыт сверху слабопроницаемой толщей, что исключает наличие в пределах месторождения какой-либо гидравлической связи его с поверхностью и подтверждается гидродинамическим зонированием Е. А. Ришес [18].

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ
ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ)...

Масштаб 1:5000	Геологический индекс	Геологический разрез	Глубина залегания подошвы слоя	Мощность слоя, м	Литология	Принадлежность к гидрогеологическим стратификационным единицам	Гидродинамические зоны
	N ₁ -O		24,0	24,0	Глина	Слабопроницаемый покров	Зона свободного водообмена
50	N ₁ т-р		115,0	81,0	Известняк	Водоносный комплекс мезотичско-понтических отложений	
100	N ₁ с ₁₋₂		140,0	25,0	Глина плотная	Слабопроницаемый пласт	Зона замедленного водообмена
150	N ₁ ^г		200,0	60,0	Известняк органический	Водоносный комплекс среднемиоценовых отложений	
200			210,0	10,0	песок		
250	P ₂ -N ₁		500,0	290,0	Глина с включением гравийного материала	Водоупорная толща майкопской серии	Зона весьма замедленного водообмена
300							
350							
400							
450	P ₂		552,0	52,0	Известняк трещиноватый	Водоносный комплекс эоценовых отложений	
500							
550	P ₁		720,0	168,0	Известняк мергелеподобный кавернозный	Дат-инкерманский водоносный комплекс	
600							
650	K ₂		811,0	91,0	Мергель плотный	Слабопроницаемая толща верхнемеловых отложений	
700							
750	K ₁ ар-ал		871,0	60,0	Алевропесчаник	Альбский водоносный комплекс	Зона практически полного отсутствия водообмена
800							
850	K ₁ ар-ал		975,0	104,0	Аргиллит	Алт-альбская слабопроницаемая толща	
900							
950	K ₁ ар-ал		1110,0	135,0	Песчаник	Готерив-барремский (мазанский) водоносный комплекс	
1000							
1050							
1100	K ₁ ар-ал		1132,0	32,0	Алевропесчаник		
1150							
1150			1190,0	58,0	Песчаник		

Рис. 2. Геолого-гидрогеологическая колонка скважины № 38-Д (по [16]).



Гидрогеологические провинции: I – южная часть Причерноморского артезианского бассейна (выделена по [19]), II – Горный Крым (граница провинции проведена по Е. А. Ришес в [18]). Гидрогеологические области: 1 – Северо-Сивашский бассейн, 2 – Новоселовское поднятие, 3 – Белогорский бассейн, 4 – Альминский бассейн, 5 – Симферопольское поднятие, 6 – Керченская система малых артезианских бассейнов [19].

Рис. 3. Схема гидрогеологического районирования Крыма, распространение готерив-барремского водоносного комплекса и его водопроявлений (данные по водопроявлениям из [18]).

Согласно гидрогеологическому районированию [19], Пятихатненское месторождение минеральных вод находится на границе гидрогеологических провинций Симферопольского поднятия и Белогорского артезианского бассейна (Рис. 3).

Мазанская свита, к которой приурочено изучаемое месторождение, выходит на поверхность на северных склонах Главной гряды и местами в южной продольной депрессии, где располагается внешняя область питания соответствующего водоносного комплекса. Представлена она песками, песчаниками и конгломератами. На север от области питания мазанская свита погружается на большую глубину под покров глинистой толщи апта и альба, мергелей верхнего мела и более молодых отложений.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ)...

При этом отмечается закономерное общее уменьшение водопроницаемости по мере удаления от Главной гряды Крымских гор. Если на Симферопольском поднятии коэффициенты фильтрации составляют по большей части 2–6 м/сут., то в районах г. Саки и п. Новоселовское они падают до 0,5–1 м/сут. Соответственно убывают и удельные дебиты скважин: от 0,4–0,7 л/с до 0,05–0,25 л/с [20].

Очевидно, что питание готерив-берремского водоносного комплекса происходит в районах выхода мазанской свиты на поверхность (40–60 км к югу от месторождения) за счет инфильтрации атмосферных осадков. Однако есть сведения, что в этих районах водоносные горизонты комплекса заключены в толще глин мазанской свиты, в связи с чем даже там для них характерны напорные условия [20]. Более вероятным источником питания является поглощение подруслового стока рек Зуя, Бурульча, Бештерек в местах их пересечения с высокопроницаемыми горизонтами свиты. Откуда следует оценить современное инфильтрационное питание комплекса как малозначительное.

Большую роль в питании готерив-берремского водоносного комплекса отводят восходящему перетоку трещинно-карстовых вод из залегающих ниже верхнеюрских отложений на стыке сооружения Горного Крыма и Симферопольского поднятия (Рис. 3). Согласно приближенным балансовым расчетам Зубровой Е. А. и некоторых других исследователей, пополнение мазанского водоносного комплекса трещинно-карстовыми водами, формирующимися на массивах Караби и Долгоруковском, оценивается ориентировочно в 15,5 млн м³ в год [20].

Мазанский водоносный комплекс вскрыт скважинами в пределах Симферопольского и Новоселовского поднятий, северной части Альминского бассейна, на южном и северо-восточном бортах Северо-Сивашского бассейна и на южном крыле Белогорского бассейна. Мощность обводненной толщи колеблется от нескольких метров до нескольких сотен метров. Глубина залегания вод комплекса варьирует от 3 м (юго-восточная окраина Симферопольского поднятия) до 2500 м (восточная часть Северо-Сивашского бассейна, северная часть Белогорского бассейна). При погружении водоносного комплекса в северном направлении напоры подземных вод достигают 90–120 м над земной поверхностью, что приводит к самоизливию вскрывших их скважин. Отметки пьезометрического уровня вод готерив-барремского водоносного комплекса значительно превышают уровни вышележащих водоносных комплексов в верхнемеловых, палеогеновых и среднеэоценовых отложениях. Это предполагает возможность перелива вод изучаемого водоносного комплекса в вышележащие горизонты. С другой стороны, наличие мощных толщ альба и майкопа делает перетекание маловероятным в естественных условиях.

Дебиты скважин на самоизливе составляет от 0,1 до 22 дм³/с. Наибольшая обводненность мазанской свиты до обнаружения Пятихатненского месторождения отмечалась по скважинам в пределах Симферопольского поднятия и в Альминском бассейне в районе г. Саки. Наименьшая обводненность комплекса отмечалась в Белогорском и Северо-Сивашском бассейнах (дебиты скважин от 0,015 до 0,3 дм³/с).

Общая минерализация и химический состав вод мазанской свиты претерпевают значительные изменения в направлении ее погружения. В области питания воды имеют

гидрокарбонатный кальциевый состав с минерализацией 0,3–0,6 г/дм³, в Белогорском бассейне соленость поднимается до 27 г/дм³, а в Северо-Сивашском бассейне минерализация хлоридных натриевых вод составляет 11–68 г/дм³. Содержание брома – до 118,8 мг/дм³, йода – до 28,6 мг/дм³. В пределах Новоселовского поднятия в водах среди газов преобладает метан (до 56 об. %) и азот (до 40 об. %), а содержание гелия превышает фон более чем на порядок. В Белогорском бассейне также отмечены азотно-метановые воды, в Северо-Крымском – метановые, а в северо-восточном Присивашье – углекисло-азотно-метановые воды.

Воды готерив-барремского водоносного комплекса в условиях погружения мазанской свиты повсеместно являются термальными. Температура вод на изливе увеличивается в направлении погружения отложений от 11–17 °С в области питания до 50–58 °С в районе Новоселовского поднятия при температуре вод на забое скважин около 100 °С [20].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты вспомогательных измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты измерения вспомогательных параметров

Параметр	Объект	Параметр	Результат измерения	
			весна	осень
Активность трития	Скв. № 38-Д	³ H, ТЕ	< 0,5	< 0,1
Изотопный состав углерода карбонатов (PDB)		δ ¹³ C, ‰	н.о.	-9,3
Изотопный состав воды (SMOW)		δ ¹⁸ O, ‰	-13,5	-13,3
		δ ² H, ‰	-95	-97
	река Салгир	δ ¹⁸ O, ‰	-8,7	н.о.
		δ ² H, ‰	-51	н.о.
	грунтовые воды, глубина 70 м	δ ¹⁸ O, ‰	-8,7	н.о.
		δ ² H, ‰	-62	н.о.

**КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ
ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ)...**

Тритий

Содержание трития в исследованной воде $^3\text{H} < 0,1 \text{ TE}$ оказывается не только ниже минимального порога измерений, но и ниже предела обнаружения. Отсутствие трития в исследуемой воде определенно указывает на отсутствие гидравлической связи эксплуатируемого горизонта с вышележащими водоносными горизонтами, а также на хорошее техническое состояние скважины, обеспечивающее надежную изоляцию эксплуатационного горизонта от поступления посторонних вод.

Изотопный состав воды

Повторное опробование скважины № 38-Д дает сходящиеся (в пределах ошибки измерений) результаты, указывая на стабильность изотопного состава воды.

Данные по атмосферным осадкам непосредственно в точке опробования отсутствуют. Однако изотопный состав осадков может быть достаточно надежно оценен с помощью опубликованных данных, а также инструмента On-line Isotope in Precipitation Calculator (OIPC).

Среднегодовой изотопный состав современных осадков по ближайшим точкам мониторинга, согласно опубликованным данным, представлен в таблице 2.

Таблица 2.
Среднегодовой изотопный состав современных осадков по станциям Симферополь и Чатырдаг [21]

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

Уравнение, описывающее локальную линию метеорных вод (Рис. 4), имеет вид [21]:

$$\delta^2\text{H} = 7,0 \cdot \delta^{18}\text{O} + 3,2 \quad (6).$$

Для точки опробования интерполяция и осреднение изотопного состава осадков на основе многомерной статистики было выполнено с помощью онлайн инструмента OIPC (Табл. 3).

Таблица 3.
Расчет содержаний дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках для района размещения скважины № 38-Д с помощью онлайн 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	-8,2

Итак, среднегодовой изотопный состав осадков в районе размещения скважины № 38-Д не должен быть легче $\delta^{18}\text{O} = -8,2\text{‰}$ и $\delta^2\text{H} = -54\text{‰}$. Изотопный состав подземных вод грунтового горизонта (глубина скважины 70 м) составляет $\delta^{18}\text{O} = -8,7\text{‰}$ и $\delta^2\text{H} = -62\text{‰}$, что несколько легче расчетных среднегодовых осадков. Последнее естественно, так как за счет эвапотранспирации летние (изотопически тяжелые) осадки удаляются из водного баланса территории почти нацело, а основное питание грунтовой горизонт получает за счет инфильтрации изотопически относительно легких осадков холодного сезона.

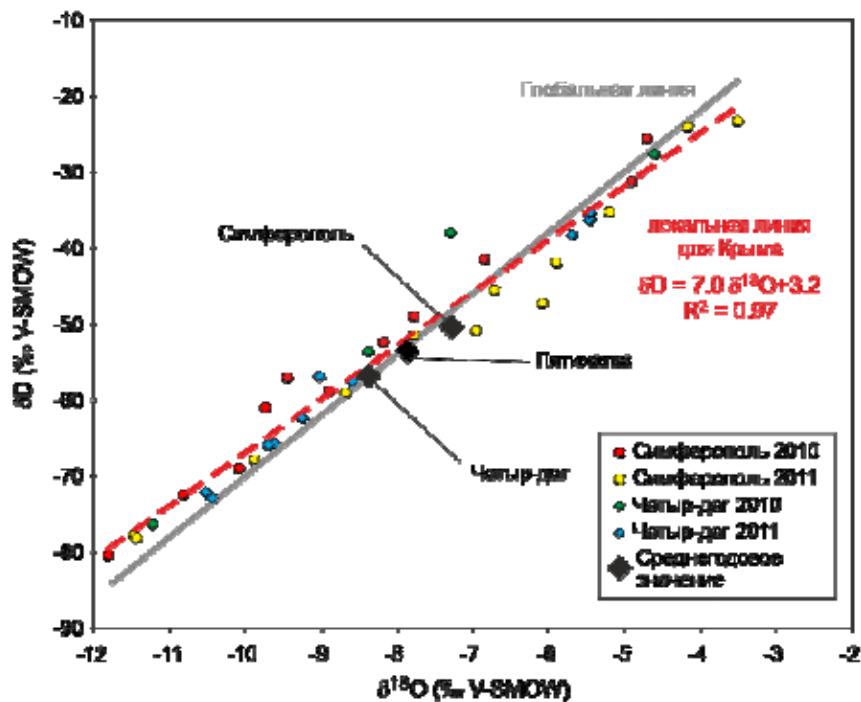


Рис. 4. Изотопный состав осадков на северо-западном склоне Крымских гор [21] с расчетным среднегодовым значением состава осадков по с. Пятихатка.

Возможно, что дополнительное влияние на изотопный состав грунтовых вод оказывает полив, производившийся ранее из Северо-Крымского канала, питавшегося водой из р. Днепр, в котором среднееголетний состав воды имеет значения $\delta^{18}\text{O} = -8,6\text{‰}$ и $\delta^2\text{H} = -68\text{‰}$ [22]. Опробование поверхностных водотоков в области питания готерив-барремского водоносного горизонта (реки Зуя, Бештерек, Биюк-Карасу), проведенное 20.06.2016, дало $\delta^{18}\text{O} = -8,9\text{‰} \dots -9,9\text{‰}$ и $\delta^2\text{H} = -64\text{‰} \dots -69\text{‰}$.

Таким образом, изотопный состав изучаемой минеральной воды по кислороду-18 примерно на 5,2 ‰ легче среднегодовых осадков и примерно на 3,9 ‰ легче

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ)...

состава вод поверхностных водотоков в области питания водоносного комплекса. В первом разделе статьи был приведен градиент изменения изотопного состава осадков от температуры для климатических вариаций, который равен для кислорода - 18 -0,6 ‰ на 1 °С. Откуда можно найти, что среднегодовая температура воздуха в период формирования вод эксплуатационного горизонта была примерно на $5,2/0,6 \approx 8-9$ °С ниже современной. С учетом поправки на сезонность в области питания водоносного комплекса температурная разница составляет 6,5–8 °С.

Современная среднегодовая температура воздуха в селе Пятихатка составляет около +11,6 °С (по данным наблюдений близлежащих метеостанций Симферополь-Аэропорт и Клепинино за последние 12 лет, среднегодовые температуры на которых равны соответственно +11,7 °С и +11,5 °С). Исходя их рассчитанного понижения температуры в период формирования запасов минеральных вод, среднегодовая температура воздуха была около 4–5 °С. Такой климат на территории Крыма отмечался в период последнего максимума похолодания, которое в северном полушарии отмечалось примерно 18 тыс. лет назад [23].

Схожий облегченный изотопный состав подземных вод был зафиксирован в горной части Крыма [21]. Многократное опробование воды из артезианской скважины глубиной 60 м, расположенной у западного подножья Долгоруковского массива в устье балки Красной пещеры, показало содержание $\delta^2\text{H} = -83,0 \pm 1,0$ ‰ и $\delta^{18}\text{O} = -12,9 \pm 0,2$ ‰. Опробовался водоносный горизонт верхнеюрских отложений, относящийся к зоне замедленной циркуляции. Аномальный изотопный состав воды в этом случае объясняется ее доголоценовым возрастом.

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

Радиоуглеродное датирование

Наиболее надежную оценку возраста воды в горизонте, эксплуатируемом скважиной № 38-Д, дает датирование радиоуглеродным методом, результаты которого приведены в таблице 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

* – с учетом поправки на отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ по уравнению (5).

4. ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВОД

Установленный с помощью радиоуглеродного метода возраст воды 28 ± 3 тыс. лет соответствует окончанию позднего плейстоцена. Формирование вод происходило на этапе перехода между 3-й и 2-й стадиями морской изотопно-кислородной шкалы (MIS3 и MIS2), состоявшегося около 29 тыс. лет назад [24]. В это время в северном полушарии повсеместно происходило сопровождающееся увеличением покровного оледенения в высоких широтах и наступлением пльвиального периода в районе Черного моря похолодание климата. Оледенение началось 33 тыс. лет назад, достигло своего максимума примерно 26,5 тыс. лет назад и завершилось 18–20 тыс. лет назад [23].

Наиболее целостную картину палеоклиматических условий Крымского региона в верхнем плейстоцене дают работы Н. П. Герасименко [25] (Рис. 5). Реконструкция условий производилась на основе использования литолого-педологического и палинологического методов по материалам, полученным с палеолитических стоянок в предгорном Крыму. В качестве основы для временной привязки авторы использовали стратиграфическую схему четвертичных отложений Украины [26]. По указанной схеме MIS3 стратиграфически соответствует витачевскому горизонту со временем образования 47–27 тыс. лет назад [27], что по возрасту совпадает с периодом сурожской морской трансгрессии.

В витачевском горизонте отчетливо маркируются 3 межстадиала (более теплые периоды внутри MIS3), разделенные двумя стадиалами (более холодные периоды). Межстадиалы и стадиалы в пределах горизонта индицируются литолого-почвенными комплексами. Межстадиалам соответствуют слои ископаемых инициальных почв (буроземов), стадиалам – слои коллювиальных отложений.

Аналогичное разделение показывает и пылецевой анализ. Согласно его результатам, в течение межстадиалов на северном склоне Крымских гор доминировала лесостепная растительность южно-бореального типа, которая в периоды стадиалов замещалась степной ксерофитной растительностью бореального типа.

Время формирования изучаемых вод примерно соответствует окончанию последнего межстадиала 3-й морской изотопно-кислородной стадии (поздневитачевский межстадиал). Его время, определенное по радиоуглеродному датированию почвы в кровле витачевского горизонта, составляет 27–30 тыс. лет назад, что соответствует днестровскому межстадиалу (в Европе – денекампе) [27]. Стадиал, предшествующий этому периоду, ознаменовался в Крыму холодным и сухим бореальным климатом, сопровождающимся экстенсивным развитием степной растительности с доминированием злаковых и различных ксерофитных сообществ (в равнинном и предгорном районах), резким сокращением лесов (с отсутствием широколиственных лесов), практически полным прекращением процессов почвообразования.

Во время поздневитачевского межстадиала происходило потепление климата. На это указывает активизация почвообразования с формированием слаборазвитых

**КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ
ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ)...**

каменистых дерновых почв и буроземов. Отмечено восстановление широколиственных дубово-грабовых лесов, в особенности в западном Крыму. В восточном Крыму сохранялось доминирование мезофитной степной растительности с единичными дубовыми рощами. Повсеместно происходило отступление бореальной растительности. Отсутствие следов ксерофитной растительности свидетельствует об относительно влажном климате данного периода. В конце поздневалдайского межстадиала отмечается экстенсивное продвижение степной растительности в сторону предгорий и гор с интенсивным подавлением широколиственных лесов, что отражает переход к следующей стадии похолодания – последнему гляциальному максимуму [28].

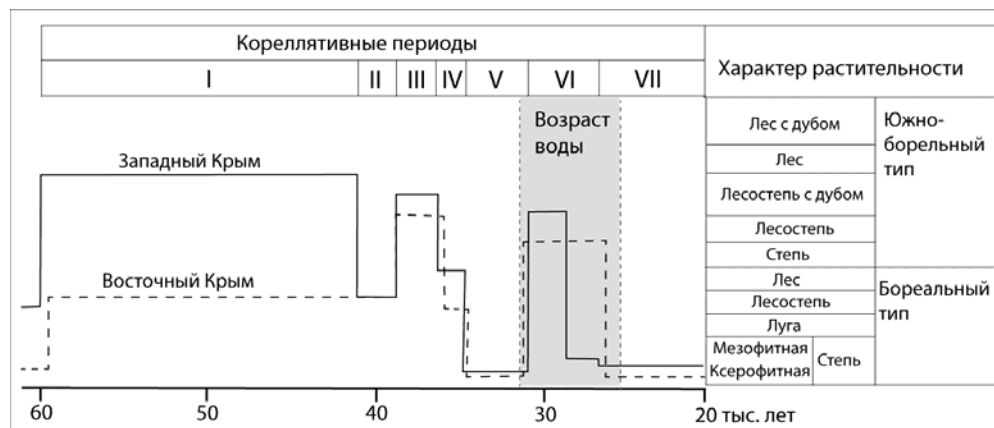


Рис. 5. Сопоставление возраста воды из скважины № 38-Д с материалами палинологических рядов второй половины верхнего плейстоцена для северного склона Крымских гор (на основе схемы [28]).

Коррелятивные периоды: средневалдайский пленигляциал: I – байоловский межстадиал, II – 2-й средневалдайский стадиал, III – молодцовский межстадиал, IV – хуниборгский межстадиал, V – 3-й средневалдайский стадиал, VI – днестровский межстадиал; VII – поздневалдайский пленигляциал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное определение условий формирования минеральных вод «Бишули» (Республика Крым, Красногвардейский район, с. Пятихатка, скважина № 38-Д) на основании изотопных трассеров.

Исследуемые воды отбираются с глубины 975–1182 м и относятся к готерив-барремскому водоносному комплексу, представленному песчаниками, которые перекрыты мощной пачкой слабопроницаемых осадков. По предварительным оценкам в районе скважины № 38-Д комплекс относится к зоне отсутствия современного водообмена. Область питания комплекса, предположительно,

располагается на северном склоне Главной гряды Крымских гор, где породы готерив-баррема (мазанская свита) выходят на поверхность и контактируют с подстилающими их водообильными породами верхней юры.

Радиоуглеродное датирование, с внесением поправок на отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, дает возраст минеральной воды $\tau = 28 \pm 3$ тыс. лет.

Изотопный состав минеральных вод $\delta^{18}\text{O} = -13,3 \dots -13,5 \text{ ‰}$ и $\delta^2\text{H} = -95 \dots -97 \text{ ‰}$ существенно легче среднегодового состава современных атмосферных осадков $\delta^{18}\text{O} = -8,2 \text{ ‰}$ и $\delta^2\text{H} = -54 \text{ ‰}$. Климатические условия в период формирования запасов минеральных вод, оцененные по дейтерию и кислороду, соответствуют среднегодовым температурам на $6,5\text{--}8 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем современные. По палеоклиматическим реконструкциям возраст минеральных вод следует коррелировать с днестровским межстадиалом, который характеризовался относительно влажным и прохладным (по сравнению с современным) климатом, что определяло благоприятные условия для формирования подземных вод.

Отсутствие трития в исследуемой воде, а также постоянство изотопного состава указывают на качественную изоляцию эксплуатационного интервала в скважине от поступления поверхностных вод, а также отсутствие естественного перетока вод из водоносных горизонтов верхних гидродинамических этажей. Поэтому минеральные воды на участке эксплуатации следует признать защищенными от антропогенного загрязнения.

Значительный возраст минеральных вод указывает на ограниченные ресурсы, поэтому эксплуатацию месторождения следует вести из расчета на упругие запасы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Совета министров Республики Крым в рамках научного проекта 16–45–910579 «р_а».

Коллектив авторов выражает благодарность заведующей лабораторией ООО «Бишули» Пашиевой Мавиле Идрисовне за работу по отбору проб и их подготовке для дальнейшего лабораторного анализа.

Список литературы

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.: Изд. геогр. фак. МГУ, 2013. 216 с.
3. Ветштейн В. Е. Изотопы кислорода и водорода в природных водах СССР. Л.: Недра, 1982. 216 с.
4. 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.
5. Ферронский В. И., Поляков В. А. Изотопия гидросферы Земли. М.: Наука, 2009. 680 с.
6. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation //Tellus. 1964. Vol. 19. P. 435–463.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗРАСТА И УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ
ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД «БИШУЛИ» (РАВНИННЫЙ КРЫМ)...

7. Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. Paris: UNESCO, 2000. Vol. I–VI. 570 p.
8. Moser H., Rauer W. Determination of groundwater movement by means of environmental isotopes-state of the art // IAHS Symposium on Relation of Groundwater Quantity and Quality, XVIII IUGG Assembly. Hamburg: IAHS Symposium, 1983. P. 1–30.
9. Lehman B. E., Davis S. N. et al. Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating // Water Res. Research. 1993. Vol. 29. P. 2027–2040.
10. Катрич И. Ю. Мониторинг трития в природных водах СССР (России): Дис. ... докт. геогр. наук. Обнинск: РОСГИДРОМЕТ, 2009. 127 с.
11. Арсланов Х. А. Радиоуглеродная геохимия и геохронология. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1987. 296 с.
12. Fairbanks R. G., Mortlock R. A., Chiu T.-C., Cao L., Kaplan A., Guilderson T. P., Fairbanks T. W., Bloom A. L., Grootes P. M., Nadeau M.-J. Marine Radiocarbon Calibration Curve Spanning 10,000 to 50,000 Years B.P. Based on Paired $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and ^{14}C Dates on Pristine Corals // Quaternary Science Reviews. 2005. Vol. 24. P. 1781–1796.
13. Vogel J. C. ^{14}C groundwater dating. Isotope hydrology. Vienna: IAEA, 1970. P. 225–240.
14. Geyh M. A. An overview of ^{14}C analysis in the study of groundwater // Radiocarbon. 2000. Vol. 42. № 1. P. 99–114.
15. Ферронский В. И., Поляков В. А., Романов В. В. Космогенные изотопы гидросферы. М: Наука. 1984. 268 с.
16. Отчет по научно-исследовательской работе по оценке качественного состава подземных вод скважины № 38-Д с. Пятихатка Красногвардейского района АР Крым (Минеральная вода «Бишули») при подсчете эксплуатационных запасов (на украинском языке). Одесса: УкрНДІМРтаК, 2004. 26 с.
17. 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. М.: ФГБУ «РНЦ МРиК» Минздрава России, 2014. 4 с. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.bishuli.ru/docs/Бальнеологическое%20заключение.pdf>.
18. Гидрогеология СССР. Том VIII. Крым / Ред. В. Г. Ткачук. М.: Недра, 1970. 364 с.
19. Лущик А. В., Морозов В. И., Мелешин В. П., Кондрашов В. М. и др. Подземные воды карстовых платформенных областей Украины. Киев: Наук. думка, 1981. 200 с.
20. Самсонов Ф. П. Артезианские воды нижнемеловых отложений Крыма // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 1961. № 2. С. 105–117.
21. 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.
22. 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.
23. 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. The Last Glacial Maximum // Science. 2009. Vol. 325. Issue 5941. P. 710–714.
24. Lisiecky L. E., Raymo M. E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records // Paleoclimatology. 2005. Vol. 20. Issue 1. P. 1–17.
25. Gerasimenko N. Environmental changes in the Crimean mountains during the Last Interglacial–Middle Pleniglacial as recorded by pollen and lithopedology // Quaternary International. 2007. Vol. 164–165. P. 207–220.
26. Веклич М. Ф., Сиренко Н. А., Матвишина Ж. Н. и др. Стратиграфическая схема плейстоценовых отложений Украины // Стратиграфические схемы фанерозоя и докембрия Украины. К.: Госкомитет геологии Украины, 1993. 40 с.
27. Герасименко Н. П., Матвишина Ж. М. Этапность эволюции природной среды Украины в позднем плейстоцене // Фізична географія та геоморфологія. 2007. Вип. 53. С. 13–26.

28. Cordova C. E., Gerasimenko N. P., Lehman P. H., Kliukin A. A. Late Pleistocene and Holocene paleoenvironments of Crimea: Pollen, soils, geomorphology, and geoarchaeology // *Geology and Geoarchaeology of the Black Sea Region: Beyond the Flood Hypothesis*. Geological Society of America. 2011. Special Paper 473. P. 133–164.

**THE «BISHULI» MINERAL WATERS (THE CRIMEAN PLAINS):
COMPREHENSIVE EVALUATION OF ITS AGE AND CONDITIONS OF
FORMATION ON THE BASE OF ISOTOPE-GEOCHEMICAL DATA**

Amelichev G. N.¹, Tokarev I. V.², Tokarev S. V.¹, Kraynyukova I. A.², Burlakova N. S.¹

¹*Taurida Academy, V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russian Federation*

²*Resource Center «Geomodel», Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation*

E-mail: lks0324@yandex.ru

Mineral waters have a great importance for recreational facilities of the Republic of Crimea. The isotope-geochemical methods allow to determine age, conditions of formations and protect ability degree of groundwater. This data are necessary for their resources assessment and sustainable exploitation.

The groundwater of Hauterivus-Barremian aquifer system captured by borehole № 38-D situated in Piatyhatka village o (Krasnogvardeysky rayon of the Republic of Crimea, physiographic province of the Crimean Plains) act as a subject of this research. That water are used for bottling under a trade mark «Bishuli mineral water». The depth interval of groundwater capture are 975-1182 m. The aquiferous rock is sandstone covered by a thick stratum of aquitardous sediments. The Hauterivus-Barremian aquifer system in an area of borehole № 38-D lies in hydrodynamic zone of almost full absence of water-exchange. The recharge area of that complex is situated on the north slope of the Main Range of the Crimean mountains where hauterivus-barremian rocks (also known as Mazan suite) are exposed on surface and underlied by karst aquiferous rocks of Upper Jurassic.

The methods used in this study are radiocarbon (¹⁴C), tritium (³H) and stable isotopes of oxygen and hydrogen (²H and ¹⁸O).

It was found out that the value of tritium amount in the water is lower than measuring threshold (³H < 0,1 TE). It suggests that exploited aquifer has a good isolation from surface water and upper aquifers, so it has a high degree of protectability to contamination.

The stable isotopes composition of mineral water is $\delta^{18}\text{O} = -13,3...-13,5 \text{ ‰}$ и $\delta^2\text{H} = -95...-97 \text{ ‰}$. That is substantially lower than atmospheric precipitation isotopes composition in the area of borehole: $\delta^{18}\text{O} = -8,2 \text{ ‰}$ and $\delta^2\text{H} = -54 \text{ ‰}$. These results correspond the paleoclimatic conditions of water formation with an annual temperature 6,5–8 °C lower than present.

The radiocarbon dating was conducted with correction on ¹³C/¹²C ratio. It determined the age of water formation $\tau = 28\ 000 \pm 3000$ years ago.

According to paleoclimatic reconstruction, the age of water correlates with Dniester interstadial (the latest interstadial of MIS3) when the climate was significantly humid and

cold in comparison with present. Such climate determined favorable conditions for groundwater formation.

Significant age of the mineral water indicates limited resources of exploited water-bearing horizon. So its exploitation should be operated on the base of calculation of groundwater elastic reserves.

Keywords: Bishuli, Hauterivus-Barremian aquifer system, radiocarbon method, tritium, deuterium, oxygen-18, groundwater protectability, paleoclimatic conditions.

References

1. Brezgunov V. S., Esikov A. D., Jakimova T. V. et al. Raspredelenie srednegodovyh koncentracij kisloroda-18 v osadkah na Evropejskoj territorii SSSR (Distribution of oxygen-18 annual concentration in sediments in European part of USSR) // Materialy meteorologicheskikh issledovanij, 1987, no. 12, pp. 54–58. (in Russian).
2. Vasil'chuk Ju. K., Budanceva N. A., Vasil'chuk A. K., Chizhova Ju. N. Izotopnye metody v geografii. Chast' 3: Geohimija stabil'nyh izotopov atmosfery i gidrosfery (Isotopes methods in geography. Part 3: Geochemistry of stable isotopes in atmosphere and hydrosphere. Moscow: Izd. Geogr. fak. MGU (Publ.), 2013, 216 p. (in Russian).
3. Vetshtejn V. E. Izotopy kisloroda i vodoroda prirodnyh vod SSSR (Isotopes of oxygen and hydrogen in natural waters of USSR). Leningrad: Nedra (Publ.), 1982, 216 p. (in Russian).
4. Seleckij Ju. B., Poljakov V. A., Jakubovskij A. V., Isaev N. V. Dejterij i kislorod-18 v podzemnyh vodah (mass spektrometricheskie issledovanija) (Deuterium and oxygen-18 in groundwater (mass-spectrometry investigation)). Moscow: Nedra, VSEGINGEO (Publ.), 1973, 144 p. (in Russian).
5. Ferronskij V. I., Poljakov V. A. Izotopija gidrosfery Zemli (Isotopy of Earth's hydrosphere). Moscow: Nauka (Publ.), 2009, 680 p. (in Russian).
6. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // Tellus, 1964, vol. 19, pp. 435–463. (in English).
7. Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. Paris: UNESCO, 2000, vol. I–VI, 570 p. (in English).
8. Moser H., Rauert W. Determination of groundwater movement by means of environmental isotopes-state of the art // IAHS Symposium on Relation of Groundwater Quantity and Quality, XVIII IUGG Assembly. Hamburg: IAHS Symposium, 1983. P. 1–30. (in English).
9. Lehman B. E., Davis S. N. et al. Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating // Water Res. Research, 1993, vol. 29, pp. 2027–2040. (in English).
10. Katrich I. Ju. Monitoring tritija v prirodnyh vodah SSSR (Rossii) (Monitoring of tritium in natural waters of the USSR (Russia)): PhD thesis. Obninsk: ROSGIDROMET (Publ.), 2009, 127 p. (in Russian).
11. Arslanov H. A. Radiouglerodnaja geohimija i geohronologija (Radiocarbon geochemistry and geochronology). Leningrad: Izd-vo Leningrad. un-ta (Publ.), 1987, 296 p. (in Russian).
12. Fairbanks R. G., Mortlock R. A., Chiu T.-C., Cao L., Kaplan A., Guilderson T. P., Fairbanks T. W., Bloom A. L., Grootes P. M., Nadeau M.-J. Marine Radiocarbon Calibration Curve Spanning 10,000 to 50,000 Years B.P. Based on Paired $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and ^{14}C Dates on Pristine Corals // Quaternary Science Reviews, 2005, vol. 24, pp. 1781–1796. (in English).
13. Vogel J. C. ^{14}C groundwater dating. Isotope hydrology. Vienna: IAEA, 1970, pp. 225–240. (in English).
14. Geyh M. A. An overview of ^{14}C analysis in the study of groundwater // Radiocarbon, 2000, vol. 42, no. 1, pp. 99–114. (in English).
15. Ferronskij V. I., Poljakov V. A., Romanov V. V. Kosmogennye izotopy gidrosfery (Cosmogenic isotopes of hydrosphere). Moscow: Nauka (Publ.), 1984, 268 p. (in Russian).
16. Otchet po nauchno-issledovatel'skoj rabote po ocenke kachestvennogo sostava podzemnyh vod skvazhiny № 38-D s. Pjatihatka Krasnogvardejskogo rajona AR Krym (Mineral'naja voda «Bishuli») pri podschete jekspluatacionnyh zasposov (Report on research work for assessment of qualitative composition of groundwater from borehole № 38-D vil. Pjatihatka, Krasnogvardejsky rayon, AR Crimea

- (Mineral waters «Bishuli») during the calculation of exploitation reserves). Odessa: UkrNDIMRtaK (Publ.), 2004, 26 p. (in Ukrainian).
17. Bal'neologicheskoe zakljuchenie na mineral'nuju vodu iz skvazhiny № 38-D s. Pjatihatka Krasnogvardejskogo rajona (Mineral'naja prirod'naja pit'evaja lecebno-stolovaja voda «Bishuli») Respublika Krym, ot 22.10.2014, № IC-2 (Balneological expertise on mineral water from borehole № 38-D vil. Pjatihatka, Krasnogvardejsky rayon, Republic of Crimea (Mineral waters «Bishuli»)). M.: FGBU «RNC MRiK» Minzdrava Rossii, 2014, 4 p. [Elektronnyj resurs]. URL: <http://www.bishuli.ru/docs/Bal'neologicheskoe%20zakljuchenie.pdf>. (in Russian).
 18. Hidrogeologija SSSR. Tom VIII. Krym (Hydrogeology of the USSR. Volume VIII. Crimea) / Red. V. G. Tkachuk. Moscow: Nedra (Publ.), 1970, 364 p. (in Russian).
 19. Lushhik A. V., Morozov V. I., Meleshin V. P., Kondrashov V. M. et al. Podzemnye vody karstovyh platformnyh oblastej Ukrainy (Groundwater of karst platform regions of Ukraine). Kiev: Nauk. Dumka (Publ.), 1981, 200 p. (in Russian).
 20. Samsonov F. P. Artezijskie vody nizhnemelovyh otlozhenij Kryma (Artesian waters of lower-cretaceous sediments of Crimea) // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Geologija i razvedka, 1961, № 2, pp. 105–117. (in Russian).
 21. Dubljanskij Ju. V., Klimchuk A. B., Amelichev G. N., Tokarev S. V., Shpjot' K. Izotopnyj sostav atmosferynyh osadkov i karstovyh istochnikov severo-zapadnogo sklona Krymskih gor (Isotope composition of atmospheric precipitation and karst springs of the North-Western slope of the Crimean mountains) // Speleologija i karstologija, 2012, no. 9, pp. 14–21. (in Russian).
 22. Fomin Ju. A., Demihov Ju. N., Borisova N. N. Monitoring izotopnogo sostava vodoroda i kisloroda prirodnyh vod bassejna Dnepra (Kiev) (Monitoring of isotope composition of hydrogen and oxygen of natural waters of the Dnieper basin (Kyiv)) // Institut geohimii okruzhajushhej sredy NAN Ukrainy. Zbirnik naukovih prac' institutu geohimii navkolishn'ogo seredovishha, 2012, no. 21, pp. 52–63. (in Russian).
 23. 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. The Last Glacial Maximum // Science, 2009, vol. 325, is. 5941, pp. 710–714. (in English).
 24. Lisiecky L. E., Raymo M. E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records // Paleoclimatology, 2005, Volume 20, Issue 1, pp. 1–17. (in English).
 25. Gerasimenko N. Environmental changes in the Crimean mountains during the Last Interglacial–Middle Pleniglacial as recorded by pollen and lithopedology // Quaternary International, 2007, vol. 164–165, pp. 207–220. (in English).
 26. Veklich M. F., Sirenko N. A., Matviishina Zh. N. i dr. Stratigraficheskaja shema plejstocenovih otlozhenij Ukrainy (Stratigraphic scheme of Pleistocene sediments of Ukraine) // Stratigraficheskie shemy fanerozoja i dokembrija Ukrainy. Kiev: Goskomitet geologii Ukrainy (Publ.), 1993, 40 p. (in Russian).
 27. Gerasimenko N. P., Matviishina Zh. M. Jetapnost' jevoljucii prirodnoj sredy Ukrainy v pozdnem plejstocene (Stages of evolution of natural environment of Ukraine in late Pleistocene) // Fizichna geografija ta geomorfologija, 2007, Vip. 53, pp. 13–26. (in Russian).
 28. Cordova C. E., Gerasimenko N. P., Lehman P. H., Kliukin A. A. Late Pleistocene and Holocene paleoenvironments of Crimea: Pollen, soils, geomorphology, and geoarchaeology // Geology and Geoarchaeology of the Black Sea Region: Beyond the Flood Hypothesis. Geological Society of America, 2011, Special Paper 473, pp. 133–164. (in English).