

Каюкова Е.П.*, Юровский Ю.Г.**

*Санкт-Петербургский государственный университет

**Крымская Академия наук

**ХИМИЧЕСКИЙ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ
ВОДОПРОЯВЛЕНИЙ В РАЙОНЕ ОЗЕРА ТОБЕЧИК
(КРЫМ, КЕРЧЕНСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)**

Не смотря на длительный период изучения (более ста лет) ресурсный потенциал Керченского полуострова нуждается в дополнительных исследованиях. Ожидаемый в ближайшие годы поток отдыхающих в Крым приближается к семи миллионам. Это значит, что ранее не востребованные лечебно бальнеологические ресурсы могут быть немедленно задействованы. Новый этап рекреационного освоения в первую очередь касается соляных озер, лечебных грязей, рапы и грязевулканического материала. Авторы полагают, что приведенные в настоящей работе фактические данные могут быть использованы при постановке других специализированных исследований.

Данная статья тематически связана с ранее опубликованной работой в сборнике трудов Крымской Академии наук в 2017 г. о нефтепроявлении у озера Тобечик [5]. Мы посчитали важным представить дополнительно некоторые новые данные, касающиеся водных и нефтяных проявлений в акватории самого озера Тобечик и прилегающей к нему местности.

На рисунке 1 представлена схема полевых опробований за 2013-2014 гг. Ниже в табл. 1 даны привязки точек опробования.



Рис. 1. Расположение точек опробования

Таблица 1. Привязка объектов опробования

номер на рис. 1 и 2	объект опробования	Координаты места опробования
1	лу́жа нефтяная	45°9'13.40" С 36°22'18.16" В
2	скважина	45°9'28.16" С 36°22'06.01" В
3	водопроявление	45°9'11.93" С 36°22'49.26" В
4	грязевая сопка Тобечик	45°9'12.76" С 36°22'38.54" В
5	рапа оз. Тобечик	45°11'10.03" С 36°18'11.04" В
6	рапа оз. Тобечик	45°9'55.87" С 36°24'23.28" В
7	рапа оз. Тобечик	45°9'11.90" С 36°22'49.29" В
8	Черное море	45°9'59.57" С 36°24'37.55" В
9	колодец с. Костырино	45°9'31.50" С 36°24'24.37" В
10	водопровод д. Яковенково	45°4'14.57" С 36°19'8.09" В

Для проведения химического анализа водонефтяные пробы были профильтрованы. В таблице 2 представлены данные химического состава воды из скважин Чонгелекской (или Приозёрной) нефтеносной площади и жидкой фазы грязевой сопки Тобечик. Под номером 9 показан химический состав пресной воды из колодца, расположенного вблизи с. Костырино.

Таблица 2. Химический состав воды из скважин и грязевой сопки Тобечик на Приозёрной площади, 2014 г.

номер на рис	рН	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	CO ₃	HCO ₃	NO ₃	Br	Мин-я
	ед	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	г/л
1	9,3	7200	н.о.	0	60,8	47,6	80	1848	3562,4	566	26,5	18,1
2	8,6	3400	н.о.	16,6	22,4	4153,5	0	800,1	4758	800	19,8	14,0
4	9,9	5026	н.о.	50	139,7	6709,5	780	780	1464	525	60	15,5
9	7,2	148,1	н.о.	86	15,8	255,6	58	24	195,2	12	0,04	0,8

В таблице 3 приведены химические формулы изученных водных образцов. Определение таких макрокомпонентов как Na, Ca, Cl, CO₃, HCO₃, а также NO₃, Br, рН осуществлялось в полевой химической лаборатории СПбГУ. Сульфаты определялись

весовым способом в лаборатории кафедры гидрогеологии СПбГУ в Санкт-Петербурге, минерализация и магний - расчетом.

Таблица 3. Химическая формула воды среднемиоценовых отложений Приозерной площади (данные 2014 г.)

№	Объект опробования	Формулы Курлова
1	Нефтяная лужа Приозерной площади	$M_{18} \frac{Cl_{51} CO_3 23 HCO_3 22}{Na_{98}} pH_{9,3}$
2	Водонефтяная скважина	$M_{14} \frac{Cl_{50} HCO_3 33 CO_3 11}{Na_{98}} pH_{8,6}$
4	Жидкая фаза грязевой сопки Тобечик	$M_{16} \frac{Cl_{72} CO_3 10 HCO_3 9}{Na_{94}} pH_{9,3}$
9	Вода из колодца при въезде в с. Костырино	$M_{0,8} \frac{Cl_{57} HCC_3 25 SO_4 10}{Na_{93} Ca_{36} Mg_{11}} pH_{7,2}$

По классификации Сулина подземные воды Приозерной площади и сопочные воды грязевого вулкана Тобечик относятся к гидрокарбонатно-натриевому типу. Минерализация их колеблется в пределах 14-18 г/л. Видна определенная роль грязевого вулканизма в гидрохимическом облике подземных вод района.

Наши данные вполне согласуются с результатами предыдущих исследований [2, 3, 6, 7].

Высокие концентрации гидрокарбонатов и натрия в подземных водах возможны как вследствие десульфатизации вод в присутствии углеводородов и ионнообменной адсорбции, так и в результате гидрохимической инверсии (связанной с геолого-тектоническими условиями, приводящими к насыщению глубоких недр углекислотой) [7].

В подмайкопском комплексе определяющими факторами в формировании гидрокарбонатно-натриевых вод является генерация углекислоты эндогенного происхождения и взаимодействие вод насыщенных углекислотой с вмещающими породами [7].

В таблице 4 показаны некоторые генетические коэффициенты, рассчитанные для подземных вод Приозерной площади.

Таблица 4. Генетические коэффициенты химического состава подземных вод Приозёрной площади

год	горизонт	глубина отбора, м	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rCa}{rMg}$	$\frac{rSO_4}{rCl}$	Br мг/л	J мг/л	B мг/л	Мин-я г/л	источник
	N ₁ ²	700-1000	2,06	2,5	0,0012	50	25		14,9	[6]
1953	чокрак	870-887	2,10	1,05	0,002	70	30,0	17,3	16,3	[2]
1954	караган	768-780	1,98	0,85	0,051				12,5	[2]
1953	чокрак	728-730	2,42	2,67	0,133		22,5	75,0	15,8	[2]
1953	чокрак	682-706	1,61	2,50	0,090	20	18,0		16,3	[2]
1953	караган	632-637	2,07	0,79	0,032	17	40,0		18,9	[2]
1958	чокрак	508-520	1,57	0,58	0,005		54,6	5,0	17,4	[2]
1952	н.сармат	243	1,03	0,14	0,003		10,0		24,3	[3]
1967	чокрак	на устье	1,90	0,20		79,9	29,2	36,8	18,2	[7]
1967	чокрак	на устье	2,10	0,60	0,051	58,6	6,9	27,6	8,2	[7]
1967	чокрак	на устье	2,10	0,60		61,3	21,7	123,2	16,9	[7]
2014	чокрак	на устье, №1	2,34	0,00	0,012	26,5			18,1	Каюкова ЕП
2014	чокрак	на устье, №2	1,26	0,45	0,000	19,8			14,0	Каюкова ЕП
2014	из жерла грязевой сопки Тобечик		1,16	0,22	0,086	60,0			15,5	Каюкова ЕП
2014	из жерла грязевой сопки Тобечик		1,55	0,38	0,0032	64,5	18,7		15,7	[4]

По одной из гипотез (Е.В. Шнюков и др. [9]) предполагается, что источник углеводородов находится на глубинах более 8-10 км, то есть глубже горизонтов, которые достигают корни грязевых вулканов, поскольку именно на больших глубинах существует аномально высокое пластовое давление газа, определяющее грязевулканическую деятельность.

Основными компонентами газового состава водонефтяных проявлений Приозерной площади (караган-чокрак) являются в вес.% - CO₂ (5,1), CH₄ (90,2), Т.У. (2,5), N₂ (2,2), He (0,004), Ar (0,001) [7].

В водонефтяном образце, отобранном на устье скважины в точке 2 (рис. 1) была выделена нефть. Ее анализ был выполнен в Ресурсном Центре Санкт-Петербургского государственного университета «Методы анализа состава вещества»: в вес.% - CaO

(0,014), Fe₂O₃ (0,009), K₂O (0,007), SiO₂ (0,177), SO₃ (0,131), Br (0,002), CH₂ (99,661).

Коллекторами нефти и подземных вод являются прослойки песчаников, алевролитов, известняков и мергелей, залегающие среди глинистых образований. Эффективная пористость мергелей изменяется от 1,7 до 31,6%, известняков — от 4,9 до 20,8%, алевролитов от 19,9 до 27,7%, средняя эффективная 20% [1].

В Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» был изучен изотопный состав различных природных вод Приозерной площади (табл. 5). Для полноты картины исследован изотопный состав рапы озера Тобечикского, морская вода и вода из водопровода д. Яковенково.

Результаты измерений представлены в виде диаграммы в координатах $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ относительно глобальной линии метеорных вод (или линии Крейга) (рис. 2). Нумерация точек на диаграмме соответствует привязке, указанной на рис. 1.

Таблица 5. Изотопный состав водных проб в пределах Приозерной площади и ее окрестностях, 2013-2014 гг.

номер на рис. 1 и 2	Объект	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	$\delta^2\text{H}$, ‰ SMOW
1	вода, отделенная от нефти (из скважины)	-1,3	-20,9
1	вода, отделенная от нефти (из скважины)	-0,3	-19,5
2	вода, отделенная от нефти (из скважины)	-0,2	-28,2
3	профильтрованная вода	5,2	2
4 ₁	жидкая фаза извержений сопки Тобечик	-2,1	-32
4 ₂	жидкая фаза извержений сопки Тобечик	0	-18,4
5	рапа озера Тобечикского	3,3	-10
6	рапа озера Тобечикского	-0,3	-14
7	рапа озера Тобечикского	3,5	-4,2
8	вода Черного моря	-3,2	-24
10	водопровод д. Яковенково	-9,5	-66

В распределении величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ выявились некоторые закономерности. Так, точка объекта исследования № 10, соответствующая водопроводной воде д. Яковенково, четко легла на глобальную линию, подтверждая свое метеорное происхождение (рис. 2).

Диапазон $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в водах скважин Приозерной площади № 1 и № 2 достаточно близок и несущественно отличается от значений в водах сопки Тобечик.

Изотопный состав жидкой фазы грязевого вулкана Тобечик представлен двумя точками 4_1 и 4_2 , первая соответствует первой порции фильтрата, вторая – второй порции фильтрата. Первая порция оказалась изотопно более легкая. В сравнении с сопками Булганакского грязевого вулкана [4] жидкая фаза сопки Тобечик характеризуется более низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$.

Положение точки 3 на диаграмме (рис. 2) заставляет предположить, что это водопроявление – сильно испарившаяся озерная рапа.

При неравновесных испарениях воды из открытых водоемов значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ лежат на прямой с меньшим наклоном, чем наклон линии Крейга. Положение фигуративных точек 5 и 7, расположенных близко друг от друга на диаграмме, показывает, что рапа озера Тобечикского обогащена дейтерием вследствие процессов испарения (рис. 2). Расположение точки 6 говорит о существующем влиянии морской водой в формировании состава рапы в этой части озера (рис. 1), вероятно за счет фильтрации и забросов морской воды в периоды штормов. Точка 6 заняла промежуточное положение между фигуративными точками рапы соляного озера и воды Черного моря. Таким образом, изотопный состав рапы озера Тобечикского сильно зависит от степени испарения, а также от степени смешения с морскими водами.

По современным представлениям при конденсации водяного пара жидкая фаза обогащается тяжелым изотопом водорода в a раз, то есть изотопный состав прибрежного эвапоритового бассейна на конечных стадиях концентрирования будет находиться в изотопном равновесии с морским водяным паром [8]. Для небольших озер континентального происхождения (колей) изотопный состав может значительно отличаться от морского в сторону обеднения дейтерием по разным причинам. Например, за счет поступления атмосферных осадков, особенно в холодные периоды года (когда концентрация дейтерия в осадках уменьшается в результате понижения температуры конденсации пара [8]), или разгрузки подземных вод. Изотопные наблюдения

являются важным элементом при оценке водообмена озера с атмосферой.

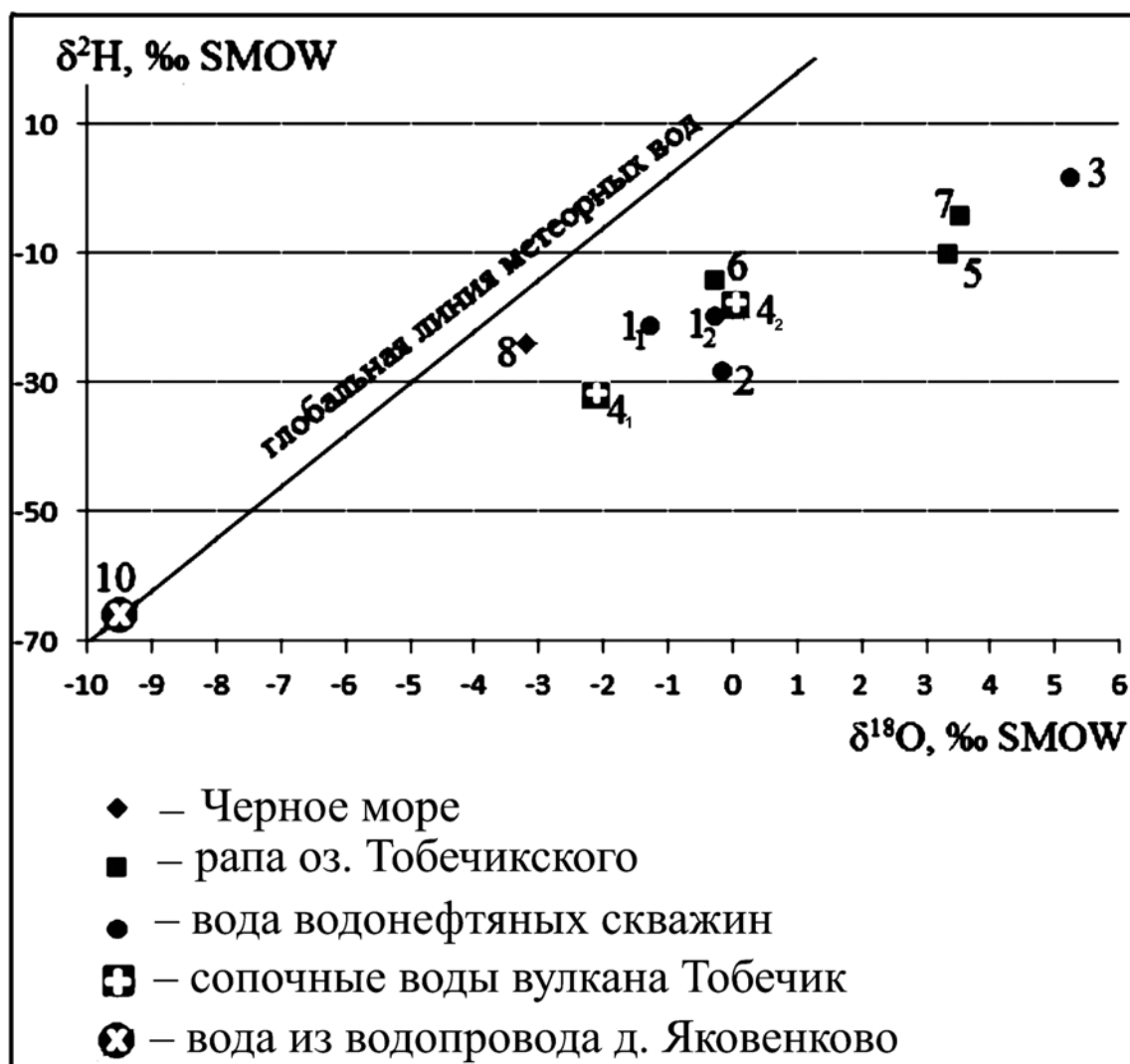


Рис. 2. Соотношение изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ различных водопоявлений в районе озера Тобечик

В последнее десятилетие повсеместно в Мире наблюдаются резкие климатические изменения. В том числе аномальные по интенсивности и объему атмосферные осадки, характеристики скорости и направления ветра, температуры воздуха. Все они вызывают изменения химического состава рапы и целебных грязей соляных озер. В том числе озера Тобечик. Тренд этих изменений еще предстоит выяснить с помощью постоянного мониторинга, организация, которого по мнению авторов необходима. Не исключено и техническое вмешательство в виде закачки морской воды в озерную котловину. Лечебные свойства

Крымских соляных озер и грязей уникальны, и защита их от деградации должна быть одним из приоритетов курортно-рекреационного комплекса Республики Крым.

Литература

1. Геология СССР. Т. 8. Крым. Полезные ископаемые / Под ред. М.В. Муратова. М.: Недра, 1974. 207 с.
2. Глушакова А.И. Воды миоценовых и майкопских отложений Керченского полуострова / Трест «Крымнефтеразведка». Симферополь, 1955.
3. Гордиевич В.А. и др. Гидрогеология Крыма и перспективы его нефтегазоносности. Изд-во АН УССР, Киев, 1963. 140 с.
4. Ершов В.В., Левин Б.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова / Доклады академии наук, 2016, том 471, № 1. С. 82-86.
5. Каюкова Е.П., Юровский Ю.Г. Нефтепроявления у озера Тобечик (Керченский полуостров, Крым) / Труды Крымской Академии наук. – Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2017. С. 63-76.
6. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Павлов Ю.С. Модель формирования инверсионной геохимической зональности подземных вод в глубоких горизонтах нефтегазовых структур / Геохимия, № 5, 2003. С. 529-553.
7. Лагунова И.А. Формирование химического состава подземных вод грязевых вулканов Керченско-Таманской области / Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Ленинград, 1972. 161 с.
8. Поляков В.А., Ферронский В.И. Изотопия гидросферы Земли. М.: Научный мир, 2009. 617 с.
9. Шнюков, Е.Ф., Соболевский, Ю.В., Гнатенко, Г.И., Науменко, С.П., Кутний, В.А., 1986. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас / Под ред. Е.Ф. Шнюкова. Киев: Наукова думка. 150 с.

Электронный адрес: epkayu@gmail.com