

А. Н. Пыряев^{1,2✉}, Д. А. Новиков^{2,3}

Изотопный состав углерода, кислорода и водорода в природных водах южного Крыма: к обоснованию локальной линии метеорных вод

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация

²Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, Российская Федерация

³Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация
e-mail: pyrayev@igm.nsc.ru

Аннотация. В работе проведено исследование состава стабильных изотопов кислорода, водорода и углерода в более, чем 130 пробах поверхностных и подземных вод Крыма. Полученные данные использованы для построения локальной линии метеорных вод, описываемой уравнением $\delta D = 7,2979 \times \delta^{18}O + 5,98$. Полученная линия метеорных вод сопоставима с литературными данными близлежащих регионов и может быть использована при дальнейшей интерпретации генезиса природных вод южного Крыма, а также вторичных эффектов изменения изотопного состава вод. Создана фоновая изотопно-концентрационная характеристика отобранных проб, отражающая источники питания вод углекислотой и уровень взаимодействия вод с окружением (породами, газами, органическим веществом).

Ключевые слова: природные воды, стабильные изотопы H, O, C, южный Крым

A. N. Pyrayev^{1,2✉}, D. A. Novikov^{2,3}

Isotopic composition of carbon, oxygen and hydrogen in natural waters of southern Crimea: validation of a local meteoric water line

¹V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch Russian Academy
of Sciences, Novosibirsk, Russia

²Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

³Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia
e-mail: pyrayev@igm.nsc.ru

Abstract. This paper examines the stable isotope composition of oxygen, hydrogen, and carbon in more than 130 samples of surface water and groundwater in Crimea. The data obtained were used to plot a local meteoric water line described by the equation $\delta D = 7.2979 \times \delta^{18}O + 5.98$. The resulting meteoric water line is comparable with literature data from nearby regions and can be used for further interpretation of the genesis of southern Crimea's natural waters, as well as the secondary effects of changes in the stable isotope composition of waters. A background isotope-concentration profile was created for the collected samples. It reflects the sources of water carbon dioxide supply and the level of interaction between the waters and the environment (rocks, gases, and organic matter).

Keywords: natural waters, H, O, C stable isotopes, southern Crimea

Введение

Большинство природных вод, исследуемых гидрогеохимиками, имеют метеорное происхождение [1]. Вторичные эффекты могут существенно изменять первоначальный изотопный состав кислорода и водорода вод [2-4]. Для понимания проявлений этих эффектов исследователи опираются на линии метеорных вод. В простейшем случае оперируют глобальной линией метеорных вод - ГЛМВ [5]. В отдельных областях исследований локальная линия метеорных вод (ЛЛМВ) может существенно отличаться от ГЛМВ [6-8]. Некорректный выбор линии метеорных вод для конкретного региона исследований может привести к некорректной интерпретации полученных данных. Это может повлечь за собой серьезные недочеты в исследованиях генезиса вод, условий формирования их состава и преобразования. В особенности это важно при исследованиях подземных вод, когда источники их питания могут находиться отдаленно как территориально, так и по времени. Так, воды с вековой и даже тысячелетней историей накопления и миграции по водоносным горизонтам являются вполне распространенными даже среди легкодоступных источников [9].

Нашим коллективом запланировано обширное исследование генезиса природных вод Крыма, выявление различий изотопного и химического состава поверхностных и подземных вод. Эти данные служат базой для изучения длительности накопления и возобновления ресурсов вод, определения безопасного уровня их потребления [10]. Первоначальной задачей в подобного рода исследованиях стоит создание корректных локальных линий метеорных вод Крыма. Полуостров обладает разнообразным рельефом и имеет несколько климатических зон, существенно разнящихся условиями формирования атмосферной влаги и обзаруемых из нее атмосферных осадков. Выявление таких закономерностей позволит достоверно изучать подземные воды полуострова, поскольку будут заложены в основу интерпретации генезиса вод отдельных регионов Крыма.

Взаимодействие вод с окружением (породами, органическим веществом, газами) неизбежно приводит к изменениям изотопного состава вод. И очень чувствительным инструментом, отражающим такое взаимодействие, служит изотопный состав растворенного в воде неорганического углерода (DIC – dissolved inorganic carbon), что было показано нами ранее [11]. Фоновая изотопно-концентрационная характеристика [12] вод Крыма даст нам представление о возможных источниках питания вод углекислотой. То есть, даст нам общее представление об окружении вод, с которым они могут вступать во взаимодействие.

Мы полагаем, что имеющаяся в нашем распоряжении коллекция предварительно отобранных вод южного Крыма (более 130 проб) позволит нам получить ответы на вышеперечисленные вопросы. Полученный материал будет заложен в основу дальнейшего изучения природных вод Крымского полуострова.

Методы и материалы

Для проведения исследований было отобрано более 130 проб вод из водных объектов южного Крыма. Изученные объекты можно разделить на две основные

группы: поверхностные и подземные воды. К первой группе отнесены речные, пресные и соленые озера (вплоть до крепких рассолов), а также морские акватории. Вторая группа представлена конденсационными (пещерными), грунтовыми и артезианскими (как пресными, так и минеральными) водами. Карта точек отбора проб приведена на рисунке 1. Пробы для анализа стабильных изотопов отбирались и проводились согласно методике, описанной в [9].



Рис. 1. Карта расположения ближайших метеостанций наблюдения изотопного состава атмосферных осадков (а) и точек отбора проб (б).

Поверхностные вод: 1 – реки, озера (от пресных до рассолов),
2 – морские (Черное море); подземные воды: 3 – грунтовые (родники, колодцы);
4 – артезианские (преимущественно пресные); 5 – артезианские (минеральные).

Анализ состава стабильных изотопов проводили в максимально сжатые сроки, чтобы нивелировать влияние эффекта хранения. Исследование изотопного состава Н и О вод, а также DIC проводилось в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН на масс-спектрометре изотопных отношений FinniganTM MAT 253, снабженном приставками пробоподготовки H/Device (анализ изотопного состава Н) и GasBench II (анализ изотопного состава О и С). Детали пробоподготовки и проведения изотопных исследований представлены в работе [9].

Все измерения проводились относительно материалов сравнения МАГАТЭ: NBS-18 и NBS-19 – при измерениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; VSMOW2, SLAP2 и GISP – при измерениях δD и $\delta^{18}\text{O}$ [13]. Погрешность измерений стандартов не превышала 0,2 ‰ при анализе изотопного состава О и DIC и 1 ‰ – при анализе водорода. Все полученные результаты представлены относительно международных стандартов [13]: VPDB – при определениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ и VSMOW – при определениях δD и $\delta^{18}\text{O}$.

Детальное изучение микрокомпонентного и ионно-солевого состава проводилось в ПНИЛ гидрогеохимии Томского политехнического университета.

Аналитический комплекс работ включал использование методов титриметрии, ионной хроматографии, а также масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Аналитические измерения выполнены специалистами В.В. Куровской, А.С. Погуца и Э.С. Бирко.

Результаты

Результаты проведенных исследований изотопного состава Н и О природных вод южного Крыма представлены на рисунке 2. Глобальная линия метеорных вод [5] была построена на основе уравнения $\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10$ [1]. Локальные линии метеорных вод для ближайших станций наблюдений были составлены на основе данных международной базы данных wisar (линии ЛЛМВ-Одесса, -Чаладиди, -Синоп) [14] и данных, приведенных в работе [15] (ЛЛМВ-Крым). Обозначение отдельных водопунктов на рисунке сделано маркерами, соответствующими легенде на рисунке 1. Значения δD и $\delta^{18}O$ в изученных водах варьируют в диапазонах от -101 до -21 ‰ и от -14,2 до -2,6 ‰, соответственно.

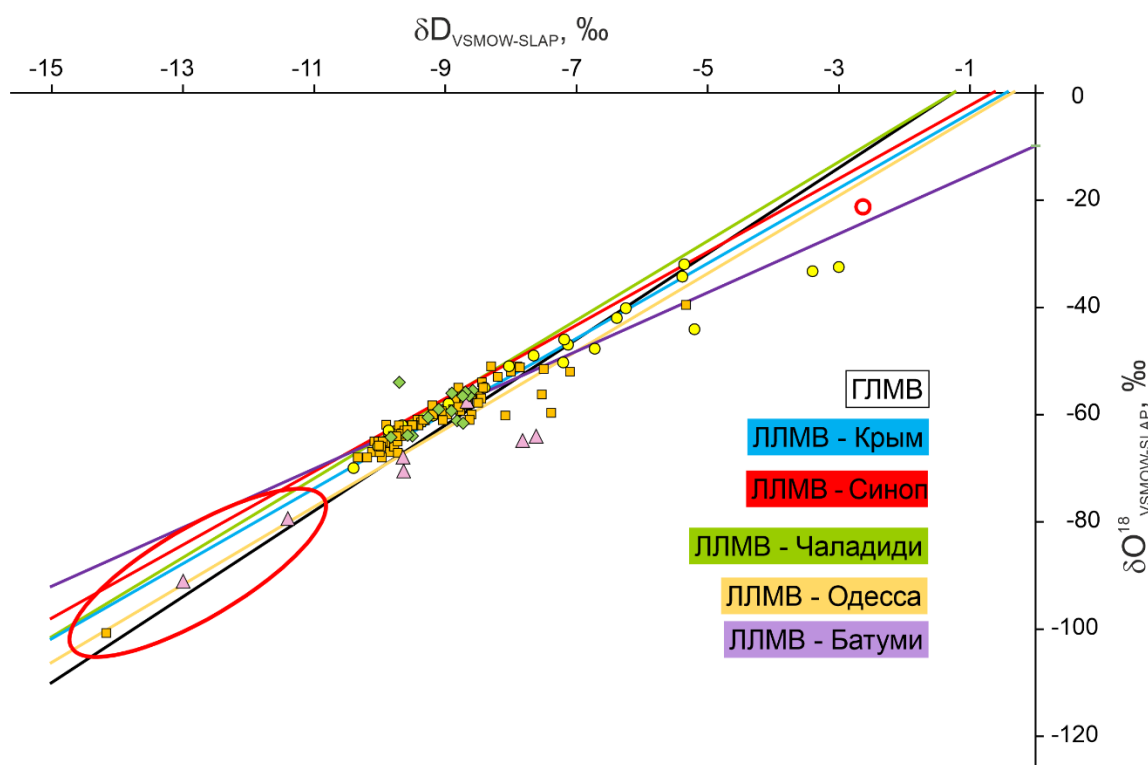


Рис. 2. δD и $\delta^{18}O$ в исследованных природных водах южного Крыма.

Результаты проведенных исследований изотопного состава DIC представлены на рисунке 3. Концентрации DIC в водах рассчитывались как сумма мольных концентраций CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Значения $\delta^{13}C$ в исследованных водах варьируют в диапазоне от -15,5 до -0,3 ‰, концентрация DIC составляет от 1,3 до 11 ммоль/л.

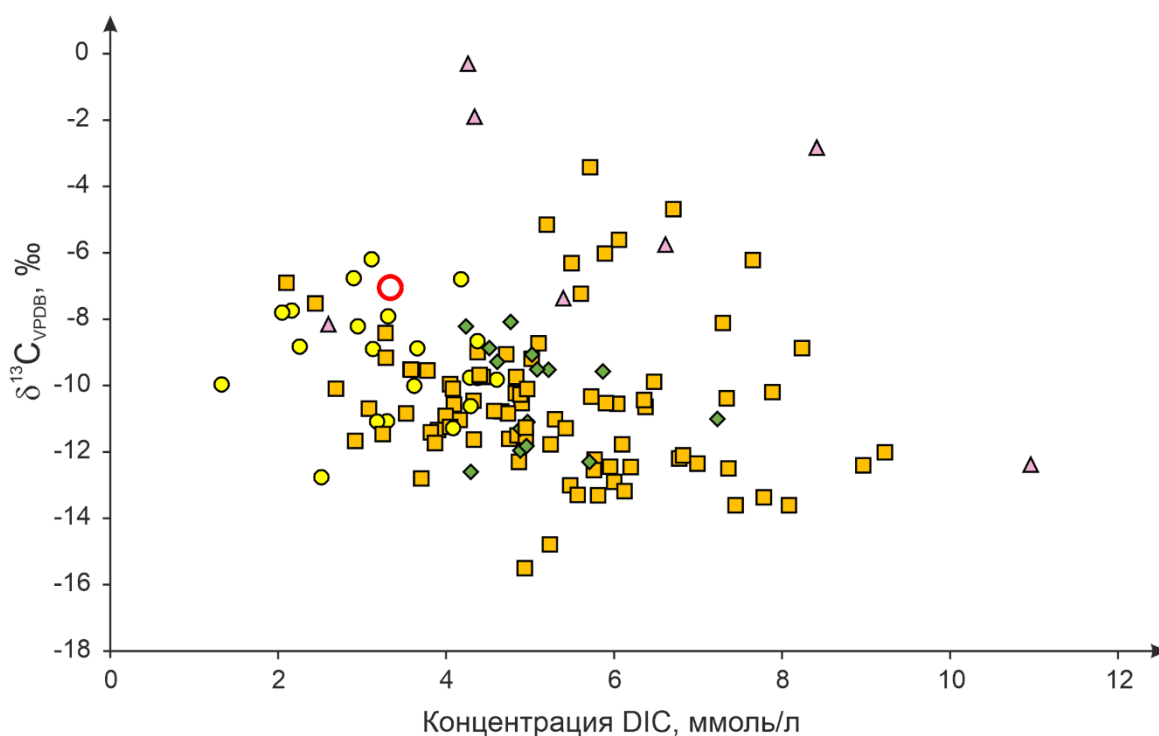


Рис. 3. Изотопный состав и концентрация DIC в водах южного Крыма.

Обсуждение

Вопрос генезиса природных вод, как правило, решается относительным положением точек данных на зависимости $\delta D = f(\delta^{18}O)$. Расположение точек вблизи линий метеорных вод позволяет сделать вывод о метеорном происхождении вод. В нашем случае генезис вод очевиден, поскольку подавляющее большинство изученных водопунктов имеют выраженное питание атмосферными осадками и расположение точек данных на рисунке 2 это также подтверждает. Тем не менее, из представленных данных видно, что большинство полученных точек данных располагается несколько выше ГЛМВ. То есть, изотопный состав вод южного Крыма описывается глобальной линией метеорных вод не вполне корректно.

Выбор корректной ЛЛМВ в нашем случае оказался несколько затруднительным по ряду причин. База данных wiser [14] содержит объемное количество данных об изотопном составе атмосферных осадков в различных регионах нашей планеты. Тем не менее, покрытие отдельных регионов контрольными лабораториями по-прежнему недостаточно плотное. Ближайшими станциями регулярного контроля изотопного состава Н и О в атмосферных осадках являются г. Одесса, станция Синоп (Турция) и станции Чаладиди и Батуми (Грузия) (см. рис. 1). Они относительно удалены от интересующего нас объекта – южного Крыма.

Для станции Батуми наблюдения изотопного состава атмосферных осадков ограничены неполными четырьмя годами (с 1981 по 1984 гг.) с разовой фиксацией общего изотопного состава атмосферных осадков за весь месяц сбора. Аналогичная ситуация с наблюдениями на станции в г. Одесса (неполные 1981-1983 гг.). Наиболее современные и подробные данные имеются для станций Синоп (Турция) и

Чаладиди (Грузия). Для станции Синоп набор данных представлен за период с 2008 по 2022 гг. Для станции Чаладиди – с 2014 по 2018 гг.

Мы построили четыре ЛЛМВ для всех перечисленных станций наблюдений. Построения делались с исключением точек данных с очевидным проявлением эффекта испарения [16, 17]. Эту проблему при составлении линий метеорных вод также подчеркивают авторы работы [15]. При построении ЛЛМВ был произведен учет вклада объема атмосферных осадков по месяцам: точки изотопного состава атмосферных осадков за определенный месяц наблюдений построены с учетом их «веса» - количества атмосферных осадков в указанный месяц по данным wiser. На рисунке 2 также представлена ЛЛМВ, предложенная в работе [15]. Она построена на основании наблюдений за изотопным составом атмосферных осадков в Симферополе (2009-2012 гг.) и на северном склоне нижнего плато массива Чатырдаг (2010-2012 г.) и обозначена как ЛЛМВ-Крым.

Анализ положения ЛЛМВ на рисунке 2 показывает, что наиболее близкое положение имеют ЛЛМВ станций Синоп, Чаладиди и ЛЛМВ-Крым. Локальные линии, основанные на данных остальных станций наблюдений, существенно отличаются от этих трех. Полученные нами точки данных для всех типов изученных вод в основном ложатся близко к линиям ЛЛМВ-Синоп, ЛЛМВ-Крым и ЛЛМВ-Чаладиди (см. рис. 2). Это подтверждает наше предположение о метеорном генезисе изученных вод. Ряд точек отклоняется вправо от указанных ЛЛМВ, что, очевидно, является следствием испарения таких вод с поверхности водоемов, либо до инфильтрации с поверхности почв/в приповерхностном поровом пространстве [17]. Для некоторых точек данных подземных вод отмечаются существенные кислородные изотопные сдвиги [18]. Вероятно, это указывает на изотопный обмен этих вод кислородом с породами коллекторов [19, 20]. В частности, этот эффект можно отметить для минеральных вод, отмеченных на рисунке 2 красным эллипсом.

На основании полученных нами данных мы также предприняли попытку построить локальную линию метеорных вод, основанную на изотопном составе Н и О поверхностных и подземных вод. Для исключения влияния эффекта испарения на изотопный состав вод при построении мы учитывали только те точки данных, для которых кислородный изотопный сдвиг (КС) относительно глобальной линии метеорных вод не превышал 0,2‰.

Полученная нами линия метеорных вод описывается уравнением: $\delta D = 7,3 \times \delta^{18}O + 6,0$. Вышеперечисленные ЛЛМВ из литературы описываются следующими уравнениями: $\delta D = 6,8 \times \delta^{18}O + 4,5$ (ЛЛМВ-Синоп); $\delta D = 7,4 \times \delta^{18}O + 9,3$ (ЛЛМВ-Чаладиди) $\delta D = 7 \times \delta^{18}O + 3,2$ (ЛЛМВ-Крым). Из приведенных уравнений видно, что полученная нами ЛЛМВ занимает промежуточное положение между линиями ЛЛМВ-Чаладиди и ЛЛМВ-Крым.

Изотопный состав DIC, как и его содержание в исследованных водах – очень разнообразны. Значения $\delta^{13}C$ варьируют от -15,5 ‰ до -0,3 ‰ (см. рис. 3). Это указывает на широкое разнообразие типов источников углекислоты, а также различие в их соотношении при питании вод углеродом. В поверхностных и приповерхностных водах преобладающим источником углекислоты является биогенный CO_2 , обра-

зубый при распаде органического вещества [21]. Для подземных вод наблюдается больший вклад обогащенной тяжелым изотопом ^{13}C углекислоты. Полагаем, что эта углекислота образована при выветривании карбонатного материала с тяжелым изотопным составом [22]. Еще одним фактором утяжеления изотопного состава DIC может служить биогенная углекислота, образуемая при органодеструкции растений с фотосинтезом типа C_3 . Для таких растений характерно насыщение их органического материала изотопом ^{13}C [21].

Заключение

В настоящем исследовании проведен сбор и анализ изотопного состава кислорода, водорода и DIC в природных водах южного Крыма. Полученные результаты сопоставлены с данными других исследователей, занимавшихся анализом изотопного состава атмосферных осадков полуострова. Полученные нами материалы позволили построить локальную линию метеорных вод южного Крыма. Сравнение с результатами наших предшественников показывает, что положение локальных линий метеорных вод – близко. Эти результаты могут быть заложены в интерпретацию генезиса природных подземных вод полуострова при дальнейшем исследовании.

Изотопный состав DIC изученных вод – очень разнообразный и указывает на множественность источников углекислоты, растворенной в водах: от биогенных, преобладающих в поверхностных и приповерхностных водах до карбонатов, выветриваемых водами. Последнее в большей степени характерно подземным водам глубоких горизонтов.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 25-43-02207 «Сравнительное исследование радиологической опасности подземных вод в прибрежной зоне Крымского полуострова и Бэйхая».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. Ninth edition. – Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2021. – 528 p.
2. Cartwright I., Weaver T., Tweed S., Ahearne D., Cooper M., Czapnik C., Tranter J. O, H, C isotope geochemistry of carbonated mineral springs in central Victoria, Australia: sources of gas and water–rock interaction during dying basaltic volcanism / Journal of Geochemical Exploration, Volumes 69–70, 2000, Pages 257-261.
3. Aydin H., Karakuş H., Mutlu H. Hydrogeochemistry of geothermal waters in eastern Turkey: Geochemical and isotopic constraints on water-rock interaction / Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 390, 2020, 106708.
4. Yang N., Wang G. Moisture sources and climate evolution during the last 30 kyr in north-eastern Tibetan Plateau: Insights from groundwater isotopes (2H , 18O , 3H and 14C) and water vapour trajectories modeling / Quaternary Science Reviews 242 (2020) 106426.
5. Craig, H., Isotopic variations in meteoric waters, Science, 133, 1702, 1961.
6. Souza, E. , Galvao, P. , Almeida, R. , Pinheiro, C. , Baessa, M. and Cabral, M. (2015) Stable Isotopes Studies in the Urucu Oil Province, Amazon Region, Brazil. Journal of Water Resource and Protection, 7, 131-142.

7. Fritz, M. , Wetterich, S. , McAlister, J. and Meyer, H. (2022): A new local meteoric water line for Inuvik (NT, Canada) , *Earth System Science Data*, 14 (1), pp. 57-63.
8. J. Wang, M. Xu, C. Ling, H. Cheng, H. Zhang, J. Guo. Comparative study of hydrochemical characteristics and formation mechanisms of representative geothermal areas in Xinjiang area, Northwest China / *Geothermics*, Volume 133, 2025, 103459.
9. Pyryaev A.N., Novikov D.A., Petrozhitskiy A.V., Kuleshov D.V. Radiocarbon dating of the natural groundwater in the Ob-Zaisan folded region (Russia) / *Groundwater for Sustainable Development*, Volume 27, 2024, 101335.
10. Gleeson, T., Cuthbert, M., Ferguson, G. & Perrone, D. Global Groundwater Sustainability, Resources, and Systems in the Anthropocene. *Annu. Rev., 2020. Earth Planet. Sci.* 48, 431–463..
11. Пырьев А.Н., Новиков Д.А., Максимова А.А. Стабильные изотопы как инструмент контроля границ закрытых экосистем на примере бассейна р. Витим / *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 148-157.
12. Пырьев А.Н., Новиков Д.А., Максимова А.А., Дульцев Ф.Ф., Деркачев А.С., Черных А.В., Хвощевская А.А. Изотопно-концентрационная характеристика природных вод Новосибирской области как инструмент контроля их взаимодействия с окружением / *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2023. – Т. 334. – № 2. – С. 22-33.
13. IAEA, 2026. Reference Products for Environment and Trade, 2026 accessed 10 april 2026. <https://analytical-reference-materials.iaea.org/>
14. Wiser, 2026. International database, 2026 accessed 10 april 2026. <https://nucleus.iaea.org/wiser>
15. Дублянский Ю.В., Климчук А.Б., Амеличев Г.Н., Токарев С.В., Шпетль К. Изотопный состав атмосферных осадков и карстовых источников северо-западного склона Крымских гор // *Спелеология и карстология*, - № 9. – Симферополь. – 2012. – С. 14-21.
16. Yu H., Ma T., Du Y., Chen L. Genesis of formation water in the northern sedimentary basin of South China Sea: Clues from hydrochemistry and stable isotopes (D, ^{18}O , ^{37}Cl and ^{81}Br) / *J. Geochem. Explor.* 2019. 196, 57–65.
17. Vystavna Y., Harjung A., Monteiro L.R., Matiatos I., Wassenaar L.I. Stable isotopes in global lakes integrate catchment and climatic controls on evaporation / *Nature Communications* volume 12, Article number: 7224 (2021).
18. Craig H. Isotopic Composition and Origin of the Red Sea and Salton Sea Geothermal Brines // *Science.* – 1966. – Vol. 154. – P. 1544–1548.
19. Shoedarto R.M., Tada Y., Kashiwaya K., Koike K., Iskandar I. Specifying recharge zones and mechanisms of the transitional geothermal field through hydrogen and oxygen isotope analyses with consideration of water-rock interaction / *Geothermics* 86 (2020) 101797.
20. Novikov D.A., Pyrayev A.N., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Ilyin A.V., Chertovskikh E.O. New data on the isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, δD , $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{RB}/^{86}\text{SR}$ AND $^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$) of the Siberian Platform brines / *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering.* 2021. V. 332. 7. 20–33.
21. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: sources of DIC and their magnitudes // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2005. – V. 236. – P. 419–429.
22. Ферронский В.И., Поляков В.А. (2009). Изотопия гидросферы земли. Москва: Изд-во Научный мир, 632 с.

© А. Н. Пырьев, Д. А. Новиков, 2026