

ПРОБЛЕМЫ ВОДОБЕСПЕЧЕННОСТИ АРИДНЫХ РЕГИОНОВ

УДК 556.3;550.46;551.50

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА¹

© 2022 г. Н. А. Харитонов^{a, b, *}, Е. А. Филимонова^a, Е. А. Картунов^a,
В. Н. Самарцев^a, Е. В. Дробязко^a, Я. В. Сорокоумова^a, М. Г. Гречушников^{a, c},
А. Л. Прошкина^a, С. П. Поздняков^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bДальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, 690022 Россия

^cИнститут водных проблем, Москва, 119333 Россия

*e-mail: tchenat@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Полученные результаты показывают, что природные воды юго-западной части Крымского п-ова характеризуются широким спектром химического и изотопного состава. Химический состав вод, а также уровень концентрации солевой компоненты обусловлены и контролируются рядом факторов: тектоническим строением территории, литологическим составом водовмещающих толщ, а также интенсивностью и длительностью их растворения. Общее содержание редкоземельных элементов мало (до 0.199 мкг/л): максимальная концентрация обнаружена в родниках, локализованных в мел-палеогеновых толщах, минимальная – в подземных водах скважин. Повсеместно количество легких редкоземельных элементов значительно больше, чем иттрия и тяжелых редкоземельных элементов. NASC-нормализованные тренды распределения редкоземельных элементов достаточно пологи, что типично для пресных подземных вод, в них отчетливо проявляется положительная аномалия Eu и отрицательная аномалия Ce, исключая воды из скважин. Подземные воды родников по значениям $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ близки к атмосферным водам региона, в то время как пробы подземных вод из скважин имеют сильно облегченный состав. Установлено, что воды родников имеют метеорный генезис с преимущественно зимним питанием на высотных отметках 800–1200 м.

Ключевые слова: природные воды, химический состав, микрокомпоненты, $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$, редкоземельные элементы, юго-западный Крым.

DOI: 10.31857/S0321059622040095

ВВЕДЕНИЕ

Крым – один из наиболее вододефицитных регионов Российской Федерации, для которого устойчивое хозяйственно-питьевое водоснабжение – базис экономического и рекреационного развития. В силу сложившихся политических обстоятельств решение этой проблемы может опираться преимущественно на использование ресурсов природных поверхностных и подземных вод, которые формируются в пределах полуострова. Климатическая и высотная зональность наряду с особенностями геологического строения на территории полуострова приводит к тому, что зона формирования водных ресурсов локализована в основном в Горном Крыму, что осложняет водоснабжение в равнинном Крыму и в курортных

прибрежных районах. Ресурсы поверхностных и подземных вод находятся в теснейшей взаимосвязи, причем характер этой связи во многом определяется изменчивостью тектонического строения, литологического состава пород и гидрогеологических условий. Обусловленный климатическими условиями дефицит водных ресурсов усугубляется их качеством, зачастую несоответствующим нормам хозяйственно-питьевого водоснабжения. Несмотря на то, что в целом изучение гидрологических и гидрогеологических условий Крыма проводится более ста лет, а в советский период в рамках фундаментального обобщения региональной гидрогеологии страны был выпущен отдельный том “Гидрогеологии СССР” [3], посвященный Крымскому п-ову, – процессы формирования макро- и микроэлементов, а также изотопного состава природных вод полуострова нуждаются в дальнейшем изучении. Перспективный метод такого исследования –

¹ Работа выполнена в рамках Государственного задания ИВП РАН (тема 0126–2021–0001, государственная регистрация 121040700170–9).

проведение и интерпретация результатов гидрохимического и изотопного опробования воднобалансового замкнутого региона полуострова, включающего в себя и зону формирования водных ресурсов в Горном Крыму, и зону транзита, и прибрежную зону разгрузки потоков поверхностных и подземных вод. В качестве такого региона в настоящей статье выбран юго-западный Крым. Основная цель данной работы заключается в выявлении условий формирования природных вод юго-западной части Крымского п-ова и в оценке вклада различных источников в формирование солевого состава изучаемых водных объектов.

Район исследований включает в себя Альминскую впадину и прилегающую область ее питания за счет подземных вод Горного Крыма. Территория объединяет бассейны рек северо-западного склона Крымских гор: Черной, Бельбек, Качи, Альмы и Западного Булганака (рис. 1). Реки северо-западных склонов Крымских гор – самые многоводные, на них построено семь водохранилищ, включая открытое в 2021 г. Бельбекское водохранилище и самое крупное в Крыму Чернореченское. Их водные ресурсы используются как для питьевого водоснабжения, так и для орошения; кроме того, часть воды перебрасывается на южный берег Крыма (ЮБК). Таким образом, рассматриваемые речные бассейны – одни из наиболее значимых для Крымского п-ова.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Изучаемая территория расположена на двух основных тектонических структурах Крымского п-ова: Скифской плите и складчатой области Горного Крыма. Граница между Степным и Горным Крымом проходит по выделенной В.В. Юдиным Предгорной мезозойской структуре/шву, часто именуемой Симферопольским разломом или Лозовской зоной смятия субширотного простирания [8]. В районе исследования встречаются все геологические породы Крыма: от самых древних пород таврической серии до самых молодых сарматских.

Согласно современному гидрогеологическому районированию, рассматриваемая территория относится к Альминскому артезианскому бассейну (АБ) и Крымской сложной гидрогеологической складчатой области (СГСО) [11]. В Горном Крыму трещинно-карстовые и трещинные воды приурочены к тектоническим структурам и имеют пластово-блочный характер, в Равнинном Крыму подземные воды приурочены к моноклиальной структуре и формируют межпластовые воды. В гидрогеологическом разрезе территории выделены следующие основные водоносные комплексы: четвертичный, неогеновый, палеогеновый, меловой, верхнеюрский; водоносные зоны:

мезозойская экзогенной трещиноватости и кайнозойско-мезозойская эндогенной трещиноватости (рис. 1). Каждый из вышеперечисленных водоносных комплексов объединяет несколько гидрогеологических подразделений разной степени водоносности, которые в пределах площади распространения основного водоносного комплекса или образуют единую водоносную систему на локальных участках, или разделены местными слабопроницаемыми слоями.

Четвертичный водоносный комплекс объединяет отложения разного возраста, генезиса и литологического состава, внутри комплекса можно выделить несколько водоносных горизонтов, характеризующихся разными фильтрационными свойствами и разнообразным химическим составом. Наибольшее практическое значение имеет четвертичный водоносный горизонт в аллювиальных отложениях, приуроченный к современным и погребенным долинам рек.

Неогеновый, палеогеновый и меловой водоносные комплексы распространены в Альминском АБ. Межпластовые воды залегают в моноклиальной структуре, плавно погружающейся на север, основная разгрузка потока подземных вод происходит в Черное море. Локальная разгрузка осуществляется в смежные водоносные горизонты, зоны разрывных нарушений, речную сеть и родниками. Питание происходит за счет инфильтрации атмосферных осадков в области выхода комплексов на поверхность, а также за счет перетока из вышележащих горизонтов в зонах нарушенного режима.

Неогеновый водоносный комплекс, широко распространенный на территории юго-западного Крыма, – основной продуктивный комплекс централизованного и децентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Водовмещающие отложения терригенно-карбонатного состава приурочены преимущественно к миоценовому отделу. Химический состав и минерализация подземных вод характеризуются большой пестротой, увеличиваются от предгорной части в сторону моря, а также от верхних слоев к нижним.

Неогеновый и палеогеновый водоносные комплексы разделены региональным водоупором равнинного Крыма, сложенным майкопскими глинами, слабопроницаемыми глинами и мергелями с прослоями и линзами песка, алевролитов верхнего и среднего эоцена. Палеогеновый водоносный комплекс сложен терригенно-карбонатными отложениями. Палеогеновые отложения выходят на поверхность в центральной части изучаемого региона, где эксплуатируются отдельными скважинами. При отсутствии выдержанного разделяющего слоя между палеогеновым и верхнемеловым водоносными горизонтами они объединяются в единый водоносный комплекс.

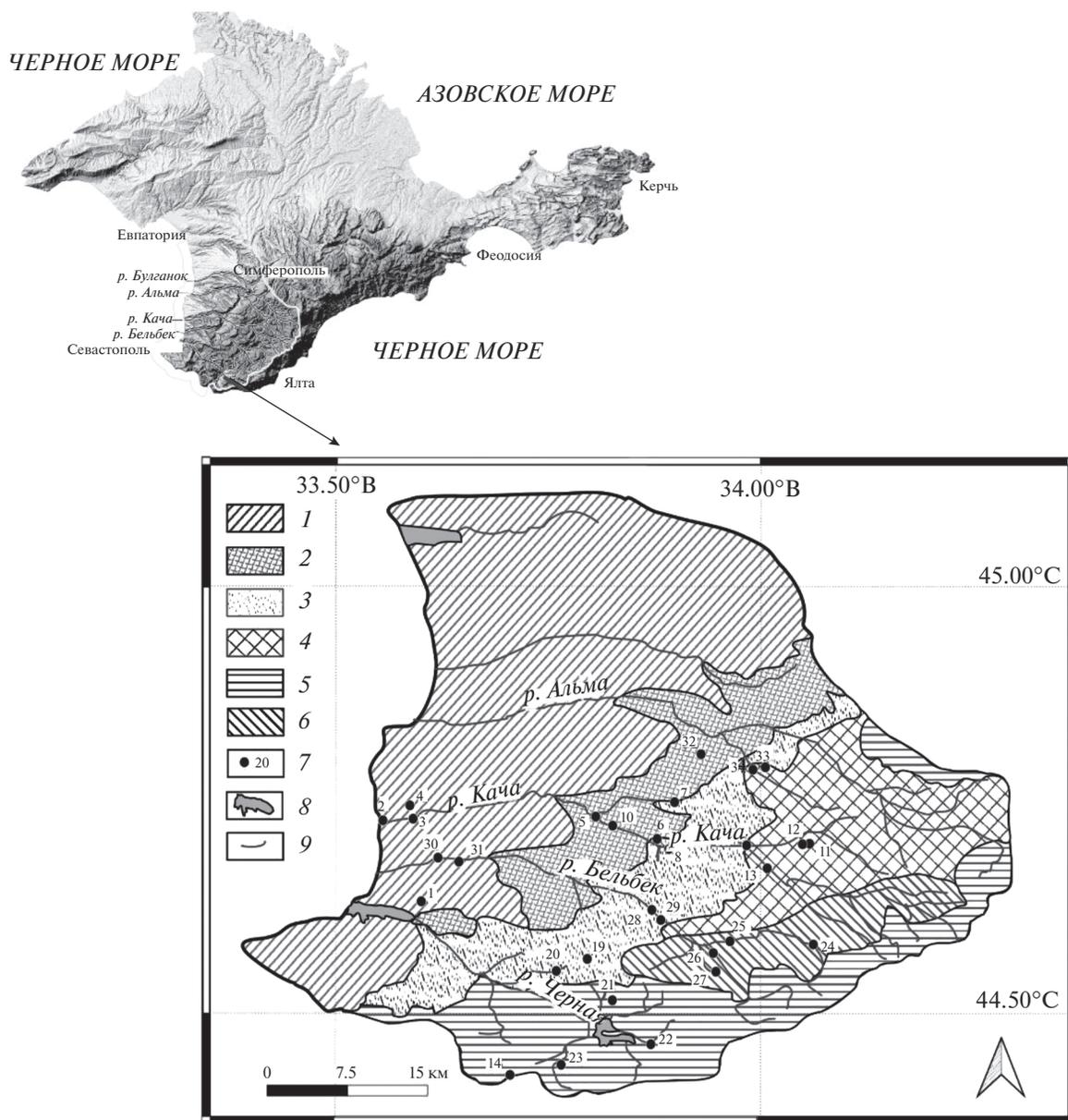


Рис. 1. Район исследования и упрощенная геологическая карта изучаемой территории с точками опробования. 1 – водовмещающие отложения терригенно-карбонатного комплекса среднего миоцена (N_2); 2 – терригенно-карбонатные отложения совмещенного неогенового и палеогенового водоносного комплекса (P_2-N_1); 3 – терригенно-карбонатные отложения мел-палеогенового возраста (K_2-P_1); 4 – флишевые отложения верхнего триаса – нижней юры (таврическая серия, T_3-J_1); 5 – верхнеюрский водоносный комплекс (J_3); 6 – песчано-глинистые породы средней юры (J_2); 7 – номера пунктов отбора соответствуют данным таблицы 1; 8 – озера; 9 – реки.

Меловой водоносный комплекс включает в себя водоносные горизонты верхнемеловых и нижнемеловых отложений. Основное водохозяйственное значение имеют нижнемеловые водоносные горизонты из терригенно-карбонатных отложений. В пределах Альминского АБ нижнемеловой водоносной комплекс не выходит на поверхность, от предгорной части в северном направлении горизонт резко погружается. Одновременно с погружением увеличивается температура

подземных вод – изменяется от 15–28°C в области инфильтрационного питания до 67°C. В горной части массив одновозрастных пород слагает мезозойскую водоносную зону экзогенной трещиноватости, которая чаще всего гидравлически разобщена с водоносным горизонтом в процессе горообразования. Термальные воды горизонта часто содержат бальнеологические компоненты – йод, бор, бром, уголекислоту, метан и другие –

и обладают определенными бальнеологическими свойствами.

Верхнеюрский водоносный комплекс развит в пределах Крымской СГСО. Водовмещающие породы представлены преимущественно карбонатными отложениями. Водоносность верхнеюрских отложений различна в связи с их весьма пестрым литологическим составом, сложными условиями залегания и различной степенью карстованности [3]. Питание подземных вод происходит за счет инфильтрации и инфлюации, частично за счет конденсации и речного стока. Разгрузка происходит в значительной степени за счет родников, частично в виде субмаринных источников, а также посредством питания трещинно-жильных вод в породах мезойского возраста [7]. Трещинно-карстовые и трещинные воды верхнеюрских отложений – основной источник водоснабжения населенных пунктов Горного Крыма. Сток мощных родников зарегулирован, поскольку их воды поступают в крупные водохранилища (Аянское, Белогорское, Чернореченское, Алуштинское и др.).

Мезозойская водоносная зона экзогенной трещиноватости широко распространена в межгрядовом понижении, занимает значительную часть изучаемого региона. Водоносная зона экзогенной трещиноватости развита в пределах распространения терригенных флишевых пород таврической серии, флишеидных пород эскиординской серии (меланжевых по В.В. Юдину), вулканогенно-осадочных пород среднеюрского возраста и терригенных пород нижнемелового возраста. Подземные воды питаются за счет атмосферных осадков и перетока из смежных горизонтов. Разгрузка подземных вод происходит в Черное море, за счет родникового стока и эрозионной сети на склонах глубоковрезанных долин рек и балок. Другая часть подземного стока транспортируется по разрывным нарушениям за пределы Крымской СГСО, питая различные горизонты Альминского АБ, формирует гидрогеохимические аномалии. Химический состав подземных вод достаточно пестрый; на отдельных участках обнаружены минеральные лечебные воды, активно используемые в бальнеологии [1].

Кайнозойская и мезозойская водоносные зоны эндогенной трещиноватости (разрывные нарушения) расположены в пределах Крымской СГСО. Следует отметить, что гидрогеологическая роль разрывных нарушений не изучена. Вследствие этого можно лишь условно выделить предполагаемую кайнозойскую и мезозойскую водоносные зоны эндогенной трещиноватости по единичным или многочисленным сосредоточениям родников вдоль разрывных нарушений. Однако разрывные нарушения могут формировать специфический химический состав подземных вод.

ПОЛЕВЫЕ И ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ

В межлетний сезон 2021 г. (май) на территории юго-западной части силами полевого отряда из сотрудников кафедры гидрогеологии геологического факультета и кафедры гидрологии суши географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова были проведены полевые работы. Во время выезда проводилось рекогносцировочное обследование рек и водопунктов в долинах рек Черной, Бельбек, Качи, Альмы и Западный Булганак в пределах репрезентативного бассейна. Проведен отбор проб природных вод для химических и изотопных исследований. Отобрано 38 проб воды, из них 1 проба из моря, 14 проб из родников, 2 пробы из скважин и 21 проба из рек (рис. 1, табл. 1).

Нестабильные параметры (рН, температура, жесткость, электропроводность) измерены непосредственно на месте отбора проб. Концентрация гидрокарбонат-иона была определена чуть позже (в пределах 6 ч) в лабораторных условиях методом прямого титрования кислотой с продувкой для удаления углекислоты.

Пробы для анализа катионов были отфильтрованы через целлюлозный фильтр (0.45 мкм) на месте отбора для удаления взвеси и были подкислены азотной кислотой до рН 2–3. Пробы для анализа анионов также фильтровались и собирались в полиэтиленовые пузырьки (без подкисления). Для определения химических элементов и компонентов в водах использовались различные аналитические методы. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (“HPLC-10AVp”, “SHIMADZU”), а микроэлементы и рассеянные элементы анализировались с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (“Plasmaquant-110”) и индуктивной плазменной масс-спектрометрии (“Agilent 7700c”) в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Точность определения микроэлементов, включая редкоземельные элементы (РЗЭ), составляла $\geq 5\%$ RSD.

Для дальнейших исследований результаты анализов были приведены к электронейтральности путем корректировки содержания HCO_3^- (табл. 1) с использованием программного комплекса PHREEQC [21], т. е. была определена концентрация углекислоты, соответствующая измененному в полевых условиях рН.

Для количественной оценки интенсивности водной миграции химических элементов использован коэффициент водной миграции ($K_{\text{вм}}$), который определялся по формуле [9]:

$$K_{\text{вм}} = \frac{m_x \times 100}{Mn_x},$$

Таблица 1. Основные физико-химические параметры и химический состав юго-западной части Крымского п-ова

Номер пробы	Долгота (φ_{84}), град.	Широта (λ_{84}), град.	Тип водопункта	Водоносный комплекс	pH	T, °C	Электропро- водность, мСм/см ²	ОВП, мВ	мг-экв/л						мг/л					
									Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	C _{общ}	C _{неорг}	C _{орг}
1	33.601	44.633	Родник		7.04	15.1	1070	330	2.73	0.26	1.46	0.01	3.99	2.85	0.17	8.76	59.9	55.6	4.3	
2	33.549	44.7273	Скважина		7.44	18.7	360	-40	0.72	1.38	3.94	0.11	3.59	4.4	0.13	<0.1	39.2	31.7	7.5	
3	33.591	44.7271	Река	N ₂	7.43	17.2	1087	270	3.61	1.41	3.61	0.22	5	4.61	2.04	<0.1	35.9	29.3	6.6	
4	33.589	44.742	Родник		7.02	15.3	990	243	3.28	0.59	3.08	0.03	2.86	4.4	0.76	<0.1	40.1	34.7	5.4	
5	33.806	44.733	Река	P ₂ -N ₁	7.28	17.4	1071	228	3.34	1.11	3.87	0.49	6.15	3.2	1.46	<0.1	49.8	44.5	5.5	
6	33.877	44.7011	Родник		7.46	13	467	247	2.14	0.25	0.48	0.06	4.45	0.61	0.11	<0.1	67.7	58.5	9.2	
7	33.901	44.7473	»	K ₂ -P ₁	6.92	-	-	-	3.08	0.35	0.78	0.19	5.42	0.88	0.34	0.07	3.93	50.2	46.8	3.4
8	33.889	44.692	Река		7.9	18.5	584	-	1.86	0.78	1.12	0.13	3.92	0.6	0.98	<0.1	62.1	57.6	4.5	
9	33.989	44.696	»	T ₃ -J ₁	8.21	21.7	620	165	1.43	1.22	1.13	0.06	1.8	0.82	1.66	0.68	87.2	47.9	5.7	
10	33.825	44.7206	»	P ₂ -N ₁	7.65	23.7	707	123	2.29	0.93	1.27	0.13	4.81	0.88	0.97	<0.1	69.0	61.3	7.7	
11	34.056	44.6966	»		7.58	17	415	153	0.88	0.99	1.18	0.05	2.27	0.41	1.14	0.16	73.7	81.8	76.3	5.5
12	34.05	44.7043	»	T ₃ -J ₁	7.08	15.8	484	165	1.16	1.93	0.05	0.02	2.36	0.59	1.64	<0.1	59.4	51.9	7.5	
13	34.007	44.67	»		7.75	18.5	427	152	2.55	0.65	0.51	0.05	5.32	0.17	0.71	<0.1	48.6	48.7	3.5	
14	33.706	44.4292	Родник	J ₃	7.53	11.1	1098	-	4.35	0.78	2.7	0.06	5.24	2.91	2.14	<0.1	60.6	50.3	10	
19	33.796	44.5648	»	K ₂ -P ₁	7.05	10.8	168	127	1.9	0.12	0.39	0.03	3.74	0.32	0.2	<0.1	46.6	42.1	4.5	
20	33.757	44.5528	Река		7.5	11.9	511	131	2.06	0.32	0.67	0.1	5.47	0.03	0.01	<0.1	50.8	45.8	5.0	
21	33.826	44.5161	»		7.8	13.5	363	169	1.57	0.13	0.99	0.03	3.2	0.98	0.12	<0.1	53.3	48.3	5.0	
22	33.871	44.4642	»	J ₃	8.23	15.2	315	147	1.57	0.16	0.3	0.04	3.29	0.28	0.11	<0.1	40.2	45.7	5.6	
23	33.766	44.4404	Родник		7.1	12.3	501	152	2.25	0.42	0.52	0.02	4.51	0.57	0.34	<0.1	40.0	29.6	10	
24	34.058	44.5822	Река	J ₂	8	13.7	357	173	1.67	0.51	0.48	0.09	3.85	0.39	0.32	<0.1	54.8	45.4	9.4	
25	33.961	44.5844	»	T ₃ -J ₁	7.93	14.7	539	154	1.96	0.8	0.73	0.09	4.4	0.34	0.79	<0.1	50.6	41.9	8.7	
26	33.944	44.5719	»	J ₂	7.79	16.9	295	148	1.37	0.35	0.2	0.04	3.14	0.18	0.17	<0.1	51.7	46.8	4.9	
27	33.947	44.5498	Родник		7	11	391	177	2.43	0.21	0.28	0.01	4.86	0.27	0.22	<0.1	36.8	31.9	4.9	
28	33.873	44.6209	»	K ₂ -P ₁	7.18	12.2	491	144	2	0.14	0.55	0.03	3.99	0.48	0.17	1.13	37.2	39.0	2.5	
29	33.874	44.6211	Река		8.2	16	384	148	1.66	0.48	0.48	0.06	3.63	0.38	0.37	0.97	53.2	55.4	3.1	
30	33.633	44.681	»	N ₂	7.91	16.5	428	153	1.77	0.3	0.8	0.09	3.37	0.56	0.46	0.75	45.4	27.2	2.1	
31	33.645	44.6781	Родник		7.38	12	453	169	1.76	0.23	0.82	0.01	3.63	0.85	0.09	0.62	61.7	34.2	2.1	
32	33.929	44.8024	Скважина	P ₂ -N ₁	7.63	16.3	740	-130	0.62	0.48	6.04	0.2	5.2	1.06	1.09	<0.1	56.8	50.1	6.7	
33	33.993	44.7836	Родник		6.7	10.7	547	150	2.73	0.55	0.81	0.03	5.43	0.73	0.61	<0.1	42.7	36.3	6.4	
34	33.992	44.7844	Река	K ₂ -P ₁	7.45	17.9	670	155	2.26	1.18	1.64	0.1	4.9	0.9	1.41	<0.1	34.5	28.9	5.6	

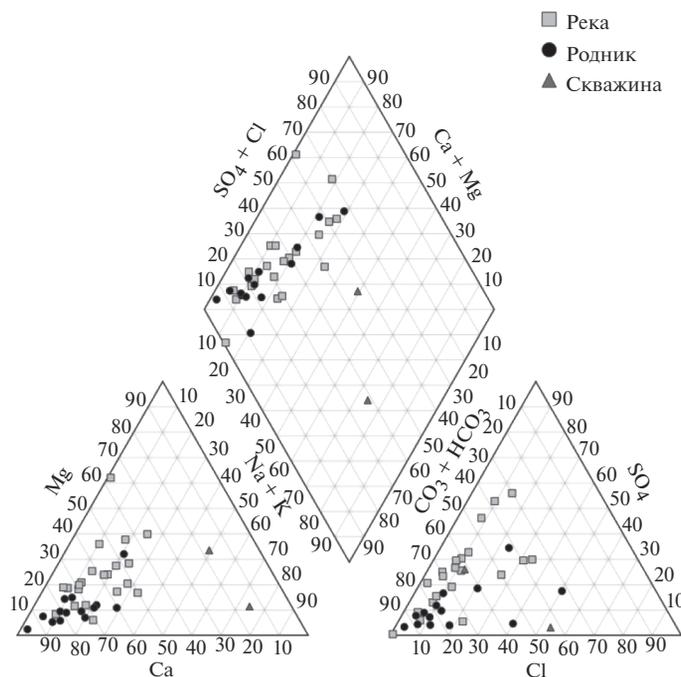


Рис. 2. Диаграмма Пайпера для изучаемых природных вод юго-западной части Крымского п-ова.

где m_x — содержание элемента в воде, M — минерализация воды, n_x — кларк элемента в земной коре [13].

Для расчета неорганических форм водной миграции микрокомпонентов, включая и группу РЗЭ, использованы программные комплексы PHREEQC [21] и Visual Minteq [20].

Изотопный анализ кислорода и водорода воды ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) выполнен в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН в лаборатории стабильных изотопов. Пробы воды для изотопного анализа подготовлены по стандартной методике высокотемпературного пиролиза воды на углероде. Для выполнения анализов был использован высокотемпературный пиролизатор ТС/ЕА (“ThermoQuest”), соединенный с изотопным масс-спектрометром модели MAT 253 (“ThermoQuest”) через интерфейс ConFlo-IV (“ThermoQuest”). Пиролизатор ТС/ЕА использован для получения CO и H_2 в результате реакции воды с углеродом при температуре 1450°C в восстановительных условиях и последующего хроматографического разделения продуктов пиролиза.

Для калибровки аналитической системы в ходе выполнения анализов использовали изотопные стандарты, распространяемые Международным агентством по атомной энергии (Вена): VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) и SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation). Результаты анализов δD и $\delta^{18}\text{O}$ приведены относительно международного стандарта VSMOW. Вос-

производительность результатов при анализе данной серии образцов контролировали повторными измерениями лабораторного стандарта. Воспроизводительность результатов составила в среднем ± 0.1 и $\pm 0.8\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и δD соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав

Основные физико-химические параметры и макрокомпонентный состав исследуемых вод приведен в табл. 1, а графическое выражение химического состава в виде диаграммы Пайпера — на рис. 2. Изученные воды — преимущественно слабощелочные, рН вод варьирует от 6.70 до 8.23, при этом рН речных вод выше, чем рН родниковой. Электропроводность меняется в достаточно широком диапазоне — от 315 до 1098 мСм/см². Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) весьма сильно варьирует в зависимости от точки опробования: резко отрицательные значения ОВП (–130 мВ) зафиксированы в сероводородной скважине (точка опробования 32), а максимальные положительные значения (330 мВ) — в роднике у г. Инкерман (точка опробования 1).

В анионном составе исследованных подземных вод доминирует преимущественно гидрокарбонат-ион (рис. 2), однако некоторые пробы характеризуются высокими содержаниями суль-

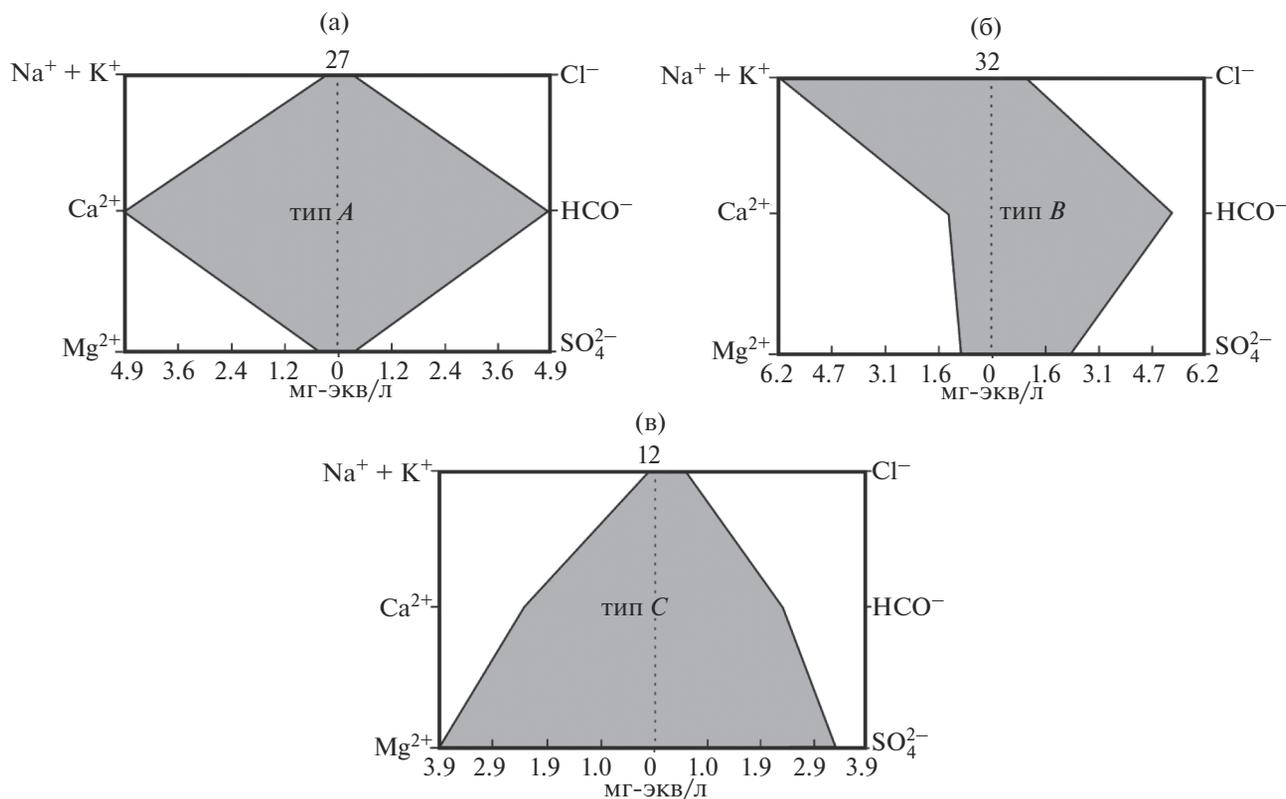


Рис. 3. Диаграммы Стиффа для основных типов подземных вод, выделяемых в юго-западной части Крымского п-ова: а – гидрокарбонатные кальциевые; б – гидрокарбонатные натриевые; в – сульфатно-гидрокарбонатные магниевые-кальциевые. Цифра над диаграммой – номер пробы, для которой построен паттерн.

фата и хлорида: до 37 и 55% суммы анионов соответственно.

Содержание NO_3^- весьма неоднородно и сильно варьирует от пробы к пробе: максимальные значения (87.2 и 73.7 мг/л – точки 9 и 11) фиксируются в реках, дренирующих породы таврической серии. Высокие концентрации компонента характерны для вод р. Бельбек в точках опробования 29, 30, а также в родниках 29 и 31. Возможно, повышенная концентрация NO_3^- обусловлена антропогенным фактором и связана с хозяйственной деятельностью человека на изучаемой территории, а возможно, обусловлена повышенным содержанием азота в минеральных фракциях пород таврической серии.

В остальных пробах содержание $\text{NO}_3^- \leq 10$ мг/л, что свидетельствует о низкой загрязненности природных вод по данному показателю.

В целом, содержание иона брома в исследованных водах низкое, ≥ 0.05 мг/л. Исключение составляют воды из проб 9, 11, 28–31 (табл. 1).

В катионном составе вод превалирует кальций, содержание натрия невелико (до 20%-экв), а содержание магния колеблется от 1 до 15%-экв.

Только в одной пробе, отобранной из скважины на Орловском пляже (точка опробования 2), натрий – доминирующий катион (75%-экв). В этой же точке процентное содержание магния превышает содержание кальция, что говорит о возможной интрузии морских вод.

Сравнение макрокомпонентного состава исследованных проб на основе Стифф-диаграмм позволило выделить три характерных типа природных вод на изучаемой территории (рис. 3). Тип А представляет собой гидрокарбонатные кальциевые воды с почти полным отсутствием других макрокомпонентов (рис. 3а). Воды типа А широко представлены в юго-западной части Крымского п-ова (рис. 4) и формируются, наиболее вероятно, при растворении карбонатных минералов известняков, широко представленных в водоносных горизонтах верхнеюрского и мелового, палеогенового и неогенового возрастов.

Для типа В характерно преобладание ионов натрия и гидрокарбоната, т. е. это типичные содовые воды (рис. 3б). Процессы их формирования могут быть достаточно разнообразными и дискуссионными [10, 17]: подобные воды могут формироваться как в результате обменных реакций с глинистыми фракциями, так и при растворении

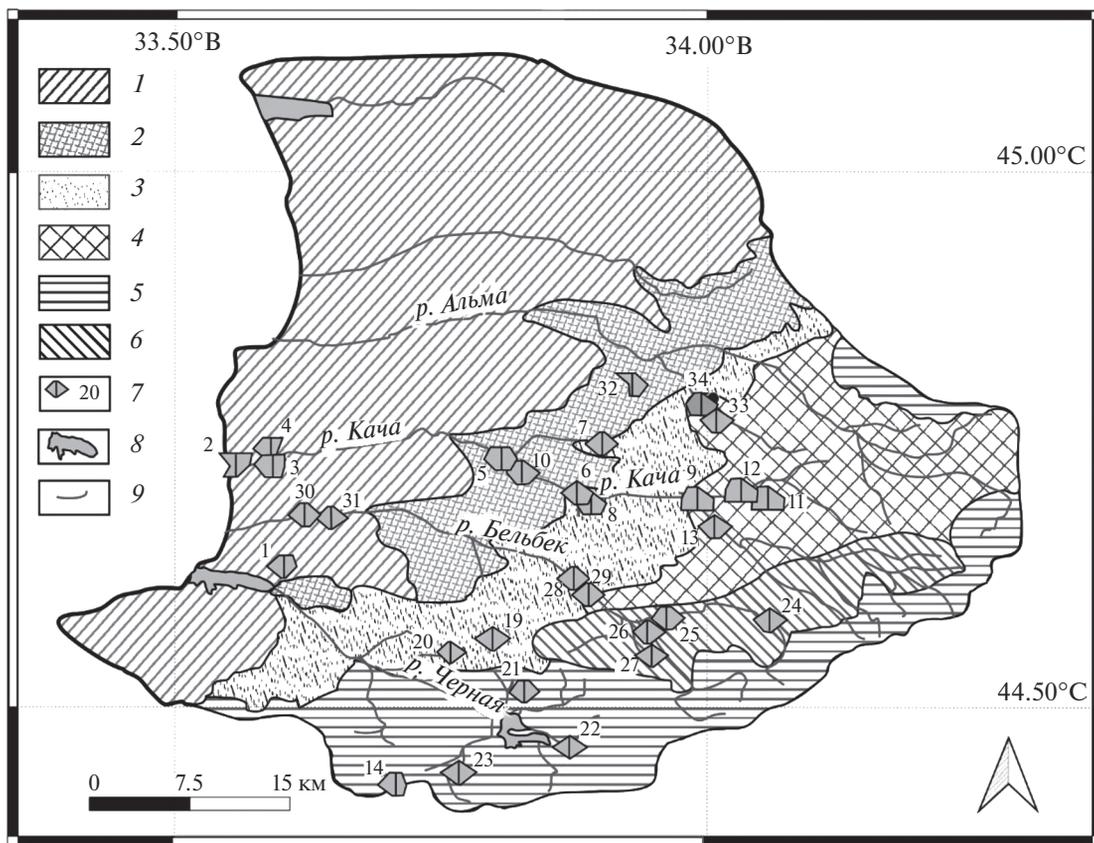


Рис. 4. Макрокомпонентный состав исследуемых вод и его связь с водовмещающим комплексом пород. 1 – водовмещающие отложения терригенно-карбонатного комплекса среднего миоцена (N_2); 2 – терригенно-карбонатные отложения совмещенного неогенового и палеогенового водоносного комплекса (P_2-N_1); 3 – терригенно-карбонатные отложения мел-палеогенового возраста (K_2-P_1); 4 – флишевые отложения верхнего триаса – нижней юры (таврическая серия, T_3-J_1); 5 – верхнеюрский водоносный комплекс (J_3); 6 – песчано-глинистые породы средней юры (J_2); 7 – Стифф-диаграммы для водных фаз соответствующих водопунктов; 8 – озера; 9 – реки. Номера проб соответствуют номерам проб в табл. 2.

натрийсодержащих алюмосиликатов. Воды типа *B* выявлены в подземных водах мелового водоносного комплекса, отобранных из скважин (пробы 2 и 32; табл. 1).

К водам типа *C* отнесены сульфатно-гидрокарбонатные магниевые-кальциевые воды (рис. 3с), характерные преимущественно для поверхностных водотоков, формирующихся на территории выхода на поверхность флишевых отложений таврической серии. Химический состав этих вод, по-видимому, формируется в результате взаимодействия подземных вод с минералами, слагающими породу таврической серии, и последующей их разгрузки в поверхностные водотоки (рис. 4).

Большинство исследованных проб представляет собой промежуточные варианты между основными типами (рис. 3, 4). Состав поверхностных вод изучаемой области закономерно изменяется при движении потока от истока к устью по породам таврической серии – в водах увеличивается содержания ионов сульфата и магния. Это

обусловлено, вероятно, более интенсивным растворением пород таврической серии при увеличении времени взаимодействия в системе вода–порода.

В целом, во всех пробах зафиксировано достаточно высокое содержание общего углерода $C_{общ}$, абсолютные значения концентраций которого варьируют от 27.2 до 81.8 мг/л в зависимости от точки опробования. Максимальное значение $C_{общ}$ выявлено в пробе 11, отобранной из р. Финарос, дренирующей породы таврической серии (рис. 5). Минимальное значение параметра фиксируется в пробе 30, отобранной в среднем течении р. Бельбек. Не выявлено корреляции между содержанием $C_{общ}$ и типом природных вод, т. е. поверхностные и подземные воды могут содержать компонент в широком диапазоне абсолютных значений. Концентрации $C_{общ}$ также варьируют вдоль течения поверхностных водотоков, однако закономерность в изменении параметра не выявлена. Вероятнее всего, природный есте-

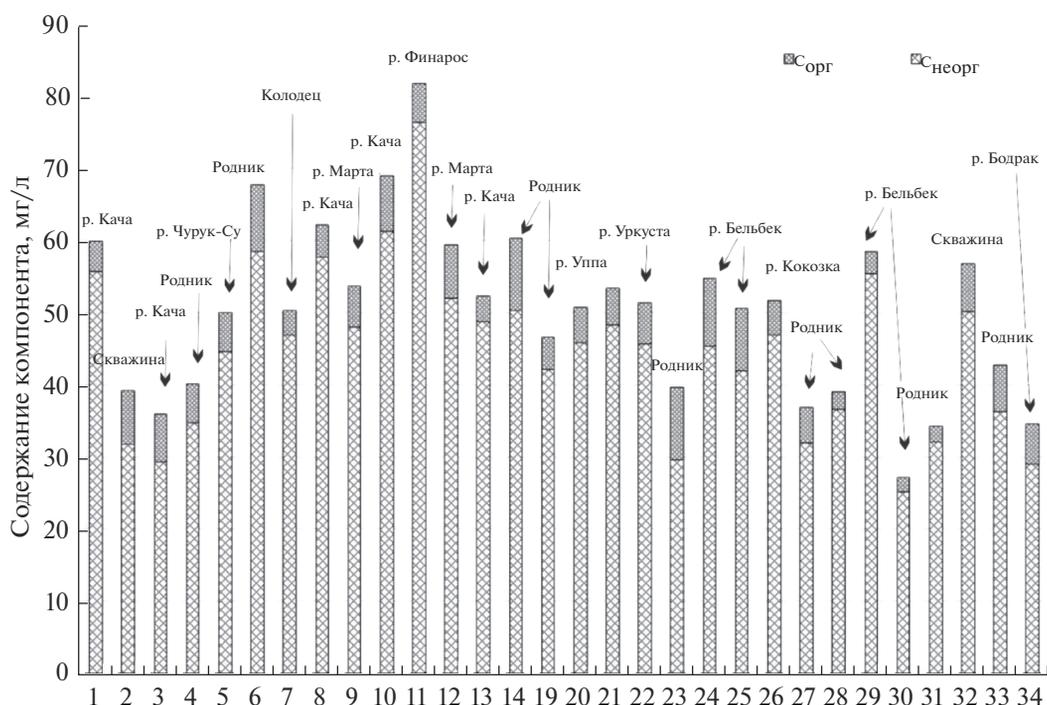


Рис. 5. Распределение содержания неорганической $C_{\text{неорг}}$ и органической $C_{\text{орг}}$ форм углерода в пробах природных вод юго-западной части Крымского п-ова. Номера проб соответствуют номерам проб в табл. 1.

ственный источник неорганического углерода на изучаемой территории – карбонатные минеральные фазы, слагающие водовмещающие толщи, широко распространенные в этом регионе.

Большая часть углеродной составляющей во всех пробах представлена неорганическим углеродом, его содержание $>80\% C_{\text{общ}}$.

Как известно, значительное влияние на содержание органических веществ оказывает антропогенная деятельность человека, и наиболее высокие концентрации $C_{\text{орг}}$ обычно фиксируются в районе развитого сельского хозяйства. Почвенный покров территории – один из важнейших факторов поставки $C_{\text{орг}}$ в природные воды. Однако абсолютные значения $C_{\text{орг}}$ в изученных водах невелики – 2.1–10 мг/л. Полученные авторами статьи данные показывают, что наибольшее количество $C_{\text{орг}}$ в воде действительно обнаружено в местах с наивысшей антропогенной нагрузкой.

В результате проведенных исследований получены новые данные по микрокомпонентному составу природных вод юго-западной части Крымского п-ова, приведенные в табл. 2.

Среди сидерофильных элементов значительные концентрации в изучаемых водах имеют только железо, кобальт, никель. Содержания железа в целом невелико, варьирует достаточно сильно по водопунктам – 0.005–0.386 мг/л. Наибольшая концентрация элемента отмечена в под-

земных водах, выводимых скважиной 2. Чем обусловлена повышенная концентрация общего железа $Fe_{\text{общ}}$ в воде данного водопункта, пока непонятно, так как в водах родников, циркулирующих в данном водоносном горизонте, концентрации на порядок ниже. Возможно, восстановительные условия в данной системе (ОВП –40 мВ) позволяют накапливаться Fe^{2+} , в то время как при выходе вод родников на поверхность земли происходит изменение ОВП на окислительный, что вызывает окисление железа, и оно удаляется из раствора в виде гидроокислов. Расчет форм миграции железа показал, что в скважине (проба 2) основная форма миграции железа – Fe^{2+} ($>94\%$).

Содержание кобальта невысокое и практически одинаковое во всех пробах, за исключением вод из скважин (пробы 2 и 32), в которых концентрация элемента почти на порядок меньше, чем в остальных пробах – 0.163 и 0.557 мкг/л соответственно. Основная форма водной миграции элемента – Co^{2+} , и ее содержание составляет 94–98%. Далее следуют $CoHCO_3^+$ и $CoSO_{4(aq)}$.

Концентрации никеля варьируют от источника к источнику и могут различаться в разных скважинах практически на порядок (табл. 2). Наибольшие содержания элемента (7.261 мкг/л) зафиксированы в колодце (точка 7), в то время как минимальные концентрации никеля выявлены в подземных водах, опробованных из скважин

Таблица 2. Микрокомпонентный состав природных вод юго-западной части Крымского п-ова

Номер пробы	Тип водо-пункта	Водный комплекс	мг/л														мкг/л													
			Si	B	Fe	Sr	Ba	Li	P	Zn	Al	As	Mn	Ti	V	Cr	Rb	Cs	Co	Ni	Cu	Be								
1	Родник		5.79	0.030	0.005	0.393	0.095	6.31	45.37	11.03	38.25	0.270	0.49	0.175	0.740	0.925	1.913	0.053	0.351	1.349	5.07	0.005								
2	Сква-жина	N ₂	6.94	0.108	0.386	1.250	0.056	13.18	11.56	18.07	12.70	0.700	12.29	0.205	0.212	1.142	1.949	0.011	0.068	0.454	2.53	0.001								
3	Река		2.99	0.206	0.028	1.887	0.065	15.25	30.83	31.64	40.85	1.110	13.55	0.588	0.401	1.028	1.958	0.009	0.398	4.811	19.24	0.003								
4	Родник		4.72	0.083	0.025	0.702	0.060	7.42	16.64	23.78	47.63	0.192	1.41	0.574	0.472	2.165	0.383	0.004	0.278	1.393	1.90	0.004								
6	»	K ₂ -P ₁	5.13	0.020	0.019	0.581	0.021	3.27	17.12	12.92	19.29	0.316	1.02	0.191	1.856	1.469	0.860	0.003	0.198	1.503	1.77	≤0.001								
7	»		11.98	0.044	0.050	1.400	0.061	9.13	396.93	52.84	45.49	2.344	11.93	0.707	4.254	1.138	2.192	0.005	0.494	7.261	11.92	0.003								
14	»	J ₃	3.82	0.090	0.036	0.724	0.057	7.82	62.19	21.46	22.38	0.822	1.16	0.320	0.369	0.836	0.586	0.004	0.557	3.193	3.88	0.002								
19	»	K ₂ -P ₁	4.07	0.027	0.032	0.593	0.211	4.37	8.64	21.95	32.95	0.119	2.55	0.495	0.246	0.247	0.995	0.006	0.155	0.844	1.02	≤0.001								
23	»	J ₃	2.90	0.070	0.030	0.516	0.021	3.39	7.66	17.93	30.53	0.102	1.84	0.329	0.178	0.187	0.236	0.005	0.208	1.245	1.43	0.001								
27	»	J ₃	2.51	0.024	0.034	0.141	0.016	1.87	11.30	37.19	23.39	0.140	2.25	0.314	0.139	0.226	0.194	0.003	0.237	1.346	2.15	0.001								
28	»	K ₂ -P ₁	3.71	0.041	0.046	0.807	0.120	5.08	6.15	37.05	26.96	0.117	4.01	0.297	0.193	0.697	0.554	0.004	0.208	1.180	1.41	0.001								
31	»	N ₂	4.91	0.027	0.018	0.323	0.046	2.85	13.29	16.44	10.17	0.348	1.55	0.148	1.238	0.742	0.319	0.002	0.163	0.687	0.80	≤0.001								
32	Сква-жина	P ₂ -N ₁	11.23	0.327	0.018	3.381	0.010	13.97	8.02	11.89	7.92	0.083	5.82	0.170	0.039	0.547	3.143	0.008	0.054	0.451	1.36	≤0.001								
33	Родник	K ₂ -P ₁	4.42	0.079	0.022	0.999	0.177	5.74	7.63	17.11	12.04	0.110	1.09	0.227	0.079	0.448	0.372	0.003	0.197	1.056	0.76	≤0.001								
Номер пробы	Тип водо-пункта	Водный комплекс	мг/л														мкг/л													
			Ga	Ge	Mo	Se	Nb	Zr	Ag	Cd	Sn	Sb	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U											
1	Родник	N ₂	0.024	0.014	0.227	0.565	0.0045	0.078	14.733	0.023	0.086	0.221	0.0004	0.0043	0.006	1.989	0.0014	1.197												
2	Сква-жина		0.014	0.051	0.418	0.271	0.0084	0.046	0.234	0.022	0.018	0.253	0.0004	0.0106	0.0061	4.378	0.0022	1.334												
3	Река		0.017	0.020	1.651	0.993	0.0017	0.154	0.138	0.050	0.755	0.349	0.0004	0.0073	0.0092	3.545	0.0045	3.088												
4	Родник		0.014	0.029	0.536	1.032	0.007	0.126	0.026	0.029	0.041	0.492	0.0004	0.0032	0.0024	6.564	0.0045	0.828												
6	»	K ₂ -P ₁	0.014	0.009	0.799	2.238	0.0058	0.086	0.027	0.025	0.029	1.121	0.0003	0.0028	0.0122	7.577	0.042	1.525												
7	»		0.015	0.019	1.947	2.252	0.0087	0.289	0.106	0.113	0.114	0.218	0.0003	0.0097	0.008	3.390	0.047	1.722												
14	»	J ₃	0.009	0.018	1.312	0.765	0.0064	0.111	0.029	0.026	0.028	0.197	0.0009	0.0189	0.0067	2.852	0.017	0.696												

Таблица 2. Окончание

Номер пробы	Тип водопункта	Водоносный комплекс	мкг/л														Lu	Hf	
			Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm			Yb
19	»	K ₂ -P ₁	0.011	0.022	0.126	0.312	0.001	0.043	0.011	0.016	0.027	0.050	0.0002	0.0044	0.0044	1.267	0.015	0.0042	0.343
23	»	J ₃	0.010	0.007	0.086	0.825	0.0008	0.090	0.009	0.030	0.016	0.049	0.0002	0.0145	0.0014	1.579	0.013	0.0043	0.333
27	»	J ₂	0.008	0.004	0.072	0.09	0.015	0.092	0.008	0.034	0.026	0.071	0.0003	0.0058	0.0019	2.841	0.031	0.0035	0.268
28	»	K ₂ -P ₁	0.008	0.006	0.222	0.189	0.0139	0.097	0.013	0.038	0.035	0.176	0.0004	0.0058	0.0011	6.166	0.042	0.007	0.371
31	Родник	N ₂	≤0.0064	0.014	0.192	0.463	0.019	0.043	0.007	0.017	0.016	0.153	0.0002	0.0012	0.0009	3.203	0.011	0.0023	0.857
32	Скважина	P ₂ -N ₁	≤0.0064	0.319	1.512	≤0.065	0.0093	0.142	0.007	0.026	0.009	0.142	0.0005	0.0282	0.0013	3.254	0.010	0.0019	0.007
33	Родник	K ₂ -P ₁	≤0.0064	0.020	0.290	0.186	0.0109	0.222	0.008	0.018	0.017	0.033	0.0003	0.0018	0.0008	3.407	0.013	0.0025	0.967
1	Родник		0.082	0.0433	0.00619	0.011	0.005	0.0037	0.00222	0.011	0.0031	0.00024	0.0014	0.0002	0.0009	0.0001	0.001	0.0002	0.0022
2	Скважина	N ₂	0.066	0.0163	0.00808	0.014	0.0014	0.0056	0.00222	0.007	0.0026	0.00028	0.0011	0.0002	0.0006	0.0002	0.0005	0.0002	0.001
3	Река		0.0787	0.0351	0.01633	0.028	0.0029	0.0121	0.00368	0.0088	0.0062	0.0006	0.0036	0.0007	0.0028	0.0005	0.0033	0.0006	0.003
4	Родник		0.0893	0.0222	0.01544	0.029	0.0034	0.0113	0.00403	0.0082	0.0042	0.00044	0.0031	0.0004	0.0014	0.0003	0.0016	0.0003	0.0022
6	»		0.0611	0.0212	0.01698	0.027	0.0035	0.0156	0.00326	0.003	0.0037	0.00059	0.0027	0.0006	0.0015	0.0003	0.001	0.0002	0.0016
7	»	K ₂ -P ₁	0.1299	0.0364	0.04361	0.072	0.0097	0.0357	0.0079	0.0087	0.0089	0.00101	0.005	0.0011	0.0028	0.0005	0.0026	0.0005	0.0059
14	»	J ₃	0.0852	0.0236	0.01067	0.015	0.002	0.0084	0.00335	0.0075	0.0037	0.00039	0.0023	0.0007	0.0018	0.0003	0.0021	0.0003	0.0029
19	»	K ₂ -P ₁	0.0671	0.0352	0.01932	0.022	0.0034	0.0149	0.00585	0.0257	0.0076	0.00062	0.0032	0.0007	0.0024	0.0004	0.0026	0.0004	0.0015
23	»	J ₃	0.052	0.0233	0.01269	0.028	0.0035	0.0138	0.00323	0.0031	0.0037	0.00063	0.0029	0.0005	0.0203	0.0003	0.0015	0.0002	0.0031
27	»	J ₂	0.0456	0.035	0.0127	0.023	0.0032	0.0125	0.00374	0.003	0.0038	0.00075	0.004	0.001	0.0074	0.0005	0.003	0.0005	0.0014
28	»	K ₂ -P ₁	0.0532	0.0296	0.01721	0.027	0.0032	0.0139	0.00549	0.0154	0.0059	0.00058	0.0028	0.0007	0.004	0.0003	0.0017	0.0003	0.0016
31	»	N ₂	0.0592	0.0124	0.00703	0.012	0.0015	0.0061	0.00218	0.0062	0.0024	0.00031	0.0014	0.0003	0.0047	≤0.0001	0.0008	0.0002	0.001
32	Скважина	P ₂ -N ₁	0.1058	0.0314	0.00494	0.009	0.0011	0.0051	0.00144	0.0014	0.0013	0.00018	0.0011	0.0002	0.0055	0.0001	0.0007	0.0002	0.0033
33	Родник	K ₂ -P ₁	0.063	0.0292	0.01232	0.013	0.002	0.0094	0.00441	0.0212	0.0056	0.00036	0.0022	0.0005	0.0046	0.0002	0.0012	0.0002	0.0051

(0.454 и 0.451 мгк/л для точек опробования 2 и 32 соответственно). Столь значительная дисперсия обусловлена, вероятно, неравномерным распределением концентрации элемента в водовмещающих толщах в регионе исследования. Основная форма водной миграции элемента – Ni^{2+} , далее следуют $\text{NiHCO}_3^+ > \text{NiCO}_3(\text{aq}) > \text{NiSO}_4(\text{aq})$.

Сравнение подвижности элементов этой группы на основе коэффициента водной миграции показывает, что наиболее интенсивно в данных условиях выносятся никель, далее следует железо, а подвижность кобальта самая низкая. $K_{\text{вм}}$ для никеля – 0.011–0.184, для железа – 0.005–0.05 и для кобальта – 0.004–0.042. Наибольшая интенсивность миграции железа характерна для подземных вод с восстановительной обстановкой (водопункт 2).

Среди халькофильных микроэлементов особого внимания заслуживают такие элементы, как медь, цинк, галлий, мышьяк, селен, серебро, кадмий и свинец. Содержание меди в изученных природных водах весьма неравномерное, наибольшая концентрация элемента зафиксирована в пробах 3 и 7 (19.24 и 11.92 мгк/л соответственно; табл. 2). Во всех остальных пробах концентрации меди на порядок ниже, но примерно равные – 0.76–5.07 мгк/л. Основная форма миграции элемента в природных водах – $\text{CuCO}_3(\text{aq})$, далее следуют Cu^{2+} и CuOH^+ . Медь характеризуется незначительной интенсивностью водной миграции, $K_{\text{вм}}$ – 0.03–0.66; при этом наибольший $K_{\text{вм}}$ характерен для вод р. Кача (точка 3).

Концентрации цинка варьируют от 11.03 до 52.84 мгк/л, наибольшее содержание элемента зафиксировано в роднике (водопункт 7). Основная форма водной миграции элемента – Zn^{2+} , далее следуют карбонатная ($\text{ZnCO}_3(\text{aq})$) и гидрокарбонатная (ZnHCO_3^+) формы, а затем сульфатная ($\text{ZnSO}_4(\text{aq})$). Все остальные формы практически отсутствуют. Цинк имеет среднюю скорость выноса из водовмещающих толщ изучаемой территории, его $K_{\text{вм}}$ составляет 0.3–1.4.

Содержание мышьяка в исследованных пробах невысокое, ниже кларка элемента в водах зоны гипергенеза (1.46 мгк/л) и варьирует от 0.083 до 0.822 мгк/л. Только в двух пробах (точки 3 и 7) концентрация мышьяка повышена до 1.110 и 2.344 мгк/л соответственно. Расчеты форм миграции показали, что основная форма миграции мышьяка в данных водах – HAsO_4^{2-} (>70%), далее следует H_2AsO_4^- (~20%), все остальные формы по сумме $\leq 10\%$. Вероятный источник элемента в природных водах данной территории – сульфидные минералы, содержащие мышьяк (арсенопирит, реальгар и аурипигмент). $K_{\text{вм}}$ мышьяка силь-

но варьирует в зависимости от точки опробования – от 0.09 до 2.4, максимальные значения выявлены для точки 7, а минимальные – для сероводородных вод скважины (водопункт 32).

В подземных водах юго-западной части Крымского п-ова содержание галлия низкое, на порядок ниже, чем кларк галлия в земной коре (0.37 мгк/л), и практически равно кларку галлия в морской воде (0.02 мгк/л). Термодинамические расчеты показывают, что миграция галлия осуществляется преимущественно в виде комплекса $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$. Галлий имеет весьма низкую интенсивность водной миграции, и его $K_{\text{вм}}$ характеризуется весьма низкими значениями – 10^{-3} – 10^{-4} .

Селен в изученных водах проявляет высокую дисперсность – максимальные содержания элемента, более чем в два раза превышающие его кларк в зоне гипергенеза, выявлены в родниках неогенового и палеогенового водоносных комплексов и составляют 1.032, 2.238 и 2.252 мгк/л (точки опробования 4, 6 и 7 соответственно), а минимальные – 0.065 мгк/л в сероводородной скважине (водопункт 32). Термодинамические расчеты показывают, что селен присутствует в подземных водах юго-западного Крыма преимущественно в виде селенита (SeO_3^{2-} до 20%) и гидроселентин-ионов ($\text{HSeO}_3^- > 80\%$). Зависимости между катионным составом воды и содержанием в ней селена не установлено. Для селена характерна весьма значительная скорость выноса из водовмещающих толщ, его $K_{\text{вм}}$ составляет 3.5–85.6.

Серебро в исследованных водах, за исключением неогенового родника (водопункт 1), содержится в весьма низких концентрациях (0.007–0.23 мгк/л), ниже кларковых концентраций элемента в зоне гипергенеза (0.26 мгк/л). Весьма высокое содержание серебра – 14.733 мгк/л – в водах родника (точка опробования 1), изливающегося в терригенно-карбонатных породах среднего возраста, пока необъяснимо – возможно, это аналитическая ошибка. Необходимо провести дополнительное опробование. $K_{\text{вм}}$ для серебра в воде родника составляет 400, что практически на два порядка выше, чем для других водопунктов (0.2–6.36).

Уровень содержания кадмия в опробованных водах весьма низкий (0.016–0.113 мгк/л) и не превышает кларк элемента в водах зоны гипергенеза. Кадмий достаточно интенсивно извлекается из водовмещающих пород, $K_{\text{вм}}$ элемента – 0.17–1.08.

Среди литофильных микроэлементов высокие концентрации диагностированы для стронция (0.323–1.887), бария (0.01–0.211) и рубидия (0.192–3.143 мгк/л). Концентрации цезия (0.002–0.053), алюминия (7.92–47.63 мгк/л) и марганца

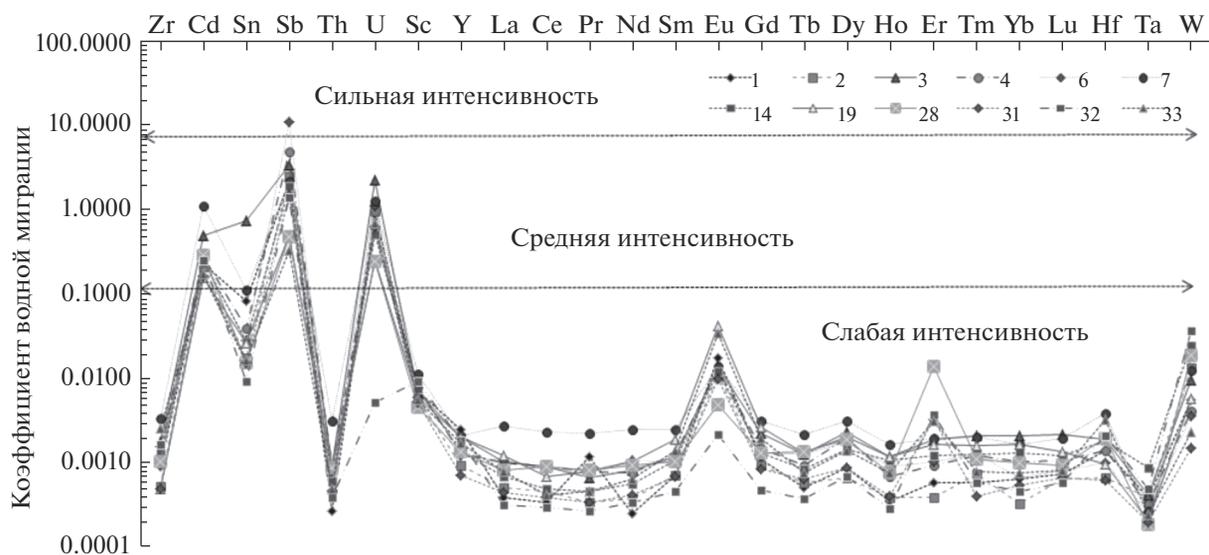


Рис. 6. Ряды миграции некоторых элементов в природных водах юго-западной части Крымского п-ова. Номера проб соответствуют номерам проб в табл. 2.

(0.49–13.55 мкг/л) невысокие — ниже их кларка в водах зоны гипергенеза. Ванадий, хром и титан имеют весьма низкие содержания (<5 мкг/л), характеризующиеся высокой дисперсностью. Максимальные концентрации ванадия и хрома выявлены в родниках неогенового и палеогенового водоносных комплексов (табл. 2). Содержание бора невелико и составляет всего 0.02–0.32 мг/л.

Уровень содержания урана в исследованных водах низкий — ниже кларка элемента для вод зон гипергенеза, за исключением пробы 3, отобранной из поверхностных вод р. Качи, а также проб 6 и 7, взятых из родников, изливающихся из терригенно-карбонатных отложений K_2-P_1 . Концентрация урана варьирует от 0.007 до 3.088 мкг/л и регулируется литологией водовмещающей толщи, а также химическим составом подземных вод. При pH раствора 6–8 в природных водах наиболее распространены карбонатные комплексы, а тип комплекса зависит от концентрации CO_3^{2-} в растворе: ($[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ преобладает в растворе с его избытком, а $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$ — при разбавлении [2]. Расчеты авторов статьи показывают, что в подземных водах юго-западной части Крыма преобладающая (>70%) форма водной миграции — $Ca_2UO_2(CO_3)_{3aq}$, далее следует $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ (>15%), остальные комплексы (UO_2CO_{3aq} , $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$) находятся в незначительном количестве. $K_{вм}$ урана сильно варьирует в пробах — 0.005–2.17 (рис. 6). Такие абсолютные значения $K_{вм}$ свидетельствуют о том, что интенсивность миграции элемента зависит от окислительной-восстановительной обстанов-

ки внутри системы. Меньшая интенсивность характерна для восстановительной среды, как, например, в сероводородной скважине (точка опробования 32).

Концентрации тория в изученных водах почти на два порядка ниже, чем концентрации урана, и составляют 0.004–0.0158 мкг/л. Как известно, торий — один из наименее подвижных в процессе выщелачивания элемент [12], для примера — растворимость в воде U^{6+} на три порядка выше, чем Th^{4+} . Основной минерал концентрат тория — торит (до 47 мас. % Th), значительные количества элемента также диагностированы в цирконах (до 7 мас. %) и монацитах (до 1.6 мас. %). $K_{вм}$ тория очень низкий, почти на порядок (иногда на два порядка) ниже, чем $K_{вм}$ урана, — 10^{-4} – 10^{-3} .

Основная форма миграции тория — $Th(OH)_3CO_3^-$, содержание которого составляет > 50%, далее следуют $Th(CO_3)_2(OH)_2^{2-} \gg \gg ThCO_3(OH)_{2aq} > Th(OH)_{4aq} > Th(OH)_3^+$.

Общее количество растворенных РЗЭ (истинно растворенная форма и коллоидная составляющая) в изученных водах невелико — 0.033–0.199 мкг/л. Для изученных природных вод характерна сильная вариативность содержания РЗЭ: максимальная концентрация РЗЭ наблюдается в родниках, локализованных в толщах K_2-P_1 (водопункты 7 и 19), а минимальные содержания диагностируются в подземных водах, отобранных из скважин (точки 2 и 32). Во всех образцах обнаружено весьма значительное (68–84%) обогащение легкими РЗЭ, в отличие от иттрия и тяжелых РЗЭ, в целом последовательность в ряду легких (Lu–

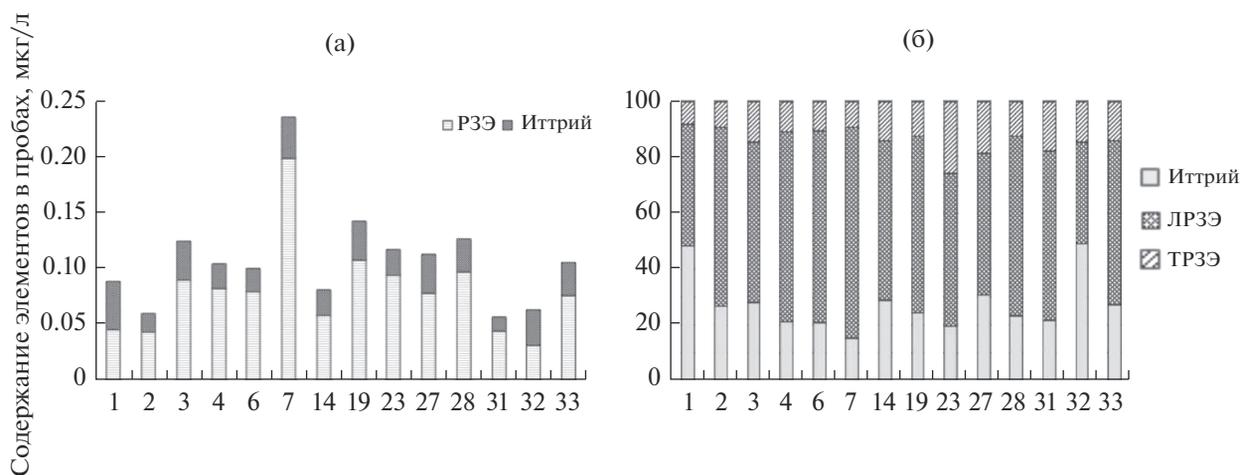


Рис. 7. Распределение РЗЭ и иттрия в исследованных водах: а – абсолютные содержания РЗЭ и иттрия; б – процентное соотношение легких (ЛРЗЭ), тяжелых редкоземельных элементов (ТРЗЭ) и иттрия. Номера проб на рисунке соответствуют номерам проб в табл. 2.

Eu), тяжелых (Ho–Lu) РЗЭ и Y выглядит так: ЛРЗЭ >>> Y > ТРЗЭ.

На диаграмме на рис. 7 видно, что нормализованные по отношению к NASC тренды распределения РЗЭ – достаточно пологие, что типично для пресных подземных вод [15]. Отчетливо проявляется положительная аномалия по европию для всех проб, по эрбию – для проб 23, 27, 28, 32 и 33 и по празеодиму – для пробы 1, а также отрицательная по церию для всех проб, за исключением проб из скважин (точки 2 и 23).

Природа европиевой аномалии не ясна. Возможно, это следствие либо растворения в водовмещающих толщах Eu-концентрирующих минералов (например, плагиоклазов), либо обеднения водных фаз соседними с Eu элементами (Sm и Gd), либо аналитической ошибки. Отрицательная аномалия церия обусловлена, наиболее вероятно, окислением церия (+3) до церия (+4) в водах, что подтверждается значениями ОВП (табл. 1). В пробах скважин, для которых характерны восстановительные условия, подобной аномалии не выявлено, так как отсутствие в водах кислорода приводит к увеличению количества растворенных форм церия и, как следствие, к отсутствию отрицательной цериевой аномалии.

В изученных природных водах содержание скандия весьма низкое, почти в два раза ниже, чем кларк элемента для вод зоны гипергенеза, и составляет 0.046–0.13 мкг/л. Минимальные значения характерны для родников верхнеюрской водоносной толщи, а максимальные – для вод из скважины (точка 32) и родника, локализованного в терригенно-карбонатных отложениях мел-палеогенового возраста (водопункт 7). Преобладающая форма водной миграции скандия – $Sc(OH)_2^+$,

которая составляет >80%, далее следуют ScF_2^+ и $Sc(OH)_{3aq}$. Содержание всех остальных форм по сумме <5%. Концентрации гафния в изученных водах невелики и достаточно сильно варьируют – 0.001–0.006. Основная неорганическая форма миграции элемента – $Hf(OH)_5^-$.

Все элементы группы РЗЭ, включая иттрий, скандий и гафний, характеризуются низкой скоростью выноса из водовмещающих пород (рис. 8). Наибольшее значение $K_{вм}$ для этой группы элементов характерно для двух элементов – Eu и Sc.

Изотопный состав

Опубликованные немногочисленные данные по $\delta^{18}O$ и δ^2H в подземных водах Главной гряды Крымских гор, Предгорья и Крымской равнины близки к показателям Локальной линии метеорных вод (ЛЛМВ) и свидетельствуют об их инфльтрационном характере [6, 14, 19, 18].

Полученные авторами статьи содержания $\delta^{18}O$ и δ^2H в природных водах юго-западной части Крымского п-ова представлены в табл. 3. Очевидно, что подземные воды родников имеют более тяжелый изотопный состав, чем воды скважин. Для вод родников характерны следующие значения: от –6.6 до –9.4 ‰ для $\delta^{18}O$, от –47.4 до –63.7 ‰ для дейтерия. Для вод скважин диагностированы более низкие значения: для $\delta^{18}O$ –10.4 и –13.9 ‰, а для δ^2H –69.2 и –97.2 ‰. На бинарной диаграмме в координатах $\delta^{18}O$ и δ^2H (рис. 9) большинство значений для подземных вод родников ложится очень близко к ЛЛМВ [18], подтверждая их исходно метеорный состав. Полученные данные показывают, что области питания большин-

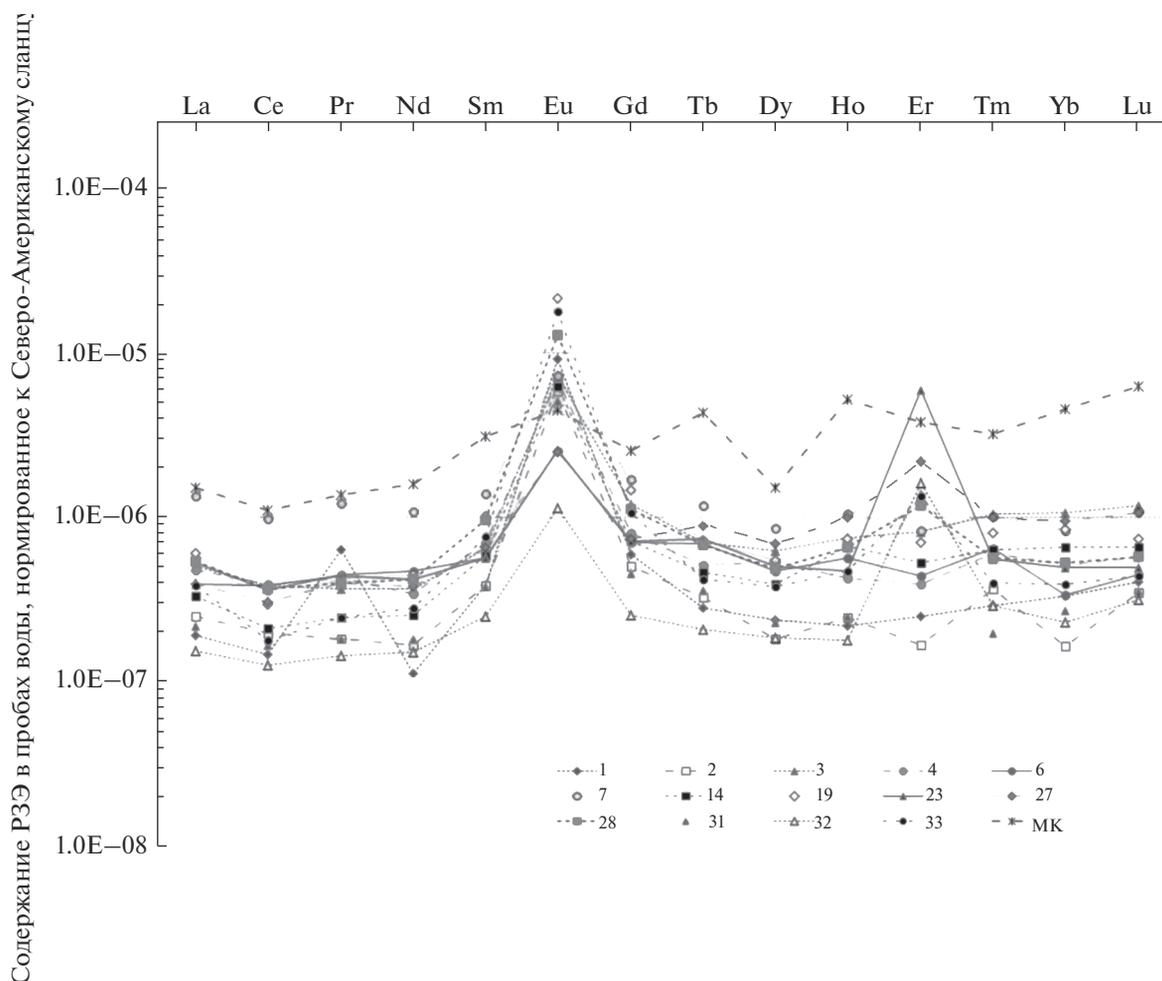


Рис. 8. Спектры распределения РЗЭ в природных водах юго-западной части Крымского п-ова. Для сравнения добавлены данные по содержанию РЗЭ в водах Черного моря (проба МК). Номера проб соответствуют номерам проб в табл. 2.

ства родников расположены на высотных отметках 800–1200 м.

Облегченный изотопный состав исследованных родников (за исключением 4, 19 и 27), в сравнении с расчетными среднегодовыми атмосферными осадками в областях их питания (рис. 9), указывает на преобладание в них зимнего питания. По данным [19], изотопный состав атмосферных осадков Крымского п-ова в течение года значительно варьирует – в области $\sim 60\%$ для δD и $\sim 7\%$ для $\delta^{18}O$.

Незначительное отклонение поверхностных вод р. Качи от ЛЛМВ обусловлено, по-видимому, эффектом испарения.

Некоторое утяжеление изотопного состава вод родников 4 и 27 обусловлено, вероятно, присутствием в них незначительного количества морской воды. Но так как данных недостаточно, то это предположение нуждается в дополнительном изучении.

Изотопный состав вод, выводимых скважиной 2, намного легче, чем изотопный состав других исследованных подземных вод, а также вод глубокого водоносного горизонта (рис. 9), отобранных из блока верхнеюрских известняков в урочище Красной пещеры, изученных в [4]. Авторы настоящей статьи согласны с предположением авторов [4], что это воды весьма “длительного” периода водообмена и они проникли в подземные горизонты в доголоценовую эпоху в период оледенения, когда осадки были более холодные, чем современные. Отклонение вод скважины 32 от ЛЛМВ, вероятно, обусловлено присутствием сероводорода в воде и обменом δ^2H между газовой фазой и водой.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают, что природные воды юго-западной части Крымского п-ова характеризуются широким спектром хими-

Таблица 3. Значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в изученных образцах, ‰

Номер пробы	Тип водопункта	Водоносный комплекс	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$
1	Родник		-8.1	-56
2	Скважина	N_2	-13.9	-97.2
3	Река Кача		-7.5	-52.1
4	Родник		-6.9	-50.5
6	»	$\text{K}_2\text{-P}_1$	-8.6	-58.5
7	»		-9.4	-63.7
13	»	$\text{T}_3\text{-J}_1$	-8.7	-60.2
14	»	J_3	-8.7	-59.8
18	»		-8.6	-57.6
19	»	$\text{K}_2\text{-P}_1$	-7.9	-56.5
23	»	J_3	-7.7	-51.5
27	»	J_2	-6.6	-47.4
28	»	$\text{K}_2\text{-P}_1$	-9.3	-60.8
31	»	N_2	-8.5	-55
32	Скважина	$\text{P}_2\text{-N}_1$	-10.4	-69.2
33	Родник	$\text{K}_2\text{-P}_1$	-7.9	-53.6
35	»		-9.7	-61.6
37	Черное море		-1.8	-18.5

ческого состава. Химический состав вод и абсолютные концентрации солевой компоненты обусловлены и регулируются в первую очередь литологическим составом водовмещающих толщ, а также интенсивностью их растворения и длительностью взаимодействия. Наиболее распространенный тип вод – гидрокарбонатный-кальциевый с почти полным отсутствием других макрокомпонентов.

Воды региона содержат значительное количество $\text{C}_{\text{общ}}$ с абсолютными значениями, варьирующими от 27.2 до 81.8 мг/л, при этом преобладающая составляющая – $\text{C}_{\text{неорг}}$ (>80%). Содержание NO_3^- весьма неоднородно, максимальные значения (до 87.2 мг/л) характерны для рек, дренирующих породы таврической серии. Повышенная концентрация NO_3^- в них обусловлена либо антропогенным фактором – хозяйственной деятельностью на изучаемой территории, либо повышенным содержанием азота в минеральных фазах пород таврической серии. В остальных пробах содержание $\text{NO}_3^- \leq 10$ мг/л, что свидетельствует о низкой загрязненности природных вод по данному показателю.

Содержание микрокомпонентов весьма разнообразно: в сидерофильной группе значимые концентрации имеют железо (до 0.4 мг/л), кобальт (до 0.6 мкг/л), никель (до 7.261 мкг/л); среди халькофильных элементов – медь (до 19.24 мкг/л), цинк (до 52.84 мкг/л) и селен (2.252 мкг/л); среди литофильной группы – стронций (до 1.887 мг/л), барий (до 0.211 мг/л) и рубидий (до 3.143 мкг/л). Содержание галлия, мышьяка, серебра, кадмия, свинца, урана и тория весьма низкое – ниже их кларков для вод зон гипергенеза.

Общее количество $\text{PЗЭ}_{\text{раств}}$ невелико и составляет 0.033–0.199 мкг/л. Максимальная концентрация $\text{PЗЭ}_{\text{раств}}$ фиксируется в родниках, локализованных в терригенно-карбонатных отложениях мел-палеогенового возраста, а минимальные содержания диагностируются в подземных водах скважин. Повсеместно количество легких PЗЭ значительно больше, чем иттрия и тяжелых PЗЭ . Нормализованные по отношению к NASC тренды распределения PЗЭ достаточно пологи, что типично для пресных подземных вод, при этом для всех проб отчетливо проявляется положительная аномалия по европию, а для некоторых – по эрбию и по празеодиму, а также отрицательная

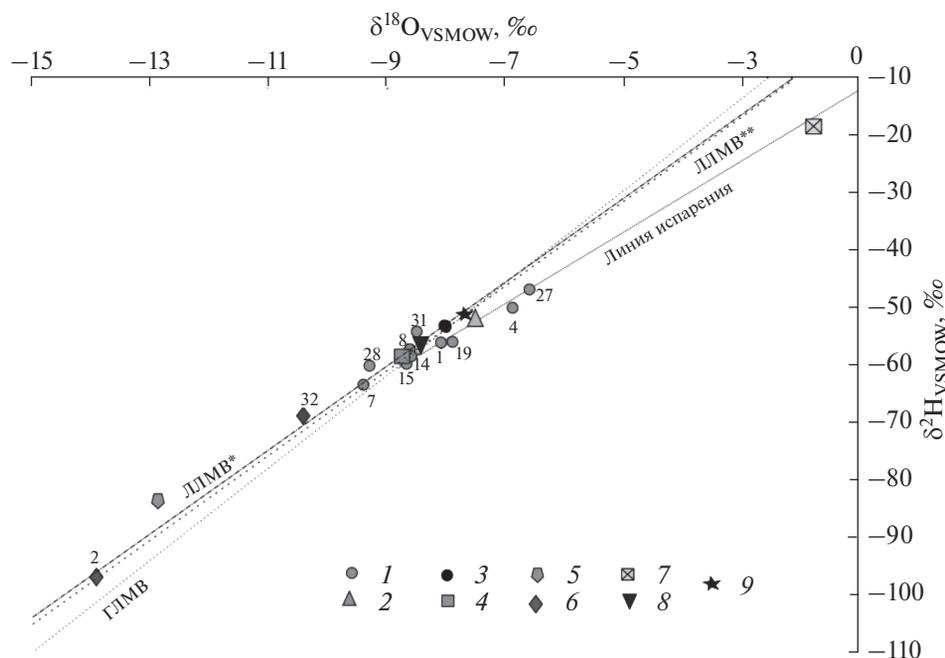


Рис. 9. Бинарная диаграмма соотношения $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в природных водах юго-западной части Крымского п-ова. 1 – родники; 2 – р. Кача; 3 – источники Красной пещеры (по данным [4]); 4 – источники массива Ай-Петри (по данным [4]); 5 – подземные воды из блока верхнеюрских известняков, скважина (по данным [4]); 6 – подземные воды из скважин; 7 – воды Черного моря; 8 – источник Аян, г. Четырдаг (по данным [4]); 9 – источник Женский, Магуп-Кале (по данным [4]). Номера проб соответствуют номерам проб в табл. 3. ГЛМВ – глобальная линия метеорных вод. Локальные линии метеорных вод (ЛЛМВ* и ЛЛМВ**) построены на основе уравнений из работы [19].

аномалия по церию, за исключением проб из скважин.

Подземные воды родников достаточно близки по изотопному составу, который типичен для атмосферных вод региона, при этом воды скважин имеют сильно облегченный состав. Полученные данные показывают, что подземные воды родников имеют метеорный генезис с преимущественно зимним питанием и области их загрузки располагаются на высотных отметках 800–1200 м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амеличев Г.Н., Токарев И.В., Токарев С.В., Крайнюкова И.А., Бурлакова Н.С. Комплексная оценка возраста и установление условий формирования минеральных вод “Бишули” (Равнинный Крым) на основе изотопно-геохимических данных // Уч. зап. КФУ. География. Геология. 2017. Т. 3 (69). № 2. С. 130–150.
2. Восель Ю.С. Геохимия урана в современных карбонатных отложениях малых озер (формы нахождения и изотопные отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$). Автореферат дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и минералогии СО РАН, 2015.
3. Гидрогеология СССР. Т. VIII. Крым / Под ред. А.В. Сидоренко. М.: Недра, 1970. 364 с.
4. 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. Симферополь, 2012. № 9. С. 14–21.
5. Информационный бюллетень о состоянии недр на территории города Севастополя в 2020 г. Вып. 3. Севастополь: ЭКОЦЕНТР, 2021. 116 с.
6. Каюкова Е.П. Формирование изотопного состава природных вод Горного Крыма под влиянием естественных процессов // Вестн. СПбГУ. Сер. 7. Геология. География. 2016. № 2. С. 11–26.
7. Каюкова Е.П., Юровский Ю.Г., Устюгов Д.Л., Гребнева А.В. Пресные воды Крыма // Геология и недропользование. 2021. № 1. С. 92–103.
8. Маршруты Крымской учебной практики по Общей геологии: учебное пособие / Под ред. Р.В. Веселовского, М.А. Романовского, Н.И. Косевич, А.И. Гущина. М.: КДУ, Добросвет, 2021. 215 с.
9. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972.
10. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Геохимия и генезис содовых вод южного Урала и Предуралья // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий. 2010. № 8. С. 228–231.
11. Пугач Л.С., Кокорева С.В. Создание комплектов гидрогеологических и инженерно-геологических карт масштаба 1 : 1 000 000 по группе листов терри-

- тории Российской Федерации в 2017–2019 гг. М.: Гидроспецгеология, 2019.
12. Савенко В.С. О соотношении биогенной и терригенной взвеси в океане / Под ред. В.С. Савенко // ДАН. 1999. № 7. С. 985–997.
 13. Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 371 с.
 14. Токарев С.В., Токарев И.В., Амеличев Г.Н. Изучение условий питания водоносных комплексов в неогеновых отложениях Равнинного Крыма с использованием метода стабильных изотопов // Геополитика и экогеодинамика регионов. 2017. Т. 3 (13). № 4. С. 78–90.
 15. Харитонова Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Александров И.А., Брагин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 2. С. 68–82.
 16. Юдин В.В. Геодинамика Крыма. Симферополь: ДИАЙПИ, 2011. 336 с.
 17. Appelo C.A., Postma D. Geochemistry, groundwater and pollution. Rotterdam: Balkema A.A., 1994. 536 p.
 18. Dublyansky Y.V., Klimchouk A.B., Tokarev S.V., Amelichev G.N., Langhamer L., Spötl C. Stable isotopic composition of atmospheric precipitation on the Crimean Peninsula and its controlling factors // J. Hydrol. V. 565. 2018. P. 61–73.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.08.006>
 19. Dublyansky Y.V., Spötl C., Klimchouk A.B., Tokarev S.V., Amelichev G.N. Groundwater of the Crimean peninsula: a first systematic study using stable isotopes // Isotopes Environ. Health Studies. 2019. Т. 55. № 5. С. 419–437.
 20. Gustafsson J.P. Visual MINTEQ. Version 3.1. Stockholm, 2013. <https://vminteq.lwr.kth.se/download/>
 21. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. Description of input and examples for PHREEQC version 3 – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Techniques and Methods. 2013. V. 6. A43. 497 p.