

УДК 556.3; 550.46; 550.424.6

Е.П. Каюкова¹, Т.А. Барабошкина², Е.А. Филимонова³**ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
БАССЕЙНА Р. БОДРАК (КАЧИНСКОЕ ПОДНЯТИЕ ГОРНОГО КРЫМА)***ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9**ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1**St. Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Universitetskaya Emb, 7/9**Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Изучен гидрогеохимический состав подземных вод бассейна р. Бодрак (территории геологических практик студентов СПбГУ, МГУ имени М.В. Ломоносова, вузов Дубны и Воронежа). Определена роль литологического состава в формировании гидрохимического состава подземных и поверхностных вод района. На основе статистического анализа данных выделены три гидрохимические генерации подземных вод и выявлены их геохимические особенности, получена естественная ассоциация $Ba(2,0-58,2)-B(1,1-10,3)-Ag(3,2-8,6)-Sr(1,6-8,4)-Sn(3,4-4,9)$. Проанализирована интенсивность водной миграции химических элементов в подземных и речных водах р. Бодрак, получена изменчивость коэффициента водной миграции по течению реки.

Ключевые слова: подземные воды, индекс концентрации, коэффициент водной миграции, зона активного водообмена, Крымско-Кавказская горная зона, бассейн р. Бодрак.

The hydrogeochemical composition of groundwater in the Bodrak River basin (area of the geological practical studies and field works for students of SPbU, Lomonosov MSU, Dubna and Voronezh Universities) was investigated. The study determined role of lithology in the hydrochemical composition of groundwater and surface waters of the region. Three hydrochemical generations of groundwater have been identified by statistical analysis, geochemical features of groundwater in the region have been revealed, stable natural association of chemical elements in the groundwater of the Bodrak River has been obtained: $Ba(2,0-58,2)-B(1,1-10,3)-Ag(3,2-8,6)-Sr(1,6-8,4)-Sn(3,4-4,9)$. The study analyzed the intensity of water migration of chemical elements in the groundwater and river waters of the Bodrak River, and the variability of the water migration coefficient was obtained along the river.

Key words: groundwater, concentration index, water migration coefficient, active water exchange zone, Crimean-Caucasian mountainous zone, Bodrak River basin.

Введение. Горные районы Крымско-Кавказской горной зоны отличаются благоприятным соотношением количества и качества водных ресурсов по сравнению с прилегающими равнинными территориями. Изучение гидрогеохимических особенностей природных вод предгорных районов актуально для решения задач оптимизации водоснабжения населения, проживающего в горных районах, а также в качестве стратегического трансграничного ресурса для равнинных территорий полуострова [Каюкова и др., 2016; Мониторинг ..., 2018; Семенова, 1997; Эколого-геохимические..., 2008; Каюкова, Чарыкова, 2010; Каюкова, Котова, 2017].

На формирование химического состава природных вод влияет ряд факторов, основные из которых — геологическое строение, гидрогеологические условия территории, антропогенное воздействие и общие физико-географические условия.

Основная цель работы — исследование на этой территории изменчивости химического состава природных вод и выявление основных природных и антропогенных факторов, влияющих на этот процесс. Для достижения поставленной цели выполнена систематизация предыдущих авторских исследований (1998–2018); доизучены гидрогеохимические особенности подземных вод из разных водоносных горизонтов и зон и атмосферных осадков; оценена концентрация химических элементов в подземных водах; выполнена количественная оценка интенсивности водной миграции химических элементов, а также гидрогеологическая и экологическая интерпретация результатов исследований.

Район исследования. Изучаемая территория расположена в восточной части Бахчисарайского района в пределах Качинского антиклинория Горного Крыма. Река Бодрак — правый приток

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, доцент; e-mail: epkayu@gmail.com

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ИСАА, геологический факультет, ст. науч. с.; e-mail: baraboshkina@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, доцент; e-mail: ea.filimonova@yandex.ru

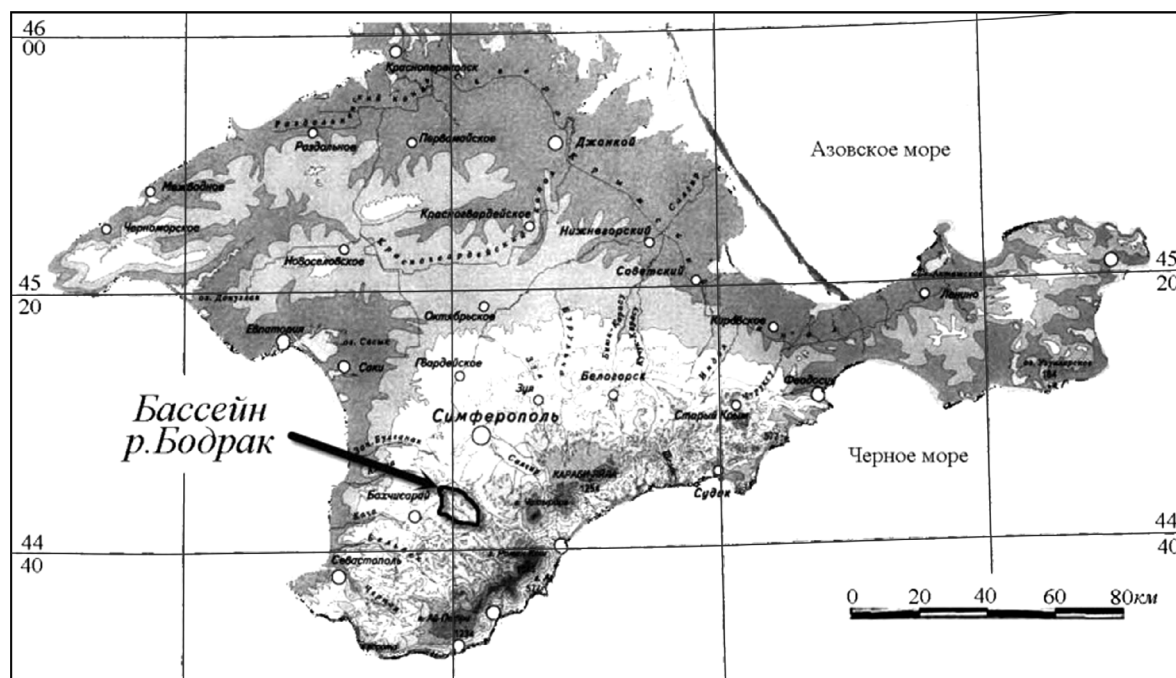


Рис. 1.
Обзорная
карта райо-
на исследо-
ваний

р. Альма, длина около 17,0 км, площадь бассейна 74,4 км². Река Бодрак протекает с юго-востока на северо-запад и прорезает вкрест простираения Вторую (Внутреннюю) и Третью (Внешнюю) гряды Горного Крыма (рис. 1). Истоки р. Бодрак формируются на территории с характерным сопочным рельефом (образованным флишевыми отложениями, T_3-J_1) между Внутренней и Главной грядями Крымских гор.

В структурном отношении Главная гряда Крыма представляет собой молодой сложнопостроенный гидрогеологический массив, сформировавшийся в период альпийской складчатости, по типу адартезианского бассейна (индекс ААБ [Кириухин, 2005]); он служит внешней областью питания артезианских бассейнов равнинного Крыма.

Внутренняя и Внешняя гряды расположены в краевых частях южных крыльев артезианских бассейнов (а нашем случае — Альминского) и играют роль внутренней области питания. Внутренняя гряда сформирована породами мел-палеогенового возраста (известняки, мергели, глины), Внешняя гряда сложена отложениями неогенового возраста [Мазарович, Милеев, 1989]. Обе гряды имеют характерный квестовый рельеф.

Химический состав подземных вод изучаемой территории формируется под действием климатических изменений и антропогенных факторов. Динамический и гидрохимический режимы подземных вод непостоянны. Общая закономерность для предгорий Крымских гор — годовая периодичность [Каюкова, 2018]. На весенний период приходятся максимумы уровня грунтовых вод. Весной происходит таяние снега, при этом температура, дефицит влажности воздуха и испарение влаги невелики, что обеспечивает наиболее благоприятные условия для инфильтрации атмосферных осадков.

Среднегодовая температура положительная — варьирует около +11,6 °С, изменяясь в пределах 10,5–12,4 °С (данные за период с 1998 по 2010 г.).

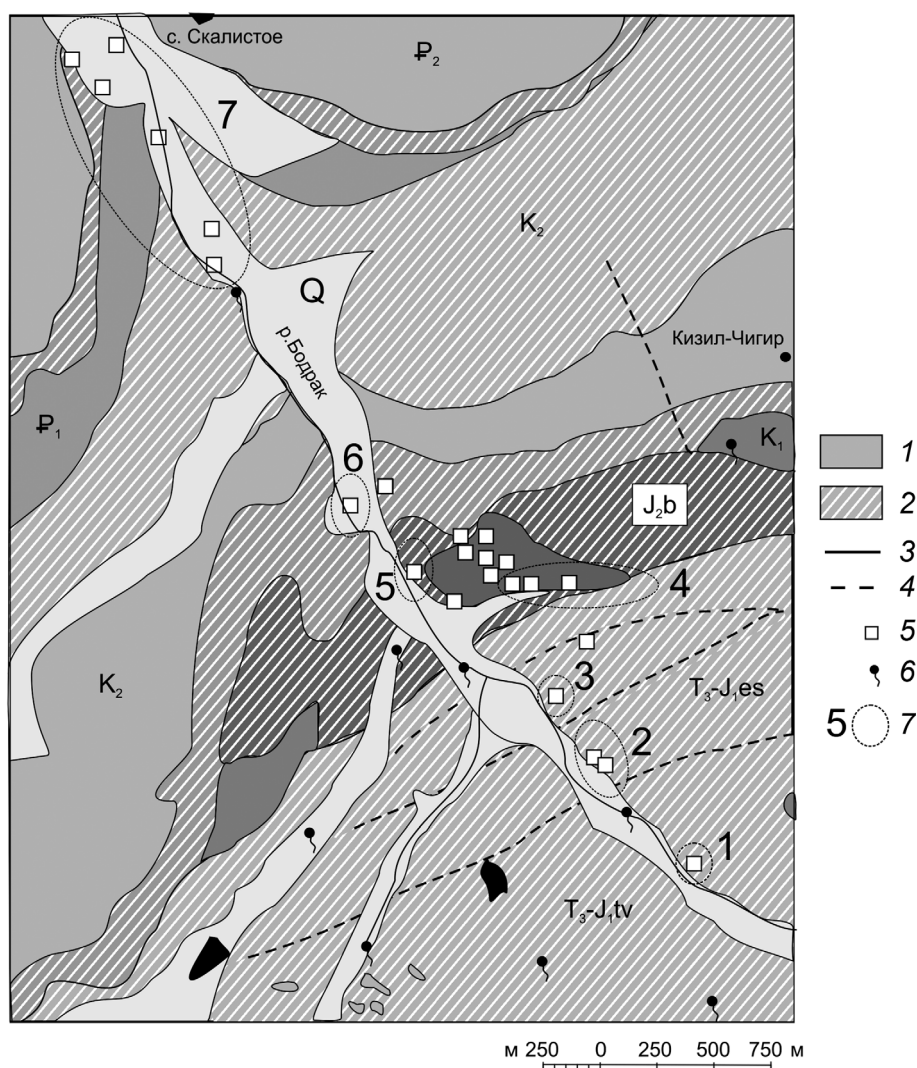
Если во время и после снеготаяния идут дожди, то значительно увеличивается период питания грунтовых вод, на снеговую составляющую приходится не более 10% годовой суммы осадков [Климатический..., 2000].

Вследствие того, что аллювиальный водоносный горизонт имеет гидравлическую связь с р. Бодрак, аллювиальный водоносный горизонт чутко реагирует на изменения речного уровня. При этом происходит регулирование речного стока: воды р. Бодрак питают подземные воды бассейна в паводки, а в межень дренируют часть воды из водоносных зон и горизонтов. Значительную роль в формировании питания подземных вод играет растительный покров.

На уровни грунтовых вод влияют и метеоусловия (количество осадков, температура воздуха). По данным режимных наблюдений в 1998–2018 гг. глубина уровней подземных вод на изучаемой территории составила 0,5–1,5 м для грунтовых вод аллювиальных отложений и 1,5–2 м для грунтовых вод вулканогенно-осадочной водоносной зоны (J_2b). Температурный режим подземных вод в летний период — ~11–15 °С приблизительно повторяет температуру воздуха с разницей около 8 °С. В июле 2007 г. проводились суточные измерения температуры у режимных родников через каждые 2 ч. (с ночным промежутком 4 ч.), перепад ночной и дневной температуры варьировал — от 1 до 1,5 °С.

Сезонные колебания температуры и количества атмосферных осадков (и связанные с этим процессы выщелачивания и испарения) отражаются на химическом составе подземных вод. Мак-

Рис. 2. Гидрогеологическая схема с участками опробования грунтовых вод бассейна р. Бодрак: 1 — водоносная зона, водоносный горизонт, 2 — слабопроницаемый пласт, 3 — гидрогеологическая граница, 4 — разлом, 5 — колодец, 6 — родник, 7 — участок отбора проб и его номер



симальным уровням грунтовых вод соответствуют минимальные значения минерализации вследствие разбавления подземных вод атмосферными осадками.

На территории бассейна р. Бодрак пресные грунтовые воды приурочены главным образом к коре выветривания коренных пород, а также к четвертичным отложениям (аллювиальным, пролювиальным, делювиальным, коллювиальным скоплениям и пр.). Преимущественно это пресные или слабосоленоватые воды с преобладанием в ионном составе гидрокарбонатов и кальция, питающиеся за счет атмосферных осадков, трещинно-карстовых вод и притоков вод из других гидрогеологических горизонтов.

Зафиксированы притоки хлоридно-натриевых вод из области относительно замедленного водообмена нижнего структурного этажа, сложенного флишевыми породами таврической серии и средней юры. Такие воды приурочены к зонам разломов и тектонических нарушений, их влияние прослеживается в химическом составе грунтовых вод бассейна р. Бодрак.

Материалы и методы исследований. Для интерпретации химических данных использовано более

200 образцов подземных вод и 50 — атмосферных осадков [Каюкова, 2018]. Опробование проводилось в летний период (1998–2018 гг.), схема отбора проб приведена на рис. 2. Концентрации ионов Cl^- , HCO_3^- , Ca^{2+} и жесткость анализировали в условиях полевой лаборатории объемным (титриметрическим) методом [Киреева и др., 2015]. Содержание SO_4^{2-} определяли весовым методом в лаборатории кафедры гидрогеологии СПбГУ либо методом колориметрии на портативном колориметре DR/890 Nach. Содержание микрокомпонентов и основные катионы измеряли методами ICP AES (атомно-эмиссионный спектрометр ICP61E) и ICP MS (масс-спектрометр «Agilent 7500»). Температуру, pH, удельную электропроводность измеряли с использованием портативных приборов фирмы «HANNA» [Каюкова, Чарыкова, 2010].

Для дифференциации химического состава инфильтрационных вод из различных вмещающих отложений и выявления природных и техногенных гидрохимических аномалий были рассчитаны коэффициенты концентрации химических элементов K_c в подземных водах бассейна р. Бодрак:

$$K_c = C_i / C_{\phi},$$

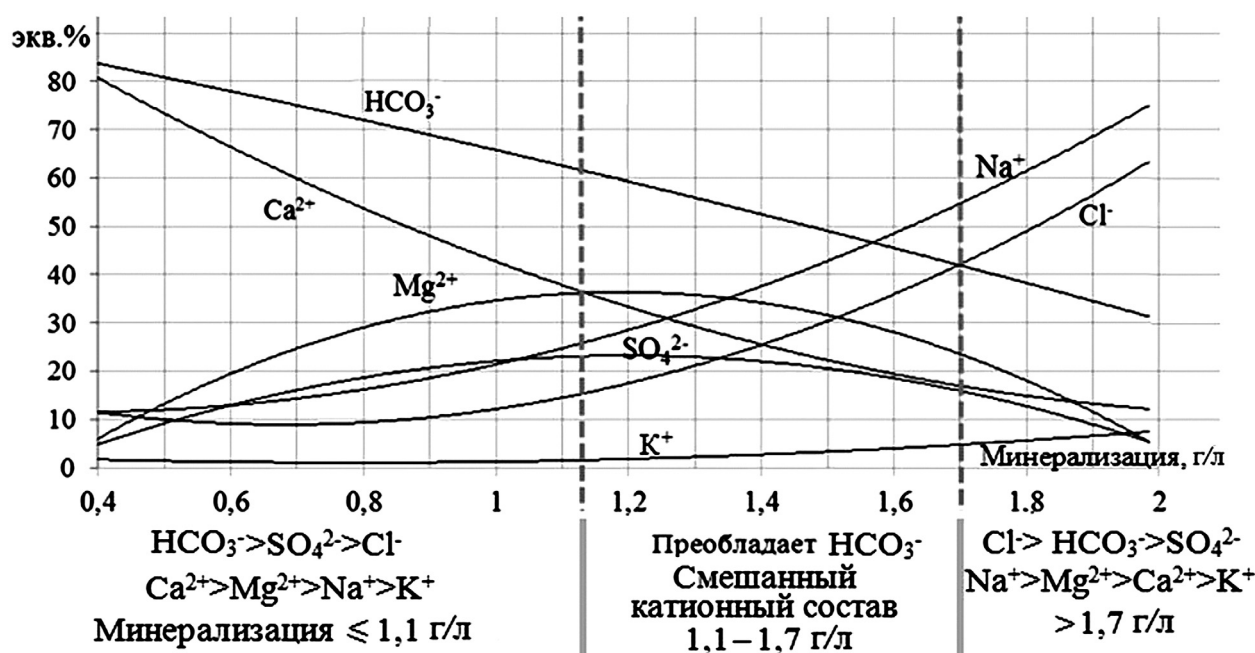


Рис. 3. Связь состава макрокомпонентов и минерализации в подземных водах бассейна р. Бодрак, по [Каюкова, 2018]

где C_i — средняя концентрация i -го химического элемента в данной выборке, C_{ϕ} — фоновое содержание этого элемента.

В качестве фонового содержания использованы средние значения концентрации химических элементов в водах зоны гипергенеза, такие «кларки элементов подземных вод» получены С.Л. Шварцевым на основе обработки более 1000 анализов подземных вод [Шварцев, 1998; Янин, 2002].

Для количественной оценки интенсивности водной миграции химических элементов использован коэффициент водной миграции (K_x), предложенный А.И. Перельманом на основе идей Б.Б. Польшова: отношение содержания химического элемента в минеральном остатке воды к его среднему содержанию во вмещающих породах [Перельман, 1989]:

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x},$$

где K_x — коэффициент водной миграции элемента; m_x — содержание элемента в воде (мг/л); a — минерализация воды (мг/л); n_x — среднее содержание элемента в верхней части континентальной коры (масс.%, кларк) по данным Л.Н. Овчинникова [1990] (кларк получен на основе материалов А.П. Виноградова, С.Р. Тейлора, К.Х. Ведеполья, Д.М. Шоу, Б. Мейсона, К.К. Турекяна, А.А. Беуса).

Результаты исследований и их обсуждение. Грунтовые воды бассейна р. Бодрак, циркулирующие в отложениях разного возраста и литологического состава, вследствие активного водообмена и хорошей проницаемости — пресные (минерализация ~1 г/л). Преобладающие компоненты в химическом составе обычно представлены HCO_3^{3-} и Ca^{2+} ,

однако в водах, связанных с областью интенсивных тектонических преобразований (T_3 – J_4 es), на первое место в катионном составе выходит ион Mg^{2+} . Значения pH близки к нейтральным. В притоках подземных вод из области относительно замедленного водообмена преобладают ионы Na^+ и Cl^- .

Статистический анализ химического состава подземных вод бассейна р. Бодрак позволил выделить три гидрохимические генерации подземных вод области активного водообмена (рис. 3). Линии тренда получены в результате построения полиномиальных регрессионных кривых, при этом использован полином 2-й степени.

В водах с минерализацией ≤ 1 г/л (так же, как и в атмосферных осадках [Каюкова, 2011]) наблюдается следующая зависимость в анионном составе (экв.%): $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, а в катионном составе — $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. С ростом минерализации этот порядок изменяется, и в подземных водах с минерализацией ~2,0 г/л на первое место выходят Cl^- и Na^+ .

В табл. 1 представлены значения генетических коэффициентов подземных вод из разных вмещающих отложений, поверхностных вод и атмосферных осадков бассейна р. Бодрак. Расчет значений генетических коэффициентов показывает, что все изученные воды имеют инфильтрационный генезис. По классификации В.А. Сулина изученные природные воды преимущественно сульфатно-натриевые, за исключением вод, связанных с областью интенсивных тектонических нарушений.

При детальном изучении химического состава поверхностных вод диагностировано, что гидрохимический состав вод крупнейшего в Бахчисарайском районе Мраморного ставка (с общей площадью около 7 га и объемом воды ~480 тыс. м³)

Таблица 1

Генетические коэффициенты природных вод бассейна р. Бодрак

Объект	Возраст	$\frac{rSO_4}{rCl}$	$\frac{rCa}{rMg}$	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rNa-rCl}{rSO_4}$	$\frac{rCl-rNa}{rMg}$	Коэффициент Сулина	Основные катионы	Основные анионы	Число проб
область активного водообмена	Q	1,8	1,4	1,6	0,3	-0,2	SO ₄ -Na	Ca>Mg>Na>K	HCO ₃ >SO ₄ >Cl	150
	P ₂	1,3	2,8	1,1	0,1	0,0	SO ₄ -Na	Ca>Mg>Na>K	HCO ₃ >SO ₄ >Cl	10
	K ₁	1,1	7,7	1,1	0,1	-0,1	SO ₄ -Na	Ca>Mg>Na>K	HCO ₃ >SO ₄ >Cl	100
	J _{2b}	0,8	1,3	1,6	0,8	-0,2	SO ₄ -Na	Ca>Mg>Na>K	HCO ₃ >Cl>SO ₄	100
	T ₃ -J _{1 es}	0,7	0,3	2,7	2,6	-0,3	HCO ₃ -Na	Mg>Ca>Na>K	HCO ₃ >Cl>SO ₄	15
	T ₃ -J _{1 tv}	2,6	2,2	1,9	0,3	-0,4	SO ₄ -Na	Ca>Mg>Na>K	SO ₄ >HCO ₃ >Cl	20
Замедленный водообмен		0,2	3,0	1,2	1,04	-6,8	HCO ₃ -Na	Na>Ca>Mg>K	Cl>SO ₄ >HCO ₃	16
Атмосферные осадки		1,8	4,6	1,3	0,2	-0,3	SO ₄ -Na	Ca>Na>Mg>K	HCO ₃ >SO ₄ >Cl	50
Р. Бодрак		3,0	1,8	1,9	0,3	-0,3	SO ₄ -Na	Ca>Mg>Na>K	HCO ₃ >SO ₄ >Cl	40
Ставки бассейна р. Бодрак*		1,3	2,1	1,2	0,2	-0,1	SO ₄ -Na	Ca>Mg>Na>K	HCO ₃ >SO ₄ >Cl	30
Мраморный ставок		9,1	2,2	1,9	0,1	-0,3	SO ₄ -Na	Ca>Mg>Na>K	SO ₄ >HCO ₃ >Cl	10

* За исключением Мраморного (Голубого) ставка.

отличается от такового в остальных ставках бассейна р. Бодрак преобладанием в анионном составе сульфатов. Мраморный ставок сформировался в середине 1990-х гг. в карьере по разработке нуммулитовых известняков на южной окраине с. Скалистое. В настоящее время водоем используется в рекреационных целях, на дне ставка действует мощный восходящий источник, интенсивная раз-

грузка которого обеспечивает постоянную наполненность водоема чистой пресной водой.

Геохимические ассоциации. Коэффициент концентрации химического элемента характеризует уровень концентрирования элемента на участке опробования (C_i) над его средним содержанием в аналогичной природной среде на фоновом участке (C_f). Результаты расчетов представлены в табл. 2 и 3. Таблица 3 составлена по данным о химическом

Таблица 2

Геохимические ассоциации и значения коэффициента концентрации химических элементов в составе подземных вод активного водообмена бассейна р. Бодрак

Возраст	Вмещающие отложения	Геохимические ассоциации микрокомпонентов*
P ₂	органогенные нуммулитовые известняки	Ba _{58,2} — Ag _{31,0} — N* _{26,4} — B _{6,2} — Sr _{6,1} — Sn _{4,9}
K ₁	органогенно-обломочные известняки	Ba _{15,2} — Sn _{3,5} — Ag _{3,2}
J _{2 b}	туфы, туфопесчаники, туфоаргиллиты, аргиллиты с прослоями лав	N* _{36,1} — V _{28,3} — Ba _{16,3} — Ag _{13,8} — Sr _{8,4} — Sn _{4,9} — Zn _{4,7} — B _{2,2}
T ₃ -J _{1 es}	терригенно-глинистые породы (песчаники, глины, глинистые отложения)	B _{10,3} — Li _{8,6} — Sr _{5,0} — Sn _{4,4} — Ag _{3,4} — Ba _{2,0} — Rb _{1,9}
T ₃ -J _{1 tv}	терригенный флиш (чередование аргиллитов, алевролитов, песчаников)	Ba _{20,2} — N* _{9,7} — Sr _{4,9} — Mn _{4,6} — Ag _{4,1} — B _{3,5} — Sn _{3,4} — Se _{3,1} — Pb _{1,9}
	область замедленного водообмена	Ag _{137,9} — B _{93,3} — Zn _{21,2} — Ba _{14,3} — Pb ₉ — Sn _{7,6} — Sr ₇ — Cu ₅ — Fe _{4,4} — Mn _{4,3} — Al _{3,9} — Mo _{3,5} — Ni _{2,7} — V _{1,7} — Sb _{1,6} — Ti _{1,5}

Примечание. Элементы, имеющие коэффициент концентрации <1,5, в таблицу не внесены. *Азот нитратный.

Таблица 3

Геохимические ассоциации химических элементов в подземных водах четвертичного водоносного горизонта

Номер участка на рис. 2	Число проб	Геохимические ассоциации микрокомпонентов
7	10	Ag _{20,7} — N* _{14,7} — Zn _{13,4} — Ba _{9,4} — Sr _{6,6} — P ₆ — Cu _{4,3} — Sn _{4,1} — Pb _{3,4} — Ni _{2,4} — B _{1,9} — Fe _{1,5}
6	5	N* _{29,3} — Ba _{8,4} — Sr _{6,5} — V ₄ — Sn _{3,8} — Ag _{3,6} — B _{3,1} — Zn _{2,8}
5	7	N* _{46,9} — V _{23,4} — Ba _{9,7} — Sr _{6,9} — Sn _{5,1} — Ag _{4,1} — Zn _{3,8} — B _{2,4}
4	9	Ba _{19,5} — Ag _{18,9} — Sr _{6,5} — Sn _{4,8} — V _{3,5} — B _{2,7} — N* _{2,6} — Zn _{2,1} — Cr _{1,9}
3	2	Ag ₈₅ — B ₂₂ — Li ₁₀ — Sn _{7,4} — Sr _{5,4} — Ba _{2,6} — Rb _{2,4} — N* _{1,8}
2	7	Ag ₂₀ — Ba ₂₀ — N* _{9,8} — Zn _{7,8} — B _{7,7} — Sr _{4,3} — Sn ₄ — P _{3,4}
1	1	Ag _{8,6} — Sn _{6,1} — Sr _{3,7} — B _{3,3} — Ba _{2,2} — Sb _{1,6}

Примечания. *Азот нитратный.

составе грунтовых вод из колодцев, заложенных по течению р. Бодрак и вдоль оврага Колхозный.

На рис. 2 показаны выделенные участки, на которых проводилось опробование четвертичного водоносного горизонта с целью выявления влияния подстилающих отложений на формирование его химического состава. Диагностированные геохимические ассоциации, характеризующие выделенные на рис. 2 области опробования и номер участка опробования, приведены в табл. 4.

Анализ данных (табл. 2 и 3) позволяет утверждать, что на формирование химического состава колодезных вод влияют подземные воды подстилающих отложений. Так, появление ванадия, идентифицированного в аллювиальных водах участка 5 (табл. 3), обусловлено разгрузкой трещинных вод вулканогенно-осадочной толщи (J_{2b}). Такие элементы, как В, Li, Rb, U, в аллювиальных водах участка 3, по всей видимости, имеют природное происхождение и связаны с трещинными водами зоны развития пород эскиординской свиты (T₃–J_{1es}).

Набор элементов в ассоциациях (табл. 2 и 3), представляющий собой относительные характеристики аномальности, позволяет выделить в подземных водах активного водообмена следующие элементы: Ва (2,0–58,2) — В (1,1–10,3) — Sn (3,4–4,9) — Sr (1,6–8,4), которые, видимо, представляют собой природную гидрохимическую особенность подземных вод бассейна р. Бодрак.

Добавив Ag с невысоким индексом концентрации, получим ряд, который характеризует среднюю естественную ассоциацию химических элементов, типичную для подземных вод р. Бодрак: Ва (2,0–58,2) — В (1,1–10,3) — Ag (3,2–8,6) — Sr (1,6–8,4) — Sn (3,4–4,9).

За естественный максимальный индекс концентрации серебра принято значение индекса в подземных водах участка, равное 1 (южная окра-

ина д. Трудолюбовка), находящегося гипсометрически выше других участков опробования. Такая же величина для Ag соответствует родниковым водам источника, расположенного в верховьях р. Бодрак (родник у шлагбаума, 44°45'11,3" N; 34°03'08,6" E).

Высокое содержание бария относительно средних значений в подземных водах зоны гипергенеза, вероятно, обусловлено местной спецификой подземных вод. Высокие значения индекса концентрирования Ва показывают, что он поступает в подземные воды из отложений, в которых широко распространены барийсодержащие минералы (барит, витерит, баритокальцит). Из работы [Акименко и др., 2011] следует, что минеральный состав элювия готеривского возраста (K_{1h}) на 60% (в составе тяжелой фракции) состоит из барита. При минералогических исследованиях в пещерах Предгорья наряду с доломитом выделен барит [Климчук и др., 2016]. В.В. Юдин пишет, что в трещинах кластолитов и в матриксе зоны тектонически преобразованных пород (меланжа) развиты проявления гидротермальных минералов (в том числе барита) [Юдин, 2013].

Источником бора в подземных водах активного водообмена, вероятно, служат горные породы нижнего структурного этажа, в пользу этого предположения говорит то, что в ассоциации нижнемеловых отложений, бронирующих столовые горы района исследований, бор не играет заметной роли (K_c=1,1).

Корреляционный анализ показал отсутствие связи бора с какими-либо другими компонентами подземных вод из различных вмещающих отложений зоны активного водообмена бассейна р. Бодрак. При этом бор в водах из области замедленного водообмена хорошо коррелирует с Sn, As, Cr, Al. Наличие корреляционных связей между В, Sn, As, Cr, Al позволяет предположить

Таблица 4

Интенсивность водной миграции химических элементов в подземных водах бассейна р. Бодрак

Зона, возраст вмещающих отложений		Очень сильная, >n-10	Сильная, n(1÷10)	Средняя, n(0,1÷1)	Слабая и очень слабая, <0,1n
Активный водообмен	P ₂	N*, Cl, Ag, S, Se, B	Sb, Sr, Ca, Ba, Na, As, Mo, Zn, Sn, Mg, U	K, Cd, Li, Pb, V, Cu, P, Ni	Si, Co, Th, Cr, Mn, Rb, Fe, Al, Ti
	K ₁	N*, Cl, S, Se, Ag, B	Sb, Ca, Sr, U, Ba, Sn, Zn, Na, Cd	Mo, Mg, Li, K, As, Pb, V, Cu, Si	Ni, Cr, P, Co, Mn, Th, Fe, Rb, Al, Ti
	J _{2b}	N*, Cl, Ag, S, Se, B	Sr, V, Sb, Ca, Zn, Na, Mg, Sn, Cd	As, Ba, U, Mo, Pb, Cu, K, Li, Ni	Cr, Si, P, Mn, Co, Rb, Th, Fe, Al, Ti
	T ₃ –J _{1es}	Cl, N*, S, B, Se, Ag	Mg, Sb, Na, Li, Sr, Ca	As, U, Sn, K, Mo, Cd, Zn, Ba, Pb, V	Ni, Rb, Cu, P, Si, Co, Cr, Mn, Th, Fe, Al, Ti
	T ₃ –J _{1 tv}	N*, Cl, S, Se, Ag, B	Sb, Ca, Sr, Na, Mg, K	Ba, As, Sn, Cd, Li, Mo, Pb, Zn, Mn, U, V, Cu, P	Ni, Si, Cr, Co, Fe, Rb, Th, Al, Ti
Относительно замедленный водообмен		Cl, S, B, Se, N, Na, Ag	Zn, Sb, Cd, Mo, Sr	Pb, As, Sn, Ca, Ba, Cu, Mg, U, K, Mn, V, Li, Ni	Co, Fe, Cr, Si, Rb, Al, Th, P, Ti
Для вод зоны гипергенеза**		Cl, S, B, Se, N*, Na, Ag	Zn, Sb, Cd, Mo, Sr	Pb, As, Sn, Ca, Ba, Cu, Mg, U, K, Mn, V, Li, Ni	Co, Fe, Cr, Si, Rb, Al, Th, P, Ti

*Азот нитратный; **рассчитано по данным С.Л. Шварцева [1998].

возможное существование парагенной ассоциации этих элементов.

Степень концентрации бора в водах замедленного водообмена относительно его среднего содержания в водах активного водообмена составляет ~20, что, вероятно, связано со степенью промытости пород водами инфильтрационного генезиса.

Особый вклад элементов в ряды естественных геохимических ассоциаций микрокомпонентов подземных вод вносят флишевые отложения (Mn–Se), тектонически преобразованные породы (Li–Rb) и вулканогенно-осадочная толща (V). Так, коэффициент концентрации ванадия в водах вулканогенно-осадочной толщи достаточно высок ($K_c=28$), такой же высокий коэффициент выявлен для вод четвертичного водоносного горизонта на участке 5 (следовательно, ванадий поступает из подстилающих толщ J_2b), повышенные значения ($K_c=3,5\div4$) отмечены на соседних участках 4 и 6 (рис. 2). Таким образом, источник ванадия в подземных водах района — вулканогенно-осадочная толща.

Максимальные значения коэффициента концентрации лития ($K_c=10$ и 8,6) связаны с подземными водами в аллювиальных отложениях (участок 2) и подстилающих их терригенно-глинистых толщах (T_3-J_1es), которые, вероятно, и служат источником лития в подземных водах. Такая же картина характерна и для рубидия ($K_c=2,4$ и 1,9), при этом между Rb и Li отмечена высокая корреляционная связь (0,9).

В аллювиальном горизонте в водах участка 7 (рис. 2) выявлено загрязнение Zn, Cu, Pb, Ni, Fe антропогенного генезиса, это район селитебной территории с. Скалистое с приусадебными участками и частными животноводческими хозяйствами, что подтверждает ранее опубликованные данные о антропогенном вмешательстве [Каюкова, Котова, 2017].

Вследствие сельскохозяйственной специализации территории бассейна р. Бодрак типичный загрязнитель в районе — азот. Особенно высоким значениям коэффициента концентрации азота отвечает водоносная зона вулканогенно-осадочной толщи в центре с. Трудюлюбовка. Здесь практически отсутствует почвенный слой, глубина до воды ~1,5–2 м (т.е. водоносная зона не защищена),

присутствует плотная жилая застройка с туалетами по типу выгребной ямы, гипсометрически выше над домами расположена ферма, на которой занимаются животноводством и сельским хозяйством.

По литературным данным [Трефилова, 2000; Трансформация..., 2006], в отходах животноводческих комплексов возможны такие элементы, как Sr, Zn, Cu, F, Ag, Bi, Sn, с некоторыми вариациями в зависимости от видов отходов; в отходах комплексов крупного рогатого скота — Zn, W, Sr, Ag, F, а свиноводческих комплексов — W, Sr, B, Sn.

Так как формирование химического состава подземных вод — явление сложное и в него вовлечены породы разного состава, то в качестве величины n_x по мнению А.И. Перельмана [Перельман, 1989], правильнее использовать не содержание элементов в водовмещающих породах, а средние кларки литосферы.

Водная миграция элементов. Значения коэффициента водной миграции (K_x) позволяют представить особенности миграции отдельных химических элементов в различных водоносных горизонтах и зонах изучаемого района, оценить степень подвижности элементов: чем выше значение коэффициента водной миграции, тем сильнее химический элемент способен выщелачиваться из вмещающих отложений [Перельман, 1989].

Расчеты показывают (табл. 4), что высокая интенсивность водной миграции характерна для следующих биофильных элементов: N, Cl, S, B, Se ($K_x>10$); сильные мигранты ($K_x>1$) — основные катионы (Ca, Na, Mg) и Sr, Sb. Наиболее низкая интенсивность водной миграции свойственна таким микроэлементам, как Al, Th, Fe, Co, Cr, Rb, Ti.

Интенсивность водной миграции химических элементов в речных водах р. Бодрак представлена в табл. 5. На степень водной миграции элемента влияют его концентрация, интенсивность водообмена и участие элемента в гидрохимических и биохимических процессах, протекающих в водосборном бассейне.

В представленных рядах химических элементов (табл. 4) можно заметить, что Ba, B, Sr и Ag (а также Se и As) во всех выделенных подразделениях подземных вод бассейна р. Бодрак характеризуются большей интенсивностью водной миграции по сравнению со средними значениями этих элементов в водах зоны гипергенеза [Шварцева, 1998].

Таблица 5

Интенсивность водной миграции химических элементов в речных водах р. Бодрак

Область опробования	Очень сильная, $>n\cdot10$	Сильная, $n\cdot(1\div10)$	Средняя, $n\cdot(0,1\div1)$	Слабая, $<0,1n$
Верховья реки	S, Cl, N, B, Se	Ag, Ca, Mg, Na, Sr, Ba, Sb, Sn	As, Zn, Mo, U, Cd, Li, Cu, K, Pb, V	Ni, P, Cr, Si, Mn, Co, Rb, Th, Fe, Al, Ti
Среднее течение	Cl, S, N, B, Se, Ag	Ca, Sr, Sb, Na, Mg, Sn, Ba	As, U, Cd, Zn, Mo, Li, K, Pb, Cu, V	Mn, Ni, Cr, P, Co, Si, Rb, Fe, Th, Al, Ti
У д. Скалистое	N, Cl, S, B, Se	Sr, Ca, Sn, Na, Ba, Mg, Ag, Sb, U	Mo, Li, As, Zn, K, Cu, V, Pb	Cd, Si, Cr, Ni, Rb, Co, P, Th, Fe, Mn, Al, Ti

Коэффициент водной миграции варьирует вниз по течению р. Бодрак: в верховьях наибольшей миграцией обладает сера, в среднем течении — хлор, в нижнем — азот. Вероятно, такое различие обусловлено литологическим составом водовмещающих толщ. В верховьях развиты породы таврической серии, содержащие большое количество пирита и марказита, а в нижнем течении, вероятно в силу антропогенного загрязнения, на первое место выходит азот (табл. 5). Именно в нижнем течении р. Бодрак выявлены подземные воды с устойчивым нитратным загрязнением (2–4 ПДК) на участках с высоким индексом концентрации N: трещинные воды вулканогенно-осадочной толщи в центре д. Трудолюбовка (36,1), а также в южной (14,7) и центральной частях д. Скалистое (26,4).

Заключение. Исследования показывают, что химический состав подземных вод изучаемой территории регулируется геологической обстановкой, гидрогеологическим строением и литологическим составом водовмещающих толщ. В водах верхнего водоносного горизонта обычно преобладают ионы кальция и гидрокарбоната, однако в более глубоких водах, связанных с областью интенсивных тектонических преобразований (эскиординская серия, T_3-J_{es}), на первое место в катионном составе выходит магний. В притоках подземных вод, поступающих из области замедленного водообмена, преобладают ионы натрия и хлора.

Статистическая обработка данных о химическом составе вод позволила выделить три гидрохимические генерации подземных вод области активного водообмена бассейна р. Бодрак. При минерализации вод $\leq 1,1$ г/л преобладает анион гидрокарбонат, затем следуют сульфат и хлорид ($HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$), среди катионов превалирует кальций, затем магний и натрий ($Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$). При более высокой минерализации, находящейся в интервале от 1,1 до 1,7 г/л, преобладает гидрокарбонат-ион при смешанном катионном составе;

если же минерализация превышает 1,7 г/л, то ведущим анионом становится хлорид, далее следуют гидрокарбонат- и сульфат-ионы ($Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$); а среди катионов преобладает натрий, затем следуют магний и кальций ($Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$).

Геохимическая особенность подземных вод бассейна р. Бодрак — повышенная концентрация ряда микрокомпонентов (Ba, B, Ag, Sr, Sn) относительно их среднего содержания в подземных водах зоны гипергенеза. С использованием значений индекса концентрации получена естественная ассоциация химических элементов в подземных водах р. Бодрак: Ba (2,0–58,2) — B (1,1–10,3) — Ag (3,2–8,6) — Sr (1,6–8,4) — Sn (3,4–4,9).

Повышенное содержание бария в подземных водах активного водообмена относительно его средней концентрации в зоне гипергенеза обусловлено поступлением бария в подземные воды бассейна р. Бодрак из вмещающих отложений с барийконцентрирующими минералами. Источник бора — зона замедленного водообмена, которая характеризуется меньшей степенью промытости пород.

Особый вклад в ряды геохимических ассоциаций микрокомпонентов подземных вод вносят флишевые отложения (Mn, Se), породы из области сильнодислоцированных песчано-глинистых пород (Li, Rb) и вулканогенно-осадочная толща (V).

Ассоциации химических элементов (полученные на основе значений коэффициента водной миграции) в значительной степени близки для разных стратиграфических подразделений. Все основные ионы подземных вод бассейна р. Бодрак обладают высокой интенсивностью водной миграции. Наиболее сильные мигранты — N, Se, B ($K_x > 10$), к сильным мигрантам также относятся Sr, Sb, ($K_x > 1$). При этом барий, бор, стронций, серебро, селен и мышьяк во всех водоносных горизонтах подземных вод бассейна р. Бодрак обладают большей интенсивностью водной миграции, чем в водах зоны гипергенеза (по литературным данным).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Акименко М.И., Корнилов Э.Б., Москаленко С.В. и др. Минеральный состав элювия патильской и мангушской свит (Крым) // Докл. X Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, РГГУ, 12–15 апреля 2011 г.). Т. 1. М.: Экстра-Принт, 2011. С. 172.

Барбошкина Т.А., Березкин В.Ю., Коробова Е.М. и др. Эколого-геохимические условия бассейна р. Бодрак (Крымско-Кавказская горная зона) // Вестн. РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2008. № 4. С. 93–105.

Каюкова Е.П. Гидрохимические особенности атмосферных осадков полигона Крымской геологической практики СПбГУ // Вестн. СПбГУ. Сер. 7. 2011. Вып. 2. С. 26–43.

Каюкова Е.П. Оценка подземного стока как элемента водного баланса при комплексных гидрогеологических исследованиях (северо-западные склоны Крымских гор): Автореф. канд. дисс. СПб., 2018. 20 с.

Каюкова Е.П., Барбошкина Т.А., Бударина В.А. Ресурсный потенциал пресных вод Крыма. Статья 2. Водные ресурсы, экология и политика // Вестн. Воронежского гос. ун-та. Сер. Геология. 2016. № 1. С. 131–135.

Каюкова Е.П., Котова И.К. Особенности формирования химического состава подземных вод зоны активного водообмена бассейна р. Бодрак (Юго-Западный Крым) // Вестн. СПбГУ. Сер. Науки о Земле. 2017. Т. 62, вып. 4. С. 343–356.

Каюкова Е.П., Чарыкова М.В. Особенности химического состава подземных и поверхностных вод полигона Крымской учебной практики геологического факультета СПбГУ // Вестн. СПбГУ. Сер. 7, 2010. Вып. 3. С. 29–47.

Киреева Т.А., Филимонова Е.А., Гоманюк Л.А. Практическое руководство по гидрогеологии. Химический анализ природных вод. М: МАКС Пресс. 2015. 88 с.

Кирюхин В.А. Региональная гидрогеология. СПб., 2005. 344 с.

Климатический атлас Крыма / Приложение к науч.-практ. дискуссионному аналит. сб. «Вопросы развития Крыма». Симферополь: Таврия-Плюс, 2000. 120 с.

Климчук А.Б., Амеличев Г.Н., Токарев С.В., Тимохина Е.И. Эволюционно-генетические аспекты карста и пещер провинции Горного Крыма (Крымско-Кавказская карстовая страна) // Тр. V Регион. науч.-практ. конференции «Карст и пещеры Кавказа: результаты, проблемы и перспективы исследований» (Сочи, 1–4 ноября 2014 г.). URL: <http://cml.happy.kiev.ua/cgi-bin/cml.cgi?num=15160>. (дата обращения: 07.11.2016).

Мазарович О.А., Милеев В.С. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма (стратиграфия мезозоя): Учеб. пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 168 с.

Мониторинг загрязнения окружающей среды. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Крымское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» (ФГБУ «Крымское УГМС»). Симферополь, 2018. URL: http://meteo.crimea.ru/?page_id=3130 (дата обращения: 01.08.2018).

Овчинников Л.Н. Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990. 248 с.

Перельман А.И. Геохимия. М.: Высш. школа, 1989. 528 с.

Семенова В.М. Гидрогеологические условия между-речья Бодрак-Кача // Очерки геологии Крыма // Тр. Крымского геологического науч.-учеб. центра имени

проф. А.А. Богданова. Т. 1. М.: Изд-во геологического факультета МГУ, 1997. С. 120–130.

Трефилова Н.Я. Геохимическая специализация территорий различного хозяйственного использования // Прикладная геохимия. Вып. 1. Геохимическое картирование / Под ред. Э.К. Буренкова. М.: ИМГРЭ, 2000. С. 135–144.

Трофимов В.Т., Харькина М.А., Барабошкина Т.А., Жигалин А.Д. Трансформация экологических функций литосферы в эпоху техногенеза под влиянием сельскохозяйственной деятельности (геодинамическая и геофизическая экологические функции) // Экологический вест. научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС). 2006. № 1. С. 85–91.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., 1998. 288 с.

Юдин В.В. Геология Симферополя в геодинамике Крыма: Сб. науч. трудов «От минералогии до геохимии», посвященный 130-летию со дня рождения акад. А.Е. Ферсмана. Киев, 2013. С. 207–217. (Мат-лы Междунар. науч. конф. 5–7 июня 2013 г. в с. Береговое, АРК). URL: <http://museumkiev.org/Geology/conf/fersman.pdf> (дата обращения: 15.10.2018).

Юдин В.В. Симферопольский меланж // Докл. РАН, 1993. Т. 333, № 2. С. 250–252.

Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). М., 2002.

Поступила в редакцию 02.04.2019

Поступила с доработки 26.02.2020

Принята к публикации 26.02.2020