

УДК 504.06/504.4/550.4

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОД РОДНИКОВ ПУШКИНСКОГО РАЙОНА МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Ольга Александровна Липатникова^{1✉}, Татьяна Николаевна Лубкова²,
Дарья Андреевна Яблонская³, Ольга Романовна Филатова⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lipatnikova_oa@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; tanya_lubkova@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; daria.yablonskaya@gmail.com

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; orlova8313@yandex.ru

Аннотация. Приведены данные о содержании главных ионов и растворенных микроэлементов в водах 28 родников Пушкинского района Московской области. По данным опробования родников охарактеризован макро- и микрокомпонентный состав подземных вод различных водоносных горизонтов. Показано, что среднее значение содержания микрокомпонентов в водах находится на уровнях, характерных для подземных вод зоны выщелачивания умеренного климата. На основании термодинамического расчета с использованием программы Visual-MINTEQ установлено, что преобладающие растворенные формы нахождения Ba, Sr, Fe, Mn, Zn, Cd, Ni, Co в водах обследованных родников представлены свободными ионами, а Cu и Pb — карбонатными комплексами и комплексами с органическими кислотами.

Ключевые слова: воды родников, макрокомпонентный состав, растворенные микроэлементы, термодинамический расчет

Для цитирования: Липатникова О.А., Лубкова Т.Н., Яблонская Д.А., Филатова О.Р. Геохимическая характеристика вод родников Пушкинского района Московской области // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 6. С. 129–140.

GEOCHEMICAL ASSESSMENT OF THE SPRING'S WATERS IN THE PUSHKINSKY DISTRICT, MOSCOW REGION

Olga A. Lipatnikova^{1✉}, Tatyana N. Lubkova², Darya A. Yablonskaya³, Olga R. Filatova⁴

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lipatnikova_oa@mail.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; tanya_lubkova@mail.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; daria.yablonskaya@gmail.com

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; orlova8313@yandex.ru

Abstract. Springs are an essential drinking water resource. Therefore, spring water quality is necessary to control under the increasing anthropogenic pressure on the environment. This study was carried out to evaluate the content of major ions and trace elements in the waters of 28 springs in the Pushkinsky district of the Moscow region. The macro- and micro-component composition of groundwater of various aquifers was characterized according to the sampling data of springs. It is shown that the mean contents of trace elements in the waters of springs are at the level of concentrations characteristic of groundwater in the leaching zone of a temperate climate. Based on the thermodynamic calculation using the Visual-MINTEQ, it was found that the predominant dissolved forms of Ba, Sr, Fe, Mn, Zn, Cd, Ni, Co are free ions in the waters of the surveyed springs, Cu and Pb are carbonate and organic complexes.

Key words: spring's waters, major ions, dissolved trace elements, thermodynamic calculation

For citation: Lipatnikova O.A., Lubkova T.N., Yablonskaya D.A., Filatova O.R. Geochemical assessment of the spring's waters in the Pushkinsky district, Moscow region. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 6: 129–140. (In Russ.).

Введение. Родники представляют собой уникальные природные образования и играют важную роль как в питании рек, так и в качестве источников питьевой воды для населения. Хотя родники — водные объекты, но они не входят в Государственный водный реестр и систему государственного мониторинга поверхностных вод, кроме единичных случаев.

Работы по изучению состава вод родников на территории Московской области ведутся довольно давно, но эти исследования весьма разрознены

[Балабанов, Смирнов, 2006; Васильева, 2009]. Питание большинства родников происходит за счет вод, приуроченных к верхнему мощному покрову рыхлых четвертичных отложений (Q_{I-IV}), наиболее подверженных техногенному воздействию и загрязнению, что сказывается на состоянии вод. Согласно проведенному крупномасштабному картированию гидрогеологических условий Москвы и Московской области, проведенному коллективом Института геоэкологии имени Е.М. Сергеева РАН [Позднякова

и др., 2012], в верхней толще в местах распространения московской и донской морен водоносные горизонты и разделяющие их слабопроницаемые отложения объединяют в надморенный водоносный комплекс, а всю залегающую над юрскими глинами водоносную толщу — в надъюрский водоносный комплекс. Надъюрский водоносный комплекс распространен повсеместно и наиболее полно представлен на правом берегу р. Москва, где состоит из 5 и более водоносных горизонтов в четвертичных (аллювиальных и флювиогляциальных), меловых и верхнеюрских отложениях.

Питание водоносных горизонтов надъюрского комплекса в естественных условиях осуществляется преимущественно за счет инфильтрации атмосферных осадков. На застроенных территориях значительную долю могут составлять более минерализованные и загрязненные техногенные воды (коммунальные и городские стоки, утечки по сетям водонесущих коммуникаций и на сооружениях водопотребляющих производств).

С 2016 г. в Подмосковье начала действовать губернаторская программа «Родники Подмосковья», направленная на поддержание и сохранение качества воды родников. В ее рамках проводится инвентаризация родников и облагораживание их территории. На официальном сайте Регионального информационного агентства Московской области (РИАМО) указано, что в Подмосковье в настоящее время насчитывается около 730 родников [<https://riamo.ru>], и приведена интерактивная карта их расположения, на которой, однако, отсутствует информация о содержании основных ионов и микроэлементов в составе вод.

В статье представлены результаты определения химического состава вод родников Пушкинского района Московской области и термодинамические расчеты форм нахождения токсичных микроэлементов.

На территории Пушкинского района большинство источников, по данным портала «Святой источник» [<https://svyato.info>], связано с именами православных святых, а воде родников часто приписывают целебные и очищающие свойства. Указанные обстоятельства обуславливают значительную востребованность вод родников района в качестве питьевых. Несмотря на то что большинство родников расположено вне прямого воздействия техногенных источников, в условиях возрастающей антропогенной нагрузки необходимость контроля за качеством их вод очевидна.

Пушкинский район расположен на северо-востоке Московской области в междуречье рек Клязьма и Воря. Климат Пушкинского района, как и всего Подмосковья, умеренно континентальный, среднемесячное количество осадков составляет от 30 до 50 мм в осенне-зимний период, до 70–80 мм — в летний. Территория района локализована в пределах Смоленско-Московской моренно-эрозионной возвышенности, рельеф холмисто-моренный с плоско-

вершинными холмами и грядами и заболоченными котловинами между ними. Геологическое строение территории Пушкинского района определяется расположением в пределах крупного прогиба кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы — Московской синеклизы. Архейско-протерозойский кристаллический фундамент перекрыт толщей более молодых палеозойских и мезозойских осадочных образований терригенно-карбонатного состава. В составе кайнозойских современных и четвертичных отложений (рис. 1) выделяются разнообразные породы ледникового и межледникового генезиса, а также современные аллювиальные и болотные осадочные образования. В ледниковые периоды формировались преимущественно моренные суглинки с включениями обломков различных пород, как принесенных с Балтийского щита (граниты, кварциты, гнейсы), так и местных (известняки, доломиты, песчаники). Межледниковые периоды характеризуются озерно-болотными, аллювиальными и флювиогляциальными осадочными образованиями. Современные отложения представлены аллювиальными песками, супесями, суглинками, болотными торфяниками и делювиально-овражными суглинками [Вагнер и др., 2003; Мамаев и др., 2019].

Материалы и методы исследований. Местоположение родников Пушкинского района было предварительно определено по данным поисково-информационной картографической службы Яндекса (Яндекс-карты, всего 34 точки). Исследование мест выхода подземных вод на поверхность проводилось в сентябре 2020 г. в соответствии с намеченной схемой, за исключением мест с затрудненным доступом или с отсутствием воды. Всего обследовано 28 источников (рис. 1), описание мест нахождения родников приведено в табл. 1.

В ходе полевых обследований местоположение родников фиксировали с помощью GPS-приемника Garmin eTrex 10, измеряли расход родника и определяли температуру, pH и электропроводность с использованием портативных приборов HM Digital (Южная Корея): потенциометра PH-200 и кондуктометра COM-100. Для определения содержания анионов и окисляемости воду отбирали в емкости из полиэтилена «под крышку». Для определения содержания главных катионов и микроэлементов пробы фильтровали через стерильные фильтрующие насадки из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0,45 мкм (CHROMAFIL CA-45/25-S, Macherey-Nagel, Германия) в пробирки из полипропилена вместимостью 15 мл и подкисляли фильтрат HNO_3 (ос.ч.) до pH 2.

Величину химического потребления кислорода (ХПК) определяли методом бихроматной окисляемости с фотометрическим окончанием [ГОСТ 31859-2012].

Содержание главных катионов (Ca, Mg, Na, K) и микроэлементов (Sr, Ba, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Al, Ti, Rb, U, V, Cr, As, Se, Mo, P) анализировали ме-

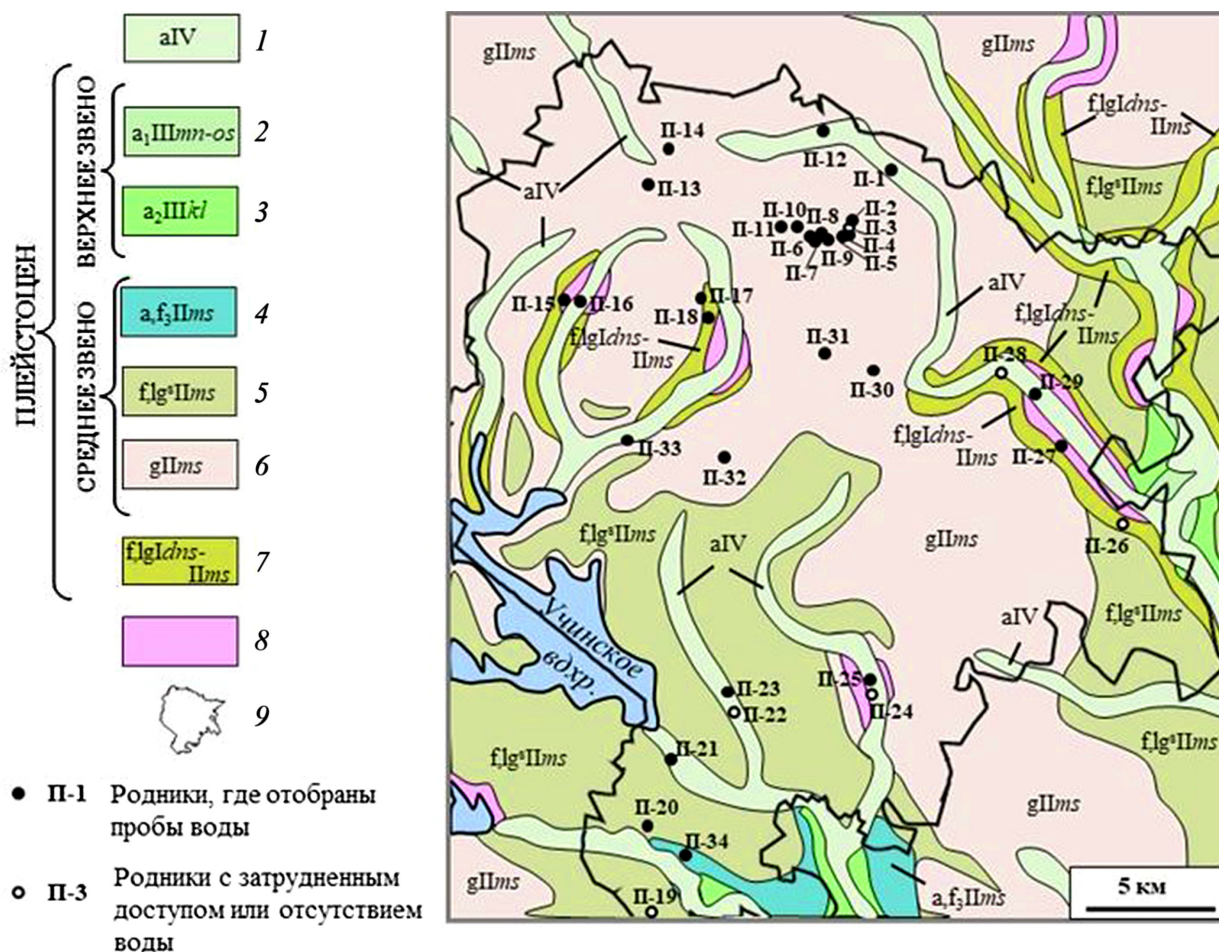


Рис. 1. Схема расположения точек опробования и четвертичные отложения территории Пушкинского района (составлено по материалам [Геологическая карта четвертичных отложений..., 1998], границы городского округа Пушкинский приведены по состоянию на 30.10.2020): 1 — голоцен, современное звено, аллювиальные отложения пойм, пески с гравием и галькой, суглинки, супеси, местами оторфованные (до 20 м); 2 — мончаловский-осташковский горизонты, аллювиальные отложения первой надпойменной террасы, пески, суглинки, в основании песчано-гравийные отложения (до 8 м); 3 — калининский горизонт, аллювиальные отложения II надпойменной террасы (в области московского оледенения), пески, супеси (до 8 м); 4 — московский горизонт, аллювиально-флювиогляциальные отложения III надпойменной террасы (в области московского оледенения), пески, супеси (до 6–10 м); 5 — московский горизонт, водно-ледниковые отложения времен отступления ледника, пески, супеси, суглинки, до 14 м; 6 — московский горизонт, ледниковые отложения — основная морена, суглинки с галькой, гравием и валунами, отторженцы дочетвертичных отложений (5–25 м); 7 — донской-московский горизонты, нерасчлененный комплекс водно-ледниковых, аллювиальных и озерных отложений, пески, супеси, суглинки (до 12 м); 8 — дочетвертичные отложения; 9 — границы Пушкинского района

тодом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, масс-спектрометр ELAN-6100). Калибровку осуществляли по растворам мультиэлементного стандарта (набор ICP-MS-68 A, B, High Purity Standards, США). Правильность измерений контролировали использованием внутреннего стандарта (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л±0,4%, Merck, Германия). Контроль точности проводили путем измерения стандартного раствора CRM-TMDW (Trace Metals in Drinking Water Standard, High Purity Standards, США).

Содержание Cl⁻ и HCO₃⁻ оценивали методами объемного титрования; NO₃⁻ — методом потенциометрии; SO₄²⁻ — методом рентгенофлуоресцентного анализа с предконцентрированием по методу высушенной капли [Лубкова и др., 2022]. Содержание PO₄³⁻ рассчитывали на основании результатов измерения в пробах фосфора методом ИСП-МС.

Для ряда микрокомпонентов — потенциальных загрязнителей природных вод (Ba, Sr, Fe, Mn, Zn, Cd, Ni, Co, Cu, Pb), для которых есть набор согласованных термодинамических констант устойчивости комплексных соединений, был проведен термодинамический расчет растворенных форм нахождения в водах с использованием программы Visual-MINTEQ, ver. 3.1 [Gustafsson, 2014]. При расчете обычно используют четыре типа баз данных: база данных для отдельных компонентов, основная база термодинамических данных, база данных для твердых фаз и база данных для гауссовой модели комплексообразования с растворенным органическим веществом. При выполнении расчетов мы применяли базы данных comp_2008.vdb, thermo.vdb, type6.vdb и gaussian.vdb соответственно. Благодаря тому что ведется постоянная работа по усовершенствованию программного комплекса, наборы термодинамических

Таблица 1

Описание точек отбора образцов воды из родников Пушкинского района

Номер точки	Координаты с. ш., в. д.	Описание места отбора	T, °C	σ , мкСм/см	Расход, л/с
П-1	56,197709 37,952195	Источник на р. Сумерь у д. Василево	10,9	385	0,8
П-2	56,178203 37,924002	Источник святого Алексия человека Божия	12,2	369	0,02
П-4	56,179037 37,925277	Святой источник архангела Божия Михаила, Архистратига Небесных воинств	10,6	354	0,03
П-5	56,179204 37,925419	Святой источник благоверного князя Даниила Московского	9,1	402	0,2
П-6	56,175144 37,904414	Источник на р. Талица около Мурановского пруда (два выхода)	11,7	168	0,04
П-7	56,175633 37,905479	Святой источник блаженной Матроны Московской	10,4	557	0,14
П-8	56,174962 37,906536	Источник во имя великомучениц Веры, Надежды, Любви и матери их Софии	9	175	0,3
П-9	56,175440 37,911422	Святой источник Сергия Радонежского	11	197	0,05
П-10	56,178604 37,894017	Святой источник во имя Казанской иконы Божией Матери	10	474	1,7
П-11	56,17880 37,88505	Святой источник святого великомученика Димитрия Солунского	10,1	493	0,09
П-12	56,209942 37,909311	Источник Сорока Севастийских мучеников	10,7	535	0,02
П-13	56,190812 37,802249	Святой источник во имя святого мученика Георгия Победоносца	10,5	520	0,08
П-14	56,202026 37,812998	Ключ на притоке р. Яхрома между д. Володкино и д. Луговая	9,7	664	0,2
П-15	56,146720 37,752367	Источник на р. Ольшанка около д. Алешино. Оборудован электрическим насосом	10,1	827	—
П-16	56,147384 37,760760	Святой источник во имя Казанской иконы Божией Матери	10,9	350	0,2
П-17	56,152713 37,834336	Источник в д. Нововоронино на территории храма Святых благоверных великих князей Димитрия Донского и Евдокии Московской. Оборудован электрическим насосом	11,3	388	—
П-18	56,147846 37,844463	Источник на р. Вязь	8,6	495	0,2
П-20	55,981247 37,801689	Колодец на берегу озера, на дне которого бьет множество родников	13,5	721	—
П-21	56,003054 37,816281	Родник Ивушка на правом берегу р. Уча в п. Мамонтовка. Слив идет из трех металлических труб	13,6	692	0,5
П-23	56,025155 57,849820	Ключ на р. Серебрянка около ЖК Новое Пушкино	12,4	540	0,3
П-25	56,029596 37,936968	Ключ на р. Скалба	10,9	381	0,06
П-27	56,107096 38,056446	Родник на р. Талица в п. Чекмово	11,1	203	0,2
П-29	56,124420 38,039453	Родник на р. Талица в п. Васюково	11,7	242	0,05
П-30	56,133350 37,941961	Святой источник во имя Иверской иконы Божией Матери	11,5	467	0,002
П-31	56,137060 37,909967	Родник на р. Махорка в п. Софрино	10,5	396	0,003
П-32	56,101953 37,848378	Колодец в п. Дарьино	9,9	270	—
П-33	56,107047 37,786913	Родник на р. Вязь у с. Семеновское	9,4	723	0,001
П-34	55,971670 37,825695	Благоустроенный родник Святой источник на р. Клязьма	10,2	881	0,001

Примечания. σ — электропроводность (мкСм/см), прочерк — информация отсутствует.

констант, использованные в этих встроенных базах, согласованы между собой и позволяют получить достоверные результаты.

Исходный состав системы задавали по результатам химических анализов (табл. 2, 3), при этом параметр DOC (Dissolved Organic Carbon), необходимый для расчета комплексообразования с органическими кислотами в соответствии с Гауссовой моделью растворенного органического вещества (Gaussian DOM), рассчитывали как $DOC=0,375XПК$,

где $0,375=M(C)/M(O_2)=12/32$. Такой подход традиционно используется, в частности, в работах сотрудников Карельского научного центра РАН [Лозовик и др., 2007]. Расчет проводили отдельно для каждой водной пробы.

Результаты исследований и их обсуждение.

Согласно геологическим и гидрогеологическим картам масштаба 1:200 000 (листы N-37-II, O-37-XXXII, O-37-XXXIII), опробованные родники дренируют различные водоносные горизонты: верхнечетвер-

Таблица 2

Минерализация (М), ионный состав, рН и окисляемость (ХПК) вод родников Пушкинского района

Номер пробы	рН	ХПК, мг О/л	М	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
			мг/л								
Верхнечетвертичный озерно-аллювиальный, I,a Q _{III}											
П-2	6,6	11	226	39,7	10,0	4,9	0,8	103	29,0	10,9	28,1
П-6	7,6	5	113	18,9	4,6	3,3	0,8	65	15,1	1,5	9,0
П-8	7,4	5	119	21,3	4,8	2,2	0,6	65	18,3	0,9	9,2
П-9	7,4	5	134	21,5	5,6	4,7	1,4	73	25,5	1,0	6,4
П-16	6,7	13	240	42,8	8,9	6,7	0,8	133	33,3	6,1	11,3
П-17	6,5	16	257	45,9	9,8	7,5	1,3	128	48,5	8,3	6,6
П-25	7,2	16	262	51,5	7,7	5,0	0,6	160	33,7	4,8	8,9
П-31	6,9	16	254	43,1	10,0	9,1	1,1	128	35,7	10,5	22,6
П-32	6,9	11	192	30,4	6,7	8,5	2,8	105	30,3	2,4	12,5
Валдайско-московский флювиогляциальный, f Q _{II-III} ms-v											
П-20	7,2	24	473	77,9	12,2	25,2	11,8	215	48,2	36,0	59,7
П-29	7,0	11	162	22,5	4,7	8,7	7,9	72	15,7	8,2	25,3
П-34	7,5	27	565	99,7	16,5	25,3	3,1	302	44,3	35,1	63,7
Московско-днепровский аллювиально-флювиогляциальный, f Q _{II} dn-ms											
П-1	8,0	21	274	50,2	9,8	5,0	1,2	175	20,4	5,9	11,1
П-4	6,5	11	235	42,4	8,4	5,5	0,9	130	17,0	7,9	24,4
П-5	6,9	11	262	48,3	9,7	4,7	1,4	152	21,5	8,9	19,3
П-7	7,7	5	367	68,5	14,1	4,5	1,3	245	20,0	13,9	11,3
П-10	7,4	19	378	70,1	13,8	4,9	0,9	244	22,6	4,7	16,7
П-11	7,9	21	382	69,9	14,3	4,9	1,1	257	20,0	2,4	12,4
П-12	7,3	24	408	73,8	15,4	5,3	1,0	290	12,0	3,1	9,0
П-13	7,8	27	408	70,4	17,3	6,7	0,7	288	21,2	1,7	1,8
П-14	7,5	27	509	92,0	19,7	5,3	1,8	400	15,7	0,8	< 0,5
П-18	7,4	19	336	62,5	11,5	6,8	1,3	202	21,9	12,8	20,7
П-33	8,0	27	483	92,7	14,8	9,8	1,1	300	25,5	18,3	38,0
Сеноман-альбский, K _{1al} -K _{2sm}											
П-15	6,9	16	505	95,4	18,6	16,9	1,8	245	37,5	68,1	30,4
Апт-волжский, J _{3v} -K _{1ap}											
П-21	6,7	13	410	68,4	10,8	30,3	2,2	135	74,6	39,2	63,8
П-23	6,9	11	322	62,4	8,8	14,6	1,2	126	44,9	39,5	33,1
П-27	5,9	5	123	21,3	3,7	6,2	1,6	41	27,3	7,2	19,7
П-30	7,0	16	271	40,4	12,0	18,2	0,8	110	54,7	26,1	20,0
ПВЗВ	6,8	—	354	38,3	16,5	23,8	2,74	222	18,2	15,9	2,13
PM	—	—	85,1	11,9	2,98	5,52	1,72	48,6	8,4	5,92	—

Примечания. Прочерк — информация отсутствует; ПВЗВ — среднее содержание в подземных водах зоны выщелачивания умеренного климата, по [Шварцев, 1998]; PM — среднее содержание в реках мира, по [Meubeck et al., 2004].

Таблица 3

Обобщенные формулы ионного состава вод водоносных горизонтов

Название горизонта [Лист О-37-III]	Формулы ионного состава (наши данные)	Ионный состав [Лист О-37-III]	
		М	Формула Курлова
Верхнечетвертичный озерно-аллювиальный, I, а Q _{III} (n=9)	$M_{(0,1-0,3)} \frac{HCO_3(55-73) SO_4(20-29) Cl(1-10) NO_3(3-15)}{Ca(60-75) Mg(18-27) Na(6-15) K(до\ 3)} pH(6,5-7,6)$	0,2-1,2	$M_{0,5} \frac{HCO_3\ 66\ SO_4\ Cl\ 11}{Ca59\ Mg24\ (Na+K)17}$
Валдайско-московский флювиогляциальный f Q _{II-III} ms-v (n=3)	$M_{(0,2-0,6)} \frac{HCO_3(54-63) SO_4(12-15) Cl(11-16) NO_3(13-19)}{Ca(54-66) Mg(16-18) Na(15-18) K(1-10)} pH(7,0-7,5)$	0,2-1,2	$M_{0,6} \frac{HCO_3\ 71\ Cl\ 12}{Ca\ 64\ Mg\ 28}$
Московско-днепровский аллювиально-флювиогляциальный f Q _{II} dn-ms (n=11)	$M_{(0,2-0,5)} \frac{HCO_3(69-95) SO_4(5-13) Cl(до\ 8) NO_3(до\ 13)}{Ca(67-73) Mg(19-27) Na(4-8) K(до\ 1)} pH(6,5-8,0)$	0,4-0,8	$M_{0,6} \frac{HCO_3\ 71\ Cl\ 12}{Ca\ 64\ Mg\ 28}$ (содержание сульфатов не приведено)
Сеноман-альбский K _{1al} -K _{2sm} (n=1)	$M_{0,5} \frac{HCO_3\ 56\ Cl\ 27\ SO_4\ 11\ NO_3\ 7}{Ca67\ Mg22\ Na10\ K1} pH6,9$	0,2-0,7	$M_{0,4} \frac{HCO_3\ 58\ Cl22\ SO_4\ 19}{Ca65\ Mg19\ (Na+K)16}$
Апт-волжский J _{3v} -K _{1ar} (n=4)	$M_{(0,1-0,4)} \frac{HCO_3(38-45) SO_4(20-32) Cl(11-24) NO_3(8-18)}{Ca(53-69) Mg(16-26) Na(14-23) K(до\ 2)} pH(5,9-7,0)$	0,5-1,0	$M_{0,6} \frac{HCO_3\ 45\ Cl27\ SO_4\ 17}{Ca58\ Mg32\ (Na+K)10}$

тичный озерно-аллювиальный (n=9), валдайско-московский флювиогляциальный (n=3), московско-днепровский аллювиально-флювиогляциальный (n=11), сеноман-альбский (n=1) и апт-волжский (n=4). Результаты определения содержания основных ионов, минерализации вод, pH и значения ХПК приведены в табл. 2.

Воды пресные с минерализацией 113–565 мг/л (в среднем 310 мг/л), pH от слабокислого до слабощелочного (5,9–8,0). Для вод характерно повышенное содержание нитратов (в среднем 22 мг/л), в трех родниках оно незначительно превышает ПДК для питьевых вод (45 мг/л, согласно [СанПиН 1.2.3685–21]). Содержание PO₄³⁻ находится в пределах 0,2–2,7 мг/л (не нормируется в природных водах).

Согласно диаграмме Пайпера [Piper, 1944], воды опробованных родников относятся к типу IV — Ca–Mg–HCO₃. В наибольшей степени воды дренируемых горизонтов отличаются по анионному составу (рис. 2). Воды верхнечетвертичного озерно-аллювиального водоносного горизонта сульфатно-гидрокарбонатные; валдайско-московского флювиогляциального и московско-днепровского аллювиально-флювиогляциального — гидрокарбонатные, сеноман-альбского — хлоридно-гидрокарбонатные, апт-волжского — хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатные. По катионному составу существенные различия не наблюдаются: воды кальциевые и магниевые-кальциевые. Результаты сравнительного анализа полученных данных с фондовыми материалами свидетельствуют в целом об устойчивости ионного состава вод водоносных горизонтов (табл. 3).

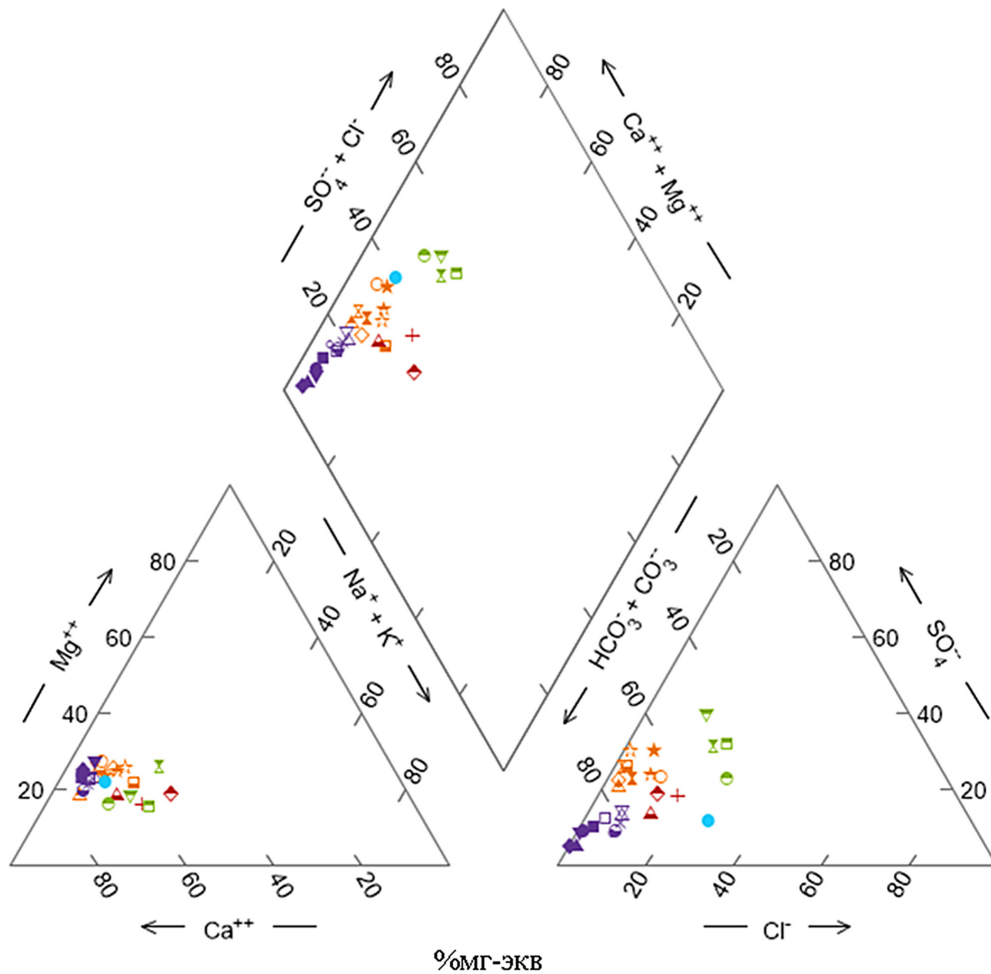
Для выделения основных факторов, определяющих гидрохимический состав природных вод, результаты химического вод родников были нанесены на диаграммы Гиббса [Gibbs, 1970]. В основу диаграмм положены весовые соотношения общей солености и основных катионов и анионов, характерных для пресных (Ca²⁺ и HCO₃⁻) и соленых (Na⁺

и Cl⁻) вод, в зависимости от которых выделяют доминирующий фактор, контролирующий состав природных вод (взаимодействие вод с горными породами, атмосферные осадки, испарение с последующей кристаллизацией). Применительно к водам родников Пушкинского района такой фактор — взаимодействие вода–порода (рис. 3).

Пространственная изменчивость состава вод родников проиллюстрирована диаграммами смешения нормализованных по Na молярных соотношений Ca²⁺ и Mg²⁺, а также Ca²⁺ и HCO₃⁻ (рис. 4). Состав вод обусловлен совместным растворением карбонатов, силикатов и эвапоритов. При подчиненном значении хлоридов состав воды определяется преимущественно растворением карбонатов кальция и магния (кальцит, доломит) и сульфатов кальция (гипс), о чем свидетельствует приближенное эквивалентное равенство содержания катионов и анионов указанных соединений (рис. 5, а). Соотношение гидрокарбонат-иона и кальция (за вычетом кальция, эквивалентного количеству сульфатов) показывает, что содержание гидрокарбонат-иона обусловлено растворением как кальцита, так и доломита (рис. 5, б).

Содержание большинства микроэлементов в водах опробованных родников (табл. 4) находится на уровне значений, характерных для подземных вод зоны выщелачивания умеренного климата [Шварцев, 1998]. Для ряда микроэлементов (Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Ti, Ag) зафиксирована существенно более низкая концентрация. Более высокие ее значения по литературным данным для элементов, перенос которых преимущественно осуществляется во взвешенной форме (например, Fe, Pb, Ti), могут быть следствием различий в пробоподготовке.

Содержание микроэлементов в подземных водах Пушкинского района в целом соответствует усредненному содержанию в поверхностных водотоках. Принципиальные различия отмечены для Zn — в среднем 4,1–7,6 мкг/л в водах родников различных



Водоносные горизонты и номера родников:



Рис. 2. Диаграмма макрокомпонентного состава вод родников Пушкинского района, по [Piper, 1944]

горизонтов против 0,6 мкг/л в реках мира. Установленное расхождение связано, по нашему мнению, с заниженной усредненной оценкой содержания этого элемента, приведенной в [Gaillardet et al., 2014]. В частности, в поверхностных водах европейской части России, согласно недавним исследованиям авторов [Липатникова и др., 2020], содержание Zn варьирует в диапазоне 4–19 мкг/л.

Из-за достаточно высоких вариаций содержания микроэлементов в водах каждого водоносного горизонта достоверно установить различия между горизонтами в целом затруднительно. Однако от-

метим, что воды верхнечетвертичного озерно-аллювиального горизонта характеризуются по полученным данным минимальным содержанием железа, а валдайско-московского флювиогляциального — марганца. Максимальное содержание урана (до 3,8 мкг/л) установлено для московско-днепровского водоносного горизонта, что, возможно, обусловлено локальным наличием в водовмещающих породах линз глинистых отложений.

По санитарно-гигиеническим показателям загрязнение вод отсутствует, содержание нормируемых микроэлементов существенно ниже их ПДК в

Таблица 4

Содержание микроэлементов (мкг/л) в водах водоносных горизонтов на территории Пушкинского района

Элемент	Водоносный горизонт					ПДК	ПВЗВ	PM
	Верхнечетвертичный озерно-аллювиальный, I, a Q _{III} (n=9)	Валдайско-московский флювиогляциальный f Q _{II-III} ms-v (n=3)	Московско-днепровский аллювиально-флювиогляциальный f Q _{II} dn-ms (n=11)	Сеноман-альбский K ₁ al-K ₂ sm (n=1)	Апт-волжский J ₃ v-K ₁ ap (n=4)			
Fe	$\frac{20 \div 70}{44}$	$\frac{33 \div 174}{75}$	$\frac{44 \div 126}{73}$	110	$\frac{67 \div 149}{94}$	300	689	66
Mn	$\frac{0,1 \div 24}{3,7}$	<0,1	$\frac{0,1 \div 29}{9,3}$	6,4	$\frac{0,6 \div 6}{2,6}$	100	59,2	34
Cu	$\frac{0,34 \div 9,3}{1,8}$	$\frac{2,7 \div 3,7}{3,1}$	$\frac{0,23 \div 1,5}{0,54}$	0,75	$\frac{2,3 \div 4,5}{2,8}$	1000	4,85	1,48
Ni	$\frac{1,7 \div 5,2}{2,8}$	$\frac{2,0 \div 3,7}{2,9}$	$\frac{2,5 \div 4,2}{3,1}$	5,62	$\frac{2,8 \div 5,3}{3,6}$	20	3,45	0,80
Pb	$\frac{0,05 \div 0,39}{0,19}$	$\frac{0,21 \div 0,30}{0,24}$	$\frac{0,07 \div 0,58}{0,21}$	0,19	$\frac{0,16 \div 0,29}{0,23}$	10	3,10	0,079
Zn	$\frac{2,7 \div 27}{7,6}$	$\frac{3,2 \div 7,7}{5,3}$	$\frac{2,1 \div 5,7}{4,1}$	4,3	$\frac{4,1 \div 9,4}{5,9}$	5000	42,80	0,60
Cd	$\frac{0,008 \div 0,036}{0,018}$	$\frac{0,009 \div 0,015}{0,012}$	$\frac{0,001 \div 0,016}{0,008}$	0,038	$\frac{0,008 \div 0,044}{0,019}$	1	0,15	0,08
Co	$\frac{0,06 \div 0,60}{0,12}$	$\frac{0,10 \div 0,39}{0,22}$	$\frac{0,13 \div 0,31}{0,19}$	0,25	$\frac{0,20 \div 0,27}{0,22}$	100	0,34	0,15
Sr	$\frac{55 \div 118}{78}$	$\frac{76 \div 253}{158}$	$\frac{93 \div 203}{132}$	170	$\frac{83 \div 147}{109}$	7000	185	60
Ba	$\frac{4,0 \div 52}{18}$	$\frac{18 \div 44}{32}$	$\frac{9,1 \div 56}{19}$	50	$\frac{6,3 \div 78}{29}$	700	25,3	23,0
Al	$\frac{11 \div 208}{46}$	$\frac{147 \div 159}{153}$	$\frac{12 \div 122}{30}$	18	$\frac{130 \div 189}{154}$	200	165	32
Rb	$\frac{0,26 \div 6,8}{1,5}$	$\frac{0,06 \div 1,8}{0,48}$	$\frac{0,15 \div 4,2}{1,5}$	4,8	$\frac{0,11 \div 0,97}{0,27}$	—	2,55	1,63
Cr	$\frac{0,28 \div 2,3}{0,9}$	$\frac{1,3 \div 4,4}{2,4}$	$\frac{0,13 \div 1,2}{0,77}$	1,4	$\frac{1,2 \div 3,3}{1,9}$	50	2,83	0,70
Mo	$\frac{0,10 \div 0,57}{0,17}$	$\frac{0,18 \div 0,35}{0,27}$	$\frac{0,16 \div 0,91}{0,43}$	0,32	$\frac{0,05 \div 0,20}{0,09}$	70	0,89	0,42
As	$\frac{0,18 \div 1,28}{0,50}$	$\frac{0,73 \div 2,5}{1,3}$	$\frac{0,26 \div 1,26}{0,71}$	0,85	$\frac{0,62 \div 1,12}{0,92}$	10	1,64	0,62
Ti	$\frac{0,9 \div 2,0}{1,4}$	$\frac{0,9 \div 2,1}{1,6}$	$\frac{0,7 \div 1,6}{1,0}$	1,6	$\frac{1,5 \div 2,7}{2,0}$	100	8,82	0,49
U	$\frac{0,01 \div 0,72}{0,03}$	$\frac{0,02 \div 0,52}{0,14}$	$\frac{0,13 \div 3,8}{0,61}$	0,40	$\frac{0,01 \div 0,10}{0,03}$	15	0,51	0,37
V	$\frac{0,22 \div 2,5}{0,65}$	$\frac{0,76 \div 1,11}{0,95}$	$\frac{0,12 \div 0,73}{0,46}$	0,77	$\frac{0,32 \div 1,34}{0,79}$	100	1,28	0,71
Ag	$\frac{0,02 \div 0,05}{0,03}$	$\frac{0,04 \div 0,07}{0,05}$	$\frac{0,02 \div 0,04}{0,02}$	0,03	$\frac{0,04 \div 0,04}{0,04}$	50	0,24	—

Примечание. Над чертой — минимальное и максимальное значения, под чертой — среднее геометрическое содержание; прочерк — информация отсутствует; ПДК — предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, согласно [СанПиН 1.2.3685-21]; ПВЗВ — среднее содержание в подземных водах зоны выщелачивания умеренного климата, по [Шварцев, 1998]; PM — среднее содержание в реках мира, по [Gaillardet et al., 2014].

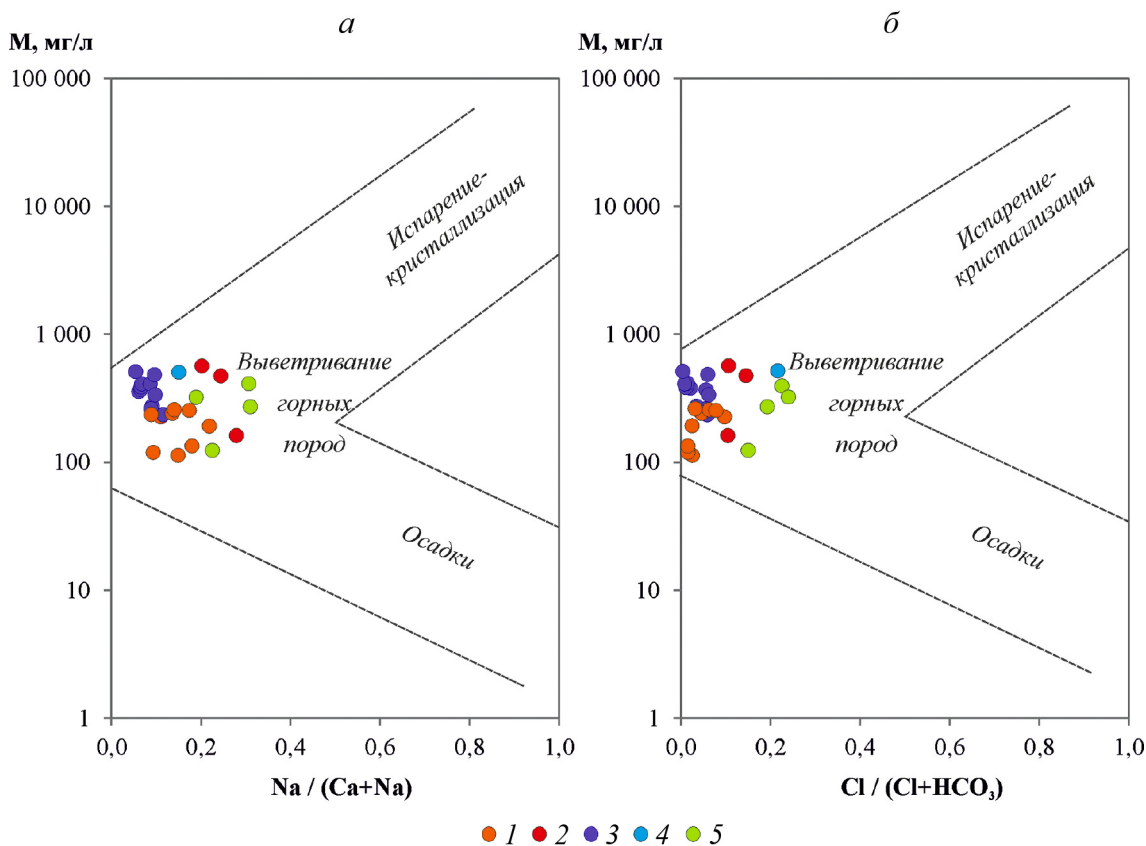


Рис. 3. Диаграммы Гиббса (весовые соотношения) для вод родников Пушкинского района: а — общая минерализация и $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$; б — общая минерализация и $Cl^-(Cl^- + HCO_3^-)$; 1–5 — водоносные горизонты: 1 — верхнечетвертичный озерно-аллювиальный, 2 — валдайско-московский флювиогляциальный, 3 — московско-днепровский аллювиально-флювиогляциальный, 4 — сеноман-альбский, 5 — апт-волжский

водах хозяйственно-питьевого назначения [СанПиН 1.2.3685-21].

Результаты термодинамических расчетов растворенных форм нахождения микроэлементов, выполненных для каждого образца, показали, что, несмотря на разницу в макрокомпонентном составе, определяющий фактор распределения по формам их нахождения — рН вод (рис. 6). Основная часть Ba, Sr и Fe находится в растворе в виде свободных ионов (в среднем 95%). На распределение по формам нахождения остальных элементов существенно влияет рН вод. При $pH > 7$ около 80% Mn, Co, Cd и 70% Ni и Zn находится в виде свободных ионов, второе место занимает карбонатный комплекс. При понижении рН (для изученных проб в интервале 5,9–7,0) доля свободных ионов увеличивается до 85–93% за счет уменьшения доли карбонатного комплекса. Кадмий — единственный из рассмотренных элементов, для которого в расчетах в относительно заметном количестве (до 3%) получен хлоридный комплекс. Для остальных элементов образование хлоридных комплексов в данных условиях не характерно.

Распределение по формам нахождения в воде Pb и Cu схожее и значительно отличается от такового для остальных элементов. При $pH < 7$ около 50% Pb и 35% Cu связано с органическими кислотами, второе место занимают карбонатные комплексы (27% для Pb и 35% для Cu), на третьем — свободные ионы (20%

для Pb и 27% для Cu). При повышении рН резко возрастает доля карбонатных комплексов (до 68 и 81% для Pb и Cu соответственно) за счет уменьшения доли органических комплексов (до 20 и 9% для Pb и Cu соответственно) и свободных ионов (до 6–8% для обоих элементов). На долю остальных комплексов приходится не более 4% от общего содержания этих элементов в растворе.

Полученное в результате термодинамических расчетов распределение форм нахождения микроэлементов в водах родников Пушкинского района в целом согласуется с ранее опубликованными данными о поверхностных пресноводных водоемах, не испытывающих значительной антропогенной нагрузки [Lipatnikova et al., 2016; Липатникова и др., 2020].

Заключение. Воды родников Пушкинского района — пресные с минерализацией 113–565 мг/л (в среднем 310 мг/л), значения рН от слабокислых до слабощелочных (5,9–8,0). По катионному составу воды кальциевые и магниевые-кальциевые. Установлены различия в анионном составе вод в зависимости от дренируемого горизонта: сульфатно-гидрокарбонатные — для верхнечетвертичного озерно-аллювиального; гидрокарбонатные для валдайско-московского флювиогляциального и московско-днепровского аллювиально-флювиогляциального; хлоридно-гидрокарбонатные — для сеноман-альбского; хлоридно-сульфатно-гидрокар-

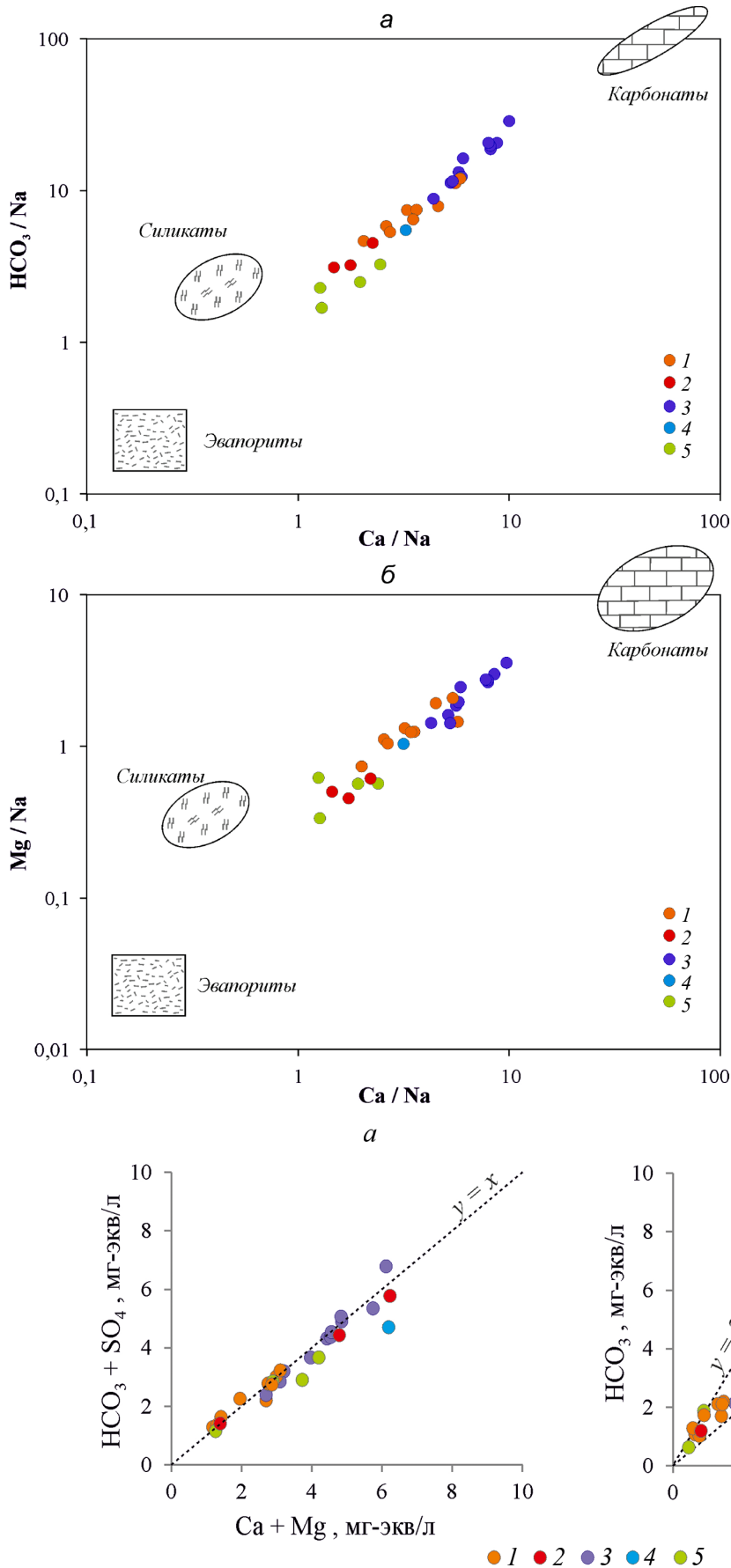


Рис. 4. Диаграмма смешения нормализованных по Na молярных соотношений в водах родников Пушкинского района: а — Ca^{2+} и HCO_3^- ; б — Ca^{2+} и Mg^{2+} ; 1-5 — водоносные горизонты: 1 — верхнечетвертичный озерно-аллювиальный, 2 — валдайско-московский флювиогляциальный, 3 — московско-днепровский аллювиально-флювиогляциальный, 4 — сенман-альбский, 5 — апт-волжский. Данные для трех конечных членов (карбонаты, силикаты и эвапориты) взяты из работы [Gaillardet et al., 1999]

Рис. 5. Соотношение эквивалентных количеств главных катионов и анионов в водах родников Пушкинского района: а — $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ и $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$; б — $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ и HCO_3^- ; 1-5 — водоносные горизонты: 1 — верхнечетвертичный озерно-аллювиальный, 2 — валдайско-московский флювиогляциальный, 3 — московско-днепровский аллювиально-флювиогляциальный, 4 — сенман-альбский, 5 — апт-волжский

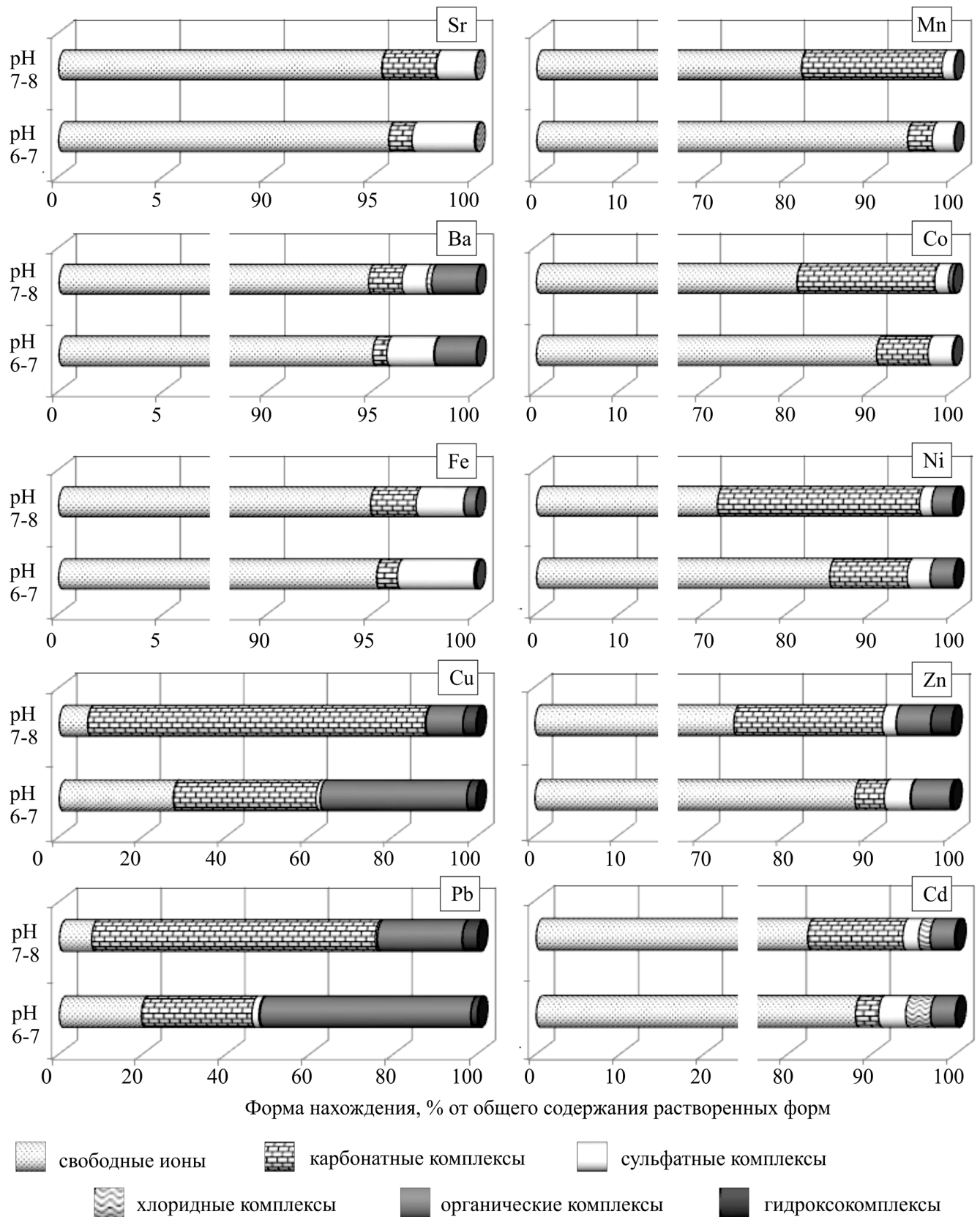


Рис. 6. Результаты термодинамических расчетов распределения растворенных форм нахождения микроэлементов в водах родников Пушкинского района

бонатные для апт-волжского. Сравнительный анализ полученных данных с фондовыми материалами свидетельствует об устойчивости ионного состава вод водоносных горизонтов. Основной фактор формирования макрокомпонентного состава вод — процесс взаимодействия атмосферных осадков с вмещающими породами. При подчиненном значении хлоридов состав воды определяется преимущественно растворением кальцита и доломита, а также гипса.

Среднее содержание микроэлементов находится на уровне значений, характерных для подземных

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Балабанов И.В., Смирнов С.А. 500 родников Подмосковья. М.: Издатель И.В. Балабанов, 2006. 184 с.

Вагнер Б.Б., Манучаряниц Б.О. Геология, рельеф и полезные ископаемые Московского региона: Учеб. пособие по курсу «География и экология Московского региона». М.: МГПУ, 2003. 92 с.

Васильева Е.Ю. Геоэкология родниковых вод Сергиево-Посадского района Московской области: Автореф. канд. дисс. М., 2009. 25 с.

Геологическая карта четвертичных отложений Московской области [Карты]. 1:500 000 // Карта четвертичных отложений / Под ред. Н.И. Сычкина. М.: МПР РФ, 1998.

Геологическая и гидрогеологическая карты СССР масштаба 1:200 000. Сер. Московская. Лист N-37-II. Объясн. зап. СПб.: ВСЕГЕИ, 2001. 130 с.

Геологическая и гидрогеологическая карты СССР масштаба 1:200 000. Сер. Московская. Лист O-37-XXXII. Объясн. зап. М., 1979. 184 с.

Геологическая и гидрогеологическая карты СССР масштаба 1:200 000. Сер. Московская. Лист O-37-XXXIII. Объясн. зап. М., 1978. 159 с.

Гидрогеологическая карта СССР. Масштаб: 1:200 000. Сер. Московская. Лист O-37-XXXII / Под ред. М.И. Тешлера. М., 1965.

ГОСТ 31859-2012. Вода. Метод определения химического потребления кислорода: межгосударственный стандарт (дата введения 2014-01-01). М.: Стандартинформ, 2014. 11 с.

Липатникова О.А., Лубкова Т.Н. Формы нахождения микроэлементов в природных водах водоемов канала имени Москвы и Волго-Балтийской системы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2021. № 1. С. 110–116.

Липатникова О.А., Лубкова Т.Н., Хавина Е.М. Гидрохимическая характеристика водных объектов канала имени Москвы и Волго-Балтийской системы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2020. № 6. С. 69–76.

Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б. и др. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 2. С. 225–237.

Лубкова Т.Н., Липатникова О.А., Филатова О.Р., Балыкова И.В. Рентгенофлуоресцентный анализ сульфат-иона в водных растворах по методу высушенной капли с использованием портативного спектрометра // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 2. С. 59–67.

Мамаев Ю.А., Козловский С.В., Ястребов А.А. Природа, факторы развития и динамика оползней в юрских глинах на территории г. Москвы // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2019. № 4. С. 40–50.

вод зоны выщелачивания умеренного климата и не превышает ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, что свидетельствует об отсутствии значимого загрязнения вод родников.

Термодинамический расчет растворенных форм нахождения микроэлементов в водах обследованных родников показал, что для Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cd преобладающие формы представлены свободными ионами, для Cu и Pb — карбонатными комплексами и комплексами с органическими кислотами.

Позднякова И.А., Кожевникова И.А., Костикова И.А., Томс Л.С. Оценка условий взаимосвязи водоносных горизонтов на основе крупномасштабного картирования геологического строения и гидрогеологических условий г. Москвы // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2012. № 6. С. 527–539.

Сайт Регионального информационного агентства Московской области (РИАМО) URL: <https://riamo.ru> (дата обращения: 04.06.2021).

СанПиН 1.2.3684-21. Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий (Зарегистрировано в Минюсте России 29.01.2021 № 62297). Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573536177> (дата обращения: 22.10.2021).

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 367 с.

Gaillardet Y., Dupre B., Louvat P., Allegre C.J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers // Chem. Geol. 1999. Vol. 159. P. 3–30.

Gaillardet Y., Viers Y., Dupre B. Trace elements in river water. Ch. 7.7 // Treatise on Geochemistry: Second Ed. Elsevier Ltd., 2014. Vol. 7. P. 195–235.

Gibbs R.J. Mechanisms controlling world water chemistry // Science. 1970. Vol. 170. P. 1088–1090.

Gustafsson J.P. Программный пакет Visual-MINTEQ. Версия 3.1. URL: <https://vminteq.lwr.kth.se> (дата обращения: 21.09.2021).

Lipatnikova O.A., Lubkova T.N., Yablonskaya D.A. Approaches to water quality management in water supply sources (by the example of the Ivankovsky and Vyshnevolotsky reservoirs, Russia // In 16th Intern. Multidisciplinary Scie. Geoconference SGEM 2016. Conference proceed., Vol. 3 of Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems. 2016. P. 35–42.

Meysbeck M. Global occurrence of major elements in rivers // Treatise on Geochemistry. Vol. 5. Amsterdam: Elsevier-Pergamon, 2004. P. 207–223.

Piper A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses // Transactions. Amer. Geophys. Un. 1944. Vol. 25, N 6. P. 914–928.

Статья поступила в редакцию 20.04.2022, одобрена после рецензирования 08.06.2022, принята к публикации 26.01.2023