

Особенности геохимии природных вод урочища Кастрополь (южный берег Крымского полуострова)

А. А. Максимова

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск,
Российская Федерация
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Российская Федерация
e-mail: rock.nastaya64@gmail.com

Аннотация. В настоящей работе приведены комплексные гидрогеохимические исследования природных вод урочища Кастрополь. Изученные воды характеризуются преимущественно HCO_3 Ca и HCO_3 Mg-Ca составом с величиной общей минерализации, варьирующей в диапазоне от 220 до 2306 мг/дм³ и содержанием кремния от 0,78 до 6,08 мг/дм³. Геохимические параметры среды изменяются от восстановительных до окислительных с Eh -146,6 – +275,9 мВ, pH 7,4 – 8,5 и содержанием $\text{O}_{2\text{раств.}}$ 1,80 – 7,73 мг/дм³. По геохимическим коэффициентам выделены две группы вод, которые отличаются между собой отношениями Ca/Na, Ca/Mg и Si/Na. В водах накапливаются B, Br, I, Re и Au. В растворе очень сильной миграционной способностью обладают Li, B, Sr, Re и Au. По индексам загрязнения вод тяжелыми металлами установлена высокая степень обогащения вод скважин села Партизанское.

Ключевые слова: гидрогеохимия, индексы загрязнения, урочище Кастрополь, Крымский полуостров

Features of hydrogeochemistry of natural waters the tracts of the Kastropol (southern coast of the Crimean peninsula)

A. A. Maksimova

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk,
Russian Federation
Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation
*e-mail: rock.nastaya64@gmail.com

Abstract. This paper presents comprehensive hydrogeochemical studies of the natural waters the tracts of the Kastropol. The studied waters are mainly characterized by HCO_3 Ca and HCO_3 Mg-Ca composition with total mineralization, which varies from 220 to 2306 mg/dm³ and silicon content from 0,78 to 6,08. The geochemical parameters of the environment vary from the reductive to oxidative setting with Eh from -146,6 to +275,9 mV; pH from 7,4 to 8,5, and $\text{O}_{2\text{dissolved}}$ from 1,80 to 7,73 mg/dm³. Natural waters were divided into two geochemical groups by geochemical coefficients that differ from each other in their relations Ca/Na, Ca/Mg and Si/Na. B, Br, I, Re и Au accumulate in the waters. Li, B, Sr, Re and Au have a very strong migration ability in solution. According to the indices of water pollution with heavy metals, a high degree of enrichment of the waters of wells in the Partizanskoye village was established.

Keywords: hydrogeochemistry, pollution indices, the tracts of the Kastropol, Crimean peninsula

Введение

В последние годы все больше работ проводится по оценке экологического состояния природных вод в условиях изменяющегося климата. Роль детальных исследований по геохимии природных вод и оценке их качества для целей питье-

евого водоснабжения населения в мире возрастает. Крымский полуостров не является исключением. Наиболее остро проблемы по снабжению населения водой питьевого качества стоят в его степных районах и на севере [1]. В качестве основной области питания эксплуатируемых водоносных горизонтов выступают три гидрогеологические структуры: Равнинно-Крымского, Азово-Кубанского артезианских бассейнов и гидрогеологической складчатой области мегаантиклинария Горного Крыма [2].

Южный берег Крымского полуострова обладает наибольшей привлекательностью для туристов. В этой связи его освоение для индустрии идет очень высокими темпами. Для действующей инфраструктуры и новых проектов необходимы актуальные сведения по химическому составу питьевых вод (макро-, микрокомпонентному составу от Li до U).

Токсикологическое влияние природных вод на живые организмы проводится многими исследователями [3-5]. Комплексное изучение состава природных вод показывает, что на поведение химических элементов влияет не только взаимодействие вод с горными породами, но и такие процессы, как растворение, ионный обмен и сорбция-десорбция [7-9].

С 2016 года коллектив лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири ИНГГ СО РАН занимается изучением процессов формирования состава вод различного изотопно-геохимического облика в пределах различных ландшафтно-климатических зон Крымского полуострова (от гор до степей). Из последних работ следует отметить следующие [10-15].

Территория исследований расположена в пределах Южного берега Крымского полуострова недалеко от поселка городского типа Гурзуф. Урочище Кастрополь приурочено к предгорной местности, отбор проб происходил на высотах 337 – 970 метров над уровнем моря (рис. 1).

Материалы и методы

В период экспедиционных работ 2021 года было отобрано 17 проб природных вод из каптажей урочища Кастрополь, скважин села Партизанское и реки Путаамис. Непосредственно на объектах были определены нестабильные параметры (рН, Eh, температура, содержание растворенного O_2 , HCO_3^-) с помощью полевой гидрогеохимической лаборатории и полевого оборудования (Hanna HI9125, кислородомер АКПМ-1-02Л), общая минерализация вод (кондуктометр S3-Field kit Seven2Go, Mettler Toledo). Лабораторное изучение химического состава методами титриметрии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проводилось в ПНИЛ гидрогеохимии ИШПР ТПУ. Название химического типа дано по классификации С.А. Щукарева (в формулу добавлены макрокомпоненты с содержанием >10 %-экв) по оттеночному принципу от меньшего к большему.

Разделение данных на однородные геохимические совокупности по процессам формирования состава с оценкой интенсивности их проявления выполнено на основе соотношения химических элементов в водах. Коэффициенты Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si использованы для оценки особенностей обогащения

вод за счет процессов гидролиза алюмосиликатов и конгруэнтного растворения карбонатов; $SO_4/Cl \gg 1$ и $rNa/rCl \gg 1$ – гидролиза алюмосиликатов и окисления сульфидных минералов; пропорциональное увеличение значений $SO_4/Cl=1$, $rNa/rCl \geq 1$, $Ca/Na > 0$ – испарительного концентрирования.

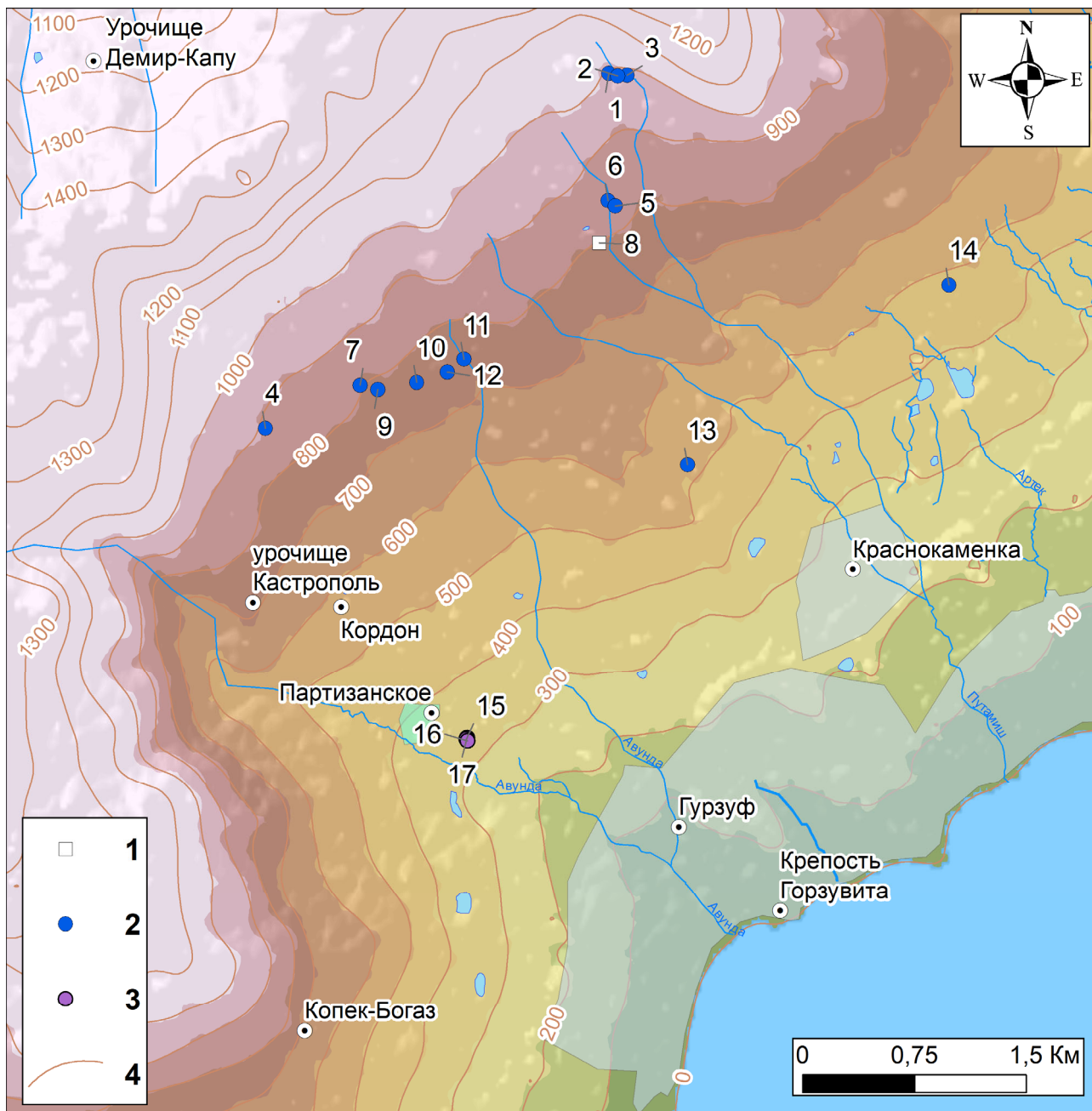


Рис. 1. Местоположение изученных объектов.

1 – поверхностные воды реки Путаミス (№8); 2 – каптажи (1 – 504 г Путаミス 6, 2 – 504 га Путаミス 6-а, 505 г, 3 – Путаミス-6Б, 4 – Маргала, 5 – 508 г - Путаミス-5, 6 – А5, 509 г – Путаミス, 7 – Верхний Крест, 9 – Нижний Крест, 10 – Свободный и Тихий, 11 – Цуруба нижняя, 12 – Цуруба верхняя, 13 – Горелый камень, 14 – Лекон-Чокрак; 3 – скважины (15 – скважина № 2, глуб. 93 м, 16 – скважина № 3, глуб. 73 м, 17 – скважина № 1, глуб. 76 м); 4 – изогипсы, (а.о., м).

Для выявления степени концентрирования химических элементов в природных водах были рассчитаны коэффициенты концентрации (Kk_i) и водной миграции по А.И. Перельману (Kx_1). Первый рассчитывается как: $Kk_i = \frac{m_x}{n_x}$, где m_x – содержание элемента в воде; n_x – кларк литосферы в % (по Н.А. Григорьеву [16]). Второй: $Kx_1 = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$, где m_x – содержание элемента в воде (мг/дм^3); a – минерализация (мг/дм^3) и n_x – кларк литосферы в %.

В работе были рассчитаны различные показатели оценки загрязнения природных вод тяжелыми металлами (ТМ). Индекс НЕИ [17] представляет общее качество природных вод по отношению к содержанию ТМ и рассчитывается как:

$$\text{НЕИ} = \sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\text{МАС}_i},$$

где M_i и МАС_i – содержание элемента в воде и предельно допустимая концентрация i -го ТМ. Классификация поверхностных вод по НЕИ следующая: $x < 10$ низкая; $10 < x < 20$ умеренное и $x > 20$ сильное загрязнение.

Совокупное воздействие отдельных ТМ на качество природных вод определяется индексом загрязнения тяжелыми металлами (НПИ) [17],

$$\text{НПИ} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i},$$

где W_i – удельный вес i -го ТМ, Q_i – субиндекс i -го ТМ, n – количество ТМ, для данного исследования. Субиндекс (Q_i) рассчитывается как:

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - I_i|}{S_i - I_i} \cdot 100,$$

где M_i (мг/дм^3) – исследуемое значение i -го ТМ. S_i и I_i являются рекомендуемые значения содержания элемента в питьевых водах и предельно допустимая концентрация соответственно. Значение НПИ ниже 100 указывает на низкое загрязнение тяжелыми металлами, а выше – на то, что вода непригодна для употребления.

Индекс нагрузки загрязнения (PLI) [17] рассчитывается для оценки степени загрязнения всех ТМ в водах по формуле:

$$Q_i = (CF_1 \cdot CF_2 \cdot CF_3 \cdot \dots \cdot CF_n)^{1/n},$$

где, CF – это отношение содержания элемента в воде к фоновой концентрации. Полученные данные классифицируются следующим образом: $x \leq 0$ исходный уровень загрязнения; $0 \leq x \leq 1$ базовый и $x \leq 1$ прогрессирующий.

Результаты и обсуждение

Разделение имеющихся гидрогеохимических данных на однородные геохимические совокупности позволило выделить две геохимические группы: 1) воды каптажей и поверхностных вод реки Путапис и 2) скважин села Партизанское.

Воды каптажей характеризуются преимущественно $\text{НСО}_3 \text{Ca}$ и $\text{НСО}_3 \text{Mg-Ca}$ составом с величиной общей минерализации, варьирующей от 232 до 430 мг/дм^3 , и содержанием кремния 1,34 – 2,22 мг/дм^3 (рис. 2, табл. 1).

Геохимические параметры среды отвечают окислительной обстановке с Eh +205 – +276 мВ, рН 7,6 – 8,1 и $\text{O}_{2\text{раств.}}$ 6,50 – 7,73 мг/дм^3 . Средние геохимические

коэффициенты составляют: Ca/Si 40,09, Mg/Si 3,56, Na/Si 2,61, Si/Na 0,45, Ca/Na 17,94, Ca/Mg 17,40, rNa/rCl 1,53 и SO₄/Cl 2,58 и свидетельствуют о накоплении кальция в растворе в результате взаимодействия с карбонатными породами. Речные воды характеризуются HCO₃ Mg-Ca составом с величиной общей минерализации 311 мг/дм³ и содержанием кремния 1,64 мг/дм³. Геохимическая обстановка окислительная с Eh +241 мВ, рН 8,5 и O₂раств. 7,09 мг/дм³. Средние геохимические коэффициенты составляют: Ca/Si 41,43, Mg/Si 3,17, Na/Si 1,85, Si/Na 0,54, Ca/Na 22,44, Ca/Mg 13,08, rNa/rCl 1,28 и SO₄/Cl 3,02. Как можно заметить, практически все значения коэффициентов сопоставимы с коэффициентами вод каптажей, что может говорить об их геохимическом родстве.

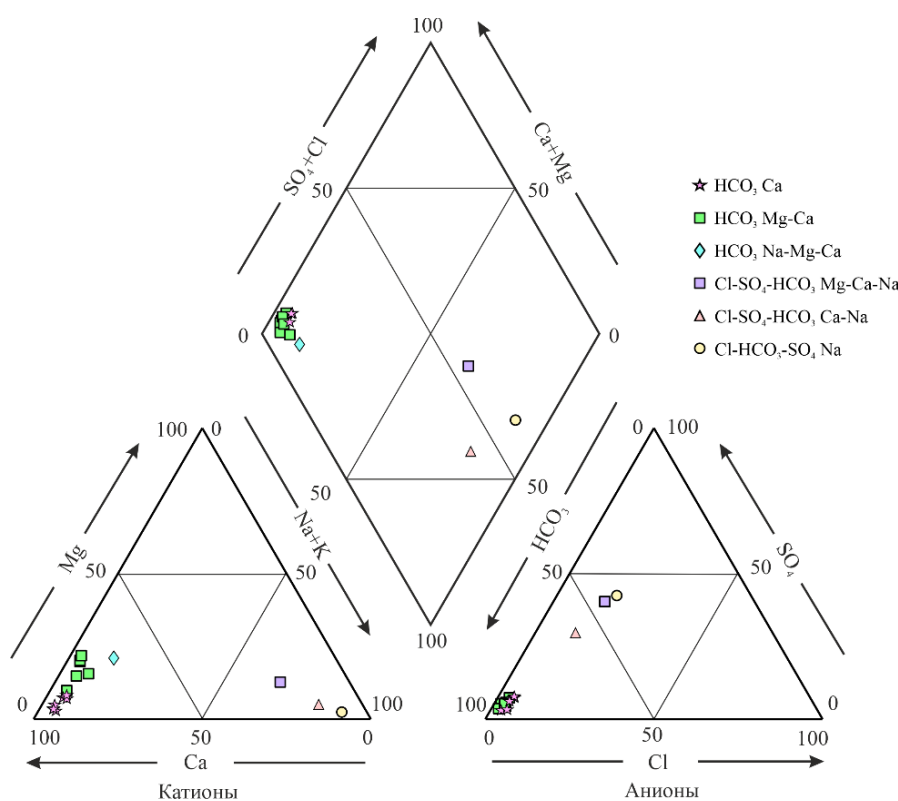


Рис. 2. Диаграмма Пайпера химического состава природных вод.

Подземные воды села Партизанское значительно отличаются от первой группы. Они отвечают Cl-SO₄-HCO₃ Mg-Ca-Na, Cl-SO₄-HCO₃ Ca-Na и Cl-HCO₃-SO₄ Na составам с величиной общей минерализации 1479 – 2306 мг/дм³ и содержанием кремния 3,83 – 4,27 мг/дм³. Геохимическая обстановка отвечает восстановительной среде с Eh -147 – -65 мВ, рН 7,5 – 7,7 и O₂раств. 1,80 – 3,73 мг/дм³. По сравнению с водами каптажей средние величины геохимических коэффициентов возрастают у Mg/Si 5,01, Na/Si 117,38, rNa/rCl 5,50 и SO₄/Cl 3,52, и снижаются у Ca/Si 15,59, Si/Na 0,01, Ca/Na 0,16 и Ca/Mg 3,33. Такие значения могут свидетельствовать о существенном накоплении натрия в растворе, возможно вследствие взаимодействия вод с алюмосиликатными породами со вкладом антропогенного влияния.

В микрокомпонентном составе вод выявлен широкий спектр химических элементов от лития до урана. Высокие содержания установлены у (рис. 3а) кремния ($1,34 - 4,27$ мг/дм³), стронция ($0,08 - 1,42$ мг/дм³), брома ($0,004 - 0,425$ мг/дм³) и бора ($0,005 - 0,413$ мг/дм³). С ростом общей минерализации возрастают концентрации практически всех микрокомпонентов. Расчет коэффициентов концентрации (рис. 3б) установил накопление в растворе В ($0,03$), Br ($0,20$), I ($0,50$), Re ($0,01$) и Au ($0,04$). Этот факт подтверждается значениями коэффициентов водной миграции (рис. 3в). Выявлена степень интенсивности переноса химических элементов в растворе. Так, очень сильной миграционной способностью (>10) обладают В, Se, Br, I; сильной ($1 < n < 10$) – В, Sr, Re, Au; средней ($0,1 < n < 1$) – Li, Sc, As, Mo, Sb, U; слабой (инертные) ($< 0,1$) – Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Y, Zr, Nb, Ag, In, Sn, Cs, Ba, Ta, W, Tl, Pb, Bi и Th.

По изученным данным наблюдается высотная зональность. Так, на высотах от 337 до 970 прослеживается уменьшение минерализации от 2306 до 327 мг/дм³, а такие параметры как Eh, pH и O₂раств. наоборот растут от -76 до +225 мВ, от 7,5 до 7,8, от 3,73 до 7,07 мг/дм³ соответственно. Интересно отметить, что значения водородного показателя максимальны на высоте примерно 780-800 метров над уровнем моря и составляют 8,0 – 8,5, а минимальны на высотах 337 и 815 метров (pH 7,5 и 7,6).

Оценка степени загрязнения природных вод была выполнена путем анализа распределения в них тяжелых металлов. Для этой цели были рассчитаны коэффициенты загрязнения вод тяжелыми металлами. Так, индекс HEI для подземных вод изменяется от 1 до 6 (см. табл. 1), что отвечает низкой степени их загрязнения ТМ, а для каптажей равен 0. По индексу НРІ, значение которого составляет 185, непригодными для употребления являются воды из скважины №3 глубиной 73 метра в селе Партизанское. Индекс РІІ в подземных водах варьирует от 1 до 3, а в каптажах от 0 до 1, из чего следует вывод, что воды из двух скважин (№2 и 3) села Партизанское находятся на прогрессирующей стадии загрязнения ТМ. Таким образом, если брать индексы загрязнения тяжелыми металлами в совокупности, то воды урочища Кастрополь отвечают всем нормам и не загрязнены тяжелыми металлами, кроме вод скважин села Партизанское, которые имеют тенденцию к ухудшению своего качества и обогащены ТМ.

Таблица 1

Химический состав природных вод урочища Кастрополь

№ на рис. 1	Высота	O ₂ раств.	Eh	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	M*	G**	Si	HEI	HPI	PLI
	м	МГ/ДМ ³	мВ		МГ/ДМ ³									МКСМ/СМ			
1	970	7,07	248	7,8	225	12	5	55	11	10	3,98	327	355	1,57	0	1	0
2	965	7,39	262	7,8	217	13	4	60	11	2	0,70	312	337	2,13	0	4	0
3	962	7,40	251	7,8	216	10	5	60	8	7	0,75	311	336	1,74	0	1	0
4	878	7,57	252	7,7	251	9	4	82	2	4	0,85	356	421	1,63	0	1	0
5	815	6,50	276	7,6	241	9	3	68	8	5	1,12	337	379	1,72	0	1	0
6	814	6,98	260	7,7	241	13	3	66	11	3	0,76	340	349	1,69	0	1	0
7	797	7,54	225	8,0	192	7	6	71	3	3	0,51	297	355	1,34	0	2	0
8	788	7,09	241	8,5	210	11	4	68	5	3	2,13	311	367	1,64	0	1	0
9	781	7,5	233	8,1	199	8	3	70	2	3	0,56	297	349	1,61	0	2	0
10	771	7,44	232	7,8	300	14	6	100	3	4	0,74	430	502	2,05	0	1	0
11	731	7,44	215	7,9	244	15	6	80	4	6	1,42	365	296	2,05	0	4	0
12	731	7,73	205	8,1	136	11	4	54	3	4	0,78	232	429	1,49	0	1	0
13	512	6,77	255	8,0	230	17	7	86	5	5	0,98	370	432	2,22	0	2	0
14	470	7,12	269	7,6	239	17	5	68	11	3	0,89	347	391	1,92	0	6	1
15	338	2,43	-147	7,7	845	349	100	62	16	447	2,92	1822	2374	4,05	3	69	2
16	338	1,80	-65	7,7	747	641	195	46	13	649	1,31	2306	3244	3,83	6	185	3
17	337	3,73	-76	7,5	545	401	106	83	33	308	1,54	1479	2074	4,27	1	47	1

Примечание: * – минерализация; ** п – электропроводность.

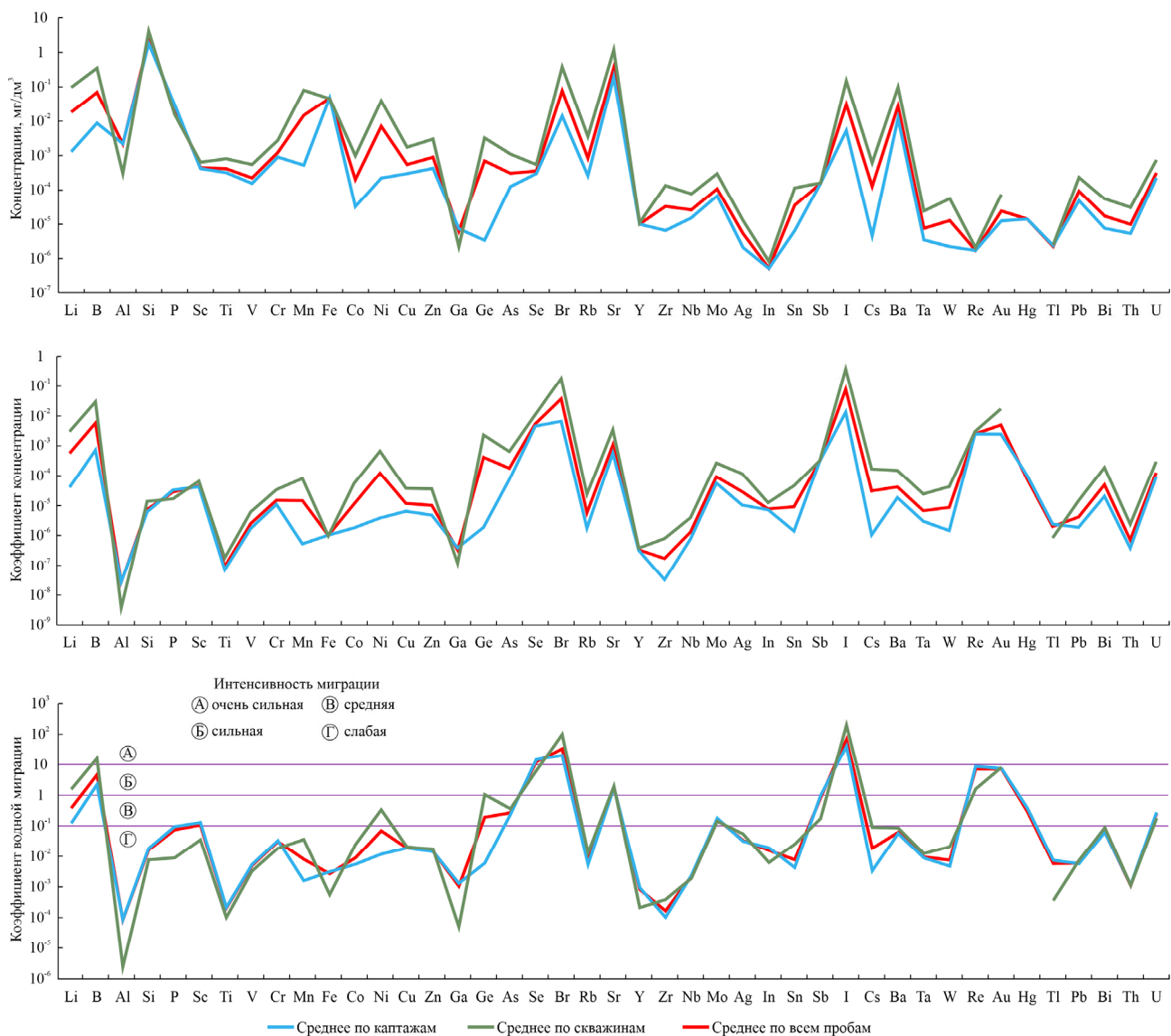


Рис. 3. Спектр распределения микрокомпонентов в природных водах урочища Кастрополь (а), распределение коэффициентов концентраций (б), ряды миграции микрокомпонентов в природных водах (в)

Заключение

В результате, изученные воды характеризуются преимущественно $\text{HCO}_3 \text{ Ca}$ и $\text{HCO}_3 \text{ Mg-Ca}$ составом с величиной общей минерализации, варьирующей в диапазоне от 220 до 2306 мг/дм³. Разделение имеющихся гидрогеохимических данных на однородные геохимические совокупности позволило выделить две группы природных вод: первая формируется в результате взаимодействия вод с карбонатными породами и включает в себя воды каптажей и поверхностных вод реки Путапис со значениями Ca/Na , Ca/Mg , Ca/Si 17,94; 17,40; 40,09 соответственно, а второй – алюмосиликатного состава (скважины села Партизанское со средними значениями коэффициентов Ca/Na , Ca/Mg , Ca/Si 0,16; 3,33; 15,59 соответственно). Это также отмечается и по коэффициенту Na/Si , который для первой группы равен 2,61, а для второй 117,38. В микрокомпонентном составе от-

мечаются высокие содержания Si, Sr, Br и В. По коэффициентам концентрации в растворе накапливаются В, Br, I, Re и Au. По коэффициентам водной миграции очень сильно миграционно способны В, Se, Br, I; сильно Li, B, Sr, Re, Au. По результатам расчета индексов загрязнения тяжелыми металлами, где HEI составляет 1 – 6 в скважинах, 0 в каптажах и реке; HPI 47 – 185 в скважинах, 1 – 4 в каптажах и PLI 1 – 3 в скважинах, 0 – 1 в каптажах, выявлено обогащение вод скважин села Партизанское ТМ.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Сесь К.В. Гидрогеология и гидрогеохимия Крымского полуострова в свете проблемы питьевого водоснабжения // XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием: сб. материалов. – 2018. – С. 339-346.
2. Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Оценка качества подземных вод верхнеюрских отложений юго-западных районов Крымского полуострова для целей питьевого и сельскохозяйственного водоснабжения // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – № 4. – С. 52-57.
3. Labidi S., Dachraoui M., Mahjoubi H., Lemaitre N., Salah R.B., Mtimet S. Natural radioactive nuclides in some Tunisian thermo-mineral springs // Journal of Environmental Radioactivity. – 2002. – V. 62. – PP. 87–96.
4. Lin C.-C., Chu T.-C., Huang Y.-F. Variations of U/Th-series nuclides with associated chemical factors in the hot spring area of northern Taiwan // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – V. 258. – No. 2. – PP. 281–286.
5. Салибаева З.Н. Распределение микроэлементов в водах основных рек Таджикистана // Наука и новые технологии. – 2013. – № 7. – С. 35-42.
6. Абдушукуров Д.А., Кобулиев З.В., Мамадалиев Б., Минаев В.Е. Тяжелые металлы в бассейне реки Гунт на Западном Памире // Вестник КРСУ. – 2017. – Т. 17. – № 1. – С. 101-106.
7. Guo H., Zhao W., Li H., Xiu W., Shen J. High radionuclides in groundwater of an inland basin from Northwest China: Origin and fate // ACS Earth Space Chem. - 2018. – V. 25. – P. 33.
8. Dhurandhar A.P., Ranjan R. Imaging and integration of hydrogeochemical data for characterization of groundwater quality around Jabalpur, India // Bulletin of Engineering Geology and the Environment. – 2019.
9. Zhang P., Cheng H., Liu W., Mo L., Li X., Ning Y., Ji M., Zong B., Zhao C. Geochemical and isotopic (U, Th) variations in lake waters in the Qinghai Lake Basin, Northeast Qinghai-Tibet Plateau, China: origin and paleoenvironmental implications // Arabian Journal of Geosciences. – 2019. – V. 12. – P. 92.
10. Новиков Д.А., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Новый взгляд на гидрогеологические условия города федерального значения Севастополь // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 8. – С. 105-122.
11. Новиков Д.А., Копылова Ю.Г., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Пырьев А.Н., Хващевская А.А., Ничкова Л.А., Сигора Г.А., Яхин Т.А. Новые изотопно-гидрогеохимические данные по составу природных вод Байдарской долины (крымский полуостров) // Геология и геофизика. – 2021. – Т. 62. – № 12. – С. 1705-1726.
12. Хващевская А.А., Новиков Д.А., Копылова Ю.Г., Сметанина И.В., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф. Роль системы "вода - порода" в процессах формирования состава природных

вод Севастопольской городской агломерации // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 1 – С. 118-128.

13. Новиков Д.А., Корнеева Т.В., Копылова Ю.Г., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Хващевская А.А. Первые данные о распределении урана и тория в природных водах Байдарской долины (Крымский полуостров) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29. – № 4. – С. 461-471.

14. Nichkova L.A., Novikov D.A., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Sigora G.A., Khomenko T.Yu. Geochemistry of natural waters of the Baydar valley (Crimean Peninsula) // E3S Web Conferences. – 2019. – V. 98. – 01036.

15. Novikov D.A., Nichkova L.A., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Pyryaev A.N., Sigora G.A., Khomenko T. Yu. Distribution of the stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, δD and $\delta^{13}\text{C}$) in natural waters of the Baydar valley (Crimean Peninsula) // E3S Web Conferences. – 2019. - V. 98. – 01038.

16. Григорьев Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 383 с.

17. Karaouzas I., Kapetanaki N., Mentzafou A., Kanellopoulos T.D., Skoulikidis N. Heavy metal contamination status in Greek surface waters: A review with application and evaluation of pollution indices // Chemosphere. – 2021. – V. 263. – 128192.

© А. А. Максимова, 2022