

УДК 556.3; 550.46; 550.424.6

Е.П. Каюкова¹, Е.А. Филимонова²

КАЧЕСТВО ПРЕСНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ГОРНОГО КРЫМА (ДОЛИНА Р. БОДРАК)

*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 Embankment, 7/9
Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Рассмотрено качество пресных подземных вод в предгорьях Крыма, в том числе используемых для водоснабжения Крымской базы Санкт-Петербургского государственного университета и Крымского учебно-научного центра имени проф. А.А. Богданова МГУ имени М.В. Ломоносова. Представлены результаты многолетнего мониторинга химического состава пресных вод, используемых в питьевых целях, и выявлены приоритетные загрязнители. Проведено гидрохимическое моделирование для расчета миграционных форм химических элементов и последующей оценки их токсичности. Изучаемая территория находится в области активного водообмена, поэтому в подземных водах многие химические элементы содержатся в концентрации ниже уровня биологически значимых.

Ключевые слова: качество питьевых вод, Горный Крым, нитратное загрязнение, миграционные формы.

The quality of fresh groundwater in the foothills of the Crimea, including that used for the water supply of the Crimean base of St. Petersburg State University and the Crimean educational and scientific center of Lomonosov Moscow State University, is considered. The results of long-term monitoring of the chemical composition of fresh water used for drinking purposes are presented and priority pollutants are identified. Hydrochemical modeling was carried out to calculate transport forms of chemical elements and subsequent assessment of their toxicity. The study area is located in the area of active water exchange, so in the groundwater most of the chemical elements are contained in concentrations below the level of biologically significant.

Keywords: quality of drinking water, Mountainous Crimea, nitrate pollution, transport forms.

Введение. В настоящее время, когда Крымский полуостров испытывает серьезные проблемы с количеством водных ресурсов, на качество воды обращают меньше внимания, тем не менее это важный вопрос, связанный непосредственно со здоровьем людей.

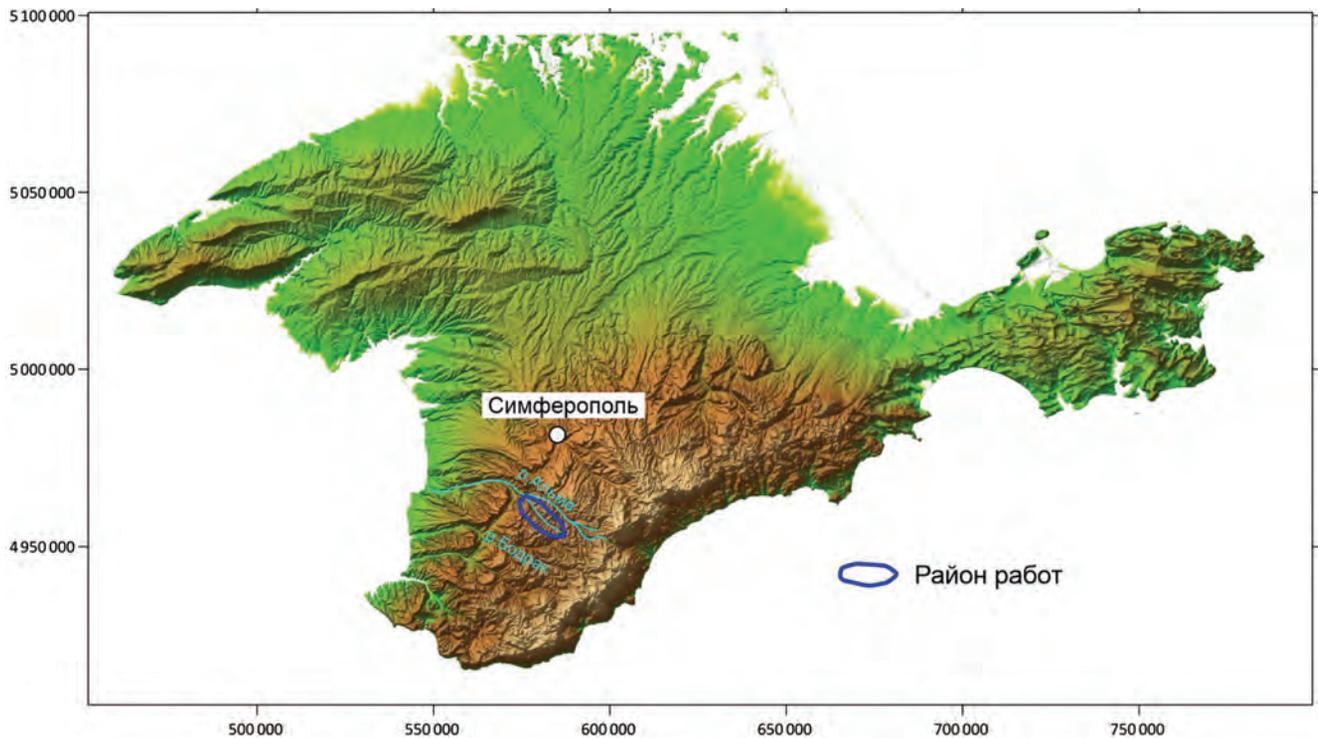
В Крыму для хозяйственно-питьевого водоснабжения используются подземные воды и/или родниковый сток, при дефиците подземных вод дополнительным источником служат поверхностные воды. Централизованные водозаборы обычно представлены приречным типом, как, например, водозаборы д. Трудолюбовка и пос. Скалистое. Подземные воды в исследуемом районе характеризуются невысокой антропогенной нагрузкой, которая связана главным образом с сельскохозяйственной деятельностью и отсутствием канализации. Река Бодрак зарегулирована, более десяти ставков (прудов) накапливают паводковые воды, которые отчасти нарушают гидрологический и гидрогеологический режимы территории, однако позволяют решать хозяйственные проблемы в засушливые периоды.

Обычно летом на территории бассейна р. Бодрак возникают проблемы, связанные как с количеством, так и с качеством питьевых и хозяйственных вод. Существующее централизованное водоснабжение часто не способно удовлетворить потребности населения, вынуждая людей пользоваться собственными колодцами и скважинами или использовать родниковую воду, при этом качество воды часто не отвечает санитарным нормам.

При оценке качества питьевых вод в Российской Федерации опираются на СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», в котором представлены значения предельно-допустимой концентрации (ПДК) для ряда компонентов. В то же время существуют публикации, в которых показано отрицательное влияние на здоровье человека не только высокой, но и низкой концентрации ряда элементов питьевых вод, т.е. важен сбалансированный набор макро- и микрокомпонентов в составе питьевых вод. В последние десятилетия появилось такое понятие, как

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра гидрогеологии, доцент; *e-mail*: erkaucy@gmail.com;

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, доцент; *e-mail*: ea.filimonova@yandex.ru



Обзорная карта района исследований

«физиологическая полноценность воды», которую в настоящее время оценивают исходя из СанПиН 2.1.4.1116-02 «Вода питьевая. Гигиенические требования к качеству воды расфасованной в емкости». В этом документе для ряда компонентов введено понятие «минимально допустимая концентрация».

Первые публикации, связанные с вопросами физиологической полноценности воды, используемой в питьевых целях, представлены сотрудниками кафедры гидрогеологии СПбГУ еще в 1990-х гг. Эти вопросы освещены в работах А.Н. Воронова, А.А. Шварца, М.В. Барвиш и др. [Воронов, Шварц, 1994, 1995; Шварц, 2018]. Термин «биологически значимая концентрация» (БЗК) элементов в питьевых водах предложен М.В. Барвиш и А.А. Шварцем [Барвиш, Шварц, 2000], это такая концентрация, при которой поступление элемента в организм человека с водой может сказываться на общем микроэлементном балансе человека, при этом за нижний предел (НПБЗК) принимается величина, при которой поступление элемента в организм с питьевой водой составляет 5% от общего среднестатистического поступления, при этом ежедневное потребление питьевой воды принято равным 2 л [Шварц, 2018; Барвиш, Шварц, 2000]. Этим проблемам посвящены публикации и других авторов [Рахманин, Михайлова, 2018].

Большое значение при исследовании химического состава и оценке качества питьевых вод имеет изучение миграционных форм химических элементов, поскольку разные формы миграции одного и того же элемента могут оказывать разное воздействие на организм человека вследствие их

различной токсичности. Этим вопросам посвящены работы [Линник и др., 2007; Крайнов и др., 2004].

Для Крыма экологическое состояние водных ресурсов всегда имело большое значение, качество подземных и поверхностных вод хорошо изучено в восточной части Бахчисарайского района [Семенова, 1997; Шумигина и др., 2006; Каюкова и Чарыкова, 2010; Каюкова, 2017; Каюкова и др., 2020]. Мониторинг природных вод Горного Крыма проводится с 1998 г. по настоящее время исключительно в летний период, что связано с проведением учебных геологических практик студентов СПбГУ и МГУ имени М.В. Ломоносова.

На природные особенности вод в пределах населенных пунктов (повышенная жесткость воды, плохая защищенность водоносных горизонтов) накладывается антропогенное загрязнение, главным образом нитратное. При этом устойчивое нитратное загрязнение характерно преимущественно для воды колодцев в населенных пунктах (пос. Скалистое, Прохладное, д. Трудолюбовка). Сравнение ПДК химических элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования с их средним содержанием в водах изучаемого района показывает, что для ряда элементов значения ПДК достаточно высоки и не могут служить характеристикой некоторых гидрохимических аномалий

Район исследований. Исследования проводились в среднем течении бассейна р. Бодрак в пределах Качинского антиклинория Горного Крыма (рисунок). В геологическом строении территории выделяются два структурных этажа: нижний и верхний. Нижний этаж включает сильнодислоци-

рованные флишевые отложения таврической серии (T_3-J_1tv), тектонически раздробленные флишоиды эскиординской серии (T_3-J_1es) и вулканогенно-осадочный комплекс (J_2b). Верхний структурный этаж представляет собой пологую моноклиналь, падающую на северо-запад под углами $8-12^\circ$ и сложенную терригенно-карбонатными отложениями мелового и палеогенового возраста [Каюкова, Котова, 2017].

Гидрогеологическая стратификация исследуемого района представлена следующими водоносными и водоупорными подразделениями [Каюкова, Филимонова, 2020]:

четвертичный водоносный горизонт;
 среднеэоценовый водоносный горизонт;
 верхнепалеоценово-нижнеэоценовый водоупорный горизонт;
 датско-инкерманский водоносный комплекс;
 верхнесантонско-верхнемаастрихтский преимущественный водоупор;
 верхнетуронско-коньякский водоносный горизонт;
 нижнесеноманско-нижнетуронский водоупорный горизонт;
 верхнеальбско-нижнесеноманский водоносный горизонт;
 верхнеальбский водоупорный горизонт;
 верхнебарремско-аптский водоупорный горизонт;
 валанжин-нижнебарремский водоносный горизонт;
 водоносная зона вулканогенно-осадочной толщи;
 байосский региональный водоупорный горизонт;
 верхнетриасово-нижнеюрский региональный водоупорный горизонт.

Питание грунтовых вод в бассейне р. Бодрак осуществляется по всей площади бассейна главным образом за счет атмосферных осадков (около 600 мм/год), конденсации влаги в зоне аэрации, поверхностного стока и отчасти за счет транзитных подземных вод.

Методы исследований. Концентрацию макрокомпонентов Cl^- , HCO_3^- , Ca^{2+} и жесткость определяли объемным (титриметрическим) методом в лаборатории Крымской базы СПбГУ в д. Трудолюбовка. Сульфаты определяли весовым методом путем осаждения в кислой среде хлористого бария в виде сернокислого бария в лаборатории кафедры гидрогеологии СПбГУ. Удельную электропроводность (УЭП) и pH воды определяли непосредственно в полевых условиях приборами фирмы HANNA.

Содержание микрокомпонентов в природных водах (более 20 элементов) и макрокатионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) измеряли методами ICP ES (атомно-эмиссионный спектрометр ICAP61E) и ICP MS (масс-спектрометр Agilent 7500) в лаборатории ГУП «Водоканал» Санкт-Петербурга и в лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского геологического института имени А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Предварительно образцы консервировали азотной кислотой (2%). Пределы обнаружения (мг/л) для

катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} — 0,001; 0,005; 0,005; 0,0001 соответственно.

Концентрацию нитратов определяли электрохимическим методом на портативном иономере И-500 с помощью ионоселективного электрода (предел допустимой относительной погрешности измерения концентрации — 2 ед. рХ).

Гидрохимическое моделирование выполнено с использованием программного комплекса PHREEQC Interactive 2.15.0 [Parkhurst, Appelo, 1999], разработанного для моделирования равновесных процессов массопереноса и процесса растворения. Программа использована для расчета миграционных форм растворенных в воде химических элементов.

Результаты исследований и их обсуждение.
Качество вод центрального водоснабжения. Крымское предгорье не является территорией с серьезными водными проблемами по сравнению с некоторыми другими районами Крыма, однако на фоне глобальных климатических изменений дефицит хозяйственно-питьевых вод ощущается и здесь, что в свою очередь отражается и на качественном составе используемых хозяйственно-питьевых вод.

Ресурсы хозяйственно-питьевых вод формируются за счет естественного речного стока и подземных вод, имеющих метеогенную природу (это главным образом более легкие зимне-весенние атмосферные осадки) [Каюкова, 2016]. Учебно-научная база Санкт-Петербургского государственного университета, расположенная практически в центре д. Трудолюбовка, снабжается водой за счет централизованного водоснабжения деревни. Население пос. Прохладное (в том числе база РГГРУ имени Серго Орджоникидзе (МГРИ)) получают воду из водозабора, расположенного на территории Московского оврага (источник Вербочки).

База МГУ имени М.В. Ломоносова — Крымский учебно-научный центр имени проф. А.А. Богданова (КУНЦ) в настоящее время обеспечивается за счет родникового стока из верхнеальбских песчаников в пос. Прохладное. Источник Вербочки служит дополнительным источником воды в засушливые периоды. Первоначально планировали обеспечивать базу Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова водой из верхнеальбских песчаников мангушской свиты. Симферопольскими специалистами были пробурены две скважины в верховье оврага Мендер, однако скважины оказались безводными. Поэтому одновременно с сооружением базы МГУ имени М.В. Ломоносова была перехвачена вода Верхнего фонтана пос. Прохладное, построена насосная станция и проложена водопроводная труба к будущей базе (бурение на воду на территории базы МГРИ также не принесло ожидаемого результата) [Найдин, 1997]. Позже база МГУ снабжалась за счет месторождения Вербочки. В настоящее время основной расход поступает из водозаборного узла, расположенного в пос. Прохладное и оборудованного на родниковой сток из верхнеальбских пес-

чаников. В многоводные периоды дебит достигает 50–60 м³/сут, в маловодные периоды снижается до 10–20 м³/сут и меньше. Летом 2020 г. дебит родника составил всего 2 м³/сут. По результатам анализов, выполненных в ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Крым и г. Севастополе» в 2014–2020 гг., подземные воды пресные (сухой остаток 497–501 мг/дм³), характеризуются околонейтральной реакцией среды (рН 7–7,6), содержание хлоридов составляет 35–37,8 мг/дм³ (при ПДК 350 мг/дм³), сульфатов — 41,6–62 мг/дм³ (при ПДК 500 мг/дм³). Органолептические и санитарно-бактериологические показатели качества подземных вод соответствуют требованиям СанПиН 1.2.3685-21. Концентрация аммиака составляет 0,08 мг/дм³ (при ПДК 1,5 мг/дм³); нитритов — 0,003 мг/дм³ (при ПДК 3 мг/дм³); нитратов — 25,69 мг/дм³ (при ПДК 45 мг/дм³). Таким образом, состав подземных вод из верхнеальбских песчаников, используемых для водоснабжения КУНЦ, по измеренным показателям соответствует требованиям СанПиН 1.2.3685-21.

Наиболее подробно изучен водозабор д. Трудолюбовка, расположенный на правом борту р. Бодрак почти в центре деревни. В настоящее время, как и другие объекты водоснабжения и водоотведения в бассейне р. Бодрак, этот водозабор передан в государственную собственность и обслуживается Бахчисарайским филиалом ГУП РК «Вода Крыма». Трудолюбовка входит в состав Скалистовского сельского поселения, здесь около 180 дворов, в которых проживают более 500 человек взрослого населения. В летний сезон на базе Санкт-Петербургского государственного университета 50–100 студентов проводят геологическую полевую практику.

Трудолюбовский водозабор обеспечивается водой за счет подрусового потока р. Бодрак, родникового стока и дренажной системы Ленинградского оврага. Родник называется Эмиров источник и расположен непосредственно рядом с водозаборным узлом (ВЗУ) в левом борту р. Бодрак. Минимальный расход родника в различные годы составлял от 130 до 150 м³/сут. В табл. 1 показан мониторинг дебита Эмирова источника, хорошо видна связь расхода с количеством атмосферных осадков. Вода пресная гидрокарбонатно-кальциевая, щелочная, от умеренно жесткой до жесткой:

$$M(0,5-0,7) \frac{HCO_3(71-93)}{Ca(74-75)} pH(6-7).$$

Таблица 1

Величины дебита Эмирова источника и атмосферных осадков*, выпавших в период с сентября по апрель

Год опробования	2002	2005	2010	2017	2020
Дебит источника, м ³ /сут	144	147	126	200	75
Эффективные осадки, мм (сентябрь–апрель)	263	282	294	355	205

*Для расчетов использованы осадки по метеостанции г. Симферополя [gp5.ru, 1.10.2020].

Количество родникового стока, поступающего в водозабор из Ленинградского оврага, сильно варьирует по годам, что связано не только с климатическими изменениями, но и с проблемами трубопровода. В июне 2005 г. дебит составлял 112 м³/сут, в июле 2010 г. — 79 м³/сут. Значительное количество воды теряется в самом овраге, устье которого всегда подтоплено. Например, 16 июня 2005 г. проводились замеры дебита р. Бодрак у водозабора д. Трудолюбовка и ниже Ленинградского оврага. По этим данным из Ленинградского оврага можно получить как минимум в 3 раза больше воды. По данным полевых работ летом 2010 г. общий дебит родниковых вод, поступающих в приемный колодец водозабора, составил около 200 м³/сут, при этом около 50 м³ воды терялось уже на водозаборе, а часть при транспортировке, так как старые трубы постоянно лопаются.

В зимний сезон жители д. Трудолюбовка не испытывают проблем с водой. Обычно воду качают 2 раза в сутки в течение часа, именно столько воды вмещает накопительный резервуар водозабора. Безусловно, централизованный водозабор нуждается в реконструкции. Маленький объем накопительного резервуара и ветхое состояние сооружений, обеспечивающих работу центрального водоснабжения, представляют серьезную проблему.

По данным мониторинга вода, поступающая в водозабор из дренажной системы Ленинградского оврага, пресная, умеренно жесткая гидрокарбонатно-кальциевая щелочная, ее формула Курлова:

$$M0,6 \frac{HCO_3(62-93)}{Ca(74-97)} pH(6-7).$$

В целом это вода хорошего питьевого качества, в случае необходимой реконструкции местный водозабор существенно повысит свои возможности.

Химический состав воды централизованного водозабора имеет сезонные колебания. Обычно сильные ливни, несущие большое количество взвешенных частиц, приводят к тому, что вода не соответствует санитарным нормативам по цветности, мутности и пр. В длительные бездождевые жаркие периоды возможны несоответствия в эпидемическом отношении. Природная особенность питьевых вод центрального водоснабжения рассматриваемой территории — постоянные превышения нормативов по бариям, ПДК которого составляет 0,7 мг/л согласно нормативам качества и безопасности воды СанПиН 1.2.3685-21. Такая же предельная величина для бария (0,7 мг/л) рекомендована Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ). В отдельные периоды отмечается превышение ПДК по железу (согласно СанПиН 1.2.3685-21), максимальное значение 1,7 мг/л (19.06.2005), что связано с антропогенным загрязнением.

В табл. 2 приведены данные о ряде химических элементов в питьевой воде центрального водоснабжения д. Трудолюбовка и отдельно для вод, при

смешении которых формируются питьевые воды для водоснабжения жителей деревни. Также в табл. 2 представлено содержание химических элементов в водах р. Бодрак, отобранных рядом с водозабором, поскольку в отдельных случаях в летние периоды речную воду также используют в хозяйственно-питьевых целях. Опробование проведено в июле 2010 г., анализ выполнен в лаборатории ВСЕГЕИ.

В табл. 2 указаны также нижние значения биологически значимой концентрации химических элементов в воде. Содержание большинства представленных в табл. 2 химических элементов ниже значений НПБЗК, что неудивительно, так как изучаемый район расположен в области активного водообмена. В силу непрерывной сменяемости подземные и речные воды не успевают обогатиться минеральными компонентами. Из анализа данных табл. 2 видно, что такие важные с позиции биологической значимости для микроэлементного баланса человека составляющие химического состава воды,

как железо, медь, кобальт, марганец, молибден, никель, ванадий, цинк имеют более низкую концентрацию, чем рекомендуемый для них уровень НПБЗК. При этом все же некоторые другие важные элементы — кальций, магний, хром, кремний — имеют достаточную концентрацию. Содержание элементов ниже границы НПБЗК может привести к нарушению микроэлементного баланса в организме человека и стать причиной различных заболеваний. Так, например, дефицит кобальта в организме человека может привести к нарушениям кроветворной функции, повреждению костной ткани, сердечной аритмии [Синицына и др., 2020].

По результатам исследований содержание всех микрокомпонентов ниже ПДК (табл. 2). Для химических веществ с однотипным механизмом токсического действия проведен расчет по формуле

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1,$$

Таблица 2

Соответствие некоторых показателей и химических элементов питьевых вод централизованного водоснабжения д. Трудюлюбовка СанПиН 1.2.3685-21 и НПБЗК

Элемент	Водопровод	Эмиров родник	Система Ленинградского оврага	Река Бодрак	НПБЗК	ПДК	ЛПВ	Класс опасности
Ag	0,0001	0,00016	0,00025	0,000011	0,00125	0,05	с.-т.	2
Al	0,007	0,0029	0,00473	0,00222	0,375	0,2	с.-т.	3
Ba	0,25	0,258	0,496	0,0796	0,02	0,7	с.-т.	2
Ca	27,5	36,54	27,84	27,75	27,5			
Co	0,000084	0,000088	0,000081	0,000083	0,0075	0,1	с.-т.	2
Cr	0,012	0,0148	0,0116	0,0128	0,00375	0,05	с.-т.	2
Cu	0,00075	0,00068	0,00124	0,00131	0,0875	1	с.-т.	3
Fe	0,169	0,197	0,163	0,185	0,375	0,3	орг.	3
Hg	0,000031	0,000015	0,00025	0,000045	0,00037	0,0005	с.-т.	1
K	1,24	1,02	0,7	1,7	75,0			
Mg	16,82	14,56	11,71	19,62	7,5	50	орг.	3
Mn	0,00011	0,00023	0,00018	0,00011	0,0925	0,1	орг.	3
Mo	0,00036	0,00039	0,00043	0,00046	0,00625	0,07	с.-т.	3
Na	15,2	16,09	9,7	16,57	112,5	200	с.-т.	2
Nb	0,000016	0,00004	0,000017	0,000028	0,0065	0,01	с.-т.	2
Ni	0,00183	0,00242	0,00177	0,00225	0,0075	0,02	с.-т.	2
Pb	0,00001	<	<	0,000007	0,01	0,01	с.-т.	2
Sb	0,00014	0,00011	0,00016	0,000098	0,00125	0,005	с.-т.	2
Si	2,13	2,14	2,59	1,98	0,25	20	с.-т.	2
Sr	0,897	0,854	1,24	0,766	0,05	7	с.-т.	2
Te	0,000047	0,000023	0,000049	<		0,01	с.-т.	2
Ti	0,0342	0,0438	0,0287	0,0361	0,02	0,1	орг.	3
Tl	<	0,000002	0,000001	<		0,0001	с.-т.	1
U	0,00042	0,00038	0,0003	0,00035	0,000037	0,015	с.-т.	1
V	0,00068	0,00066	0,00106	0,00082	0,025	0,1	с.-т.	3
W	0,00086	0,00208	0,00124	0,00182	0,00025	0,05	с.-т.	2
Zn	0,00049	0,00062	0,00129	0,00081	0,325	5	с.-т.	3

Примечание. Значения концентрации элементов выше НПБЗК выделены полужирным; < — концентрация элемента ниже предела обнаружения; с.-т. — санитарно-токсикологический; орг. — органолептический.

где C_i — концентрация компонентов с одинаковым лимитирующим показателем вредности (ЛПВ); ПДК $_i$ — предельно-допустимая концентрация согласно СанПиН 1.2.3685-21; n — число компонентов с одинаковым ЛПВ.

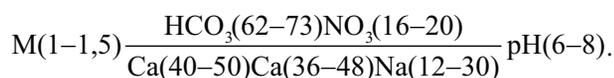
Сумма отношений концентраций обнаруженных в воде компонентов к величинам их ПДК не должна быть больше 1, чтобы избежать усиливающего действия — эффекта суммирования. Этот принцип применяют для веществ с однотипным механизмом токсического действия. В нашем случае такой расчет проведен для стронция и бария — нервных и мышечных ядов, обладающих значительной общей токсичностью, а также Ва и В, которые в совокупности отрицательно влияют на репродуктивную функцию организма. Для всех вод, характеристика которых приведена в табл. 2, показатель токсичности оказался меньше единицы. Вода из централизованного водозабора большую часть года обычно соответствует нормативам качества по обобщенным показателям и по макрокомпонентам согласно действующему в России СанПиН 1.2.3685-21.

Качество питьевых вод нецентрализованного водоснабжения. Во многих домах местных жителей есть колодцы и скважины, используемые для хозяйственных и питьевых нужд, которые особенно востребованы в летний период, когда воды из центрального водоснабжения катастрофически не хватает. Вода из частных колодцев и скважин даже по основным показателям (жесткость, минерализация) часто не соответствует нормам качества для питьевых вод согласно СанПиН 1.2.3685-21; в отдельных пробах наблюдается эпизодическое превышение (до 2–3 ПДК) содержания Fe, В, Li, Mn, Al, Ag, Ва.

Наиболее серьезные проблемы с качеством воды на изучаемой территории связаны с загрязнением соединениями азота, что обусловлено хозяйственной деятельностью населения, отсутствием канализации и незащищенностью подземных вод. В этом отношении особенно хорошо изучены подземные воды д. Трудолюбовка и пос. Скалистое.

По данным химического анализа воды из колодцев в д. Трудолюбовка и пос. Скалистое в подземных водах из аллювиальных отложений р. Бодрак с некоторой периодичностью отмечаются очаги нитратного загрязнения. Концентрация нитратов здесь, хотя и превышает ПДК, однако ниже, чем в колодцах в центре д. Трудолюбовка и в пос. Скалистое. Так, в водоносной зоне вулканогенно-осадочной толщи байосского яруса в центре Трудолюбовки концентрация нитратов достигает 250 мг/л.

Нитратное загрязнение вызывает процессы метаморфизации химического состава подземных вод в водоносной зоне вулканогенно-осадочной толщи, образуя нитратно-гидрокарбонатные натриево-магниево-кальциевые воды с формулой Курлова



Более высокое содержание азотистых соединений в колодцах, приуроченных к зоне экзогенной трещиноватости, объясняется их глубоким заложением и меньшей степенью промываемости, в отличие от аллювиального водоносного горизонта, в котором колодцы неглубокого заложения регулярно промываются паводковыми и дождевыми водами.

В очагах нитратного загрязнения в некоторых пробах выявлено также повышенное содержание нитритов и аммония, что подтверждает постоянное поступление азотистых загрязнителей в подземные воды. По степени токсичности формы азота, растворенные в воде, расположены в виде ряда: $NO_2^- > NH_4^+ > NH_3^-$. Определения NO_2^- и NH_4^+ носили выборочный характер, в отличие от ионов NO_3^- , для которых проводилась площадная съемка.

В табл. 3 приведены существующие и возможные превышения над ПДК для ряда нормируемых в воде компонентов в различных водоносных горизонтах и зонах бассейна р. Бодрак. Там же указаны основные миграционные формы этих компонентов, полученные с помощью термодинамического моделирования на основе PHREEQC Interactive 2.15.0. Безусловно, это не реальные гидрогеохимические процессы, а лишь упрощенная физико-химическая модель.

Элементы в химическом составе инфильтрационных вод, циркулирующих в породах разного вещественного состава, различаются как количественно, так и по соотношению их миграционных форм (главных анионогенных и катионогенных элементов). Гидрогеохимические условия зоны гипергенеза (pH 7–7,5; Eh > 100, наличие свободного кислорода) определяют следующие основные формы существования элементов: свободные анионы (HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) и свободные катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+}), катионные гидрокарбонатные комплексы ($CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $CdHCO_3^+$, $FeHCO_3^+$, $MnHCO_3^+$, $PbHCO_3^+$, $SrHCO_3^+$, $ZnHCO_3^+$), катионные гидроксидные комплексы ($Al(OH)^{2+}$, $Va(OH)^+$, $Fe(OH)^{2+}$), фосфатные анионные комплексы ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), нейтральные карбонатные комплексы ($MnCO_3$, $PbCO_3$, $ZnCO_3$), нейтральные сульфатные комплексы ($CaSO_4$, $BaSO_4$, $MgSO_4$), нейтральные фосфатные ($MgHPO_4$, $CaHPO_4$), нейтральные гидроксидные комплексы ($Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$).

Основную долю в составе подземных вод бассейна р. Бодрак составляют главные катионы, главные анионы и нитраты. На катионные гидрокарбонатные комплексы в подземных водах активного водообмена приходится от 2,4 до 3,3% от общей минерализации и 0,9% для подземных вод из области замедленного водообмена. Металлы доминирующих катионов оказались незакомплексованными более чем на 90% для Ca^{2+} и Mg^{2+} и на 100% для Na^+ и K^+ , т. е. мигрируют преимущественно в виде свободных ионов. Наибольший вклад в комплексообразование вносят карбонатные и гидрокарбонатные ионы.

Таблица 3

Миграционные формы некоторых химических элементов, влияющих на качество питьевых подземных вод бассейна р. Бодрак

Зона	Возраст вмещающих отложений	Элементы на уровне ПДК	Элементы превышают ПДК	Единично превышают ПДК	Основные миграционные формы (в % от общего содержания элемента)
Активный водообмен	Q	Fe, NO ₃	Ba, Si, Mg	Al, B	NO ₃ ⁻ (100%), Fe(OH) ₂ ⁺ (55%), Fe(OH) ₃ (45%), Ba ²⁺ (87%), BaSO ₄ (10%), B(OH) ₃ (99%), H ₄ SiO ₄ (100%), Mg ²⁺ (93%)
	P ₂	Fe	NO ₃ , Ba, Al		Fe(OH) ₃ (67%), Fe(OH) ₂ ⁺ (33%), NO ₃ ⁻ (100%), Ba ²⁺ (92%), BaSO ₄ (6%), Al(OH) ₄ ⁻ (85%), Al(OH) ₂ ⁺ (10%)
	K ₁		Ba, Al	Si	Ba ²⁺ (93%), BaSO ₄ (5%), H ₄ SiO ₄ (100%) Al(OH) ₄ ⁻ (90%), Al(OH) ₂ ⁺ (6%)
	J _{2b}	Fe, Si	NO ₃ , Ba	Al, B Mn	Fe(OH) ₂ ⁺ (61%), Fe(OH) ₃ (39%), H ₄ SiO ₄ (100%), Ba ²⁺ (90%), BaSO ₄ (7%), B(OH) ₃ (99%), NO ₃ ⁻ (100%), Al(OH) ₄ ⁻ (85%), Al(OH) ₂ ⁺ (9%), Mn ²⁺ (65%), nHCO ₃ ⁺ (26%), MnCO ₃ (7%), Mg ²⁺ (93%)
	T ₃ -J _{1es}	B	Li, Mg		Li ⁺ (100%), H ₃ BO ₃ (99%), Mg ²⁺ (90%)
	T ₃ -J _{1tv}	Fe	Mn, Ba	Mg	Fe(OH) ₂ ⁺ (63%), Fe(OH) ₃ (37%), Ba ²⁺ (88%), BaSO ₄ (10%), Mn ²⁺ (74%), MnHCO ₃ ⁺ (16%), Mg ²⁺ (94%)
Замедленный водообмен		Cd, Se	B, Fe, Mn, Al	Pb	B(OH) ₃ (99%), Fe ²⁺ (77%), FeHCO ₃ ⁺ (18%), Mn ²⁺ (74%), MnHCO ₃ ⁺ (16%), Cd ²⁺ (46%), CdHCO ₃ ⁺ (45%), SeO ₃ ²⁻ (58%), HSeO ₃ ⁻ (42%), Al(OH) ₄ ⁻ (85%), Al(OH) ₂ ⁺ (10%), PbCO ₃ (76%), PbHCO ₃ ⁺ (12%), Pb ²⁺ (7%)

Примечание. ПДК Ва=0,1 мг/л.

Изучение соотношения форм миграции тяжелых металлов имеет большое значение при оценке качества природных вод, так как токсичность определяется не общей концентрацией металла в воде, а состоянием, в котором металл обычно мигрирует. Более токсична та форма, которая отвечает большей биологической и химической активности металла. Гидратированные (свободные) ионы металлов обладают большей реакционной способностью и, следовательно, более токсичны. К особенностям металлов с переменной степенью окисления (Cr, Mn, Mo, V и др.) относится то, что их токсичность зависит и от формы нахождения в водной среде, и от степени окисления [Крайнов и др., 2004; Линник, Набиванец, 1986; Линник и др., 2007].

По результатам химического анализа в водах, используемых для хозяйственно-питьевых целей на севере д. Трудолобовка, содержание марганца составляет 0,21 мг/л (при ПДК 0,1 мг/л). При расчете форм миграции марганца в водной среде (методом термодинамического моделирования) установлено, что на ионы Mn²⁺ приходится 74%, на MnHCO₃⁺ — 16%, MnCO₃ — 4%, MnSO₄ — 4%, MnCl⁺ — 2%. В настоящее время известно, что наиболее токсичны свободные (гидратированные) ионы металлов и их гидроксокомплексы (лабильная фракция) [Крайнов и др., 2004; Линник, 2010]. При этом Mn²⁺ обладает слабой способностью к комплексообразованию. К сожалению, эту воду не следует применять в питьевых целях.

По данным П.Н. Линник, основанным на результатах биотестирования, токсичность ряда

поливалентных металлов чаще всего возрастает с увеличением степени их окисления.

Необходимость знать и прогнозировать вероятные состояния элементов в подземных водах связана еще и с тем, что многие аналитические методы, особенно колориметрические, разработаны на определенное химическое состояние элементов, в результате истинное содержание элементов в воде может быть существенно занижено [Крайнов и др., 2004].

Наиболее интенсивно в водах мигрируют N, Se, B, Sr Sb, Fe. Повышенные значения концентрации Ba, B, Ag, Sr, Sn — геохимическая особенность рассматриваемой территории [Каюкова и др., 2020]. Выявлены притоки мягких солоноватых хлоридно-натриевых вод из области затрудненного водообмена, эти воды отличаются аномальным составом микрокомпонентов. Повышенные значения концентрации ряда металлов (Cd, Mn, Pb) в химическом составе подземных вод бассейна р. Бодрак представлены высокотоксичными гидратированными (свободными) ионами и карбонатными комплексами. Барий приблизительно на 90% мигрирует в виде катионов Ba²⁺, которые представляют собой токсичное вещество, а на 7–10% в виде нетоксичного соединения BaSO₄. Миграционные формы Al и Fe токсичностью не обладают; Li в подземных водах находится в виде токсичных катионов (Li⁺); нитрат-анион, содержащий атом азота в максимальной степени окисления +5, высокотоксичен. Бор представлен в виде ортоборной кислоты H₃BO₃, которая относится к сильнодействующим токсичным веществам с поллитропным действием.

Таблица 4

Соответствие некоторых показателей и химических элементов подземных вод бассейна реки Бодрак СанПиН 1.2.3685-21и НПБЗК

Компонет	T ₃ -J ₁ tv	T ₃ -J ₁ es	J ₂ b	K ₁	P ₂	Q, верхнее течение р. Бодрак	Q, среднее течение р. Бодрак	Q, нижнее течение р. Бодрак	Замедленный водообмен	НПБЗК, мг/л	ПДК	ЛПВ	Класс опасности
Cl	39,1	67,1	47,9	19,7	46,2	56,5	62,8	36,5	887,5	100,0	350	орг. привк.	
HCO ₃	416,8	756,4	449,8	319,7	353,8	548,2	533,0	380,7	219,6		-		
Na	48,6	117,5	50,3	12,7	32,0	75,5	44,7	29,4	700,0	112,5	200	с.-т.	2
K	19,8	10,7	3,2	2,4	5,6	8,2	3,9	6,1	8,0	75,0	-		
Ca	115,9	49,0	99,9	87,4	106,8	122,4	113,3	105,6	47,2	27,5	-		
Mg	31,5	115,0	45,6	6,9	23,0	69,3	50,7	18,1	9,7	7,5	50	орг. привк.	3
Ag	0,0013	0,001	0,004	0,001	0,009	0,011	0,003	0,013	0,04	0,00125	0,05	с.-т.	2
Al	0,18	0,16	0,19	0,20	0,34	0,14	0,16	0,25	1,1	0,375	0,2	орг. музн.	3
As	0,0013	0,0016	0,0013	0,0002	0,0018	0,002	0,001	0,002	0,0025	0,00125	0,01	с.-т.	1
B	0,15	0,43	0,09	0,05	0,26	0,46	0,11	0,18	3,9	0,0325	0,5	с.-т.	2
Ba	0,40	0,04	0,32	0,30	1,14	0,16	0,42	0,52	0,28	0,02	0,7	с.-т.	2
Cd	0,00008	0,00005	0,00013	0,00009	0,00006	0,0002	0,0001	0,0001	0,0013	0,0025	0,001	с.-т.	2
Co	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0005	0,0004	0,0004	0,0005	0,0012	0,0075	0,1	с.-т.	2
Cr	0,0017	0,0012	0,0032	0,0016	0,0017	0,0013	0,0045	0,0032	0,0041	0,00375	0,05	с.-т.	2
Cu	0,004	0,002	0,009	0,0029	0,004	0,0035	0,0053	0,0087	0,028	0,0875	1	с.-т.	3
Fe	0,3	0,14	0,33	0,197	0,36	0,19	0,28	0,40	2,4	0,375	0,3	орг.	3
Li	0,011	0,120	0,003	0,00476	0,008	0,079	0,008	0,006	0,0038	0,025	0,03	с.-т.	2
Mn	0,22	0,006	0,016	0,0047	0,013	0,020	0,008	0,014	0,21	0,0925	0,1	орг. окр.	3
Mo	0,00046	0,00040	0,00047	0,00055	0,00109	0,0006	0,0007	0,0011	0,007	0,00625	0,07	с.-т.	3
Ni	0,0026	0,0031	0,0034	0,0014	0,0031	0,0016	0,0020	0,0037	0,009	0,0075	0,02	с.-т.	2
Pb	0,0042	0,0009	0,0035	0,001	0,0027	0,0022	0,0020	0,0034	0,02	0,01	0,01	с.-т.	2
Rb	0,0006	0,0043	0,0012	0,0004	0,0014	0,0038	0,0008	0,0010	0,0019	0,055	0,1	с.-т.	2
Sb	0,0011	0,0015	0,0010	0,001	0,0017	0,0018	0,0007	0,0017	0,0025	0,00125	0,005	с.-т.	2
Se	0,0014	0,0018	0,0014	0,0013	0,0023	0,0019	0,0012	0,0019	0,011	0,00375	0,01	с.-т.	2
Si	6,19	5,55	9,49	6,94	7,75	5,22	8,55	7,11	7,8	0,25	20	с.-т.	2
Sn	0,0014	0,0018	0,0020	0,0014	0,002	0,002	0,002	0,002	0,0031	0,075	2,0	с.-т.	3
Sr	0,90	0,92	1,55	0,3	1,13	0,82	1,26	1,17	1,3	0,05	7	с.-т.	2
Ti	0,003	0,001	0,004	0,003	0,005	0,004	0,002	0,004	0,016	0,02	0,1	общ.	3
U	0,0006	0,0023	0,0014	0,0017	0,0018	0,003	0,003	0,001	0,001	0,000037	0,015	с.-т.	1
V	0,001	0,0008	0,0438	0,0007	0,0015	0,001	0,009	0,002	0,0027	0,025	0,1	с.-т.	3
Zn	0,017	0,01	0,16	0,038	0,06	0,108	0,081	0,151	0,72	0,325	5,0	с.-т.	3

Примечание. Значения концентрации элементов выше НПБЗК выделены полужирным; значения концентрации элементов выше ПДК — полужирным курсивом.

На реальные формы миграции химических элементов влияют внешние факторы миграции, такие, как рН и Eh среды, концентрация ионов-комплексобразователей и др.

В табл. 4 представлены макро- и микрокомпоненты в подземных водах из разных гидрогеологических подразделений бассейна р. Бодрак, которые местное население использует в питьевых целях

при недостатке воды из центрального водоснабжения. В этой же таблице показано соответствие химических элементов подземных вод нормативным документам РФ.

Судя по данным табл. 4, такие элементы, как Ca, Mg, As, B, Ba, Si, Sr, U, в составе подземных вод в колодцах и скважинах местных жителей могут присутствовать в концентрации, значимой для орга-

низма человека в случае постоянного употребления этой воды.

В северной части д. Трудолюбовка в ряде дворов есть колодцы, в составе воды которых содержится значительная доля подземных вод из области замедленного водообмена (соотношения имеют сезонные вариации). В воде на этом участке наряду с перечисленными выше химическими элементами, значимыми для организма человека, выявлены Cl, Na, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn.

Выводы. 1. Гидрогеохимические условия зоны гипергенеза определили следующие наиболее вероятные миграционные формы химических элементов в подземных водах Горного Крыма: свободные анионы (HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) и свободные катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+}), катионные гидрокарбонатные комплексы (CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , CdHCO_3^+ , FeHCO_3^+ , MnHCO_3^+ , PbHCO_3^+ , SrHCO_3^+ , ZnHCO_3^+), катионные гидроксидные комплексы ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Ba}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$), фосфатные анионные комплексы (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), нейтральные карбонатные комплексы (MnCO_3 , PbCO_3 , ZnCO_3), нейтральные сульфатные комплексы (CaSO_4 , BaSO_4 , MgSO_4), нейтральные фосфатные (MgHPO_4 , CaHPO_4) и гидроксидные комплексы ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Основное содержание в весовом составе подземных вод активного водообмена бассейна р. Бодрак приходится (%) на главные анионы HCO_3^- (46–55,3), Cl^- (4–5,7), SO_4^{2-} (3,8–4,6), NO_3^- (0,3–13,7) и катионы Ca^{2+} (3,6–16,8), Mg^{2+} (1,4–8,9), K^+ (0,4–0,9), Na^+ (2,6–9,9). На катионные гидрокарбонатные комплексы приходится от 2,4 до 3,3 вес.%. Металлы доминирующих катионов незакомплексованы более чем на 90% для Ca^{2+} и Mg^{2+} и на 100% для Na^+ и K^+ , они

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Атлас. Автономная Республика Крым / Под ред. Н.В. Багрова, Л.Г. Руденко и др. Киев; Симферополь, 2003. 80 с.

Барвиш М.В., Шварц А.А. Новый подход к оценке микрокомпонентного состава подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения // Геоэкология. 2000. № 5. С. 467–473.

Воронов А.Н., Шварц А.А. К вопросу об оценке качества пресных подземных вод // Вестн. СПбГУ. Сер. 7. Геология, география. 1994. Вып. 4. С. 67–70.

Воронов А.Н., Шварц А.А. Новые экологические аспекты оценки качества пресных подземных вод // Геоэкология. 1995. № 2. С. 75–79.

ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

Каюкова Е.П. Качество водных ресурсов восточной части Бахчисарайского района Крыма: Мат-лы I Междунар. экологического форума в Крыму «Крым — эколого-экономический регион. Пространство ноосферного развития-2017». Севастополь, 2017. С. 325–328.

Каюкова Е.П. Формирование изотопного состава природных вод Горного Крыма под влиянием естественных

мигрируют главным образом в ионно-растворенном виде. Наибольший вклад в комплексообразование вносят карбонатные и гидрокарбонатные ионы.

Вода централизованного водозабора д. Трудолюбовка соответствует нормам качества по обобщенным показателям и другим компонентам согласно СанПиН 1.2.3685-21, за исключением Ba, повышенная концентрация которого в подземных водах территории — гидрохимическая особенность района.

В подземных водах северо-западной части д. Трудолюбовка на участке с притоками солоноватых хлоридно-натриевых вод из области замедленного водообмена выявлены повышенные ПДК (относительно СанПиН 1.2.3685-21) ряда микрокомпонентов (Al, B, Mn, Fe).

Повышенная концентрация ряда металлов (Cd, Mn, Pb) в химическом составе подземных вод района, используемых в хозяйственно-питьевых целях, представлена высокотоксичными гидратированными (свободными) ионами и карбонатными комплексами. Барий приблизительно на 90% мигрирует в виде катионов Ba^{2+} , которые представляют собой токсичное вещество; миграционные формы Al и Fe не токсичны; нитрат-анион высокотоксичен; бор представлен токсичной кислотой H_3BO_3 .

Основные загрязнители природных вод на территории бассейна р. Бодрак — соединения азота; выявлены участки устойчивого нитратного загрязнения (2–3 ПДК), в которых отмечены явления антропогенной метаморфизации подземных вод.

Финансирование. Работа выполнена в рамках темы № 0126-2021-0001 (№ государственной регистрации 121040700170-9) Государственного задания ИВП РАН.

процессов // Вестн. СПбГУ. Сер. 7. Науки о Земле. 2016. Вып. 2. С. 11–26.

Каюкова Е.П., Барабошкина Т.А., Филимонова Е.А. Гидрогеохимические особенности подземных вод бассейна реки Бодрак (Качинское поднятие Горного Крыма) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2020. № 4. С. 55–63.

Каюкова Е.П., Березкин В.Ю. Йод в пресных водах Горного Крыма // Геология, геоэкология, эволюционная география / Под ред. Е.М. Нестерова, В.А. Снытко. Т. XIX СПб.: Изд-во РГПУ имени А.И. Герцена, 2020. С. 188–192.

Каюкова Е.П., Котова И. К. Особенности формирования химического состава подземных вод зоны активного водообмена бассейна р. Бодрак (Юго-Западный Крым) // Вест. СПбГУ. Сер. 7. Науки о Земле. 2017. Т. 62. Вып. 4. С. 343–356.

Каюкова Е. П., Филимонова Е. А. Основные закономерности формирования химического состава подземных вод Горного Крыма (северо-западные склоны Крымских гор) // Инновации в геологии, геофизике и географии-2020. Мат-лы 5-й Междунар. науч.-практ. конф. М.: Перо, 2020. С. 67–69.

Каюкова Е.П., Чарыкова М.В. Особенности химического состава подземных и поверхностных вод полигона Крымской учебной практики геологического факультета

СПбГУ // Вестн. СПбГУ. Сер. 7. Геология, география. 2010. Вып. 3. С. 29–47.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.

Линник П.Н. Содержание лабильной фракции металлов в поверхностных водах как важный элемент при оценке их потенциальной токсичности // Гидробиол. журнал. 2010. Т. 46, № 6. С. 90–104.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 269 с.

Найдин Д.П. К истории организации и проведения в Крыму учебной геологической практики студентов 2-го курса геологического факультета МГУ (1935–1963) // Крымский альманах (Сост. и ред. Б.Т. Янин). М., 1997. С. 15–24.

Рахманин Ю.А. Дифференцированное нормирование качества питьевой воды // Анализ риска здоровью. 2018. № 4. С. 31–42.

Рахманин Ю.А., Михайлова Р.И. Анализ пищевых рисков и безопасность водного фактора // Анализ риска здоровью. 2018. № 4. С. 31–42.

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 геол. факультета МГУ, 1997. С. 120–130.

Синицына О.О., Плитман С.И., Амлеева Г.П. и др. Эссенциальные элементы и их нормирование в питьевой воде // Анализ риска здоровью. 2020. № 3. С. 30–38.

Шварц А.А. Проблемы качества подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения: Сб. статей памяти А.Н. Воронова / Под ред. Е.П. Каюковой. СПб.: Изд-во ВВМ, 2018. С. 92–98.

Шумигина А.Ю., Цытин М.А., Каюкова Е.П. и др. Эколого-гидрохимический мониторинг природных вод Крымского учебного полигона // Школа экологической геологии и рационального недропользования: Мат-лы конф. СПб., 2006. С. 300–301.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's guide to PHREEQC (version 2) // US Geol. Surv. Water Resour. Inv. 1999. Rep. 99–4259. 312 p.

rp5.ru — сайт ООО «Расписание Погоды». URL: <https://rp5.ru/> (дата обращения: 01.10.2020).

Поступила в редакцию 29.01.2021

Поступила с доработки 05.04.2021

Принята к публикации 27.12.2021