

УДК 556.31:502.51

ГЕОХИМИЯ РОДНИКОВЫХ ВОД БАССЕЙНОВ РЕК МЗЫМТА И СОЧИ, ЮЖНЫЙ СКЛОН КАВКАЗСКОГО ХРЕБТА

© 2023 г. П. С. Лесникова^а, *, Л. В. Захарихина^а, Ю. С. Литвиненко^б,
С. Г. Шевелев^с, Г. В. Варельджян^с

^а Федеральный исследовательский центр “Субтропический научный центр Российской академии наук”, Сочи, Россия

^б ООО “ЭкоГеоЛит”, Москва, Россия

^с Кавказский государственный природный биосферный заповедник им. Х.Г. Шапошникова, Сочи, Россия

*e-mail: lesnikovaps@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 20.07.2023 г.

Принята к публикации 22.09.2023 г.

На южном склоне Кавказского хребта изучен химический состав вод 31 родника. Родники расположены в бассейнах рр. Мзымта и Сочи. Здесь развиты как водоносные трещиноватые карбонатные породы, так и водоупорные аргиллиты и магматические породы. Кроме того, для района характерно развитие зон минерализаций и месторождения термальных сероводородных вод. Выделено четыре типа вод: I) гидрокарбонатные кальциевые, II) гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-магнелиевые, III) гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые, IV) гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатные кальциевые. За счет геохимических особенностей региональных горных пород все типы вод характеризуются повышенными содержаниями Se и редкоземельных элементов (РЗЭ) и пониженными концентрациями Ti, Zr, Th, Fe. Первый тип связан с трещиноватыми карбонатными породами и из-за их хорошей растворимости и водопроницаемости отличается от других типов вод повышенными концентрациями Se и РЗЭ в 2.3 и 2.6 раз соответственно. Второй тип, распространенный преимущественно в аргиллитах, отличается относительно пониженными содержаниями Se, РЗЭ и других элементов, что обусловлено меньшей водопроницаемостью и растворимостью аргиллитов в сравнении с карбонатными породами. Для третьего типа характерно дополнительное присутствие в составе избыточных элементов Ba, Li, Rb и В, что связано с влиянием месторождения гидротермальных минеральных вод. Магматические породы, как самые слабодопроницаемые и менее богатые химическими элементами, чем аргиллиты, влияют на образование подземных вод с самыми низкими концентрациями элементов. Слабодопроницаемость магматических пород подтверждаются анализом, выполненным с применением гидрогеохимической диаграммы Гиббса, указывающим на то, что на формирование этих вод налагается фактор атмосферных осадков. РЗЭ для всех типов вод характеризуются сходным фракционированием, наследованным от горных пород региона (средние РЗЭ > тяжелые РЗЭ > легкие РЗЭ). Общее количество редкоземельных элементов и закономерности их фракционирования могут быть использованы в качестве надежного критерия для интерпретации и типизации подземных пресных вод.

Ключевые слова: химический состав родников, бассейны рек Мзымта и Сочи, микроэлементы

DOI: 10.31857/S2587556623080101, **EDN:** HRSNJB

ВВЕДЕНИЕ

Понимание гидрохимических процессов, определяющих состав подземных вод, имеет важное теоретическое и практическое значение для прогнозирования изменений в состоянии окружающей среды. Многочисленные исследования состава подземных вод и факторов, влияющих на их состав, проводятся в разных природных зонах и регионах мира. Анализ этих работ позволяет выделить главный фактор, определяющий состав подземных вод. На первое место большинство исследователей ставят химический и минералогический

состав горных пород. Многие исследователи отмечают, что на состав подземных вод больше влияет выветривание горных пород, чем антропогенное воздействие (Embaby et al., 2016; Liang et al., 2018; Sajil Kumar and James, 2018). Доминирующими процессами, контролирующими состав подземных вод, являются: растворение солей и карбонатных минералов, силикатное выветривание, испарение и процессы катионного обмена (Крайнов и др., 2004; Шварцев, 1998; Embaby et al., 2016; Sarikhani et al., 2015; Shajedul and Golam, 2021). В результате химико-минералогического преобразования разных типов горных по-

род в подземные воды поступают разные растворенные компоненты (Крайнов и др., 2004; Apollo et al., 2021; Jie et al., 2020; Kharitonova et al., 2020).

Велика роль карбонатного выветривания: осаждение кальцита и доломита, растворение гипса (Плюснин и др., 2013; Beuene et al., 2017; Jie et al., 2020). Отмечается влияние на состав подземных вод растворения анортита, лабрадора и других силикатных минералов (Beuene et al., 2017; Taucare et al., 2020). Выявлено, что растворение эвапоритовых минералов, таких как галит и гипс, увеличивает общую концентрацию твердых веществ и сульфатов в водах (Плюснин и др., 2013; Sarikhani et al., 2015).

Выявлена корреляция между возрастающей минерализацией грунтовых вод и временем пребывания их в системе водоносного горизонта (Sajil Kumar and James, 2018; Taucare et al., 2020).

На гидрохимию подземных вод в прибрежной морской зоне, кроме перечисленных процессов, оказывает влияние также интрузия морских вод в прибрежные водоносные горизонты (Де Уист, 1969) и связанная с ней контаминация пресных подземных вод, а также процессы почвообразования и состав почвы (Нет, 1985).

Описываемая территория долин рр. Мзымта и Сочи Черноморского побережья России расположена в зоне влажного субтропического климата. Район является частью гидрогеологической провинции Кавказского сложного бассейна пластово-блоковых, пластовых и покровно-поточковых безнапорных и напорных вод (Методические ..., 1990). На территории Кавказского бассейна выделены подпровинции, области и подобласти. Изученные переуглубленные долины рр. Мзымта и Сочи рассматриваются вне этого районирования. Они являются естественными дренами для всех пересекаемых ими водоносных горизонтов и комплексов. Основными водоносными структурами здесь являются зоны повышенной трещиноватости и закарстованности пород, приуроченные к субмеридиональным структурам. Обводненность здесь характерна не только для известняков, песчаников, мергелей, но и для глинисто-аргиллитовых толщ. Дочетвертичные образования вне указанных структур обводнены незначительно и подземные воды в них развиты лишь в зоне экзогенной трещиноватости (Методические ..., 1990).

Сочинская городская агломерация располагается в нижнем течении рр. Мзымта и Сочи и не оказывает какое-либо влияние на исследуемые подземные воды в верхнем и среднем течении этих рек. Все изученные источники вод располагаются за пределами антропогенного влияния.

Характерной особенностью изученного района является неоднородность и контрастность слагающих его геологических пород. Для бассейнов

рр. Мзымта и Сочи характерно развитие зон минерализаций различного состава (Богущ, Черкашин, 2012; Газеев и др., 2018; Карелина и др., 2017). В их междуречье, вблизи Черноморского побережья, располагается Мацестинское месторождение термальных сероводородных вод (Овчинников, 1949). Изучение особенностей химического состава и закономерностей формирования подземных вод на территории с такими контрастными геологическими и гидрогеологическими условиями весьма перспективно для понимания процессов взаимодействия подземных вод и вмещающих их геологических пород.

В этой связи целью данного исследования является выявление основных природных факторов и закономерностей, обуславливающих формирование химического состава подземных вод на сильно расчлененных горных, прибрежно-морских территориях с контрастным геологическим и гидрогеологическим строением в субтропических климатических условиях. Для достижения этой цели изучены подземные воды долин рр. Мзымта и Сочи Черноморского побережья России, с углубленным исследованием широкого спектра редких и рассеянных химических элементов. Эти исследования могут быть использованы при решении вопросов рационального использования подземных водных ресурсов в исследуемом и аналогичных регионах в настоящем и будущем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Мзымта является самой крупной и многоводной рекой Черноморского побережья Кавказа России. Она берет свое начало из небольшого озера, на высоте 2440 м и впадает в Черное море в Адлерском районе г. Сочи (Дрожжина, 2013) (рис. 1). Длина реки 89.7 км, площадь водосбора 885 км², средняя высота бассейна 1309 м.

Истоки долины р. Сочи находятся на южном склоне Главного Кавказского хребта близ горы Чура на высоте 1813 м (Борисов, 2005). Река впадает в Черное море в Центральном районе г. Сочи. Ее длина составляет 45 км, площадь водосбора 296 км². Средний годовой расход воды в среднем течении реки составляет около 17 м³/с. Годовая амплитуда колебания уровня достигает 2.32 м.

Выходы подземных вод в долинах рек изучены от их верховий до приустьевой части (см. рис. 1). Координаты изученных 31 естественных выходов подземных вод приведены в табл. 1.

Согласно геологической карте (Лаврищев и др., 2002), по составу пород, слагающих долину р. Мзымта, выделяется четыре основных интервала. В истоках реки развиты юрские габбро-диориты и граниты. Далее, вплоть до среднего течения долина сформирована, в основном, порода-

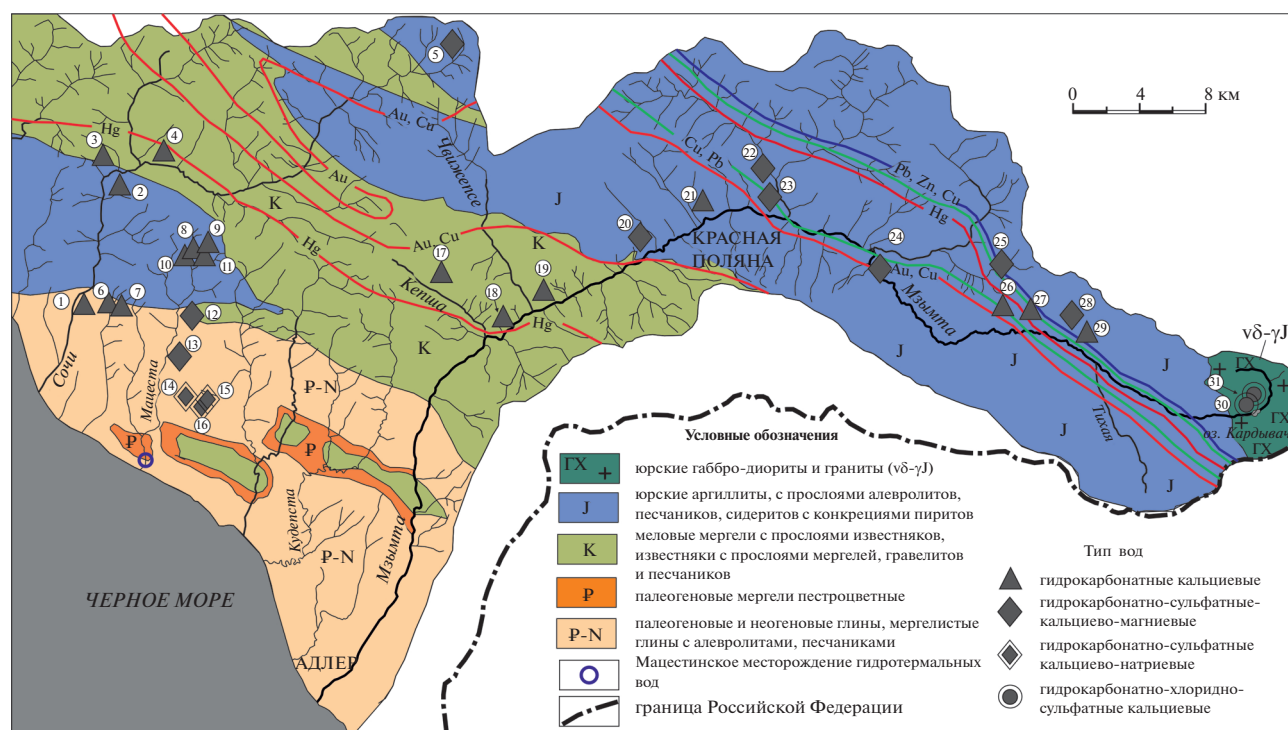


Рис. 1. Генерализованная геологическая карта долин рр. Мзымта и Сочи и изученные естественные выходы разных типов подземных вод.

ми, представленными юрскими аргиллитами с прослоями алевролитов, песчаников, сидеритов с конкрециями пиритов. В среднем течении реки ее русло проходит поперек залегания осадочных пород, представленных мергелями с прослоями известняков, известняками с прослоями мергелей, гравелитов и песчаников. Далее, вплоть до устья реки в основании современных аллювиальных отложений залегают палеогеновые и неогеновые глины, мергелистые глины с алевролитами и песчаниками.

Долина р. Сочи в верховьях образована в юрских глинистых и аспидных сланцах. Ниже по течению реки русло пересекает осадочные породы, представленные в основном аргиллитами и кремнистыми сланцами. В среднем течении распространены известняки и мергели. В 15 км выше устья реки начинается ареал развития аргиллитов, песчаников с линзами мергелей. Ниже этого ареала в основании современных аллювиальных отложений залегают палеогеновые глины с прослоями алевролитов и песчаников.

Для бассейнов рек характерно развитие полиметаллического и золоторудного оруденения (Богуш, Черкашин, 2012). В породах региона широко развита рассеянная сульфидная минерализация (Карелина и др., 2017). В среднем течении рек распространены субщелочные породы основного

и среднего состава с редкометалльно-редкоземельным составом (Газеев и др., 2018).

Территория до среднего течения речных долин полностью находится в пределах особо охраняемого Кавказского государственного природного биосферного заповедника. Антропогенная нагрузка минимальна.

Для установления геохимической характеристики природных подземных вод выполнено опробование 31 естественного выхода в виде родников в сентябре–октябре 2021 г. (см. рис. 1). Пробы отбирались в стерильные полистироловые пробирки.

Для оценки катионно-анионного состава вод в них определены следующие показатели: рН — потенциометрически; сухой остаток — весовым методом; хлориды — аргентометрически; сульфаты — турбидиметрически; гидрокарбонаты — титрованием раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого; содержание ионов кальция и магния — трилонометрически; ионы натрия — расчетным методом согласно методическим указаниям Росгидромета.

Исследования элементного состава вод проводились количественными методами — масс-спектрометрическим и атомно-эмиссионным анализами с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS и ICP-AES) на 70 химических элементов. Погрешность определения химических элементов при

Таблица 1. Координаты, название, высота над ур. м. и номера родников на карте

Номер на карте	Название источника подземных вод	Высота над ур. м., м	Широта	Долгота
1	Сочи 1	321	43°42'30.8"	39°45'58.8"
2	Сочи 2	232	43°42'32.8"	39°46'54.5"
3	Сочи 3	221	43°42'46.6"	39°47'33.3"
4	Сочи 4	182	43°42'03.4"	39°45'53.4"
5	Сочи 5	32	43°38'02.4"	39°44'31.0"
6	Бзугу 1	173	43°37'54.7"	39°46'04.4"
7	Бзугу 2	161	43°37'54.0"	39°46'07.3"
8	Вольница 1	431	43°39'52.6"	39°49'41.7"
9	Вольница 2	369	43°39'53.6"	39°49'52.5"
10	Вольница 3	357	43°39'50.4"	39°49'49.9"
11	Вольница 4	364	43°39'49.9"	39°49'54.4"
12	Совхоз	212	43°38'05.5"	39°49'36.6"
13	Измайловка	225	43°37'43.0"	39°49'25.3"
14	Прогресс 1	268	43°35'32.0"	39°49'48.9"
15	Прогресс 2	309	43°35'33.1"	39°49'59.2"
16	Прогресс 3	309	43°35'31.5"	39°50'00.3"
17	Кепша 1	176	43°36'57.6"	40°03'04.5"
18	Кепша 2	447	43°38'57.0"	39°59'54.4"
19	Чвижепсе	210	43°37'51.7"	40°05'08.7"
20	Монашка	571	43°40'01.5"	40°10'23.5"
21	Сорокопятка	615	43°41'03.7"	40°12'25.4"
22	Лаура	573	43°41'59.2"	40°16'02.4"
23	Березовский	556	43°40'54.8"	40°16'35.4"
24	Пограничник	684	43°39'41.6"	40°20'30.6"
25	Семиколенко	1760	43°39'13.2"	40°26'19.2"
26	Покрышка	1631	43°38'21.9"	40°26'01.0"
27	Комарова	1712	43°38'18.8"	40°26'20.3"
28	Аишха 2	1470	43°37'34.0"	40°28'12.9"
29	Аишха 1	1439	43°37'30.4"	40°28'16.4"
30	Мзымта 1	1860	43°34'28.7"	40°37'44.6"
31	Мзымта 2	1846	43°34'22.5"	40°37'31.1"

использовании данных методов и применения внешнего стандарта $\leq 6\%$. Пределы обнаружения метода — до нанограмма на литр (нг/л) для мало-распространенных элементов и ниже микрограмм на литр (мкг/л) для распространенных элементов. Исследования выполнены в аналитическом сертификационном испытательном центре ФГБУ “Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского”, г. Москва (АСИЦ ВИМС), на приборе Elan-6100 (“Perkin Elmer”, США).

Макроэлементный химический состав вод охарактеризован с использованием формулы Курлова (Курлов, Собкевич, 1921). Для примера

приводим формулу Курлова для воды гидрокарбонатно-сульфатного кальциево-натриевого типа.

$$M_{0.7} \frac{HCO_3^- 78 \ SO_4^{2-} 15}{Ca^{2+} 78 \ Na^+ 15} \text{ рН } 6.7,$$

где М — общая минерализация воды, г/дм³; в числителе в порядке убывания — содержание экв. %, главных анионов, превышающих 15 экв. %; в знаменателе — главных катионов, содержания которых превышают 15 экв. %. Справа от дроби — показатель рН.

Для сравнения концентраций химических элементов (Сi) с их средними содержаниями (К) в

подземных водах (Савенко, 1997) во всех точках опробования рассчитаны кларки концентрации элементов $KK = C_i/K$ и кларки рассеяния $KP = K/C_i$. По величине KK и KP построены геохимические формулы вод, путем ранжирования химических элементов по данным показателям и группировки их согласно выбранным интервалам. Элементы со значениями $KK > 1$ отнесены к избыточным, со значениями $KP > 1$ — к дефицитным.

Для выделения ведущих факторов формирования состава подземных вод использовалась диаграмма Гиббса, которая является распространенным типом графического изображения состава вод и процессов, которые его контролируют (Gibbs, 1970; Marandi and Shand, 2018).

С целью обнаружения скрытых в массиве исходных аналитических данных дополнительных закономерностей, позволяющих обосновать высказываемые гипотезы о формировании химического состава подземных вод территории, был проведен факторный анализ этих данных (Белонин и др., 1982). Применена R-модификация факторного анализа с использованием метода главных компонент, т.е. выполнен анализ взаимосвязей между переменными с уменьшением исходного признакового пространства путем отбрасывания малоинформативных и использования лишь наиболее существенных признаков. Исследования выполнены без предварительного задания числа факторов и их нагрузок.

Для проведения факторного анализа из расчетов были исключены элементы, у которых количество определений концентраций, равных или превышающих предел обнаружения анализов, составляет менее 50% от общего числа результатов в выборке. Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в воде были заменены суммами легких (ЛРЗЭ) (La, Ce, Pr, Nd), средних (СРЗЭ) (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,) и тяжелых (ТРЗЭ) (Ho, Er, Tm, Yb, Lu). В итоге факторный анализ проведен по 27 компонентам в 54 пробах: Si, Ca, Mg, Al, Mn, Na, K, S, B, Rb, Sr, Li, Ba, Re, U, Sb, Cs, ЛРЗЭ, СРЗЭ, ТРЗЭ, Y, V, Mo, Zn, Cu, Pb, Ag. Расчеты выполнены по логарифмам концентраций элементов.

Выявленные в результате анализа факторы были подвергнуты обоснованной интерпретации. При этом учитывалась имеющаяся информация об особенностях геологического строения и металлогении территории. Результатом интерпретации данных факторного анализа является формирование представления о наиболее вероятных источниках химических элементов в подземных водах, поскольку именно разнообразие таких источников и является основной причиной дисперсии содержаний химических элементов в воде. При этом надо иметь в виду, что некоторые полученные при расчетах факторы не поддаются од-

нозначному объяснению. Как правило, это факторы с незначительными долями в суммарной дисперсии исходных данных, которые в наибольшей степени могут быть подвержены влиянию узко локальных условий формирования подземных вод в отдельных источниках.

Из 27 установленных факторов к рассмотрению приняты 6 с вкладами в суммарную дисперсию исходных данных от 4.44 до 31.75% (в сумме 80.3%). Остальные 21 фактор с вкладом в дисперсию менее 1% (в сумме 19.7%) из рассмотрения исключены.

В признаковые структуры факторов были включены элементы, корреляция (r) которых с соответствующим фактором (факторные нагрузки) равна или выше критического значения r для 5% уровня значимости (при $n = 54$). Величины факторных нагрузок элементов указывают на интенсивность влияния конкретного фактора на химический состав подземных вод.

При выполнении факторного анализа данных в первую очередь рассматривалась структура загрузки основного фактора в невращающейся системе координат. Если результат был полным или отдельные факторы не поддавались интерпретации, выполнялось вращение оси варимакс для получения других, более простых, но интерпретируемых решений.

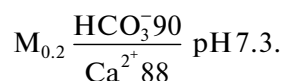
Факторные анализы выполнены с использованием пакета программ комплексной обработки геолого-геохимических данных "Gold Digger", разработанного на кафедре геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (Воробьев, 2000).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Макроэлементный состав подземных вод

По макроэлементному химическому составу для изученной территории характерно 4 типа вод. Выделяются: гидрокарбонатные кальциевые, гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-магнелиевые, гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые и гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатные кальциевые воды (табл. 2, табл. Д2, см. рис. 1).

Для гидрокарбонатных кальциевых вод характерно абсолютное преобладание карбонатов в составе анионов, составляющее в среднем 90%. Минерализация вод варьирует в пределах 0.061–0.366 г/л, в среднем 0.207 г/л. pH вод нейтральный, в среднем 7.3 единиц.



Гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-магнелиевые воды имеют в составе преобладающих

Таблица 2. Макроэлементный состав подземных вод бассейнов рр. Мзымта и Сочи

Тип вод	Число точек отбора проб	Статистические характеристики	pH	Содержание, мг/л						
				М _{общ.} , мг/л	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
I Гидрокарбонатный кальциевый	29	Максимум	7.9	366	7.3	99.8	6.7	1.8	51.5	333
		Минимум	6.5	62.0	0.87	12.3	0.87	13.9	1.0	47.6
		Среднее	7.3	217	3.1	59.3	2.8	6.7	16.1	181
		Стандартное отклонение	0.40	90.5	1.8	25.9	1.5	3.6	10.8	74.8
II Гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-магниевый	8	Максимум	7.75	362	6.4	111	12.8	10.5	125	216
		Минимум	6.28	106	1.2	13.9	1.3	2.4	40.0	52.0
		Среднее	7.05	206	4.0	44.8	6.3	4.7	76.18	137.4
		Стандартное отклонение	0.48	87.5	1.9	33.7	4.1	2.8	33.4	63.3
III Гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-натриевый	4	Максимум	6.80	790	43.5	186	15.3	31.2	150	473
		Минимум	6.67	574	37.3	151	7.4	10.1	130	368
		Среднее	6.74	633	39.7	161	11.7	15.8	142	428
		Стандартное отклонение	0.06	104.7	2.7	17.0	3.2	10.3	8.9	46.4
IV Гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатный кальциевый	4	Максимум	8.12	83.2	0.54	10.8	0.76	10.7	21.6	46.3
		Минимум	7.45	77.5	0.49	9.9	0.71	10.1	20.1	43.3
		Среднее	7.83	80.5	0.51	10.4	0.73	10.5	20.8	45.0
		Стандартное отклонение	0.34	3.07	0.04	0.38	0.03	0.29	0.84	1.3

анионов кроме гидрокарбонатов сульфаты. Минерализация вод от 0.106 до 0.362 г/л, в среднем 0.207 г/л. pH также имеет нейтральное значение 7.1.

$$M_{0.2} \frac{HCO_3^- 69 SO_4^{2-} 26}{Ca^{2+} 73 Mg^{2+} 20} pH 7.1.$$

Гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые воды характеризуются наличием в составе катионов натрия и имеют более кислый pH (6.7 ед.), чем два предыдущих типа. Для них характерна более высокая минерализация, составляющая в среднем 0.633 г/л.

$$M_{0.6} \frac{HCO_3^- 80 SO_4^{2-} 17}{Ca^{2+} 76 Na^+ 16} pH 6.7.$$

Гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатные кальциевые воды характеризуются смешанным составом преобладающих анионов. Минерализация в среднем 0.322 г/л. Водородный показатель вод слабощелочной 7.8 единиц.

$$M_{0.3} \frac{HCO_3^- 60 Cl^- 24 SO_4^{2-} 17}{Ca^{2+} 87} pH 7.8.$$

Все выделенные типы вод характеризуются преобладанием гидрокарбонатов в составе анионов и нейтральным pH, что позволяет отнести их к мягким и пресным водам.

Элементный состав подземных вод

Анализ особенностей распределения химических элементов в подземных водах в сравнении со значениями Кларка показал следующие закономерности (табл. 3, табл. Д3).

Концентрации большинства элементов в родниковых водах междуречья Сочи и Мзымта оказались ниже их средних содержаний для подземных вод (Савенко, 1997). Для разных типов вод из 50 химических элементов, включенных в расчеты, избыточными являются только 13–19 элементов. Для гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатных кальциевых вод в эту группу входят лишь 6 элементов (табл. 4).

Факторный анализ элементного состава подземных вод

Факторный анализ содержаний химических элементов в подземных водах исследуемой территории был выполнен для всего массива аналитических данных, без предварительного разделения вод на типы по химическому макросоставу. В результате были получены 6 факторов с общим вкладом 80.3% в суммарную дисперсию исходных данных ($n = 54$ проб, крит. 5% = 0.243):

Таблица 3. Средние содержания химических элементов в подземных водах (Савенко, 1997) (Кларк) и средние содержания химических элементов в подземных водах бассейнов рр. Мзымта и Сочи (мкг/л)

Элемент	Кларк	Тип вод				Элемент	Кларк	Тип вод			
		I	II	III	IV			I	II	III	IV
B	42	21.64	18.15	50.22	5.27	Cd	0.02	0.020	0.014	<0.006	0.012
Al	280	40.9	8.90	5.57	7.52	In	—	<0.010	0.005	<0.005	0.005
Si	8100	4345	4556	5110	1757	Sn	0.04	0.070	0.066	<0.020	0.020
S	25000	5720	7641	21142	1486	Sb	1.5	0.110	0.104	0.026	0.039
K	4590	745	647.5	2612	130.5	Cs	0.03	0.100	0.035	0.014	0.001
V	1.6	0.51	0.42	0.49	0.40	La	0.04	0.040	0.015	0.012	0.018
Mn	49	3.14	0.75	6.87	12.8	Ce	0.06	0.070	0.022	0.028	0.016
Fe	547	29.3	6.63	7.42	8.26	Pr	0.007	0.010	0.003	0.005	0.004
Cu	5.6	1.43	1.43	2.34	1.33	Nd	0.04	0.050	0.011	0.017	0.013
Zn	34	26.6	11.6	5.41	14.4	Sm	0.008	0.010	0.003	0.004	0.003
As	2.1	0.50	0.16	< 0.1	0.10	Eu	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001
Se	0.2	1.40	0.63	0.70	0.50	Gd	0.008	0.011	0.015	0.004	0.004
Br	183	<20	<20	20.34	20.0	Tb	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001
Sr	185	268	190.7	569.3	12.7	Dy	0.005	0.008	0.002	0.003	0.003
Ba	20	34.7	26.6	82.18	3.90	Ho	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
Hg	0.07	0.01	<0.01	< 0.01	0.01	Er	0.004	0.004	0.001	0.002	0.001
Pb	2.2	0.92	1.21	0.11	0.80	Tm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Li	14	4.33	5.88	23.75	0.03	Yb	0.004	0.003	0.001	0.001	0.001
Be	—	0.01	<0.008	<0.008	<0.008	Lu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Rb	2.2	0.50	0.525	2.83	0.17	Re	—	0.008	0.003	0.010	0.001
Y	0.7	0.05	0.014	0.013	0.019	Tl	1	0.003	0.003	0.004	0.002
Zr	2.6	0.02	<0.006	<0.006	0.117	Bi	—	0.001	0.001	0.001	0.002
Mo	2.1	0.40	0.818	0.114	1.111	Th	0.42	0.005	0.003	0.003	0.002
Ag	0.29	0.020	0.044	<0.005	0.030	U	3.4	0.226	0.076	0.399	0.084

Примечание. Содержания P, Sc, Ti, Co, Nb, Ru, Rh, Pd, Te, Tm, Lu, Hf, Ta, W, Os, Ir, Pt и Au менее предела обнаружения метода выполнения измерений.

	$K >_{0.9} \text{ Re } >_{0.8} (\text{Rb, Sr, U, Li, Ba, B, S}) >_{0.7} (\text{Ca, Na}) >_{0.6} (\text{CP3Э, ЛР3Э, ТР3Э}) >_{0.5}$ $(\text{Mn, Mo, Cu, Al}) >_{0.4} (\text{Y, Si}) >_{0.3}$
Фактор 1 — 31.8%	$\text{Ag} <_{-0.24}$
Фактор 2 — 18.2%	$(\text{Y, Al, CP3Э, ЛР3Э}) >_{0.7} \text{ ТР3Э } >_{0.6} (\text{Mn, Pb}) >_{0.4} \text{ Zn } >_{0.3} (\text{Cu, V}) >_{0.24}$ $(\text{Mg, Si}) <_{-0.5} (\text{Li, S}) <_{-0.4} (\text{Cs, Sr}) <_{-0.3} (\text{Rb, Na}) <_{-0.24}$
Фактор 3 — 11.0%	$\text{Ca} >_{0.4} \text{ Y } >_{0.3} (\text{ТР3Э, V, CP3Э}) >_{0.24}$ $(\text{Pb, Ag, Zn}) <_{-0.6} (\text{Na, Cu, Mn, Sb}) <_{-0.4} (\text{Cs, B}) <_{-0.3} \text{ Mo } <_{-0.24}$
Фактор 4 — 7.8%	$\text{Mo} >_{0.7} \text{ V } >_{0.6} \text{ Na } >_{0.4} \text{ Re } >_{0.3} (\text{Sb, B}) >_{0.24}$ $(\text{Zn, Ca}) <_{-0.4} \text{ Ba } <_{-0.3}$
Фактор 5 — 7.1%	$\text{Sb} >_{0.7} \text{ Cs } >_{0.6} \text{ Mg } >_{0.4} \text{ Pb } >_{0.3} (\text{Y, ТР3Э, Si}) >_{0.24}$ $\text{B} <_{-0.3} (\text{Re, Ba}) <_{-0.24}$
Фактор 6 — 4.4%	$\text{Mo} >_{0.3} (\text{S, Cu, U}) >_{0.24}$ $\text{Si} <_{-0.4} (\text{Ag, Li, Na, Sr}) <_{-0.24}$

Таблица 4. Интенсивность концентрации (КК) и рассеяния (КР) элементов для разных типов подземных вод (значения показателей КК и КР указаны в скобках)

Тип вод	КК			КР		
	>5	5–3	3–1	1–3	3–5	>5
I	Se(7.0)	Cs(3.3)–Eu(3.0)	Tb,Ho(2.0)–Sn, Ba(1.7)–Dy(1.6)–Sr,Pr,Gd(1.4)–Ca,Nd, Sm(1.3)–Ce(1.2)–Cd,La,Er,Lu, Tm,Lu(1.0)	Zn,Yb(1.3)–Si, B(1.9)–Pb(2.4)	V(3.1)–Li(3.2)–Cu(3.9)–As(4.2)–S,Rb(4.4)	Mo(5.3)–K(6.2)–Al(6.8)–Hg(7.0)–Br(9.2)–Sb,Y, Ag,Na,U,Mn,Mg, Fe(14–19)–Th(84)–Zr,Tl(>100)
II	–	Se(3.2)–	Tb(2.0)–Gd(1.9)–Sn(1.7)–Ba(1.3)–Cs(1.2)–Ca(1.1)–Sr, Eu, Ho, Tm, Lu(1.0)	Cd(1.4)–Si, Pb(1.8)–B,Pr(2.3)–Li(2.4)–Dy(2.5)–Mo(2.6)–La,Sm, Ce(2.7)–Zn(2.9)	S(3.3)–Nd(3.6)–V(3.8)–Cu(3.9)–Er,Yb(4.0)–Rb(4.2)	Ag(6.6)–Hg(7.0)–K(7.1)–Mg(7.2)–Br(9.2)–Na,As,Sb(11–14)–Al,U,Y,Mn,Fe(31–83)–Th,Tl,Zr(>100)
III	–	Ba(4.1)–Se(3.5)–Ca(3.4)–Sr(3.1)	Li(1.7)–Rb(1.3)–B(1.2)–Eu,Tb,Ho, Tm, Lu(1.0)	Na(1.1)–S(1.2)–Pr(1.4)–Si(1.6)–Dy(1.7)–K(1.8)–Sn,Sm,Gd,Er(2.0)–Cs,Ce(2.1)–Nd,Cu(2.4)	V,Cd,La(3.3)–Yb,Mg(4.0)	Zn(6.3)–Hg(7.0)–Mn(7.1)–U(8.5)–Br(9.0)–Mo,Pb,As(18–20)–Al,Y,Sb,Ag,Fe(52–74)–Th,Tl,Zr(>100)
IV	–	Se(2.5)	Eu,Tb,Ho,Tm, Lu(1.0)	Cd,Dy(1.7)–Pr(1.8)–Mo(1.9)–Gd,Sn(2.0)–La(2.2)–Zn(2.4)–Sm(2.7)–Pb(2.8)	Nd(3.1)–Ce,Mn(3.8)–V,Er,Yb(4.0)–Cu,Ca(4.2)–Si(4.6)	Ba(5.1)–Hg(7.0)–B(8.0)–Br(9.2)–Ag(9.7)–Rb,Sr,S(13–17)–As,Zr(22)–Cs,K,Y,Al,Sb,U(30–40), Mg,Fe,Na(62–88), Th,Li,Tl(>200)

На фактор 1 приходится максимальный вклад в суммарную дисперсию исходных данных (31.8%), т.е. он отражает основной фактор (источник) формирования геохимического состава подземных вод исследуемой территории. В признаковую структуру этого фактора входит большинство включенных в анализ элементов, обладающих различными растворимостью и миграционными свойствами в водной среде. Это позволяет предположить, что таким источником являются в целом горные породы, слагающие территорию.

Фактор 2 с 18.2% суммарной дисперсии отражает антагонистическое взаимоотношение содержаний в воде элементов, представляющих проявления различных рудных минерализаций – редкоземельной, полиметаллической, медной,

серебряной (Богущ, Черкашин, 2012; Газеев и др., 2018; Карелина и др., 2017), с одной стороны и элементов петрохимического состава горных пород, включая основные макрокомпоненты – Si, Ca, Mg, K, Na, S с другой. Первые имеют с фактором 2 положительную связь, вторые – отрицательную.

На фактор 3 приходится 11.0% суммарной дисперсии исходных данных. Слабую положительную связь (факторные нагрузки 0.24–0.3) с данным фактором имеют РЗЭ, которые коррелируют с Ca – типичным элементом осадочных пород. Более сильную отрицательную связь с фактором 3 имеют полиметаллы, Ag, Cu, Sb – элементы типичные для наложенных рудогенерирующих гидротермальных процессов.

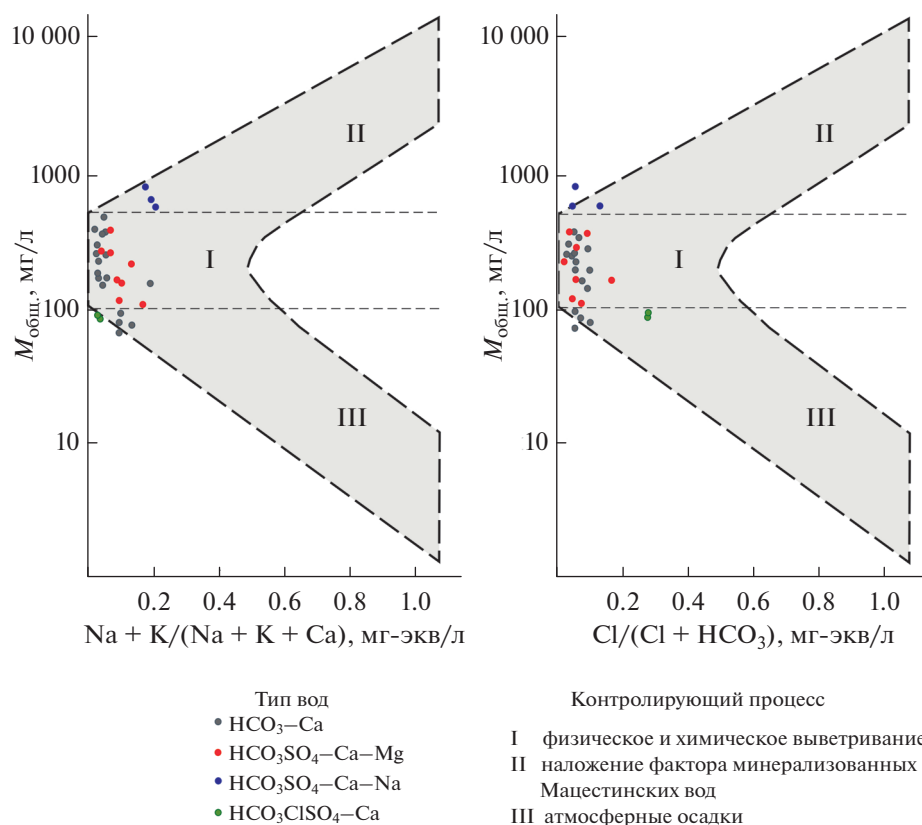


Рис. 2. Процессы, определяющие особенности гидрогеохимии родниковых вод бассейнов рр. Мзымта и Сочи, на диаграмме Гиббса (Gibbs, 1970).

Факторы 4 и 5 имеют невысокие и близкие по величине вклады в суммарную дисперсию исходных данных, соответственно 7.8 и 7.1%. По набору элементов, как в ассоциациях с положительной, так и с отрицательной факторной нагрузкой, эти факторы не имеют однозначной интерпретации. Выполнение варимаксного вращения осей не добавило понимания процессов, с которыми может быть связано поступление в подземные воды этих ассоциаций элементов. С большой вероятностью это может быть объяснено локальными особенностями петрохимического и геохимического составов геологических пород, вмещающих подземные воды отдельных источников, представленных в объектах исследований.

Фактор 6 с 4.4% суммарной дисперсии вносит очень ограниченный вклад в состав подземных вод исследуемой территории, а входящие в его состав элементы имеют очень низкие факторные нагрузки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Макроэлементный состав подземных вод

Для большей части обследованной территории характерен гидрокарбонатно-кальциевый тип

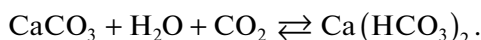
подземных вод. В большинстве случаев эти воды приурочены к карбонатным породам, которые распространены в среднем течении рр. Мзымта и Сочи. Реже такие подземные воды встречаются в ареалах развития аргиллитов (родники № 21, 26, 27, 29), что может быть связано с присутствием здесь линз и прослоев известняков. В верховьях р. Мзымта, имеющей глубокий эрозионный врез, вероятность вскрытия местных водоносных горизонтов, приуроченных к полосам известняков, значительно возрастает. Этим объясняется неоднородный состав подземных вод на западе исследуемого участка ниже устья р. Тихой, на правобережье р. Мзымта (см. рис. 1, родники № 25–29).

Для ареалов распространения аргиллитов, алевролитов и песчаников характерен гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-магниевый тип вод. Максимальное распространение родников с этим типом воды приходится на долину р. Мзымта от верховьев до ее среднего течения. Наличие сульфатов в составе преобладающих анионов этих вод обусловлено развитием зон рассеянной сульфидной минерализации (Лаврищев и др., 2002, см. рис. 1).

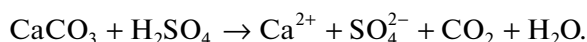
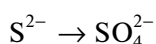
В целом можно утверждать, что наиболее распространенные подземные воды, определяющие

гидрохимический состав региона, представлены двумя типами: гидрокарбонатно-кальциевым и гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевым. Анализ гидрогеохимической диаграммы Гиббса указывает на то, что доминирующим фактором формирования этих вод являются процессы физического и химического выветривания, относящиеся, в соответствии с диаграммой, к первой области контролирующих процессов (рис. 2).

Первый тип воды обусловлен составом вмещающих пород и их выветриванием, проходящим по схеме (Посохов, 1966; Нем, 1985):



Формирование второго типа подземных вод за счет развития в бассейне наложенных зон сульфидной минерализации протекает также под воздействием сернокислого выветривания по следующей схеме (Посохов, 1966):



Гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые воды (III тип) развиты в междуречье рр. Мзымта и Сочи в среднем течении р. Мацеста (родники № 14–16, см. рис. 1). От наиболее распространенных типов вод они отличаются: составом преобладающих катионов, более высокой минерализацией (в среднем в 3 раза) и на порядок более высоким содержанием Na.

Это можно объяснить расположением в непосредственной близости гидротермального сероводородного Мацестинского месторождения. По химическому составу воды этого месторождения относятся к типу термальных сульфидных хлоридно-натриевых, богатых свободным сероводородом (Овчинников, 1949; Павлов, 1965). Месторождение разведано на участке побережья Черного моря от р. Мамайка до р. Кудепста на площади около 160 км² и до глубины 2.5–3.3 км. Оно представляет собой своеобразное и необычное гидродинамическое карстовое образование, тесно связанное не только с областями атмосферного питания, но и с морем по принципу диффузионной связи. В результате формируется единая гидродинамическая система подвижного равновесия, в этих условиях минеральные воды обогащаются химическими элементами морского происхождения (Овчинников, 1949; Павлов, 1965). Подтверждается специфичный генезис третьего типа вод гидрогеохимическим анализом с применением диаграммы Гиббса. За счет наложения фактора гидротермального сероводородного месторождения воды третьего типа попадают в иную II область контролирующих процессов (см. рис. 2).

Смешанный состав анионной части гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатных кальциевых подземных вод (IV тип) в ареале развития магматиче-

ских пород в истоках р. Мзымты определяют сопоставимые концентрации гидрокарбонат-, хлорид- и сульфат-ионов.

Подавляющая часть описываемой территории сложена комплексами карбонатно-терригенных пород, поставляющими в больших количествах в подземные воды гидрокарбонат-ионы, что обуславливает общий гидрокарбонатный фон территории (Лаврищев, 2002). Низкие концентрации окислов углерода в магматических породах способствуют заметному снижению в подземных водах содержаний гидрокарбонат-ионов и относительно повышению роли хлорид-иона.

Как известно, в состав основных летучих компонентов магматических и постмагматических флюидов входит сера, в форме SO₂ и H₂S, которая на последних этапах и после кристаллизации силикатного расплава, слагает в интрузиях и в их экзоконтактных зонах вкрапленную и прожилковую сульфидную минерализацию (Малышев, 2004). В зависимости от масштаба такого процесса могут формироваться рассеянная минерализация, рудопоявления или месторождения, что очень характерно для интрузий Кавказа в целом (Газеев и др., 2019) и в том числе для исследуемой территории Черноморского побережья (Карелина и др., 2017). За счет окисления и разрушения сульфидов подземные воды в водоносной зоне нижнесреднеюрских магматических комплексов обогащаются сульфат-ионами.

Однако слабая водопроницаемость и меньшая обогащенность химическими элементами магматических пород, в сравнении с аргиллитами (Litvinenko and Zakharikhina, 2022), влияет на самую низкую минерализацию этих вод, что находит подтверждение в гидрогеохимической диаграмме Гиббса, указывающей на то, что на формирование этих вод налагается фактор атмосферных осадков (III область контролирующих процессов, см. рис. 2).

Элементный состав подземных вод

На основании результатов факторного анализа исходных данных о содержаниях широкого спектра химических элементов в подземных водах выделены основные источники формирования их элементного состава, которые разделены анализом в иерархическом порядке от более общих к частным.

Наибольший вклад в разнообразие химического состава (дисперсию исходных данных) всех типов вод вносят элементы, поступающие из горных пород, вмещающих подземные воды. В результате действия этого фактора происходит формирование выделяемых типов подземных вод и их фоновый элементный состав.

Далее вниз по иерархии выделяются источники, связанные с наличием в бассейне подземных вод проявлений рудной минерализации, минерализованных вод или геохимических особенностей горных пород. В таких бассейнах этот “рудный” фактор вносит существенный вклад в формирование элементного состава подземных вод, особенно микроэлементной его части, и находится в антагонистических отношениях с породным источником элементов.

Внутри самого “рудного” фактора анализом выделяются два, несвязанных друг с другом источника, находящихся в антагонистическом взаимоотношении. С одной стороны, это образования, поставляющие в подземные воды РЗЭ, с другой – наложенные гидротермальные проявления полиметаллов, Ag, Cu, Sb. Антагонизм этих групп элементов наиболее вероятно связан с пространственной разобщенностью проявлений указанных типов рудной минерализации.

Ассоциация элементов Mo, Cu, U и S, имеющих положительную связь с фактором 6, может свидетельствовать о том, что незначительное количество подземных вод формируется в условиях слабого (судя по низким концентрациям) воздействия сульфидной медно-молибденовой с ураном минерализации.

Анализ особенностей элементного состава изученных подземных вод свидетельствует о том, что все типы вод характеризуются повышенными содержаниями Se и редкоземельных элементов (РЗЭ). В состав дефицитных элементов с КР > 10 для всех вод стабильно входят: Tl, Zr, Th, Fe. Для первых трех типов отмечаются также высокие значения КК для Ca и Sr. Известно, что осадочные породы, широко распространенные в регионе, по сравнению с другими типами горных пород, обогащены этими элементами (Grigoriev, 2003). Как подтверждение, отсутствие Ca и Sr в составе избыточных элементов в подземных водах в верховьях р. Мзымта в районе развития магматических пород. В первом и втором типах вод в составе избыточных элементов присутствуют также: Sn, Ba и Cs.

Данные особенности безусловно связаны с составом региональных горных пород. Известно, что горные породы территории обогащены всеми перечисленными типоморфными химическими элементами (Litvinenko and Zakharikhina, 2022). В среднем течении рек распространены слабо- и среднещелочные породы со специализацией на редкометалльные и редкоземельные элементы (Газеев и др., 2018).

Наибольшее содержание Se, РЗЭ, а также Cs, Sn, Ba, Sr и Ca обнаружено в подземных водах первого типа, распространенных преимущественно в зонах развития трещиноватых карбонатных пород (Пруцкий и др., 2011), которые

наиболее подвержены процессам водного растворения, в больших количествах и с более глубоких горизонтов поставляют химические элементы в подземные воды, формирующиеся в их ареалах (Grigoriev, 2003). Общее количество Se и РЗЭ в 2.3 и 2.6 раза соответственно в них выше, чем в других типах вод.

Второй тип вод имеет сходный с первым качественный состав. Основным отличием гидрокарбонатно-сульфатных кальциево-магниевого вод является пониженные содержания в них обсуждаемых типоморфных элементов. Объяснимо это обстоятельство меньшей водопроницаемостью и растворимостью аргиллитов в сравнении с карбонатными породами. В соответствии с гидрогеохимической картой, данные породы относятся к относительно водоупорному комплексу горных пород (Пруцкий и др., 2011).

Третий тип гидрокарбонатно-сульфатных кальциево-натриевых вод специфичен присутствием в составе избыточных элементов дополнительно: В, Li и Rb. Данная особенность вероятно обусловлена влиянием на состав вод гидротермального минерального Мацестиского месторождения.

Воды четвертого типа, относящиеся к ареалу магматических пород, отличаются самыми низкими содержаниями всех химических элементов. В составе избыточных элементов для них характерны также Se и пять РЗЭ: Eu, Tb, Ho, Tm, Lu. Данное обстоятельство следует связывать с двумя факторами.

Магматические породы являются самыми слабопроницаемыми. Согласно карте гидрохимического районирования они относятся к комплексу водоупорных горных пород (Пруцкий и др., 2011). На формирование этих вод, как показано выше, накладывается фактор разубоживания атмосферными осадками (см. рис. 2).

Кроме того, если оценивать кларки горных пород (Grigoriev, 2003), то в сравнении с характерными для территории глинами аргиллитами, магматические породы обеднены большинством химических элементов.

Наиболее ярко связь всех типов вод с горными породами территории отражает характер распределения в них РЗЭ. Благодаря своим однотипным химическим свойствам РЗЭ проявляют сходное поведение в природных процессах, в результате чего подземные воды наследуют характерные для конкретных горных пород модели фракционирования РЗЭ. По мере изменения породы трансформируются и пропорции отдельных РЗЭ или их групп (Gromet et al., 1984; Haskin et al., 1968).

Для оценки этих закономерностей по аналогии с (Haskin et al., 1968) элементы ранжированы на легкие РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd), средние РЗЭ (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) и тяжелые РЗЭ (Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y). Спектры концентрации редкоземельных

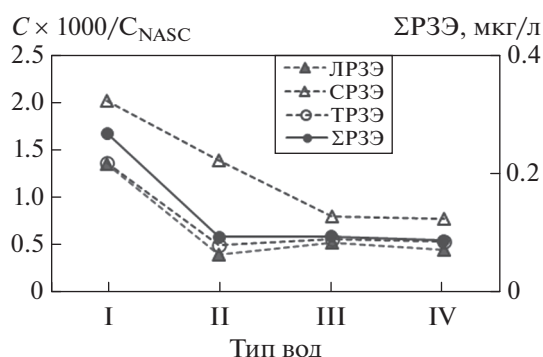


Рис. 3. Спектры концентраций РЗЭ, нормализованные по отношению к североамериканскому сланцу (NASC) (Gromet et al., 1984; Haskin et al., 1968), и общее содержание РЗЭ в различных типах подземных вод.

элементов, нормализованные по североамериканскому сланцу (NASC) (Gromet et al., 1984; Haskin et al., 1968), показывают, что все типы изученных пресных подземных вод стабильно обогащены средней группой редкоземельных элементов (СРЗЭ). В целом фракционирование РЗЭ для природных сред региона, наследованное от горных пород, имеет следующий вид — средние РЗЭ > тяжелые РЗЭ > легкие РЗЭ (рис. 3). Аналогичные закономерности фракционирования редкоземельных элементов обнаружены как в горных породах, так и в донных отложениях (Литвиненко, Захарихина, 2022) в районе исследований. Другими словами, подземные воды и донные отложения наследуют модели фракционирования редкоземельных элементов от горных пород. Кроме того, сходные закономерности характерного регионального фракционирования РЗЭ обнаружены также в поверхностных водах, почве, растительности (Захарихина, Шарафан, 2021) и даже в мягких тканях средиземноморской мидии (Zakharikhina et al., 2022) в прибрежной зоне вблизи устья р. Мзымта.

Наиболее контрастно модель фракционирования РЗЭ отражается во втором типе вод, сформированных в ареалах аргиллитов, максимально обогащенных РЗЭ в сравнении с другими горными породами (Grigoriev, 2003). Однако ΣРЗЭ в этих водах ниже, чем в родниках первого типа (см. рис. 3), приуроченных к водоносным трещинно-карстовым карбонатным массивам (Пруцкий и др., 2009), поставляющим элементы с более глубоких горизонтов.

Для третьего и четвертого типа степень фракционирования и сумма РЗЭ меньше, что обусловлено генезисом этих вод. Для вод III типа это связано с наложением фактора влияния гидротермальных минеральных вод. Воды четвертого типа формируются в магматических породах, содержа-

ния РЗЭ, в которых существенно ниже, чем в осадочных (Grigoriev, 2003).

Таким образом, содержание редкоземельных элементов и характер их фракционирования безусловно отражают генезис подземных вод и могут быть использованы в качестве альтернативных структурных признаков для их интерпретации и типизации. Однако нужно иметь в виду, что данное типичное региональное фракционирование будет характерно только для пресных подземных вод. Известно, к примеру, что углекислые минеральные воды отличаются фракционированием РЗЭ с преобладанием их тяжелой группы, поскольку их генезис определяет увеличение миграционной способности РЗЭ от легких к тяжелым, которые более подвижны в таких условиях и переходят в раствор (Харитонов, 2013; Челноков и др., 2020; Kharitonova et al., 2016).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изучения химического состава 31 родника установлено четыре типа вод: I — гидрокарбонатные кальциевые, II — гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-магниевые, III — гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-натриевые и IV — гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатные кальциевые.

По результатам факторного анализа с использованием данных о содержаниях 70 химических элементов сделан вывод о том, что наибольший вклад в разнообразие химического состава подземных вод вносят элементы, поступающие из вмещающих эти воды горных пород. Далее вниз по иерархии выделяются пространственно разобщенные источники, связанные с наличием в бассейне подземных вод проявлений рудной минерализации, минерализованных вод или локальной геохимической специализации горных пород.

На исследуемой территории наиболее распространены воды I типа, которые приурочены к трещиноватым известняковым массивам и отличаются от остальных типов вод не только высокими кларками концентраций элементов, но и максимальным количеством химических элементов с $KK > 1$, что обусловлено хорошей растворимостью и водопроницаемостью карбонатных пород в сравнении другими породами. Для первого типа вод характерно присутствие в составе избыточных элементов Se, РЗЭ, Cs, Sn, Ba, Sr и Ca.

Второй тип вод относится к ареалу распространения относительно водоупорных пород — аргиллитов. В их составе увеличивается количество сульфат-ионов, что связано с проявлением зон сульфидной минерализации. В состав избыточных элементов входят также Se, РЗЭ, Cs, Sn, Ba, Sr и Ca, но содержания названных типоморф-

ных элементов ниже, чем в первом типе вод, за счет меньшей водопроницаемости и растворимости аргиллитов в сравнении с карбонатными породами.

На родниковые воды III типа оказывает влияние гидротермальное Мацестинское месторождение. Они характеризуются не только высокой минерализацией, присутствием в составе избыточных Se и РЗЭ, но и повышенными КК таких элементов, как Ba, Li, Rb и В.

В водах IV типа, распространенных в магматических породах, кларки рассеяния всех элементов увеличиваются, а к избыточным относятся лишь 6 из 70 изученных химических элементов: Se, Eu, Tb, Ho, Tm и Lu. Магматические породы, как самые слабопроницаемые и менее богатые химическими элементами, чем аргиллиты, поставляют в подземные воды относительно низкие концентрации элементов и на их формирование налагается фактор атмосферных осадков.

Особенности фракционирования РЗЭ и суммы их содержаний в подземных водах отражают генезис и состав горных пород территории и могут быть использованы для интерпретации и типизации пресных подземных вод.

Результаты настоящих исследования могут быть использованы при планировании рационального использования подземных водных ресурсов территории в части прогнозирования их химического состава на участках с известным геологическим строением.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Публикация подготовлена в рамках реализации государственного задания ФИЦ СЦ РАН FGRW-2021-0015, № госрегистрации 122032300363-3.

FUNDING

The publication was prepared as part of the implementation of the state task of the FRC SSC RAS FGRW-2021-0015, state registration no. 122032300363-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белонин М.Д., Голубева В.А., Скублов Г.Т. Факторный анализ в геологии. М.: Недра, 1982. 269 с.
- Богущ И.А., Черкашин В.И. Металлогения юрских осадочных комплексов Кавказа // Сб. статей по материалам научно-практической конференции, посвященной памяти заслуженного геолога РФ Д.А. Мирзоева. Труды Института геологии ДНЦ РАН. 2012. № 58. С. 7–13.
- Борисов В.И. Реки Кубани. Краснодар: Кубан. кн. изд-во, 2005. 120 с.
- Воробьев С.А. Программный пакет комплексной обработки геолого-геохимических данных Gold Digger. Документация и описание. М.: МПР, 2000. 50 с.
- Газеев В.М., Гурбанов А.Г., Кондрашов И.А. Палеогеновая базальт-трахитовая формация Западного Кавказа: геохимическая специфика, вопросы петрогенезиса, геодинамическая типизация, металлогения // Геология и геофизика Юга России. 2018. № 4. С. 18–32.
<https://doi.org/10.23671/VNC.2018.4.20131>
- Де Уист Р. Гидрогеология с основами гидрологии суши. М.: Мир, 1969. Т. I. 312 с.
- Дрозжжина К.В. Особенности природно-климатических условий бассейна реки Мзымта для целей рекреационной деятельности // Молодой ученый. 2013. № 5. С. 196–198.
- Захарихина Л.В., Шарафан М.В. Поведение редкоземельных элементов в почвенно-растительном покрове урболандшафтов г. Сочи // Вестн. Камчатской региональной ассоциации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. 2021. № 2 (50). С. 48–58.
<https://doi.org/10.31431/1816-5524-2021-2-50-48-58>
- Карелина Е.В., Марков В.Е., Блоков В.И. Перспективность Краснополянского района города Сочи на благороднометалльное оруденение // Вестн. РУДН. Серия: Инженерные исследования. 2017. № 18 (4). С. 497–504.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М. Геохимия подземных вод: Теоретические, прикладные и экологические аспекты / отв. ред. Н.П. Лаверов. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
- Курлов М.Г., Собкевич А.И. Опыт классификации сибирических целебных минеральных вод, согласно их химическому составу. Томск: Изд. Том. губ. отд-ния гос. изд-ва, 1921. 52 с.
- Лаврищев В.А., Пруцкий Н.И., Семенов В.М. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200000. Серия Кавказская. Лист К-37-V. Изд. 2-е. СПб., 2002.
- Мальшев А.И. Сера в магматическом рудообразовании. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2004. 189 с.
- Методические основы гидрогеологического районирования территории СССР / ВНИИ гидрогеологии и инж. геологии / сост. Л.А. Островский и др. М.: Недра, 1990. 238 с.
- Овчинников А.М. Условия формирования мацестинских сероводородных вод // Тр. Лабор. гидрогеол. пробл. АН СССР. 1949. Т. 2. С. 1958.
- Павлов А.Н. Естественное разубоживание минеральных вод Мацесты // Записки Горного института. 1965. Т. 48. № 2. С. 92–97.
- Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 5. С. 647–664.

- Посохов Е.В. Формирование химического состава подземных вод. Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1966. 258 с.
- Пруцкий Н.И., Юбко В.М., Деркачева М.Г. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Гидрогеологическая карта и литологическая карта поверхностей дна акваторий Черного и Каспийского морей. Масштаб 1 : 1000000. Серия Скифская. Лист К-37. Изд. 3-е. СПб., 2011
- Савенко В.С. Биофильность химических элементов и ее отражение в химии океана // Вестн. Моск. ун-та. Серия. 5. География. 1997. № 1. С. 3–7.
- Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1985. 70 с.
- Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии: происхождение и эволюция. Автореф. дис. ... д-ра геолого-минерал. наук. Томск: ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 2013. 46 с.
- Челноков Г.А., Харитонова Н.А., Брагин И.В., Асеева А.В., Бушкарева К.Ю., Лямина Л.А. Геохимия редкоземельных элементов в водах и вторичных минеральных отложениях термальных источников Камчатки // Вестн. Моск. ун-та. Серия 4. Геология. 2020. № 1. С. 88–96.
<https://doi.org/10.33623/0579-9406-2020-1-88-96>
- Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 365 с.
- Apollaro C., Fuoco I., Bloise L., Calabrese E., Marini L., Vespasiano G., Muto F. Geochemical modeling of water-rock interaction processes in the Pollino National Park // Hindawi Geofluids. 2021. Art. 6655711.
<https://doi.org/10.1155/2021/6655711>
- Beyene G., Aberra D., Fufa F. Geochemical quality analysis of groundwater in Jimma Zone, Oromia, National Regional State, Ethiopia // J. Environmental and Occupational Science. 2017. Vol. 6. P. 67–73.
<https://doi.org/10.5455/jeos.20170815094011>
- Embaby A., Razack M., Lecoz M., Porel G. Hydrogeochemical Assessment of Groundwater in the Precambrian Rocks, South Eastern Desert, Egypt // J. Water Resource and Protection. 2016. Vol. 8 (3). P. 293–310.
<https://doi.org/10.4236/jwarp.2016.83025>
- Gibbs R.J. Mechanisms Controlling World Water Chemistry // Science, New Series. 1970. Vol. 170. № 3962. P. 1088–1090.
- Grigoriev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust // Geochemistry International. 2003. Vol. 41. № 7. P. 711–718.
- Gromet L.P., Dumek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The “North American shale composite”: Its composition, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48. P. 2469–2482.
- Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildman T.R. Relative and absolute terrestrial abundance's of the rare earths / Origin and Distribution of the Elements. Pergamon Press, 1968. P. 889–912.
- Hem J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Water Supply Paper 2254. Charlottesville: Geological Survey Publ., 1985. 263 p.
- Jie C., Hui Q., Yanyan G., Haik W., Maosheng Z. Insights into hydrological and hydrochemical processes in response to water replenishment for lakes in arid regions // J. of Hydrology. 2020. Vol. 581. Art. 124386.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124386>
- Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Chudaev O.V., Shand P., Funikova V.V. Major and trace element geochemistry of CO₂-rich groundwater in the volcanic aquifer system of the Eastern Sikhote-Alin (Russia) // Environ Earth Sci. 2020. Vol. 79. Art. 55.
<https://doi.org/10.1007/s12665-019-8697-y>
- Kharitonova N.A., Vakh E.A., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Aleksandrov I.A., Bragin I.V. Ree geochemistry in groundwater of the Sikhote Alin fold region (Russian Far East) // Russian J. Pacific Geology. 2016. Vol. 10. № 2. P. 141–154.
<https://doi.org/10.1134/S1819714016020032>
- Liang Z., Chen J., Jiang T., Li K., Gao L., Wang Z., Li S., Xie Z. Identification of the dominant hydrogeochemical processes and characterization of potential contaminants in groundwater in Qingyuan, China, by multivariate statistical analysis // RSC Adv. 2018. Vol. 8 (58). P. 33243–33255.
<https://doi.org/10.1039/c8ra06051g>
- Litvinenko Yu.S., Zakhariikhina L.V. Geochemistry and Radioecology of Waters and Bottom Sediments of the Mzymta River, the Black Sea Coast // Geochemistry International. 2022. Vol. 60 (4). P. 379–394.
<https://doi.org/10.31857/S0016752522030049>
- Marandi A., Shand P. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram // Applied Geochemistry. 2018. Vol. 97. P. 209–2012.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.07.00>
- Sajil Kumar P.J., James E.J. Identification of hydrogeochemical processes in the Coimbatore district, Tamil Nadu, India // Hydrological Sciences J. 2018. Vol. 61 (4). P. 719–731.
<https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1022551>
- Sarikhani R., Ghassemi Dehnavi A., Ahmadnejad Z., Kalantari N. Hydrochemical characteristics and groundwater quality assessment in Bushehr Province, SW Iran // Environ. Earth Sci. 2015. Vol. 74. P. 6265–6281.
<https://doi.org/10.1007/s12665-015-4651-9>
- Shajedul I., Golam M. Hydro-geochemical evaluation of groundwater for irrigation in the Ganges River basin areas of Bangladesh // Research Square. 2021.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-161359/v1>
- Taucare M., Daniele L., Viguier B., Vallejos A., Arancibia G. Groundwater resources and recharge processes in the Western Andean Front of Central Chile // Science of the Total Environment. 2020. Vol. 722. Art. 137824.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137824>
- Zakhariikhina L.V., Rudev P.V., Paltseva A.V. Chemical composition and morphology of the Mediterranean mussel, Black Sea coast of Russia // Marine Pollution Bulletin. 2022. Vol. 179. Art. 113692.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113692>

Geochemistry of Spring Water of Mzymta and Sochi River Basins, Southern Slope of the Caucasus Ridge

P. S. Lesnikova¹*, L. V. Zakharikhina¹, Yu. S. Litvinenko², S. G. Shevelev³, and G. V. Vareljyan³

¹Federal Research Centre the Subtropical Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Sochi, Russia

²EcoGeoLit (LLC), Moscow, Russia

³Caucasian State Biosphere Natural Reserve named after Kh.G. Shaposhnikov, Sochi, Russia

*e-mail: lesnikovaps@yandex.ru

The chemical composition of the waters of 31 springs located in the basins of the Mzymta and Sochi rivers on the southern slope of the Caucasus Range was studied. Both water-bearing fractured carbonate rocks and water-resistant mudstones and igneous rocks are developed here. In addition, the region is characterized by the development of mineralization zones and deposits of thermal hydrogen sulfide waters. Four types of waters have been identified: I) hydrocarbonate calcium, II) hydrocarbonate-sulfate calcium-magnesium, III) hydrocarbonate-sulfate calcium-sodium, IV) hydrocarbonate-chloride-sulfate calcium waters. Due to the geochemical features of regional rocks, all types of waters are characterized by high contents of Se and rare earth elements (REE) and low concentrations of Ti, Zr, Th, and Fe. The first type of waters is associated with fractured carbonate rocks, and due to their good solubility and water permeability, it differs from other types of waters by increased concentrations of Se and REE by factors of 2.3 and 2.6, respectively. The second type, distributed mainly in argillites, is distinguished by relatively low contents of Se, REE and other elements, which is due to the lower water permeability and solubility of argillites compared to carbonate rocks. The third type is characterized by the additional presence of excess elements Ba, Li, Rb and B in the composition, which is associated with the influence of a deposit of hydrothermal mineral waters. Igneous rocks, being the least permeable and less rich in chemical elements than mudstones, influence the formation of groundwater with the lowest concentrations of elements. The low permeability of igneous rocks is confirmed by the analysis performed using the hydrogeochemical Gibbs diagram, indicating that the precipitation factor is superimposed on the formation of these waters. REE for all types of waters are characterized by similar fractionation inherited from the rocks of the region (medium REE > heavy REE > light REE). The total amount of rare earth elements and their fractionation patterns can be used as a reliable criterion for the interpretation and typification of fresh groundwater.

Keywords: chemical composition of springs, Mzymta and Sochi river basins, trace elements

REFERENCES

- Apollaro C., Fuoco I., Bloise L., Calabrese E., Marini L., Vespasiano G., Muto F. Geochemical modeling of water-rock interaction processes in the Pollino National Park. *Geofluids*, 2021, article 6655711. <https://doi.org/10.1155/2021/6655711>
- Belonin M.D., Golubeva V.A., Skublov G.T. *Faktorniy analiz v geologii* [Factor Analysis in Geology]. Moscow: Nedra Publ., 1982. 269 p.
- Beyene G., Abera D., Fufa F. Geochemical quality analysis of groundwater in Jimma Zone, Oromia, National Regional State, Ethiopia. *J. Environ. Occup. Sci.*, 2017, vol. 6, pp. 67–73. <https://doi.org/10.5455/jeos.20170815094011>
- Bogush I.A., Cherkashin V.I. Metallogeny of the Jurassic sedimentary complexes of the Caucasus. In *Sb. statei po materialam nauch.-prakt. konf., posvyashchennoi pamyati zaslužennogo geologa RF D.A. Mirzoeva. Trudy Instituta geologii DNC RAN. No. 58* [Collection of Articles on the Materials of the Sci.-Pract. Conf. Dedicated to the Memory of Honored Geologist of the Russian Federation D.A. Mirzoev. Proc. of the Institute of Geology, DNTS RAS. No. 58]. Makhachkala, 2012, pp. 7–13. (In Russ.).
- Borisov V.I. *Reki Kubani* [Rivers of Kuban]. Krasnodar: Kuban' Publ., 2005. 120 p.
- Chelnokov G.A., Kharitonova N.A., Bragin I.V., Aseeva A.V., Bushkareva K.Yu., Liamina L.A. Geochemistry of rees in the natural waters and the secondary phases from thermal fields of Kamchatka. *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 4: Geol.*, 2020, no. 1, pp. 88–96. (In Russ.). <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2020-1-88-96>
- de Uist R.D. *Gidrogeologiya s osnovami gidrologii sushi. Tom 1* [Hydrogeology with the Basics of Land Hydrology. Vol. 1]. Moscow: Mir Publ., 1965. 312 p.
- Drozhzhina K.V. Peculiarities of natural and climatic conditions of the Mzymta River basin for purposes of recreational activities. *Molod. Uchenyi*, 2013, no. 5, pp. 196–198. (In Russ.).
- Embaby A., Razack M., Lecoz M., Porel G. Hydrogeochemical assessment of groundwater in the precambrian rocks, South Eastern Desert, Egypt. *J. Water Resource Prot.*, 2016, vol. 8, no. 3, pp. 293–310. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2016.83025>
- Gazeev V.M., Gurbanov A.G., Kondrashov I.A. Paleogenic basalt-trachytic formation of west caucasus: geochemical specialization, question of petrogenesis, geodynamic typisation, metallogeny. *Geol. Geoph. Yuga Ross.*, 2018, no. 4, pp. 18–32. (In Russ.). <https://doi.org/10.23671/VNC.2018.4.20131>
- Gibbs R. J. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 1970, vol. 170, no. 3962, pp. 1088–1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>

- Grigor'ev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust. *Geochem. Int.*, 2003, vol. 41, no. 7, pp. 711–718.
- Gromet L.P., Dumek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The “North American shale composite”: Its composition, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, vol. 48, pp. 2469–2482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9)
- Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildman T.R. Relative and absolute terrestrial abundance's of the rare earths. In *Origin and Distribution of the Elements*. 1968, pp. 889–912. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-012835-1.50074-X>
- Hem J.D. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. Water Supply Paper 2254. Charlottesville: Geological Survey Publ., 1985. 263 p. <https://doi.org/10.3133/wsp2254>
- Jie C., Hui Q., Yanyan G., Haike W., Maosheng Z. Insights into hydrological and hydrochemical processes in response to water replenishment for lakes in arid regions. *J. Hydrol.*, 2020, vol. 581, article 124386. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124386>
- Karelina E.V., Markov V.E., Blokov V.I. The prospects of the Krasnopolysky district of the city of Sochi for precious metal mineralization. *Vestn. RUDN, Ser.: Inzh. Issled.*, 2017, vol. 18, no. 4, pp. 497–504. (In Russ.).
- Kharitonova N.A. Carbonic mineral waters of northeast Asia: origin and evolution. *Extended Abstract of Dr. Sci. (Geol. and Miner.) Dissertation*. Tomsk: Far Eastern Geological Inst., Far Eastern Branch of the Russ. Acad. Sci., 2013. 46 p.
- Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Chudaev O.V., Shand P., Funikova V.V. Major and trace element geochemistry of CO₂-rich groundwater in the volcanic aquifer system of the Eastern Sikhote-Alin (Russia). *Environ. Earth Sci.*, 2020, vol. 79, article 55. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8697-y>
- Kharitonova N.A., Vakh E.A., Chelnokov G. A., Chudaev O. V., Aleksandrov I. A., Bragin I. V. Ree geochemistry in groundwater of the Sikhote Alin fold region (Russian Far East). *Russ. J. Pacific Geol.*, 2016, vol. 10, pp. 141–154. <https://doi.org/10.1134/S1819714016020032>
- Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod: teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of Underground Waters: Theoretical, Applied and Ecological Aspects]. Laverov N.P., Ed. Moscow: CenterLitNefteGas Publ., 2012. 672 p.
- Kurlov M.G., Sobkevich A.I. *Opyt klassifikatsii sibirskikh tselebnykh mineral'nykh vod, soglasno ikh khimicheskoyu sostavu* [Experience in the Classification Of Siberian Healing Mineral Waters, According to Their Chemical Composition]. Tomsk: Tomskoe gubernskoe otdelenie gosizdatel'stva, 1921. 52 p.
- Lavrishchev V.A., Pruckij N.I., Semenov V.M. et al. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiiskoi federatsii masshtaba 1 : 200000. Seriya Kavkazskaya. List K-37-V. Izd. 2-e*. [State Geological Map of the Russian Federation, Scale 1 : 200,000. Caucasian Series. List K-37-V. 2nd Ed.]. St. Petersburg, 2002.
- Liang Z., Chen J., Jiang T., Li K., Gao L., Wang Z., Li S., Xie Z. Identification of the dominant hydrogeochemical processes and characterization of potential contaminants in groundwater in Qingyuan, China, by multivariate statistical analysis. *RSC Adv.*, 2018, vol. 8, no. 58, pp. 33243–33255. <https://doi.org/10.1039/c8ra06051g>
- Litvinenko Yu.S., Zakharikhina L.V. Geochemistry and radioecology of waters and bottom sediments of the Mzymta River, the Black Sea Coast. *Geochem. Int.*, 2022, vol. 60, pp. 379–394. <https://doi.org/10.1134/S0016702922030041>
- Malyshev A.I. *Sera v magmaticheskoy rudoobrazovanii* [Sulfur in Igneous Ore Formation]. Yekaterinburg: Inst. Geol. Geokhimi Uro RAN, 2004. 189 p.
- Marandi A., Shand P. Groundwater chemistry and the Gibbs diagram. *Appl. Geochem.*, 2018, vol. 97, pp. 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.07.00>
- Ostrovskiy L.A. et al. *Metodicheskie osnovy gidrogeologicheskogo raionirovaniya territorii SSSR* [Methodological Bases of Hydrogeological Zoning of the Territory of the USSR]. Moscow: Nedra Publ., 1990. 238 p.
- Ovchinnikov A.M. Conditions for the formation of Matsesta hydrogen sulfide waters. In *Tr. Labor. Gidrogeol. Problem AN SSSR. Vyp. 2* [Proceedings of the Lab. of Hydrogeological Problems of the USSR Academy of Sciences. Vol. 2], 1949, 1958 p. (In Russ.).
- Pavlov A.N. Natural impoverishment of Matsesta mineral waters. *Zapiski Gorn. Inst.*, 1965, vol. 48, no. 2, pp. 92–97. (In Russ.).
- Plyusnin A.M., Zamana L.V., Shvartsev S.L., Tokarenko O.G., Chernyavsky M.K. Hydrogeochemical peculiarities of the composition of nitric thermal waters in the baikal rift zone. *Geol. Geofiz.*, 2013, vol. 54, no. 5, pp. 647–664. (In Russ.).
- Posokhov E.V. *Formirovanie khimicheskogo sostava podzemnykh vod* [Formation of Groundwater Chemical Composition]. Leningrad: Gidrometeorol. Publ., 1966. 258 p.
- Prutskiy N.I., Yubko V.M., Derkacheva M.G. et al. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiiskoi Federatsii. Gidrogeologicheskaya karta i litologicheskaya karta obzora dna akvatorii Chernogorii i Kaspiiskogo morya, masshtab: 1 : 1000000. Seriya Skifskaya. List K-37. Izd. 3-e* [State Geological Map of the Russian Federation. Hydrogeological Map and Lithological Map of the Bottom Surfaces of the Black and Caspian Seas, Scale: 1 : 1000000. Scythian Series. List K-37. 3rd ed.]. St. Petersburg, 2011.
- Sajil Kumar P.J., James E.J. Identification of hydrogeochemical processes in the Coimbatore district, Tamil Nadu, India. *Hydrol. Sci. J.*, 2018, vol. 61, no. 4, pp. 719–731. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1022551>
- Sarikhani R., Ghassemi Dehnavi A., Ahmadnejad Z., Kalandari N. Hydrochemical characteristics and groundwater quality assessment in Bushehr Province, SW Iran. *Environ. Earth Sci.*, 2015, vol. 74, pp. 6265–6281. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4651-9>
- Savenko V.S. Biophilicity of chemical elements and its reflection in ocean chemistry. *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 5: Geogr.*, 1997, no. 1, pp. 3–7. (In Russ.).

- Shajedul I., Golam M. Hydro-geochemical evaluation of groundwater for irrigation in the Ganges River basin areas of Bangladesh. *Res. Sq.*, 2021.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-161359/v1>
- Shvartsev S.L. *Gidrogeokhimiya zony gipergeneza* [Hydro-geochemistry of the Hypergenesis Zone]. Moscow: Nedra Publ., 1998. 365 p.
- Solovov A.P. *Geokhimicheskie metody poiskov mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh* [Geochemical Methods of Prospecting for Mineral Deposits]. Moscow: Nedra Publ., 1985. 70 p.
- Taucare M., Daniele L., Viguiet B., Vallejos A., Arancibia G. Groundwater resources and recharge processes in the Western Andean Front of Central Chile. *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 722, article 137824.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137824>
- Vorobyov S.A. *Programmnyi paket kompleksnoi obrabotki geologo-geokhimicheskikh dannykh Gold Digger. Dokumentatsiya i opisanie* [Software Package for Complex Processing of Geological and Geochemical Data Gold Digger. Documentation and Description]. Moscow: MPR Publ., 50 p.
- Zakharikhina L.V., Rudev P.V., Paltseva A.V. Chemical composition and morphology of the Mediterranean mussel, Black Sea coast of Russia. *Mar. Pollut. Bull.*, 2022, vol. 179, article 113692.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113692>
- Zakharikhina L.V., Sharafan M.V. Behavior of rare earth elements in the soil and vegetation cover of the urban landscapes of Sochi. *Vestn. KRAUNTS, Ser.: Nauki Zemle*, 2021, vol. 50, no. 2, pp. 48–58. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31431/1816-5524-2021-2-50-48-58>