

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

## ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГРУНТОВЫХ ВОД КАРАДАГСКОГО ПРИРОДНОГО ЗАПОВЕДНИКА

*Н.А. Голубкина<sup>1\*</sup>, В.А. Лапченко<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГБНУ «Федеральный научный центр овощеводства»,  
Московская обл., Одинцовский район, пос. ВНИИССОК, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Карадагская научная станция им. Т.И. Вяземского» – природный заповедник РАН,  
г. Феодосия, Республика Крым, Россия

**РЕЗЮМЕ.** Проведена оценка химического и элементного состава грунтовых вод Карадагского природного заповедника. Методом ИСП-МС выявлено, что содержание тяжелых металлов в грунтовых водах в большинстве случаев находится ниже предела обнаружения. Установлена значительная доля источников с превышением ПДК по содержанию бора (480–570 мкг/л), лития (30–40 мкг/л) и натрия (215–246 мкг/л). На основании данных микрофлуорометрического определения селена установлено, что содержание селена в воде родников Карадага находится в интервале от 93 до 730 нг/л при наибольшем уровне, характерном для родника в «Долине роз» (восточное побережье заповедника), и наименьшем – в роднике Гяур-Чешме. Показана высокая минерализация грунтовых вод источников, расположенных на юго-западе заповедника. Антропогенная составляющая химического состава грунтовых вод проявляется в повышенных концентрациях нитратов для источников, расположенных в непосредственной близости от жилых домов (колодец Биостанции и скважина у подножья горы Медовая). Сравнение результатов исследования с данными фрагментарной оценки качества воды двух родников заповедника в 1987 г. выявило, что за 30 лет значительно возрос уровень минерализации воды при существенном снижении уровня магния.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** Карадаг, грунтовые воды, элементный состав, качество воды.

### ВВЕДЕНИЕ

Карадагский природный заповедник расположен на территории древнего палеовулкана южного побережья Крыма между поселками Планерское, Курортное и Щебетовка. Заповедник отличается многообразием почвообразующих пород – продуктов разрушения известняков, глинистых сланцев и вулканических пород. Гидросфера заповедника представлена немногочисленными родниками, питающимися атмосферными осадками и трещинно-карстовыми водами.

Грунтовые воды являются важнейшими компонентами наземных экосистем. Они участвуют в седиментации, растворении и переносе макро- и микроэлементов. Химический и элементный состав грунтовых вод диктуется биогеохимическими особенностями местности, уровнем антропогенной нагрузки, интенсивностью переноса макро- и микроэлементов с поверхности морей и океанов и отдаленными последствиями вулканической активности.

В настоящее время на территории Карадагского природного заповедника проводятся регулярные стационарные исследования грунтовых вод

(Зуев, 2007), не охватывающие, однако, показатели химического состава воды. Результаты оценки многолетней динамики уровня грунтовых вод и расхода воды свидетельствуют о вероятном изменении гидрологических условий, что косвенно подтверждается фактом уменьшения дебита родника Гяур-Чешме в 4,8 раза за период 2011–2015 г. по сравнению с 4,5 раза за период 2000–2010 г. Уменьшение атмосферной влаги за этот период в 1,3 раза (на 108,2 мм) и увеличении среднегодовой температуры воздуха на 0,4 °С являются важными факторами возможного влияния изменения климата на гидрологический режим заповедника. Уменьшение дебита родника у скалы Левинсона–Лессинга за этот период было пропорциональным уменьшению количества атмосферных осадков.

Оценка химического состава грунтовых вод заповедника была проведена только один раз в 1987 г. двух родников заповедника: Гяур-Чешме, расположенного на склоне Карадагской балки в центральной части заповедника, и родника у скалы Левинсона–Лессинга, находящегося в нижней части скалы, сложенной из вулканического туфа, расположенной у берега моря в 1 км к востоку от

\* Адрес для переписки:

Голубкина Надежда Александровна  
E-mail: segolubkina45@gmail.com

Карадагской научной станции (Волошина, 1991). Исследуемые показатели – уровни общей минерализации, жесткости, рН, содержания ионов натрия, магния и калия. Результаты этого исследования свидетельствовали о высоком качестве воды родников и низкой ее минерализации. Изменение климата и возрастание антропогенной нагрузки, связанной с интенсивным использованием грунтовых вод в соседних к заповеднику населенных пунктах: поселках Курортное, Щебетовка и Коктебель, представляются потенциальными факторами риска изменения качества воды. Кроме того, в настоящее время практически отсутствуют данные о содержании макро- и микроэлементов в грунтовых водах заповедника.

Цель исследования – оценка химического состава грунтовых вод Карадагского природного заповедника.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы воды отбирали трижды из каждого источника в период 15 мая – 15 июня 2018 г. из

следующих водных источников Карадагского природного заповедника (рис. 1): **1** – колодец Биостанции, расположенный в низовье Карадагской балки; **2** – родник у скалы Левинсона-Лессинга; **3** – родник в «Долине роз» (расположен у подножья Магнитного хребта между бухтами Ливадия и Гравийная); **4** – родник Гяур-Чешме (расположен на склоне Карадагской балки, на южном склоне хребта Сюрю-Кая, в 2,75 км к северу от Карадагской научной станции, высота над уровнем моря 250 м); **5** – родник Лягушка (на севере Карадагского заповедника); **6** – скважина у подножья горы Медовая на юго-западе территории заповедника.

До начала анализа образцы хранили в пластиковых бутылках. Содержание ионов хлора, фтора, аммония, нитратов и рН устанавливали с помощью ионоселективных электродов на иономере Эконикс-001.

Общий уровень минерализации определяли с использованием портативного кондуктометра TDS-3A.

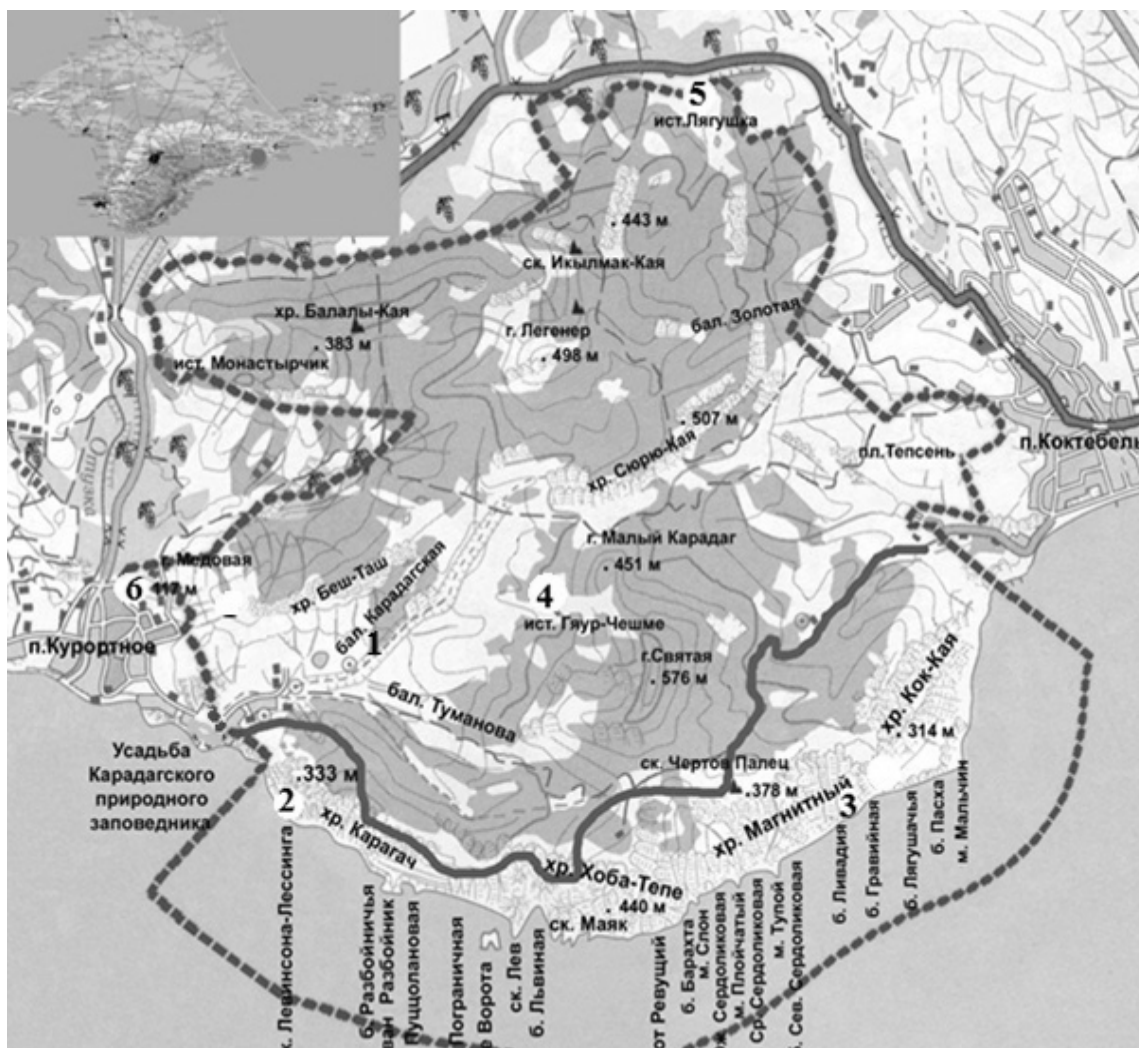


Рис. 1. Родники, для которых проводился анализ воды

Показатель жесткости устанавливали методом комплексометрического титрования с использованием 0,05 М раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты (ГОСТ 31954-2012..., 2012).

Содержание 24 элементов (Al, As, Ag, B, Ca, Co, Cu, Fe, I, Hg, K, Li, Na, Ni, Mo, Mg, Mn, P, Pb, Si, Sn, Sr, V, Zn) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном масс-спектрометре Nexion 300D («Perkin Elmer Inc.», Shelton, CT 06484, США) в Центре биотической медицины (Москва). В качестве внутреннего стандарта применяли Rh103. Расчеты осуществляли с использованием внешнего стандарта (Merck IV, multi-element standard solution), а также йодистого калия для калибровки на йод и стандартные растворы Perkin-Elmer для P, Si и V. Все стандартные кривые строили с использованием пяти различных концентраций. В целях контроля качества определения внутренние стандарты и референс-стандарты тестировали одновременно с исследуемыми образцами. В связи со следовыми количествами Ag, As, Hg и Sn в исследованных образцах эти данные не включали в описание результатов.

Уровень Se определяли с использованием микрофлуориметрического метода (Alfthan, 1984) после предварительного концентрирования образцов (350 мл воды на одно определение). Метод включает в себя мокрое сжигание смесью азотной и хлорной кислот, восстановление шестивалентного Se до селенистой кислоты ( $\text{Se}^{+4}$ ) действием 6 Н раствора соляной кислоты и образование комплекса между  $\text{Se}^{+4}$  и 2,3-диаминонафталином (пиазоселенола). Расчет содержания Se осуществляли по величине флуоресценции пиазоселенола в гексане при 519 нм ( $\lambda$  эмиссии) и 376 нм ( $\lambda$  возбуждения). Каждое определение выполняли трижды.

Результаты исследования представляли как средние значения из девяти определений для каждого источника (три определения для каждого забора проб) и отклонения от среднего ( $M \pm SD$ ). Достоверность различий и корреляционные взаимосвязи устанавливали с использованием критерия Стьюдента и статистической программы Excel.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Гидросфера природного заповедника Карадаг подвержена влиянию нескольких факторов, включающих изменение климата, геохимические осо-

бенности территории, связанные с существованием древнего вулкана, активный перенос макро- и микроэлементов с поверхности моря и локальное антропогенное влияние в местах близкого расположения водных источников к жилым домам.

**Элементный состав.** Проведенная оценка содержания 25 макро- и микроэлементов в шести подземных источниках Карадага впервые позволила получить общую картину географического распределения элементов и выявить особенности элементного и химического состава грунтовых вод территории.

Представленные в табл. 1 данные указывают на отсутствие загрязнения гидросферы заповедника тяжелыми металлами и мышьяком, концентрация многих из которых оказалась ниже предела обнаружения (As, Hg, Sn, Cd).

В то же время наблюдается неоднородность распределения макро- и микроэлементов в грунтовых водах Карадага, проявляющаяся в значительной величине коэффициента вариации (CV), превышающей 100% для магния, стронция и ванадия (рис. 2). Наиболее стабильные уровни были характерны для кремния, йода и свинца (19,2–19,9%).

Данные элементного и химического анализа образцов грунтовой воды (табл. 1 и 2) свидетельствуют о повышенных уровнях минерализации источников, расположенных на юго-западе территории, соответствующей предпочтительному распределению карбонатных почв (колодец Биостанции, родник у скалы Левинсона–Лессинга, скважина у подножья горы Медовая), и соответственно высоким уровням содержания кальция, магния и натрия. Карбонатные почвы на западе заповедника обуславливают высокий уровень жесткости (содержания кальция, магния) и минерализации в отличие от центральной и восточной частей. Именно западная часть заповедника отличается высоким засолением, охватывающим колодец Биостанции и скважину у подножья горы Медовая.

Высокий уровень ионов натрия оказался характерным также для родника у скалы Левинсона–Лессинга. Удаленность от моря здесь, по видимому, играет решающую роль, поскольку концентрация ионов натрия убывала в ряду: колодец Биостанции > скважина у подножья горы Медовая = родник у скалы Левинсона–Лессинга > родник в «Долине роз» > родник Гяур-Чешме > родник Лягушка.

Таблица 1. Элементный состав грунтовых вод Карадагского заповедника, мкг/л

Элемент	Место отбора пробы (см. рис. 1)						M±SD	Интервал концентраций
	1	2	3	4	5	6		
Макроэлементы								
Ca*	300 <sup>a</sup>	40,23 <sup>b</sup>	48,83 <sup>b</sup>	29,08 <sup>c</sup>	107 <sup>d</sup>	174 <sup>e</sup>	116,5±80,3	29–300
K*	20,58 <sup>a</sup>	5,07 <sup>b</sup>	8,45 <sup>c</sup>	3,81 <sup>d</sup>	14,85 <sup>e</sup>	28,5 <sup>f</sup>	13,54±7,9	3,8–28,5
Mg*	103 <sup>a</sup>	3,27 <sup>b</sup>	8,26 <sup>c</sup>	3,95 <sup>b</sup>	8,05 <sup>c</sup>	83,29 <sup>a</sup>	34,97±38,8	3,95–103
Na*	<b>246<sup>a</sup></b>	186 <sup>b</sup>	97,02 <sup>c</sup>	63,56 <sup>d</sup>	12,45 <sup>e</sup>	<b>215<sup>ab</sup></b>	136,67±78,8	12,45–246
P*	<0,9 <sup>a</sup>	<0,9 <sup>a</sup>	3,42 <sup>b</sup>	1,82 <sup>cd</sup>	2,27 <sup>d</sup>	1,9 <sup>6c</sup>	1,878±0,66	<0,9–3,42
Микроэлементы								
B	<b>570<sup>a</sup></b>	480 <sup>a</sup>	235 <sup>b</sup>	<b>520<sup>a</sup></b>	80 <sup>c</sup>	<b>510<sup>a</sup></b>	399±161	80–570
Co	0,5	0,5	<0,39	<0,39	0,7	0,9	0,56±0,16	<0,39–0,9
Fe	70 <sup>a</sup>	70 <sup>a</sup>	60 <sup>ab</sup>	<24 <sup>c</sup>	<24 <sup>c</sup>	50 <sup>b</sup>	49,7±17,1	<24–70
I	10 <sup>a</sup>	10 <sup>a</sup>	8 <sup>a</sup>	20 <sup>b</sup>	10 <sup>a</sup>	8 <sup>a</sup>	11±3	8–20
Li	<b>30<sup>a</sup></b>	<b>30<sup>a</sup></b>	6 <sup>b</sup>	7,8 <sup>c</sup>	5 <sup>b</sup>	<b>40<sup>d</sup></b>	19,8±13,5	5–40
Mn	4 <sup>a</sup>	5 <sup>b</sup>	20 <sup>c</sup>	<3 <sup>d</sup>	5 <sup>b</sup>	5 <sup>b</sup>	7±4,3	<3–20
Mo	0,7 <sup>a</sup>	4 <sup>b</sup>	2 <sup>c</sup>	2 <sup>c</sup>	0,5 <sup>d</sup>	<0,3 <sup>e</sup>	1,58±1,08	<0,3–4
Si	1870 <sup>a</sup>	1230 <sup>b</sup>	1020 <sup>b</sup>	1020 <sup>b</sup>	1110 <sup>b</sup>	1420 <sup>c</sup>	1278±244	1020–1870
Тяжелые металлы								
Al	<39 <sup>a</sup>	120 <sup>b</sup>	50 <sup>c</sup>	60 <sup>c</sup>	<39 <sup>a</sup>	40 <sup>a</sup>	58±21,3	<39–120
Cu	3 <sup>a</sup>	5 <sup>b</sup>	2 <sup>c</sup>	3 <sup>a</sup>	6 <sup>b</sup>	20 <sup>d</sup>	6,5±4,5	2–20
Ni	9 <sup>a</sup>	3 <sup>b</sup>	3 <sup>b</sup>	<2,25 <sup>b</sup>	6 <sup>c</sup>	10 <sup>a</sup>	5,54±2,8	<2,25–10
Pb	0,4 <sup>a</sup>	1 <sup>c</sup>	0,7 <sup>b</sup>	0,4 <sup>a</sup>	0,6 <sup>b</sup>	0,9 <sup>c</sup>	0,67±0,2	0,4–1
Sr	2180 <sup>a</sup>	230 <sup>b</sup>	230 <sup>b</sup>	120 <sup>c</sup>	370 <sup>d</sup>	2390 <sup>a</sup>	920±910	120–2390
V	0,1 <sup>a</sup>	6 <sup>b</sup>	4 <sup>c</sup>	2 <sup>d</sup>	<0,09 <sup>a</sup>	<0,09 <sup>a</sup>	2±2	<0,09–6
Zn	40 <sup>a</sup>	40 <sup>a</sup>	20 <sup>b</sup>	19,5 <sup>b</sup>	30 <sup>c</sup>	210 <sup>d</sup>	59,9±50	19,5–210

П р и м е ч а н и е : \* – значения приведены в мг/л; значения в рядах с одинаковыми индексами статистически не различаются,  $p > 0,05$ ).

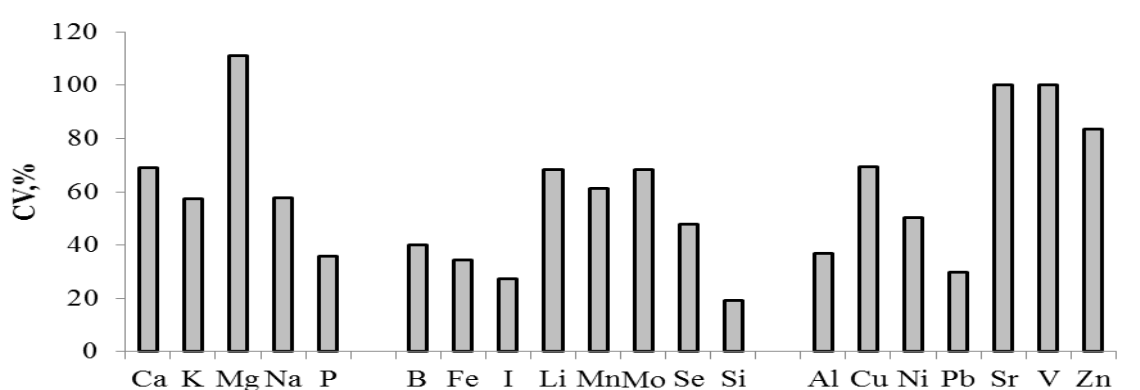


Рис. 2. Коэффициенты вариации в содержании элементов в грунтовых водах Карадагского заповедника

Таблица 2. Показатели качества грунтовых вод Карадагского заповедника (см. рис. 1)

Место отбора проб	pH	Хлор, мг/л	Фтор, мг/л	Аммоний, мг/л	Нитраты, мг/л	Жесткость	Минерализация, мг/л
1	7,08 <sup>a</sup>	<b>408<sup>a</sup></b>	0,24 <sup>a</sup>	0,472 <sup>a</sup>	<b>55<sup>a</sup></b>	<b>12,7<sup>a</sup></b>	735 <sup>a</sup>
2	7,87 <sup>b</sup>	25 <sup>b</sup>	0,24 <sup>a</sup>	0,277 <sup>b</sup>	25 <sup>b</sup>	2,85 <sup>b</sup>	531 <sup>b</sup>
3	7,68 <sup>b</sup>	21,2 <sup>b</sup>	0,2 <sup>ab</sup>	0,185 <sup>c</sup>	15 <sup>c</sup>	3,35 <sup>b</sup>	325 <sup>c</sup>
4	7,63 <sup>b</sup>	35 <sup>c</sup>	0,35 <sup>c</sup>	0,102 <sup>d</sup>	8 <sup>d</sup>	1,95 <sup>c</sup>	209 <sup>d</sup>
5	7,57 <sup>b</sup>	11,2 <sup>d</sup>	0,16 <sup>b</sup>	0,094 <sup>d</sup>	15 <sup>c</sup>	1,90 <sup>c</sup>	312 <sup>c</sup>
6	7,23 <sup>a</sup>	120 <sup>e</sup>	0,24 <sup>a</sup>	0,57 <sup>a</sup>	<b>66<sup>e</sup></b>	<b>15,0<sup>a</sup></b>	922 <sup>e</sup>
M±SD	7,51±0,24	107±103	0,24±0,04	0,28±0,16	30,7±19,9	6,3±5,0	506±224
CV,%	3,2	96,3	16,7	57,1	64,8	79,4	44,3
Интервал концентраций	7,08–7,87	21,2–408	0,16–0,35	0,094–0,57	8–66	1,90–15,0	209–735
ПДК	6,25–8,3	350	1,5	1,5	45	7	1000

Примечание: значения в столбцах с одинаковыми индексами статистически не различаются при  $p > 0,05$ .

Такая же закономерность географического распределения в грунтовой воде характерна для кремния и стронция, причем коэффициенты корреляции между этими элементами, а также магнием и кальцием превышают 0,80: 0,84 (Si-Sr); 0,98 (Si-Mg); 0,88 (Si-Ca); 0,94 (Mg-Ca), 0,98 (Sr-Mg), 0,88 (Sr-Ca) ( $p < 0,01$ ).

Критически высокие уровни минерализации и жесткости воды характерны для колодца Биостанции и скважины у подножья горы Медовая. Уровни ионов натрия и хлора в этих источниках среди исследованных также максимальны. Засоление грунтовых вод может быть связано как с хозяйственной деятельностью человека, так и аэрозольным переносом солей натрия с поверхности морей и океанов. В районе Карадагского заповедника и прилегающих к нему Биостанции и поселка Курортное проявляются, по-видимому, оба эффекта.

Оценка минерального состава воды в родниках у скалы Левинсона–Лессинга и Гяур-Чешме показывает характерные временные изменения качества воды за прошедшие 30 лет с 1987 г. (Волошина, 1991). Прежде всего за этот период значительно возрос уровень минерализации: в 1,9 раза в роднике у скалы Левинсона–Лессинга и в 1,3 раза в роднике Гяур-Чешме. Соответственно значительно возросло засоление указанных источников: суммарный уровень ионов натрия и калия увеличился в первом случае в 7 раз и в 16 раз во втором. Значительно из-

менилось и содержание в воде ионов магния. Так, в воде родника у скалы Левинсона–Лессинга содержание магния снизилось в полтора раза, а в роднике Гяур-Чешме – в 1,8 раза. В меньшей степени претерпели изменения содержания кальция: в роднике у скалы Левинсона–Лессинга этот показатель снизился в 1,4 раза, а в роднике Гяур-Чешме практически не изменился. Крайне интересным представляется факт резкого снижения уровня хлора в воде родника у скалы Левинсона–Лессинга (почти в 4 раза) и отсутствие изменения этого показателя для воды родника Гяур-Чешме. Интересно в связи с этим отметить, что при общем щелочном характере грунтовых вод Карадага за 30-летний период pH воды в родниках у скалы Левинсона–Лессинга и Гяур-Чешме повысился с 7,4 до 7,87 в первом случае и снизился с 8,0 до 7,63 во втором.

**Показатели, связанные с вулканической деятельностью.** Известно, что извержение вулканов сопровождается значительным выбросом в окружающую среду бора, лития и селена. В связи с этим территории древних вулканов и прибрежные акватории морей и океанов, как правило, обогащены этими элементами.

**Бор.** В прибрежных зонах значительная часть бора поступает в окружающую среду вместе с морскими аэрозолями. В меньшей степени бор освобождается при химическом и механическом выветривании осадочных пород (карбона-

тов) и в результате вулканической деятельности (Guidelines for Canadian drinking water quality, 2007). При извержении вулканов выделяется борная кислота и трифторид бора, таким образом, концентрация бора в воде в районах древних вулканов высокая (Drinking water health advisory for boron, 2008). Более того, для выделения бора для промышленных целей используют испарение морской воды закрытых водоемов (Durocher, 1990). Природное выветривание (химическое и механическое) является основным источником бора, поступающего в гидросферу (Butterwick et al., 1989). При этом количество бора, поступающего в водные экосистемы, сильно варьирует в зависимости от особенностей геологии местности.

Основные процессы, влияющие на содержание бора в воде, это процессы адсорбции-десорбции (Rai, Zachara, 1984). Степень адсорбции бора зависит от pH и концентрации. Наиболее высокий уровень адсорбции наблюдается при pH от 7,5 до 9,0 (WHO. Background document..., 2003). В природных водах бор устойчив и присутствует в виде недиссоциированной борной кислоты и комплекса полианионов (например,  $B(OH)_4^-$ ) (WHO. Background document..., 2003).

Уровень бора в грунтовых водах Карадага составил интервал от 80 до 570 мкг/л. Показательно, что из шести исследованных источников четыре имели уровни бора, превышающие ПДК для питьевой воды (300 мкг/л), и только в роднике Лягушка, наиболее удаленном от моря, содержание бора достигало всего 80 мкг/л. Известно, что высокие уровни бора в воде непосредственно связаны с уровнем минерализации (Bashkin, Howarth, 2002), высокими значениями pH и интенсивностью засоления. Такое объяснение хорошо подходит для высокоминерализованной воды колодца Биостанции, родника у скалы Левинсона–Лессинга и скважины у подножья горы Медовая. Однако родник Гяур-Чешме является исключением из этого правила, поскольку характеризуется низким уровнем минерализации.

**Литий.** Исследования содержания лития в питьевой воде проводятся редко в связи с крайне низкими концентрациями микроэлемента. Концентрация лития в природных водах зависит от геологии, топографии, гидрогеологии и других факторов. Установлено, что содержание лития в морской воде составляет от 0,14 до 0,20 мг/л, а в пресной воде этот уровень достигает всего 1–20 мкг/л (Lenntech, 2017). Взаимосвязь высоких кон-

центраций лития в грунтовых водах на территории древних вулканов хорошо описана в литературе и привлекает постоянное внимание исследователей как потенциальная возможность промышленной добычи элемента (Benson, 2017; Wernick, 2017).

По литературным данным уровень лития в почвах Карадагского заповедника составляет примерно 90 мг/кг (Маничев и др., 2009). Территория Карадагского заповедника характеризуется также высокими концентрациями лития в грунтовых водах, отличающихся высокой минерализацией. Аномально высокие уровни микроэлемента, равные или превышающие ПДК, выявлены в трех источниках из шести обследованных: колодец Биостанции, скважина у подножья горы Медовая и родник у скалы Левинсона–Лессинга. Уровень лития в родниках заповедника коррелировал с содержанием ионов натрия ( $r = 0,91$ ) и общей величиной минерализации воды ( $r = 0,94$ ).

**Селен и йод.** Так же, как и в случае в бором, основными источниками селена в прибрежных зонах является атмосферный перенос микроэлемента с поверхности моря и выветривание древних отложений, связанных с вулканической активностью древности (Winkel et al., 2015). Действительно, оценка содержания селена в грунтовых водах Карадага выявила снижение содержания микроэлемента с удалением от побережья: родник в «Долине роз» > колодец Биостанции = родник у скалы Левинсона–Лессинга = скважина около горы Медовая > родник Гяур-Чешме = родник Лягушка. Атмосферный перенос селена связан со способностью микроэлемента образовывать летучие метилированные формы (ди- и триметилселениды) (Winkel et al., 2015). Интересно в связи с этим отметить, что содержание йода во всех образцах грунтовых вод было практически одинаковым, что находится в хорошем соответствии с данными о воздушном переносе йода с поверхности морей и океанов на десятки и сотни километров (Carpenter et al., 2013).

Среди галогенов уровень йода коррелировал только с уровнями фтора ( $r = 0,83$ ;  $p < 0,01$ ), при этом связь с содержанием селена отсутствовала, что указывает на незначительный вклад в гидрологический режим заповедника атмосферного переноса этих элементов с поверхности моря. И йод, и селен образуют летучие метилированные формы, легко переносимые с поверхности морей и океанов вместе с аэрозолями на поверхность суши, где далее попадают на почву,

откуда поступают в растения и частично подпитывают грунтовые воды (Winkel et al., 2015).

Для Карадага типичным распределением селена является выраженный дефицит в центральной и северной частях заповедника (родники Гяур-Чешме и Лягушка), значительное возраста-

ние уровня микроэлемента в восточной части (родник в «Долине роз») и крайне близкие значения концентраций селена на юго-западе (колодец Биостанции, родник у скалы Левинсона–Лессинга и скважина у подножья горы Медовая) со средним значением  $350 \pm 9$  нг/л (рис. 3).

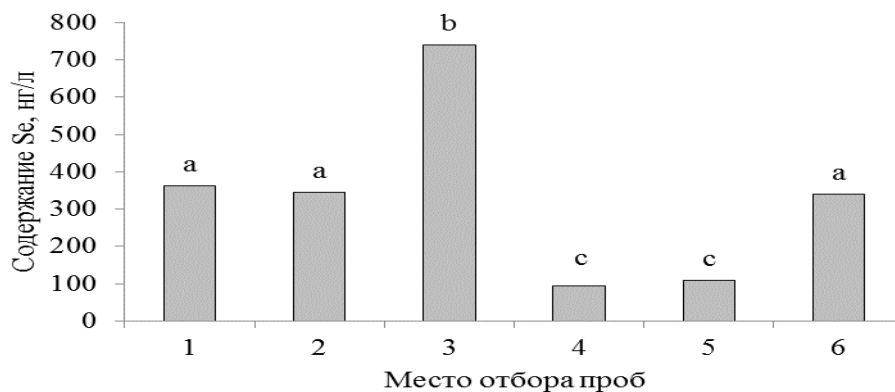


Рис. 3. Содержание селена в грунтовых водах Карадагского заповедника (обозначения мест отбора проб см. рис. 1). Значения с одинаковыми индексами статистически не различаются

Известно, что при извержении вулканов выделяется значительное количество селена в виде окислов, элементарного селена, которые далее попадают в почву вместе с кислотными дождями и активно сорбируются на окислах алюминия и железа (Floor et al., 2011). В связи с этим, несмотря на то, что почвы вблизи вулканов обогащены селеном, подвижность его в этих условиях весьма низкая.

Выявленная взаимосвязь между содержанием селена и марганца в грунтовых водах Карадага ( $r = 0,87$ ;  $p < 0,01$ ) ранее не была описана ни для элементного состава грунтовых вод, ни для растений и, по-видимому, отражает специфические биогеохимические особенности Карадага. Все выявленные уровни селена много ниже предельно допустимой концентрации микроэлемента в питьевой воде, установленной ВОЗ и равной 10 мкг/л (WHO Selenium in drinking-water..., 2011).

**Влияние на здоровье.** Превышение ПДК по литию, бору, натрию, ионам хлора и нитратам в отдельных источниках грунтовых вод Карадага создают определенные экологические риски исключительно в районах непосредственного расположения вблизи жилых домов: колодец около Биостанции и скважина у подножья горы Медовая.

Согласно СанПин, ПДК бора в питьевой воде составляет 500 мкг/л. По международным данным это значение для взрослых не должно

превышать 300 мкг/л (WHO. Background document..., 2003). В умеренных концентрациях бор оказывает положительное действие на рост костей и функционирование центральной нервной системы, снижает симптомы артрита, облегчает действие гормонов и снижает риск развития отдельных видов рака (Nielsen, 2014). Хроническое потребление воды с содержанием микроэлемента более 1000 мкг/л может вызвать оксидантный стресс и снизить активность ферментов антиоксидантного действия (Türkez et al., 2007). В ряде случаев может наблюдаться нарушение репродуктивной функции у мужчин и дефекты развития новорожденных (Drinking Water Health Advisory For Boron..., 2008).

Выявленные концентрации лития в грунтовых водах Карадага на уровне ПДК (30 мкг/л) представляются скорее благоприятными для здоровья, чем способствующие развитию значимых экологических рисков. Уровни лития в питьевой воде различных стран мира колеблются от 12,9 мкг/л (Япония) (Sugawara et al., 2013) до 219 мкг/л (Техас) (Bluml et al., 2013). В клинической практике литий активно используется для стабилизации психики и предотвращения самоубийств у лиц с соответствующими психическими расстройствами (Schrauzer, 2002; Baldessarini et al., 2006; Cipriani et al., 2013). При этом терапевтическая доза составляет от 600 до 2400 мг в

день (Grunze et al., 2013), что на порядок выше содержания микроэлемента в питьевой воде (Reimann, Birke, 2010).

Установлено, что повышенные концентрации лития в воде защищают мужчин (но не женщин) от самоубийств (Liaugaudaite et al., 2017). Таким образом, уровни лития, равные ПДК или немного превышающие это значение (30 мкг/л), обнаруженные в воде колодца биостанции, скважины у подножья горы Медовая и родника у скалы Левинсона–Лессинга являются факторами, обеспечивающими психическое здоровье человека. Защитный эффект избытка лития в воде для снижения уровня самоубийств выявлен в Дании – содержание лития до 50 мкг/л (Knudsen et al., 2017), Японии – до 59 мкг/л (Ohgami et al., 2009), Греции – 121 мкг/л (Girotakos et al., 2013) и Техасе – 219 мкг/л (Bluml et al., 2013).

Более существенными могут быть экологические риски, связанные с высоким уровнем минерализации питьевой воды Карадага и повышенными уровнями нитратов. Хроническое потребление воды с высокой концентрацией солей сопряжено с рисками нарушения работы мочеполовой системы и образования камней в почках, потребление воды с высоким содержанием нитратов – с рисками образования в желудочно-кишечном тракте канцерогенных нитрозаминов из нитратов (Forman et al., 1985). Высокие уровни нитратов в питьевой воде наиболее опасны для детей младше 6 мес., в организме которых еще не сформирована с достаточной степени система ферментативной защиты, обеспечивающей предотвращение развития метгемоглобинемии (Gustafson, 1993). Отмечается, что, несмотря на многообразие различных источников нитратов в окружающей среде, антропогенный источник является наиболее частой причиной превышения ПДК по нитратам в питьевой воде (например, использование септиков). Значительные территории США и других стран имеют превышение ПДК по нитратам при использовании септиков для очистки воды (Hallberg, Keeney, 1993). В то же время среди различных заболеваний только метгемоглобинемия имеет непосредственную связь с потреблением высоких концентраций нитратов (более 10 мкг/л) (Kross et al., 1993). В остальных случаях риски возникновения и развития онкологических заболеваний при исполь-

зовании питьевой воды с высоким содержанием нитратов имеют комплексный характер, связанный с комплексом контаминантов в воде, таких как пестициды, коли-бактерии и др. (Gustafson, 1993).

## ВЫВОДЫ

1. Проведенное исследование позволило впервые охарактеризовать элементный и химический состав грунтовых вод Карадагского природного заповедника, выявить особенности географического распределения элементов в воде источников и установить специфические особенности минерального состава воды.
2. Сравнение полученных данных с фрагментарными исследованиями 1987 г. указывает на необходимость регулярного мониторинга компонентного состава грунтовых вод на территории заповедника.

## ЛИТЕРАТУРА

- Волошина Л.Г. Подземные воды. «Летопись природы 1987 г.». Карадагский государственный заповедник АН УССР, г. Симферополь., 1991. Т. 4. Кн. 1: 11–12.
- ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости.
- Зуев А.В. Стационарные исследования грунтовых вод на территории Карадагского заповедника. Геополитика и экогеодинамика регионов. 2017; 3(13). Вып. 4: 70–77.
- Маничев В.И., Кураева И.В., Локтионова Е.П., Сиротенко Г.И., Гуцина Е.Г. Сравнительная оценка эколого-геохимического состояния восточной части южного берега Крыма. Геохимия та рудотворення 2009; 27: 139–141.
- Alfthan G. A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry. Anal. Chim. Acta. 1984; 65: 187–194. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85199-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85199-5).
- Baldessarini R.J., Tondo L., Davis P., Pompili M., Goodwin F.K., Hennen J. Decreased risk of suicides and attempts during long-term lithium treatment: A meta-analytic review. Bipolar Disord. 2006; 8: 625–639. doi: 10.1111/j.1399-5618.2006.00344.x.
- Bashkin V.B., Howarth R.W. Modern biogeochemistry. Springer science and Business media. 2002.
- Benson T.R., Coble M.A., Rytuba J.J., Mahood G.A. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. Nature Commun. 2017; 8. Article number: 270.
- Bluml V., Regier M.D., Hlavin G., Rockett I.R., Konig F., Vyssoki B., Bschor T., Kapusta N.D. Lithium in the public water supply and suicide mortality in Texas. J. Psychiatr. Res. 2013; 47: 407–411. doi: 10.1016/j.jpsychires.2012.12.002).



*Butterwick L., De Oude N., Raymond K.* Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial Environments. *Ecotoxicol Env. Safety*. 1989; 17: 339–371.

*Carpenter L., MacDonald S.M., Shaw M., Plane J.M.C.* Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine. *Nature Geosci.* 2013; 6(2): 108–111 DOI: 10.1038/ngeo1687.

*Cipriani A., Hawton K., Stockton S., Geddes J.R.* Lithium in the prevention of suicide in mood disorders: Updated systematic review and meta-analysis. *Br. Med. J.* 2013; 346. doi: 10.1136/bmj.f3646.

*Drinking Water Health Advisory For Boron.* Health and Ecological Criteria Division Office of Science and Technology Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington 2008. DC 20460. <http://www.epa.gov/waterscience>.

*Durocher N.L.* Preliminary air pollution survey of boron and its compounds. A literature review prepared under Contract No. PH 22-25, Public Health Service, National Air Pollution Control Administration, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Raleigh, NC. 1969. Cited In: Health Canada. 1990.

*Floor G.H., Calabrese S., Román-Ross G., D'Alessandro W., Aiuppa A.* Selenium mobilization in soils due to volcanic derived acid rain: An example from Mt Etna volcano, Sicily. *Chem. Geol.* 2011; 289: 235–244.

*Forman D., Al-Dabbagh S., Doll R.* Nitrates, nitrites and gastric cancer in Great Britain. *Nature*. 1985; 313: 620–625.

*Hallberg G.R., Keeney D.R.* Nitrate, Alley. *William A. ed., Regional Ground-water Quality*, Van Nostrand Reinhold, New York. 1993. P. 297–322.

*Giotakos O., Nisianakis P., Tsouvelas G., Giakalou V.V.* Lithium in the public water supply and suicide mortality in Greece. *Biol. Trace Elem. Res.* 2013; 156: 376–379. doi: 10.1007/s12011-013-9815-4.

*Grunze H., Vieta E., Goodwin G.M., Bowden C., Licht R.W., Moller H.J., Kasper S.* The World Federation of Societies of Biological Psychiatry (WFSBP) guidelines for the biological treatment of bipolar disorders: Update 2012 on the long-term treatment of bipolar disorder//World J. Biol. Psychiatry Off. J. World Fed. Soc. Biol. Psychiatry. 2013; 14: 154–219. doi: 10.3109/15622975.2013.770551.

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Boron. Available at: [http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc\\_sup-appui/boron-bore/index\\_e.html](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc_sup-appui/boron-bore/index_e.html), 2007.

*Gustafson D.I.* Pesticides in Drinking Water, Van Nostrand Reinhold, New York. 1993. 241 p.

*Knudsen N.N., Schullehner J., Hansen B., Jørgensen L.F., Kristiansen S.M., Voutchkova D.D., Gerds T.A., Andersen P.K., Bihrmann K., Grønbaek M., Kessing L.V., Ersbøll A.K.* Lithium in Drinking Water and Incidence of Suicide: A Nationwide Individual-Level Cohort Study with 22 Years of Follow-Up. *Int J Environ Res Public Health*. 2017; 14(6): 627. doi: 10.3390/ijerph14060627.

*Kross B.C., Hallberg G.R., Bruner R., Cherryholmes K., Johnson K.J.* The Nitrate Contamination of Private Well Water in Iowa. *Am. J. Pub. Health*. 1993; 83: 270–272.

*Lenntech B.V.* Lithium and Water Reaction Mechanisms, Environmental Impact and Health Effects. [(accessed on 15 March 2017)]; Available online: <http://www.lenntech.com/periodic/water/lithium/lithium-and-water.htm>.

*Liaugaudaite V., Mickuviene N., Raskauskiene N., Naginiene R., Sherc L.* Lithium levels in the public drinking water supply and risk of suicide: A pilot study. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2017; 43: 197–201 DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2017>.

*Nielsen F.H.* Update on human health effects of boron//J. Trace Elem. Med. Biol. 2014. Vol. 28(4). P. 383-387. doi: 10.1016/j.jtemb.2014.06.023.

*Ohgami H., Terao T., Shiotsuki I., Ishii N., Iwata N.* Lithium levels in drinking water and risk of suicide. *Br. J. Psychiatry J. Ment. Sci.* 2009; 194: 464–465. doi: 10.1192/bjp.bp.108.055798.

*Rai D., Zachara J.M.* Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration. Volume 1: A critical review. Report to Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, by Battelle Pacific Northwest Laboratories, Richland, WA. Research Project 2198-1. 1984.

*Reimann C., Birke M.* Geochemistry of European Bottled Water. Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung; Stuttgart, Germany. 2010.

*Schrauzer G.N.* Lithium: Occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *J. Am. Coll. Nutr.* 2002; 21: 14–21. doi: 10.1080/07315724.2002.10719188.

*Sugawara N., Yasui-Furukori N., Ishii N., Iwata N., Terao T.* Lithium in tap water and suicide mortality in Japan. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2013; 10: 6044–6048. doi: 10.3390/ijerph10116044.

*Türkez H., Geyikoglu F., Tatar A., Keles S., Özkan A.* Effects of some boron compounds on peripheral human blood. *Z. Naturforsch.* 2007; 62: 889–896.

*Wernick A., Benson T.R., Coble M.A., Rytuba J.J., Mahood G.A.* Ancient volcanoes may contain vast deposits of lithium, a crucial element in modern batteries. *Science Friday* August 29, 2017:15 PM EDT

WHO. Selenium in drinking-water. Background document for development of WHO 337 Guidelines for drinking-water quality World Health Organization. 2011. 338 p.

WHO. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking -water Quality: Boron in Drinking-water. World Health Organization. 2003.

*Winkel L.H.E., Vriens B., Jones G.D., Schneider L.S., Pilon-Smits E., Bañuelos G.S.* Selenium Cycling Across Soil-Plant-Atmosphere Interfaces: A Critical Review. *Nutrients*. 2015; 7(6): 4199–4239. doi: 10.3390/nu7064199.

## CHEMICAL AND ELEMENT COMPOSITION OF GROUNDWATER IN KARADAG NATURE RESERVE

*N.A. Golubkina*<sup>1</sup>, *V.A. Lapchenko*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Feredal scientific center of vegetable production,

Selectsionnaya 14, VNISSOK, 143072, Moscow region, Odintsovo district, Russia

<sup>2</sup> «Т.А. Viazemski Karadag scientific station – Nature reserve RAS»,

Nauki st, 22, Feodosia, Kurortnoe, 498188, Crimea, Russia

**ABSTRACT.** Evaluation of Karadag nature reserve groundwater chemical and element composition was achieved. According to ICP-SM data heavy metals content in most cases was below detection limit. Significant amount of Karadag water sources contained elevated values of boron (480–570 µg/L), lithium (30–40 µg/L) and sodium (215–246 mg/L). Using fluorimetric method of selenium analysis it was estimated that concentration range of the element was 93–730 ng/L with the highest values typical for the spring in Roses valey (The South-Eastern part of the reserve), and the lowest- in Gyaur-Cheshme spring (the central part of the researve). High mineralization of groundwater at the South-Western part of Karadag was demonstrated. The anthropogenic component of the chemical composition of groundwater was manifested in elevated concentrations of nitrates for water sources in the near vicinity of residential buildings (wells of the Biostation and well at the foot of Medovaya mountain). Comparison of the results for two Karadag springs with the fragmentary data of water quality made in 1987 revealed that during 30 years the level of mineralization of water had significantly increased with a moderate decrease in magnesium content.

**KEYWORDS:** Karadag, groundwater, element composition, water quality.

### REFERENCES

*Voloshina L.G.* Groundwater “Letopis pripodi 1987”. Karadag state reserve RAS, Simferopol, 1991; 4(1): 11–12. (In Russ.).

ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости (GOST 31954-2012 Drinking water. Methods of water hardness determination. (In Russ.).

*Zuev A.V.* Stationary research of groundwater in Karadag reserve. Geopolitics and ecogeodynamics of regions. 2017; 3(13): Iss.4. (In Russ.).

*Manichev V.I., Kuraeva I.V., Loctionova H.P., Sirotenko G.I., Gushina H.G.* Comparative evaluation of ecologo-geochemical situation of the Eastern part of the Southern Crimean shore. Geochemistry and ore formation. 2009; 27: 139–141. (In Russ.).

*Alfthan G.* A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry. Anal. Chim. Acta. 1984; 65: 187–194. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85199-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85199-5).

*Baldessarini R.J., Tondo L., Davis P., Pompili M., Goodwin F.K., Hennen J.* Decreased risk of suicides and attempts during long-term lithium treatment: A meta-analytic review. Bipolar Disord. 2006; 8: 625–639. doi: 10.1111/j.1399-5618.2006.00344.x.

*Bashkin V.B., Howarth R.W.* Modern biogeochemistry. Springer science and Business media. 2002.

*Benson T.R., Coble M.A., Rytuba J.J., Mahood G.A.* Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. Nature Commun. 2017; 8. Article number: 270.

*Bluml V., Regier M.D., Hlavin G., Rockett I.R., Konig F., Vyssoki B., Bschor T., Kapusta N.D.* Lithium in the public water supply and suicide mortality in Texas. J. Psychiatr. Res. 2013; 47: 407–411. doi: 10.1016/j.jpsychires.2012.12.002.

*Butterwick L., De Oude N., Raymond K.* Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial Environments. Ecotoxicol Env. Safety. 1989; 17: 339–371.

*Carpenter L., MacDonald S.M., Shaw M., Plane J.M.C.* Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine. Nature Geosci. 2013; 6(2): 108–111 DOI: 10.1038/ngeo1687.

*Cipriani A., Hawton K., Stockton S., Geddes J.R.* Lithium in the prevention of suicide in mood disorders: Updated systematic review and meta-analysis. Br. Med. J. 2013; 346. doi: 10.1136/bmj.f3646.

*Drinking Water Health Advisory For Boron.* Health and Ecological Criteria Division Office of Science and Technology Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington 2008. DC 20460. <http://www.epa.gov/waterscience>.

*Durocher N.L.* Preliminary air pollution survey of boron and its compounds. A literature review prepared under Contract No. PH 22-25, Public Health Service, National Air Pollution Control Administration, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Raleigh, NC. 1969. Cited In: Health Canada. 1990.

*Floor G.H., Calabrese S., Román-Ross G., D’Alessandro W., Aiuppa A.* Selenium mobilization in soils due to volcanic derived acid rain: An example from Mt Etna volcano, Sicily. Chem. Geol. 2011; 289: 235–244.

*Forman D., Al-Dabbagh S., Doll R.* Nitrates, nitrites and gastric cancer in Great Britain. Nature. 1985; 313: 620–625.

*Hallberg G.R., Keeney D.R.* Nitrate, Alley. *William A.* ed., Regional Ground-water Quality, Van Nostrand Reinhold, New York. 1993. P. 297–322.

*Giotakos O., Nisianakis P., Tsouvelas G., Giakalou V.V.* Lithium in the public water supply and suicide mortality in Greece. *Biol. Trace Elem. Res.* 2013; 156: 376–379. doi: 10.1007/s12011-013-9815-4.

*Grunze H., Vieta E., Goodwin G.M., Bowden C., Licht R.W., Moller H.J., Kasper S.* The World Federation of Societies of Biological Psychiatry (WFSBP) guidelines for the biological treatment of bipolar disorders: Update 2012 on the long-term treatment of bipolar disorder//World J. Biol. Psychiatry Off. J. World Fed. Soc. Biol. Psychiatry. 2013; 14: 154–219. doi: 10.3109/15622975.2013.770551.

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Boron. Available at: [http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc\\_sup-appui/boron-bore/index\\_e.html](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc_sup-appui/boron-bore/index_e.html), 2007.

*Gustafson D.I.* Pesticides in Drinking Water, Van Nostrand Reinhold, New York. 1993. 241 p.

*Knudsen N.N., Schullehner J., Hansen B., Jørgensen L.F., Kristiansen S.M., Voutchkova D.D., Gerds T.A., Andersen P.K., Bihmann K., Grønbaek M., Kessing L.V., Ersbøll A.K.* Lithium in Drinking Water and Incidence of Suicide: A Nationwide Individual-Level Cohort Study with 22 Years of Follow-Up. *Int J Environ Res Public Health.* 2017; 14(6): 627. doi: 10.3390/ijerph14060627.

*Kross B.C., Hallberg G.R., Bruner R., Cherryholmes K., Johnson K.J.* The Nitrate Contamination of Private Well Water in Iowa. *Am. J. Pub. Health.* 1993; 83: 270–272.

*Lenntech B.V.* Lithium and Water Reaction Mechanisms, Environmental Impact and Health Effects. [(accessed on 15 March 2017)]; Available online: <http://www.lenntech.com/periodic/water/lithium/lithium-and-water.htm>.

*Liaugaudaite V., Mickuviene N., Raskauskiene N., Naginiene R., Sherc L.* Lithium levels in the public drinking water supply and risk of suicide: A pilot study. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2017; 43: 197–201 DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2017>.

*Nielsen F.H.* Update on human health effects of boron//J. Trace Elem. Med. Biol. 2014. Vol. 28(4). P. 383-387. doi: 10.1016/j.jtemb.2014.06.023.

*Ohgami H., Terao T., Shiotsuki I., Ishii N., Iwata N.* Lithium levels in drinking water and risk of suicide. *Br. J. Psychiatry J. Ment. Sci.* 2009; 194: 464–465. doi: 10.1192/bjp.bp.108.055798.

*Rai D., Zachara J.M.* Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration. Volume 1: A critical review. Report to Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, by Battelle Pacific Northwest Laboratories, Richland, WA. Research Project 2198-1. 1984.

*Reimann C., Birke M.* Geochemistry of European Bottled Water. Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung; Stuttgart, Germany. 2010.

*Schrauzer G.N.* Lithium: Occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *J. Am. Coll. Nutr.* 2002; 21: 14–21. doi: 10.1080/07315724.2002.10719188.

*Sugawara N., Yasui-Furukori N., Ishii N., Iwata N., Terao T.* Lithium in tap water and suicide mortality in Japan. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2013; 10: 6044–6048. doi: 10.3390/ijerph10116044.

*Türkez H., Geyikoglu F., Tatar A., Keles S., Özkan A.* Effects of some boron compounds on peripheral human blood. *Z. Naturforsch.* 2007; 62: 889–896.

*Wernick A., Benson T.R., Coble M.A., Rytuba J.J., Mahood G.A.* Ancient volcanoes may contain vast deposits of lithium, a crucial element in modern batteries. *Science* Friday August 29, 2017:15 PM EDT

*WHO.* Selenium in drinking-water. Background document for development of WHO 337 Guidelines for drinking-water quality World Health Organization. 2011. 338 p.

*WHO.* Background document for development of WHO Guidelines for Drinking -water Quality: Boron in Drinking-water. World Health Organization. 2003.

*Winkel L.H.E., Vriens B., Jones G.D., Schneider L.S., Pilon-Smits E., Bañuelos G.S.* Selenium Cycling Across Soil-Plant-Atmosphere Interfaces: A Critical Review. *Nutrients.* 2015; 7(6): 4199–4239. doi: 10.3390/nu7064199.