

*Е. П. Каюкова, И. К. Котова*

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗОНЫ АКТИВНОГО ВОДООБМЕНА БАССЕЙНА Р. БОДРАК (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)\*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Изучен химический состав подземных вод зоны активного водообмена в предгорьях Крыма (бассейн р. Бодрак, юго-западный Крым). Формирование состава подземных вод обусловлено инфильтрацией атмосферных осадков. Приводятся сведения об ионном составе подземных вод и атмосферных осадков. Преобладающие ионы в химическом составе грунтовых вод:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Выявлены факторы, влияющие на формирование химического состава подземных вод активного водообмена бассейна р. Бодрак. В первую очередь это химический состав вмещающих отложений, под воздействием которого формируются различия состава подземных вод: песчано-глинистых и вулканогенно-осадочных горизонтов триаса и юры, с одной стороны, и карбонатных толщ мела—палеогена — с другой. Наличие нитрат-иона и ассоциации  $\text{Zn—Fe—Cu—Pb—Ni—Al}$  в подземных водах активного водообмена связано с антропогенным воздействием. Специфической является ассоциация  $\text{Sb—As—Se—Co—Mo—Sn—Ag}$ , которая проявилась в составе подземных вод водоносных горизонтов флишевых отложений ( $\text{T}_2\text{—J}_1$ ) и карбонатных толщ (мел—палеоген); эта ассоциация может быть связана с многочисленными сульфидными конкрециями, характерными для указанных пород. Библиогр. 7 назв. Ил. 6. Табл. 4.

*Ключевые слова:* Горный Крым, подземные воды, область активного водообмена.

*Е. П. Kayukova, I. K. Kotova*

## CHARACTERISTICS OF FORMATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER OF ACTIVE WATER EXCHANGE ZONE OF THE BODRAK CATCHMENT AREA (SOUTH-WESTERN CRIMEA)

Saint Petersburg State University,  
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The article focuses on study of the chemical composition of the groundwater zone of active water exchange. The site of research was the Bodrak catchment area (South-Western Crimea). Formation of groundwater is caused by the infiltration of precipitation. Its chemical composition is influenced by natural and anthropogenic factors, but primarily it is determined by the enclosing sediments. At the same time, a leading role belongs to the sand-and-clay and volcanic-sedimentary rocks of Triassic and Jurassic. The predominant ions in the chemical composition of groundwater are mostly  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Factors affecting variations of chemical composition of groundwater of active water exchange in the Bodrak catchment area are revealed. First of all, this is the chemical composition of the enclosing sediments, under the influence of which the differences in the composition of the groundwater of sandy-argillaceous, volcanogenic-sedimentary horizons ( $\text{T}_2\text{—J}_1$ ) and carbonate deposits (Cretaceous Paleogene) are formed. The nitrate ion and the association of  $\text{Zn—Fe—Cu—Pb—Ni—Al}$  in the groundwater zone of active water exchange are associated with anthropogenic impact. The series of elements  $\text{Sb—As—Se—Co—Mo—Sn—Ag}$  can be connected with the numerous sulfide nodules characteristic of rocks of flysch deposits ( $\text{T}_2\text{—J}_1$ ) and carbonate deposits (Cretaceous—Paleogene). Refs 7. Figs 6. Tables 4.

*Keywords:* Crimean Mountains, underground water, zone of active water exchange.

---

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект «Эколого-ресурсный потенциал Крыма. История формирования и перспективы развития. № 15-37-10100 а (ц).

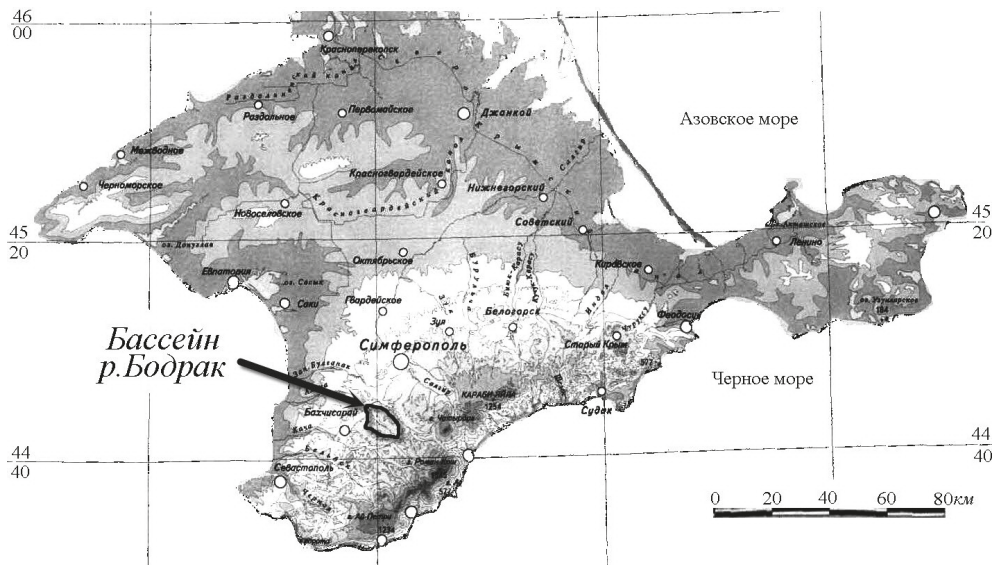


Рис. 1. Район исследования

## 1. Введение

Подземные воды области активного водообмена связаны с атмосферными осадками, имеют инфильтрационное происхождение, играют важную роль в гидрологическом цикле; их динамические ресурсы преобладают над статическими. Основные ресурсы подземных вод хозяйственно-питьевого назначения в Крымском предгорье связаны именно с этими водами (Каюкова и др., 2016). В настоящее время проблема питьевой воды в Крыму стоит как никогда остро, важны не только количественные, но и качественные характеристики подземных вод, от которых зависит санитарно-эпидемиологическое благополучие местного населения. При решении специальных водохозяйственных задач необходимо учитывать особенности формирования химического состава пресных вод, используемых в питьевых целях, что придает исследованиям такого рода практическую ценность.

Бассейн р. Бодрак располагается в южной краевой части Альминского артезианского бассейна, в пределах Внутренней предгорной гряды Крымских гор и Южного эрозионно-денудационного межгрядового понижения (рис. 1) на северо-западном крыле Качинского антиклинального поднятия. Рельеф в верховьях р. Бодрак (южная часть территории) овражно-балочный разноориентированный и сложнорасчленённый, в районе Второй (Внутренней) гряды — куэстовый.

В геологическом строении территории выделяются два структурных этажа: *нижний и верхний*.

*Нижний структурный этаж* сложен триасово-юрскими интенсивно дислоцированными комплексами, в его составе выделяют три структурных яруса:

- первый представлен сложно дислоцированными флишами таврической серии ( $T_3-J_1tv$ );
- второй — тектонически раздробленными флишоидами эскиординской серии ( $T_3-J_1es$ );

— третий — вулканогенно-осадочным комплексом (J<sub>2</sub>b) мощностью более 1500 м, образующим крутопадающую моноклиальную структуру восток-северо-восточного простирания.

*Верхний структурный этаж* представляет собой пологую моноклиаль, сложенную терригенно-карбонатными отложениями мелового и палеогенового возраста, перекрывающую с резким угловым несогласием триасово-юрские комплексы и падающую на северо-запад под углами 8–12°.

Активным водообменом в верхней гидродинамической зоне обусловлено формирование преимущественно пресных подземных вод. Изучению химического состава подземных и поверхностных вод на данной территории посвящен ряд публикаций (Семенова, 1997; Каюкова, Чарыкова, 2010; Барабошкина и др., 2008).

Мощность зоны активного водообмена определяется, с одной стороны, геологическими условиями бассейна р. Бодрак, с другой — физико-географическими условиями региона. Граница между зоной пресных и солоноватых вод достаточно условна. Так, на территории развития вулканогенно-осадочной толщи (J<sub>2</sub>b) она связана с областью экзогенной трещиноватости. На изучаемой территории широко развиты подземные воды инфильтрационного генезиса, движение которых осуществляется в направлении уклона поверхности под воздействием сил гравитации. В силу хорошей проницаемости вмещающих отложений вынос солей преобладает над их привнесом.

Питание грунтовых вод в бассейне р. Бодрак осуществляется по всей площади бассейна главным образом за счет атмосферных осадков (около 600 мм в год), конденсации влаги в зоне аэрации, поверхностного стока и отчасти за счет транзитных подземных вод. Характер распределения выпадающих атмосферных осадков и температуры воздуха определяют естественный режим грунтовых вод района (Каюкова, 2011).

## 2. Материалы и методы

При написании данной статьи были использованы данные около 300 химических анализов подземных вод, полученные в результате ежегодного опробования, которое проводится в летний период (начиная с 1998 г. по настоящее время) (Каюкова, Чарыкова, 2010).

Содержание ионов Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, а также жёсткость в пробах подземных вод и атмосферных осадков анализировали в условиях полевой лаборатории объемным (титриметрическим) методом. Концентрацию нитратов определяли электрохимическим методом с использованием иономера И-500. Содержания ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> определяли либо весовым методом в лаборатории кафедры гидрогеологии СПбГУ, либо расчетным методом как разность катионов и анионов. Содержания микрокомпонентов и основных катионов измеряли методами масс-спектрометрии (ICP AES и ICP MS)<sup>1</sup> при помощи атомно-эмиссионного спектрометра ICAP61E и масс-спектрометра Agilent 7500). При этом пробы воды непосредственно после отбора консервировались азотной кислотой из расчета 2 мл кислоты на 100 мл воды. Температуру, pH

<sup>1</sup> ICP AES и ICP MS — от англ. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* и *Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry*.

и удельную электрическую проводимость измеряли с использованием портативных приборов фирмы HANNA непосредственно у водного объекта.

Статистическая обработка полученных результатов выполнена с использованием пакета программ STATISTICA 6.0. Для обработки массива данных по химическому составу подземных вод Крымского полигона применен факторный анализ, который эффективен при исследовании вещественного состава. При этом в модели факторного анализа предполагается взаимосвязанность измеряемых величин (они коррелируют друг с другом), что обусловлено некими причинами (величиной, процессом, фактором), которые непосредственно измерить нельзя. Факторный анализ сводит обширный числовой материал к нескольким независимым и простым факторам. Химический состав природных вод характеризуется совокупностью ряда химических элементов (анионов и катионов). Концентрации химических элементов контролируются некоторыми независимыми переменными (факторами), которые невозможно непосредственно измерить: климатом, геологической принадлежностью водоносной толщи и т. п. Однако изменчивостью факторов вызывается вариабельность элементов, однонаправленные изменения последних коррелируются; так можно выявить процессы (факторы), приведшие к формированию данного химического состава воды.

### 3. Результаты и обсуждение

Подземные воды в бассейне р. Бодрак распределены неравномерно, на отдельных площадях бассейна они полностью отсутствуют. В южной части бассейна р. Бодрак, где широко развиты флишевые отложения таврической ( $T_3-J_{1tv}$ ) и эскиординской ( $T_3-J_{1es}$ ) серий, подземные воды развиты спорадически. Мелкосопочный рельеф терригенно-глинистых сланцев таврической серии способствует интенсивному поверхностному стоку: во время дождей и снеготаяния вода быстро стекает по склонам гор в овраги и естественные понижения, интенсивно размывая флишевые отложения, однако почти не просачивается в глубь толщи.

Практическое значение имеют поровые воды пролювиально-аллювиальных отложений р. Бодрак и её притоков и трещинные воды зон экзогенной трещиноватости вулканогенно-осадочной толщи ( $J_2b$ ). Соответственно, колодцы и скважины на изучаемой территории в большинстве своём приурочены к аллювиальным отложениям р. Бодрак и пролювиальным отложениям водотоков, а также к коре выветривания вулканогенно-осадочных пород байосского яруса. Река Бодрак является естественной областью разгрузки трещинных и поровых вод бассейна.

Грунтовые воды экзогенной трещиноватости, приуроченные к верхней части разреза (где активно идут экзогенные процессы), широко развиты в районе исследования. С глубиной экзогенная трещиноватость затухает, вследствие чего снижается проницаемость пород. Для водоносности отложений нижнего структурного этажа ( $T_3-J_{1tv}$ ,  $T_3-J_{1es}$ ,  $J_2b$ ) определяющее значение имеют дизъюнктивные тектонические нарушения (здесь могут формироваться зоны локальных обводнений), а также зоны экзогенной или эндогенной трещиноватости. Например, зона экзогенной трещиноватости вулканогенно-осадочной толщи (с трещиноватыми песчаниками и туфами) в центре д. Трудолюбовки служит источником водоснабжения. Воды, связанные с корой выветривания сланцев таврической серии, выходят на

поверхность в виде маломощных родников или вскрываются колодцами с очень низким дебитом.

### 3.1. Химический состав подземных вод активного водообмена

Подземные воды активного водообмена изучаемой территории пресные или слабо солоноватые (в зависимости от условий водообмена), обычно жёсткие или очень жёсткие; рН среды — от нейтральной до слабощелочной. По химическому составу они преимущественно гидрокарбонатные магниево-кальциевые, хотя возможны вариации в пользу преобладания магния, натрия или сульфатов, что зависит и от вещественного состава вмещающих отложений, и от метеорологических условий года (количества выпавших осадков, средней температуры воздуха, испарения и т. п.).

Основным источником питания подземных вод являются атмосферные осадки, которые более чем в 30 % случаев имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав (по преобладающим компонентам). На остальную часть приходится сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые воды (18 %), гидрокарбонатные натриево-кальциевые (15 %), сульфатно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые (12 %), т. е. преобладают главным образом ионы  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  (Каюкова, 2011). Состав осадков изучался в летний период.

На формирование химического состава подземных вод активного водообмена помимо физико-географических факторов влияют: тектоника района, вещественный состав вмещающих отложений, антропогенная деятельность.

В табл. 1 приведены средний ионно-солевой состав подземных вод зоны активного водообмена бассейна р. Бодрак и химический состав атмосферных осадков, собранных в среднем течении р. Бодрак на базе СПбГУ в д. Трудолюбовке ( $44^{\circ}47'10''$  с. ш.,  $33^{\circ}59'59''$  в. д, высотная отметка 270 м). В этой же табл. 1 для сравнения показан средний химический состав подземных вод зоны гипергенеза по данным работы (Шварцев, 1998).

На рис. 2 приведена гидрогеологическая схема среднего течения р. Бодрак, на которой указаны участки опробования четвертичного водоносного горизонта.

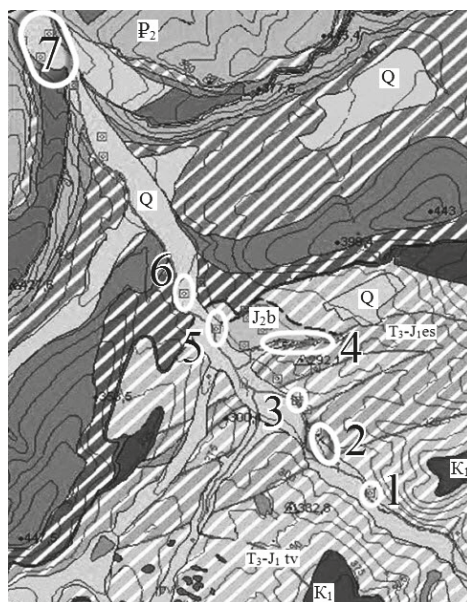


Рис. 2. Схема отбора проб четвертичного водоносного горизонта в среднем течении р. Бодрак

Таблица 1. Содержание макрокомпонентов и минерализация подземных вод зоны активного водообмена бассейна р. Бодрак

Элемент/ показатель	Единица измере- ния	T <sub>3</sub> -J <sub>1v</sub>	T <sub>3</sub> -J <sub>1es</sub>	J <sub>2b</sub>	K <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Четвертичный водоносный горизонт на участке							Атм. осадки	Зона гипернеза (Шварцев, 1998)
							1**	2	3	4	5	6	7		
Na <sup>+</sup>	мг/л	48,6	117,5	50,3	12,7	32,0	64,0	73,9	88,5	42,7	48,2	45,6	32,0	1,78	45,50
	мг-экв/л	2,1	5,1	2,2	0,55	1,4	2,8	3,21	3,85	1,86	2,09	1,98	1,39	0,08	
K <sup>+</sup>	мг/л	19,8	10,7	3,2	2,4	5,6	5,7	12,1	7,0	3,1	6,3	2,7	4,2	2,37	4,59
	мг-экв/л	0,5	0,27	0,08	0,06	0,1	0,31	0,31	0,18	0,08	0,16	0,07	0,11	0,06	
Ca <sup>2+</sup>	мг/л	115,9	49,0	99,9	87,4	106,8	140,0	134,3	93,0	117,3	101,8	120,0	117,8	6,34	43,90
	мг-экв/л	5,8	2,45	5,0	4,37	5,3	7,0	6,71	4,65	5,86	5,09	6,00	5,89	0,32	
Mg <sup>2+</sup>	мг/л	31,5	115,0	45,6	6,9	23,0	44,0	67,3	96,5	44,2	65,0	48,0	20,1	0,88	18,60
	мг-экв/л	2,6	9,46	3,75	0,57	1,9	3,6	5,53	7,94	3,64	5,35	3,95	1,66	0,07	
Cl <sup>-</sup>	мг/л	39,1	67,1	47,9	19,7	46,2	56,7	61,3	46,9	59,9	75,9	48,2	31,0	2,18	47,00
	мг-экв/л	1,1	1,89	1,35	0,55	1,3	1,6	1,73	1,32	1,69	2,14	1,36	0,87	0,06	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	мг/л	138,4	60,0	53,7	26,8	80,0	180,0	204,0	141,0	98,5	99,0	107,0	72,0	5,1	75,10
	мг-экв/л	2,9	1,25	1,12	0,56	1,7	3,8	4,25	2,94	2,05	2,06	2,23	1,50	0,11	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/л	416,8	756,4	449,8	319,7	353,8	500,2	590,5	463,6	494,1	614,1	520,5	406,7	21,88	174,00
	мг-экв/л	6,8	12,4	7,37	5,24	5,8	8,2	9,68	7,60	8,10	10,07	8,53	6,67	0,36	
Минерали- зация	г/л	0,82	1,19	0,91	0,49	0,74	1,01	1,22	1,00	0,92	1,09	0,96	0,79	0,04	0,43
Число проб	—	15 (7)*	15 (3)*	100 (20)*	50 (16)*	10 (10)*	5 (1)*	20 (7)*	7 (2)*	35 (9)*	25 (7)*	20 (5)*	20 (10)*	50 (18)*	>1000

Примечание: знак «\*» — число анализов с раздельным определением Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>; знак «\*\*» — номер участка опробования (см. рис. 2)

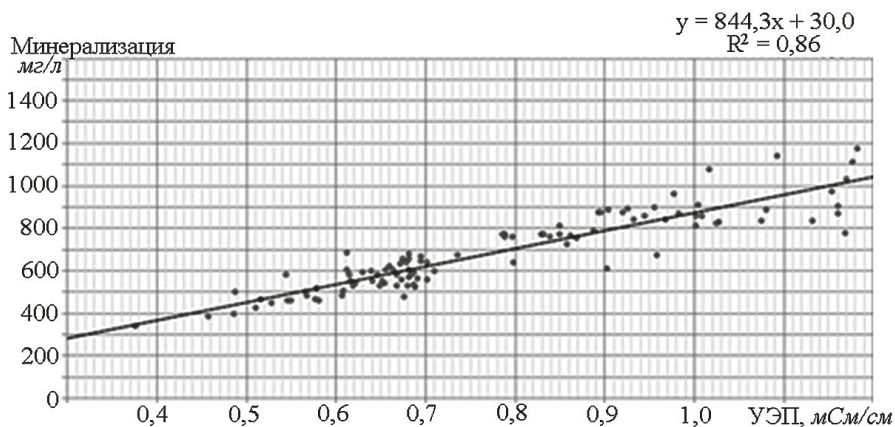


Рис. 3. Зависимость общей минерализации и удельной электрической проводимости подземных вод активного водообмена бассейна р. Бодрак ( $n = 75$ )

По данным 75 полных анализов найдена зависимость минерализации подземных вод активного водообмена бассейна р. Бодрак от их удельной электрической проводимости (рис. 3). Наблюдаемая зависимость до значений минерализации воды  $\sim 1$  г/л очень близка к линейной. Это объясняется тем, что большая минерализация подземных вод характерна в период длительного отсутствия атмосферных осадков. В периоды дождей минерализация подземных вод немного снижается, и различия в химическом составе подземных вод из различных вмещающих отложений несколько нивелируются. Данный факт связан с тем, что на эту зависимость влияет химический состав воды (и в первую очередь концентрация главных анионов).

Таблица 2. Статистические характеристики основных показателей химического состава подземных вод активного водообмена бассейна р. Бодрак

Элемент/ показатель	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Средне- квадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Число измерений
М, мг/л	746,5	746,4	110,1	1479,0	221,7	29,7	154
УЭП, мСм/см	0,861	0,850	0,457	1,530	0,23	26,5	75
Ж, мг-экв/л	8,2	8,0	2,7	15,9	2,4	29,8	154
Na <sup>+</sup> , мг/л	39,1	33,1	5,6	170,0	28,9	74,1	154
K <sup>+</sup> , мг/л	5,1	3,2	0,1	65,8	8,7	169,8	151
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	107,0	110,0	11,0	160,0	25,0	23,4	154
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	34,2	29,4	3,4	140,0	25,7	75,2	154
Cl <sup>-</sup> , мг/л	38,4	35,5	6,7	134,9	21,2	55,1	153
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	86,7	87,0	19,5	300,0	17,5	60,5	94
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	442,9	427,0	244,0	756,4	105,1	23,7	152
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	38,9	9,9	0,9	210,0	57,2	147,2	53

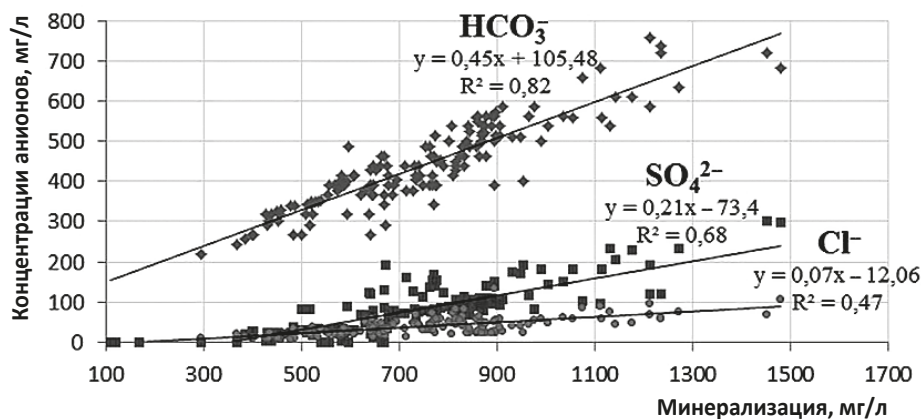


Рис. 4. Связь минерализации и анионного состава подземных вод бассейна р. Бодрак

Статистические характеристики макрокомпонентов, минерализации (М), удельной электропроводности (УЭП) и жёсткости (Ж) приведены в табл. 2. Как видно, минерализация подземных вод активного водообмена бассейна р. Бодрак в среднем составляет 746,5 мг/л при относительно невысокой вариабельности (коэффициент вариации — 29,7%). При этом основной вклад в общую минерализацию вносят гидрокарбонат-ион (среднее — 442,9 мг/л, доля в общей сумме макрокомпонентов — около 60%) и кальций-ион (среднее — 107,0 мг/л, доля в общей сумме — 14%). Оба характеризуются наименьшей вариабельностью: их коэффициенты вариации близки и составляют 23,7% и 23,4% соответственно. Содержание прочих макрокомпонентов варьирует в широких пределах (коэффициенты вариации более 50%), при том что их общий вклад в минерализацию составляет чуть больше 25%. Крайне неоднородны концентрации ионов  $K^+$  и  $NO_3^-$  (коэффициенты вариации — 169,8 и 147,2% соответственно).

В табл. 3 приведена корреляционная матрица основных показателей химического состава подземных вод области активного водообмена бассейна р. Бодрак (критическое значение коэффициента корреляции  $r = 0,25$  при уровне значимости  $\alpha = 0,05$ ). Для всех макрокомпонентов выявлена положительная корреляция с минерализацией вод, при этом жёсткая корреляционная связь характерна для  $HCO_3^-$  (0,9),  $Mg^{2+}$  (0,8),  $SO_4^{2-}$  (0,8), слабой корреляционной связью выделяются  $Ca^{2+}$  и  $K^+$ . Сходные тенденции установлены и для атмосферных осадков (табл. 4), однако для них характерна жёсткая корреляция между минерализацией и  $Ca^{2+}$  (0,8). В целом минерализация и подземных вод, и атмосферных осадков достаточно жёстко коррелирует с содержанием анионов (табл. 3 и 4). Связь минерализации и анионного состава подземных вод приведена на рис. 4.

Следует отметить слабую (коэффициент корреляции равен 0,3) корреляционную связь между содержаниями  $HCO_3^-$  и  $Ca^{2+}$  в подземных водах бассейна р. Бодрак, в то время как для атмосферных осадков коэффициент корреляции для этих показателей равен 0,7 (табл. 3 и 4); при этом в подземных водах готеривских известняков (бронирующих вершины плоских гор района) также выявлена жёсткая корреляция между содержаниями  $HCO_3^-$  и  $Ca^{2+}$  (0,8). Таким образом, в инфильтра-



Таблица 3. Корреляционная матрица макрокомпонентов, минерализации и жёсткости подземных вод области активного водообмена бассейна р. Бодрак ( $n = 60$ )

Показатель	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	М	Ж
Na <sup>+</sup>	1,0	0,4	0,2	0,7	0,7	0,8	0,6	0,7	0,7
K <sup>+</sup>	0,4	1,0	0,2	0,0	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1
Ca <sup>2+</sup>	0,2	0,2	1,0	0,0	0,3	0,4	0,3	0,4	0,5
Mg <sup>2+</sup>	0,7	0,0	0,0	1,0	0,6	0,6	0,7	0,8	0,9
Cl <sup>-</sup>	0,7	0,3	0,3	0,6	1,0	0,6	0,6	0,7	0,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,8	0,3	0,4	0,6	0,6	1,0	0,6	0,8	0,8
HCO <sub>3</sub>	0,6	0,2	0,3	0,7	0,6	0,6	1,0	0,9	0,8
М	0,7	0,3	0,4	0,8	0,7	0,8	0,9	1,0	0,9
Ж	0,7	0,1	0,5	0,9	0,6	0,8	0,8	0,9	1,0

Таблица 4. Корреляционная матрица макрокомпонентов, минерализации и жёсткости атмосферных осадков ( $n = 50$ )

Показатель	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	М	Ж
Na <sup>+</sup>	1,0	0,4	0,1	0,3	0,7	0,5	0,5	0,5	0,2
K <sup>+</sup>	0,4	1,0	0,1	0,5	0,7	0,7	0,1	0,5	0,2
Ca <sup>2+</sup>	0,1	0,1	1,0	0,5	0,4	0,3	0,7	0,8	1,0
Mg <sup>2+</sup>	0,3	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7
Cl <sup>-</sup>	0,7	0,7	0,4	0,5	1,0	0,6	0,1	0,7	0,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	0,7	0,3	0,5	0,6	1,0	0,0	0,6	0,4
HCO <sub>3</sub>	0,5	0,1	0,7	0,5	0,1	0,0	1,0	0,7	0,8
М	0,5	0,5	0,8	0,7	0,7	0,6	0,7	1,0	0,9
Ж	0,2	0,2	1,0	0,7	0,5	0,4	0,8	0,9	1,0

ционных водах бассейна р. Бодрак уже на первых стадиях фильтрации происходят некоторые изменения в химическом составе в зависимости от литологического состава вмещающих отложений.

Высокая вариабельность содержаний ряда макрокомпонентов, минерализации и жёсткости в подземных водах активного водообмена бассейна р. Бодрак и нарушение корреляционных зависимостей между ними обусловлены многообразием процессов, влияющих на формирование их химического состава. Инфильтрационные воды зоны гипергенеза, взаимодействуя с различными вмещающими породами, обогащаются разными компонентами, при этом идут процессы растворения, окисления, гидролиза, выщелачивания, ионного обмена, смешения вод и пр. При определённых климатических условиях вследствие испарения отдельные компоненты могут осаждаться из водного раствора. Все эти процессы приводят к увеличению минерализации подземных вод и изменению эквивалентных соотношений

в макрокомпонентном составе последних. В результате (притом что все подземные воды зоны активного водообмена бассейна р. Бодрак пресные или слабосолоноватые) соотношение макрокомпонентов не постоянно и варьирует в зависимости от ряда факторов.

### 3.2. Ассоциации химических компонентов в подземных водах бассейна р. Бодрак

Данные о содержаниях макро- и микрокомпонентов в подземных водах бассейна р. Бодрак были обработаны методом главных компонент (МГК) факторного анализа. Изучены две выборки:

- 1) содержания макрокомпонентов и нитратов;
- 2) содержания макрокомпонентов, нитратов и микрокомпонентов.

Объем обеих выборок  $n = 54$ ; для уровня значимости  $\alpha = 0,05$  критическое значение факторной нагрузки  $r_{0,05; 52} = 0,27$ .

Структуры полученных факторов для выборки 1 (нагрузки макрокомпонентов) определяются по формулам

$$I_{55\%} \frac{\text{---}}{M_{99} (HCO_3)_{90} Na_{89} (SO_4)_{85} Mg_{82} Cl_{79} K_{41} Ca_{34}} ;$$

$$II_{15\%} \frac{(NO_3)_{49} Mg_{47}}{Ca_{68} K_{62}} ; III_{11\%} \frac{(NO_3)_{77} Ca_{48}}{Na_{27}} .$$

Структуры факторов для выборки 2 (нагрузки макрокомпонентов, нитратов и микрокомпонентов):

$$I_{21\%} \frac{\text{---}}{M_{80} Na_{73} (SO_4)_{70} Cl_{68} Mg_{64} Ni_{63} (HCO_3)_{62} Sr_{59} Co_{54} Cu_{50} Zn_{50} B_{46} Pb_{46} Cd_{45} K_{43} Fe_{40} Li_{39} (NO_3)_{37} As_{36} Ca_{35} Al_{35} Sb_{31} Cr_{30} V_{30} Sn_{28}} ;$$

$$II_{15\%} \frac{Zn_{70} Fe_{68} Cu_{67} Pb_{66} Ni_{56} Al_{47} Cr_{38} Si_{38} Co_{37} Cd_{34}}{Li_{51} Mg_{51} (HCO_3)_{49} Na_{49} B_{46} (SO_4)_{43} M_{43} Sn_{32} Cl_{29}} ;$$

$$III_{13\%} \frac{Cr_{45} V_{42} (HCO_3)_{37} Si_{34} M_{34} Mg_{30} (NO_3)_{28}}{Sb_{85} As_{83} Se_{74} Co_{62} Mo_{43} Sn_{34} Ag_{31}} .$$

Здесь римская цифра соответствует номеру фактора, число в основании этой цифры — вес фактора. Над чертой выписаны все переменные, имеющие значимую положительную нагрузку на фактор, под чертой — имеющие значимую отрицательную нагрузку; число рядом с символом переменной соответствует факторной нагрузке, умноженной на 100.

Первый фактор в обеих выборках имеет сходную структуру. Высокими нагрузками выделилась ассоциация макрокомпонентов (выборка 1) и ассоциация макрокомпонентов с нитратами и большим спектром микрокомпонентов (выборка 2). Это фактор общей минерализации подземных вод. Показатель М (минерализация) имеет наибольшую нагрузку на этот фактор.

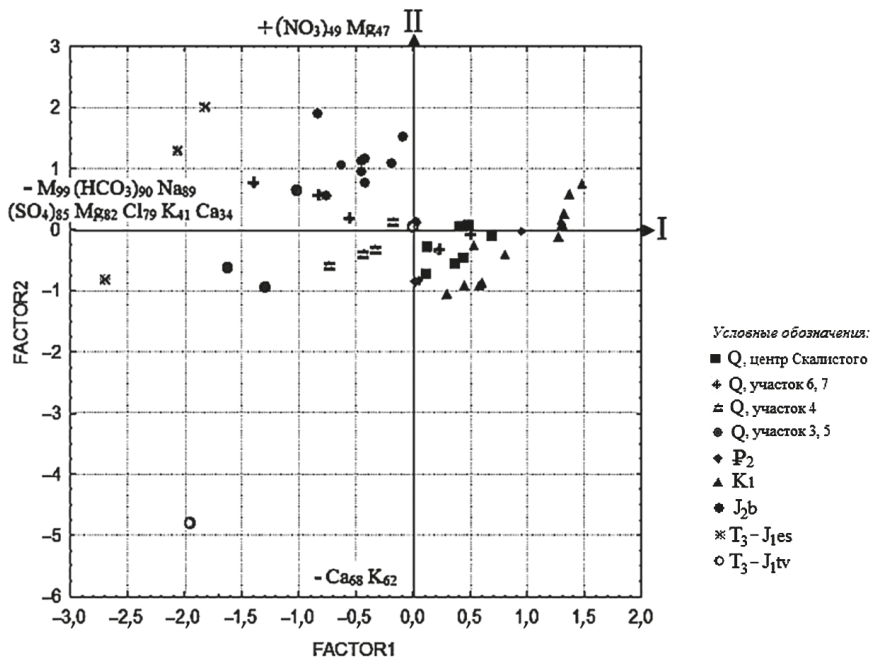


Рис. 5. Диаграмма значений I и II факторов: выборка 1 — макрокомпоненты, минерализация и нитраты

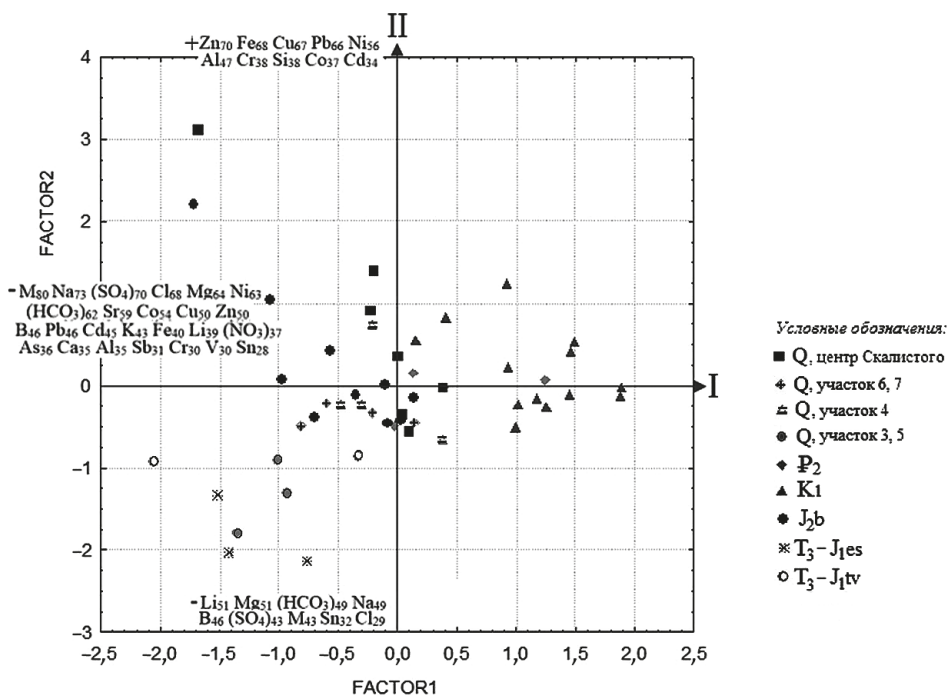


Рис. 6. Диаграмма значений I и II факторов: выборка 2 — макрокомпоненты, микрокомпоненты, минерализация и нитраты

Как видно из диаграмм значений факторов в точках наблюдения, минерализация подземных вод бассейна р. Бодрак, а также содержание в них макрокомпонентов и большинства микрокомпонентов определяются составом вмещающих отложений (рис. 5 и 6). Высокие отрицательные значения этого фактора, соответствующие выделенной ассоциации, характерны для всех водных проб, связанных с отложениями нижнего структурного этажа ( $T_3 - J_{1tv}$ ,  $T_3 - J_{1es}$ ,  $J_2b$ ), а также с аллювиальными и пролювиальными водами четвертичного водоносного горизонта, развитого на этих отложениях (участки 1–5, рис. 4). Вмещающие отложения нижнего структурного этажа сложены песчано-глинистыми и вулканогенно-осадочными породами триаса и юры, а в составе четвертичного водоносного горизонта участков 1–5 существенная роль принадлежит обломочному материалу этих же пород.

Как следует из структуры первого фактора выборки 2, отложения нижнего структурного этажа определяют ассоциацию большинства микрокомпонентов в подземных водах указанных выше горизонтов и зон. Таким образом, ведущая роль (первый фактор) в формировании состава подземных вод бассейна р. Бодрак принадлежит песчано-глинистым и вулканогенно-осадочным породам триаса и юры. Воды карбонатных отложений мелового и палеогенового возраста характеризуются положительными или близкими к нулю значениями первого фактора. Следовательно, ассоциация макро- и микрокомпонентов, выделенная в первом факторе, не характерна для подземных вод меловых и палеогеновых отложений. Это представляется вполне закономерным, поскольку микроэлементная специализация глинистых пород по сравнению с карбонатными общеизвестна: кларки малых элементов для первых в несколько раз (а иногда и на порядок) выше, чем для вторых.

Для таврической серии в составе нижнего структурного этажа «насыщенность микроэлементами» отмечается в качестве геохимической особенности пород (Геологическое..., 1989). В указанной работе приводятся средние содержания многих микроэлементов в аргиллитах и алевропесчаниках таврической серии долины р. Бодрак. Для Cu, Ni, Co, Cr, V, Mo, Sn, Pb эти оценки чуть больше или близки к значениям кларков. Для цинка они превышают кларки в 1,5–4,0 раза. Именно ярко выраженные различия химического состава пород вмещающих отложений определили ассоциацию химических элементов в подземных водах, выделенную в первом факторе.

В ассоциации I фактора не участвуют Si, Se, Mn, Ag, P, Mo, Ba. Надо сказать, что Ba и Mn вообще не проявились в структуре факторов. Похоже, эти элементы нельзя соотнести с определёнными, четко выраженными источниками поступления, или же эти источники имеют очень небольшой вес в общей системе (т. е. они имеют в ней низкую вариабельность).

В структуре II и III факторов выборки 1 участвует нитрат-ион. Вероятно, данные факторы характеризуют влияние антропогенных процессов на формирование состава подземных вод. Действительно, водные пробы с высокими положительными значениями этих факторов (рис. 5), соответствующими ассоциации с нитрат-ионом, отобраны из водоносной зоны вулканогенно-осадочной толщи в центре д. Трудолюбовки, палеогеновых отложений района п. Скалистого и аллювиальных отложений нижнего и среднего течения р. Бодрак. Ассоциация нитрат-иона с магнием во II факторе и с кальцием в III факторе может быть связана с составом вмещающих отложений.

В структуре II фактора выборки 2 с участием микрокомпонентов наибольшими нагрузками выделяется группа цветных и черных металлов — Zn—Fe—Cu—Pb—Ni—Al. Учитывая интерпретацию второго фактора для выборки 1, можно предположить, что эта ассоциация металлов также связана с антропогенным влиянием. Действительно, высокими положительными нагрузками, связанными с этой ассоциацией, выделяются только пробы, отобранные в центре д. Трудолюбовка и в п. Скалистом. Таким образом, указанная ассоциация металлов в подземных водах бассейна р. Бодрак связана, очевидно, с антропогенным (техногенным) воздействием.

В структуре III фактора выборки 2 высокими отрицательными нагрузками выделяется ассоциация Sb—As—Se—Co—Mo—Sn—Ag, характеризующая подземные воды отложений таврической серии, ниже- и верхнемеловых и палеогеновых известняков на всей изученной площади. Соответственно, некая общая специфика минерального состава этих вмещающих отложений обусловила такую ассоциацию металлов с сурьмой и мышьяком. Её источником могут быть сульфиды, сульфидарсениды и сульфоантимониды. Скорей всего, данная ассоциация вызвана сульфидными конкрециями и стяжениями, которые широко распространены и в известняках, и во флишевых толщах таврической серии. Такое заключение требует специального исследования состава сульфидных конкреций мезо- и кайнозойских отложений долины р. Бодрак. На данный момент мы не располагаем этой информацией.

Интересно отметить, что все выделенные микрокомпоненты обладают санитарно-токсикологическим эффектом воздействия и относятся ко 2-му классу опасности (согласно действующему СанПин 2.1.4.1074—01). К счастью, в питьевых водах района концентрации этих компонентов обычно ниже существующих ПДК.

#### 4. Заключение

Химический состав подземных вод активного водообмена бассейна р. Бодрак формируется под действием природных и антропогенных факторов, определяясь в первую очередь характером вмещающих отложений: ведущая роль в формировании ассоциаций химических элементов принадлежит песчано-глинистым и вулканогенно-осадочным породам триаса и юры. Карбонатные отложения мелового и палеогенового возраста играют подчинённую роль.

Подземные воды зоны активного водообмена бассейна р. Бодрак пресные или слабо солоноватые, обычно жёсткие или очень жёсткие; pH среды — от нейтральной до слабощелочной, по химическому составу — преимущественно гидрокарбонатные магниево-кальциевые. Минерализация в среднем составляет 0,75 г/л, варьируя в зависимости от метеоусловий года, и соответствует 0,9 мСм/см удельной электрической проводимости. На значение минерализации влияют все макрокомпоненты подземных вод (которые, в свою очередь, зависят от вмещающих отложений).

В подземных водах таврической серии, водах меловых и палеогеновых отложений выделена ассоциация микрокомпонентов (Sb—As—Se—Co—Mo—Sn—Ag), обусловленная спецификой минерального состава вмещающих отложений. Ряд металлов в подземных водах активного водообмена (Zn—Fe—Cu—Pb—Ni—Al) связан с антропогенным воздействием.

## Литература

- Барабошкина, Т. А., Березкин, В. Ю., Коробова, Е. М., Карпова, Е. А., Куценогий, К. П., Савченко, Т. И., 2008. Эколого-геохимические условия бассейна р. Бодрак (Крымско-Кавказская горная зона). Вестник Российского ун-та дружбы народов. Экология и безопасность жизнедеятельности 4, 93–105.
- Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма, 1989. В: Мазарович, О. А., Милеев, В. С. (под ред.) Стратиграфия мезозоя, Изд-во Моск. ун-та, Москва, 168.
- Каюкова, Е. П., 2011. Гидрохимические особенности атмосферных осадков полигона Крымской геологической практики СПбГУ. Вестник С.-Петербурга. ун-та 7, 2, 26–43.
- Каюкова Е. П., Чарыкова, М. В., 2010. Особенности химического состава подземных и поверхностных вод полигона Крымской учебной практики геологического факультета СПбГУ. Вестник С.-Петербургского университета 7, 3, 29–47.
- Каюкова, Е. П., Барабошкина, Т. А., Бударина, В. А., 2016. Ресурсный потенциал пресных вод Крыма. Вестник Воронежского ун-та. Серия: Геология 1, 131–135.
- Семенова, В. М., 1997. Гидрогеологические условия междуречья Бодрак и Кача / Очерки геологии Крыма 1, Изд-во Моск. ун-та, Москва, 120–130.
- Шварцев, С. Л., 1998. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. Недра, Москва, 288 с.

**Для цитирования:** Каюкова Е. П., Котова И. К. Особенности формирования химического состава подземных вод зоны активного водообмена бассейна р. Бодрак (юго-западный Крым) // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2017. Т. 62. Вып. 4. С. 343–356. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2017.402>

## References

- Baraboshkina, T. A., Berezkin, V. U., Korobova, E. M., Karpova, E. A., Koutsenogii, K. P., Savchenko, T. I., 2008. Ekologo-geokhimicheskie usloviia basseina r. Bodrak (Krymsko-Kavkazskaia gornaia zona) [Ecology-geochemical conditions of territory basin of Bodrak river (The Crimean-Caucasian mountain zone)]. Vestnik Rossiyskogo un-ta druzhby narodov. Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeiatel'nosti [Herald of Peoples' Friendship University of Russia. Ecology and life safety] 4, 93–105. (In Russian)
- Geologicheskoe stroenie Kachinskogo podniatiia Gornogo Kryma, 1989 [Geological structure of the Kachin's uplift of Crimea Mountains], in: Mazarovitch, O. A., Mileeva, V. S. (Eds.). Stratigraphy of the Mesozoic. Izd-vo Mosk. un-ta, Moscow, 168. (In Russian)
- Kayukova, E. P., 2011. Gidrokhimicheskie osobennosti atmosferynykh osadkov poligona Krymskoi geologicheskoi praktiki SPbGU [Hydrochemical characteristics of atmospheric precipitation at the Crimean State University geological practice]. Vestnik SPbSU 7, 2, 26–43. (In Russian)
- Kayukova, E. P., Charykova, M. V., 2010. Osobennosti khimicheskogo sostava podzemnykh i poverkhnostnykh vod poligona Krymskoi uchebnoi praktiki geologicheskogo fakul'teta SPbGU [Features of the chemical composition of ground- and surface waters in the testing area of the Crimean educational practice of the SPSU geological faculty]. Vestnik SPbSU, 7, 3, 29–47. (In Russian)
- Kayukova, E. P., Baraboshkina, T. A., Budarina, V. A., 2016. Resursnyi potentsial presnykh vod Kryma [Resource potential of fresh waters of the Crimea]. Proceedings of Voronezh State University 1, 131–135. (In Russian)
- Semenova, V. M., 1997. Hidrogeologicheskie usloviia mezhdurech'ia Bodrak i Kacha [Hydrogeological conditions the interfluvium Bodrak river and Kacha river]. Collection of Essays on the Geology of Crimea, 1. Moscow: Izd-vo Mosk. un-ta, Moscow, 120–130. (In Russian)
- Shvartsev, S. L., 1998. Gidrogeokhimiia zony gipergeneza [Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone]. Nedra, Moscow, 288. (In Russian)

**For citation:** Kayukova E. P., Kotova I. K. Characteristics of formation of chemical composition of groundwater of active water exchange zone of the Bodrak catchment area (South-Western Crimea). Vestnik SPbSU. Earth Sciences, 2017, vol. 62, issue 4, pp. 343–356. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2017.402>

Статья поступила в редакцию 24 марта 2017  
Статья рекомендована в печать 12 декабря 2017

## Контактная информация:

Каюкова Елена Павловна — [erkayu@gmail.com](mailto:erkayu@gmail.com)

Котова Ирина Клавдиевна — кандидат геолого-минералогических наук, доцент; [kotova\\_i@mail.ru](mailto:kotova_i@mail.ru)

Kayukova Elena — [erkayu@gmail.com](mailto:erkayu@gmail.com)

Kotova Irina — Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor; [kotova\\_i@mail.ru](mailto:kotova_i@mail.ru)