ДОСЛІДНИЦЬКІ ТА ОГЛЯДОВІ СТАТТІ RESEARCH AND REVIEW PAPERS

https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.2.230063 УДК 556.334(477.25)

І.Л. КОЛЯБІНА^{1*}, В.М. ШЕСТОПАЛОВ^{1,2}, Н.Б. КАСТЕЛЬЦЕВА¹

¹ Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна E-mail: kolira_igns@i.ua; nbkastel@gmail.com

 ² Державна установа «Науково-інженерний центр радіогідрогеоекологічних полігонних досліджень НАН України», Київ, Україна Е-mail: vmshest@gmail.com

* Автор для кореспонденції

МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПИТНИХ ПІДЗЕМНИХ ВОД КИЇВСЬКОГО РОДОВИЩА (НА ПРИКЛАДІ ВОДОЗАБОРУ «ОБОЛОНЬ»)

Представлені результати оцінки взаємодій у системі «вода—порода» з використанням комплексного підходу, який включає балансовий метод та метод геохімічного (термодинамічного) моделювання. Оцінки виконані на прикладі вод байоського водоносного горизонту та сеноман-келовейського водоносного комплексу водозабору «Оболонь» м. Київ. Результати показали, що води сеноман-келовейського комплексу та байоського водоносного горизонту водозабору «Оболонь» відрізняються за хімічним складом, фізико-хімічними умовами та особливо за процесами формування складу вод у результаті взаємодій у системі «вода—порода». Запропоновано поділ вод на групи, який враховує як особливості хімічного складу вод, так і процеси його формування. Визначено групу вод, яка характеризується аномальним співвідношенням хлору і натрію, та запропоновано можливий механізм формування складу цих вод.

Показано, що хоча води обох водоносних горизонтів за хімічним складом відповідають вимогам Українського законодавства до якості питних вод (ДСанПіН 2.2.4-171-10), води сеноман-келовейського комплексу є більш якісними, ніж води байоського горизонту. Більш якісними для обох водоносних систем є води, катіонний склад яких значною мірою визначається іонним обміном. Процеси іонного обміну можна певним чином регулювати шляхом регулювання водовідбору із свердловин, а отже, у такий спосіб і регулювати якість вод. Іншим шляхом регулювання якості вод може бути змішування вод двох горизонтів у процесі водопідготовки, що дозволить, з одного боку, нівелювати недоліки вод окремих горизонтів, з іншого — забезпечити постійну експлуатацію свердловин, що буде підтримувати більш-менш стійкий перебіг фізико-хімічних процесів у них. Проте ці гіпотези потребують подальшого детального розгляду, а у разі підтвердження — детального обгрунтування доцільності їх використання.

Ключові слова: гідрогеологія; термодинамічне моделювання; склад вод; механізми формування складу вод; водозабір м. Київ.

Цитування: Колябіна І.Л., Шестопалов В.М., Кастельцева Н.Б. Механізми формування хімічного складу питних підземних вод Київського родовища (на прикладу водозабору «Оболонь»). *Геологічний журнал.* 2021. № 2 (375). С. 24—46. https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.2.230063

Citation: Koliabina I.L., Shestopalov B.M., Kasteltseva N.B. (2021). The formation mechanisms of composition of drinking groundwater of the Kyiv deposit (on the example of the Obolon water intake structure). *Geologičnij žurnal*, N° 2 (375), 24-46. https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.2.230063

Вступ

Формування хімічного складу підземних вод залежить від різних чинників, серед яких найважливішими є процеси взаємодії в системі «вода-порода». Отже, якщо ми хочемо розібратися, які процеси визначають сталі природні фактори формування хімічного складу підземних вод, а які накладаються та є похідними різноманітних техногенних впливів або природних трендів на кшталт наслідків від змін клімату, то ми перш за все повинні дослідити сталі природні механізми формування основного макрокомпонентного складу підземних вод на основі уявлень про взаємодію складових у згаданій вище системі. Тільки після цього відкривається можливість більш поглибленого аналізу різних тенденцій і ризиків змін хімічного складу води під впливом техногенних і додатково накладених природних чинників.

Якість підземних вод є дуже делікатним питанням, яке виходить за межі національних кордонів. На це впливає багато факторів, включаючи склад атмосферних опадів, кліматичні умови, гідрогеологічні та геологічні особливості регіону, рослинність (або розпад органічної речовини) та антропогенні фактори (Belkhiri et al., 2010; Ntanganedzeni et al., 2018 та ін.). Взаємодії у системі «вода—порода» змінюють склад підземних вод у міру їх руху у породах (Subramani et al., 2010; Shi et al., 2018; Ntanganedzeni et al., 2018; Belkhiri et al., 2012a; Ledesma-Ruiz et al., 2015 та ін).

Як правило, вміст основних елементів у підземних водах визначається катіонним обміном, розчиненням/осадженням мінералів, окислювально-відновлювальними реакціями та процесами випаровування. Аналіз цих складних гетерофазних геохімічних процесів допомагає зрозуміти внесок взаємодій у системі «гірські породи—вода» у формування складу підземних вод, а отже, і їх вплив на якість вод (Kumar et al., 2006; Wang, Jiao, 2012; Leung et al., 2005; Shi et al., 2018; Rajmohan, Elango, 2004 та ін.).

Виконані раніше дослідження (Frape et al., 1984; Garrels, McKenzie, 1967; Hem, 1989) показали, що хімічний склад природних вод часто можна простежити за взаємодією цих вод з осадовими або кристалічними породами, через які вони протікають. Статистичними методами показано, що відмінності у концентрації компонентів підземних вод зумовлені різницею в розчинності мінералів, які містяться в гірських породах водоносних горизонтів (Yidana et al., 2008; Belkhiri et al., 2010). Зокрема, показано, що хімічна еволюція підземних вод напівзасушливих регіонів Іраку контролюється головним чином вивітрюванням алюмосилікатів, розчиненням карбонатних мінералів та іонним обміном (Jalali, 2007).

На даний час оцінка можливих взаємодій у системі «вода-порода» водоносного горизонту широко використовується при проведенні гідрогеологічних робіт як для оцінки напрямку еволюції складу вод, так і для визначення їх придатності для споживання та сільськогосподарського використання. Для виконання таких оцінок застосовують статистичні методи (Агslan, 2013; Boualla et al., 2014; Bilgin, Konanc, 2016; Fatoba et al., 2017; Noshadi, Ghafourian, 2016; Elkholly et al., 2017; Acikel, Ekmekci, 2018; Кошляков, Кошлякова, 2014 та ін.) і комплексне використання балансових методів, різних видів діаграм та метод геохімічного (термодинамічного) моделювання (Younes, 2012; Belkhiri et al., 2012b; Narany et al., 2014; Peikam, Jalali, 2016 та ін.).

Для території Києва останнім часом виконувався ряд робіт, присвячених дослідженню різних аспектів якості та складу підземних вод. Зокрема, у роботі (Кураєва, 2009) наведені дані про середній вміст мікроелементів у підземних водах бюветів та показано, що їх концентрації не перевищують встановлених гранично допустимих значень (ГДЗ). У роботі (Кураєва та ін., 2008) здійснено еколого-геохімічну оцінку природних вод Київської міської агломерації та виконано термодинамічне моделювання форм знаходження макроелементів та важких металів (Ni, Mn, Zn) у водоймах. Також дослідженню вмісту мікроелементів та біогеохімічних особливостей артезіанських вод м. Київ присвячена робота (Злобина, Тугай, 2014).

У роботі (Кошлякова, 2011) проведено аналіз впливу антропогенних факторів на режим підземних вод та оцінено можливі його наслідки для здоров'я людини. Автори роботи (Кошляков, Кошлякова, 2014) статистичними методами на основі фондових матеріалів за XIX— XXI ст. показали, що води сеноман-келовейського водоносного комплексу мають тенденцію до погіршення класу якості згідно з ДСТУ 4808:2007. Зміни хімічного складу залежать від інтенсивності експлуатації свердловин та геолого-гідрогеологічної й геоморфологічної будови ділянки території. Крім того, у роботі (Кошляков, ін., 2014) визначені найбільш вразливі до зміни хімічного складу підземних вод території.

Таким чином, хоча дослідження складу та захищеності підземних та поверхневих вод м. Київ виконували достатньо інтенсивно, вони не враховували взаємодії у системі «вода порода» водоносних горизонтів. Метою даної роботи є попередня оцінка цих взаємодій з використанням комплексного підходу, який включає балансовий метод та метод геохімічного (термодинамічного) моделювання.

Об'єкти та методи досліджень

Об'єктом досліджень були води байоського водоносного горизонтута сеноман-келовейського водоносного комплексу водозабору «Оболонь» м. Київ. Водозабір «Оболонь» знаходиться у правобережній частині міста, в межах Київського родовища підземних вод та включає дві насосні станції водопостачання (HBC): «Оболонь-1» та «Оболонь-2».

Геологія та гідрогеологія території дослідження детально вивчена та описана (Ковальов та ін., 2001; Нікіташ та ін., 2019 та ін.).

Територія Київського родовища підземних вод знаходиться в зоні зчленування Українського щита і Дніпровсько-Донецької западини. Її західна частина характеризується відносно неглибоким заляганням кристалічних порід докембрію, а в східній частині спостерігається досить потужна товща осадових утворень мезозою і кайнозою. Геологічна будова території дослідження представлена (Нікіташ та ін., 2019): докембрійським кристалічним фундаментом; тріасовою системою; юрською системою; крейдовими відкладами нижнього і верхнього відділів; палеогеновими відкладами; відкладами неогену; четвертинною системою.

Територія Київського родовища підземних вод розташована в північно-західній частині Дніпровського артезіанського басейну, в зоні переходу Українського щита в Дніпровсько-Донецьку западину (Нікіташ та ін., 2019). На території Київського родовища виділяються водоносні комплекси у четвертинних відкладах, водоносний горизонт — у відкладах канівської та бучацької серій еоцену, водоносний комплекс — у відкладах іваницької світи середньої-верхньої юри і загорівської, журавинської та бурімської світ нижньої-верхньої крейди (келовей-сеноманський); водоносний горизонт — у відкладах орельської світи середньої юри (байоський); водоносний горизонт — у відкладах дронівської та серебрянської світ нижнього тріасу; водоносний горизонт — у тріщинуватій зоні кристалічних порід докембрію.

Водотривкі породи, які розділяють водоносні горизонти, представлені: водотривкими товщами четвертинного комплексу; водотривкою товщею крейди та мергелів верхньої крейди; водотривкою товщею підлужної, ніжинської та ічнянської світ середньої юри; водотривкими породами серебрянської світи нижнього тріасу.

Основними водоносними горизонтами, які використовуються для господарсько-питного водозабезпечення м. Київ, є водоносні горизонти і комплекси в крейдяних та юрських відкладах.

Дослідження виконано з використанням балансового методу, який детально описаний у літературі (Hounslow, 1995) та широко використовується у світі для ідентифікації гідрогеохімічних процесів у підземних водах і їх геохімічної еволюції (Ledesma-Ruiz et al., 2015; Peikam, Jalali, 2016; Elkholly et al., 2017; Rajmohan, Elango, 2004; Narany et al., 2014 та ін.) та при оцінці якості води (Abdelshafy et al., 2019; Tay et al., 2018; Chegbeleh et al., 2020; Ntanganedzeni et al., 2018; Boualla et al., 2014 та ін.).

Моделювання рівноваги у природних водах байоського та сеноман-келовейського водоносних горизонту та комплексу проведено за допомогою програми PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999). Детально засади використання програми PHREEQC при дослідженні геохімії підземних вод описані у роботі (Merkel et al., 2007), де також представлена значна кількість прикладів використання цієї програми для інтерпретації експериментальних даних. Такий комплексний підхід (балансовий метод та моделювання на PHREEQC) на даний час широко застосовується в світі (Ledesma-Ruiz, 2015; Peikam, Jalali, 2016; Andrade, Stigter, 2011; Narany et al., 2014; Belkhiri et al., 2012a; Belkhiri et al.,



Рис. 1. Схема розміщення свердловин на території водозабору «Оболонь»

Fig. 1. Plan of the wells layout within the area of the Obolon water intake structure

2012b; Younes, 2012; Abdelshafy et al., 2019; Boualla et al., 2014; Tay et al., 2018 та ін.). Його можна вже вважати класичним для виконання робіт з оцінки взаємодій у системі «вода—порода» водоносних горизонтів та комплексів.

Вихідні дані для аналізу та моделювання

Перевірка якості аналітичних даних за критерієм збереження балансу аніонів та катіонів

Для оцінки взаємодій у системі «вода—порода» використані дані про склад вод байоського та сеноман-келовейського водоносних горизонту і комплексу водозабору «Оболонь» м. Київ зі звітів (Шестопалов та ін., 1997; Руденко та ін., 2007; Нікіташ та ін., 2019). Всього розглянуто 59 наборів даних про хімічний склад вод байоського водоносного горизонту (рис. 1, 31 свердловина) та 30 наборів даних про хімічний склад вод сеноман-келовейського комплексу (рис. 1, 19 свердловин). Аналіз показав, що для восьми зразків вод із свердловин байоського горизонту та для трьох зразків вод із свердловин сеноман-келовейського комплексу дисбаланс заряду перевищує 5 % (1), тому вони виключені з подальшого розгляду.

Крім того, є значна відмінність у кількості наявних даних про склад вод окремих свердловин обох водоносних систем, наприклад для св. 178 (байоський водоносний горизонт) кількість даних становить 15 вимірів за різні роки, для св. 191, 203, 293, 237, 255, 271 цього горизонту — це паралельні контрольні виміри (3 виміри) за 2018 р. Для вод сеноман-келовейського комплексу паралельні виміри у 2018 р. були виконані для св. 206, 222, 242, 272. Оскільки часовий тренд (у разі наявності даних за різні роки) не спостерігався, для кожної свердловини були обчислені середні значення вмісту компонентів вод; при цьому враховувалися тільки дані, які відповідали вимозі не перевищення дисбалансу 5 %:

$$\frac{\sum cat - \sum an}{\sum cat + \sum an} \cdot 100 < 5\%,\tag{1}$$



Рис. 2. Діаграми Пайпера (*a*) та Дурова (*б*) для вод байоського і сеноман-келовейського водоносних горизонту і комплексу

Fig. 2. Piper (a) and Durov (6) diagrams for groundwater of the Bajocian and Cenomanian-Callovian aquifers

Таблиця 1. Коефіцієнти формули Курлова для вод байоського горизонту
та сеноман-келовейського комплесу водозабору «Оболонь»
Table 1. Coefficients of the Kurlov formula for groundwater of the Bajocian
and Cenomanian-Callovian aquifers within the Obolon water intake structure

Умовна позначка		Cl	SO4 ²⁻	$HCO_{3}^{-} + CO_{3}^{2}$	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
Байоський водоносний горизонт									
Ібай, <i>N</i> = 18	Макс.	33,00	22,53	80,41	46,92	6,28	37,34	37,47	
	Мін.	12,97	3,96	44,47	27,39	4,29	26,50	20,76	
	Cep.	21,09	9,29	69,62	35,47	5,58	30,90	28,05	
IIбай, <i>N</i> = 4	Макс.	23,88	8,44	93,33	31,48	6,12	67,45	31,02	
	Мін.	4,25	2,41	67,93	10,50	3,29	32,70	18,76	
	Cep.	15,24	6,36	78,40	22,77	4,77	46,71	25,74	
IIIбай, <i>N</i> = 5	Макс.	36,33	12,47	61,57	60,02	5,16	25,02	25,76	
	Мін.	28,02	4,41	56,50	46,81	0,00	16,01	16,53	
	Cep.	31,71	9,02	59,27	55,36	1,63	19,77	20,28	
IVбай, <i>N</i> = 2	Макс.	32,41	8,77	60,22	14,78	4,77	57,67	27,68	
	Мін.	32,33	7,44	58,82	12,16	2,44	55,91	25.00	
	Cep.	32.37	8.11	59.52	13,47	3,61	56,79	26,34	
		Сеном	ан-келовейськи	ий водоносний гор	изонт				
Iсен, <i>N</i> = 8	Макс.	12,11	8,46	89,39	9,75	3,52	70,19	27,32	
	Мін.	6,42	3,45	80,60	8,14	2,76	61,68	17,35	
	Cep.	9,87	5,92	84,21	8,82	3,03	64,96	23,06	
IIсен, <i>N</i> = 9	Макс.	22,99	9,19	77,95	9,40	3,64	71,09	27,63	
	Мін.	16,29	3,14	70,87	7,05	2,44	62,23	16,89	
	Cep.	20,05	5,33	74,44	8,12	2,72	67,03	22,62	

Примітка: *N* — кількість зразків.

Note: N — number of samples.

де

$$\sum cat = Ca^{2+} + Ma^{2+} + Na^{+} + K^{+},$$

$$\sum an = Cl^{-2} + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + HCO_3^{-}.$$

Всі концентрації мають розмірність мг-екв/дм³. Для подальшого аналізу були використані тільки вибірки даних, які відповідають цій вимозі. Попередні оцінки показали, що води св. 191 та 223 байоського горизонту як за складом, так і за механізмами формування схожі із водами сеноман-келовейського комплексу групи Ісен, а вода св. 183 сеноман-келовейського комплексу схожа із водами байоського горизонту, віднесеними до групи Ібай. Вода сеноманкеловейського комплексу із св. 264, яка за складом близька до вод байоського горизонту, за механізмами формування ближча до вод, віднесених до групи Исен. На даний час наявні для водозабору дані не дозволяють коректно трактувати ці аналітичні результати, тому в подальших викладеннях ці свердловини не розглядали. Остаточно в межах дослідження застосовані аналітичні дані для 29 зразків вод байоського горизонту та 17 зразків вод сеноман-келовейського комплексу (див. рис. 1).

Типи вод

Для визначення типів вод були використані діаграми Пайпера, Дурова, які широко застосовуються у світі при проведенні гідрогеохімічних досліджень (Fattah, 2012; Ledesma-Ruiz et al., 2015; Sefie et al., 2015; Selvakumar et al., 2017; Abdelshafy et al., 2019; Tarawneh et al., 2019; Boualla et al., 2014; Belkhiri et al., 2012b; Madhav et al., 2018; Tay et al., 2018; Chegbeleh et al., 2020; Moghimi, 2016; Hosseinifard, Aminiyan, 2015; Nyika, Onyari, 2019; Singh et al., 2020; Ravikumar et al., 2015; Elkholly et al., 2017 та ін.) та формули Курлова.

Як видно з табл. 1 та рис. 2, води як байоського, так і сеноман-келовейського водоносних систем водозабору «Оболонь» за вмістом аніонів відносяться до гідрокарбонатного типу. Вміст хлоридів та сульфатів у них значно менший. Причому вміст хлоридів у водах байоського горизонту вищий, ніж у водах сеноманкеловейського комплексу.

За катіонним складом води цих систем відрізняються значно більше. З табл. 1 та рис. 2 випливає, що води сеноман-келовейського комплексу водозабору «Оболонь» за вмістом катіонів належать до вод кальцієвого типу. Умовно серед вод комплексу виділено дві групи, які відрізняються за вмістом хлорид-іону (див. табл. 1): у водах групи Ісен питомий вміст хлору майже у два рази вищій, ніж такий у водах групи ІІсен.

Води байоського горизонту мають суттєві відмінності у катіонному складі (див. табл. 1, рис. 2). Умовно їх можна поділити на чотири групи (див. табл. 1), які відрізняються головним чином за питомим вмістом кальцію та натрію. До груп Ібай та Пбай віднесені води змішаного кальцій-магній-натрієвого складу, проте в групі Ібай вміст натрію дещо більший, ніж концентрація кальцію, а в групі Пбай, навпаки, вміст кальцію дещо більший за концентрацію натрію. Значно відрізняються від них води, віднесені до груп Шбай та ІУбай, які мають чітко виражений натрієвий (група Шбай) та кальцієвий (група ІУбай) склад.

Доцільність такого поділу вод по групах буде показана нижче.

Результати

Спрощений метод балансу мас

Спрощений метод балансу мас дозволяє оцінити можливі процеси взаємодії у системі «вода—порода» з використанням співвідношень концентрацій компонентів підземних вод. Цей метод є достатньо формальним та дає можливість лише сформувати припущення щодо можливих механізмів формування складу підземних вод (Hounslow, 1995). Даний аналіз виконано на основі класифікації, описаної у попередньому розділі.

Порівняння вмісту хлору та натрію

Припускається, що первинним джерелом хлоридів у підземних водах є хлорид натрію, який утворюється або внаслідок прямого розчинення галіту, або опосередковано, через випадіння опадів. Крім того, натрій може надходити з інших джерел, таких як розчинення альбітуплагіоклазу та в результаті іонного обміну. Таким чином, якщо Cl > Na, то це може бути або аналітична похибка, або вода походить з розсолів, з яких натрій був вилучений в результаті зворотного іонного обміну або внаслідок осадження вторинних мінералів. В останньому



Рис. 3. Співвідношення основних іонів у водах байоського та сеноман-келовейського водоносних горизонту та комплексу: *a*) Na⁺ — Cl⁻. Na та Са надходять до підземних вод унаслідок розчинення силікатних мінералів або в результаті їх обміну на Са та Мg (прямий іонний обмін). Na та Са залучаються з підземних вод унаслідок утворення вторинних мінералів або в результаті іонного обміну на Са та Мg (зворотний іонний обмін); δ) (Ca²⁺ + Mg²⁺) — (SO₄²⁻ + + НСО.-). Са та Мд надходять до підземних вод унаслідок розчинення силікатних мінералів або в результаті їх обміну на Na та Са (зворотний іонний обмін). Са та Мд вилучаються з підземних вод унаслідок утворення вторинних мінералів або в результаті іонного обміну на Na та Са (прямий іонний обмін) Fig. 3. Relationship of main ions

Fig. 3. Relationship of main ions in groundwater of the Bajocian and Cenomanian-Callovian aquifers: *a*) Na⁺ — Cl⁻. Na and Ca enter groundwater due to the dissolution of silicate minerals or as a result of their exchange for Ca and Mg (direct ion exchange). Na and Ca are removed from groundwater due to the formation of secondary minerals or as a result of ion exchange for Ca and Mg (reverse

ion exchange); δ (Ca²⁺ + Mg²⁺) — (SO₄²⁻ + HCO₃⁻). Ca and Mg enter groundwater due to the dissolution of silicate minerals or as a result of their exchange for Na and Ca (reverse ion exchange). Ca and Mg are removed from groundwater due to the formation of secondary minerals or as a result of ion exchange for Na and Ca (direct ion exchange)

випадку також слід очікувати, що загальний вміст розчинених речовин буде, як мінімум, вищим за 500 мг/дм³ (Hounslow, 1995). Тобто: Na⁺ = Cl⁻ свідчить про розчинення галіту; Na⁺ < Cl⁻ свідчить про зворотний іонний обмін; 2Na⁺ + Ca-Miн \rightarrow Ca²⁺ + 2Na-Miн, або осадженням вторинних мінералів; Na⁺ > Cl⁻ свідчить про наявність додаткових, крім галіту, джерел натрію, таких як альбіт (плагіоклаз), або прямий іонний обмін; Ca²⁺ + 2Na-Miн \rightarrow 2Na⁺ + Ca-Miн, де Ca-Miн та Na-Miн означають кальцій та натрій, які знаходяться на іоннообмінних позиціях мінералів (глинистих мінералів, оксидів/ гідроксидів заліза, оксидів марганцю та ін.). Як видно на рис. 3, a, для вод байоського горизонту вміст натрію перевищує концентрацію хлору, що свідчить про наявність додаткових, крім галіту, джерел натрію, таких як альбіт (плагіоклаз) або прямий іонний обмін. Цікавим є те, що свердловини груп Ібай та Пбай розташовуються в лінії, паралельні базовій лінії Na⁺ = Cl⁻, що свідчить про однаковий внесок додаткових джерел натрію у формування його концентрації у водах, віднесених до цих груп. У разі, якщо внесок додаткових джерел (або механізмів вилучення) натрію відсутній, то точки знаходяться на прямій Na⁺ = Cl⁻. Якщо точки розташовуються вище або нижче базової прямої, то величина їх зміщення відносно базової прямої дозволяє оцінити внесок процесів надходження натрію (точки вище базової лінії) або процесів його вилучення (точки нижче базової лінії) у формування концентрації натрію у підземних водах.

Внесок додаткових джерел натрію у формування вод групи Ібай становить 1,109 мг-екв/ дм³, у формування вод групи ІІбай — 0,480 мгекв/дм³. Більш значне перевищення вмісту натрію над концентрацією хлору спостерігається для групи ІІІбай. Для вод цієї групи внесок додаткових джерел натрію сягає 1,993 мг-екв/дм³ (див. рис. 3, *a*).

У водах групи IVбай (води кальцієвого складу) вміст натрію визначається, найімовірніше, зворотним іонним обміном або осадженням вторинних мінералів. Вилучення натрію із вод внаслідок цих процесів становить 1,700 мг-екв/ дм³ (див. рис. 3, *a*).

В цілому, можна зробити висновок, що роль інших, ніж розчинення галіту, процесів у формуванні концентрації натрію у водах байоського водоносного горизонту збільшується із зростанням ступеня натрієвості води та із зменшенням її кальцієвості.

Варто зазначити, що до групи IVбай увійшли води всього з двох свердловин. Тому оцінки для цієї групи є дуже приблизними, і вони, скоріше, відображають принципову роль процесів іонного обміну та осадження/розчинення вторинних мінералів у формуванні концентрації натрію у цих водах, ніж є конкретними чисельними показниками.

Води сеноман-келовейського комплексу; віднесені до групи Ісен (більш високий питомий вміст Cl⁻), розташовуються дуже близько до базової лінії Na⁺ = Cl⁻, що свідчить про відсутність значного внеску процесів іонного обміну та осадження/розчинення вторинних мінералів у формування концентрації Na⁺ у цих водах. Вилучення натрію із вод внаслідок цих процесів становить 0,0672 мг-екв/дм³ (див. рис. 3, *a*), що знаходиться в межах похибки аналітичних методів.

Особливе місце займають води, віднесені до групи ІІсен, точки для яких розташовуються нижче базової лінії Na⁺ = Cl⁻, що свідчить про вилучення натрію із розчинів. Проте в цих во-

дах вміст хлору збільшується, а концентрація натрію залишається незмінною та варіює навколо середньої величини концентрації Na⁺ в межах похибки 5 %. Вірогідно, в цих водах, крім іонного обміну, відбувається осадження натрійвмісних мінералів.

Співвідношення Ca²⁺ + Mg²⁺ — HCO₃⁻+ SO₄⁻²⁻

Для з'ясування ролі та напрямку процесів іонного обміну при формуванні концентрацій кальцію та магнію у природних водах останнім часом широко використовують графіки у координатах $C(HCO_3^- + SO_4^{2-}) - C(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ (Kumar et al., 2006; Narany et al., 2014; Elkholly et al., 2017; Tay et al., 2018; Chegbeleh, 2020; Zhang et al., 2020 та ін.).

У разі відсутності процесів іонного обміну або осадження/розчинення мінералів співвідношення С(HCO₃⁻ + SO₄²⁻) — С(Ca²⁺ + Mg²⁺) буде визначатися тільки розчиненням карбонатів та сульфатів кальцію та магнію і має дорівнювати одиниці. Відхилення від одиниці свідчить про суттєву роль процесів іонного обміну або осадження/розчинення мінералів.

Як видно на рис. 3, *б*, для вод байоського горизонту (за винятком вод групи IVбай) сумарний вміст кальцію та магнію менший за сумарну концентрацію сульфатів та карбонатів, що свідчить про значну роль процесів прямого іонного обміну та осадження вторинних мінералів у формуванні концентрації Са²⁺ та Mg²⁺ у цих водах. Вилучення кальцію із вод внаслідок цих процесів становить: для вод групи Ібай — 1,445 мг-екв/дм³; для вод групи ІІбай — 0,876 мг-екв/дм³ (див. рис. 3, *б*).

У водах групи IVбай (води кальцієвого складу) концентрація кальцію визначається, найімовірніше, зворотним іонним обміном або розчиненням мінералів кальцію. Надходження додаткового кальцію до вод внаслідок цих процесів сягає 1,400 мг-екв/дм³ (див. рис. 3, *б*).

В цілому, спостерігається тенденція до збільшення ролі процесів іонного обміну та розчинення/осадження мінералів у формуванні концентрації Ca²⁺ із збільшенням ступеня кальцієвості та зменшенням ступеня натрієвості вод.

Води сеноман-келовейського комплексу, віднесені до групи Ісен (більш високий питомий





вміст Cl-), розташовуються дуже близько до базової лінії $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = (HCO_3^{-} + SO_4^{2-}),$ що свідчить про відсутність значного внеску процесів іонного обміну та осадження/розчинення вторинних мінералів у формування концентрації Са²⁺ у цих водах. Вилучення кальцію із вод внаслідок цих процесів становить 0,0135 мг-екв/дм³ (див. рис. 3, б), що знаходиться в межах похибки аналітичних методів. Крім того, порівняння графіків для вод групи Ісен на рис. 3, а та 3, б показує, що відбувається як незначне вилучення кальцію, так і незначне вилучення натрію, що не дає підстав роботи висновки щодо суттєвої ролі процесів іонного обміну у формуванні концентрацій Са²⁺ та Na⁺ у цих водах.

У водах, віднесених до групи ІІсен, спостерігається надлишок кальцію та магнію порівняно з концентрацією HCO₃⁻ та SO₄²⁻, що свідчить про додаткові джерела магнію та кальцію, ніж розчинення їх сульфатних та карбонатних мінералів.

Хлоридно-лужні індекси

Для оцінки напрямку перебігу процесів іонного обміну на даний час широко використовуються хлоридно-лужні індекси САІ, САІ2 (Ravikumar et al., 2015; Elkholly et al., 2017; Tay et al., 2018; Zhang et al., 2020 та ін.):

$$CAI = \frac{Cl^{-} - (Na^{+} + K^{+})}{Cl^{-}},$$
 (2)



Рис. 5. Співвідношення для негалітного натрію: *а* — негалітного натрію та кремнію; *б* негалітного натрію та сумарного вмісту негалітного натрію та кальцію

Fig. 5. Relationship for non-halite sodium: a — non-halite sodium and silicon; δ — non-halite sodium and the total content of non-halite sodium and calcium

$$CAI2 = \frac{CI^{-} - (Na^{+} + K^{+})}{SO_{4}^{-2} + HCO_{3}^{-}}.$$
 (3)

Якщо CAI(CAI2) > 0, тоді кальцій та магній витісняються з порід за механізмом іонного обміну з натрієм та калієм (зворотний іонний обмін); якщо CAI(CAI2) < 0, тоді процес іде у зворотному напрямку — натрій та калій витісняються з порід кальцієм та магнієм (прямий іонний обмін).

Як видно на рис. 4, хлоридно-лужні індекси практично повністю підтверджують висновки, зроблені у попередніх розділах, а саме:

для вод байоського горизонту, віднесених до груп Ібай, ІІбай та ІІІбай, величини САІ (САІ2) < 0, тобто натрій та калій витісняються з порід кальцієм та магнієм (прямий іонний обмін);

для вод, віднесених до груп IVбай (води кальцієвого типу), величини CAI(CAI2) > 0, що свідчить про те, що кальцій та магній витісняються з порід за механізмом іонного обміну з натрієм та калієм (зворотний іонний обмін);

для вод сеноман-келовейського комплексу, віднесених до групи Ісен, величини САІ(САІ2) > > 0, що свідчить про те, що кальцій та магній витісняються з порід за механізмом іонного обміну з натрієм та калієм (зворотний іонний обмін);

для вод, віднесених до групи ІІсен, величини CAI(CAI2) < 0, тобто натрій та калій мають ви-

тіснятися з порід кальцієм та магнієм (прямий іонний обмін), що підтверджується рис. 3, *б*, проте рис. 3, *а* свідчить про явну нестачу натрію відносно хлору. Враховуючи, що величини CAI(CAI2) незначні та витримується лінійність розташування точок на рис. 3, *а*, можна зробити висновок про суттєву роль інших (ніж іонний обмін) процесів у формуванні концентрації натрію у цих водах.

Порівняння вмісту кремнію та негалітного натрію

Припускається, що надлишок натрію відносно вмісту хлору зумовлюється вивітрюванням альбіту (плагіоклазу) або іонним обміном, а надлишок калію — вивітрюванням біотиту або меншою мірою вивітрюванням калієвого польового шпату. У разі присутності інших феромагнезіальних мінералів вміст кремнію буде суттєво перевищувати загальну концентрацію калію та натрію. Також припускається, що мінералами, які утворюються в результаті вивітрювання, є каолініт або монтморилоніт; при цьому перший забезпечує більший вихід кремнезему до води, ніж останній (Hounslow, 1995).

В цілому, можна зробити висновки, якщо:

 $(Na^+ + K^+ - Cl^-) > SiO_2$ — надлишковий натрій має несилікатне походження, таке як іонний обмін.

 $SiO_2 > (Na^+ + K^+ - Cl^-)$ свідчить про вивітрювання гранітів або порід, утворених з мінералів унаслідок руйнування гранітів, головним чином у результаті розчинення альбіту.

SiO₂ >> (Na⁺ + K⁺ – Cl⁻) свідчить про вплив вивітрювання базальтів або їх похідних, головним чином у результаті розчинення збіднених на натрій феромагнезіальних мінералів.

Як видно на рис. 5, a, води байоського горизонту, віднесені до груп Ібай, Шбай та Шбай, знаходяться в області катіонного обміну, що повністю узгоджується з висновками попередніх розділів. Вірогідно, це прямий катіонний обмін, тобто пом'якшення води, коли Na⁺ та K⁺ надходять у підземні води внаслідок їх витіснення з порід кальцієм та магнієм.

Води байоського горизонту, віднесені до групи ІVбай, формально знаходяться також в області, яка зумовлюється зворотним катіонним обміном, коли кальцій та магній витісняються з порід у підземні води в результаті обміну Na⁺ та K⁺.

На відміну від вод байоського водоносного горизонту, води сеноман-келовейського комплексу знаходяться в області вивітрювання феромагнезіальних мінералів. Величини (Na⁺ + + K⁺ – Cl⁻) < 0 для обох груп. Проте, враховуючи результати, представлені на рис. 3, тільки для вод групи Ісен можна з певною мірою впевненості припустити, що концентрація Na⁺ та K⁺ зумовлюється зворотним катіонним обміном, коли кальцій та магній витісняються з порід у підземні води в результаті обміну Na⁺ та K⁺. Для групи ІІсен все ж таки ключовим залишається припущення про вилучення натрію із розчинів внаслідок осадження вторинних мінералів.

Порівняння вмісту негалітного натрію з сумарним вмістом негалітного натрію та кальцію

Співвідношення $\frac{Na^{+} + K^{+} - Cl^{-}}{Na^{+} + K^{+} - Cl^{-} + Ca^{2+}}$ дає можливість попередньо оцінити джерело надходження кальцію у природні води. Якщо 0,8 > $\frac{Na^{+} + K^{+} - Cl^{-}}{Na^{+} + K^{+} - Cl^{-} + Ca^{2+}} > 0,2$, то вивітрювання

плагіоклазу є вірогідним. За межами цього діапазону вивітрювання плагіоклазу є маловірогідним і концентрація кальцію зумовлюється розчиненням карбонатів, гіпсу або іонним обміном (Hounslow, 1995).

Як видно на рис. 5, б, води байоського горизонту груп Ібай, Шбай знаходяться в області можливого вивітрювання плагіоклазів. Води байоського горизонту з групи Пбай розташовуються в безпосередній близькості від прямої 0,2(Na⁺ + K⁺ - Cl⁻ + Ca²⁺). Враховуючи можливі похибки аналітичних вимірювань, робити висновки про можливості вивітрювання плагіоклазу для цих вод тільки на підставі рис. 5, $\phi \in$ некоректним. Більш обґрунтовану відповідь можна отримати тільки шляхом термодинамічного моделювання. Найбільш коректною буде відповідь на основі результатів моделювання на GEMS, де буде враховано в явному вигляді хімічний склад породи, а сам плагіоклаз описаний як твердий розчин, що дозволяє враховувати природні варіації його складу.

Води байоського горизонту групи IV бай знаходяться в області маловірогідного вивітрювання плагіоклазу разом з водами сеноманкеловейського комплексу. Це добре узгоджується з результатами, представленими на рис. 3, *a*, згідно з якими вміст натрію у цих водах визначається зворотним катіонним обміном, коли кальцій та магній витісняються з порід у підземні води в результаті обміну на Na⁺ та K⁺.

Води сеноман-келовейського комплексу обох груп розташовуються в області маловірогідного вивітрювання плагіоклазу.

Моделювання рівноваги у природних водах байоського водоносного горизонту та сеноман-келовейського комплексу

Моделювання виконано з використанням програми PHREEQC. Результати моделювання показали, що води як сеноман-келовейського, так і байоського водоносних систем насичені відносно мінералів заліза, причому відмінність в індексах насичення дуже незначна (рис. 6, *a*). За фізико-хімічних умов цих вод можуть осаджуватися тільки мінерали Fe(III). Індекси насичення зменшуються в рядку: Fe(OH)₃aм > > гетит > гематит. Варто також зазначити, що всі ці мінерали мають високу сорбційну здатність відносно катіонів і тому їх осадження в породах може сприяти очищенню вод від атіонних забруднювачів, наприклад важких металів.

Води обох систем насичені відносно карбонатних мінералів; причому індекси насичення для вод байоського горизонту вищі, ніж для вод сеноман-келовейського комплексу (рис. 6, δ). Індекси насичення зменшуються в рядку: доломіт > кальцит > арагоніт.



Рис. 6. Індекси насичення вод сеноман-келовейського водоносного комплексу та байоського водоносного горизонту відносно мінералів: *а* — мінерали заліза; *б* — карбонатні мінерали; *в* — кварц та гібсит; *г* — силікатні мінерали (див. так само с. 36)

Fig. 6. Saturation indices for groundwater of the Cenomanian-Callovian and Bajocian aquifers with respect to minerals: a — iron minerals; b — carbonate minerals; b — quartz and gibbsite; z — silicate mineral (see also p. 36)



The End of Fig. 6

Як видно на рис. 6, *в*, води сеноман-келовейського та байоського водоносних систем насичені відносно гібситу. Причому індекси насичення вод байоського горизонту помітно нижчі, що, вірогідно, зумовлено більш лужними рН цих вод (див. рис. 6, *a*). Крім того, води сеноман-келовейського комплексу насичені відносно кварцу, що зумовлено більш високою концентрацією кремнію у цих водах. Негативні індекси насичення відносно плагіоклазу свідчать про можливість його розчинення, що може забезпечувати більш високий вміст SI порівняно з водами байоського горизонту.

Води сеноман-келовейського та байоського водоносних систем насичені відносно К-слюди, каолініту, Са-монтморилоніту та іліту (рис. 6, г). Очевидно, що індекси насичення відносно цих мінералів суттєво вищі для вод сеноманкеловейського комплексу, що зумовлюється перш за все більш високою концентрацією розчиненого кремнію. Більш високі SI відносно К-слюди та іліту також зумовлюються більш високою концентрацією калію, більш високі індекси насичення відносно Са-монтморилоніту — більш високим вмістом кальцію. Це добре узгоджується з різними механізмами формування вод сеноман-келовейського комплексу та байоського горизонту (див. рис. 3—5).

Води з деяких свердловин байоського горизонту також насичені відносно хлориту і тальку, в той час як води практично всіх свердловин сеноман-келовейського комплексу мають від'ємні величини індексів насичення відносно цих мінералів, тобто їх осадження з цих вод є маловірогідним. Ця відмінність може бути пояснена тим, що до складу хлориту і тальку залізо входить як Fe(II), а величини *Eh* для вод байоського горизонту є більш низькими, ніж для



Рис. 7. Фізико-хімічні характеристики вод байоського та сеноман-келовейського водоносних систем: a - pH; $\delta - Eh$ Fig. 7. Physico-chemical characteristics of groundwater of the Bajocian and Cenomanian-Callovian aquifers: a - pH; $\delta - Eh$

вод сеноман-келовейського комплексу (рис. 7, б). Це також підтверджується протилежно спрямованими трендами SI для Са-монтморилоніту та хлориту і тальку: чим більші SI для Са-монтморилоніту, тим вони менші для хлориту і тальку.

Води з деяких свердловин сеноман-келовейського комплексу насичені відносно калієвого польового шпату, в той час як води всіх свердловин байоського горизонту мають негативні величини SI відносно цього мінералу. Це зумовлюється більш високою концентрацією калію у водах сеноман-келовейського комплексу.

Обговорення результатів

Результати моделювання на PHREEQC не дають прямої відповіді на питання — осадження

яких саме вторинних мінералів зумовлює аномальне співвідношення хлору та натрію у водах, віднесених до групи ІІсен: постійна концентрація Na⁺ при змінній концентрації Cl⁻. Як було показано вище (рис. 3—5), для групи IIсен вміст Na+ та К+ зумовлюється зворотним катіонним обміном, коли кальцій та магній витісняються з порід у підземні води в результаті обміну Na⁺ та K⁺. Проте все-таки ключовим залишається припущення про вилучення натрію з розчинів внаслідок осадження вторинних мінералів. За результатами моделювання води цієї групи насичені відносно К-слюди, Самонтморилоніту, калієвого польового шпату та іліту. Індекси насичення для них дещо вищі, ніж для групи Ісен, але різниця є не суттєвою. Проте в базі даних, яка використовується в



Рис. 8. Схема розташування свердловин з позначенням різних груп вод сеноман-келовейського (*a*) та байоського (*б*) водоносних горизонтів

Fig. 8. Layout of wells with different groups of water: Cenomanian-Callovian aquifer (a); Bajocian aquifer (b)

PHREEQC, Са-монтморилоніт та іліт описані як мінерали постійного складу (відповідно $Ca_{0.165}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$, $K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$). Насправді, в природі вони існують як мінерали змінного складу (відповідно (Na, Ca)₀₃(Al, Mg)₂ $[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O \text{ ta} (Na, K)_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}$ (ОН),), тому отримані результати свідчать про можливість вилучення натрію при осадженні монтморилоніту та іліту. Таким чином, процес формування складу вод групи Исен можна описати таким чином: спочатку у горизонт надходять води, збалансовані по натрію та хлору, потім у результаті іонного обміну та внаслідок осадження монтморилоніту та іліту відбувається вилучення натрію з вод, при цьому концентрація хлору не змінюється. Частково така версія підтверджується тим, що концентрація натрію в водах свердловин групи Псен варіює навколо середньої величини в межах похибки 5 %, що свідчить про певні буферуючі властивості порід водоносного

38

комплексу, а як відомо, саме мінерали групи монтморилонітів здатні проявляти такі властивості.

Аналіз просторового розподілу різних типів вод по площі водозабору «Оболонь» (рис. 8, *a*) показав, що води сеноман-келовейського водоносного комплексу групи ІІсен (питомий вміст СІ⁻ майже у два рази вищій, ніж у водах групи Ісен) зосереджені в нижній та верхній частинах схеми розміщення свердловин водозабору, а води групи ІІсен займають проміжне становище. Свердловини байоського водоносного горизонту, води яких віднесені до групи ІІбай (у катіонному складі домінує натрій), розташовуються в межах НВС «Оболонь 2», а свердловини, води яких віднесені до групи ІVбай (у катіонному складі домінує кальцій), знаходяться в межах НВС «Оболонь 1».

Явний зв'язок між хімічним складом вод та величиною водовідбору також не простежується, що протирічить висновкам, зробленим у

Таблиця 2. Залежність внеску процесів іонного обміну у формування складу вод від дебіту свердловин

	Пари свердловин (рис. 7)									
Показник	Пара 1		Пара 2		Пара 3		Пара 4		Пара 5	
	211	178	239	237	255	253	200	211	230	232
Група води Дебіт, дм ³ /с Надходження/вилучення Na, мг-екв/дм ³ Надходження/вилучення	Ібай 13,34 1,18 1,39	IVбай 11,12 1,74 1,45	Ібай 16,67 1,14 1,49	IIбай 13,89 0,56 1,01	Ібай 11,67 1,08 1,48	IIIбай 11,67 1,93 2,26	Ібай 30,56 1,12 1,38	Шбай 5,0 0,47 1,57	Ісен 13,89 0,75 1,69	Псен 10 0,94 0,75
Са та Mg, мг-екв/дм ³ Різниця, мг-екв/дм ³	0,21	0,29	0,35	0,45	0,4	0,33	0,24	1,1	0,94	0,19

Table 2. Relationship between the contribution of ion exchange processes to the water composition formation and the production rate of wells

Таблиця 3. Внесок процесів іонного обміну у формування катіонного складу вод різних груп Table 3. Contribution of ion exchange processes to formation of cationic composition of water of different groups

Поностини	Група води							
показники	Ібай	IIбай	IIІбай	IVбай	Ісен	Псен		
Дебіт, дм ³ /с	12,5	11,12	13,34	11,12	13,89	10,0		
Надходження/вилучення Na, мг-екв/дм ³	2,55	1,19	4,56	2,33	0,24	1,94		
Надходження/вилучення Са та Mg, мг-екв/дм ³	1,11	0,41	1,99	1,16	0,07	1,08		
Різниця, мг-екв/дм ³	1,44	0,78	2,57	1,16	0,14	0,86		
Надходження/вилучення Са та Mg, мг-екв/дм ³ Різниця, мг-екв/дм ³	1,11 1,44	0,41 0,78	1,99 2,57	1,16 1,16	0,07 0,14	1,08 0,86		

Таблиця 4. Порівняння якості різних груп вод байоського горизонту та сеноман-келовейського комплексу Table 4. Comparison of the quality of different water groups for the Bajocian and Cenomanian-Callovian aquifers

Група води	Співвідношення «Показник/ГДК _{показника} »									
	Na	SiO ₂	Cl	Сухий залишок	SO4	Mg	Ca	Лужність	Жорсткість	
Ібай	0,32	0,40	0,23	0,41	0,14	0,32	0,36	1,17	0,32	
IIбай	0,15	0,42	0,13	0,35	0,07	0,24	0,48	0,97	0,33	
IIIбай	0,55	0,43	0,40	0,53	0,15	0,26	0,26	1,33	0,25	
IVбай	0,14	0,39	0,35	0,48	0,19	0,33	0,81	1,39	0,53	
Ісен	0,06	1,25	0,08	0,33	0,07	0,21	0,60	0,92	0,37	
ІІсен	0,08	133	0,25	0,43	0,08	0,28	0,81	1,23	051	

роботах (Кошляков, Кошлякова, 2014; Кошляков та ін., 2014). Така невідповідність може бути пояснена тим, що автори аналізували матеріали за XIX—XXI ст., коли спостерігалося стійке зростання водовідбору на території міста, а з 2000-х років він значно зменшився і процеси, які визначали склад вод на той період, можуть зараз протікати у зворотному напрямку, намагаючись повернути систему, якщо не до первісного, то до нового рівноважного стану.

Спостерігається певна тенденція до збіль-

шення ролі процесів катіонного обміну у формуванні катіонного складу вод при збільшенні дебіту свердловин, що є обґрунтованим, враховуючи, що швидкість протікання цих процесів значно вища порівняно зі швидкістю протікання процесів осадження/розчинення мінералів. Найбільш явно цю тенденцію можна спостерігати на прикладі свердловин, розташованих за однією адресою, але води яких віднесені до різних груп (табл. 2). Якщо концентрація основних катіонів у водах визначається тільки іонним обміном, то різниця між надходженням/вилученням Na та надходженням/ вилученням Ca і Mg має дорівнювати нулю. Таким чином, чим менша ця різниця, тим більша роль іонного обміну у формуванні катіонного складу вод.

Роль іонного обміну у формуванні складу вод сеноман-келовейського комплексу більша, ніж у формуванні складу вод байоського водоносного горизонту (табл. 3). Причому склад вод групи Ісен визначається іонним обміном практично повністю, що добре видно на рис. 3, *a* та 3, *б*. Найменший внесок у формування катіонного складу вод процеси іонного обміну мають у водах, віднесених до групи Шбай (натрієві води).

Води байоського горизонту натрієвого типу зосереджені в північній частині водозабору (НВС «Оболонь-2») та витягуються у ряд, що дозволяє припустити їх підтягування по розлому знизу. Проте цю гіпотезу ще слід перевірити. Води цього ж горизонту кальцієвого типу, навпаки, приурочені до південної частини водозабору (НВС «Оболонь-1»).

Для порівняння якості вод, віднесених до різних груп, було виконано порівняння їх складу з вимогами до якості питної води (ДСанПіН 2.2.4-171-10): чим менша величина співвідношення величини до відповідної величини ГДК, тим вища якість води.

Результати такого порівняння показали, що води сеноман-келовейського комплексу за всіма показниками (за винятком концентрації кремнію) кращі за води байоського водоносного горизонту (табл. 4).

Найкращою якістю серед вод байоського горизонту характеризуються води, віднесені до групи ІІбай, найгіршою — до груп ІІІбай (суттєво натрієва вода) та ІVбай (суттєво кальцієва вода). Варто зазначити, що параметри якості води практично за всіма показниками зростають при збільшенні ролі іонного обміну у формуванні її складу.

Висновки

Викладені вище результати аналізу балансів та моделювання показують, що води сеноманкеловейського комплексу та байоського водоносного горизонту водозабору «Оболонь» відрізняються як за хімічним складом, так і за фізико-хімічними умовами. Проте основні відмінності полягають у різних, іноді протилежно спрямованих процесах формування складу вод у результаті взаємодій у системі «вода—порода».

Запропонований розподіл вод на групи — Ісен (домінує вміст гідрокарбонатів), ІІсен (превалює вміст гідрокарбонатів, вміст хлору у 2 рази вищій за Ісен) та Ібай (води змішаного катіонного складу, вміст натрію більший за вміст кальцію та магнію), ІІбай (води змішаного катіонного кладу, вміст кальцію більший за вміст магнію та натрію), ІІбай (у катіонному складі домінує натрій), ІУбай (у катіонному складі домінує натрій), ІУбай (у катіонному складі превалює кальцій) — відображає не тільки тип вод, але й специфіку взаємодій у системі «вода—порода». Слід зауважити, що для розподілу на групи вод байоського горизонту ключовим був їх катіонний склад, для вод сеноманкеловейського комплексу — аніонний.

Суттєву роль у формуванні складу вод байоського водоносного горизонту, віднесених до груп Ібай, ІІбай та ІІІбай, відіграють процеси прямого іонного обміну та осадження/розчинення мінералів, для вод групи ІVбай процеси зворотного іонного обміну та осадження/розчинення мінералів; причому роль процесів іонного обміну та осадження/розчинення мінералів зростає із збільшенням ступеня кальцієвості та зменшенням ступеня натрієвості вод. Особливістю вод, віднесених до групи IIсен, є те, що в цих водах при суттєвих концентраціях хлору, вміст якого в 2 рази вищій, ніж у водах Ісен, концентрація натрію залишається незмінною та варіює навколо середньої величини. Процес формування аномального складу вод групи Исен можна описати таким чином: спочатку у горизонт надходять води, збалансовані по натрію та хлору, потім у результаті іонного обміну та внаслідок осадження монтморилоніту та іліту відбувається вилучення натрію з вод, при цьому концентрація хлору не змінюється. Незначні варіації натрію можуть бути пояснені буферуючими властивостями мінералів групи монтморилонітів, які за результатами моделювання можуть осаджуватися в умовах водоносного горизонту. Варто зазначити, що цей висновок є лише гіпотезою, яку в подальшому планується перевірити шляхом моделювання на GEMS з явним урахуванням внеску порід та представленням глинистих мінералів та слюд твердими розчинами.

Ці висновки та доцільність такого поділу вод по групах підтверджуються всіма проаналізованими балансами, хлоридно-лужними індексами та результатами моделювання.

Води сеноман-келовейського комплексу є більш якісними, ніж води байоського горизонту. Більш якісними для обох водоносних систем є води, катіонний склад яких значною мірою визначається іонним обміном. Як було показано вище, процеси іонного обміну можна певним чином регулювати шляхом регулювання водовідбору із свердловин, а отже, у такий спосіб регулювати якість вод. Іншим шляхом регулювання якості вод може бути змішування вод двох горизонтів у процесі водопідготовки, що дозволить, з одного боку, нівелювати недоліки вод окремих горизонтів, з іншого забезпечити постійну експлуатацію свердловин, що буде підтримувати більш-менш стійкий перебіг фізико-хімічних процесів у них. Проте ці гіпотези потребують подальшого детального розгляду, а у разі підтвердження детального обґрунтування доцільності їх використання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Київ, 2019.

- ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні і екологічні вимоги щодо якості води та правила вибирання. Київ, 2007.
- Злобина Е.С., Тугай А.В. Биогеохимические особенности питьевых артезианских вод г. Киев. Пошук. та екол. геохімія. 2014. № 1—2. С. 13—18.
- Ковальов О.Б., Матвеєв Г.Я., Пастухов В.В., Виноградов Г.Г., Охинько З.П. Державна геологічна карта України. М-6 1:200 000. Дніпровсько-Донецька серія. Аркуш М-36-XIII (Київ). Пояснювальна записка. Київ: ПДРГП «Північгеологія», 2001. 78 с.
- Кошляков О.Є., Диняк О.В., Кошлякова І.Є. До питання вразливості питних підземних вод в межах Київської міської агломерації з врахуванням природної захищеності. Вісн. ОНУ. Сер. Географічні та геологічні науки. 2014. Т. 19, № 3. С. 269—274.
- Кошляков О.Є., Кошлякова Т.О. Виявлення динаміки змін хімічного складу підземних вод сеноман-келовейського водоносного комплексу в м. Київ за допомогою методів математичної статистики. *Наук. вісн. НГУ.* 2014. № 3. С. 5—10.
- *Кошлякова Т.О.* Зміни хімічного складу питних підземних вод м. Києва в процесі експлуатації. *Зб. наук. пр. ІГН НАН України.* 2011. Вип. 4. С. 84—89.
- Кураєва І.В., Стадник В.О., Самчук А.І., Злобіна К.С., Манічев В.І., Єгоров О.С. Еколого-геохімічна оцінка природних вод Київської міської агломерації. Мінерал. журн. 2008. Т. 30, № 4. С. 70—76.
- Кураєва І.В., Самчук А.І., Злобіна К.С., Красюк О.П., Стадник В.О., Огар Т.В. Сучасний еколого-гідрогеохімічний стан питних підземних вод міста Київ. Геохімія та рудоутворення. 2009. № 27. С. 136—138.
- Нікіташ О.П., Федоренко А., Руденко Ю., Негода Ю., Довженко О., Буян Н., Кондратюк С., Вєтров Р. Геологоекономічна переоцінка експлуатаційних запасів Київського родовища питних підземних вод для ПрАТ «АК Київводоканал» в м. Києві. ДП «Українська геологічна компанія». Київ, 2019.
- Руденко Ю., Оленович Г., Ромашко Г., Петриченко Н. Аналіз існуючих змін якості підземних вод на водозаборах м. Києва у ланцюгу «водоносний горизонт—споживач». Звіт НАН України, ДУ «НІЦ РПД НАН України». Київ, 2007. 95 с.
- Шестопалов В., Руденко Ю., Гудзенко В. Розвиток регіональних спостережень та моніторинг радіоактивного та хімічного забруднення підземних вод зони впливу аварії. Оцінки довгострокового ризику техногенного забруднення підземних вод. Звіт НАН України, ДУ «НІЦ РПД НАН України». Київ, 1997. 81 с.
- Abdelshafy M., Saber M., Abdelhaleem A., Abdelrazek S.M., Seleeme E.M. Hydrogeochemical processes and evaluation of groundwater aquifer at Sohag city, Egypt. Scientific African. 2019. Vol. 6. e00196. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019. e00196
- Acikel S., Ekmekci M. Assessment of groundwater quality using multivariate statistical techniques in the Azmak Spring Zone, Mugla, Turkey. Environ. Earth. Sci. 2018. Vol. 77 (22). P. 753. https://doi.org/10.1007/s12665-018-7937-x
- *Andrade A., Stigter T.Y.* Hydrogeochemical controls on shallow alluvial ground water under agricultural land: case study in central Portugal. *Environ. Earth Sci.* 2011. Vol. 63 (4). P. 809-825. https://doi.org/10.1007/s12665-010-0752-7
- *Arslan H.* Application of multivariate statistical techniques in the assessment of groundwater quality in seawater intrusion area in Bafra Plain, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 2013. Vol. 185 (3). P. 2439-2452. https://doi.org/10.1007/s10661-012-2722-x
- Belkhiri L., Boudoukha A., Mouni L., Baouz T. Application of multivariate statistical methods and inverse geochemical modeling for characterization of groundwater — A case study: Ain Azel plain (Algeria). Geoderma. 2010. Vol. 159 (3-4). P. 390-398. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.016

- *Belkhiri L., Mouni L., Boudoukha A.* Geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer: Case of El Eulma aquifer, East Algeria. *Journal of African Earth Sciences*. 2012a. Vol. 66-67. P. 46-55. https://doi.org/10.1016/j. jafrearsci.2012.03.001
- Belkhiri L., Mouni L., Tiri A. Water-rock interaction and geochemistry of groundwater from the Ain Azel aquifer, Algeria. Environ. Geochem. Health. 2012b. Vol. 34 (1). P. 1-13. https://doi.org/10.1007/s10653-011-9376-4
- Bilgin A., Konanç M.U. Evaluation of surface water quality and heavy metal pollution of Coruh River Basin (Turkey) by multivariate statistical methods. Environmental Earth Sciences. 2016. Vol. 75 (12). P. 1-18. https://doi.org/10.1007/ s12665-016-5821-0
- Boualla N., Benziane A., Moussa K., Derrich Z. Characterization of groundwater quality in Oran Sebkha basin. African Journal of Environmental Science and Technology. 2014. Vol. 8 (2). P. 114-120. https://doi.org/10.5897/ AJEST2013.1569
- *Chegbeleh L.P., Akurugu B.A., Yidana S M.* Assessment of Groundwater Quality in the Talensi District, Northern Ghana. *Hindawi Scientific World Journal.* 2020. Vol. 2020. Article ID 8450860. https://doi.org/10.1155/2020/8450860
- Elkholly R A., Abo El-Fadl M M., El-Aassar A.M., Khalil E.M., Farag A.B. Cation exchange phenomena in the Quaternary aquifer in El–Sadat city, Egypt. Curr. Sci. Int. 2017. Vol. 6 (4). P. 802-820.
- Fatoba J.O., Sanuade O.A., Hammed O.S., Igboama W.W. The use of multivariate statistical analysis in the assessment of groundwater hydrochemistry in some parts of southwestern Nigeria. Arab. J. Geosci. 2017. Vol. 10 (15). P. 328. https://doi.org/10.1007/s12517-017-3125-7
- *Fattah M.K.* Hydrogeochemical Evaluation of the Quaternary Aquifer in El Sadat City, Egypt. *Arab. J. Sci. Eng.* 2012. Vol. 37 (1). P. 121-145. https://doi.org/10.1007/s13369-011-0146-5
- Frape S.K., Fritz P., McNutt R.H. Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield. Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48 (8). P. 1617-1627. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90331-4
- Garrels R.M., MacKenzie F.T. Origin of the Chemical Compositions of Some Springs and Lakes. In: Equilibrium Concepts in Natural Waters (pp. 222-242). Washington DC: American Chemical Society, 1967. https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067.ch010
- *Jalali M*. Salinization of groundwater in arid and semi-arid zones: an example from Tajarak, western Iran. *Environ. Geol.* 2007. Vol. 52 (6). P. 1133-1149. https://doi.org/10.1007/s00254-006-0551-3
- *Hem J.D.* Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geol. Surv., Water Supply Pap. 2254. 1985. 272 p.
- *Hosseinifard S.J., Aminiyan M.M.* Hydrochemical Characterization of Groundwater Quality for Drinking and Agricultural Purposes: A Case Study in Rafsanjan Plain, Iran. *Water Qual. Expo. Health.* 2015. Vol. 7 (4). P. 531-544. https://doi.org/10.1007/s12403-015-0169-3
- Hounslow A.W. Water Quality Data: Analysis and Interpretation. CRC Press. 1995. 416 p.
- Kumar M., Ramanatha A., Rao M.S., Kumar B. Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. Environ. Geol. 2006. Vol. 50 (7). P. 1025-1039. https://doi.org/10.1007/ s00254-006-0275-4
- Ledesma-Ruiz R., Pasten-Zapata E., Parra R., Harter T., Mahlknecht J. Investigation of the geochemical evolution of groundwater under agricultural land: A case study in northeastern Mexico. Journal of Hydrology. 2015. Vol. 521. P. 410-423. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.12.026
- Leung C., Jiao J.J., Malpas J., Chang W., Wang Y. Factors affecting the groundwater chemistry in a highly urbanized coastal area in Hong Kong: an example from the Mid-Levels area. *Environ. Geol.* 2005. Vol. 48 (4/5). P. 480-495. https://doi.org/10.1007/s00254-005-1290-6
- Madhav S., Ahamad A., Kumar A., Kushawaha J., Singh P., Mishra P.K. Geochemical assessment of groundwater quality for its suitability for drinking and irrigation purpose in rural areas of Sant Ravidas Nagar (Bhadohi), Uttar Pradesh. *Geology, Ecology, and Landscapes.* 2018. Vol. 2 (2). P. 127-136. https://doi.org/10.1080/24749508.2018.1452485
- Merkel B.J., Planer-Friedrich B., Nordstrom D.K. Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Netherlands: Springer, 2007.
- Moghimi H. Hydro-chemical study of agricultural water resources in the Ghaemshar plain (northeast of Iran). Journal of Fundamental and Applied Sciences. 2016. Vol. 8 (2). P. 284-300. https://doi.org/10.4314/jfas.8vi2s.24
- Narany T.S., Ramli, M.F., Aris A.Z., Sulaiman W.N.A., Juahir H., Fakharian K. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using classic integrated geochemical methods and geostatistical techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. The Scientific World Journal. 2014. 419058. https://doi.org/10.1155/2014/419058
- Noshadi M., Ghafourian A. Groundwater quality analysis using multivariate statistical techniques (case study: Fars province, Iran). Environ. Monit. Assess. 2016. Vol. 188 (7). P. 419. https://doi.org/10.1007/s10661-016-5412-2
- Ntanganedzeni B., Elumalai V., Rajmohan N. Coastal Aquifer Contamination and Geochemical Processes Evaluation in Tugela Catchment, South Africa—Geochemical and Statistical Approaches. Water. 2018. Vol. 10 (6). P. 687. https:// doi.org/10.3390/w10060687
- Nyika J., Onyari E. Hydrogeochemical Analysis and Spatial Distribution of Groundwater Quality in Roundhill Land fill Vicinity of South Africa. Air, Soil and Water Research. 2019. Vol. 12. P. 1-8. https://doi.org/10.1177/ 1178622119872771

- Parkhurst D.L., Appelo C. User's guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 1999.
- Peikam E N., Jalali M. Application of inverse geochemical modelling for predicting surface water chemistry in Ekbatan watershed, Hamedan, western Iran. Hydrological Sciences Journal. 2016. Vol. 61 (6). P. 1124-1134, https://doi.org/1 0.1080/02626667.2015.1016947
- Rajmohan N., Elango L. Identification and evolution of hydrogeochemical process in groundwater environment in a part of Palar and Cheyyar river basins, South India. Environ. Geol. 2004. Vol. 46 (4). P. 47-61. https://doi.org/10.1007/ s00254-004-1012-5
- *Ravikumar P., Somashekar R.K., Prakash K.L.* A comparative study on usage of Durov and Piper diagrams to interpret hydrochemical processes in groundwater from SRLIS river basin, Karnataka, India. *Elixir Earth Sci.* 2015. Vol. 80. P. 31073-31077.
- Sefie A., Aris A.Z., Shamsuddin M.K.N., Tawnie I., Suratman S., Idris A.N., Saadudin S.B., Ahmad W.K. W. Hydrogeochemistry of Groundwater from Different Aquifer in Lower Kelantan Basin, Kelantan, Malaysia. Procedia Environmental Sciences. 2015. Vol. 30. P. 151-156. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.027
- Selvakumar S., Chandrasekar N., Kumar G. Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. Water Resources and Industry. 2017. Vol. 17. P. 26-33. https:// doi.org/10.1016/j.wri.2017.02.002
- Shi X., Wang Y., Jiao J.J., Zhong J., Wen H., Dong R. Assessing major factors affecting shallow groundwater geochemical evolution in a highly urbanized coastal area of Shenzhen City, China. *Journal of Geochemical Exploration*. 2018. Vol. 184 (Part A). P. 17-27. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.003
- Singh K.Kr., Tewari G., Kumar S. Evaluation of Groundwater Quality for Suitability of Irrigation Purposes: A Case Study in the Udham Singh Nagar, Uttarakhand. *Hindawi Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 2020. Article ID 6924026. https://doi.org/10.1155/2020/6924026
- Subramani T., Rajmohan N., Elango, L. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. Environ. Monit. Assess. 2010. Vol. 162 (1-4). P. 123-137. https://doi.org/10.1007/ s10661-009-0781-4
- *Tarawneh M.S.M., Janardhana M.R., Ahmed M.M.* Hydrochemical processes and groundwater quality assessment in North eastern region of Jordan valley, Jordan. *HydroResearch*. 2019. Vol. 2 (1). P. 129-145. https://doi.org/10.1016/j. hydres.2020.02.001
- Tay C., Dorleku M., Koranteng S.S. Hydrochemical Evolution of Ground and Surface Water within the Amansie and Adansi Districts of the Ashanti Region, Ghana. West African Journal of Applied Ecology. 2018. Vol. 26 (1). P. 108-133. https://www.ajol.info/index.php/wajae/article/view/177605
- *Wang Y., Jiao J.J.* Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in the confined Quaternary aquifer of the Pearl River Delta, China. *Journal of Hydrology.* 2012. Vol. 438-439. P. 112-124. https://doi.org/10.1016/j. jhydrol.2012.03.008.z
- Yidana S.M., Ophori D., Banoeng-Yakubo B. A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data-The Ankobra Basin. Ghana. J. Environ. Mange. 2008. Vol. 88 (1). P. 697-707. https://doi.org/10.1016/j.jenvman. 2006.11.023
- *Younes S.* Geochemical Evolution of Groundwater in Meng Xu Area, Gui Ping City, Southern China. *Procedia Engineering.* 2012. Vol. 33. P. 340-350. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1213
- Zhang B., Zhao D., Zhou P., Qu S.; Liao F., Wang G. Hydrochemical Characteristics of Groundwater and Dominant Water-Rock Interactions in the Delingha Area, Qaidam Basin, Northwest China. Water. 2020. Vol. 12 (3). P. 836. https://doi.org/10.3390/w12030836

Надійшла до редакції 27.04.2021 Надійшла у ревізованій формі 03.05.2021 Прийнята 04.05.2021

REFERENCES

- Abdelshafy M., Saber M., Abdelhaleem A., Abdelrazek S. M., Seleeme E. M., 2019. Hydrogeochemical processes and evaluation of groundwater aquifer at Sohag city, Egypt. Scientific African, 6, e00196. https://doi.org/10.1016/j. sciaf.2019.e00196
- Acikel S., Ekmekci M., 2018. Assessment of groundwater quality using multivariate statistical techniques in the Azmak Spring Zone, Mugla, Turkey. *Environ. Earth. Sci.*, 77 (22), 753. https://doi.org/10.1007/s12665-018-7937-x
- Andrade A., Stigter T.Y., 2011. Hydrogeochemical controls on shallow alluvial ground water under agricultural land: case study in central Portugal. Environ. Earth Sci., 63 (4), 809–825. DOI: 10.1007/s12665-010-0752-7
- Arslan H., 2013. Application of multivariate statistical techniques in the assessment of groundwater quality in seawater intrusion area in Bafra Plain, Turkey. *Environ. Monit. Assess.*, 185 (3), 2439-2452. https://doi.org/10.1007/s10661-012-2722-x

- *Belkhiri L., Boudoukha A., Mouni L., Baouz T.* 2010. Application of multivariate statistical methods and inverse geochemical modeling for characterization of groundwater A case study: Ain Azel plain (Algeria). *Geoderma*, 159 (3-4), 390-398. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.016
- *Belkhiri L., Mouni L., Boudoukha A.,* 2012a. Geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer: Case of El Eulma aquifer, East Algeria. *Journal of African Earth Sciences*, 66–67, 46-55. https://doi.org/10.1016/j. jafrearsci.2012.03.001
- *Belkhiri L., Mouni L., Tiri A.,* 2012b. Water–rock interaction and geochemistry of groundwater from the Ain Azel aquifer, Algeria. *Environ. Geochem. Health*, 34 (1), 1–13. https://doi.org/10.1007/s10653-011-9376-4
- Bilgin A., Konanç M. U., 2016. Evaluation of surface water quality and heavy metal pollution of Coruh River Basin (Turkey) by multivariate statistical methods. *Environmental Earth Sciences*, 75 (12), 1-18. https://doi.org/10.1007/ s12665-016-5821-0
- Boualla N., Benziane A., Moussa K., Derrich Z., 2014. Characterization of groundwater quality in Oran Sebkha basin. African Journal of Environmental Science and Technology, 8 (2), 114-120. https://doi.org/10.5897/ AJEST2013.1569
- Chegbeleh L. P., Akurugu B. A., Yidana S. M., 2020. Assessment of Groundwater Quality in the Talensi District, Northern Ghana. Hindawi Scientific World Journal, Article ID 8450860. https://doi.org/10.1155/2020/8450860
- DSTU 4808: 2007. Sources of centralized drinking water supply. Hygienic and environmental requirements for water quality and selection rules. K., 2007.
- Elkholly R. A., Abo El-Fadl M. M., El-Aassar A. M., Khalil E. M., Farag A. B., 2017. Cation exchange phenomena in the Quaternary aquifer in El–Sadat city, Egypt. Curr. Sci. Int., 6(4), 802-820.
- Fatoba J.O., Sanuade O.A., Hammed O.S., W. W. Igboama., 2017. The use of multivariate statistical analysis in the assessment of groundwater hydrochemistry in some parts of southwestern Nigeria. Arab. J. Geosci., (15), 328. https://doi.org/10.1007/s12517-017-3125-7
- *Fattah M.K.*, 2012. Hydrogeochemical Evaluation of the Quaternary Aquifer in El Sadat City, Egypt. *Arab. J. Sci. Eng.*, 37 (1), 121-145. https://doi.org/10.1007/s13369-011-0146-5
- Frape S.K., Fritz P., McNutt R.H., 1984. Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield. Geochim. Acta, 48 (8), 1617-1627. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90331-4
- *Garrels R.M., MacKenzie F.T.*, 1967. Origin of the Chemical Compositions of Some Springs and Lakes. In: Equilibrium Concepts in Natural Waters. Washington DC: American Chemical Society, p. 222-242. https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067.ch010
- *Hem J.D.*, 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geol. Surv., Water Supply Pap. 2254, 1985. P. 272.
- *Hosseinifard S. J., Aminiyan M. M.*, 2015. Hydrochemical Characterization of Groundwater Quality for Drinking and Agricultural Purposes: A Case Study in Rafsanjan Plain, Iran. *Water Qual. Expo. Health.*, 7 (4), 531-544. https://doi.org/10.1007/s12403-015-0169-3
- Hounslow A.W. 1995. Water Quality Data: Analysis and Interpretation. CRC Press, 1995. P. 416.
- *Jalali M.*, 2007. Salinization of groundwater in arid and semi-arid zones: an example from Tajarak, western Iran. *Environ. Geol.*, 52 (6), 1133–1149. https://doi.org/10.1007/s00254-006-0551-3
- *Koshliakov O.E., Koshliakova T.O.,* 2014. Study of senoman-kelovey ground water complex chemical composition change dynamics within the confines of the city of Kyiv by mathematical statistics methods. Naukovyi Visnyk NHU, 3, 5-10.
- *Koshliakov O.E., Dyniak O.V., Koshliakova T.E.,* 2014. Natural security (vulnerability) of groundwater used for drinking water supply in Kyiv. *Odesa National University Herald. Geography and Geology,* 19(3), 269-274. (in Ukrainian).
- *Koshliakova T.O.*, 2011. Potable water chemical composition changing in kyiv during exploration. *Collection of scientific works of the IGS NAS of Ukraine*, 4, 84-89. (in Ukrainian).
- Kovalev O., Matveev G., Pastukhov V., Vinogradov G., Okhinko Z., 2001. State geological map of Ukraine. Scale 1: 200 000. Sheet M-36-XIII (Kyiv). Explanatory note. - K .: PDRGP "Northern Geology".
- Kumar M., Ramanatha A., Rao M.S., Kumar B. 2006. Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. Environ. Geol. 50 (7), 1025-1039. https://doi.org/10.1007/s00254-006-0275-4
- Kuraeva I.V Samchuk A.I., Zlobina K.S., Krasyuk O.P., Stadnyk V.O., Ogar T.V. 2009. Current ecological and hydrogeochemical condition of drinking groundwater in Kyiv. *Geochemistry and ore formation*, № 27, 136-138. (in Ukrainian).
- Kuraeva I.V., Stadnik V.O., Samchuk A.I., Zlobina K.S., Manichev V.I., Egorov O.S. 2008. Eco-Geochemical Estimation of Natural Waters of the Kyiv City Agglomeration. *Mineral Journ.*, 30(4), 70-76. (in Ukrainian).
- *Ledesma-Ruiz R., Pasten-Zapata E., Parra R., Harter T., Mahlknecht J.*, 2015. Investigation of the geochemical evolution of groundwater under agricultural land: A case study in northeastern Mexico. *Journal of Hydrology*, 521, 410-423. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.12.026
- *Leung C., Jiao J.J., Malpas J., Chang W., Wang Y.,* 2005. Factors affecting the groundwater chemistry in a highly urbanized coastal area in Hong Kong: an example from the Mid-Levels area. *Environ. Geol.,* 48 (4/5), 480–495. https://doi. org/10.1007/s00254-005-1290-6

- Madhav S., Ahamad A., Kumar A., Kushawaha J., Singh P., Mishra P. K., 2018. Geochemical assessment of groundwater quality for its suitability for drinking and irrigation purpose in rural areas of Sant Ravidas Nagar (Bhadohi), Uttar Pradesh. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 2 (2). 127-136. https://doi.org/10.1080/24749508.2018.1452485
- Merkel B. J., Planer-Friedrich B., Nordstrom D. K. Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Netherlands: Springer. 2007.
- Moghimi H., 2016. Hydro-chemical study of agricultural water resources in the Ghaemshar plain (northeast of Iran). Journal of Fundamental and Applied Sciences, 8 (2), 284-300. https://doi.org/10.4314/jfas.8vi2s.24
- Narany T.S., Ramli, M. F., Aris A. Z., Sulaiman W. N. A., Juahir H., Fakharian K., 2014. Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using classic integrated geochemical methods and geostatistical techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. The Scientific World Journal, 419058. https://doi.org/10.1155/2014/419058
- Nikitash O.P., Fedorenko, A., Rudenko, Yu., Dovzhenko O., Buyan N., Kondratyuk S., Vetrov R., 2019. Geological and economic reassessment of operational reserves of the Kyiv drinking groundwater deposit for PJSC AK "Kyivvodokanal"in Kyiv. Kyiv Hydrogeological Expedition of SE "Ukrainian Geological Company". Kyiv.
- Noshadi M., Ghafourian A., 2016. Groundwater quality analysis using multivariate statistical techniques (case study: Fars province, Iran). Environ. Monit. Assess., 188 (7), 419. https://doi.org/10.1007/s10661-016-5412-2
- Ntanganedzeni B., Elumalai V., Rajmohan N,. 2018. Coastal Aquifer Contamination and Geochemical Processes Evaluation in Tugela Catchment, South Africa—Geochemical and Statistical Approaches. Water, 10 (6), 687. https:// doi.org/10.3390/w10060687
- *Nyika J., Onyari E.,* 2019. Hydrogeochemical Analysis and Spatial Distribution of Groundwater Quality in Roundhill Landfill Vicinity of South Africa. *Air, Soil and Water Research.* 12, 1-8. https://doi.org/10.1177/1178622119872771
- *Parkhurst D.L., Appelo C.* User's guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 1999.
- Peikam E. N., Jalali M, 2016. Application of inverse geochemical modelling for predicting surface water chemistry in Ekbatan watershed, Hamedan, western Iran. Hydrological Sciences Journal., 61 (6). 1124-1134, https://doi.org/10.1 080/02626667.2015.1016947
- Rajmohan N., Elango L., 2004. Identification and evolution of hydrogeochemical process in groundwater environment in a part of Palar and Cheyyar river basins, South India. Environ. Geol., 46 (4), 47–61. https://doi.org/10.1007/ s00254-004-1012-5
- *Ravikumar P., Somashekar, R.K., Prakash K.L.* 2015. A comparative study on usage of Durov and Piper diagrams to interpret hydrochemical processes in groundwater from SRLIS river basin, Karnataka, India. *Elixir Earth Sci.*, 80, 31073-31077.
- Rudenko Yu., Olenovych G., Romashko G., Petrychenko N., 2007. Analysis of existing changes in groundwater quality at water intakes in Kyiv in the chain "aquifer consumer". Report. NAS of Ukraine, SI "NIC RPD NAS of Ukraine". Kyiv.
- Sefie A., Aris A. Z., Shamsuddin M. K. N., Tawnie I., Suratman S., Idris A. N., Saadudin S. B., Ahmad W. K. W. 2015. Hydrogeochemistry of Groundwater from Different Aquifer in Lower Kelantan Basin, Kelantan, Malaysia. Procedia Environmental Sciences, 30, 151-156. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.027
- Selvakumar S., Chandrasekar N., Kumar G., 2017. Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. *Water Resources and Industry*, 17, 26-33. https://doi.org/10.1016/j.wri.2017.02.002
- Shestopalov, V., Rudenko Y., Gudzenko V., 1997. Development of regional observations and monitoring of radioactive and chemical contamination of groundwater in the area affected by the accident. Assessment of long-term risk of technogenic groundwater pollution. Report. NAS of Ukraine, REC. Kyiv.
- Shi X., Wang Y., Jiao J. J., Zhong J., Wen H., Dong R., 2018. Assessing major factors affecting shallow groundwater geochemical evolution in a highly urbanized coastal area of Shenzhen City, China. Journal of Geochemical Exploration, 184 (Part A), 17-27. https://doi.org/10.1016/j.gexpl0.2017.10.003
- Singh K. Kr., Tewari G., Kumar S., 2020. Evaluation of Groundwater Quality for Suitability of Irrigation Purposes: A Case Study in the Udham Singh Nagar, Uttarakhand. *Hindawi Journal of Chemistry*, 2020, Article ID 6924026. https:// doi.org/10.1155/2020/6924026
- SSNR 2.2.4-171-10. Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption. K., 2019.
- Subramani T., Rajmohan N., Elango, L., 2010. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. Environ. Monit. Assess, 162 (1-4), 123–137. https://doi.org/10.1007/ s10661-009-0781-4
- *Tarawneh M. S. M., Janardhana M.R., Ahmed M. M.,* 2019. Hydrochemical processes and groundwater quality assessment in North eastern region of Jordan valley, Jordan. *HydroResearch,* 2 (1), 129-145. https://doi.org/10.1016/j.hydres. 2020.02.001
- *Tay C., Dorleku M., Koranteng S.S. 2018.* Hydrochemical Evolution of Ground and Surface Water within the Amansie and Adansi Districts of the Ashanti Region, Ghana. *West African Journal of Applied Ecology*, 26 (1), 108-133. https://www.ajol.info/index.php/wajae/article/view/177605

- *Wang Y., Jiao J. J.,* 2012. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in the confined Quaternary aquifer of the Pearl River Delta, China. *Journal of Hydrology*, 438–439, 112-124. https://doi.org/10.1016/j. jhydrol.2012.03.008.z
- *Yidana S.M., Ophori D., Banoeng-Yakubo B.,* 2008. A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data-The Ankobra Basin. *Ghana. J. Environ. Mange.,* 88 (1), 697-707. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.023
- *Younes S.*, 2012. Geochemical Evolution of Groundwater in Meng Xu Area, Gui Ping City, Southern China. *Procedia Engineering.*, 33, 340-350. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1213
- Zhang B., Zhao D., Zhou P., Qu S.; Liao F., Wang G., 2020. Hydrochemical Characteristics of Groundwater and Dominant Water–Rock Interactions in the Delingha Area, Qaidam Basin, Northwest China. Water., 12 (3), 836. https://doi. org/10.3390/w12030836
- Zlobina, E.S. and Tugai, A.V. 2014. Biogeochemical peculiarities of Kyiv city fresh artesian water. Exploratory and ecological geochemistry, № 1-2, 13-18 (in Russian).

Received 27.04.2021 Received in revised form 03.05.2021 Accepted 04.05.2021

I.L Koliabina^{1*}, *V.M. Shestopalov*^{1,2}, *N.B. Kasteltseva*¹ ¹Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine E-mail: kolira_igns@i.ua; nbkastel@gmail.com ²SI «Radioenvironmental Centre of NAS of Ukraine», Kyiv, Ukraine E-mail: vmshest@gmail.com

* Corresponding author

THE FORMATION MECHANISMS OF COMPOSITION OF DRINKING GROUNDWATER OF THE KYIV DEPOSIT (ON THE EXAMPLE OF THE OBOLON WATER INTAKE STRUCTURE)

This paper presents the results of the assessment of interactions in the water-rock system using an integrated approach including the balance method and the method of geochemical (thermodynamic) modelling. Assessment is carried out for conditions of Cenomanian-Callovian and Bajocian aquifers within the Obolon groundwater intake structure in Kyiv. The results obtained demonstrate that groundwater of the Cenomanian-Callovian and Bajocian aquifers within the Obolon groundwater intake structure differ in chemical composition, physicochemical conditions, and especially in the formation of water composition due to the interactions in the water-rock system. This paper proposes division of water into groups, taking into account both the features of chemical composition and its formation process. The water group characterized by anomalous ratio of chlorine and sodium is distinguished, as well as the possible formation mechanism of this water composition is proposed.

The chemical composition of the waters of both aquifers meets the requirements of Ukrainian legislation for drinking water quality (GSanPiN 2.2.4-171-10). Groundwater quality of the Cenomanian-Callovian complex is shown to be higher than that of the Bajocian aquifer. For both aquifers, the water of higher quality is the one with cationic composition determined largely by ion exchange. The ion exchange processes can be controlled to a certain extent by regulating the water withdrawal from the wells, and hence the water quality can be regulated in this way as well. Another way to regulate water quality could be the mixing of water from two aquifers during water treatment, which would, on the one hand, compensate the insufficient water quality of individual aquifers and, on the other hand, provide for continuous well operation contributing to the maintenance of more or less stable physicochemical processes. However, these hypotheses require further detailed consideration and, if confirmed, a detailed justification of their feasibility.

Keywords: hydrogeology; thermodynamic modelling; water composition; mechanisms of formation of water composition; water intake in Kyiv.