

## ІНЖЕНЕРНА ГЕОЛОГІЯ ТА ГІДРОГЕОЛОГІЯ

УДК 556.3+504

DOI: 10.18524/2303–9914.2021.1(38).234688

**Д. В. Мелконян**<sup>1</sup>, канд. фіз.-мат. наук, доцент**Є. А. Черкез**<sup>1</sup>, доктор геол.-мін. наук, професор**В. Г. Тюремина**<sup>2</sup>, канд. геол.-мін. наук, головний гідрогеолог<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

кафедра інженерної геології і гідрогеології,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

dmelkon@gmail.com, eacherkez@gmail.com,

<sup>2</sup>ТОВ «Гідрогеосервіс»,

вул. Шкодова Гора, 2, Одеса, 65041, Україна

turemina@ukr.net

### ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУНТОВИХ ВОД МЕЖИРІЧЧЯ ПІВДЕННИЙ БУГ – СИНЮХА

У роботі встановлено провідні природні та антропогенні фактори і процеси, що визначають умови формування хімічного складу ґрунтових вод в сучасних і плейстоценових відкладах межиріччя П. Буг – Синюха. Геохімічна оцінка якості ґрунтових вод була проведена з використанням графічних і статистичних методів на прикладі ґрунтових вод селища Болеславчик, де вони є найбільш забрудненими. Виявлено, що хімічний склад ґрунтових вод формується під впливом природних і антропогенних факторів, таких як: взаємодія вода-порода, випарне концентрування, атмосферні опади і антропогенний вплив. Провідну роль відіграють: взаємодія вода-порода і зумовлені нею процеси, а саме – вивітрювання силікатних і розчинення карбонатних, сульфатних мінералів, іонний обмін, а також випарне концентрування і антропогенний вплив.

**Ключові слова:** ґрунтові води, хімічний склад, чинники формування, водоносний горизонт у відкладах плейстоцену-голоцену

#### ВСТУП

Досліджувана ділянка розташована в південній частині Українського басейну пластово-тріщинних вод, на території межиріччя П. Буг – Синюха. Ця територія, площею 150 км<sup>2</sup>, в серпні 2000 р. була оголошена зоною надзвичайної екологічної ситуації у зв'язку зі збільшенням масштабів забруднення ґрунтових вод та погіршенням стану здоров'я мешканців деяких населених пунктів.

В зоні надзвичайної екологічної ситуації розташовано близько 35 техногенних об'єктів: промислово-побутові звалища, склади отрутохімікатів і міндобри, різні тваринницькі комплекси і ферми, відстійники, скиди стічних вод і твердих відходів, мехмайстерні, польові стани та ін., що в тій чи іншій

мірі впливають на стан геологічного середовища в цілому і його гідросферу зокрема.

Крім того, ґрунтові води по відношенню до тріщинних вод кристалічних порід докембрію, які залягають нижче і використовуються для питного водопостачання, виконують функцію як захисного екрану і водночас є джерелом забруднення. У даній ситуації багатостороннє вивчення хімічного складу ґрунтових вод і умов їх формування є першочерговим напрямом досліджень для зони надзвичайної екологічної ситуації і району в цілому, оскільки дозволить оцінити стан ґрунтових вод і розробити екологічно ефективні заходи з управління якістю води.

Близьке залягання до поверхні, природна незахищеність, розташування в найбільш знижених ділянках рельєфу сприяє інтенсивному забрудненню ґрунтових вод. В найбільшій мірі техногенному впливу підлягають ерозійні врізи – долини річок, балки, де розміщені населені пункти з їх сільськогосподарськими комплексами.

Все зазначене вище означає, що існує екологічна проблема, пов'язана з забрудненням питних підземних вод, для яких досліджені нами ґрунтові води є своєрідним індикатором екологічного стану і відіграють важливу захисну роль.

У зв'язку з цим встановлення різних факторів (природних та антропогенних) формування хімічного складу ґрунтових вод сприятиме вирішенню завдань з покращення екологічного стану дослідженої території і запобіганню небезпечних гідрогеологічних явищ.

Фактори формування хімічного складу природних вод вивчалися багатьма дослідниками (Дивер, 1985; Посохов, 1969; Солдатова, Ван, Шварцев, & Гусева, 2014; Fisher, & Mulligan, 1997). В дослідженнях останніх двох десятиліть встановлені і найбільш вивчені фактори і процеси, які відіграють переважну роль у формуванні хімічного складу підземних і ґрунтових вод (*Державна Геологічна Карта*, 2004; Солдатова, Ван, Шварцев, & Гусева, 2014; Elango & Kannan, 2007; Garcia, Hidalgo & Blessa, 2001; Jalali, 2009; Park et al., 2005; Purushothaman et al., 2013; Tay, Kortatsi, Hayford, & Hodgson, 2014; Xiao et al., 2017). Серед них виділяються такі процеси як вивітрювання і розчинення мінералів, осадження, іонний обмін, випаровування, а також антропогенна діяльність. Ці процеси можуть впливати на системи водоносних горизонтів, забруднювати їх, змінювати їх гідрологічний цикл та хімічний склад вод і т.д.

В проведених раніше дослідженнях стану ґрунтових вод межиріччя П. Буг – Синюха (*Державна Геологічна Карта*, 2004; *Звіт*, 2000) вивчено хімічний склад ґрунтових вод, їх рівенний режим, оцінено еколого-гідрогеологічний стан вод і вплив техногенних факторів на їх склад. Однак в цих дослідженнях вплив природних факторів на формування хімічного складу ґрунтових вод не розглядався. У зв'язку з цим, наше дослідження є актуальним і новим.

*Метою роботи є встановлення процесів та факторів, що впливають на формування хімічного складу ґрунтових вод в сучасних і плейстоценових відкладах межиріччя П. Буг – Синюха.*

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На досліджуваній території найбільш забрудненими виявилися ґрунтові води села Болеславчик, розташованого на схилах балки, що впадає в р. Синюху, і на прикладі якого ми вивчаємо фактори формування хімічного складу та джерела забруднення ґрунтових вод зони надзвичайної екологічної ситуації.

Досліджуваний район відноситься до посушливої зони недостатнього зволоження. За кількістю опадів його можна зарахувати до теплого помірно сухого клімату. В даному районі у другій половині червня і до першої половини листопада встановлюється сухий сезон; знижується кількість опадів, значення випаровування сягають свого максимуму.

За рельєфними умовами територія району дослідження являє собою пологогорбисту рівнину, розчленовану долинами річок та балками, схили яких порізані промоїнами та ярами. Абсолютні відмітки рельєфу коливаються від 130 м до 247 м (*Державна Геологічна Карта, 2004*).

Літолого-стратиграфічний комплекс плейстоцен-голоцену включає водоносний горизонт в алювіально-, пролювіально-делювіальних відкладах заплав річок та днищ балок верхнього плейстоцену-голоцену, локально-слабоводоносний горизонт в еолово-делювіальних лесових відкладах вододільного плато нижнього-верхнього плейстоцену.

Перші від поверхні водоносні горизонти (ґрунтові води) широко використовуються місцевим населенням для господарських цілей за допомогою численних колодязів (*Гидрогеологическая Карта, 1975*). Живлення водоносних горизонтів здійснюється за рахунок інфільтрації атмосферних опадів, поверхневих вод, а також підтоку напірних вод кристалічного фундаменту по зонах розущільнення. Розвантаження відбувається в меженний період в річки та водоносні горизонти, що залягають нижче (при відсутності слабопроникних порід). Водоносними є різнозернисті піски, супіски, суглинки, мули, іноді з уламками кристалічних порід. Глибина залягання рівня ґрунтових вод змінюється від 0,0–5,0 до 10,0–15,0 м.

Відбір проб води здійснювався в період 30.08–21.09.2000 р. Всього було оброблено 102 проби ґрунтових вод (70 проб з 27-ми побутових колодязів, 32 проби з 8-ми режимних свердловин) на скорочений хімічний аналіз, вміст сполук азотної групи і спектральний аналіз сухого залишку (*Zvit, 2000*). Крім того, проводився відбір проб ґрунтів на водні витяжки і спектральний аналіз в інтервалі глибини 0,25–0,5 м. Дослідження складу вод проводилося в Центральній лабораторії Причорномор ДРГП, спектральний аналіз ґрунтів – в Центральній лабораторії ДРГП «Північгеологія».

На досліджуваній території режимні свердловини пробурені по профілю (північ-південь) вздовж схилу центральної частини села Болеславчик (св. №№ р-1 – р-6, рис. 1) та (схід-захід) – по днищу балки (св. №№ р-7 і р-8).

Для статистичних розрахунків і графічної обробки інформації нами були використані пакети прикладних програм Statistica, Grapher, Microsoft Excel.

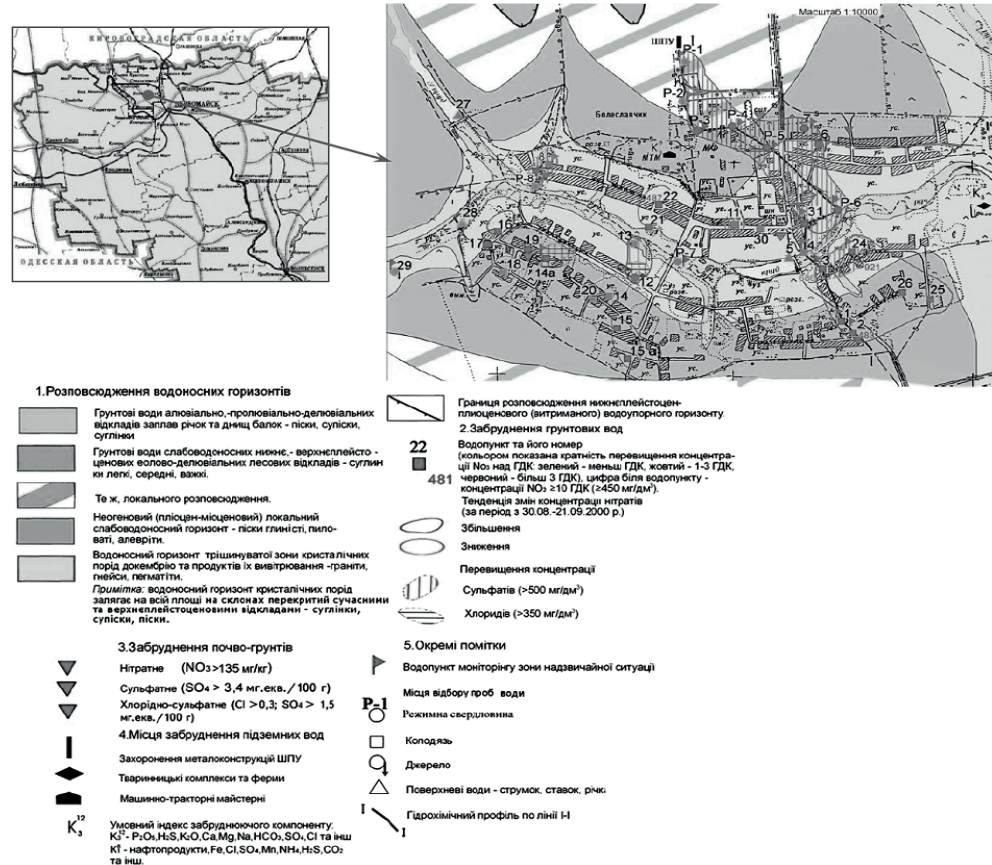


Рис. 1. Карта гідрогеохімічного випробування в зоні несприятливої екологічної ситуації

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Характерною особливістю ґрунтових вод на досліджуваній території є високі концентрації сульфатів, хлоридів, натрію і нітратів.

Мінералізація ґрунтових вод змінюється від 0,9 до 9,6 г/дм<sup>3</sup>, в свердловинах переважає мінералізація 2,5–3,0 г/дм<sup>3</sup>; в колодязях – 1,6–3,0 г/дм<sup>3</sup>. В деяких колодязях відзначається підвищене її значення – 3,1–5,2 г/дм<sup>3</sup> (22% від загальної кількості колодязів), а в колодязі 12 вона досягає 9,6 г/дм<sup>3</sup>, що вкрай нехарактерно для ґрунтових вод досліджуваної території.

За макрокомпонентним складом ґрунтові води переважно сульфатні натрієві; сульфатні магнієво-натрієві; гідрокарбонатні натрієві; сульфатні кальцієво-натрієві (рис. 2) із слаболужною реакцією (рН – 7,3–8,4, табл. 1). Іноді зустрічаються води нітратно-хлоридно-натрієвого і нітратно-гідрокарбонатного типів.

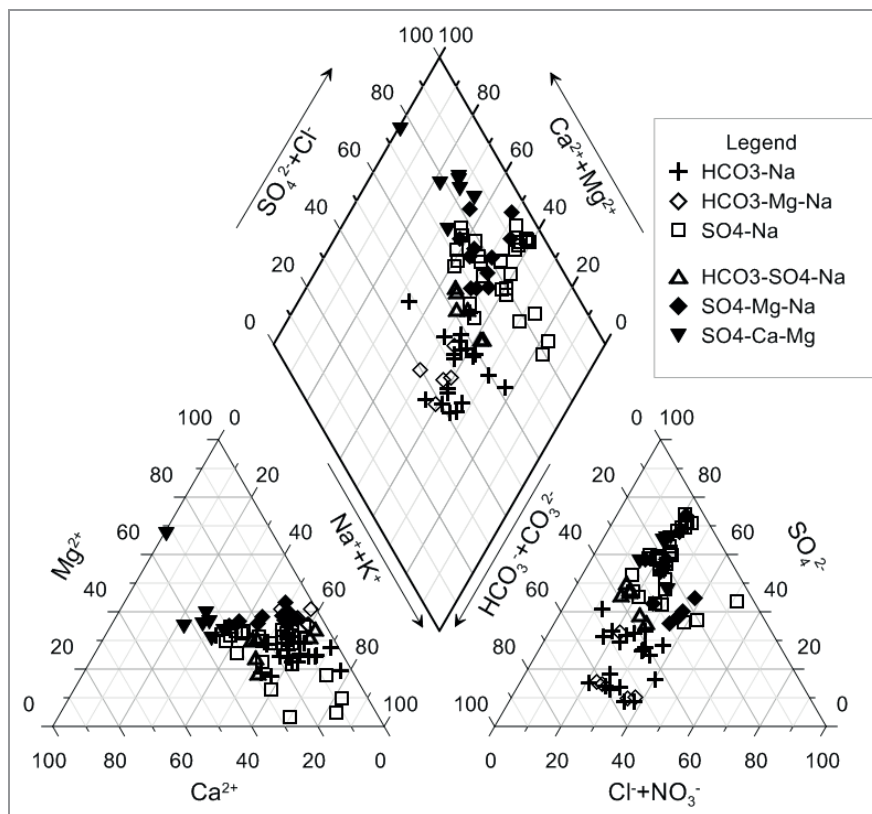


Рис. 2. Діаграма Пайтера складу ґрунтових вод с. Болеславчик

Катіони і аніони у міру убавання їх концентрацій вишиковуються в такі ряди:  $\text{Na}^++\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  (табл. 1).

Аналіз даних макрокомпонентного складу ґрунтових вод показує, що в деяких колодязях і режимних свердловинах спостерігаються аномально високі концентрації  $\text{Na}^++\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  і величини мінералізації. Аномальні характеристики за всіма показниками відзначені в колодязі 12, певно, це пояснюється надто слабким водообміном і занедбаністю колодязя, а, можливо, він дренує стічні води.

Концентрація сульфатів в ґрунтових водах змінюється в межах 93,8–3181,0 мг/дм<sup>3</sup> і в основному має підвищені значення: в свердловинах: 409–1580 мг/дм<sup>3</sup> (1–3 ГДК (ДСанПіН 2.2.4–171–10, 2010) – 88% від загальної кількості свердловин); в колодязях – 109–3181 мг/дм<sup>3</sup> (1–6 ГДК – 59% від загальної кількості колодязів).

Значним вмістом в ґрунтових водах характеризуються також хлориди, концентрація яких змінюється в межах від 35,5 до 2666,0 мг/дм<sup>3</sup>. Підви-

щена їх концентрація зустрічається в свердловинах Р-4, Р-5, Р-6 і складає 367–488 мг/дм<sup>3</sup> (1,0–1,5 ГДК); в колодязях – 369–2666 мг/дм<sup>3</sup> – (1–8 ГДК – 30%). Розподіл концентрації хлоридів в ґрунтових водах вкрай неоднорідне, про що свідчить аномальний характер її варіювання ( $C_v > 100\%$ , табл. 1).

Таблиця 1

## Середній хімічний склад ґрунтових вод

Компонент	Середнє	Медіана	Мінімум	Максимум	ГДК	Коефіцієнт варіації, $C_v$ , %
<b>pH</b>	<b>7,69</b>	<b>7,70</b>	<b>7,3</b>	<b>8,4</b>	<b>6–9</b>	<b>3,0</b>
Мінералізація (мг/дм <sup>3</sup> )	2629,0	2453,0	856,0	9629,0	-	50,0
Cl <sup>-</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )	313,0	258,7	35,5	2665,9	350,0 (мг/дм <sup>3</sup> )	117,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )	833,4	664,5	93,8	3181,0	500,0 (мг/дм <sup>3</sup> )	73,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )	670,6	680,0	198,0	1205,0	-	31,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )	242,8	194,4	0,1	921,4	45,0	92,0
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )	502,8	453,5	102,0	2115,0	-	59,0
Ca <sup>2+</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )	162,6	144,0	15,0	884,0	-	79,0
Mg <sup>2+</sup> (мг/дм <sup>3</sup> )	146,6	137,4	15,0	710,0	-	56,0

Відмінною особливістю ґрунтових вод є підвищений вміст нітратів, розподіл яких на досліджуваній території має як локальний, так і площинний характер. Концентрація нітратів змінюється в широких межах від 0,0 до 921,4 мг/дм<sup>3</sup>. В більшості з обстежених та випробуваних водопунктів (83%) виявлено перевищений вміст NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. В режимних свердловинах переважає 47,0–270,0 мг/дм<sup>3</sup> (1–6 ГДК (*ДСанПіН* 2.2.4–171–10, 2010)). Максимальний вміст відзначено в свердловині Р-3 – Р-6, він складає 270,2–717,7 мг/дм<sup>3</sup>. В колодязях переважає 48,0–380,0 мг/дм<sup>3</sup> (1–8 ГДК), причому більше 3 ГДК зафіксовано в 70% і більше 5 ГДК – в 36% колодязів. При цьому в колодязях №№ 2, 3, 22 і 24 відзначено їх максимальний вміст – 482,8–921,4 мг/дм<sup>3</sup> (10–20 ГДК).

В ґрунтових водах також спостерігаються підвищені концентрації інших сполук азоту – амоній NH<sub>4</sub><sup>+</sup> і нітрати NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. При цьому звертає на себе увагу той факт, що в деяких режимних свердловинах (наприклад, св. Р-7, рис. 1), в переважній більшості випадків, концентрації всіх макрокомпонентів, сполук азотної групи і мінералізація мають низькі значення (менше ГДК). Це, швидше за все, пов'язано з тим, що свердловина Р-7 знаходиться в балці, де є відносно до-

брий водообмін. Це свідчить про те, що хімічний склад ґрунтових вод відчуває серйозні зміни під впливом антропогенного фактору і в умовах уповільненого водообміну.

**Співвідношення між компонентами хімічного складу ґрунтових вод.** Для кількісної оцінки зв'язку між концентраціями іонів і величиною мінералізації ґрунтових вод нами була розрахована матриця парних коефіцієнтів кореляцій Пірсона (при рівні значимості  $p < 0,01$ , табл. 2). Існує тісний лінійний позитивний взаємозв'язок між величиною мінералізації і концентрацією іонів:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+\text{+K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (табл. 2). Крім того, існує позитивний зв'язок між концентраціями всіх іонів (окрім  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{NO}_3^-$ ), що свідчить про наявність єдиного процесу збагачення ґрунтових вод цими іонами. Зворотній кореляційний зв'язок спостерігається між рН і концентраціями  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Ca}^{2+}$ .

Таблиця 2

**Кореляційна матриця компонентів хімічного складу ґрунтових вод**

$p < 0,01$									
	рН	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Na}^+\text{+K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	Мінералізація
рН	<b>1,00</b>	-0,47	-0,39	0,33	0,14	-0,34	<b>-0,51</b>	-0,15	-0,40
$\text{Cl}^-$	-0,47	<b>1,00</b>	<b>0,68</b>	-0,04	0,12	<b>0,78</b>	<b>0,82</b>	<b>0,73</b>	<b>0,89</b>
$\text{SO}_4^{2-}$	-0,39	<b>0,68</b>	<b>1,00</b>	-0,30	-0,20	<b>0,81</b>	<b>0,59</b>	<b>0,68</b>	<b>0,89</b>
$\text{HCO}_3^-$	0,33	-0,04	-0,30	<b>1,00</b>	0,40	0,11	-0,11	-0,03	0,02
$\text{NO}_3^-$	0,14	0,12	-0,20	0,40	<b>1,00</b>	0,07	0,20	0,22	0,05
$\text{Na}^+\text{+K}^+$	-0,34	<b>0,78</b>	<b>0,81</b>	0,11	0,07	<b>1,00</b>	<b>0,52</b>	<b>0,54</b>	<b>0,92</b>
$\text{Ca}^{2+}$	<b>-0,51</b>	<b>0,82</b>	<b>0,59</b>	-0,11	0,20	<b>0,52</b>	<b>1,00</b>	<b>0,62</b>	<b>0,74</b>
$\text{Mg}^{2+}$	-0,15	<b>0,73</b>	<b>0,68</b>	-0,03	0,22	<b>0,54</b>	<b>0,62</b>	<b>1,00</b>	<b>0,76</b>
Мін-ція	-0,40	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	0,02	0,05	<b>0,92</b>	<b>0,74</b>	<b>0,76</b>	<b>1,00</b>

*Примітка:* жирним шрифтом виділені статистично значущі коефіцієнти кореляції

Невисокий, але статистично значимий показник коефіцієнта кореляції встановлено між концентраціями  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{NO}_3^-$ . З огляду на відсутність зв'язку між концентраціями  $\text{NO}_3^-$  і інших іонів, а також високі концентрації  $\text{NO}_3^-$  в ґрунтових водах, можна припустити наявність локально поширеного антропогенного забруднення.

**Фактори формування хімічного складу ґрунтових вод.** Відомо, що концентрація різних іонів в ґрунтових водах залежить від багатьох факторів, основними з яких є вивітрювання і розчинення гірських порід, випарне концентрування, атмосферні опади, а також від ступеня антропогенного впливу

(Солдато́ва, Ван, Шварцев, & Гусева, 2014; Elango, & Kannan, 2007; Garcia, Hidalgo, & Blesa, 2001; Jalali, 2009; Park et al., 2005; Purushothaman et al., 2013; Tay, Kortatsi, Hayford, & Hodgson, 2014; Xiao et al., 2017). Для встановлення впливу цих процесів на механізм формування хімічного складу і можливих джерел надходження хімічних елементів в ґрунтові та підземні води, і взагалі на еволюційний розвиток системи вода-порода, багато дослідників (Дивер, 1985; Солдато́ва, Ван, Шварцев та Гусева, 2014; Datta, & Tyagi 1996; Elango & Kannan, 2007) застосовують методи, основою для яких служать різні індекси (коефіцієнти), що враховують співвідношення концентрації аніонів та катіонів. Наприклад, широко використовуються діаграми Гіббса (Gibbs, 1970), які можуть надати інформацію про відносну важливість зазначених вище факторів, і які будуються з урахуванням відносної концентрації іонів в мг-екв/л  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$  та  $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$  і мінералізації (в мг/л).

Результати наших досліджень показали (рис. 3), що на формування іонного складу ґрунтових вод впливають процеси взаємодії вода-порода, випарне концентрування і антропогенні фактори. У зв'язку з тим, що на досліджуваній території ґрунтові води залягають близько до денної поверхні і відносяться до ерозійних врізів, то тут можливим є процес випарного концентрування. Про це також свідчать високі концентрації  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  в ґрунтових водах, що, як правило, спостерігається при випарному концентруванні. Точки, що потрапляють за межі трьох зон (рис. 3а), свідчать про вплив техногенних факторів на хімічний склад ґрунтових вод.

Точки відбору проб ґрунтових вод, що потрапляють в зону взаємодії вода-порода, в подальшому за допомогою інших співвідношень концентрації макрокомпонентів хімічного складу ґрунтових вод можуть бути додатково інтерпретовані для встановлення процесів, які контролюють хімічний склад ґрунтових вод.

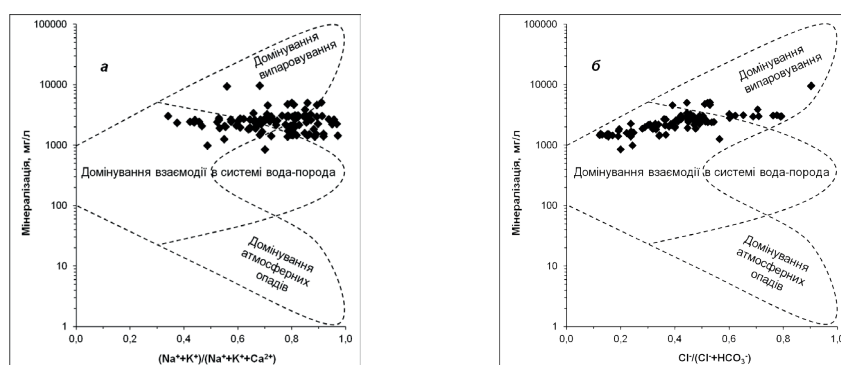


Рис. 3. Діаграми Гіббса за даними хімічного складу ґрунтових вод на території с. Болеславчик



Відомо, що одним з основних джерел надходження іонів  $\text{Cl}^-$  в поверхневі і ґрунтові води є атмосферні опади, які потрапляють туди головним чином в складі морських аерозолів. Однак, через віддаленість досліджуваної нами території від морського басейну, можна припустити, що невелика кількість цих солей надходять з атмосферними опадами. Крім того, коли величина випаровування стає більшою за кількість атмосферних опадів, випарне концентрування може здійснювати істотний вплив на формування хімічного складу ґрунтових вод (Дивер, 1985; Солдатова, Ван, Шварцев та Гусева, 2014), а саме, призводить до пропорційного зростання концентрацій іонів  $\text{Cl}^-$  (в мг-екв/л) і, в залежності від нього, інших компонентів хімічного складу.

Вплив випарної концентрації на хімічний склад досліджуваних нами ґрунтових вод, крім діаграми Гіббса, також демонструють графіки на рис. 4.

Як видно з рисунків 4, пропорційне зростання концентрації іонів хлору з іншими компонентами хімічного складу ґрунтових вод спостерігається для деякої частини проб води. Причому, половина точок (рис. 4а, 4в, 4г) лежать вище лінії рівноваги 1:1, за винятком тих, які характеризують співвідношення концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{NO}_3^-$  з іоном  $\text{Cl}^-$  (рис. 4б, 4д, 4е).

Проте, якщо на рис. 4а, 4в, 4г лінії рівноваги переміщати вгору паралельно самим собі, багато точок будуть добре апроксимувати лінію рівноваги, що буде свідчити про вплив іону  $\text{Cl}^-$  на концентрацію іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , при цьому, під впливом не тільки випарного концентрування, а й інших факторів. Згідно з діаграмою Гіббса (рис. 3), цим іншим фактором, швидше може бути антропогенний вплив.

З рис. 4д і 4е видно, що на розподіл іонів  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  вплив випарного концентрування відсутній. Ймовірно, процес збагачення ґрунтових вод іонами  $\text{HCO}_3^-$  є більш складним, ніж процес розчинення мінералів і перехід іонів в розчин. А іони  $\text{NO}_3^-$ , тим більше з високими концентраціями, з більшою ймовірністю, надходять в ґрунтові води з антропогенних джерел.

Як правило, якщо іони  $\text{Na}^+$  в підземних водах з'являються в результаті розчинення галіту, то відношення  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  має приблизно дорівнювати 1. Тоді як, якщо відношення  $>1$ , то наявність  $\text{Na}^+$  в підземних водах, в основному, обумовлено вивітрюванням силікатів, тоді як  $<1$  вказує на їх походження з антропогенних джерел (Mauback, 1987). На рис. 4а відношення  $\text{Na}^+/\text{Cl}^- >1$ , що вказує на первинну роль процесів вивітрювання силікатів в появі  $\text{Na}^+$  в ґрунтових водах.

При цьому також виключається можливість підвищення концентрації іонів натрію в ґрунтових водах за рахунок розчинення галіту, оскільки в районі досліджень, в тому числі і в породах, що складають водоносний горизонт, галіт практично відсутній. Про вплив природних чинників на збагачення ґрунтових вод іонами  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Na}^+$  свідчить також значна позитивна кореляція між вмістом цих іонів і іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (табл. 2).

Таким чином, з огляду на те, що ґрунтові води відібрані під час сухого сезону, коли сумарна випаровуваність перевищує кількість опадів, можна при-

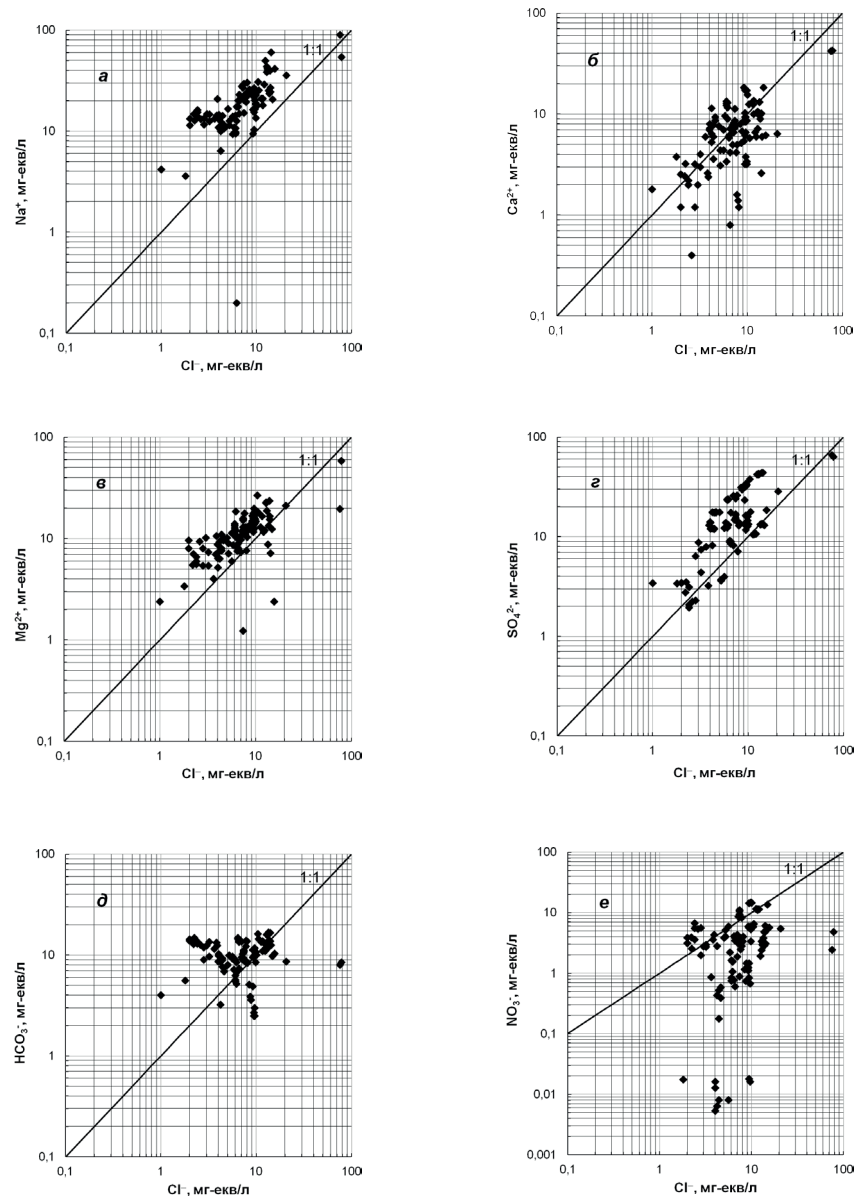


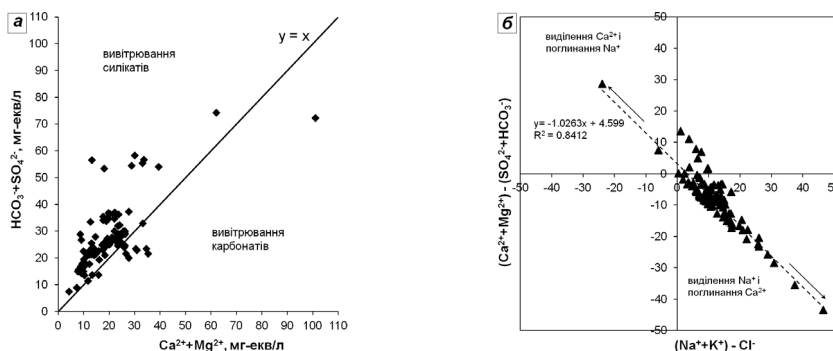
Рис. 4. Залежність концентрації іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  від вмісту іонів  $\text{Cl}^-$  в ґрунтових водах на території с. Болеславчик

пустити, що одним з процесів концентрування іонів натрію і хлору в ґрунтових водах є випарне концентрування.

Відомо, що інтенсивність сорбційних та іонообмінних процесів є максимальною в корі вивітрювання і в верхніх горизонтах осадових порід, що містять пластичні глини. З огляду на літологічний склад відкладів четвертинного водоносного комплексу досліджуваної території: піски різнозернисті, супіски, суглинки іноді з карбонатними утвореннями, глини з кристалами гіпсу, мули, іноді з уламками кристалічних порід, можна припустити, що одним з основних джерел хімічних елементів на досліджуваній території є мінерали, які, взаємодіючи з ґрунтовими водами, впливають на формування їх хімічного складу.

Для вивчення впливу процесів вивітрювання мінералів на хімічний склад ґрунтових вод автори робіт (Datta & Tyagi, 1996; Elango & Kannan, 2007; Tay, Kortatsi, Hayford & Hodgson, 2014) використовували графік співвідношення  $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  і  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  в мг-екв/л. Вони встановили, що точки, які лежать уздовж лінії  $y=x$ , характеризують іони, що збагачують ґрунтові води за рахунок вивітрювання карбонатних, сульфатних і силікатних мінералів; точки, які лежать вище лінії  $y=x$  збагачують ґрунтові води за рахунок вивітрювання силікатних мінералів; точки нижче лінії  $y=x$  – за рахунок карбонатних мінералів. У наших дослідженнях (рис. 5а), більшість точок розташовані вище лінії  $y=x$  і вказують на більш високі значення  $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  відносно  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ , що може мати місце, наприклад, при вивітрюванні силікатних мінералів (Datta & Tyagi, 1996), які містять  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  або  $\text{HCO}_3^-$  і які (наприклад, польові шпати, кварц) поширені на досліджуваній території.

Водночас, деякі точки, що лежать нижче лінії  $y=x$  (рис. 5а), вказують на наявність процесів розчинення карбонатних мінералів (кальциту і доломіту), які мають широке поширення на досліджуваній території і є джерелом  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ . Крім того, деякі вчені (Cerling, Pederson & Von Damm, 1989; Fisher & Mullican, 1997) графік співвідношення  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  використовували для встановлення іонно-обмінних процесів.



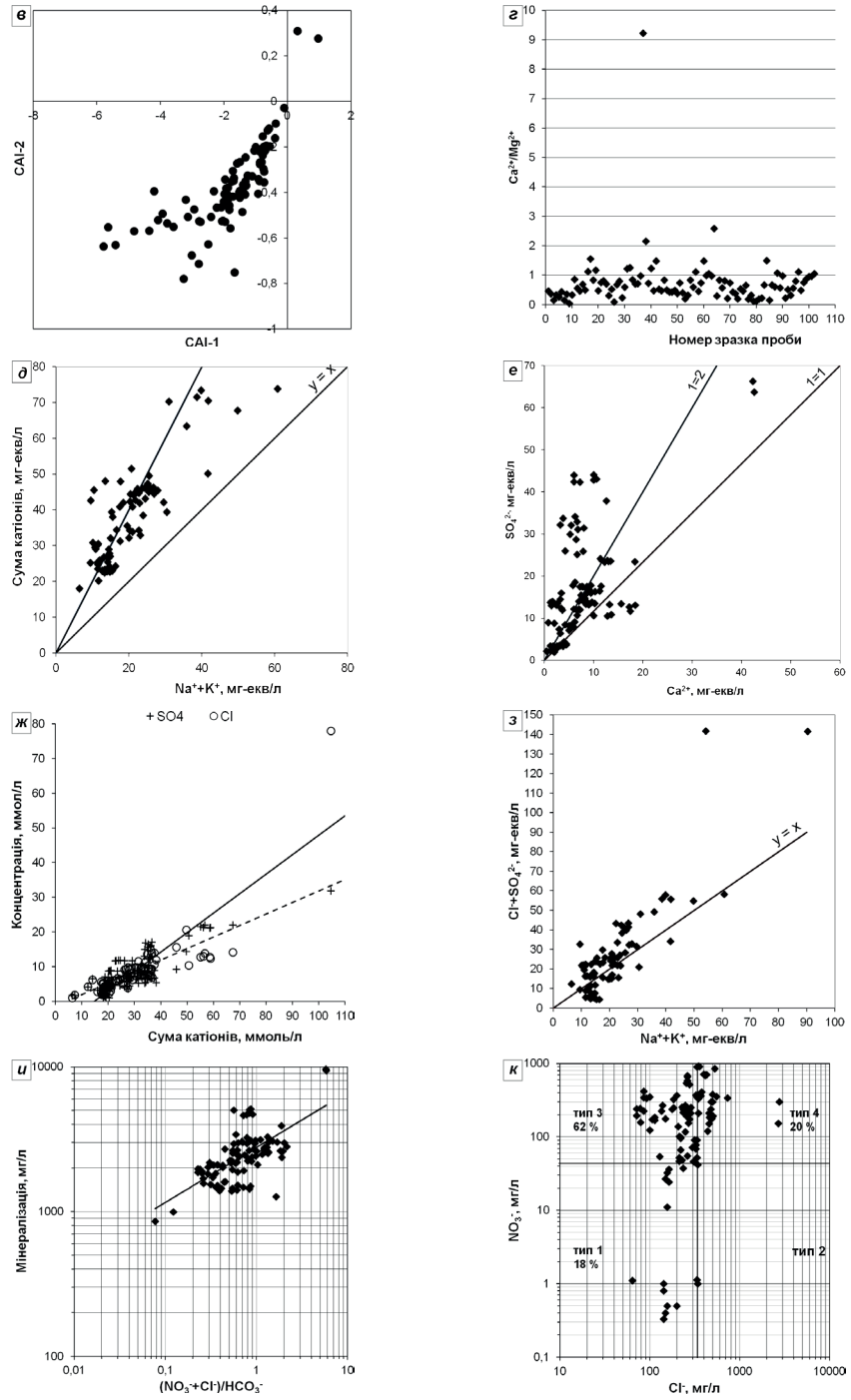


Рис. 5. Співвідношення концентрації основних компонентів хімічного складу ґрунтових вод на території с. Болеславчик

В наших дослідженнях це співвідношення має вигляд представлений на рис. 5а. Якщо точки мають тенденцію зміщуватися в ліву частину графіка через надлишок  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ , тоді домінують процеси іонного обміну. У разі їх тенденції зміщуватися вправо через перевищення  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  над  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  має місце зворотний іонний обмін. Рис. 5а свідчить про домінування процесів іонного (катионного) обміну в досліджуваному водоносному комплексі.

Переважає  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  над  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  (на рис. 5а точки, які лежать нижче лінії  $y=x$ ) відбувається, швидше, за рахунок вивітрювання карбонатних мінералів, ніж в результаті зворотного іонного обміну. Крім того, деякі точки, які розташовані на лінії  $y=x$  і примикають до цієї лінії, також свідчать про розчинення сульфатних мінералів.

Для встановлення обмінних процесів ми побудували діаграму, яка відображає взаємовідношення  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$  і  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-$  (рис. 5б). Якщо процеси катионного обміну відіграють важливу роль у формуванні хімічного складу ґрунтових вод, зв'язок між цими параметрами повинен бути лінійним з коефіцієнтом нахилу лінії регресії рівним  $-1$ . У разі зворотного катионного обміну коефіцієнт нахилу лінії регресії приймає значення  $+1$ . У наших дослідженнях (на рис. 5б) спостерігається збільшення  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , пов'язане зі зменшенням  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  або збільшенням  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ . Всі точки розташовані близько до прямої лінії з нахилом  $-1$ , свідчать про катионний обмін (García, Hidalgo, & Blesa, 2001), тобто між  $\text{Ca}^{2+}$  (або/і  $\text{Mg}^{2+}$ ) і  $\text{Na}^+$  (або/і  $\text{K}^+$ ) відбувається катионний обмін. Про це свідчать також величини хлор-лужних індексів  $\text{CAI-1}$  і  $\text{CAI-2}$ . Ці індекси, інакше кажучи, індекси Шолера (Schoeller, 1965), використовують для встановлення можливого іонного обміну між ґрунтовими водами і породами водоносного горизонту.

Величини індексів Шолера (всі концентрації іонів виражені в мг-екв/л) розраховують таким чином (Schoeller, 1965):

$$\text{CAI} - 1 = \text{Cl}^- - \frac{(\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-}, \quad (1)$$

$$\text{CAI} - 2 = \text{Cl}^- - \frac{(\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}}. \quad (2)$$

Якщо обидва індекси негативні, це означає, що між  $\text{Ca}^{2+}$  (або/і  $\text{Mg}^{2+}$ ) і  $\text{Na}^+$  (або/і  $\text{K}^+$ ) відбувається катионний обмін, тобто іони  $\text{Ca}^{2+}$  (або/і  $\text{Mg}^{2+}$ ) увійдуть в поглинаючий комплекс гірських порід водоносного горизонту і витіснять звідти еквівалентну кількість  $\text{Na}^+$  або/і  $\text{K}^+$  в ґрунтові води. У разі, якщо  $\text{CAI-1}$  і  $\text{CAI-2}$  позитивні, то відбувається надходження іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в ґрунтові води, а луки будуть утримуватися в поглинальному комплексі гірських порід (тобто має місце зворотний катионний обмін (Schoeller, 1965). Наші розрахунки показують, що індекси Шолера для всіх проб зразків ґрунтових вод мають негативні значення, за винятком двох (рис. 5в). Це дає можливість підтвердити,

що катіонний обмін може робити істотний внесок у вміст іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$  в ґрунтових водах.

Для подальшого розуміння процесів формування хімічного складу ґрунтових вод і встановлення джерел надходження основних іонів в ґрунтові води ми вивчили інші співвідношення іонів.

Так, процеси розчинення кальциту, доломіту і вивітрювання силікатів можна встановити, оцінивши молярне відношення  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  для зразків ґрунтових вод (рис. 5з). Якщо  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}=1$ , це свідчить про розчинення доломіту (Mayo & Loucks, 1995), тоді як при  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}>1$  має місце розчинення кальциту. Більш високі відношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}>2$  свідчать про вивітрювання силікатних мінералів (Katz, Coplen, Bullen, & Davis, 1998). В наших дослідженнях для більшості зразків ґрунтових вод (80%) відношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}<1$  (рис. 5з), що свідчить про розчинення доломіту; 17% зразків мали відношення  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  від 1 до 2, що вказує на розчинення кальциту, і лише 3% зразків мають значення для  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  більше ніж 2, що свідчить про вплив на хімічний склад ґрунтових вод силікатних мінералів. У досліджуваному водоносному горизонті відклади в основному складаються з кварцу, кальциту, доломіту, гіпсу і польового шпату. Вивітрювання і розчинення цих мінералів може бути можливим джерелом збагачення ґрунтових вод іонами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і  $\text{HCO}_3^-$ .

Для підтвердження впливу вивітрювання силікатних мінералів на хімічний склад ґрунтових вод ми використовували діаграми, що відображають відношення між  $\text{Na}^++\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$  і сумою основних катіонів (СК). Як встановили багато дослідників (Datta, & Tyagi, 1996; Elango, & Kannan, 2007), збагачення ґрунтових вод основними катіонами пов'язано з вивітрюванням силікатних мінералів, якщо  $\text{Na}+\text{K} = 0,5*\text{СК}$ . Для досліджуваних нами ґрунтових вод на рис. 5д всі точки розташовані вище лінії 1:1 і зосереджені навколо кривої  $\text{Na}+\text{K}=0,5*\text{СК}$ , що свідчить про вплив процесів вивітрювання силікатних мінералів на концентрацію катіонів. Однак, тут деякі точки сильно віддалені від лінії  $\text{Na}+\text{K} = 0,5*\text{СК}$  і вказують на великі концентрації  $\text{Na}^++\text{K}^+$ . Це свідчить про ймовірну наявність процесу катіонного обміну між  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , що і було показано вище.

Отже, домінування  $\text{Mg}^{2+}$  над  $\text{Ca}^{2+}$  на рис. 5з, швидше, пов'язано з процесами катіонного обміну, при якому іони  $\text{Ca}^{2+}$  замінюються іонами  $\text{Na}^+$ , концентрація яких домінує в катіонному складі ґрунтових вод і є досить високою. Вивітрювання силікатних мінералів, таких як польовий шпат і хлорит, може привести до збагачення ґрунтових вод іонами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Для встановлення можливих джерел надходження іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  оцінюють співвідношення концентрації  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  в мг-екв/л (Солдатова, Ван, Шварцев та Гусева, 2014; Purushothaman et al., 2013), причому співвідношення 1:1 вказує на те, що збагачення вод цими іонами відбувається за рахунок розчинення сульфатних мінералів, таких як гіпс і ангідрид. В нашому дослідженні багато точок розташовані на лінії і близько до ліній 1:1 і 1:2 (рис. 5е) і свідчать про те,

що процеси розчинення сульфатних мінералів (гіпсу і ангідриту, відповідно) є потенційними джерелами  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Ca}^{2+}$ . Водночас пропорційне зростання концентрації  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$  зі збільшенням суми катіонів (рис. 5ж) свідчить про збагачення вод іонами  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$  за рахунок взаємодії ґрунтових вод з гірськими породами. З іншого боку, графік співвідношення  $\text{Na}^+\text{K}^+$  і  $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$  (в мг-екв/л, рис. 5з) теж вказує на переважання хлоридів і сульфатів. Відомим геологічним джерелом для сульфатів на досліджуваній території є розчинення гіпсу, що міститься в червоно-бурих глинах пліоцену.

Джерелом надходження іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$  в ґрунтові води при вивітрюванні гірських порід можуть бути також алюмосилікатні мінерали. Згідно з (Солдатова, Ван, Шварцев та Гусева, 2014), часткове збагачення ґрунтових вод іонами  $\text{SO}_4^{2-}$  може відбуватися в результаті окислення сульфідних мінералів. У досліджуваних нами ґрунтових водах виявлені в підвищених концентраціях хром, літій, нікель, титан, цирконій та ін., що поряд з високими концентраціями сульфат-іона може свідчити про вплив сульфідної мінералізації на хімічний склад ґрунтових вод.

Крім того, на рис. 5е кілька точок, розташованих на і близько кривої  $1=1$ , що відображають приблизно однаковий вміст  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$ , дають можливість припустити, що атмосферні опади також є джерелом надходження цих іонів в ґрунтові води.

Джерелом обох іонів може також бути сільськогосподарська діяльність, наприклад, застосування добрив. Їх інтенсивне використання призводить до високих концентрацій  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{K}^+$  (Pawar, & Shaikh, 1995), що підтверджується хімічним складом ґрунтових вод досліджуваної території.

Таким чином, можна зробити висновок, що вивітрювання силікатних мінералів, розчинення кальциту, доломіту і гіпсу є визначальними процесами у формуванні хімічного складу ґрунтових вод досліджуваної території, а високі концентрації сульфат-іона і хлорид-іона в ґрунтових водах пов'язані з антропогенним впливом.

Процес впливу діяльності людини на хімічний склад ґрунтових вод складний і невизначений. Нітрати, які в основному надходять з різних антропогенних джерел, широко використовуються для визначення впливу діяльності людини на хімічний склад ґрунтових вод. У ґрунтових водах досліджуваної території сполуки азотної групи, особливо нітрати  $\text{NO}_3^-$ , мають високі концентрації. Для невеликої частини проб ґрунтових вод спостерігається тенденція до збільшення їхньої концентрації зі збільшенням вмісту  $\text{Cl}^-$  (рис. 4е), що вказує на єдине джерело цих іонів і, швидше за все, на антропогенне джерело. Позитивний кореляційний зв'язок між мінералізацією і  $(\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)/\text{HCO}_3^-$  також свідчить про вплив антропогенних чинників на хімічний склад ґрунтових вод (Jalali, 2009; Xiao et al., 2017). В наших дослідженнях також спостерігається такий зв'язок (рис. 5и).

Крім того, ґрунтові води за ступенем їх забруднення поділяють на чотири типи, враховуючи взаємозв'язок між іонами  $\text{Cl}^-$  і  $\text{NO}_3^-$  (в мг/л) і гранично допустимі концентрації (Park et al., 2005). Це води: 1) з низьким вмістом іонів  $\text{Cl}^-$  і  $\text{NO}_3^-$ , тобто які не піддаються забрудненню; 2) з високим вмістом іонів  $\text{Cl}^-$  і низьким  $\text{NO}_3^-$ , тобто схильні до засолення під впливом тваринницької діяльності; 3) з низьким вмістом  $\text{Cl}^-$  і високим  $\text{NO}_3^-$  (піддані впливу сільськогосподарської діяльності); 4) з високим вмістом іонів  $\text{Cl}^-$  і  $\text{NO}_3^-$  (схильні до забруднення під впливом різних джерел).

Для досліджуваних нами ґрунтових вод гранично допустимі концентрації для хлоридів (350 мг/л) і нітратів (45 мг/л) нанесені на графіку (рис. 5к). Тут майже 20% проб зразків відповідають водам типу (4), 18% – типу (1) і інші 62% проб відповідають типу (3), що характеризується низьким вмістом  $\text{Cl}^-$  і високим  $\text{NO}_3^-$  (сільськогосподарська діяльність).

Таким чином, наведені дані свідчать про підвищений антропогенний вплив на стан ґрунтових вод. Більшою мірою цей вплив обумовлений сільськогосподарською діяльністю.

## ВИСНОВКИ

На території межиріччя П. Буг – Синюха формування ґрунтових вод сульфатного натрієвого, сульфатного магнієво-натрієвого, гідрокарбонатного натрієвого; сульфатного кальцієво-натрієвого, іноді і нітратно-хлоридно-натрієвого і нітратно-гідрокарбонатного типів відбувається під впливом процесів взаємодії ґрунтових вод з гірськими породами, катіонного обміну, випарного концентрування, атмосферних опадів і антропогенних факторів. При цьому визначальними є процеси, що відбуваються в системі вода-порода, і антропогенний вплив, на які накладаються результати впливу інших процесів.

Збагачення ґрунтових вод іонами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  відбувається за рахунок вивітрювання силікатних (польового шпату, хлоритів) і розчинення карбонатних мінералів (кальцитів, доломітів); іонами  $\text{SO}_4^{2-}$  – за рахунок розчинення сульфатних (гіпс) мінералів, сульфідної мінералізації та атмосферних опадів. Високі концентрації іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  в ґрунтових водах є результатом сільськогосподарської діяльності.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Гидрогеологическая карта СССР, масштаб 1:200000. Серия Центральноукраинская. Лист М-36-XXXI с объяснительной запиской / Сост. З.С. Барыбина, В.Ф. Лаврик и др. Киев: Геоинформ, 1975. 28 с.

Державна геологічна карта України, масштаб 1:200000. Серія Центральноукраїнська. Аркуш М-36-XXXI (Первомайськ). Пояснювальна записка. Київ: Державний комітет природних ресурсів України, Український державний геологорозвідувальний інститут, 2004. 175 с.

Дривер Дж. Геохимия природных вод: пер. с англ. Москва: Мир, 1985. 440 с.

ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». [Чинний від 2010-05-12]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>.



Звіт з проведення еколого-гідрогеологічного обстеження в зоні надзвичайної екологічної ситуації в Пervомайському районі Миколаївської області (межіриччя П. Буг–Синюха) / «Причорномор ДРГП»; кер. теми В. Г. Тюрємина; вик. А. В. Бруяко. Одеса, 2000. 132 с.

Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод (основные факторы). Изд. 2-е, доп. и перераб. Ленинград: Гидрометеоздат, 1969. 334 с.

Солдатова Е. А., Ван Г., Шварцев С. Л., Гусева Н. В. Химический состав подземных вод водосборной площади озера Поянху (Китай). *Вестник Томского государственного университета*. 2014. № 389. С. 235–245.

Cerling T. E., Pederson B. L., Von Damm K. L. Sodium–Calcium ion exchange in the weathering of shales: implications for global weathering budgets. *Geology*. 1989. № 17. P. 552–554.

Datta P., Tyagi S. Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: chemical weathering processes and groundwater flow regime. *Journal of the Geological Society of India*. 1996. Vol. 47(2). P. 179–188.

Elango L., Kannan R. Rock-water interaction and its control on chemical composition of groundwater. *Developments in environmental science* / D. Sarkar, R. Datta, R. Hannigan (eds.). 2007. Vol. 5. P. 229–243. DOI:10.1016/S1474-8177(07)05011-5.

Fisher R. S., Mullican W. F. Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the Northern Chihuahuan desert, Trans-Pecos, Texas, USA. *Hydrogeology Journal*. 1997. Vol. 5(2). P. 4–16.

Garcia M. G., Hidalgo M. del V., Blesa M. A. Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucuman province, Argentina. *Hydrogeology Journal*. 2001. Vol. 9. P. 597–610.

Gibbs R. J. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*. 1970. Vol. 170. P. 1088–1090.

Jalali M. Geochemistry characterization of groundwater in an agricultural area of Razan, Hamadan, Iran. *Environmental Geology*. 2009. Vol. 56. P. 1479–1488. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1245-9>.

Katz B. G., Coplen T. B., Bullen T. D., Davis J. H. Use of chemical and isotopic tracers to characterize the interaction between groundwater and surface water in mantled Karst. *Groundwater*. 1998. Vol. 35 (6). P. 1014–1028.

Mayback M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*. 1987. Vol. 287. P. 401–428.

Mayo A. L., Loucks M. D. Solute and isotopic geochemistry and ground water flow in the central Wasatch Range, Utah. *Journal of Hydrology*. 1995. Vol. 172(1–4). P. 31–59.

Park S., Yun S., Chae G., Yoo I., Shin K., Heo C., Lee S. Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. *Journal of Hydrology*. 2005. Vol. 313. P. 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.03.001>.

Pawar N. J., Shaikh I. J. Nitrate pollution of groundwater from shallow basaltic aquifers, Deccan Trap Hydrologic Province, India. *Environmental Geology*. 1995. Vol. 25. P. 197–204. <https://doi.org/10.1007/BF00768549>.

Purushothaman P., Someshwar Rao M., Rawat Y. S., Kumar C. P., Krishan G., Parveen T. Evaluation of hydrogeochemistry and water quality in Bist-Doab region, Punjab, India. *Environmental Earth Sciences*. 2013. Vol. 72. P. 693–706.

Schoeller H. Qualitative evaluation of groundwater resources. *Methods and Techniques of Groundwater Investigations and Development*. UNESCO. Paris, 1965. P. 54–83.

Tay C. K., Kortatsi B. K., Hayford E., Hodgson I. O. Origin of Major Dissolved Ions in Groundwater within the Lower Pra Basin using groundwater geochemistry, source-rock deduction and stable isotopes of  $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$ . *Environmental Earth Sciences*. 2014. Vol. 71. P. 5079–5097. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2912-z>.

Xiao Y., Gu X., Yin S., Pan X., Shao J., Cui Y. Investigation of geochemical characteristics and controlling processes of groundwater in a typical long-term reclaimed water use area. *Water*. 2017. Vol. 9(10). P. 800. <https://doi.org/10.3390/w9100800>.

## REFERENCES

Derzhavna heolohichna karta Ukrainy, masshtab 1:200000. Seriya Tsentralnoukrainska. Arkush M-36-XXXI (Pervomaisk). Poiasniuvalna zapyska (2004). (State geological map of Ukraine, scale 1:200000. Central Ukrainian series. Sheet M-36-XXXI (Pervomaisk). Explanatory note). Kyiv, State Committee for Natural Resources of Ukraine, Ukrainian State Geological Survey Institute [in Ukrainian].

Drever, J. (1985). *Geokhimiya prirodnykh vod (The geochemistry of natural waters)*. Moscow: Mir [in Russian].

DSanPiN2.2.4-171-10 «Hihiienichni vymohy do vody pytnoi, pryznachenoj dlia spozhyvannia liudynoiu» [Chy' nny'j vid 2010-05-12] (2010). (DSanPiN2.2.4-171-10 «Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption»), [Valid from 2010-05-12]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>. [in Ukrainian].

- Gidrogeologicheskaya karta SSSR masshtaba 1:200000. Seriya Tsentralnoukrainskaya. List M-36-XXXI s obyasnitelnoy zapiskoy (1975). (Hydrogeological map of the USSR, scale 1: 200000. Central Ukrainian series. Sheet M-36-XXXI with an explanatory note) / Barybina Z. S., Lavrik V. F. et al. Kiev: Geoinform [in Russian].
- Posokhov, E. V. (1969). *Formirovaniye khimicheskogo sostava podzemnykh vod (osnovnyye faktory)* (Formation of the chemical composition of groundwater (major factors)). Leningrad: Gidrometeoizdat [in Russian].
- Soldatova, E.A., Wang, G., Shvartzev S.L. & Guseva, N.V. (2014). Khimicheskiy sostav podzemnykh vod vodosbornoy ploshchadi ozera Poyankhu (Kitay) (Chemical composition of shallow groundwater of the Poyang Lake catchment (China)). *Bulletin of the Tomsk State University*, 389, 235–245. [in Russian].
- Zvit z provedennia ekoloho-hidroheolohichnoho obstezhennia v zoni nadzvychainoi ekolohichnoi sytuatsii v Pervomaiskomu raioni Mykolaivskoi oblasti (mezhyrichchia P. Buh–Syniukha) (2000). (Report on carrying out ecological and hydrogeological research in the zone of emergency ecological situation in the Pervomaisky district of the Nikolaev region (interfluvium P. Bug – Sinyukha)) / «Prychornomor DRHP»; Tiuremina, V. G., Bruyako, A. V., Odessa [in Ukrainian].
- Cerling, T. E., Pederson, B. L. & Von Damm, K. L. (1989). Sodium–Calcium ion exchange in the weathering of shales: implications for global weathering budgets. *Geology*, 17, 552–554.
- Datta, P., & Tyagi, S. (1996). Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: chemical weathering processes and groundwater flow regime. *Journal of the Geological Society of India*, 47(2), 179–188.
- Elango, L. & Kannan, R. (2007). Rock-water interaction and its control on chemical composition of groundwater. In D. Sarkar, R. Datta, & R. Hannigan (Eds.), *Developments in environmental science*. Vol. 5. (pp. 229–243). Elsevier. DOI:10.1016/S1474–8177(07)05011–5.
- Fisher, R. S., & Mullican, W. F. (1997). Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the Northern Chihuahuan desert, Trans-Pecos, Texas, USA. *Hydrogeology Journal*, 5(2), 4–16.
- Garcia, M. G., Hidalgo, M. del V. & Blessa, M. A. (2001). Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucuman province. Argentina, *Hydrogeology Journal*, No 9, pp. 597–610.
- Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170, 1088–1090. Jalali, M. (2009). Geochemistry characterization of groundwater in an agricultural area of Razan, Hamadan, Iran. *Environmental Geology*, 56, 1479–1488. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1245-9>.
- Katz, B.G., Coplen, T. B., Bullen, T. D. & Davis, J. H. (1998). Use of chemical and isotopic tracers to characterize the interaction between groundwater and surface water in mantled Karst. *Groundwater*, 35(6), 1014–1028.
- Mayback, M. (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287, 401–428.
- Mayo, A. L. & Loucks, M. D. (1995). Solute and isotopic geochemistry and ground water flow in the central Wasatch Range, Utah. *Journal of Hydrology*, 172(1–4), 31–59.
- Park, S., Yun, S., Chae, G., Yoo, I., Shin, K., Heo, C. & Lee, S. (2005). Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. *Journal of Hydrology*, 313, 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.03.001>.
- Pawar, N. J., & Shaikh, I. J. (1995). Nitrate pollution of groundwater from shallow basaltic aquifers, Deccan Trap Hydrologic Province, India. *Environmental Geology*, 25, 197–204. <https://doi.org/10.1007/BF00768549>.
- Purushothaman, P., Someshwar Rao, M., Rawat, Y. S., Kumar, C. P., Krishan, G. & Parveen, T. (2013). Evaluation of hydrogeochemistry and water quality in Bist-Doab region, Punjab, India. *Environmental Earth Sciences*, 72, 693–706.
- Schoeller H. (1965). Qualitative evaluation of groundwater resources. *Methods and Techniques of Groundwater Investigations and Development*, UNESCO, 54–83.
- Tay, C. K., Kortatsi, B. K., Hayford, E. & Hodgson, I. O. (2014). Origin of Major Dissolved Ions in Groundwater within the Lower Pra Basin using groundwater geochemistry, source-rock deduction and stable isotopes of  $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$ . *Environmental Earth Sciences*, 71, 5079–5097. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2912-z>.
- Xiao, Y., Gu, X., Yin, S., Pan, X., Shao, J. & Cui, Y. (2017). Investigation of geochemical characteristics and controlling processes of groundwater in a typical long-term reclaimed water use area. *Water*, 9(10), 800. <https://doi.org/10.3390/w9100800>.

Надійшла 15.06.2021

**Д. В. Мелконян**<sup>1</sup>, канд. физ.-мат. наук, доцент,  
**Е. А. Черкез**<sup>1</sup>, доктор геол.-мин. наук, профессор,  
**В. Г. Тюремина**<sup>2</sup>, канд. геол.-мин. наук, главный гидрогеолог,

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра инженерной геологии и гидрогеологии  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина  
dmelkon@gmail.com, eacherkez@gmail.com

<sup>2</sup>ООО «Гідрогеосервіс»,  
ул. Шкодова Гора, 2, Одесса, 65041, Украина  
turemina@ukr.net

## **ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУНТОВЫХ ВОД МЕЖДУРЕЧЬЯ ЮЖНЫЙ БУГ – СИНЮХА**

### **Резюме.**

В работе установлены ведущие природные и антропогенные факторы и процессы, определяющие условия формирования химического состава грунтовых вод в современных и плейстоценовых отложениях междуречья Ю. Буг – Синюха, территория которого в августе 2000 года была объявлена зоной чрезвычайной экологической ситуации в связи с увеличением масштабов загрязнения природных вод. Грунтовые воды на исследуемой территории активно используются местным населением в хозяйственно-бытовых целях.

В общей сложности было отобрано 102 пробы грунтовых вод из режимных скважин и колодцев и проанализирован их макрокомпонентный состав. Геохимическая оценка качества грунтовых вод была проведена с использованием графических и статистических методов на примере грунтовых вод села Болеславчик, где они наиболее загрязнены. Полученные результаты показывают, что химический состав грунтовых вод сульфатного натриевого, сульфатного магниевонариевого, гидрокарбонатного натриевого, сульфатного кальциевонариевого, иногда и нитратно-хлоридно-натриевого и нитратно-гидрокарбонатного типов формируется под влиянием природных и антропогенных факторов, таких как: взаимодействие вода-порода, испарительное концентрирование, атмосферные осадки и антропогенное воздействие. При этом ведущую роль играют: взаимодействие вода-порода и обусловленные им процессы, а именно – выветривание силикатных и растворение карбонатных, сульфатных минералов, ионный обмен, а также испарительное концентрирование и антропогенное воздействие.

Обогащение грунтовых вод ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  происходит за счет выветривания полевых шпатов, хлоритов и растворения кальцитов и доломитов; ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  – за счет растворения гипса, сульфидной минерализации и атмосферных осадков. Высокие концентрации ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  в грунтовых водах отражают сельскохозяйственную деятельность как основной источник этих элементов.

**Ключевые слова:** грунтовые воды, химический состав, факторы формирования, водоносный горизонт в отложениях плейстоцена-голоцена.

**D. V. Melkonyan<sup>1</sup>, E. A. Cherkez<sup>1</sup>, V. G. Tyuremina<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odessa I. I. Mechnikov National University,  
Department of Engineering Geology and Hydrogeology,  
Dvoryanska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine  
dmelkon@gmail.com, eacherkez@gmail.com

<sup>2</sup>LTD «Gidrogeoservice»,  
Shkodova Hora St., 2, Odesa, 65041, Ukraine  
turemina@ukr.net

## ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SHALLOW GROUNDWATER IN SOUTHERN BUG AND SYNIUKHA INTERFLUVE AREA

### Abstract

**Problem Statement and purpose.** The study area encompassing the territory of about 150 km<sup>2</sup>, in August 2000, was declared as a zone of environmental emergency due to increasing pollution rates in shallow groundwater, in surface water and to health deterioration of the inhabitants of some settlements. Groundwater is widely used by the local population in numerous boreholes for domestic and agricultural purposes. In the zone of environmental emergency there are about 35 anthropogenic objects, such as: industrial and domestic landfills, pesticide and fertilizer storage, various livestock farm complexes, settling tanks, wastewater and solid waste discharges, etc. The insecurity of shallow groundwater, also its location close to the surface and in the lowest parts of the terrain leads to intensive pollution of groundwater. Besides, groundwater in relation to the fractured waters of the Precambrian crystalline rocks, which lie below and are used for drinking water supply, perform the functions of both a protective screen and a source of pollution. In this case, a multifaceted study of shallow groundwater chemical composition and their formation conditions is a priority task of this study for the environmental emergency zone and for the district as a whole. The purpose of this paper to study the chemical composition and to establish the processes and factors controlling the shallow groundwater chemistry in modern and Pleistocene sediments of the Southern Bug and Syniukha interfluve.

**Data and Methods.** A total of 102 water samples were collected from groundwater wells and boreholes and were hydrochemically analyzed for their macrocomponent composition. Groundwater quality geochemical assessment was carried out using statistical methods in combination with conventional graphical methods by examining groundwater in the Boleslavchik village, where they are most polluted.

**Results.** The dominant hydrochemical types of shallow groundwater are SO<sub>4</sub>-Na, HCO<sub>3</sub>-Na and mixed SO<sub>4</sub>-Mg-Na, SO<sub>4</sub>-Ca-Na types, sometimes NO<sub>3</sub>-HCO<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub>-Cl-Na types. These groundwater types are formed under the influence of natural and anthropogenic factors, such as water-rock interaction, evaporation-crystallization, precipitation and anthropogenic impact. In this case, water-rock interaction processes, such as silicate weathering, carbonate and sulfate dissolution, ion exchange, evaporation-crystallization and anthropogenic impact play major roles. The weathering of feldspars, chlorites and dissolution of calcites, dolomites are the primary sources for Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ions, and dissolution of gypsum, sulfide mineralization for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions. High concentrations of Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in shallow groundwater reflect agricultural activity as the main source of these ions.

**Keywords:** shallow groundwater, chemical composition, forming factors of groundwater chemistry, Pleistocene and Holocene aquifer.