

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.061>

УДК 556.114

**І.В. Калінін¹, В.А. Богатиренко¹, М.А. Біленко¹,
В.А. Нестеровський², В.О. Євдокименко³**

¹ Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, Київ

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

³ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ

E-mail: kalininihor@gmail.com

Вміст іонів карбонатно-кальцієвої рівноважної системи в питних підземних водах Київської області

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Показано, що частота відхилення якості питної води водопроводів України від нормативних вимог є основною причиною того, що для населення України актуально використання підземних питних вод нецентралізованого водопостачання. Виявлено, що іонно-молекулярний склад підземних вод Київської області не стабільний внаслідок тріщинуватості водотривких порід, що визначає якість підземних вод і умови їх використання населенням. Наведено результати вивчення вмісту основних компонентів іонно-молекулярного складу системи карбонатно-кальцієвої рівноваги на прикладі підземних питних вод різного походження західної частини Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну (ДАБ) Київської області поблизу Києва. Показано, що ці зміни взаємопов'язані з кліматичними умовами року та особливостями гідрогеологічного режиму ДАБ.

Ключові слова: *підземні питні води, Дніпровсько-Донецький артезіанський басейн в межах Київської області, показники карбонатно-кальцієвої рівноважної системи, агресивність і стабільність підземних вод.*

В основу характеристики усіх типів вод, що використовуються людиною для споживання, останнім часом пропонують покласти класифікацію, застосовану в ICBWA Model Codex [1]. Згідно з цими нормативними документами, залежно від походження питна вода може бути одержана з підземних джерел (відповідно до визначень ДСТУ 1.5 “Якість води: словник термінів” — це необроблені ґрунтові води: артезіанська, мінеральна, джерельна, колодязна) і поверхневих джерел (оброблені води: потічки, ріки, озера, ставки, водосховища, льодовикова вода).

У більшості великих міст України як питну використовують воду поверхневих джерел, однак практично для всіх річкових басейнів України реєструється зниження якості води.

Цитування: Калінін І.В., Богатиренко В.А., Біленко М.А., Нестеровський В.А., Євдокименко В.О. Вміст іонів карбонатно-кальцієвої рівноважної системи в питних підземних водах Київської області. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 6. С. 61–73. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.06.061>

Такий стан пов'язаний з процесом підготовки питної води — технологічні етапи водопідготовки ґрунтуються на доведенні природної води до якості питної за умови, коли джерело водопостачання відповідає першій категорії, тобто вода є чистою. Наразі практично всі поверхневі водойми за показниками якості не можна віднести до водойм першої категорії. Отже саме якість водних ресурсів стає тим фактором, який обмежує і регулює процеси водокористування, і найбільшою мірою це стосується вживання питної води. Зростання частоти відхилення якості питної води водопроводів України від нормативних вимог є основною причиною того, що для населення України актуальним є використання підземних питних вод нецентралізованого водопостачання. На відміну від поверхневих, підземні води мають більшу захищеність від наслідків господарської діяльності. Води підземних джерел можна використовувати практично у природному незміненому стані; вони не потребують значної попередньої водопідготовки перед споживанням, що значно підвищує їхню цінність. Такі води фактично зберігають незмінені первісні властивості зазвичай вищої якості і, крім того, відрізняються від поверхневих більшою стабільністю фізико-хімічних показників і меншим вмістом органічних речовин [2].

Підземні води Київської області представлені водоносним комплексом західної частини Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну (ДАБ): четвертинним ярусом (на глибинах 30–50 м), харківським горизонтом (≈ 90 м), бучацьким горизонтом (в межах 60–120 м глибини), водоносними горизонтами сеноман-келовейських (120–160 м) і середньоюрських відкладів [3]. З урахуванням гідрогеологічної моделі артезіанська шарувата система північно-західної частини ДАБ характеризується інтенсивним вертикальним водообміном переважно низхідної фільтрації гравітаційних підземних вод, що охоплює водоносні комплекси від артезіанських нижньоюрських відкладень до ґрунтових вод. Водообмін можливий внаслідок того, що артезіанські басейни цієї частини ДАБ фізично пов'язані поровими розчинами, які виникають у роздільних слабкопроникних карбонатизованих шарах глинистих порід (карбонатизованих глин, мергелів, алевритів) з високорозвиненою сіткою тріщин і поруватістю. Фільтрація порових розчинів супроводжується масопереносом природних хімічних сполук, які або надходять із суміжних водоносних горизонтів (“наскрізна” фільтрація по тріщинах), або вилугуюються з порід роздільного шару (“пориста” фільтрація у тонких порах). Її інтенсивність визначає хімічний склад і концентрацію розчинених речовин у порових розчинах, які зрештою потрапляють у водоносні горизонти і змінюють катіонний і аніонний склад підземних вод. Прісні порові розчини зазвичай відповідають хімічному складу ґрунтових вод ДАБ [4]. На території Київського мегаполісу знаходяться найбільш проникні глинисті роздільні шари. В умовах високої тріщинуватості і проникності роздільних слабкопроникних шарів захищеність підземних вод артезіанських водоносних горизонтів залежить від гідродинамічних і гідрохімічних режимів стану підземних вод, які змінюються під впливом природних і техногенних факторів.

Зазначене вище дає підстави прогнозувати, що зміни гідрологічного режиму залежно від пори року мають впливати на склад підземних питних вод, зокрема викликати сезонні коливання вмісту головних іонів системи карбонатно-кальцієвої рівноваги, рН ґрунтових вод, а також показників їхньої стабільності й агресивності. Основними компонентами карбонатно-кальцієвої рівноважної системи є іони H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , а також атмосферний CO_2 , який розчиняється у воді і частково утворює карбонатну кислоту H_2CO_3 [5, 6].

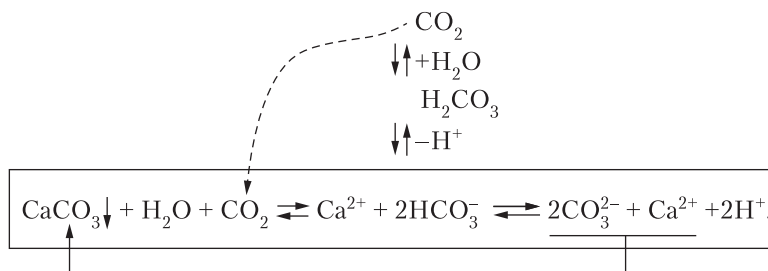


Рис. 1. Схема системи карбонатно-кальцієвої рівноваги

Така іонно-молекулярна система включає: адсорбційно-гідратаційну рівновагу розчину з газовим середовищем з утворенням розчиненого у воді вуглекислого газу (вільного CO_2 (CO_2^{B})), багатоступінчасту дисоціацію утвореної внаслідок розчинення частини CO_2^{B} карбонатної кислоти H_2CO_3 і гетерогенну рівновагу розчину з твердою фазою CaCO_3 . В цілому рівновага, яка встановлюється між цими компонентами в природній воді, описується схемою, показаною на рис. 1.

Надлишок CO_2 переводить важкорозчинний кальцію карбонат у розчинний $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, тобто стає причиною розчинення карбонатних утворень у водному середовищі з встановленням нової рівноваги.

Вуглекислий газ (CO_2) може надходити в підземні води з атмосфери, утворюватися під час біохімічних і хімічних процесів у підземних умовах. Особливість входження CO_2 в систему карбонатно-кальцієвої рівноваги в підземних водах пов'язана зі збільшенням його розчинності з утворенням гідрогенкарбонат- та карбонат-іонів з глибиною (згідно із законом Генрі) і відповідним зниженням температури. Відтак кількість молекулярного CO_2 у воді знижується. Вміст CO_2 у підземних водах зменшується і внаслідок перебігу процесів фотосинтезу або виділення CO_2 в атмосферу (зокрема, під впливом температурного фактору). Це, у свою чергу, спричиняє зміщення рівноваги в напрямку накопичення карбонатних порід внаслідок розкладання кальцію (або магнію) гідрогенкарбонату. Таким чином, розчинення та осадження карбонатів (переважно CaCO_3) — це два безперервних і різноспрямованих процеси, що відбуваються одночасно.

Порушення стану карбонатно-кальцієвої рівноваги зумовлює виникнення нової рівноваги в умовах дії багатьох чинників: кліматичних змін, типу ґрунтів, водного режиму тощо. Практично кількісна взаємозалежність між компонентами у рівновазі визначається розчинністю твердої фази CaCO_3 і дисоціацією карбонатної кислоти за першою і другою стадіями, що залежать від температури (t), коефіцієнтів активності іонів (f), тиску (P) і можуть бути виражені через її константи дисоціації ($K_{\text{I}}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, $K_{\text{II}}(\text{HCO}_3^-)$) та добутку розчинності CaCO_3 ($\text{DP}_{\text{CaCO}_3}$). Для характеристики рівня відхилення системи від стану рівноваги зазвичай керуються результатами вивчення двох взаємно пов'язаних величин: вмісту надлишкового CO_2 порівняно з рівноважним, тобто агресивного CO_2 (CO_2^{arp}), та ступеня насиченості води кальцію карбонатом ($\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$).

Наша мета — дослідження сезонних коливань вмісту іонів карбонатно-кальцієвої рівноваги в підземних питних водах західної частини Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну, зокрема міст Бровари та Васильків Київської області; вивчення для них сезонних коливань таких показників, як стабільність, агресивність, ступінь пересичення кальцію

карбонатом. За одержаними даними оцінювали сезонну динаміку змін іонно-молекулярного складу підземних вод і доцільність використання цих вод у побуті в первісному незміненному стані.

Матеріали та методи. Об'єктами дослідження сезонних змін показників агресивності і стабільності підземних питних вод нецентралізованого водопостачання Київської області стали підземні питні води міст Бровари та Васильків, які відрізняються за геохімічними і гідрогеологічними характеристиками: вода артезіанської свердловини (зразок 1) [бювет № 4 м. Бровари], а також колодязна (зразок 3) і джерельна (зразок 2) вода [м. Васильків]. Колодязна вода — це води верховодки, глибина колодязя до 4 м. Джерельну воду відбирали з вод, які виходять на поверхню з висхідного джерела, що живиться слабконапірними водами, очевидно, верхнього водоносного горизонту, оскільки джерело має невеликий гідростатичний тиск (без фонтануючих струменів води). Глибина свердловини 154 м, вона постачає води сеноманського, достатньо “чистого” водоносного горизонту. Вода бювету періодично досліджується за 20 показниками якості, зокрема на вміст деяких катіонів, аніонів та забруднювальних речовин, солевмісту, про що свідчать звіти хіміко-бактеріологічної лабораторії питної води комунального підприємства Броварської міськради “Броваритепловодоенергія”.

Відбір зразків води проводили за методом одноразового відбирання проб, який зазвичай застосовують для аналізу глибинних підземних вод, хімічний склад яких вважають більш-менш стабільним у часі, просторі та з глибиною. Для відібраних зразків води за відомими методиками [7–9] експериментально визначали кислотність, лужність (табл. 1), карбонатну твердість і вміст катіонів кальцію й магнію (табл. 2). Концентрацію іонів гідрогену (H^+) визначали методом рН-метрії з використанням скляного електрода (рН-метр METTLER TOLEDO серії SevenCompact™).

Результати та їх обговорення. Результати експериментальних досліджень наведені в табл. 1, 2.

На основі одержаних впродовж квітня–жовтня 2017 р. експериментальних даних для зразків (1–3) підземних вод обчислювали показники іонно-молекулярного складу карбонатно-кальцієвої рівноважної системи за наведеним нижче алгоритмом (за формулами (1)–(8)). Результати розрахунків наведені в табл. 3.

За експериментальними значеннями загальної лужності обчислювали вміст вільного CO_2 (як суми розчиненого CO_2 і H_2CO_3 , що виникає внаслідок часткової (не більш як 1 %) взаємодії вуглекислого газу з молекулами води). Загалом для цього існує два способи. Перший (аналітичний) спосіб базується на величинах константи дисоціації H_2CO_3 за першим ступенем, рН та іонної сили водного розчину:

$$[CO_2]^B = \frac{L_{\text{заг}} \cdot 1000}{K_1 \cdot 10^{pH} + 0,5\sqrt{\quad}}, \text{ моль/л.}$$

Другий спосіб, використаний у дослідженні, дає змогу встановити вміст CO_2^B залежно від показників лужності з врахуванням солевмісту і температури проб води за номограмою:

$$[CO_2^B] = [CO_2^B]_H \cdot a, \quad (1)$$

де $[\text{CO}_2^{\text{B}}]_{\text{H}}$ – визначений за номограмою (для сухого залишку 200 мг/л) вміст вільного вуглекислого газу, мг/л [10]; $a = 0,96$ – коефіцієнт, визначений за таблицею, який враховує сухий залишок досліджуваних вод (в межах від 200 до 300 мг/л) [11].

Вміст іонів HCO_3^- згідно із закономірностями розподільної діаграми карбонатної системи природних вод можна було б прийняти таким, що дорівнює вимірянній загальній лужності, оскільки рН усіх проб води не виходить за межі інтервалу 6,5–8,3 – при таких значеннях рН лужність вод, як відомо, визначається переважно вмістом аніонів HCO_3^- . Більш точний результат вмісту іонів $[\text{HCO}_3^-]$ одержали з використанням обчисленого попередньо за номограмою (формула (1)) значення CO_2^{B} (H_2CO_3) за формулою

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1}, \quad (2)$$

Таблиця 1. Показники кислотності та лужності зразків (1–3) підземних вод

Місяць	Показник якості	Номер зразка		
		1	2	3
Квітень	рН	6,38	7,3	6,86
	Заг. кислотність, моль/л	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	Лужність, L_0 , моль/л	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
	Лужність, $L_{\text{нас}}$, моль/л	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Травень	рН	7,4	7,7	7,8
	Заг. кислотність, моль/л	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	Лужність, L_0 , моль/л	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
	Лужність, $L_{\text{нас}}$, моль/л	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
Червень	рН	7,3	8,1	7,9
	Заг. кислотність, моль/л	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
	Лужність, L_0 , моль/л	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
	Лужність, $L_{\text{нас}}$, моль/л	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Жовтень	рН	6,8	7,1	7,4
	Заг. кислотність, моль/л	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	Лужність, L_0 , моль/л	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
	Лужність, $L_{\text{нас}}$, моль/л	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 2. Показники вмісту Ca^{2+} , Mg^{2+} і карбонатної твердості підземних вод, ммоль/л

Вміст катіонів	Квітень			Травень			Червень			Жовтень		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ca^{2+}	8,3	8,3	2,3	8,9	2,9	7,7	7,6	2,5	3,2	1,1	3,1	2,5
Mg^{2+}	2,7	2,6	1,5	3,3	2,4	2,2	4,6	3,8	7,7	6,1	3,1	1,0
($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)	11	11	3,8	12,1	5,3	9,9	12,2	6,3	10,8	17,4	6,3	3,5

де $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ (моль/л) – константа дисоціації карбонатної кислоти за першою стадією. Вміст іонів CO_3^{2-} розраховували далі за рівнянням

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{II} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}, \quad (3)$$

де $K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ (моль/л) – константа дисоціації карбонатної кислоти за другим ступенем. Кількість $[\text{CO}_2^{\text{рівн}}]$ з урахуванням іонної сили розчину обчислювали за формулою [12]

$$\lg[\text{CO}_2^{\text{рівн}}] = pK_1 - pK_{II} + p\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} + 2\lg[\text{HCO}_3^-] + \lg[\text{Ca}^{2+}] - 3\sqrt{I}. \quad (4)$$

Вміст агресивного вуглекислого газу ($\text{CO}_2^{\text{агр}}$) визначали за методикою, описаною в роботі [13], з використанням значень вільного та рівноважного (зв'язаного) CO_2 .

Для характеристики ступеня насичення природної води кальцієм (або магнієм) карбонатом користувались показником індексу насичення (SI), що обчислюється як логарифм відношення добутку активностей іонів водного розчину до добутку розчинності твердої фази, утвореної з цих іонів:

Таблиця 3. Показники іонно-молекулярного складу системи карбонатно-кальцієвої рівноваги

Місяць	Вміст основних компонентів карбонатної рівноваги	Номер зразка		
		1	2	3
Квітень	$\text{CO}_2^{\text{в}}$, мг/л (ммоль/л)	300,0 (6,8)	43,0 (1,0)	96,0 (2,2)
	$\text{CO}_2^{\text{рівн}}$, мг/л (ммоль/л)	132,0 (3,0)	202,4 (4,6)	49,3 (1,1)
	$\text{CO}_2^{\text{агр}}$, мг/л (ммоль/л)	171,6 (3,9)	40,5 (0,9)	80,7 (1,8)
	HCO_3^- , ммоль/л	6,9	8,4	7,8
	CO_3^{2-} , 10^{-3} , ммоль/л	0,9	9,4	3,7
Травень	$\text{CO}_2^{\text{в}}$, мг/л (ммоль/л)	41,5 (0,9)	13,0 (0,3)	14,0 (0,3)
	$\text{CO}_2^{\text{рівн}}$, мг/л (ммоль/л)	229,0 (5,2)	44,0 (1,0)	202,0 (4,6)
	$\text{CO}_2^{\text{агр}}$, мг/л (ммоль/л)	39,4 (0,9)	12,9 (0,3)	13,6 (0,3)
	HCO_3^- , ммоль/л	9,0	5,9	8,6
	CO_3^{2-} , 10^{-3} , ммоль/л	11,2	14,9	30,1
Червень	$\text{CO}_2^{\text{в}}$, мг/л (ммоль/л)	30,0 (0,6)	12,0 (0,2)	8,0 (0,2)
	$\text{CO}_2^{\text{рівн}}$, мг/л (ммоль/л)	74,8 (1,7)	160,0 (3,6)	34,3 (0,8)
	$\text{CO}_2^{\text{агр}}$, мг/л (ммоль/л)	29,1 (0,7)	12,0 (0,3)	8,0 (0,2)
	HCO_3^- , ммоль/л	5,2	12,9	5,5
	CO_3^{2-} , 10^{-3} , ммоль/л	5,2	80,3	221,2
Жовтень	$\text{CO}_2^{\text{в}}$, мг/л (ммоль/л)	145,0 (3,3)	60,0 (1,4)	32,0 (0,7)
	$\text{CO}_2^{\text{рівн}}$, мг/л (ммоль/л)	246,0 (5,6)	70,4 (1,6)	70,4 (1,6)
	$\text{CO}_2^{\text{агр}}$, мг/л (ммоль/л)	108,4 (2,5)	55,0 (1,3)	31,2 (0,7)
	HCO_3^- , ммоль/л	8,3	7,3	7,5
	CO_3^{2-} , 10^{-3} , ммоль/л	2,7	5,1	10,0

$$SI_{CaCO_3} = \lg \frac{a(Ca^{2+}) \cdot a(CO_3^{2-})}{DP_{CaCO_3}}, \quad (5)$$

де $a_{Ca^{2+}}$, $a_{CO_3^{2-}}$ — активність розчинених іонів відповідно кальцію та карбонатних іонів; DP_{CaCO_3} — добуток розчинності кальцію карбонату (кальциту).

Як видно з формули (5), у разі додатної величини SI розчин пересичений відносно відповідного мінералу. Якщо значення SI від'ємні, система недонасичена відносно твердої фази. У стані термодинамічної рівноваги $SI = 0$. Отже, більше абсолютне значення індексу насичення свідчить про більше відхилення системи від стану рівноваги, а у разі додатних значень — про більшу ймовірність утворення осаду.

Показник стабільності води (C) визначали “методом карбонатних досліджень” за відношенням експериментально визначених величин: загальної лужності (L_0) води та лужності тієї ж води, насиченої кальцію карбонатом ($L_{нас}$):

$$C = \frac{L_0}{L_{нас}}. \quad (6)$$

За цим показником стабільною вважається вода, яка не утворює і не розчиняє відкладень карбонатів: ступінь відхилення водної системи від стабільного стану показує її здатність до осадження накипу або активізації перебігу процесів корозії. За умови $C = 1$ вода є стабільною; $C > 1$ — вода нестабільна і здатна до утворення осадів карбонатів; $C < 1$ — вода агресивна, під дією якої карбонати переходять у розчинні гідрогенкарбонати.

Агресивність води зазвичай оцінюють за величиною індексу насичення Ланжельє (LSI), який обчислювали за формулою

$$LSI = pH_0 - pH_s, \quad (7)$$

де pH_0 — виміряне значення pH води; pH_s — значення pH рівноважного насичення води $CaCO_3$. Величину pH_s визначали за формулою [10]

$$pH_s = pK_{II} - pDP_{CaCO_3} - \lg[Ca^{2+}] - \lg(L_{зар}) + 2,5\sqrt{I} \quad (8)$$

на підставі показників аналізу води: температури під час відбору проби, вмісту іонів кальцію, лужності й іонної сили розчину. У разі $LSI > 0$ вода сприяє утворенню карбонатних відкладень, але є неагресивною в корозійному відношенні. Стабільна вода має значення LSI , близькі до 0. Іонну силу зразків підземних вод обчислювали з урахуванням вмісту основних іонів, які визначають гідрогенкарбонатний кальцієво-магнієвий клас вод Київського мегаполісу. Результати обчислення показників стабільності й агресивності досліджуваних зразків води наведені в табл. 4.

Згідно з даними Державного інформаційного геологічного фонду України щодо кліматичних сезонних змін у середині березня—квітні 2017 р. відмічалися аномальні для весни явища — сильні снігопади [2]. Утворювався та деякий час утримувався сніговий покрив заввишки 20—40 см, що було вище, ніж взимку. Найбільш несприятливим погодним явищем була весняно-літня атмосферна посуха, яка, внаслідок дефіциту опадів, поступово розвивалася і поширилася у травні—червні, коли недобір опадів у багатьох областях досяг

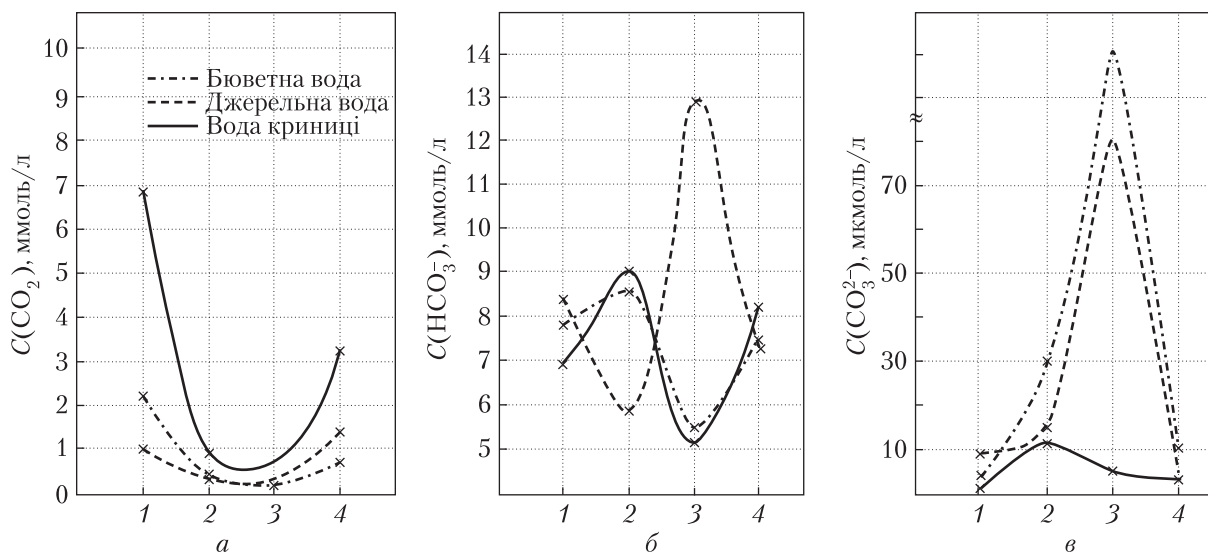


Рис. 2. Вміст основних компонентів карбонатно-кальцієвої рівноваги: *a* – вміст CO_2 ; *б* – вміст іонів HCO_3^- ; *в* – вміст іонів CO_3^{2-} . 1 – квітень; 2 – травень; 3 – червень; 4 – жовтень

50–70 % норми. Розвиток атмосферної посухи супроводжувався стрімким падінням запасів вологи у всіх шарах ґрунту. Станом на 10 червня в Україні (крім західних областей) спостерігалася вже повітряно-ґрунтова посуха різної інтенсивності – запаси вологи у метровому шарі ґрунту були майже вичерпані. Найжорсткіші умови склалися в Київській, Черкаській, Полтавській і Кіровоградській областях. Весняно-літня посуха поступово перейшла в літньо–осінню (липень – перша половина вересня). Восени у першій декаді жовтня випала найбільша кількість опадів за період спостережень 1961–2016 рр.

Періоди сезонних коливань кількості атмосферних опадів (квітень, жовтень) корелюють з даними щодо накопичення вільного вуглекислого газу в усіх без винятку досліджуваних підземних водах (рис. 2, *a*).

Так, збільшення кількості розчиненого у воді вуглекислого газу припадає на квітень і жовтень, коли відмічалась аномально велика кількість опадів, а досить істотне його змен-

Таблиця 4. Сезонні зміни показників стабільності та агресивності зразків (1–3) підземних вод

Показник	Квітень			Травень			Червень			Жовтень		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Стабільність (С)	1,4	1,4	1,4	1,0	1,1	1,1	1,0	2,0	1,3	1,4	1,9	2,1
Індекс Ланжелє												
pH_s	6,8	6,9	7,2	6,8	7,2	7,4	7,1	7,3	6,4	6,7	7,5	7,1
LSI	0,9	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,2	1,0	1,0	1,0
$\text{CO}_2^{\text{в}}/\text{CO}_2^{\text{рівн}}$	2,2	0,2	1,9	0,2	0,3	0,1	0,4	0,1	0,2	0,6	0,9	0,5
$\text{CO}_2^{\text{агр}}/\text{CO}_2^{\text{в}}$	0,6	0,9	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8	0,9	1,0

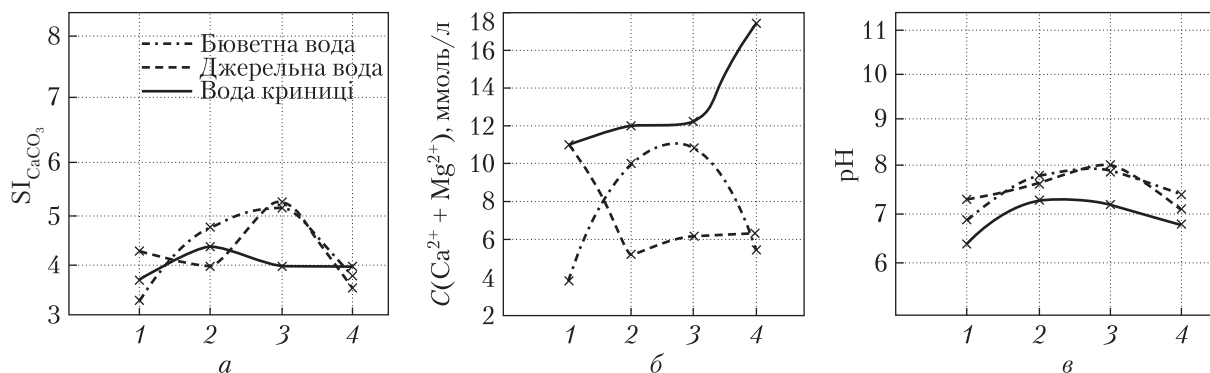


Рис. 3. Показники якості досліджуваних зразків води: *a* – ступінь пересичення кальцію карбонатом; *б* – карбонатна твердість; *в* – рН. 1 – квітень; 2 – травень; 3 – червень; 4 – жовтень

шення реєструється в посушливий період (кінець травня—початок жовтня). У водах криниці (зразок 3) розчиняється найбільша кількість CO_2^{B} , що очевидно, пов'язано з додатковим збагаченням ґрунтових вод продуктами розкладання гумусових речовин або болотними водами. Для джерельної води (зразок 2) та бюветної (зразок 1) вміст CO_2^{B} значно менший.

Проте слід відзначити, що в сезон танення снігів (березень—квітень) серед усіх досліджуваних зразків вод насиченість вуглекислим газом води джерела є найменшою. Цей результат можна пояснити, якщо врахувати зниження карбонатної твердості води у квітні—травні (рис. 3, б).

Імовірно, під дією гідростатичного тиску на етапі виходу води джерела на поверхню землі дещо зменшується парціальний тиск CO_2 і, відповідно, карбонатно-кальцієва рівновага води зміщується в напрямку утворення твердої фази кальцію карбонату – вміст іонів кальцію у воді і твердість води впродовж квітня—травня істотно спадає.

Вуглекислий газ, що надходить у підземні води в сезон танення снігів, входить переважно в систему карбонатно-кальцієвої рівноваги і вода залишається корозійно неагресивною, що підтверджується значеннями індексу Ланжелє. Загалом за весь період спостережень значення LSI були більшими за 0 і залишалися практично в межах ≈ 1 . Коефіцієнт стабільності води змінювався від +1 до +2 ($C \geq 1$), причому найнижчі його значення реєструвалися в посушливий період. Така вода здатна до утворення карбонатних відкладень, що підтверджується досить високим ступенем пересичення (у 3–5 разів) усіх зразків підземних вод кальцію карбонатом (див. рис. 3, а).

Максимальне значення вмісту іонів CO_3^{2-} у водах у посушливий період збігається з максимальною величиною ступеня пересичення $\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$ (див. рис. 3, а) і найбільшими значеннями рН (див. рис. 3, в). Проте збільшення концентрації карбонатних іонів не спричиняє виведення в осад кальцію карбонату. Це пояснюють характерним для карбонатно-кальцієвої системи підземних вод станом пересичення CaCO_3 , який може існувати впродовж тривалого часу без утворення твердої фази. Пересичення кальцію карбонатом у 2–3 рази в природних водах є постійним явищем, хоча може доходити і до 50 разів [14, 15]. Вважають, що причинами утворення пересичених розчинів є невисокі концентрації аніонів CO_3^{2-} і переважаюча кількість іонів HCO_3^- у водах, рН яких коливається в межах 6–8, що і спостерігається для досліджуваних підземних вод (див. рис. 2, б, в і 3, в). За таких співвід-

ношень необхідна для початку кристалізації CaCO_3 просторова орієнтація іонів CO_3^{2-} утруднена великою кількістю оточуючих іонів HCO_3^- .

Сезонні зміни величини рН (див. рис. 3, *в*) відповідають коливанням вмісту вуглекислого газу: у період весняних опадів відбувається поглинання підземними водами CO_2^B (див. рис. 2, *а*), розчинення якого зумовлює утворення карбонатної кислоти і зниження рН. Максимум значень рН припадає на посушливий період, коли вміст CO_2 найменший і найбільшою є концентрація карбонат-іонів. Восени, починаючи з жовтня, з поверненням сезону дощів і зниженням температури вміст вільного вуглекислого газу в підземних водах знову зростає, причому більшою мірою для ґрунтових колодязних вод, а рН і ступінь пересичення кальцію карбонатом знову знижується.

Слід відзначити, що за результатами досліджень сезонні зміни вмісту іонів HCO_3^- (див. рис. 2, *б*) мають коливальний характер: їх появу спричиняє, з одного боку, розчинення CO_2 з утворенням карбонатної кислоти і її подальшої дисоціації за першим ступенем, а з іншого – перехід $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$ внаслідок виходу CO_2 з рівноважної системи і осадження карбонатів. Тому мінімуму на кривих сезонних змін концентрації іонів HCO_3^- (див. рис. 2, *б*) відповідає максимум на кривих сезонних змін вмісту іонів CO_3^{2-} (див. рис. 2, *в*), рН (див. рис. 3, *в*) і SI_{CaCO_3} (див. рис. 3, *а*).

Таким чином, на підставі результатів досліджень можна стверджувати, що процеси карбонатно-кальцієвої рівноважної системи підземних вод Київської області в межах міст Бровари і Васильків тісно взаємопов'язані з атмосферними опадами і залежать від кліматичних умов кожного сезону року. Причиною цього явища є тріщинуватість порід водотривких товщ і вертикальна фільтрація підземних вод між водоносними горизонтами. Тому в усіх водоносних горизонтах у сезони інтенсивних опадів і низьких температур зростає вміст вільного CO_2 , який переважно входить в систему карбонатно-кальцієвої рівноваги. Підземні води мають достатньо високий ступінь пересичення CaCO_3 , який знаходиться в розчинному метастабільному стані, проте з виходом на поверхню легко переходить у стан важкорозчинних карбонатів (осадів). Отже, перед використанням такі води потребують додаткового очищення для зниження карбонатної твердості води.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Афанасьев С.О., Бабчук В.С., Бонь О.В., Васильев С.В., Вихрист С.М., Гребінь В.В., Кір'янова К.В., Кухарчук Г.В., Кошляков О.Є., Лисюк О.Г., Набиванець Ю.Б., Ободовський О.Г., Осадча Н.М., Хільчевський В.К., Хорев М.Ю., Ярошевич О.Є. Терміни та визначення водних Директив Європейського Союзу. Київ: Інтерсервіс, 2015. 32 с. URL: http://www.geo.univ.kiev.ua/images/doc_file/Water_glossary_.pdf
2. Стан підземних вод України. Київ: Державна служба геології та надр України, Державне науково-виробниче підприємство "Державний інформаційний геологічний фонд України", 2018. 121 с.
3. Жовинский Э.Я., Комов И.Л., Диденко П.И., Макаренко Н.Н., Крюченко Н.О. Связь гидрохимических аномалий радона и фтора с участками тектонических нарушений (на примере г. Киев). *Пошукова та екологічна геохімія*. 2004. № 4. С. 56–60.
4. Підземні води: ресурси, використання, якість /Державна служба геології та надр України. URL: <http://www.geo.gov.ua/groundwater/>
5. Сніжко С.І. Теорія і методи аналізу регіональних гідрохімічних систем. Київ: Ніка-Центр, 2004. 394 с.
6. Сухоробрый А.А. Химический состав поровых растворов слабопроницаемых слоев как показатель защищенности подземных вод. *Геол. журн*. 2018. № 1. С. 17–27. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2018.1.126417>

7. Злобіна К.С., Кураєва І.В., Кроїк Г.А. Особливості хімічного складу підземних вод Києва, що використовуються для біовітального водопостачання. Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Геологія. Географія. 2011. 19, № 3/2. С. 58–63. <https://doi.org/10.15421/111112>
8. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни “Хімія води” (для студентів 3 курсу денної та заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060103 – “Гідротехніка (водні ресурси)”): Панайотова Т.Д., Зайцева І.С. (уклад.) / Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. Харків, 2011. 87 с.
9. Технологія питної води: лабораторний практикум для студентів напряму підготовки 6.051701 “Харчові технології та інженерія” ден. форми навч.: Грабовська О.В., Деменюк О.М. (уклад.). Київ: НУХТ, 2014. 37 с. URL: https://studopedia.su/11_121350_zagalni-vidomosti.html
10. Олейник Т.П., Маковецкая Е.А. Методические указания по дисциплине “Химия воды и микробиология” для выполнения расчетно-графической работы на тему: “Определение качественного и количественного химического состава природной воды”. Одесса, 2014. 55 с. URL: <https://studfiles.net/preview/5166221/>
11. Черкинський С.Н. Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы. 5-е изд., перераб. и доп. Москва: Стройиздат, 1977. 224 с.
12. Рушников А.Ю. О некоторых особенностях расчёта индекса стабильности воды Ланжелье. С. О. К. 2017. № 7. URL: <https://www.c-o-k.ru/archive-cok?num=7&year=2017>
13. Линник Л.И. Химия воды и микробиология: конспект лекций для студентов специальности 1–70 04 03 “Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов”; специализация 1–70 04 03 02 “Техническая эксплуатация и реконструкция систем водоснабжения и водоотведения”. Новополюцк: ПГУ, 2015. 235 с.
14. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Морозов А.Н., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. Кинетика кристаллизации карбоната кальция в условиях стехиометрического соотношения компонентов. *Журн. физ. химии*. 2016. 90, № 12. С. 1779–1784. <https://doi.org/10.7868/S0044453716120232>
15. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Петропавловский И.А. Определение растворимости и спонтанного снятия пересыщения в водных растворах карбоната кальция. *Вода: химия и экология*. 2015. № 2. С. 72–76.

Надійшло до редакції 11.03.2020

REFERENCES

1. Afanasyev, S. O., Babchuk, V. S., Bon, O. V., Vasyliov, S. V., Vykhryst, S. M., Grebin, V. V., Kirianova, K. V., Kukharchuk, G. V., Koshliakov, O. E., Lysiuk, O. G., Nabyvanets, Y. B., Obodovskyi, O. G., Osadcha, N. M., Khilchevskiy, V. K., Khorev, M. Yu. & Yaroshevych, O. E. (2015). Terms and definitions of the Water Directives of the European Union. (in Ukrainian). Retrieved from http://www.geo.univ.kiev.ua/images/doc_file/Water_glossary_.pdf
2. Groundwater status of Ukraine. (2018). Kyiv: State Service of Geology and Subsoil of Ukraine, State Scientific and Production Enterprise “State Information Geological Fund of Ukraine” (in Ukrainian).
3. Zhovinskyi, E. Ya., Komov, I. L., Didenko, P. I., Makarenko, N. N. & Kriuchenko, N. O. (2004). Relation of hydrochemical anomalies of radon and fluorine with sites of tectonic disturbances (for example, Kiev). *Poshukova ta ekolohichna heokhimiia*, No. 4, pp. 56-60 (in Russian).
4. Groundwater: resources, use, quality. State Service of Geology and Subsoil of Ukraine. Retrieved from <http://www.geo.gov.ua/groundwater/>
5. Snizhko, S. I. (2004). Theory and methods of analysis of regional hydrochemical systems. Kyiv: Nika-Center (in Ukrainian).
6. Sukhorebryi, A. A. (2018). The chemical composition of pore solutions in low-permeable layers as an indicator of groundwater protectability. *Geol. J.*, No. 1, pp. 17-27 (in Russian). <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2018.1.126417>
7. Zlobina, K. S., Kuraeva, I. V. & Kroik, G. A. (2011). Features chemical composition of groundwater Kyiv used for pump-room supply. *Visnyk Dnipropetrovskoho Universytetu. Ser. Heolohiia. Heohrafiia*, 19, No. 3/2, pp. 58-63 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15421/111112>
8. Panaiotova, T. D. & Zaitseva, I. S. (Eds.). (2011). Methodical instructions for carrying out laboratory work in the discipline “Water Chemistry”. Kharkiv (in Ukrainian).

9. Grabovska, O. V. & Demeniuk, O. M. (2014). Drinking water technology. Kyiv (in Ukrainian). Retrieved from https://studopedia.su/11_121350_zagalni-vidomosti.html
10. Oleinik, T. P. & Makovetskaia, E. A. (2014). Methodical instructions on the discipline “Water chemistry and microbiology” for performing the calculation and graphic work on the theme: “Determination of qualitative and quantitative chemical composition of natural water”. Odessa (in Russian). Retrieved from <https://studfiles.net/preview/5166221/>
11. Cherkinskii, S. N. (1977). Sanitary conditions for the discharge of wastewater into reservoirs. Moscow: Stroiizdat (in Russian).
12. Rushnikov, A. Yu. (2017). Some features of the calculation of the Langhelle Water Stability Index. S. O. K., No. 7 (in Russian). Retrieved from <https://www.c-o-k.ru/archive-cok?num=7&year=2017>
13. Lynnyk, L. I. (2015). Water chemistry and microbiology: lecture notes. Novopolotsk (in Russian).
14. Pochitalkina, I. A., Kekin, P. A., Morozov, A. N., Petropavlovskii, I. A. & Kondokov, D. F. (2016). Kinetics of crystallization of calcium carbonate under conditions of stoichiometric ratio of components. Zhurn. Fiz. khimii, 90, No. 12, pp. 1779-1784 (in Russian).
15. Pochitalkina, I. A., Kekin, P. A. & Petropavlovskii, I. A. (2016). Determination of solubility and spontaneous removal of supersaturation in aqueous solutions of calcium carbonate. Voda: khimiya i ekologiya, No. 2, pp. 72-76 (in Russian).

Received 11.03.2020

*І.В. Калінін*¹, *В.А. Богатиренко*¹, *М.А. Біленко*¹,
*В.А. Нестеровський*², *В.А. Євдокименко*³

¹ Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, Київ

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

³ Інститут біоорганічної хімії і нафтехімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ
E-mail: kalininihor@gmail.com

СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ КАРБОНАТНО-КАЛЬЦИЕВОЙ РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ В ПИТЬЕВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ КИЕВСКОЙ ОБЛАСТИ

Показано, что частота отклонения качества питьевой воды водопроводов Украины от нормативных требований является основной причиной того, что для населения Украины актуально использование подземных питьевых вод нецентрализованного водоснабжения. Выявлено, что ионно-молекулярный состав подземных вод Киевской области нестабилен вследствие трещиноватости водоустойчивых пород, что определяет качество подземных вод и условия их использования населением. Представлены результаты изучения содержания основных компонентов ионно-молекулярного состава системы карбонатно-кальциевого равновесия на примере подземных питьевых вод различного происхождения западной части Днепровско-Донецкого артезианского бассейна (ДАБ) Киевской области вблизи Киева. Показано, что эти изменения взаимосвязаны с климатическими условиями года и особенностями гидрогеологического режима ДАБ.

Ключевые слова: *подземные питьевые воды, Днепровско-Донецкий артезианский бассейн в пределах Киевской области, показатели карбонатно-кальциевой равновесной системы, агрессивность и стабильность подземных вод.*

I.V. Kalinin¹, V.A. Bogatyrenko¹, M.A. Bilenko¹,
V.A. Nesterovskiy², V.A. Yevdokymenko³

¹National Pedagogical Dragomanov University, Kyiv

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

³V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: kalininihor@gmail.com

CARBONATE-CALCIUM EQUILIBRIUM ION CONTENT IN DRINKING GROUNDWATER OF THE KYIV REGION

Currently, the quality of water resources is becoming a factor that limits and regulates water use processes, and, most of all, it relates to drinking water. Increasing frequency of deviations of the drinking water quality of water supply systems of Ukraine from the regulatory requirements is the main reason for the use of underground drinking water of non-centralized water supply for the population of Ukraine. Groundwater is usually more protected from the effects of industrial and economic activities. The groundwater of the Kyiv region is represented by the aquifer complex of the western part of the Dnieper-Donets artesian basin (DAB): the Quaternary tier (at depths of 30–50 m), Kharkiv horizon (≈ 90 m), Buchach horizon (within 60–120 m depth), aquifer the Cenomanian-Callovia horizons (120–160 m) and Middle Jurassic deposits. According to the hydrogeological model, this artesian system is characterized by the intense vertical water exchange of mainly downward filtration of gravitational groundwater due to the high fracture and permeability of separate weakly permeable layers. Through pores and cracks, a considerable mass transfer of dissolved chemicals occurs, which causes the variable cationic and anionic compositions of groundwater, as well as concentration fluctuations of pore solutions. The surface water, whose quality is highly dependent on both climatic conditions and human activity, gradually penetrate through a system of pores and cracks into the artesian basins of the DAB, creating the prerequisites for their contamination. Accordingly, the monitoring of the state of groundwater within the Kyiv region is necessary and should be permanent.

The results of experimental data on the groundwater quality, namely pH, total acidity, alkalinity, and content of calcium and magnesium ions are obtained in the period April–October 2017. On their basis, the parameters of the ionic molecular composition of the carbonate-calcium equilibrium system were calculated, as well as the aggressiveness and stability of groundwater depending on the season – spring, summer, and autumn. It is shown that the changes of the carbonate-calcium equilibrium in the groundwater system of the Kyiv region are closely interconnected with the atmospheric precipitation and depend on the periods of seasonal fluctuations of precipitation (maximum falls in April and October 2017), according to the State Geological Information Fund of Ukraine on climate seasonal changes in 2017. In all aquifers during the periods of intense rainfall and low temperatures, the content of free CO_2 increases, which is mainly included in the carbonate-calcium equilibrium system. Fluctuations in the carbon dioxide content also correspond to seasonal changes in pH: the more CO_2 is dissolved in water, the lower the pH.

In the dry season, the maximum content of CO_3^{2-} ions in the water is observed, which, in turn, coincides with the maximum value of the degree of saturation of $\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$. Groundwater has a sufficiently high degree of saturation of CaCO_3 , the metastable nature of which is explained by the low concentrations of CO_3^{2-} anions and the predominant amount of HCO_3^- ions, provided that the pH fluctuates within $\text{pH} = 6 \div 8$. Upon reaching the surface, such carbonates (sediments) are easily formed in such waters. Therefore, before use, groundwater within the Kyiv region, the additional purification is needed to reduce the carbonate hardness of water. According to the Langelier index, they are not corrosive.

Keywords: *underground drinking water, Dnieper-Donets artesian basin within the Kiev region, carbonate-calcium equilibrium system indicators, aggressiveness and stability of groundwater.*