

ГІДРОХІМІЧНА АНОМАЛЬНІСТЬ ПОРОВИХ РОЗЧИНІВ СЛАБОПРОНИКНИХ ГЛИНИСТИХ ПОРІД ПЛАТФОРМНИХ АРТЕЗІАНСЬКИХ БАСЕЙНІВ УКРАЇНИ**HYDROCHEMICAL ANOMALY OF PORE SOLUTIONS OF LOW-PERMEABILITY CLAYEY ROCKS OF PLATFORM ARTESIAN BASINS OF UKRAINE**

А. О. Сухоребрій, І. Л. Колябіна
Arnold O. Sukhorebriy, Iryna L. Koliabina

Institute of Geological Sciences, NAS of Ukraine, 55-b O. Honchara Str., Kyiv Ukraine, 01601
(asukhorebriy.igs.nasu@gmail.com, kolira_igns@i.ua)

Наведено результати дослідження гіdroхімічних аномальностей порових розчинів слабопроникних глинистих порід платформних артезіанських басейнів України на прикладі двох басейнів — Дніпровського і Причорноморського. Внаслідок вертикального перетікання артезіанські води можуть змінювати свій хімічний склад, утворюючи горизонти порових розчинів, склад яких є аномальним по відношенню до водоносних горизонтів і комплексів. Такий аномальний склад вод зафіксовано у порових розчинах північно-західної частини Дніпровського артезіанського басейну, палеогенових глинистих верств у його південній і центральній частинах та палеогенових глинисто-мергельних порід. Деякі порові розчини юрських глинистих порід східної частини Дніпровського артезіанського басейну також можна віднести до аномальних. Аномальні порові розчини глинистих порід Причорноморського артезіанського басейну відрізняються від порових розчинів Дніпровського артезіанського басейну більш високою мінералізацією та хлоридним аніонним складом, що пов'язано з їх седиментогенним походженням і тісним зв'язком із седиментогенними морськими водами. Вони містяться як у четвертинних, так і в палеогенових глинистих породах. Показано, що окрему групу аномальних порових розчинів складають порові розчини з підвищеною концентрацією і специфічним складом мікрокомпонентів. Підвищена концентрація біогенних мікрокомпонентів характерна для порових розчинів донних відкладів водойм — озер, річок, водосховищ, лиманів. У зоні інтенсивного водообміну платформних артезіанських басейнів в окремих шарах глинистих порід (зокрема, юрських) також трапляються порові розчини з аномальним вмістом біогенних елементів — амонію, кремнію, фосфору. Загалом, аналіз аномальних порових розчинів слабопроникних шарів свідчить про складний характер гіdroгеохімічного розвитку континентальних артезіанських басейнів України.

Ключові слова: порові розчини, Дніпровський артезіанський басейн, Причорноморський артезіанський басейн, водообмін, аномальний склад природних вод.

This paper presents the results of the study of hydrochemical anomalies of pore solutions of low-permeability clayey rocks of platform artesian basins of Ukraine on the example of two basins — Dnipro and Black Sea. As a result of vertical flow, artesian waters can change their chemical composition and form pore water horizons of anomalous composition in relation to aquifers and complexes. Such anomalous water composition has been recorded in the pore solutions of the northwestern part of the Dnipro artesian basin, in the pore solutions of the Palaeogene clay beds in the southern and central parts of the Dnipro artesian basin, and in the pore solutions of the Palaeogene clay-marl rocks of the Dnipro artesian basin. A number of pore solutions of Jurassic clay in the eastern part of the Dnipro artesian basin can also be classified as anomalous. Anomalous pore solutions of clay rocks in the Black Sea artesian basin differ from those in the Dnipro artesian basin in terms of higher mineralisation and chloride anionic composition, which is associated with their sedimentogenic origin and close connection with sedimentogenic marine waters. They are found in both Quaternary and Paleogene clayey rocks. It has been shown that a separate group of anomalous pore solutions consists of pore solutions with an increased concentration and specific composition of microcomponents. The increased concentration of biogenic microcomponents is typical for pore solutions of bottom sediments of water bodies — lakes, rivers, reservoirs, and estuaries. In the zone of intensive water exchange of platform artesian basins, pore solutions with anomalous content of biogenic elements, such as ammonium, silicon and phosphorus, are also found in certain layers of clay rocks (especially Jurassic). In general, the analysis of anomalous pore solutions of poorly permeable layers indicates the complex nature of hydrogeochemical development of continental artesian basins in Ukraine.

Keywords: pore solutions, Dnipro artesian basin, Black Sea artesian basin, water exchange, anomalous composition of natural waters.

Цитування: Сухоребрій А. О., Колябіна І. Л. Гіdroхімічна аномальність порових розчинів слабопроникних глинистих порід платформних артезіанських басейнів України. Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України. 2023. Т. 16, вип. 1. С. 111–121. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2023.308069>.

Citation: Sukhorebriy A. O., Koliabina I. L., 2023. Hydrochemical anomaly of pore solutions of low-permeability clayey rocks of platform artesian basins of Ukraine. Collection of scientific works of the Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine. Vol. 16. Iss. 1. Pp. 111–121. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2023.308069>.

ВСТУП

Порові розчини є ключовим фактором, який визначає як склад вод водоносних горизонтів, так і фізико-механічні властивості ґрунтів та порід (Di Maio et al., 2004; Cervi et al., 2010; Hanuláková et al., 2013; Yu et al., 2015; Ge et al., 2017; Zhou et al., 2021; Iranfar et al., 2023; Wang et al., 2023 та ін.).

Дослідження порових розчинів слабопроникних порід в Інституті геологічних наук започаткував член-кореспондент АН УРСР Андрій Євтихійович Бабинець в середині ХХ ст. (Бабинець, 1960). Далі дослідження формування і зміни хімічного складу розвивались у роботах багатьох дослідників — Н. П. Затенацької, П. А. Крюкова, Р. І. Злочевської, А. В. Кудельського, Н. П. Матвєєвої, Г. В. Богомолова, В. В. Колодія, Т. П. Сиван та ін. Ці дослідження продовжуються до теперішнього часу та охопили практично всі основні райони Дніпровського (ДАБ) і Причорноморського (ПАБ) артезіанських басейнів. Зокрема, у роботі (Стандніченко, 2012) показано, що мінеральні новоутворення теригенної формації нижньої пермі центральної та південно-східної частин Дніпровсько-Донецької западини сформувалися в результаті взаємодії в системі «флюїд (розсіл) — порода» (переважно процесів обмінної адсорбції та осадження з перенасичених розчинів). Порові розчини глинистих порід — це зв'язана з глинистими мінералами підземна вода, що насичує пори глинистих порід. Як було встановлено багатьма гідрогеологічними роботами, через глинисті шари, що перемежуються з водоносними шарами, відбувається уповільнена фільтрація через пористу глинисту породу (Сухоребрій, 1993). Разом з водоносними шарами глинисті порові розчини слабопроникних шарів утворюють єдину водонапірну артезіанську систему.

Незважаючи на тісний гідравлічний зв'язок з підземними водами водоносних горизонтів, порові розчини слабопроникних шарів відрізняються від них за хімічним складом, що зумовлено тісним зв'язком порових розчинів з глинистими породами та особливостями їх фільтрації через мікропористі глини. В результаті гідрохімічна характеристика порових розчинів помітно відрізняється від такої підземних вод, що зумовлює утворення гідрохімічних аномальних зон порових розчинів у структурі артезіанських басейнів. Метою даної роботи є визначення гідрохімічних аномальностей порових розчинів слабопроник-

них глинистих порід платформних артезіанських басейнів України на прикладі двох артезіанських басейнів — Дніпровського і Причорноморського.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ (ГІДРОГЕОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРИТОРІЇ ДОСЛІДЖЕННЯ)

У даній роботі розглянуто два артезіанських басейни — Дніпровський (за іншою класифікацією відповідає більшій частині Дніпровсько-Донецького басейну) та Причорноморський (див. рисунок).

Дніпровський басейн є найбільшим за розмірами і запасами артезіанських підземних вод (Шестопапов и др., 1989). Він охоплює територію Чернігівської, Сумської, Полтавської, більшої частини Київської, Харківської і частково Черкаської областей. Основні природні та експлуатаційні ресурси підземних вод формуються у водоносному комплексі олігоцен-четвертинних відкладів та водоносних горизонтах еоценових, турон-сенонських і сеноман-нижньокрейдових відкладів.

Водоносний комплекс у олігоцен-четвертинних відкладах розповсюджений практично повсюдно та приурочений до піщано-глинистих порід олігоцену — переважно до піщаних алювіально-флювіогляціальних і до піщано-суглинистих еолово-делювіальних четвертинних осадів. Водоносний горизонт еоценових відкладів, за винятком північно-східної частини басейну, розвинутий також практично повсюдно. На більшій частині він перекритий слабопроникною товщею київських



Рисунок. Положення Дніпровсько-Донецького та Причорноморського артезіанських басейнів.

Figure. Layout of Dniipro-Donets and Black Sea artesian basins.

мергелів. Водоносний горизонт зони інтенсивної тріщинуватості мергельно-крейдових порід турону-сенону розповсюджений у північно-східній частині басейну. Залягає безпосередньо під четвертинними утвореннями або під малопотужними паалеогеновими осадами. Водоносний горизонт сеноман-нижньокрейдівих відкладів поширений майже повсюдно. Глибина його залягання варіює від 20–40 до 900 м (Шестопапов и др., 1989).

Причорноморський артезіанський басейн включає кримське та північне (межиріччя Дунай–Дніпро та Дніпро–Молочна) крило. Перспективними для водозабезпечення у межах рівнинного Криму є водоносні горизонти четвертинних відкладів і водоносні комплекси середньо-верхньопліоценових, понт-меотис-сарматських, середньоміоценових відкладів. Водоносні горизонти на території межиріччя Дунай–Дніпро приурочені до четвертинних, середньо-верхньопліоценових, понтійських, меотичних та сарматських відкладів. На території межиріччя Дніпро–Молочна виділяються водоносні горизонти у тріщинуватій зоні фундаменту, у породах крейдового віку, у пісковикових відкладах пліоценового віку, у тортонських відкладах, в об'єднаному комплексі водоносних горизонтів в утвореннях середньо-верхньосарматського, меотичного і понтійського віку, у відкладах кімерій-куяльницького віку, у четвертинних утвореннях (Шестопапов и др., 1989).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Порові розчини артезіанських водонапірних систем можна розділити на дві великі групи (або класи): 1) порові розчини зони інтенсивного водообміну, або інфільтрогенні; 2) порові розчини зони уповільненого водообміну, або седиментогенні.

Інфільтрогенні порові розчини формуються в процесі перетікання підземних вод через глинисті шари. Від підземних вод вони відрізняються перш за все своїм хімічним складом: більш високою мінералізацією і хімічними компонентами. В зоні інтенсивного водообміну (зона вертикального перетікання) ДАБ можна виділити три основні регіональні верстви глинистих і мергельних шарів: палеогенові мергелі і глини; крейдові мергелі; юрські глини. Порові розчини цих порід формують свій хімічний склад при перетіканні через ці мергельно-глинисті товщі, який відрізняється від хімічного складу підземних вод перетікання. Більш детально це питання розглянуто в роботі (Сухоребрий, 1986). Основний хімічний фактор формування сольового складу порових розчинів

є вилуговування солей із глинистих порід, а не катіонно-аніонний обмін, як вважалося раніше. Оскільки глини містять набагато більше розчинних солей, ніж піщані породи водоносних горизонтів, то порові розчини глинистих порід більш мінералізовані і мають інший хімічний склад, ніж підземні води перетікання. Велике значення має також уповільнена фільтрація порових розчинів через мікропористі глини. Таким чином, при вертикальному перетіканні артезіанські води можуть змінювати свій хімічний склад, утворюючи горизонти порових розчинів, аномальні по відношенню до водоносних горизонтів і комплексів.

Інфільтрогенні порові розчини порівняно з інфільтраційними підземними водами мають дві головні відмінності. По-перше, більш високу загальну мінералізацію, вони відносяться до солонуватих і солоних підземних вод. По-друге, порові розчини відрізняються аніонним складом, вони мають переважно сульфатний склад — сульфатно-кальцієвий і сульфатно-натрієвий (Сухоребрий, 1993). Хімічний склад аномальних сульфатних порових розчинів північно-західної частини ДАБ має такий вигляд (порові розчини палеогенових мергельно-глинистих відкладів):

$M - 2-11 \text{ г/дм}^3$; $SO_4 - 70-98$, $Cl - 1-27$, $HCO_3 - 1-3$, $Ca - 75-77$, $Mg - 21-24$, $Na - 1-5$ (мг-екв.%)

Глибина залягання становить від 26 до 127 м.

У південній і центральній частинах ДАБ (Полтавська обл.) у палеогенових глинистих верствах розповсюджені хлоридні натрієві солонуваті порові розчини, які також можна розглядати як аномальні. Вони пов'язані із районами солянокупольних структур. Хімічний склад зазначених хлоридних порових розчинів має такий вигляд:

$M - 2-6 \text{ г/дм}^3$; $Cl - 52-89$, $Na - 79-93$ (мг-екв.%)

Глибина розповсюдження цих порових розчинів сягає від 34 до 160 м.

На окремих ділянках у центральних районах ДАБ (Полтавська обл.) в палеогенових глинистих шарах трапляються сульфатно-натрієві ($SO_4 - 70-91$, $Na - 60-75$ мг-екв.%) порові розчини з мінералізацією від 2 до 11 г/дм³. Глибина залягання становить від 52 до 171 м. Такі розчини також можна віднести до аномальних.

Таким чином, порові розчини палеогенових глинисто-мергельних порід можна загалом розглядати як аномальні по відношенню до прісних водоносних горизонтів — як за мінералізацією

(понад 2 г/дм³), так і за хімічним складом (сульфатні і хлоридні).

В юрських глинистих породах східної частини ДАБ також розповсюджені порові розчини, які можна віднести до аномальних. Глибина їх залягання від 40 до 350 м (Сухоребрь, 1993). Мінералізація становить від 2 до 8 г/дм³; хімічний склад сульфатно-кальцієвий і натрієвий: SO₄ – 54–94, Cl – 3–34, HCO₃ – 3–10, Ca – 40–57, Mg – 14–41, Na – 6–41 (мг-екв.%). З глибиною сульфатні порові розчини юрських відкладів змінюються на хлоридні та натрієві, мінералізація яких у районі м. Миргород сягає 43 г/дм³ на глибині 1094 м. Але аномальними ці порові розчини можна вважати умовно, оскільки на цих глибинах і підземні води мають таку ж солоність і хімічний склад (Сухоребрь, 1993).

Аномальні порові розчини глинистих порід ПАБ відрізняються від порових розчинів ДАБ як більш високою мінералізацією, так і хлоридним аніонним складом. Це пов'язано з їх седиментогенним походженням і тісним зв'язком із седиментогенними морськими водами. Вони містяться як у четвертинних, так і в палеогенових глинистих породах. Досліджені нами вздовж усього узбережжя Азовського і Чорного морів у межах України – від Кривої коси на сході до лиману Сасик на заході.

Аномальність порових розчинів найбільш чітко простежується в четвертинних мулових осадах чорноморських лиманів, таких як лимани Сасик, Хаджибей, Куяльник, Алибей, Тузла, Березанський. Ці аномалії пов'язані з регресією Чорного моря і подальшим випаровуванням морської води. В результаті в лиманних долинах сформувалися зони морських розсолів у четвертинних мулових відкладах. На загальному гідрохімічному фоні четвертинних відкладів ці аномальні зони мають меридіональну витягнуту форму в межах лиманних долин. Хімічний склад мулових порових розчинів чорноморських лиманів хлоридно-натрієвий: Cl – 69–96, Na – 42–82 (мг-екв.%). Мінералізація розсолів коливається від 2 до 177 г/дм³ (Сухоребрь, 1993, 2002).

В розрізі мінералізація мулових і порових розчинів донних відкладів лиманів закономірно зменшується до рівня підземних вод. Виняток становить лиман Сасик, в якому мінералізація донних порових розчинів коливається в розрізі у великих межах (від 21 до 177 г/дм³) на окремих інтервалах глибин. Ми вважаємо, що це зумовлено боковим підтіканням прісних вод з боку водорозділу по проникних шарах корінних порід.

Детально гідрохімію чорноморських лиманів розглянуто в роботах (Сухоребрь, 1993, 2002).

Аномальні порові розчини в палеогенових глинистих породах простежуються на морських косах Азовського моря – Кривій та Бердянській (табл. 1, 2). Вони мають седиментогенне походження та утворюють єдину гідрохімічну палеозону із солоними седиментогенними підземними водами палеогену та крейди. Солоність цих палеогенових порових розчинів коливається в межах 11,8–51,2 г/дм³ на Кривій косі (глибина залягання 169,5–357,6 м) і закономірно знижується від подошви до покрівлі палеогенових глин, що свідчить про дифузійний солеперенос із солоного водоносного комплексу крейдових порід до прісного водоносного комплексу сарматських відкладів. Хімічний склад розсолених порових розчинів палеогену Кривої коси хлоридно-натрієвий: Cl – 83–99, Na – 77–85 (мг-екв.%) (Сухоребрь, 2002).

На Бердянській косі солоні порові розчини в глинах сармату виявлені на глибинах від 147,5 до 218,8 м. Їх мінералізація становить 34,1–50,9 г/дм³. Хімічний склад хлоридний натрієвий: Cl – 74–92, Na – 75–80 (мг-екв.%). Але в цих розчинах, на відміну від Кривої коси, містяться сульфати – від 6 до 25 мг-екв.%.

Оскільки солоні і розсолні порові розчини сарматських і палеогенових глинистих порід генетично споріднені з розсолами крейдових відкладів басейну Чорного та Азовського морів, аномальними їх вважати не можна. Вони, як вже зазначалося, утворюють єдину гідрохімічну систему з крейдовими солоними водами акваторії Чорного та Азовського морів, які відносяться до мінеральних вод. Гіпотетично можна припустити, що солоні та розсолні порові розчини розповсюджені у донних відкладах цих морів по всій площині, утворюючи єдину глибинну гідрохімічну аномалію Південного регіону.

На відміну від прибережної зони ПАБ, інфільтрогенні аномальні порові розчини простежуються на суходолі північно-східної частини Причорноморського басейну в районі заповідника «Хомутовський степ» (Сухоребрь, 2013) (табл. 3).

Тут на глибині від 37 до 140 м глинисті породи верхнього еоцену і нижнього сармату містять інфільтрогенні порові розчини з мінералізацією 2,6–11 г/дм³, що помітно вище, ніж у суміжних водоносних горизонтах неогену та палеогену. У цих порових розчинах виділяються два гідрохімічних типи: сульфатний натрієвий та гідрокарбонатний

Таблиця 1. Хімічний склад порових розчинів порід палеогену Азово-Кубанської депресії. “Крива Коса” (західний берег), св. 1122-Г, Приазов’я, с.м.т. Седово

Table 1. Chemical composition of pore solutions of Paleogene rocks of the Azov-Kuban depression. “Kryva Kosa” (western bank), well 1122-G, Azov region, Sedovo village

Порода, вік	Глибина, м	Вологість, %	Мінералізація, г/дм ³	Хімічний склад (мг-екв.%)
Глина темно-сіра, P ₃	164,5	28,3	11,8	$\frac{Cl94SO_45HCO_31}{Na90Ca6Mg3K1}$
Те ж саме	170,2	28,0	18,1	$\frac{Cl95SO_43HCO_32}{Na86Ca6Mg6K1}$
Глина сіра, аргілітова, P ₃	174,0	27,7	20,9	$\frac{Cl89SO_45HCO_31}{Na90Ca6Mg3K1}$
Глина темно-сіра, зеленувата, P ₃	177,0	19,7	24,4	$\frac{Cl83SO_414HCO_33}{Na84Mg9Ca4K1}$
Те ж саме	185	19,3	24,0	$\frac{Cl95HCO_33SO_42}{Na81Ca9Mg9K1}$
>>	190	27,2	22,8	$\frac{Cl88HCO_36SO_46}{Na85Mg9Ca5K1}$
Глина темно-сіра, P ₃	195,2	26,0	31,1	$\frac{Cl72SO_427HCO_31}{Na79Mg12Ca8K1}$
Те ж саме	209,4	31,2	34,8	$\frac{Cl71SO_429}{Na77Mg12Ca10K1}$
Глина зеленувато-сіра, P ₂	218,4	21,2	28,9	$\frac{Cl92SO_47HCO_31}{Na84Mg8Ca6K1}$
Алеврит глинистий, зелено-сірий, P ₂	237,0	23,4	29,1	$\frac{Cl97HCO_32SO_41}{Na86Mg8Ca5K1}$
Алеврит сіро-зелений, P _{2kv?}	241,0	21,7	36,8	$\frac{Cl83SO_416HCO_31}{Na79Ca10Mg10K1}$
Алеврит глинистий, зелено-сірий, P ₂	255,0	21,7	30,3	$\frac{Cl97HCO_32SO_41}{Na84MgCa6K1}$
Алеврит піщаний, сіро-зелений, P _{2kv?}	260,0	22,2	30,2	$\frac{Cl92SO_41}{Na85Mg8Ca6K1}$
Глина піщаниста, P _{2kv?}	268,0	18,2	37,7	$\frac{Cl}{Cl85SO_414HCO_31}$ Na81Mg11Ca7K1
Глина сіро-зелена, P ₂	278,1	22,3	34,7	$\frac{Cl99}{Na84Mg9Ca6K1}$
Те ж саме P ₂	288,4	37,0	36,9	$\frac{Cl97SO_43HCO_31}{Na83Mg9Ca7K1}$
>>	295,2	30,9	46,8	$\frac{Cl83SO_417}{Na78Ca11Mg10K1}$
Глина зеленувато-сіра аргілітоподібна, P ₂	304,6	25,5	44,6	$\frac{Cl85SO_415}{Na80Ca10Mg9K1}$

Закінчення таблиці 1

Порода, вік	Глибина, м	Вологість, %	Мінералізація, г/дм ³	Хімічний склад (мг-екв.%)
Те ж саме	310,0	33,3	40,6	$\frac{Cl92SO_47HCO_31}{Na81Mg10Ca8K1}$
>>	315,7	32,6	39,5	$\frac{Cl96SO_43HCO_31}{Na82Mg10Ca7K1}$
>>	327,3	29,0	51,2	$\frac{Cl84SO_416}{Na77Ca11Mg11K1}$
Глина сірувато-зелена, P ₂	337,5	27,7	50,5	$\frac{Cl83SO_416HCO_31}{Na77Ca11Mg11K1}$
Піщано-глиниста порода (глинистий пісок), P ₂	348,1	16,4	49,6	$\frac{Cl99SO_41}{Na83Mg9Ca7K1}$
Глина піщана, темно-зелена, P ₂	357,6	20,53	44,9	$\frac{Cl99HCO_31}{Na82Mg10Ca8K1}$
K ₂	Самовилив		45,4	$\frac{Cl99HCO_31}{Na83Mg9Ca7K1}$

Таблиця 2. Хімічний склад порових розчинів слабопроникних порід неогену ПАБ (Бердянська коса, м. Бердянськ, св. 1605 Г)

Table 2. Chemical composition of pore solutions of weakly permeable Neogene rocks of the Black Sea artesian basin (Berdiansk Spit, Berdiansk, well 1605-G)

Порода, вік	Глибина, м	Вологість, %	Мінералізація, г/дм ³	Хімічний склад (мг-екв.%)
Глина чорна, шарувата, тугопластична, N ₁ S ₁	147,5-147,8	27,15	42,047	$\frac{Cl73SO_426HCO_31}{Na75Mg15Ca8K1}$
	155,6-155,9	35,7	34,1	$\frac{Cl78SO_420HCO_32}{Na78Ca10Mg10K1}$
	161,7-161,9	31,9	47,5	$\frac{Cl74SO_425HCO_31}{Na77Mg14Ca8K1}$
	170,6-170,9	32,3	44,3	$\frac{Cl74SO_425HCO_31}{Na77Mg12Ca9K1}$
	185,2-185,3	29,4	48,4	$\frac{Cl75SO_424HCO_31}{Na76Mg15Ca8K1}$
	190,0-190,3	32,1	34,0	$\frac{Cl92SO_47HCO_31}{Na82Mg8Ca8K1}$
	198,7-199,0	29,0	42,6	$\frac{Cl83SO_416HCO_31}{Na80Mg10Ca8K1}$
	215,7-216,0	22,5	50,9	$\frac{Cl76SO_423HCO_31}{Na80Mg13Ca6K1}$
	218,5-218,8	21,4	50,3	$\frac{Cl75SO_424HCO_31}{Na78Mg14Ca6K1}$

натрієвий (содовий). Перший тип має абсолютну перевагу сульфат-іона (понад 70 мг-екв.%) і натрію. Узагальнений хімічний склад порових розчинів глинистих порід нижнього сармату і верхнього еоцену в заповіднику «Хомутовський степ» має такий вигляд:

M – 3–11 г/дм³; SO₄–67–95, Cl – 2–16, HCO₃–1–16, Na – 15–74, Ca – 16–45, Mg – 3–40 (мг-екв.%).

Гідрокарбонатні солонуваті порові розчини глини кайнозою гідрохімічно аномальні по відношенню до підземних вод. При загальній мінералізації 3–5 г/дм³ переважають HCO₃⁻ та Na⁺, причому HCO₃⁻ > (Ca²⁺ + Mg²⁺). Головна особливість цих порових розчинів – присутність гідрокарбонату натрію, вміст якого сягає 40–60 мг-екв.%. Друга гідрохімічна особливість – низький вміст сульфатів, що характерно для сульфат-редукції:

Таблиця 3. Хімічний склад порових розчинів слабопроникних порід неогену–палеогену Приазов'я, «Хомутовський степ»

Table 3. Chemical composition of pore solutions of weakly permeable rocks of the Neogene–Paleogene of the Azov region, “Khomutovsky steppe”

Порода, вік	Глибина, м	Вологість, %	Мінералізація, г/дм ³	Хімічний склад (мг-екв.%)
Св. 1208/5				
Глина червоно-бура, N ₂ ³ -Q ₁	27,0	28,4	0,9	$\frac{SO_4 76 HCO_3 35 Cl 27}{Na 58 Ca 22 Mg 18 K 1}$
Те ж саме	30,0	19,2	1,1	$\frac{HCO_3 48 Cl 29 SO_4 22}{Na 65 Ca 22 Mg 12 K 1}$
Глина червоно-бура, темно-сіра, N ₁ -S ₁	52,0	14,3	3,6	$\frac{SO_4 88 HCO_3 9 Cl 3}{Mg 40 Na 37 Ca 22 K 1}$
Глина темно-сіра, N ₁ -S ₁	55,0	48,0	4,0	$\frac{HCO_3 84 Cl 12 SO_4 4}{Mg 43 Ca 34 Na 22 K 1}$
Те ж саме	61,0	29,3	5,4	$\frac{SO_4 85 Cl 8 HCO_3 7}{Ca 45 Mg 39 Na 15 K 1}$
>>	80,0	29,7	3,1	$\frac{HCO_3 78 Cl 18 SO_4 4}{Na 43 Mg 29 Ca 24 K 3}$
>>	83,0	30,5	5,1	$\frac{HCO_3 81 Cl 15 SO_4 4}{Mg 33 Ca 33 Na 30 K 3}$
Глина чорно-сіра, N ₁ -S ₁	89,0	52,4	3,5	$\frac{HCO_3 56 SO_4 24 Cl 20}{Na 47 Mg 28 Ca 23 K 2}$
Глина темно-сіра, N ₁ -S ₁	95,0	49,1	3,2	$\frac{HCO_3 77 Cl 19 SO_4 4}{Na 66 Mg 21 Ca 11 K 2}$
Глина зеленувато-темно-сіра, N ₁ -S ₁	110,0	23,7	5,2	$\frac{HCO_3 87 Cl 10 SO_4 3}{Na 56 Ca 27 Mg 15 K 2}$
Алеврит зеленувато-темно-сірий, P ₂	119,0	22,1	5,2	$\frac{HCO_3 84 Cl 13 SO_4 3}{Na 51 Ca 32 Mg 14 K 2}$
Алеврит зеленувато-сірий, P ₂	125,0	15,1	2,9	$\frac{HCO_3 73 Cl 18 SO_4 9}{Na 77 Ca 12 Mg 9 K 2}$
Алеврит глинистий сіро-зелений глауконітовий, P ₂	135,0	23,1	4,6	$\frac{HCO_3 86 Cl 11 SO_4 3}{Na 60 Ca 22 Mg 15 K 2}$
Те ж саме	140	22,5	5,4	$\frac{HCO_3 88 Cl 10 SO_4 2}{Na 57 Ca 25 Mg 15 K 2}$

Закінчення таблиці 3

Порода, вік	Глибина, м	Вологість, %	Мінералізація, г/дм ³	Хімічний склад (мг-екв.%)
Св. 1201/6				
Глина чорно-сіра, N ₁ -S ₁	37,0	54,9	5,4	$\frac{\text{HCO}_3\text{89Cl17SO}_4\text{4}}{\text{Na51Mg28Ca19K2}}$
Глина темно-сіра, N ₁ -S ₁	43,5	47,8	5,8	$\frac{\text{SO}_4\text{88HCO}_3\text{7Cl15}}{\text{Na60Ca23Mg16K2}}$
Те ж саме	155,5	53,6	4,0	$\frac{\text{HCO}_3\text{88Cl9SO}_4\text{7}}{\text{Na83Mg9Ca6K2}}$
Глина темно-зелена, P ₃	61,0	36,0	7,7	$\frac{\text{SO}_4\text{95Cl14HCO}_3\text{1}}{\text{Na65Ca22Mg12K1}}$
Глина темно-сіра, P ₃	67,0	39,7	3,2	$\frac{\text{HCO}_3\text{77Cl13SO}_4\text{10}}{\text{Na85Ca9Mg5K1}}$
Те ж саме	73,0	34,7	2,7	$\frac{\text{HCO}_3\text{71Cl17SO}_4\text{12}}{\text{Na87Ca7Mg4K2}}$
Глина зеленувато-темно-сіра, P ₃	76,0	32,2	5,1	$\frac{\text{SO}_4\text{95HCO}_3\text{3Cl12}}{\text{Na74Ca16Mg7K2}}$
Глина сіро-зелена, P ₂	85,0	21,0	3,9	$\frac{\text{HCO}_3\text{81Cl16SO}_4\text{3}}{\text{Na85Ca8Mg5K2}}$
Глина зелено-темно-сіра, P ₂	91,0	17,2	9,9	$\frac{\text{SO}_4\text{94Cl6}}{\text{Na64Ca19Mg15K1}}$
Глина сіро-зелена (алеврит), P ₂	97,0	16,5	9,5	$\frac{\text{SO}_4\text{90Cl10HCO}_3\text{4}}{\text{Na66Ca24Mg8K2}}$
Те ж саме	103,0	18,3	3,3	$\frac{\text{HCO}_3\text{49SO}_4\text{29Cl21}}{\text{Na87Ca8Mg3K2}}$
Алеврит сіро-зелений глинистий, P ₂	109,0	18,4	3,9	$\frac{\text{SO}_4\text{67Cl16HCO}_3\text{16}}{\text{Na84Ca12Mg3K1}}$
Алеврит глинистий, зеленувато-сірий, P ₂	126,0	14,5	10,8	$\frac{\text{SO}_4\text{97HCO}_3\text{4Cl3}}{\text{Na61Ca18Mg17K4}}$
Св. 37				
Суглинок темно-коричневий, Q ₁	4,0	17,0	4,8	$\frac{\text{SO}_4\text{95HCO}_3\text{3Cl12}}{\text{Na74Ca16Mg7K2}}$
Глина бура (коричнева), N ₂ -Q ₁	15,0	7,9	5,9	$\frac{\text{SO}_4\text{78Cl15HCO}_3\text{7}}{\text{Na50Ca29Mg21}}$
Глина червоно-бура, N ₂ -Q ₁	20,0	19,1	5,8	$\frac{\text{SO}_4\text{81Cl14HCO}_3\text{5}}{\text{Na52Ca30Mg18}}$
Глина червоно-бура «скіфська», N ₂ -Q ₁	25,0	17,0	6,2	$\frac{\text{SO}_4\text{72Cl24HCO}_3\text{4}}{\text{Na60Ca23Mg16K1}}$
Те ж саме	30,0	21,0	5,4	$\frac{\text{SO}_4\text{82Cl14HCO}_3\text{4}}{\text{Na54Ca29Mg16}}$

M — 2,9–5,4 г/дм³; HCO₃ — 71–89, Cl — 10–16, SO₄ — 1–12, Na — 43–90, Ca — 6–27, Mg — 3–30 (мг-екв.%).

Такий карбонатний склад порових розчинів характерний для континентальної обстановки із сухим кліматом і недостатньою вологістю.

Аналіз аномальних порових розчинів слабопроникних шарів свідчить про складний характер гідрогеохімічного розвитку континентальних артезіанських басейнів України.

Окремо варто виділити аномальність порових розчинів четвертинних суглинистих порід південної частини України (ПАБ). Вони утворюють покривлю солонуватих і солоних ґрунтових розчинів над прісними водоносними горизонтами. Це чітко простежується в причорноморській зоні Одеської та Херсонської областей, а також у заповіднику «Хомутовський степ» (Приазов'я).

Мінералізація порових розчинів четвертинних суглинків і глин у районі м. Одеса сягає 3–14 г/дм³. Хімічний склад порових розчинів Cl — Na (глибина залягання становить 5–25 м). У районі с. Хрестівка порові розчини четвертинних порід зони аерації мають склад сульфатно-натрієвий і мінералізацію 8,1–12,4 г/дм³.

У Хомутовському степу (басейн р. Кальміус) перший від поверхні слабопроникний шар утворений глинистими суглинками ранньопізнючетвертинного віку і червоно-бурими («скіфськими») глинами середньопліоценового-ранньочетвертинного віку. Природна вологість глинистих порід — 14–28%. Порові розчини цих порід солонуваті, з мінералізацією 4,8–7,1 г/дм³. За переважаючими компонентами — сульфатні, рідше — сульфатно-хлоридні змішаного катіонного складу з домінуванням натрію (глибина 4–30 м):

M — 4,8–7,1 г/дм³; SO₄ — 65–82, Cl — 13–31, HCO₃ — 3–7, Na — 24–60, Ca — 22–46, Mg — 16–42 (мг-екв.%).

Ці порові розчини континентального походження за умов сухого жаркого клімату. Аномальність виявляється у сульфатно-натрієвому складі.

Окрему групу аномальних порових розчинів складають порові розчини з підвищеною концентрацією і специфічним складом мікрокомпонентів. Це перш за все стосується біогенних компонентів. Уповільнена фільтрація і підвищена кількість органіки формують процеси сульфат-редукції, що приводить до утворення порових розчинів хлор-кальцієвого типу. Підвищена концентрація біогенних мікрокомпонентів характерна для порових розчинів донних відкладів водоєм —

озер, річок, водосховищ, лиманів. Особливо це притаманно чорноморським лиманам і озерам. Так, у Куяльницькому лимані відзначається підвищена концентрація сірководню (до 17,0 мг/дм³), амонійного азоту (до 70,0 мг/дм³), окисно-відновний потенціал (до –142 мВ).

Такі ж гідрогеохімічні умови властиві і поровим (муловим) розчинам Хаджибейського лиману: окисно-відновний потенціал до –214 мВ, вміст амонійного азоту — до 300 мг/дм³, вміст сірководню — до 225 мг/дм³ (Сухоребрий, 2002). Це ж саме спостерігається і в лиманах Алібей, Бурнас, Сасик, а також у грязьових озерах на Тендрівській косі.

Високий відновлюваний потенціал порових донних розчинів характерний і для прісних озер і річок. Він також супроводжується підвищеною концентрацією амонію, сірководню, низькою кислотністю (Сухоребрий, 2015).

Щодо платформних артезіанських басейнів, то в зоні інтенсивного водообміну в окремих шарах глинистих порід (зокрема, юрських) також трапляються порові розчини з аномальним вмістом біогенних елементів — амонію, кремнію, фосфору. Це пов'язано з високим вмістом органіки в глинах і уповільненою фільтрацією перетікання. Особливо це характерно для ґрунтових порових розчинів покривних суглинків південних і східних регіонів України (заповідник «Хомутовський степ», Херсонська, Одеська та Миколаївська області).

ВИСНОВКИ

На підставі отриманих результатів можна стверджувати таке.

Внаслідок вертикального перетікання артезіанської води можуть змінювати свій хімічний склад, утворюючи горизонти порових розчинів, які є аномальними по відношенню до водоносних горизонтів і комплексів. Зокрема, такий аномальний склад вод зафіксовано у порових розчинах північно-західної частини ДАБ (сульфатний), палеогенових глинистих верств у південній і центральній частинах (Полтавська обл.) ДАБ (хлоридно-натрієвий, подекуди сульфатно-натрієвий). Як аномальні по відношенню до прісних водоносних горизонтів (як за мінералізацією, так і за хімічним складом) можна розглядати всі порові розчини палеогенових глинисто-мергельних порід. До аномальних також відносяться деякі порові розчини юрських глинистих порід східної частини ДАБ, що мають сульфатно-кальцієвий і на-

трієвий склад, який із глибиною змінюється на хлоридно-натрієвий.

Аномальні порові розчини глинистих порід ПАБ відрізняються від порових розчинів ДАБ більш високою мінералізацією та аніонним хлоридним складом, що пов'язано з їх седиментогенним походженням і тісним зв'язком із седиментогенними морськими водами. Вони містяться як у четвертинних, так і в палеогенових глинистих породах. Найбільш чітко аномальність простежується в четвертинних мулових осадах чорноморських лиманів, таких як лимани Сасик, Хаджибей, Куяльник, Алібей, Тузла, Березанський. Також аномальність щодо вод водоносних горизонтів спостерігається в причорноморській зоні Одеської та Херсонської областей, а також у заповіднику «Хомутовський степ» (Приазов'я).

Окрему групу аномальних порових розчинів складають порові розчини з підвищеною концентрацією і специфічним складом мікрокомпонентів. Це перш за все стосується біогенних компонентів. Уповільнена фільтрація і підвищена кількість органіки формують процеси сульфат-редукції,

що приводить до утворення порових розчинів хлор-кальцієвого типу. Підвищена концентрація біогенних мікрокомпонентів характерна для порових розчинів донних відкладів водойм — озер, річок, водосховищ, лиманів. Наявність такої аномальності встановлена для чорноморських лиманів і озер: Куяльницький та Хаджибейський лимани, лимани Алібей, Бурнас, Сасик, а також грязьові озера на Тендрівській косі.

В зоні інтенсивного водообміну платформних артезіанських басейнів в окремих шарах глинистих порід (зокрема, юрських) також трапляються порові розчини з аномальним вмістом біогенних елементів — амонію, кремнію, фосфору (наприклад, порові розчини покривних суглинків південних і східних регіонів України — заповідник «Хомутовський степ», Херсонська, Одеська та Миколаївська області).

Загалом, аналіз аномальних порових розчинів слабопроникних шарів свідчить про складний характер гідрогеохімічного розвитку континентальних артезіанських басейнів України.

REFERENCES

Babinets A. E., 1960. About the role of pore solutions in the formation of groundwater (on the materials of studies of the southwestern regions of the Russian Platform). Dokl. to the meeting of the International Association of Hydrogeologists. Kiev. Pp. 144–150. (In Russian).

Shestopalov V. M. (Ed.), 1989. Water exchange in hydrogeologic structures of Ukraine. In: Water exchange in natural conditions. Kiev: Naukova Dumka, 288 p. (In Russian).

Stadnichenko S. M., 2012. Halocatagenesis of the Rock Salt and Terrigenous Lower Permian Formations of the Dnipro-Donets Depression Central and South-Eastern Parts. *Collection of Scientific Works of the Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine*. Vol. 5. Pp. 155–169. (In Ukrainian). DOI:10.30836/igs.2522-9753.2012.150045.

Sukhorebryi A. A., 1986. Formation of chemical composition of pore solutions of platform artesian basins in the zone of intensive water exchange. *Geological Journal*. Vol. 46. No 4. Pp. 10–16. (In Russian).

Sukhorebryi A. A., 1990. Pore solutions of Cenozoic weakly permeable rocks of the north-eastern Azov region. *Geological Journal*. No 4. Pp. 6–10. (In Russian).

Sukhorebryi A. A., 1993. Pore solutions of weakly permeable rocks of platform artesian basins of Ukraine. Kiev. (Preprint. Institute of Geological Sciences, Academy of Sciences of Ukraine.). 57 p. (In Russian).

Sukhorebryi A. A., 2002. Hydrogeochemical zonality of pore solutions of bottom sediments of limans of the North-West Black Sea region. *Geological Journal*. No 4. Pp. 107–114. (In Russian).

Баби́нец А. Е. О роли поровых растворов в формировании подземных вод (по материалам исследований юго-западных районов Русской платформы). Докл. к собранию Международной ассоц. Гидрогеологов. 1960 г. Киев, 1960. С. 144–150.

Водообмен в гидрогеологических структурах Украины. Водообмен в естественных условиях / гл. ред. В. М. Шестопалов. Киев: Наук. думка, 1989. 288 с.

Стадніченко С. М. Галокатагенез порід галогенної і теригенної формацій нижньої пермі центральної та південно-східної частин Дніпровсько-Донецької западини. *Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України*. 2012. № 5. С. 155–169. DOI:10.30836/igs.2522-9753.2012.150045.

Сухоребрый А. А. Формирование химического состава поровых растворов платформенных артезианских бассейнов в зоне интенсивного водообмена. *Геол. журн.* 1986. Т. 46, № 4. С. 10–16.

Сухоребрый А. А. Поровые растворы кайнозойских слабопроницаемых пород северо-восточного Приазовья. *Геол. журн.* 1990. № 4. С. 6–12.

Сухоребрый А. А. Поровые растворы слабопроницаемых пород платформенных артезианских бассейнов Украины. Киев, 1993 (Препринт / АН Украины. Институт геологических наук). 57 с.

Сухоребрый А. А. Гидрогеохимическая зональность поровых растворов донных отложений лиманов Северо-Западного Причерноморья. *Геол. журн.* 2002. № 4. С. 107–114.

Sukhorebryi A. A., 2013. Pore solutions of the aeration zone of the southern steppe regions of Ukraine. *Geological Journal*. No 4. Pp. 63–72. (In Russian). <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2013.4.139166>.

Sukhorebryi A. A., 2015. Sludge solutions of fresh water bodies of the plain part of Ukraine. *Geological Journal*. No. 1. Pp. 83–88. (In Russian). <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2015.1.139063>.

Cervi F., Ronchetti F., Bogaard T., 2010. Hydro-chemical anomalies in clay-rich landslides: evidences from case studies in the northern Apennines (Italy). *Geophysical Research Abstracts* Vol. 12, EGU2010–12034.

Di Maio C., Santoli L., Schiavone P., 2004. Volume change behaviour of clays: the influence of mineral composition, pore fluid composition and stress state. *Mechanics of Materials*. Vol. 36. No 5–6. Pp. 435–451. [https://doi.org/10.1016/S0167-6636\(03\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0167-6636(03)00070-X).

Ge Q., Liang X., Jin M., Li J., Liu Y., 2017. Origin and Geochemical Processes of Porewater in Clay-Rich Deposits in the North Jiangsu Coastal Plain, China. *Geofluids*. 5486297, <https://doi.org/10.1155/2017/5486297>.

Hanuláková D., Zeman J., Vašíček R., Příklad R., Kuchovský T., 2013. Determination of pore water composition during long term interaction of bentonite substrates with water media: Comparative study. *Applied Clay Science*. Vol. 80–81. Pp. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.006>.

Iranfar S., Karbala M. M., Shakiba M., Shahsavari M. H., 2023. Effects of type and distribution of clay minerals on the physico-chemical and geomechanical properties of engineered porous rocks. *Sci Rep*. Vol. 13. 5837. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-33103-4>.

Wang G., Jin Z., Zhang Q., Zhu R., Tang X., Liu K., Dong L. 2023. Effects of clay minerals and organic matter on pore evolution of the early mature lacustrine shale in the Ordos Basin, China. *Journal of Asian Earth Sciences*. Vol. 246. doi:10.1016/j.jseaes.2022.105516.

Yu H., Wei C., Yan R., Fu X., Ma T. 2015. Effects of pore solution concentrations on shear strength of clay. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*. Vol. 37. No 3. Pp. 564–569. DOI:10.11779/CJGE201503023.

Zhou M., Li J., Luo Z., Sun J., Xu F., Jiang Q., Deng H. 2021. Impact of water-rock interaction on the pore structures of red-bed soft rock. *Scientific reports*. Vol. 11. No 1. 7398. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86815-w>.

Сухоребрый А. А. Поревые растворы зоны аэрации южных степных районов Украины. *Геол. журн.* 2013. № 4. С. 63–72. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2013.4.139166>.

Сухоребрый А. А. Иловые растворы пресных водоемов равнинной части Украины. *Геол. журн.* 2015. № 1. С. 83–88. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2015.1.139063>.

Cervi F., Ronchetti F., Bogaard T. Hydro-chemical anomalies in clay-rich landslides: evidences from case studies in the northern Apennines (Italy). *Geophysical Research Abstracts*. 2010. Vol. 12, EGU2010–12034.

Di Maio C., Santoli L., Schiavone P. Volume change behaviour of clays: the influence of mineral composition, pore fluid composition and stress state. *Mechanics of Materials*. 2004. Vol. 36, No 5–6, P. 435–451. [https://doi.org/10.1016/S0167-6636\(03\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0167-6636(03)00070-X).

Ge Q., Liang X., Jin M., Li J., Liu Y. Origin and Geochemical Processes of Porewater in Clay-Rich Deposits in the North Jiangsu Coastal Plain, China. *Geofluids*. 2017. 5486297, <https://doi.org/10.1155/2017/5486297>.

Hanuláková D., Zeman J., Vašíček R., Příklad R., Kuchovský T. Determination of pore water composition during long term interaction of bentonite substrates with water media: Comparative study, *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 80–81. P. 69–75, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.006>.

Iranfar S., Karbala M. M., Shakiba M., Shahsavari M. H. Effects of type and distribution of clay minerals on the physico-chemical and geomechanical properties of engineered porous rocks. *Sci Rep*. 2023. Vol. 13, 5837, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-33103-4>.

Wang G., Jin Z., Zhang Q., Zhu R., Tang X., Liu K., Dong L. Effects of clay minerals and organic matter on pore evolution of the early mature lacustrine shale in the Ordos Basin, China. *Journal of Asian Earth Sciences*. 2023. Vol. 246, 105516. doi:10.1016/j.jseaes.2022.105516.

Yu H., Wei C., Yan R., Fu X., Ma T. Effects of pore solution concentrations on shear strength of clay. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*. 2015. Vol. 37, No 3. P. 564–569. DOI:10.11779/CJGE201503023.

Zhou M., Li J., Luo Z., Sun J., Xu F., Jiang Q., Deng H. Impact of water-rock interaction on the pore structures of red-bed soft rock. *Scientific reports*. 2021. Vol. 11, No 1, 7398, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86815-w>.

Manuscript received March 28, 2023;
revision accepted May 22, 2023.

Інститут геологічних наук НАН України,
Київ, Україна