

## Оцінка міграційних властивостей мікроелементів у воді річок Саксагань та Інгулець

Н.П. Шерстюк

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара*

Оцінено міграційні властивості заліза, міді, цинку, хрому, марганцю, свинцю, нікелю, кобальту, кадмію у воді річок Інгулець та Саксагань. На основі розрахованих коефіцієнтів водної міграції складено ряди міграції мікроелементів. Порівняння розрахованих коефіцієнтів міграції з рядами міграції О.І. Перельмана дозволило виявити дефіцит цинку та марганцю у воді річок.

*Ключові слова:* коефіцієнт водної міграції, мікроелементи, ряди міграції.

## Evaluation of migration properties microelements in rivers water Saksahan and Inhulets

N.P. Sherstyuk

*Oles Honchar Dnepropetrovsk National University*

Estimated migration properties of iron, copper, zinc, chromium, manganese, lead, nickel, cobalt, cadmium in water rivers Ingulets and Saksagan. Based on the calculated coefficients of water migration stacked rows of microelements. Comparison of the calculated ratios migration with rows of migration O.I. Perelman revealed deficiency of zinc and manganese in water rivers.

*Key words:* coefficient of water migration, microelements, rows of migration.

**Вступ.** Вода – складна динамічна система, тісно взаємопов'язана з навколишнім середовищем. У природних водах наявні майже всі елементи періодичної системи Менделєєва.

Джерелами надходження хімічних елементів у поверхневі води є гірські породи, ґрунти й ґрунтові води, атмосфера. Концентрацію кожного елемента у воді

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна.

Oles Honchar Dnepropetrovsk National University, prosp. Gagarina, 72, Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine  
Tel.: +38-096-124-15-35. E-mail: [sherstuknp@inbox.ru](mailto:sherstuknp@inbox.ru)

визначають його хімічні властивості, розчинність сполук, здатність утворювати комплексні сполуки й колоїдні розчини. З інтенсивністю міграції хімічного елемента пов'язана його участь у ґрунтоутворювальному процесі. Кращі міграційні характеристики, як правило, мають аніоногенні елементи у вигляді аніонів і добре розчинних солей. Це, наприклад, хлор, бром, сірка. Катіоногенні елементи (цинк, мідь, марганець і кобальт) мігрують у вигляді катіонів у складі добре розчинних солей, золів, комплексних сполук і солей фульвокислот [2].

Питання про геохімічну рухливість хімічних елементів в умовах зони гіпергенезу найбільш повно розробив О.І. Перельман [3], який дослідив основні фактори рухливості, оцінив інтенсивність водної міграції, запропонував методи її визначення, установив різноманітність міграції в різних геохімічних умовах, розробив гідрохімічну класифікацію елементів, визначив класи водної міграції, класифікував геохімічні бар'єри й т.д. Однак не досліджено питання міграційних властивостей мікроелементів у річках районів гірничодобувної промисловості (Інгульця та Саксагані).

**Матеріал і методи досліджень.** На даний час накопичено значну кількість інформації щодо знаходження у воді водних об'єктів мікроелементів (заліза, міді, цинку, хрому, мангану, свинцю, нікелю, кобальту, кадмію). Моніторингові дослідження проводять як на державному (Гідрометцентр України), так і на локальному рівнях (екологічні служби областей, міст, окремих підприємств). Як правило, висновки, зроблені в результаті аналізу даних гідрохімічних спостережень, дозволяють оцінити основні тенденції у зміні загальної кількості певних елементів або перевищення їх вмісту порівняно із граничнодопустимими концентраціями (ГДК). Проблема міграції мікроелементів у поверхневих водах, особливо в районах найбільш техногенно забруднених, а саме гірничодобувних, складна й маловивчена. На природні гідролого-гідрохімічні особливості водного об'єкта в цьому випадку впливають зміни в геохімії усього ландшафту [7].

Вивчено особливості міграції головних іонів у воді водних об'єктів на території Північного гірничо-збагачувального комбінату (Криворіжжя) та виявлено, що міграційні властивості хлорид- і сульфат-іонів, іонів натрію завищені, а іонів кальцію – занижені [6].

Коефіцієнт водної міграції – універсальний показник, який можна застосовувати для оцінки міграційних властивостей будь-яких елементів та виявлення не тільки певних закономірностей формування мікроелементного складу поверхневих вод, а й оцінки їх забруднення [8].

Суть дослідження – аналіз особливостей міграційних властивостей заліза, міді, цинку, хрому, мангану, свинцю, нікелю, кобальту, кадмію у воді річок Саксагань та Інгулець. Для цього було застосовано методи геохімії ландшафту [3].

**Результати та їх обговорення.** Досліджувані водні об'єкти (Саксагань та Інгулець) досить детально розглянуто у монографіях [1;7]. Ці річки протікають по Криворіжжю – території активного видобутку та збагачення залізної руди. Їх гідролого-гідрохімічний режим суттєво змінений у результаті будівництва водосховищ (Макортівського та Кресівського – на Саксагані, Карачунівського – на Інгульці), скиданням високомінералізованих шахтних вод.

Інгулець у верхній течії протікає по Кіровоградській області й має певне техногенне навантаження. Протягом 15 км течії річки по Кривому Розі у неї потрапляють води Саксагані, промислові стічні води металургійного,

коксхімічного й гірничо-цементного комбінатів, а також двох ГЗК – Південного й Новокриворізького.

Верхній досліджуваний відрізок річки зрегульований дамбами Карачунівського та Іскрівського водосховищ. Воду використовують для зрошення сільськогосподарських земель і водопостачання Миколаївської та Херсонської областей. У 1958 р. було збудовано Інгулецьку зрошувально-обвідну систему. Через забруднення річних вод промисловими стоками для водозабезпечення Кривбасу побудовано канал Дніпро – Інгулець, який бере свій початок у районі Кременчука.

На теперішній час щорічний середній обсяг стоку Інгульця у біля верхів'я (у передмісті Кривого Рогу до впадіння в нього Саксагані) становить приблизно 0,24 км<sup>3</sup>. Причому це в основному вода з Дніпра, яку подають каналом Дніпро – Інгулець із Кременчуцького водосховища. Щорічно в Інгулець потрапляють приблизно 0,20 км<sup>3</sup> шахтних вод Північного гірничо-збагачувального комбінату (ГЗК) у Кривому Розі й стоки із очисних споруд цього міста (через Карачунівське водосховище). Також у дане водосховище надходить вода з Каховського водосховища, яка подають каналом Дніпро – Кривий Ріг.

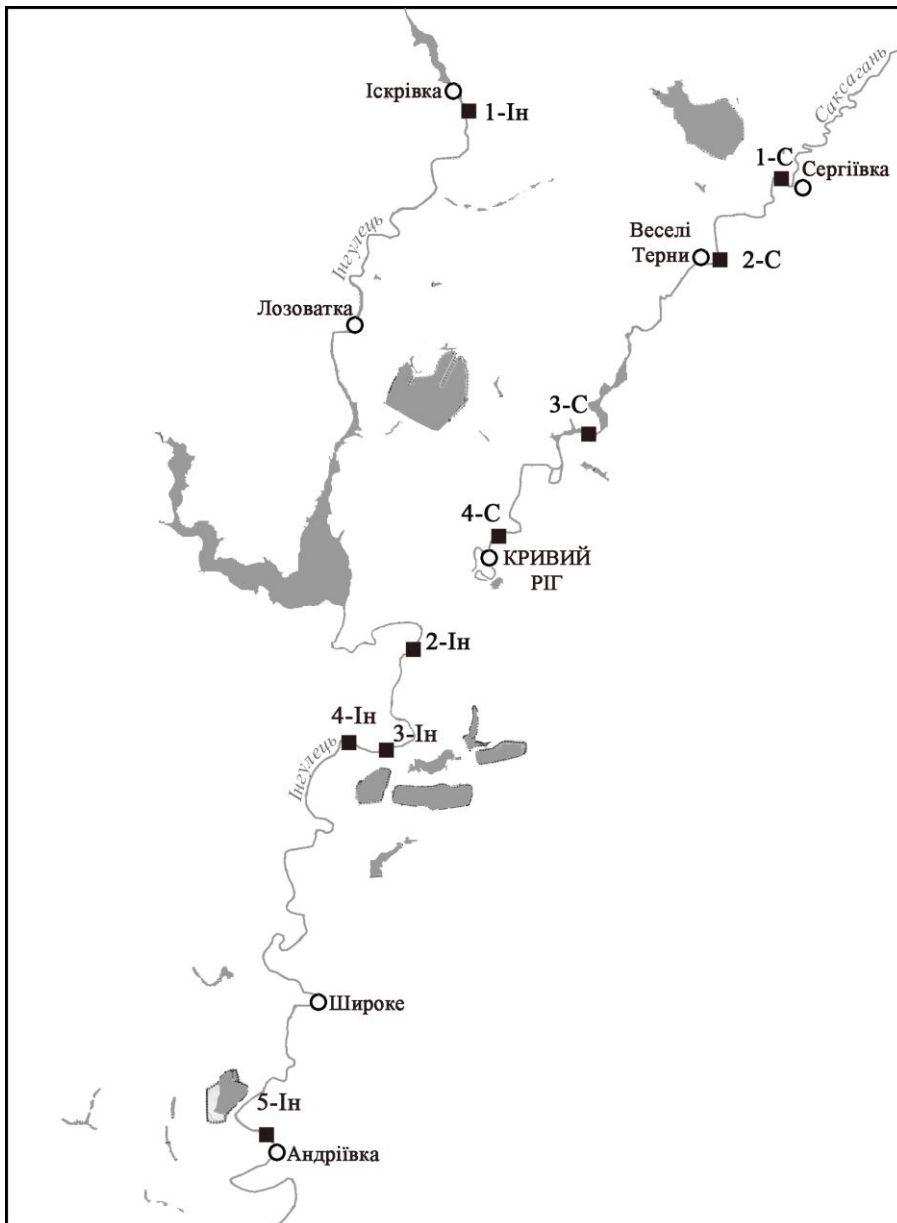
Відповідно до розпорядження Кабміну було дозволено скидання надлишку промислових шахтних вод зі ставка-накопичувача Криворізького басейну в Інгулець із 1 листопада 2014 р. по 1 березня 2015 р. У 2013 р. було скинуто в річку із ставка-накопичувача в балці Свистунова 12,7 млн м<sup>3</sup> води з мінералізацією до 38 г/дм<sup>3</sup>.

Саксагань – річка в південно-східній частині Придніпровської височини, ліва притока Інгульця, типова степова маловодна річка з широкою плоскою правобережною долиною і високим лівим схилом. Швидкість течії незначна. Природний режим річки сильно змінений регулювальним впливом дамб, скиданням шахтних і промислових вод, а також відбиранням води для технічних потреб. Найбільші витрати води Саксагані досягають 240 м<sup>3</sup>/с. Стік річки регулюють Макортівське і Кресівське водосховища, розташовані відповідно вище і нижче району ПівніГЗКа. Реалізовано проект щодо зміни русла Саксагані: побудовано відвідний тунель довжиною понад 5300 м від Держинського водосховища до Інгульця. У районі тунелю рух води в річці утруднений, має дуже низьку швидкість.

У 2013 р. у Саксагань та Інгулець скинуто 17,5 млн м<sup>3</sup> стічних вод, у тому числі шахтних, без очищення [5].

Очищення шахтних вод – актуальна екологічна проблема, яку сьогодні не вирішують через відсутність економічно вигідних способів очищення. У шахтних водах виявлено стронцій, манган, титан, мідь, срібло, нікель, хром, свинець, кобальт [9].

Аналіз вмісту важких металів (заліза, міді, цинку, хрому, мангану, свинцю, нікелю, кобальту, кадмію) здійснено за результатами гідрохімічних спостережень Державного управління охорони навколишнього природного середовища в Дніпропетровській області за чотирма пунктами спостережень на Саксагані та п'ятьма – на Інгульці (рис. 1). Спостереження проводили з 2006 по 2013 р. один раз на рік.



**Рис. 1. Картографічне розташування водних об'єктів і пунктів спостереження в районі Криворізького залізорудного басейну:**

*1-Ін* – с. Іскрівка, у межах населеного пункту (н.п.), 200 м нижче греблі Іскрівського вдсх; *2-Ін* – у межах Кривого Рогу, 500 м нижче впадіння Саксагані; *3-Ін* – у межах міста, вище скидань по б. Грушовата; *4-Ін* – у межах міста, нижче скидань по б. Грушовата; *5-Ін* – с. Андріївка, у межах н.п.; *1-С* – с. Сергіївка, в межах н.п.; *2-С* – с. Веселі Терни, у межах н.п.; *3-С* – Кривий Ріг, у межах міста нижче греблі Кресівського вдсх; *4-С* – у межах міста, 5 км вище впадіння в Інгулець

Попереднє опрацювання гідрохімічної інформації дозволило виявити загальні закономірності названих мікроелементів у воді водних об'єктів за пунктами спостережень:

1) перевищень вмісту жодного елемента над ГДК для питних цілей не зафіксовано;

2) у більшості хімічних аналізів проб води наявне перевищення норм ГДК для рибогосподарських цілей (крім вмісту  $Fe^{3+}$  пп. 1-Ін ... 4-Ін та пп. 1-С, 2-С, 4-С у 2010, 2011 рр.);

3) виявлено закономірне збільшення середнього вмісту більшості досліджуваних елементів вниз за течією Саксагані та Інгульця.

Один із найвідоміших методів визначення рухливості хімічних елементів, запропонованих О.І.Перельманом, – коефіцієнт водної міграції  $K_x$ , який розраховують за формулою [3]

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x},$$

де  $m_x$  – вміст елемента X у воді, мг/дм<sup>3</sup>;  $n_x$  – вміст X у породах, %; а – мінералізація (сухий залишок), мг/дм<sup>3</sup>.

Часто замість вмісту елемента в підстільних породах застосовують кларк елемента в літосфері. Така заміна дозволяє оцінити положення елемента в рядах міграції.

Коефіцієнт водної міграції за О.І. Перельманом характеризує умовну швидкість вносу хімічних елементів відносно їх кларкового вмісту в гірських породах.

Чим вище  $K_x$ , тим інтенсивніше елемент виводиться з порід, і тим вища його водна міграція в розчині. Даний коефіцієнт дозволяє порівнювати інтенсивність міграції хімічних елементів, що мають досить різні кларки. У разі вносу з породи певної кількості іона хлору одночасно виноситься еквівалентна кількість іона натрію (або іншого катіона – кальцію, магнію). Однак на міграційну здатність натрію це майже не впливає, тому що кларк натрію становить 2,5 %, хлору –  $1,7 \cdot 10^{-2}$  %. Проте дослідник обмежує застосування даного коефіцієнта для підземних вод і пропонує послуговуватися ним для оцінки водної міграції елементів у ландшафті, а саме в поверхневих водах. Крім того, досліджувані елементи важливі для біоти. Відповідно до класифікації О.І. Перельмана цинк належить до групи елементів, які суттєво накопичує біота. Манган, мідь, нікель, кобальт, кадмій слабо накопичує та середньо захоплює; залізо слабо захоплює, а хром надзвичайно слабо захоплює біота.

Для оцінки міграційних властивостей мікроелементів у воді річок Інгулець та Саксагань розраховано коефіцієнт водної міграції для заліза, міді, цинку, хрому, мангану, свинцю, нікелю, кобальту, кадмію (табл.1). Для всіх елементів їх коефіцієнт більший у воді Інгульця, ніж у воді Саксагані (за середніми значеннями). При цьому по Інгульцю  $K_x$  суттєво зменшується за течією в результаті збільшення мінералізації води в річці, що, у свою чергу, безпосередньо пов'язано зі скиданням в Інгулець високомінералізованих шахтних вод [6]. При цьому слід зазначити, що така закономірність не зберігається для хрому, свинцю, нікелю, кобальту та кадмію. Отже, можна вважати, що дані елементи потрапляють в

Значення коефіцієнтів водної міграції мікроелементів у воді річок Інгулець та Саксагань (2006 – 2013)

| № на картосхемі | Коефіцієнт водної міграції        |                            |                               |                               |                               |                            |                            |                            |                                |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|
|                 | Fe                                | Cu                         | Zn                            | Cr                            | Mn                            | Pb                         | Ni                         | Co                         | Cd                             |
| р. Інгулець     |                                   |                            |                               |                               |                               |                            |                            |                            |                                |
| 1-Ін            | <u>0,0041...0,0005*</u><br>0,0024 | <u>1,29...1,06</u><br>1,18 | <u>0,23...0,19</u><br>0,21    | <u>0,2...0,013</u><br>0,05    | <u>0,086...0,033</u><br>0,046 | <u>0,63...0,42</u><br>0,53 | <u>0,47...0,21</u><br>0,43 | <u>0,86...0,25</u><br>0,63 | <u>0,033...0,009</u><br>0,0023 |
| 2-Ін            | <u>0,0036...0,0008</u><br>0,023   | <u>1,81...0,79</u><br>1,12 | <u>0,17...0,09</u><br>0,12    | <u>0,2...0,019</u><br>0,1     | <u>0,061...0,022</u><br>0,038 | <u>1,3...0,31</u><br>0,68  | <u>0,82...0,27</u><br>0,47 | <u>1,39...0,27</u><br>0,74 | <u>0,42...0,077</u><br>0,19    |
| 3-Ін            | <u>0,0022...0,0004</u><br>0,0014  | <u>1,09...0,34</u><br>0,7  | <u>0,12...0,07</u><br>0,08    | <u>0,16...0,07</u><br>0,08    | <u>0,031...0,017</u><br>0,022 | <u>0,31...0,16</u><br>0,24 | <u>0,56...0,17</u><br>0,39 | <u>0,81...0,19</u><br>0,54 | <u>0,33...0,046</u><br>0,15    |
| 4-Ін            | <u>0,0022...0,0004</u><br>0,0013  | <u>1,0...0,36</u><br>0,49  | <u>0,08...0,044</u><br>0,055  | <u>0,11...0,06</u><br>0,07    | <u>0,024...0,012</u><br>0,016 | <u>0,21...0,13</u><br>0,16 | <u>0,35...0,11</u><br>0,25 | <u>0,54...0,11</u><br>0,39 | <u>0,24...0,041</u><br>0,11    |
| 5-Ін            | <u>0,0021...0,0004</u><br>0,0014  | <u>1,16...0,23</u><br>0,45 | <u>0,092...0,044</u><br>0,061 | <u>0,076...0,052</u><br>0,064 | <u>0,022...0,011</u><br>0,014 | <u>0,23...0,1</u><br>0,18  | <u>0,32...0,11</u><br>0,26 | <u>0,48...0,13</u><br>0,29 | <u>0,19...0,044</u><br>0,096   |
| р. Саксагань    |                                   |                            |                               |                               |                               |                            |                            |                            |                                |
| 1-С             | <u>0,0042...0,0006</u><br>0,0013  | <u>0,54...0,16</u><br>0,37 | <u>0,044...0,028</u><br>0,039 | <u>0,096...0,052</u><br>0,067 | <u>0,026...0,016</u><br>0,019 | <u>0,25...0,08</u><br>0,15 | <u>0,26...0,14</u><br>0,18 | <u>0,39...0,07</u><br>0,21 | <u>0,15...0,054</u><br>0,11    |
| 2-С             | <u>0,0016...0,0005</u><br>0,0009  | <u>0,59...0,18</u><br>0,37 | <u>0,06...0,024</u><br>0,041  | <u>0,11...0,04</u><br>0,071   | <u>0,028...0,017</u><br>0,022 | <u>0,27...0,1</u><br>0,16  | <u>0,26...0,14</u><br>0,17 | <u>0,39...0,07</u><br>0,21 | <u>0,15...0,051</u><br>0,11    |
| 3-С             | <u>0,0032...0,0009</u><br>0,0013  | <u>0,52...0,25</u><br>0,48 | <u>0,052...0,028</u><br>0,043 | <u>0,076...0,04</u><br>0,062  | <u>0,025...0,017</u><br>0,019 | <u>0,25...0,1</u><br>0,19  | <u>0,39...0,11</u><br>0,25 | <u>0,48...0,13</u><br>0,29 | <u>0,17...0,051</u><br>0,12    |
| 4-С             | <u>0,0028...0,0003</u><br>0,0012  | <u>0,82...0,16</u><br>0,51 | <u>0,052...0,036</u><br>0,044 | <u>0,088...0,056</u><br>0,074 | <u>0,023...0,017</u><br>0,020 | <u>0,29...0,13</u><br>0,19 | <u>0,39...0,13</u><br>0,24 | <u>0,48...0,13</u><br>0,32 | <u>0,15...0,061</u><br>0,12    |

\* У чисельнику: максимальне та мінімальне значення; у знаменнику – середнє.

Інгулець з об'єктів гірничодобувної промисловості (надходження елементів у повітря, ґрунти та ґрунтові води).

Стосовно Саксагані спостерігається зворотна ситуація, коли  $K_x$  помітно збільшується за течією для міді, цинку, хрому, нікелю, кобальту, тобто із віддаленням від Північного ГЗК (пункт спостереження – 1-С).

За середніми багаторічними значеннями коефіцієнти міграції у воді досліджуваних річок можна розташувати в такі ряди:

Інгулець: Fe<Mn<Cr<Zn<Cd<Ni<Pb<Co<Cu,

Саксагань: Fe<Mn<Zn<Cr<Cd<Pb<Ni<Co<Cu,

тобто у воді Саксагані зменшуються міграційні властивості цинку (0,11 – Інгулець; 0,04 – Саксагань) та свинцю (0,32 – Інгулець; 0,17 – Саксагань) відповідно у 2,5 і 2 рази.

Аналіз відповідності міграційних властивостей мікроелементів за рядами міграції проведений із застосуванням даних табл. 2 [4].

Таблиця 2

Ряди міграції елементів у кисневих водах біосфери  
за О.І. Перельманом та Н.С. Касимовим

| Ряд міграції | Інтенсивність міграції | Діапазон зміни коефіцієнта водної міграції ( $K_x$ ) | Хімічні елементи                                     |
|--------------|------------------------|--|--|
| I            | Дуже сильна            | $n \cdot 10 - n \cdot 100$                           | S, Cl, B, Br, J                                      |
| II           | Сильна                 | $n - n \cdot 10$                                     | Ca, Mg, Na, F, Sr, Zn, U, Mo, Se, Au                 |
| III          | Середня                | $0,1 \cdot n - n$                                    | Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra |
| IV           | Слабка та дуже слабка  | $0,01 \cdot n$ та менше                              | Al, Fe, Ti, Zr, Th та ін.                            |

Порівнявши одержані коефіцієнти водної міграції з рядами міграції (табл. 2), можна виявити невідповідності в міграційних властивостях цинку та марганцю. Цинк належить до елементів, що мають сильну міграцію у водах біосфери. Його  $K_x$  знаходиться в межах від 1 до 99, максимальне значення у досліджуваних водних об'єктах зафіксовано у воді Інгульця – 0,23. Марганець відносять до елементів, які мають середні міграційні властивості. Коефіцієнт міграції змінюється від 0,1 до 9, максимальне значення  $K_x$  виявлено у воді Інгульця – 0,086. Таким чином, у ландшафтах басейнів Інгульця та Саксагані спостерігається суттєвий дефіцит цинку й марганцю, що негативно впливає на розвиток біоти.

**Висновки.** Оцінивши міграційні властивості заліза, міді, цинку, хрому, мангану, свинцю, нікелю, кобальту, кадмію у воді Інгульця та Саксагані, ми можемо зробити такі висновки:

- коефіцієнти водної міграції всіх компонентів мають більші значення у воді Інгульця, ніж у воді Саксагані;
- збільшення мінералізації води в річках в результаті скидання шахтних вод зменшує міграційні властивості компонентів;
- складено ряди міграції мікроелементів для досліджуваних річок, проаналізовані їх особливості;
- виявлено дефіцит цинку та мангану у воді даних водних об'єктів (цей факт слід враховувати під час складання медико-гігієнічних рекомендацій);

– коефіцієнт водної міграції – важливий інструмент дослідження водного об'єкта як елемента ландшафту.

Подальші дослідження мають бути спрямовані на виявлення особливостей міграційних форм мікроелементів у воді Інгульця та Саксагані.

### Бібліографічні посилання

1. **Khilchevskiy, V.K.** Hydrochemical regime and water quality Inhulets in technogenesis [Text] / V.K.Khilchevskiy, R.L Kravchinsky, O.V.Chunarev. – K.: Nika-Centr, 2012. – 180 p. (in Ukraine).

2. **Khilchevskiy, V.K.** Principles of hydrochemistry [Text] / V.K.Khilchevskiy, V.I. Osadchiy, S.M Kurilo. – K.: Nika-Centr, 2012. – 312 p. (in Ukraine).

3. **Perelman, A.I.** Geochemistry landscape [Text] / A.I. Perelman. – M.: Visshaya shkola, 1966. – 387 p. (in Russian).

4. **Perelman, A.I.** Geochemistry landscape [Text] / A.I. Perelman, N.S. Kasimov. – M.: MGU, 1999. – 612 p. (in Russian).

5. Regional report on the state of the environment in the Dnipropetrovsk region in 2013, 2014 [Text] / ed. by R.O. Strilez– D.: Monolit, 2014. – 352 p. (in Ukraine).

6. **Sherstyuk, N.P.** Influence of ore mining and processing industry on migratory properties of main ions in surface-water [Vplyv girny`chi-zbagachuval`noyi promy`slovosti na migracijni vlasty`vosti golovny`x ioniv u poverxnevuy`x vodax] [Text] / N.P. Sherstyuk // Hydrology, hydrochemistry and hydroecology [Gidrologiya, gidroximiya i gidroekologiya]. – 2011. – 4(21). – P. 92–105 (in Ukraine).

7. **Sherstyuk, N.P.** Features of hydrochemical processes in man-made and natural water objects Krivbass [Text] / N.P. Sherstyuk, V.K.Khilchevskiy. – D.: TOV Akcent PP, 2012. – 263 p. (in Ukraine).

8. **Spitsina, S.F.** Odds of water migration of trace elements such as copper, zinc, manganese, cobalt, boron and molybdenum in the Altai region [Koeffitsientyi vodnoy migratsii mikroelementov: medi, tsinka, margantsa, kobalta, bora i molibdena v Altayskom krae] [Text] / S.F. Spitsina, T.N. Tkachenko, V.G. Baharev // Agroecology [Agroekologiya]. – 2007. – 11(37). – P. 35–38 (in Russian).

9. Some aspects of improving geo-ecological conditions of the Krivoy Rog region (Central Ukraine) [Nekotoryie aspektyi uluchsheniya geokologicheskoy obstanovki Krivorozhskogo regiona (Tsentralnaya Ukraina)] [Text] / O.K. Tyapkin [et al.] // Proc. All-Russian forum with international participation «The development of mineral resource base of Siberia: from Obrucheve V.A., Usov M.A., Urvantseva N.N. to the present day» [materialyi Vserossiyskogo foruma s mezhdunarodnyim uchastiem «Razvitie mineralno-syirevoy bazyi Sibiri: ot Obrucheve V. A., Usova M. A., Urvantseva N. N. do nashih dney»]. – Tomsk, 2013. – P. 577–581 (in Russian).

*Надійшла до редколегії 16.02.2015*