

**Альохіна Т.М., Іванченко В.В.**

*Відділення морської геології та осадового рудоутворення НАН України*

## **ПРИРОДА МІНЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ДОННИХ ОСАДКІВ РІЧКИ ІНГУЛЕЦЬ**

*Досліджено хімічний склад донних осадків р. Інгулець, який пропонується як регіональний фоновий рівень для річкових осадків території Криворізького басейну. Методом факторного аналізу визначені три головні фактори варіативності хімічного складу донних осадків р. Інгулець, що у сумі відображають 81,85% зв'язків аналізованих величин. Першим є фактор річкового мулу, що визначає вплив глинистої компоненти на формування хімічного складу. Другим по значенню є техногенно-залізородний фактор, що відображає металогенічну спеціалізацію водозбірної території р. Інгулець. Третій фактор, визначений як геолого-географічний, відображає просторовий розподіл метаморфічних та осадових порід на водозбірній території.*

### **Вступ**

Донні осадки — це відкрита фізико-хімічна система, що здійснює матеріальний, енергетичний та інформаційний обмін з навколишнім середовищем. В.І. Вернадський, ще у 30-ті роки минулого сторіччя, визначав донні осадки: — «ил — это природное тело, аналогичное почве, где гидросфера занимает место атмосферы» [1]. Осадки формуються за рахунок осадження завислих у воді часток, що потрапляють в воду із річковими та береговими наносами, за рахунок відмерлих водних рослин, планктону та седиментації розчиненої речовини.

Склад руслових відкладів, як найбільш важливих компонентів аквальної ландшафтної системи, відображає геохімічні особливості водозбірної території. Завдяки цьому донні осадки використовуються як індикатори для визначення мінерального і петрографічного складу поширених на водозбірній площі порід, інтенсивності та масштабів техногенного забруднення ландшафтів. У свою чергу, мінеральний склад донних осадків визначає їх сорбційну здатність, гідрофільність та іонний склад [2, 6]. Крім того донні осадки є джерелом мінеральної складової трофічних ланок водних екосистем. Автори розглядають хімічний склад донного осадку як багатоконпонентну природно-антропогенну систему з прихованими зв'язками окремих її компонентів, дослідження якої методами математичної статистики є актуальною екологічною та еколого-геологічною проблемою.

Метою даної роботи було встановлення геохімічних аспектів сучасного річкового седиментогенезу в умовах техногенного навантаження.

### **Об'єкти і методика досліджень**

Досліджувався хімічний склад субаквальної осадків р. Інгулець — нижньої правої притоки Дніпра, що протікає по території Кіровоградської, Дніпропетровської, Херсонської і Миколаївської областей. Загальна довжина річки 549 км, площа басейну 14460 км<sup>2</sup>. Північна частина її лежить у межах Придніпровської височини, південна — на території Причорноморської низини. Межа між цими районами проходить приблизно на широті м. Кривий Ріг. Середня течія річки й Криворізького залізородного басейну має взаємне меридіональне розташування (рис. 1.).

Для відбору проб донних осадків на р. Інгулець було закладено 5 профілів: 1 — с. Іскрівка (376 км від гирла); 2 — с. Лозуватка (351 км від гирла); 3 — с. Рахманівка (302 км від гирла); 4 — с. Давидів Брід (179 км від гирла); 5 — м. Снігурівка (123 км від гирла). Проби річкових осадків в межах профілю були отримані методом буріння 3–5 свердловин на глибину 0,1–4,75 м. Максимальна глибина річки змінювалась від 1,3 м (профіль 1) до 2,8 м (проф. 5).



Рис. 1. Карта-схема району досліджень

Класифікація осадків і побудова літологічних колонок і розрізів базувались на результатах гранулометричного (ситового) і мінералогічного аналізу проб.

Осадки представлені гравійними пісками, пісками, алевритами і алевро-пелітами. Рідко зустрічаються пеліти (річкові мули). Вони залягають у вигляді малопотужних шарів і лінз, які перешаровуються у розрізі долини. Приклад літологічного розрізу річища наведено на рис. 2.

Головним мінералом у усіх пробах осадку є кварц. Значно менше поширені глинисті мінерали, серед яких домінує каолінит, а також карбонати у вигляді зерен вапняків, карбонатного мулу та мушель річкових і перевідкладених морських молюсків. Важкі мінерали складають, в основному, 0,3–0,5 мас. % осадку і лише на південній околиці м. Кривий Ріг їх кількість збільшується на порядок. Більш детальна літологічна характеристика донних відкладів р. Інгулець наведена у попередніх публікаціях авторів [3, 6].

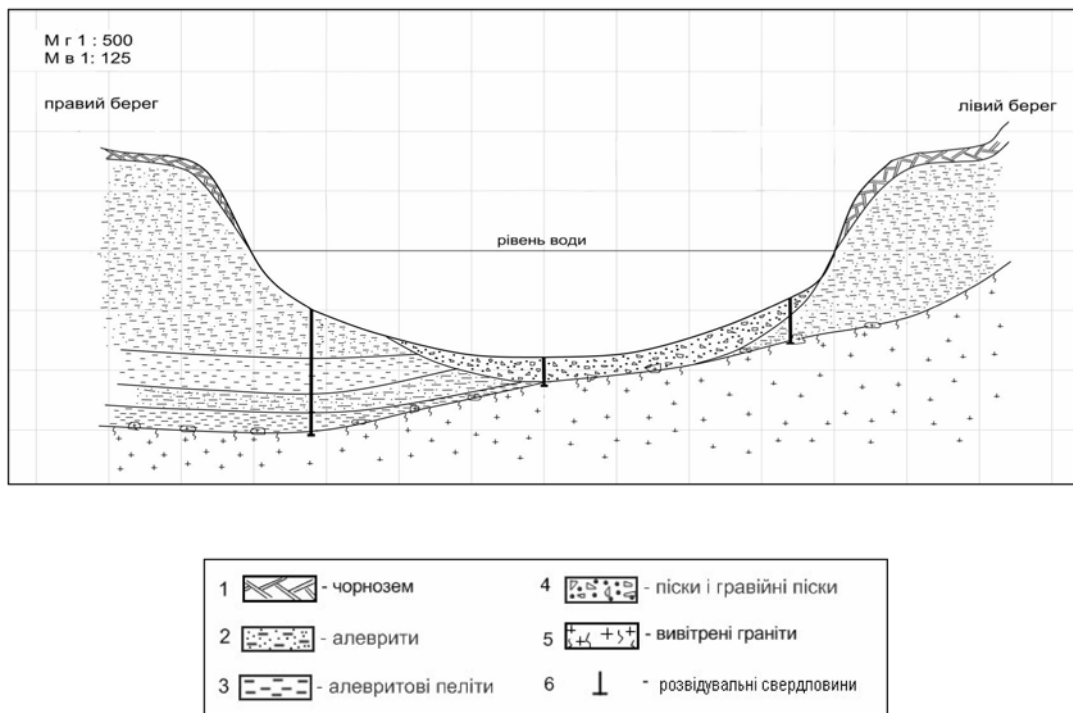


Рис. 2. Схематичний геологічний розріз через річище р. Інгулець в районі с. Іскрівка (профіль 1), за результатами буріння свердловин

Наважки для хімічного аналізу (46 проб) відбирались з виділених літологічних шарів. Хімічний аналіз проб донних осадків проводився за стандартними методиками. Визначались: загальний вміст Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та втрати при пропалюванні (ВПП). Обрані показники дозволяють повною мірою характеризувати склад донних осадків, що обумовлює їх властивості та здатність приймати участь у внутрішніх процесах водойми.

### Результати досліджень та їх обговорення

Результати хімічного аналізу проб донних осадків р. Інгулець наведені у табл. 1. Як видно з наведених даних, хімічний склад осадку змінюється у широких межах.

**Таблиця 1.** Хімічний склад донних осадків, %

Хімічні елементи і сполуки	Статистичні показники				
	max	min	середнє значення	стандартне відхилення	середній склад глин і пісковиків, за [7]
Fe <sub>заг.</sub>	12,60	0,40	2,66	2,29	2,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,30	0,30	2,48	2,14	2,37
FeO	6,10	0,10	1,19	1,06	1,13
SiO <sub>2</sub>	87,46	58,40	74,88	7,62	67,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,40	1,85	6,57	2,69	9,62
TiO <sub>2</sub>	0,70	0,06	0,38	0,18	0,49
MnO	0,10	0,02	0,05	0,02	0,08
CaO	10,20	1,25	3,82	1,94	5,21
MgO	2,57	0,17	1,07	0,48	1,69
Na <sub>2</sub> O	1,02	0,32	0,63	0,18	0,78
K <sub>2</sub> O	3,00	0,40	1,20	0,53	1,86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,06	0,12	0,04	0,60
ВПП	15,55	2,20	7,28	2,81	—
Глибина відбору проб у розрізі осадку, м	0,10	4,75	1,26	1,20	—

Найбільший розбіг величин визначено для загального заліза, окисного (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та, особливо, закисного (FeO) — 61 раз. Помірні коливання показників спостерігалися для двоокису титану та оксиду магнію — 11,6 та 15 разів відповідно. Найменш варіативними були кремнезем, оксид натрію та оксид фосфору (V). Стабільні та високі значення останнього обумовлюються постійною присутністю річкової біоти.

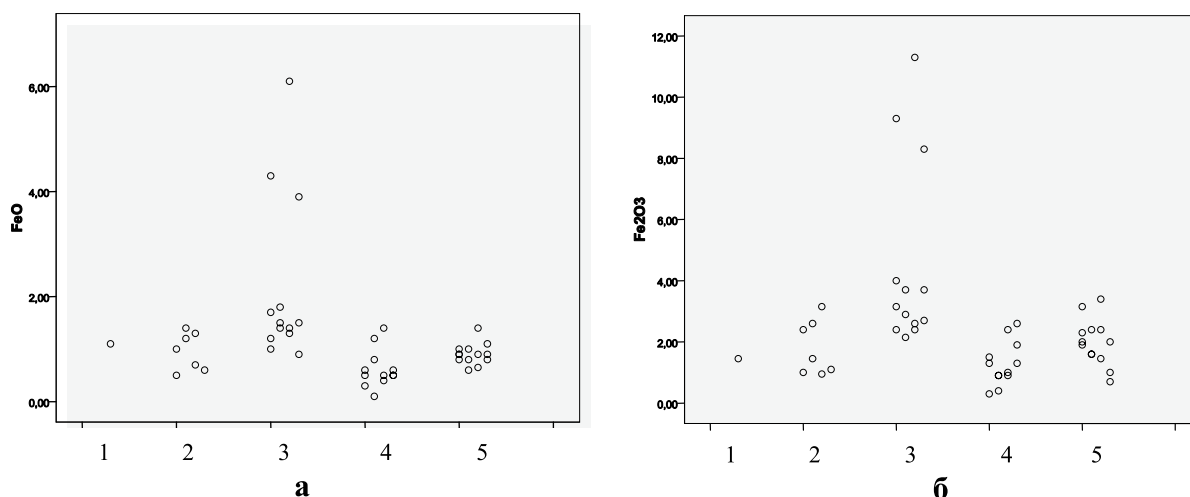
Порівняння складу досліджених відкладів із середнім складом кайнозойських континентальних глинисто-піщаних порід за даними [7] свідчить про помітне збагачення осадків Інгульця оксидами заліза та кремнеземом, що пояснюється надзвичайним поширенням на водозбірній площі річки порід і руд залізо-кременистої формації. Наведений у табл. 1 середній хімічний склад донних відкладів р. Інгулець можна пропонувати як регіональний фон для річкових осадків і ґрунтів території Криворізького басейну.

Визначення парагенетичних асоціацій хімічних елементів і сполук проведено на основі кореляційного аналізу. Парні коефіцієнти кореляції досліджуваних показників наведені в табл. 2. З неї видно, що вміст більшості досліджених хімічних сполук не залежить від глибини відбору проби у товщі осадку. Помітна лише незначна від'ємна кореляція глибини відбору проб з вмістом оксидів заліза, яка свідчить про певне накопичення мінералів заліза у поверхневому шарі донних осадків. Це пояснюється додатковим надходженням заліза техногенним шляхом, кількість якого, в зв'язку з накопиченням відходів гірничо-металургійного комплексу, в останній час постійно зростає.

**Таблиця 2.** Парні коефіцієнти кореляції досліджуваних показників

	Гли-бина	Fe <sub>заг.</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ВПП
Гли-бина	1,0	-0,34	-0,34	-0,32	0,17	0,09	0,24	-0,19	-0,03	-0,18	0,21	-0,05	-0,06	-0,13
Fe <sub>заг.</sub>	-0,34	1,0	0,99	0,98	-0,32	-0,19	-0,28	0,24	-0,16	0,61	-0,31	-0,17	0,09	-0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,34	0,99	1,0	0,96	-0,34	-0,17	-0,26	0,26	-0,12	0,62	-0,30	-0,16	0,09	-0,01
FeO	-0,32	0,98	0,96	1,0	-0,26	-0,23	-0,31	0,18	-0,21	0,55	-0,31	-0,19	0,05	-0,05
SiO <sub>2</sub>	0,17	-0,32	-0,34	-0,26	1,0	-0,72	-0,61	-0,80	-0,61	-0,79	-0,28	-0,62	-0,85	-0,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	-0,19	-0,17	-0,23	-0,72	1,0	0,82	0,59	0,27	0,39	0,66	0,85	0,76	0,68
TiO <sub>2</sub>	0,24	-0,28	-0,26	-0,31	-0,61	0,82	1,0	0,48	0,31	0,44	0,55	0,57	0,77	0,65
MnO	-0,19	0,24	0,26	0,18	-0,80	0,59	0,48	1,0	0,46	0,64	0,18	0,52	0,73	0,75
CaO	-0,03	-0,16	-0,12	-0,21	-0,61	0,27	0,31	0,46	1,0	0,35	0,09	0,23	0,47	0,74
MgO	-0,18	0,61	0,62	0,55	-0,79	0,39	0,44	0,64	0,35	1,0	0,10	0,21	0,67	0,59
Na <sub>2</sub> O	0,21	-0,31	-0,30	-0,31	-0,28	0,66	0,55	0,18	0,09	0,10	1,0	0,52	0,36	0,18
K <sub>2</sub> O	-0,05	-0,17	-0,16	-0,19	-0,62	0,85	0,57	0,52	0,23	0,21	0,52	1,0	0,57	0,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,06	0,09	0,09	0,05	-0,85	0,76	0,77	0,73	0,47	0,67	0,36	0,57	1,0	0,83
ВПП	-0,13	-0,02	-0,01	-0,05	-0,89	0,68	0,65	0,75	0,74	0,59	0,18	0,60	0,83	1,0

Співвідношення природного і техногенного джерел постачання оксидів заліза до річкового осаду ілюструє рис. 3. На ньому видно, що більшість проб утворюють синусоїдальне поле в нижній частині діаграм, що відповідає природній варіації вмісту заліза у складі осади в різних ділянках річки: від мінімального у профілі с. Давидів Брід, до максимального на півдні м. Кривий Ріг, біля с. Рахманівка. Від природного фону помітно відрізняються кілька проб осаду у профілі с. Рахманівка. У даному районі безпосередньо біля річки знаходяться кілька відвалів, хвостосховищ і шламосховищ гірничо-металургійного комплексу м. Кривий Ріг. Матеріал, який потрапив з них до р. Інгулець, збагачений природними і техногенними мінералами заліза. Тому вміст оксидів заліза в осадку збільшився, у порівнянні з природним станом, у кілька разів.



**Рис. 3.** Вміст закисного (а) і окисного (б) заліза в сучасних осадах р. Інгулець, мас.%. Профілі: 1 — с. Іскрівка, 2 — с. Лозуватка, 3 — с. Рахманівка, 4 — с. Давидів Брід, 5. — м. Снігурівка

Звертає на себе увагу високий позитивний зв'язок заліза із оксидом магнію. Так пари  $Fe_{заг.} - MgO$ ;  $Fe_2O_3 - MgO$ ;  $FeO - MgO$  мають коефіцієнти кореляції відповідно 0,61; 0,62 та 0,55. Природні мінерали магнію і заліза в осадку мають незначне поширення. Тому такий зв'язок можна пояснити присутністю техногенних компонентів (металургійних шлаків, шламів, вогнетривів). В даних матеріалах мінерали магнію і заліза зустрічаються постійно [7].

Високі від'ємні коефіцієнти кореляції кремнезему, з одного боку, та глинозему з групою лужних і основних елементів та ВПП, з іншого боку, віддзеркалюють фаціальну диференціацію річкового донного осадку. Кремнезем у вигляді кварцу накопичується переважно у алеврито-піщаній та гравійній компонентах осадку на стрижні річки. В карбонатно-глинистих мулах прибережних заростей, стариць і заток концентруються  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ , фосфоровмісні органічні сполуки і легко летючі компоненти.

Високий рівень позитивної кореляції між оксидом фосфору (V) та оксидом кальцію з ВПП (відповідно 0,83 і 0,74), та водночас високий від'ємний коефіцієнт кореляції  $P_2O_5$  з  $SiO_2$  (-0,85) свідчить про накопичення в осадках р. Інгулець органічного фосфору і кальцію в ділянках річки, збагачених мулом, рослинним детритом і іншим органічним матеріалом.

Перерахунок отриманих даних за програмою факторного аналізу (версія SPSS 17.0) визначив три головних фактори мінливості хімічного складу осадків р. Інгулець. У сумі вони пояснюють 81,85% зв'язків аналізованих величин. Обернена матриця факторних навантажень надана в табл. 3.

**Таблиця 3.** Матриця факторних навантажень

Показники	Фактори		
	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
глибина відбору проб	0,26	-0,37	-0,27
$Fe_{заг.}$	-0,13	0,98	-0,01
$Fe_2O_3$	-0,12	0,98	0,02
$FeO$	-0,14	0,97	-0,06
$SiO_2$	-0,52	-0,38	-0,75
$Al_2O_3$	0,90	-0,07	0,36
$TiO_2$	0,79	-0,17	0,38
$MnO$	0,42	0,31	0,68
$CaO$	-0,02	-0,19	0,88
$MgO$	0,34	0,68	0,50
$Na_2O$	0,81	-0,22	-0,10
$K_2O$	0,75	-0,08	0,31
$P_2O_5$	0,63	0,18	0,64
ВПП	0,40	0,03	0,89

Як видно із наведеної таблиці перший фактор дає найбільші навантаження на такі змінні:  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$  (усі позитивні). Він відображає важливе значення глинистої компоненти у формуванні хімічного складу донних відкладів і може бути визначений як фактор річкового мулу. В ньому накопичуються найбільш дисперсні продукти вивітрювання і дезинтеграції магматичних, метаморфічних і осадових порід, залишки річкової фауни і флори.

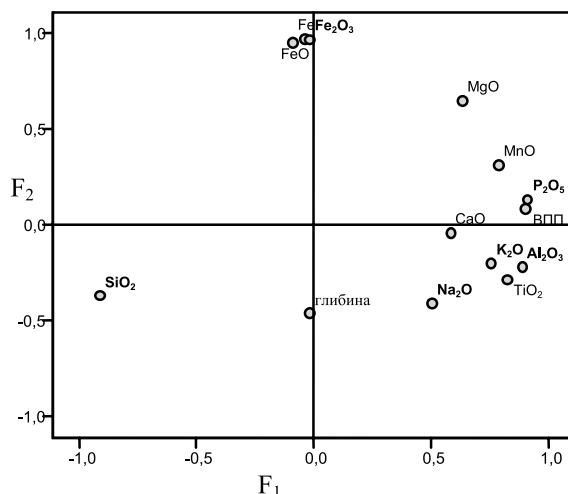
Другий фактор утворюють залізисті сполуки і окис магнію. Він відображає головну металогенічну спеціалізацію водозбірної території р. Інгулець — наявність численних відслонень порід і руд залізисто-кременистої формації [5], і може бути визнаний як техногенно-залізородний фактор мінливості хімічного складу сучасних річкових відкладів.

Його вплив значно підсилюється потужним надходженням алотигенного матеріалу промислового походження з відвалів розкривних порід, шлаків, сховищ хвостів збагачення і металургійних шлаків. Як і природні руди, техногенні відходи підприємств гірничо-металургійного комплексу Криворіжжя мають високий вміст мінералів заліза [4].

Третій полярний фактор утворюють кремнезем (від'ємне навантаження), окиси марганцю, кальцію, п'ятиокис фосфору і ВПП. Природа даного фактору визначається значним поширенням кварцитів криворізької серії і граніто-гнейсових комплексів на водозбірній території верхньої і середньої течії Інгульця, і осадових карбонатних порід — в нижній течії. Отже, за природою, третій фактор мінливості хімічного складу осаду є фактором геолого-географічним.

На відміну від інших хімічних сполук  $P_2O_5$ , практично з рівним навантаженням, відноситься як до першого, так і до третього фактору. Це свідчить про накопичення фосфору в найбільш тонкозернистій муловій компоненті річкового осаду як глинисто-гідрослюдистого ( $F_1$ ), так і карбонатного ( $F_3$ ) складу. Воно підсилюється спільним осадженням пелітових часток водного завису і біоти в нижній течії р. Інгулець, які, одночасно є найбільш сприятливими для накопичення органічного фосфору.

У полі кореляції першого і другого факторів фігуративні точки аналізованих хімічних сполук утворюють нерівнобічну параболу, вісь якої замикається в області нульових значень другого (залізородного) фактору (рис. 4).



**Рис.4.** Фігуративні точки хімічних сполук річкового осаду у полі кореляції першого і другого факторів

Розподіл хімічних елементів закономірний: верхню частину параболи утворюють сидерофільні елементи (Fe, Mg, Mn), нижню — переважно літофільні (Si, Al і луги); замок утворюють фігуративні точки фосфору і летючих компонентів. Це свідчить, що річковий осадок представляє собою, у значній мірі, збалансовану техногенно-природну систему з гармонійним співвідношенням великої кількості органічних і неорганічних сполук, що потрапляють зовні, виникають або трансформуються у ньому в залежності від конкретних умов річкового седиментогенезу.

### Висновки

1. Донні осадки р. Інгулець за своїм хімічним складом представляють собою техногенно-природну систему, що містить велику кількість сполук, які потрапляють до неї зовні, виникають у ній, трансформуються та осаджуються.

2. Донні осадки р. Інгулець представлені карбонатно-глинисто-кварцовими олігоміктовими пісками, алевритами і алевро-пелітами; головним осадкоутворюючим мінералом є кварц.

3. В межах м. Кривий Ріг до річкового осаду потрапляє найбільша кількість заліза (загального, окисного та закисного), що обумовлюється як природними факторами, так і техногенним навантаженням з боку гірничо-металургійного комплексу Кривбасу.

4. Мінливість техногенно-природної системи осаду відображає співвідношення трьох головних факторів: фактору річкового мулу, який визначає вміст глинистої компоненти у складі осаду; техногенно-залізородного фактору, що відображає металогенічну спеціалізацію водозбірної території; геолого-географічного фактору відносного розповсюдження осадових і метаморфічних комплексів басейну седиментації.

1. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. Москва. — 1965. 94 с.
2. Законнов В.В., Иванов Д.В., Законнова А.В. и др. Пространственная и временная трансформация донных отложений водохранилищ средней Волги // Водные ресурсы. — 2007. — Том 34. — №5. — С. 573–581.
3. Иванченко В.В., Журавель Н.Р., Бобко А.О. Мінеральний та петрографічний склад донних осадків р. Інгулець як індикатор забруднення екологічного середовища // Проблеми екології та екологічної освіти. Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції. Кривий Ріг «Видавничий дім» 2008. С. 49–52.
4. Иванченко В.В., Котляр М.И., Шатоха В.И., Нестеренко Т.П., Тырышкина С.Н. Минеральный состав и агломерация железосодержащих металлургических шламов. — Кривой Рог: Издательский центр КТУ, 2007 — 142 с.; илл.стр.
5. Лазаренко Е.К., Гершойг Ю.Г., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Криворожского бассейна. — К.: Наукова думка, 1977. — 544 с.
6. Літологія сучасних донних осадків поверхневих водойм Криворізького залізородного басейну. Агаджанов М.Є., Бобко А.О., Малахов І.М., Альохіна Т.М., Иванченко В.В. — Кривий Ріг. «Октян Принт», 2008. — 110 с. Сер. Геологічне середовище антропогенної екосистеми.
7. Справочник по геохимии. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошниченко А.Е. и др. — М.: Недра, 1990. — 480 с.

#### **Алехина Т.Н., Иванченко В.В. ПРИРОДА ВАРИАТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОСАДКОВ р. ИНГУЛЕЦ**

*Исследован химический состав донных осадков р. Ингулец, который предлагается как региональный фоновый уровень для речных осадков территории Криворожского бассейна. Методом факторного анализа определены три главные факторы вариативности химического состава донных осадков, что в сумме отражают 81,85% связей рассматриваемых величин. Первым является фактор речного ила, определяющий влияние глинистой компоненты на формирование химического состава. Вторым по значению является техногенно-железородный фактор, отражающий металлогеническую специализацию водосборной территории р. Ингулец. Третий фактор, определенный как геолого-географический, отражает пространственное распределение метаморфических и осадочных пород на водосборной территории.*

#### **Alokhina T., Ivanchenko V. THE NATURE OF CHEMICAL COMPOSITION VARIABILITY OF THE INGULETS RIVER'S SEDIMENTS**

*The chemical composition of the bottom sediments of the Ingulets river was studied. It is proposed as the regional background level for the bottom sediments of the Kryvyi Rig area. Three main factors of chemical composition variability of the bottom sediments were determined by the factor analysis method. Totally it comprises 81.85% links of the values involved. The main is the factor of river silt, which determines the influence of the clay component on formation of the chemical composition. The second one is the technogenic iron-ore factor, which presents the metallogenic specialization of the Ingulets river drain area. The third factor identified as geological-geographic presents the spatial distribution of metamorphic and sedimentary rocks on the drain area.*