

УДК 550.838+504.054

DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.89.10>К. Бондар¹, канд. геол. наук, ст. наук. співроб.,E-mail: ks_bondar@ukr.net;А. Сачко², канд. хім. наук, доц.,E-mail: an.sachko@chnu.edu.ua;І. Цюпа¹, інж. 1 кат.,E-mail: tsyupa@ukr.net;¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна

ОЦІНКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВІДКЛАДІВ МІСТА ЧЕРНІВЦІ ЗА МАГНІТНОЮ СПРИЙНЯТЛИВІСТЮ ТА ВМІСТОМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол. наук О.І. Меньшовим)

Досліджено просторовий розподіл питомої магнітної сприйнятливості (χ) поверхневих відкладів міста Чернівці та висвітлено її інформативність як індикатора геохімічного забруднення ґрунтового покриву. Вивчалися валовий вміст важких металів у ґрунтах міста та кореляційні зв'язки між частотною залежністю магнітної сприйнятливості ($K_{\text{тв}}$) й вмістом Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn.

Встановлено, що значення χ змінюються від $10 \cdot 10^{-8}$ до $1286 \cdot 10^{-8}$ м³/кг при медіанному значенні $66 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. У 20 % зразків медіана перевищена втричі і більше, що свідчить про забруднення ґрунтів міста залізовмісним пилом і твердими магнітними частинками у складі техногенних аерозолів. Пріоритетними забруднювачами ґрунтів міста є такі метали, як Pb та Zn, вміст яких перевищує ГДК для переважної більшості зразків.

Кореляційні зв'язки χ з Pb та Zn характеризуються як сильні, з Cu та Cd – як слабші, але все ж статистично значущі. Додатковим критерієм спільного техногенного походження важких металів і магнітних мінералів у ґрунтах є значущі негативні коефіцієнти кореляції між $K_{\text{тв}}$ та вмістом Zn, Pb, Cu. Тобто можна стверджувати, що зростання концентрації Zn, Pb та Cu супроводжується зростанням кількості магнітних мінералів у багатодоменному стані.

Побудовано картосхеми розподілу χ і показника накопичення забруднення PLI, обрахованому по трьох металах (Zn, Pb та Cu).

Для 51 % зразків значення PLI свідчать про відсутність забруднення, для 35 % – про помірне забруднення, 14 % – дуже сильне забруднення ґрунтів. Ці дані вказують на те, що поверхневі відклади великої частини міста потребують впровадження заходів зі зниження їх токсичності.

Коефіцієнт кореляції між χ та PLI становить 0,88, що свідчить про ефективність використання χ як експрес-індикатора геохімічного забруднення важкими металами ґрунтів м. Чернівці.

Ключові слова: ґрунт, магнітна сприйнятливість, важкі метали, показник накопичення забруднення, Чернівці.

Вступ. Оцінка негативних наслідків антропогенного забруднення ґрунтів урбанізованих територій на сьогодні є актуальним завданням. Серед найшкідливіших для довкілля і здоров'я людини є забруднення ґрунтів важкими металами. Зростання обсягів викидів в атмосферне повітря сприяє забрудненню міських ґрунтів, які є важливим системотвірним компонентом природного середовища міста.

Інформативним показником техногенного навантаження на ґрунтовий покрив урбанізованих територій може бути питома магнітна сприйнятливості (χ), що характеризує концентрацію магнітних мінералів у ґрунті. Зростання χ ґрунтів, яке спостерігається в місті, спричинене переважно дрібними частинками з розмірами <10 мкм (PM10), емітованими в повітря автотранспортом та промисловими підприємствами (Hanesch and Scholger, 2002). У складі твердої фракції пило-газових викидів і аерозолів знайдений магнетит (Sukhorada et al., 2004; Jelenska et al., 2004), дорожній бруд і смог містять магнетит та металічне залізо (Muxworthy et al., 2002). У ґрунтах і бруді мегаполісів доведений сильний кореляційний зв'язок між χ та вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів (Xie et al., 1997 та ін.), χ та вмістом важких металів. PM10, потрапляючи в організм людини під час дихання, зумовлюють серйозний ризик для здоров'я (Guthrie, 1995).

Позитивна кореляція між вмістом важких металів у ґрунтах промислових територій і їх χ встановлена багатьма авторами, що пояснюється адсорбцією важких металів на поверхні твердих частинок аерозолів (Spasov et al., 2000; Sukhorada та ін., 2004; Matasova et al., 2001; Водяницький та Добровольський, 1998 та ін.).

Найбільш забрудненими у містах визнані придорожні території та промзони (Lu and Bai, 2006), результати картування ґрунтів по магнітній сприйнятливості свідчать

про підвищення цього параметра у 100 разів порівняно із сільською місцевістю (Shi and Cioppa, 2006).

В українських містах, які не є потужними промисловими центрами, також часто спостерігаються високі рівні забруднення ґрунтів важкими металами. Так, дослідження, проведені у Тернополі, показали присутність у ґрунтах Pb, Cu, Ni, а місцями – Mo та Cr, однак вміст усіх металів, окрім свинцю, не перевищував гранично допустимі концентрації (ГДК) (Кураєва, 2012). Для Чорткова, забруднювачами є ті самі Pb, Cu, Ni, але ще додається Mn, причому концентрація всіх металів перевищує ГДК (Кураєва, 2012). Для ґрунтів Придністров'я базовими забруднювачами були Pb, Cu, Ni та Cr (Кураєва, 2012), а для міста Луцьк – Pb, Cu, Co та Cd (Фесюк, 2007). ґрунти Одеси забруднені важкими металами, які формують геохімічну асоціацію Pb-Cu-Zn (Старих, 2017).

Метою роботи стало дослідження χ і вмісту важких металів у ґрунтах міста Чернівці, встановлення статистичних зв'язків між ними та визначення інформативності комплексування магнітного та геохімічного методів у контексті екологічного контролю.

Територія дослідження. Загальна площа Чернівців в адміністративних межах становить (станом на 2013 р.) близько 153 км². Відповідно до функціонального призначення землі міста розподілені таким чином: землі житлової та громадської забудови (64 %), землі сільськогосподарського призначення (17 %), землі промислового призначення (9 %), землі рекреаційного та природоохоронного призначення (5 %), землі загального користування (3 %), землі комерційного призначення (2 %) (Стратегічний план розвитку міста ..., 2012).

Головною водною артерією Чернівців є річка Прут у її верхній течії, яка розділяє місто навпіл. Крім того, населеним пунктом протікає шість малих річок-струмків, у межах міста розташовані дев'ять озер.

Рельєф характеризується значними перепадами – від 150 м над рівнем моря у долинах Пруту до 537 м на західних околицях (гора Цецино), що зумовлено розташуванням міста на пагорбах Чернівецької височини.

Хоча вважається, що Чернівці не є індустріальним містом, насправді, у Чернівецькій області сформований достатньо великий промисловий комплекс, до складу якого, станом на 2018 рік, входять підприємства: хімічної промисловості (5 діючих виробництв), харчової промисловості (15 підприємств, що представляють різні галузі харчових виробництв), легкої промисловості (17 різноманітних підприємств), а також машинобудування, деревообробної, металообробної та інших галузей (*Каталог промислових підприємств..., н.д.*).

Упродовж 2017 р. в атмосферу міста викинуто 1,11 тис. т забруднювальних речовин, (*Регіональна доповідь..., 2018*).

Значна частина промислової зони міста зосереджена в долині р. Прут. Там само розташований колійний вузол, залізнична станція Чернівці та головні автомагістралі міста. Очевидно, що не лише скупчення промислових підприємств, а й рельєф міста буде суттєво впливати на розподіл забруднювальних речовин у ґрунтах.

Ще одним важливим фактором забруднення, яким неможливо нехтувати, є потужний, як для такого невеликого міста автомобільний рух. Транспортний комплекс міста складається з автомобільного, залізничного та електричного (тролейбуси) видів транспорту. Найбільший обсяг пасажирських та вантажних перевезень припадає на автомобільний транспорт. За даними (*Соціально-економічний аналіз..., 2019*), у період з 2012 по 2018 р. суттєво впала частка вантажопасажирських перевезень залізничним транспортом і, відповідно, зріс внесок автомобільних перевезень. З одного боку, інтенсифікація автомобільного руху не мала б прямо впливати на вміст важких металів у ґрунтах, оскільки використання етильованих бензинів, які є прямими забруднювачами докільця сполуками свинцю, заборонено в Україні з 1 січня 2003 р. З іншого, зростання кількості автомобілів, порушення правил паркування, що веде до зменшення кількості зелених насаджень, спричинює руйнування верхнього шару ґрунтового покриву та підвищене пилоутворення.

Враховуючи той факт, що Чернівці – одне з небагатьох міст в Україні, яке не має повноцінної об'їзної дороги, велика частина автомобільного трафіку проходить через місто, особливо це стосується районів, де проводився відбір зразків для аналізу. Оскільки основним джерелом забруднення повітря в Чернівцях та області є саме викиди від пересувних джерел забруднення (90,6 % від загальної кількості викидів станом на 2015 р.), зменшення транзиту транспорту через місто могло б суттєво поліпшити екологічні показники. Варто зазначити, що Чернівецька область має найменші показники викидів в атмосферне повітря порівняно із сусідніми областями (*Соціально-економічний аналіз..., 2019*).

Методи досліджень. Зразки ґрунтів для визначення вмісту важких металів та дослідження магнітних характеристик відбирали відповідно до вимог (*Охорона довкілля..., н.д.*), у рамках багаторічного контролю за забрудненням територій важкими металами, що здійснюється ЦГО ДСНС України. У місті Чернівці було відібрано 55 ґрунтових зразків на територіях, прилеглих до вулиць Хотинської та Головної, які проходять крізь усе місто та захоплюють частину промислових об'єктів.

Для визначення концентрацій важких металів (Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn) у зразках використано методи атомно-емісійного (спектрограф СТЕ-1, лабораторія Центральної геофізичної обсерваторії) та атомно-абсорбційного

спектрального аналізу (атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича).

На зразках ґрунтів у лабораторних умовах за допомогою приладу Bartington MS2 з датчиком MS2B Dual Frequency Sensor (Велика Британія) виміряно магнітну сприйнятливість на частоті 470 Гц (k_{LF}) та 4700 Гц (k_{HF}). Питома магнітна сприйнятливість (χ) обрахована як відношення k_{LF} до маси зразка, вона є показником концентрації феримагнітних мінералів, у першу чергу оксидів заліза.

Частотну залежність магнітної сприйнятливості (k_{fd}) було обраховано за формулою

$$k_{fd}(\%) = (k_{LF} - k_{HF}) / k_{LF} * 100\% .$$

k_{fd} чутлива до вмісту дрібнодисперсних суперпарамагнітних часток (розмір <30 нм) (*Dearing, 1999*) і показує наявність у ґрунтах суперпарамагнітного матеріалу. Для чистих поверхневих відкладів Лісостепу і Степу України k_{fd} становить 8–13 % (*Jeleńska, 2008*), для техногенно забруднених аналогів зазвичай <5 % (*Jeleńska, 2004*). Отже, аеротехногенне забруднення сприяє зменшенню k_{fd} .

Результати та обговорення. *Актуальна кислотність* переважної кількості зразків коливалась у діапазоні 6,6–6,8 одиниць рН (рис. 1). Лише 6 зразків мали кислотність нижчу за 6 одиниць. Варто зазначити, що не знайдено залежності між місцем відбору та кислотністю: низьку кислотність показали зразки, відібрані в географічно віддалених між собою ділянках міста. Відомо, що актуальна кислотність суттєво впливає на форми існування та міграцію важких металів у ґрунтового розчині. Рухливість металів у ґрунті суттєво залежить від присутності в них оксидів та гідроксидів Fe, Al та Mn. Вони здатні зв'язувати катіони важких металів шляхом ізоморфного заміщення іонів ґратки на досліджувані іони. Окрім того, досліджувані метали здатні утворювати нерозчинні гідроксиди, отже, можна очікувати, що з пониженням рН їх міграційна здатність покращується. У кислому середовищі важкі метали зв'язуються переважно в розчинні органо-мінеральні комплекси.

Зважаючи близький до нейтрального рН ґрунтів міста, можна очікувати, що важкі метали входять до відносно стабільних сполук, які характеризуються поганою міграційною здатністю та можуть довго зберігатися у складі ґрунту.

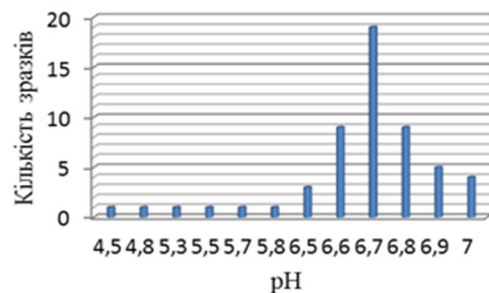


Рис. 1. Розподіл відібраних зразків за значеннями рН

Вміст важких металів (Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn).

Важкі метали переважно накопичуються у верхньому гумусному горизонті. Загалом глибина проникнення важких металів у ґрунт не перевищує 20 см, проте при сильному забрудненні ця величина може зрости до 160 см. З досліджених металів найбільшою міграційною здатністю характеризується Zn (0–25 см), найменшою – Pb, який найчастіше накопичується в поверхневому шарі (0–2,5 см) (*Мальцева, 2016*). За визначеннями Всесвітньої організації охорони здоров'я найнебезпечнішими важкими металами з шести досліджених визнано Cd, Zn та Pb. Ці метали відносять до першого класу небезпеки.

До другого класу небезпеки відносять Cu та Ni, а до третього – Mn (Охорона довкілля, 2019). Після потрапляння в ґрунт важкі метали, особливо їх рухомі форми, здатні до різноманітних трансформацій: взаємодії з органічними компонентами, утворення стійких сполук з гумусом, адсорбція на частинках ґрунту тощо.

Базуючись на одержаних даних, було побудовано діаграми коливання вмісту важких металів у досліджених зразках та визначено максимальний і мінімальний вміст компонентів.

Після аналізу одержаних результатів та порівняння їх зі значеннями ГДК для досліджуваних металів (Якість ґрунту..., 2005) встановлено наступне.

Хоча деякі автори (Руденко, 2003) вважають, що природний вміст сполук мангану в ґрунтах Чернівців та області є високим і значення ГДК є дещо заниженими, у жодному з досліджуваних зразків вміст Mn не перевищував ГДК, яка становить 1500 мг/кг ґрунту (рис. 2). Забруднення зразків Ni так само не було виявлено: лише два зразки (4 %), показали перевищення гранично допустимої концентрації Ni (ГДК_{Ni} = 85 мг/кг).

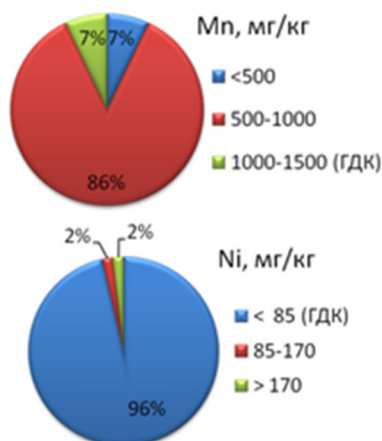


Рис. 2. Вміст Mn та Ni у ґрунтових зразках міста Чернівці

Для 91 % досліджених зразків вміст Cd не перевищував ГДК (1 мг/кг), для 5 % – незначно перевищував і для 2 % – перевищував більше, ніж вдвічі (рис. 3). Вміст Cu в аналізованих ґрунтах перевищував ГДК у 29 % зразків, з них у 18 % зразків – перевищував у 2 та більше разів.

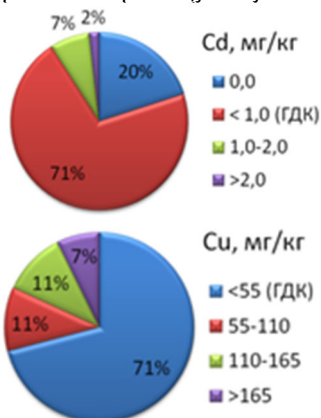


Рис. 3. Вміст Cd та Cu у ґрунтових зразках міста Чернівці

Значно гірша ситуація спостерігається зі вмістом Pb та Zn. Ці речовини є високотоксичними, а в більшості зразків спостерігалось суттєве перевищення їх концентрацій, порівняно із гранично допустимими (ГДК_{Pb} = 32 мг/кг, ГДК_{Zn} = 100 мг/кг). Так, для 20 зразків вміст Pb

не перевищував ГДК, для 15 – перевищував незначно, для решти – перевищував у рази.

Схожа ситуація спостерігалась із Zn, концентрація якого лише у 10 зразках була в межах норми, для решти – сильно перевищувала гранично допустимий вміст. Варто зазначити, що в зразках з дуже високою концентрацією Pb, концентрація Zn теж перевищувала допустимі норми (рис. 4).

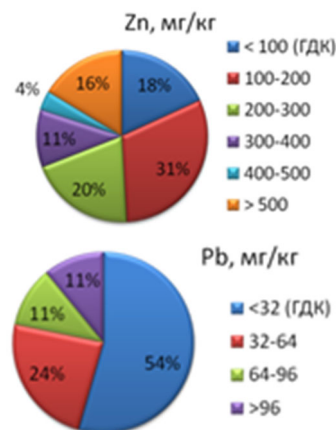


Рис. 4. Вміст Zn та Pb у ґрунтових зразках міста Чернівці

Найгіршими показниками володів зразок № 15, відібраний на вул. Заводській, 11-а, неподалік від залізничної станції "Чернівці-Північна". Вміст досліджуваних металів у ньому (окрім Zn) суттєво перевищував ГДК. Так, для C(Cd) = 2,5 ГДК; C(Mn) = 0,48 ГДК; C(Cu) = 5,53 ГДК; C(Ni) = 1,13 ГДК; C(Pb) = 30,84 ГДК; C(Zn) = 7,87 ГДК.

Найчистішим виявився зразок № 7, відібраний біля автостанції № 2 по вул. Фастівській. Така картина не є несподіваною: місце відбору першого зразка розташоване недалеко від колій та території заводу, а другого – на краю міста.

Одержані нами результати добре вписуються у відомості, отримані іншими авторами. З одного боку, на території Чернівців не має металургійних комбінатів та підприємств, які спричинили б такий високий вміст цинку та свинцю. З іншого боку, відомо, що суттєвим забруднювачем саме цими металами виступає залізниця та сусідство із завантаженими автошляхами. Так, згідно з (Бобрик, 2015), за перевищенням вмісту в ґрунтах при залізничних територіях метали можна розташувати в такий ряд: Zn = Ni > Pb > Cu. Причому високий рівень забруднення зберігається не лише у безпосередній близькості до колій, а й на відстанях до 250 м від неї. Не дуже сприятлива ситуація з цими забруднювачами спостерігається і біля автошляхів. Так, у роботі (Грабовський, 2002) виділяють чотири області накопичення важких металів, залежно від відстані до автомагістралі: ділянка інтенсивного забруднення – 0–50 м від полотна дороги, де осідає до 75 % важких металів; середнього забруднення – 50–100 м від полотна дороги – до 20 % важких металів; слабого забруднення – 100–200 м від полотна дороги; відносно чиста ділянка – понад 200 м від полотна дороги, де вміст важких металів варіює в межах фонових величин. Оскільки більшість місць відбору розташовані вздовж головної вулиці міста та неподалік залізничної колії, перевищення вмісту цинку і свинцю є очікуваними.

Магнітні властивості. Магнітна сприйнятливість ґрунтів міста змінюється в межах від $10 \cdot 10^{-8}$ до $1286 \cdot 10^{-8}$ м³/кг при медіанному значенні $66 \cdot 10^{-8}$ м³/кг (рис. 6). Високі значення χ локалізуються поблизу підприємств та залізничних депо та станцій.

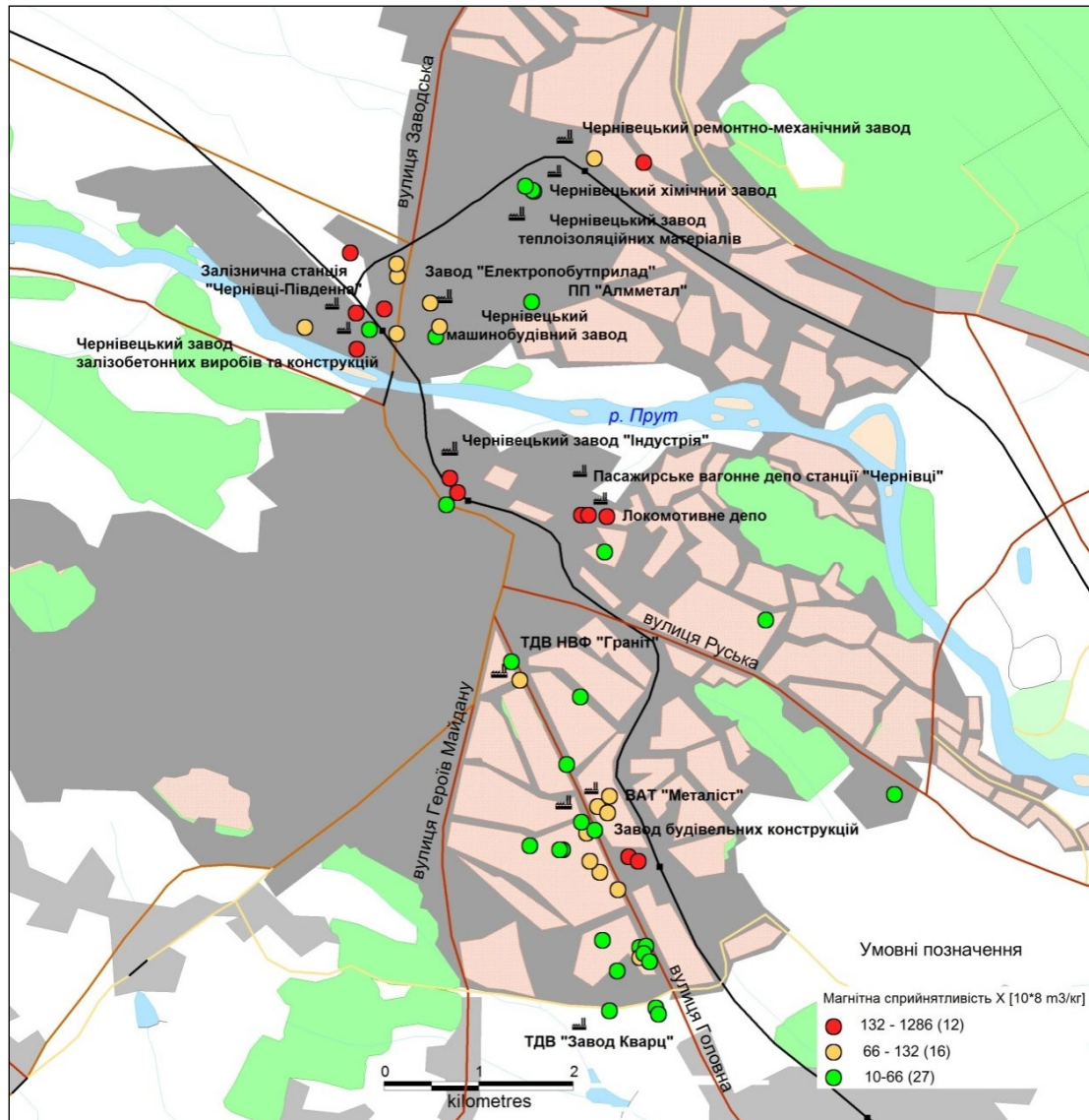


Рис. 6. Картохема магнітної сприйнятливості ґрунтів м. Чернівці

Середнє значення K_{fd} для зразків, відібраних у промисловій зоні міста Чернівці становило 5,5 %, медіана – 5,3 %. Причому для 24 зразків K_{fd} змінювалось у межах 0,0–5,0 %, для 20 зразків у межах 5,0–8,0 % і для 11 перевищувало 8,0 %. Низькі значення K_{fd} для половини зразків вказують на переважання великих багатодомених зерен у магнітній фракції та техногенну забрудненість аналізованих ґрунтів (Бондар, 2016).

Кореляційний аналіз. Для вивчення зв'язків між концентраціями важких металів і χ та K_{fd} , було використано кореляційний аналіз. Розрахунок коефіцієнта кореляції Пірсона дає можливість встановити глибину зв'язку між аналізованими масивами. Результати обчислень наведено в табл. 1.

Таблиця 1
Коефіцієнти кореляції між магнітними характеристиками та вмістом важких металів у ґрунтах м. Чернівці (статистично значущі виділені жирним шрифтом)

	χ	K_{fd}
Cd	0,5628	-0,2977
Mn	-0,0505	0,4353
Cu	0,4366	-0,4017
Ni	0,1250	-0,2042
Pb	0,7325	-0,4368
Zn	0,8593	-0,4156

Кількість зразків 55, рівень значущості $p < 0,01$

Рівень значущості p – це показник, що перебуває в оберненій залежності від надійності результату і розглядається як припустима границя помилки. Для вибірки з кількістю зразків 55 критичне значення коефіцієнта кореляції при $p \leq 0,01$ дорівнює 0,35.

Як бачимо, зв'язки χ зі свинцем та цинком можна охарактеризувати як сильні, з міддю та кадмієм – як слабші, але все ж значущі. Додатковим критерієм спільного техногенного походження важких металів і магнітних мінералів у ґрунтах є значущі негативні коефіцієнти кореляції між K_{fd} та вмістом Cu, Pb, Zn.

Тобто можна стверджувати, що зростання концентрації Pb, Zn та Cu супроводжується зростанням кількості магнітних мінералів у багатодоменому стані.

Попри те, що для Cd спостерігалась позитивна кореляція між магнітною сприйнятливістю та концентрацією його в ґрунті (0,56), у подальших розрахунках вміст Cd не враховувався, оскільки у 20 з досліджуваних 55 зразків кадмію виявлено не було, а також відсутня інформація про його фоновий вміст.

Розрахунок показника накопичення забруднення (PLI – pollution load index). На території відбору зразків переважають лучні ґрунти на делювіальних та алювіальних відкладах (Карта ґрунтів України, н.д.; Ґрунти України, н.д.). Згідно з геохімічним районуванням ґрунтів території України, за природним вмістом мікроелементів, Чернівці

належать до Передкарпатської зони. Характерною рисою ґрунтів цієї зони є високий рівень вмісту заліза, титану та свинцю. Природні фонові вмісти сягають Pb – 61 мг/кг, Zn – 124 мг/кг, Cu – 31 мг/кг, Mn – 821 мг/кг, Ni – 47 мг/кг (Фатєєв, 2003).

Порівнюючи їх з ГДК, зауважимо, що фоновий вміст цинку незначно перевищує ГДК, а фоновий вміст свинцю перевищує ГДК удвічі (!). Це свідчить про недосконалість екологічних оцінок ґрунтів, які базуються на ГДК. Не заглиблюючись до питання про необхідність перегляду норм ГДК важких металів у ґрунтах, зауважимо лише, що сучасні європейські національні стандарти базуються на фонових концентраціях елементів у ґрунті (Рубежняк, 2018).

Найбільш широкоживаним для міських територій є показник накопичення забруднення PLI (Pollution load index), запропонований Томлінсоном та співавторами (Tomlinson et al., 1980).

Цей показник розраховується як середнє геометричне коефіцієнтів концентрації n важких металів (K_c , $i = 1 \dots n$), де K_c i -го металу – це співвідношення вмісту металу в зразку до фонового вмісту, n – кількість металів:

$$PLI = \sqrt[n]{K_{c1} * K_{c2} * \dots * K_{ci}}$$

PLI демонструє, у скільки разів концентрація важких металів у ґрунті перевищує фонову. Значення $PLI > 6$ по-

казує, що ґрунти дуже сильно забруднені, $3 < PLI < 6$ – значно забруднені, помірно забруднені ґрунти мають PLI від 1 до 3, про відсутність забруднення свідчить $PLI < 1$ (Tomlinson, 1980; Яковишина, 2016).

У нашому дослідженні для розрахунків PLI ми використали лише ті елементи, які мають статистично значущі позитивні кореляційні зв'язки з χ та негативні – з K_{M} (Zn, Pb, Cu). Навіть якщо їх вміст у більшості зразків не досягає або не набагато перевищує ГДК, можна стверджувати про збагачення цими елементами магнітних твердих частинок у складі техногенних аерозолів, що випадають на поверхню ґрунту.

Коефіцієнт кореляції PLI та χ становить 0,88. Згідно з одержаними нами результатами середнє значення показника накопичення забруднення становить 2,7, а медіана – 0,97. Для 28 (51 %) зразків значення PLI були меншими за одиницю, що свідчить про відсутність забруднення, для 19 (35 %) становили 1,0–3,0 у.о., для 6 коливались у межах 3,0–6,0 та лише для двох перевищували 6,0 (значення $PLI = 14$ та 10 – дуже сильно забруднені).

На основі одержаних результатів було побудовано картосхему розподілу показника накопичення забруднення досліджуваної території (рис. 7). З картосхеми видно, що ґрунти призалізничних територій є найбільш забрудненими важкими металами і потребують впровадження заходів зі зниження їх токсичності.

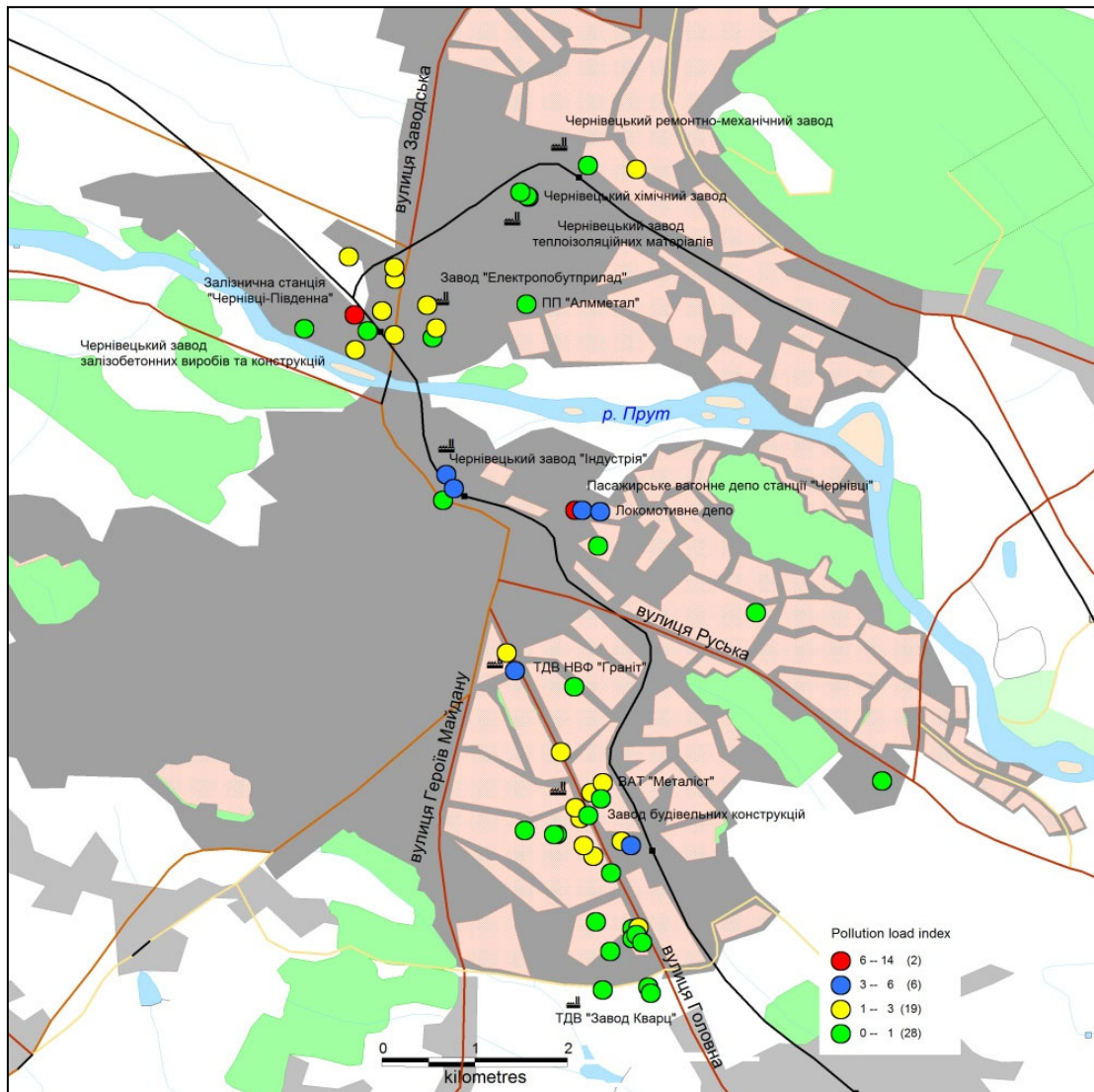


Рис. 7. Картосхема показника накопичення забруднення ґрунтів (Pollution load Index) м. Чернівці

Висновки. Пріоритетними забруднювачами ґрунтів міста є такі метали, як Pb та Zn, вміст яких перевищував ГДК у переважній більшості зразків. Однозначно важко дати вичерпну відповідь, з чим пов'язаний такий розподіл забруднювачів. Хоча більшість підприємств, розташованих у промзоні Чернівців, таких як Чернівецький хімзавод, Чернівецький олійно-жировий комбінат, Машзавод, завод з випуску гумових виробів "Розма", Чернівецька залізнична станція та інші, зменшили свою потужність, але продовжують працювати. Покращились системи очистки повітря та стічних вод, вдосконалились технології та обладнання, однак не можна однозначно стверджувати про повне припинення дії забруднювальних факторів. З іншого боку, відомо, що основними джерелами Pb та Zn є промислове машинобудування, хімічна та електрохімічна промисловість (*Соціально-економічний аналіз...*, 2019); потужним джерелом Pb був етильований бензин, використання якого заборонили в країнах ЄС ще 1 січня 2000 р. Оскільки період напіввиведення Pb з ґрунтів становить 740–5900 років, а Zn 70–510 років (*Александрова, 2001*), то можна припустити, що сучасна картина розподілу важких металів у промисловій зоні міста Чернівці є результатом багаторічної діяльності підприємств хімічної та легкої промисловості та безпосереднім сусідством цих районів міста із залізничним вузлом – станцією Чернівці та завантаженими міськими автошляхами. Крім того, промислова зона, в якій проводився відбір переважної кількості зразків, розташована в долині річки Прут, нижче за основну частину міста, що так само може бути причиною підвищеного накопичення важких металів. Одержані дані вказують на необхідність проведення постійного моніторингу антропогенного забруднення поверхневих відкладів міста Чернівці. Індекс накопичення забруднення, розрахований по Zn, Pb та Cu, показав тісний кореляційний зв'язок з магнітною сприйнятливістю. Отже, для експрес-оцінки забрудненості територій цими трьома елементами зручно використовувати магнітний метод. Він дає можливість оцінити кількість магнітної фракції, що накопичується в поверхневих відкладах міста. Саме ця фракція, яка найчастіше представлена магнетитом, що містить як сорбовані, так і структурно зв'язані іони важких металів, і є основним джерелом антропогенного забруднення ґрунтів.

Список використаних джерел

Александрова, Э.А., Гайдукова, Н.Г., Кошеленко, Н.А. Ткаченко, З.Н. (2001). Тяжелые металлы в почвах и растениях и их аналитический контроль. Краснодар: КГАУ, 6–11.

Бобрик, Н.Ю. (2015). Поширення та акумуляція важких металів у ґрунтах призалізничних територій. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Біологія. Екологія*, 23(2), 183–189.

Бондар, К.М., Кураева, І.В., Войтюк, Ю.Ю., Цюпа, І.В., Стахів, І.Р., Матвієнко, О.В., Кузь, Ю.В. (2016). Комплексна еколого-геохімічна оцінка техногенно забруднених територій. *Мінералогічний журнал*, 38 (2), 88–95.

Водяницький, Ю.Н., Добровольський, В.В. (1998). Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН.

Гравовський, О.В. (2002). Міграція та акумуляція важких металів в агроценозах, прилеглих до автомагістралей, в умовах Закарпаття (ґрунт-рослини-тварини). Дис. ... канд. біол. наук: 03.00.16. Ужгородський національний ун-т. Ужгород.

Ґрунти України. (н.д.). Отримано з: <http://geomap.land.kiev.ua/soil.html>

Карта ґрунтів України. (н.д.). Отримано з: <https://www.zemo-ua.com/journals/2014/yanvar-2014-god/kartoteka-agrayna-karta-g-runtiv-ukrayini>

Каталог промислових підприємств м. Чернівців станом на 01.01.2019. (н.д.). Отримано з <http://chernivtsy.eu/portal/katalog-tovarnoyi-produktsiyi-ya-ka-viroblyayut-sya-promislovimi-pidpriyemstvami-mista-chernivtsi-standom-na-01-10-2012-roku>

Кураева, І.В., Пога, І.В., Сорокіна, Л.Ю., Голубцов, О.Г. (2012). Оцінка вмісту важких металів та умов їх міграції в агроландшафтах Тернопільської області. *Український географічний журнал*, 3, 25–33.

Мальцева, І.А. (2016). Еколого-біологічна оцінка едафотопів урбоекосистем міста Маріуполя. Дис. ... канд. екол.наук: 03.00.16. "Екологія". Мелітополь.

Матасова, Г.Г., Казанский, А.Ю., Бортникова, С.Б., Айрияц, А.А. (2001). Петромагнитные исследования окружающей среды, загрязненной отходами горнорудного предприятия (г. Салаир, Западная Сибирь). В сб.: Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент. М.: ГЕОС, 56–58.

Охорона довкілля. Якість ґрунту. (н.д.). Методи відбирання та підготовки проб для хімічного, бактеріологічного, гельмінтологічного аналізу. ДСТУ ГОСТ 17.4.4.02:2019

Руденко, С.С., Костишин, С.С., Морозова, Т.В. (2003). Порівняльний аналіз забруднення агроландшафтів Чернівецької області важкими металами та алюмінієм. *Екологія та ноосферологія*, 14, 3–4, 73–78.

Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища Чернівецької області у 2017 році. (2018). Отримано з https://menr.gov.ua/files/docs/Reg.report/2017/Reg_Dop_%20Чернівецька_2017.pdf

Соціально-економічний аналіз Чернівецької області до проекту Стратегії розвитку Чернівецької області на період до 2027 року. (2019). Отримано з <https://bukoda.gov.ua/uploads/editor/bukoda.gov.ua>

Стахів, І.Р., Бондар, К.М., Цюпа, І.В., Король, А.А. (2017). Магнітна сприйнятливість як індикатор забруднення ґрунтів викидами автотранспорту в Одесі. *Вісник Київського національного університету. Геологія*, 78, 46–50.

Стратегічний план розвитку міста Чернівців на 2012–2016 роки. (2012). Чернівці. Отримано з <http://chernivtsy.eu/portal/>

Фатеев, А.І., Пашенко, Я.В. (2003). Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України. Харків: Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського.

Фесюк, В.О., Панькевич, С.Г. (2007). Екологічні наслідки впливу осадів стічних вод очисних споруд міста Луцька на навколишнє середовище та шляхи їх мінімізації. *Наук. праці УкрНДГМІ*, 256, 286–292.

Якість ґрунту. Відбирання проб. (2005). ДСТУ 4286:2004. Київ: Держживстандарт України.

Яковишина, Т.Ф. (2016). Індекс антропогенного навантаження на ґрунт урбоекосистем внаслідок забруднення важкими металами. *Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. "Форум аграрників – 2016", 5–8 жовтня 2016 р., Дніпро*, 2, 224–229.

Dearing, J.A. (1999). Environmental magnetic susceptibility using the Bartington MS2 System. Kenilworth: Chi Publ.

Guthrie, G.D. (1995). Eat, breathe and wary: Mineralogy in environment health. *Reviews of Geophysics, Supplement*, 117–121.

Jeleńska, M., Hasso-Agopsowicz, A., Kądziałko-Hofmokl, M., Kopcewicz, B., Sukhorada, A., Bondar, K., Matviishina, Zh. (2008). Magnetic structure of polluted soil profiles from Eastern Ukraine. *Acta Geophysica*, 49, 1012–1033.

Jeleńska, M., Hasso-Agopsowicz, A., Kopcewicz, B., Sukhorada, A., Tyamina, K., Kądziałko-Hofmokl, M., Matviishina, Zh. (2004). Magnetic properties of the profiles of polluted and non-polluted soils. A case study from Ukraine. *Geophysical Journal International*, 159 (1), 104–116.

Strzyszc, Z., Magiera, T., Heller, F. (1996) The influence of industrial immissions on the magnetic susceptibility of soils in upper Silesia. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 40, 3, 276–286.

Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffney, D.W. (1980). Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgolander Marine Research*, 33 (1), 566–572.

Sukhorada, A., Bondar, K., Jeleńska, M., Hasso-Agopsowicz, A., Kądziałko-Hofmokl, M., Matviishina, Zh. (2004). Spatial distribution of ferromagnetic pollution from iron-ore open-cast mines and metallurgical enterprises of Kryvyi Rig and Mariupol, *Contributions to Geophysics & Geodesy*, 34, 145–146.

Hanesch, M., Scholger, R. (2002). Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements. *Environ. Geol.*, 42, 857–870.

Muxworthy, A.R., Schmidbauer, E., Petersen, N. (2002). Magnetic properties and Mossbauer spectra of urban atmospheric particulate matter: a case study from Munich, Germany. *Geophys J. Int.*, 150, 558 - 570, ISSN: 0956-540X

Lu, S.G., Bai, S.Q. (2006). Study on correlation of magnetic properties and heavy metals content in urban soils of Hangzhou City, China. *J. Applied Geoph.*, 60, 1–12.

Shi, R., Cioppa, M.T., (2006). Magnetic survey of topsoils in Windsor-Essex Country, Canada. *J. Applied Geoph.*, 60, 201–212.

Xie, S., Dearing, J.A., Bloemendal, J. (1997). The organic matter content of street dust in Liverpool, UK and its association with dust magnetic properties. *Atmospheric Environment*, 34, 269–275.

Spassov, S., Zananiri, I., Koundopoulou, D., Atzemoglou, A., Polya, D. et al. (2004). Application of environmental techniques in detecting nanoparticle contamination. *Contributions to Geophysics & Geodesy*, 34, 141–143.

References

Aleksandrova, E.A., Gajdukova, N.G., Koshelenko, N.A. Tkachenko, Z.N. (2001). Heavy metals in soils and plants and their analytical control, Krasnodar: KGAU, 6-11. [In Russian]

Bobyk, N. (2015). Spreading and accumulation of heavy metals in soils of railway-side areas. *Visnyk of Dnipropetrovsk University. Biology, ecology*, 23(2), 183–189. [In Ukrainian]

Bondar, K.M., Kuraeva, I.V., Voitiuk, Yu.Yu., Tsyupa, I.V., Stakhiv, I.R., Matvienko, O.V., Kuz, Yu.V. (2016). Complex ecological-geochemical

assessment of territories with technogenic pollution. *Mineralogical Journal*, 38, 2, 88-95. [In Ukrainian]

Catalog of industrial enterprises of Chernivtsi as of 01.01.2019. (n.d.). Retrieved from <http://chernivtsy.eu/portal/katalog-tovarnoyi-produktsiyi-yakaviroblyayet-sya-promislovimi-pidpriyemstvami-mista-chernivtsi-stanom-na-01-10-2012-roku>. [In Ukrainian]

Chernivtsi City Development Strategic Plan for 2012-2016. (2012). Chernivtsi. Retrieved from <http://chernivtsy.eu/portal/>

Environment protection. Soil quality. (n.d.). Sampling and preparation methods for chemical, bacteriological, helminthological analysis. GOST 17.4.4.02:2019. [In Ukrainian]

Dearing, J.A. (1999). Environmental magnetic susceptibility using the Bartington MS2 System. Kenilworth: Chi Publ.

Fateev, A.I., Pashchenko, Ya.V. (2003). Background content of trace elements in soils of Ukraine. Kharkiv: Institute of Soil Science and Agrochemistry O.N. Sokolovsky. [In Ukrainian]

Fesyuk, V.O., Pankevich S.G. (2007). Environmental impacts of environmental impact of sewage sludge on Lutsk city and ways to minimize it. *Nauk. praci UkrNDGMI*, 256, 286–292. [In Ukrainian]

Grabovsky, A.V. (2002). Migration and accumulation of heavy metals in agroecosystems adjacent to highways, in the conditions of Transcarpathia (soil-animal plants). *Dis. ... Cand. Biol. Sciences: 03.00.16*. Uzhgorod National University. Uzhgorod. [In Ukrainian]

Guthrie, G.D. (1995). Eat, breathe and wary: Mineralogy in environment health. *Reviews of Geophysics, Supplement*, 117-121.

Hanesch, M., Scholger, R., (2002). Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements. *Environ. Geol.* 42, 857–870.

Jeleńska, M., Hasso-Agopsowicz, A., Kądziałko-Hofmokl, M., Kopcewicz, B., Sukhorada, A., Bondar, K., Matviishina, Zh. (2008). Magnetic structure of polluted soil profiles from Eastern Ukraine. *Acta Geophysica*, 49, 1012-1033.

Jeleńska, M., Hasso-Agopsowicz, A., Kopcewicz, B., Sukhorada, A., Tyamina, K., Kądziałko-Hofmokl, M., Matviishina, Zh. (2004). Magnetic properties of the profiles of polluted and non-polluted soils. A case study from Ukraine. *Geophysical Journal International*, 159 (1), 104–116.

Lu, S.G., Bai, S.Q. (2006). Study on correlation of magnetic properties and heavy metals content in urban soils of Hangzhou City, China. *J. Applied Geoph.*, 60, 1-12.

Map of soils of Ukraine. (n. d.). Retrieved from <https://www.zerno-ua.com/journals/2014/yanvar-2014-god/kartoteka-agrariya-karta-g-runtiv-ukrayini> [In Ukrainian]

Maltseva, I.A. (2016). Ecological and biological assessment of edaphopopes of urban ecosystems of Mariupol city. *Dis. ... Cand. Environm. Sciences: 03.00.16. "Ecology"*. Melitopol. [In Ukrainian]

Matasova, G.G., Kazanskiy, A.Yu., Bortnikova, S.B., Ayriyants, A.A. (2001). Petromagnitnyie issledovaniya okruzhayushey sredy, zagryaznennoy othodami gornorudnogo predpriyatiya (g. Salair, Zapadnaya Sibir). In: *Paleomagnetizm i magnetizm gomnyih porod: teoriya, praktika, eksperiment*. M.: GEOS, 56-58. [In Russian]

Muxworthy, A.R., Schmidbauer, E., Petersen, N. (2002). Magnetic properties and Mossbauer spectra of urban atmospheric particulate matter: a case study from Munich, Germany. *Geophys. J. Int.*, 150, 558-570. ISSN: 0956-540X

Regional report on the state of the environment of Chernivtsi region in 2017. (2018). Retrieved from https://menr.gov.ua/files/docs/Reg.report/2017/Reg_Dop_%20Чернівецька_2017.pdf [In Ukrainian]

Rudenko, S.S., Kostyshyn, S.S., Morozova, T.V. (2003). Comparative analysis of contamination of agrolandshafts of Chernovtsy area by heavy metals and aluminium. *Ecology and Noosphereology*, 14, 3–4, 73-78. [In Ukrainian]

Shi, R., Cioppa, M.T., (2006). Magnetic survey of topsoils in Windsor-Essex Country, Canada. *J. Applied Geoph.*, 60, 201-212.

Soils of Ukraine. (n.d.). Retrieved from <http://geomap.land.kiev.ua/soil.html> [In Ukrainian]

Socio-economic analysis of Chernivtsi region to the draft Strategy of development of Chernivtsi region till 2027. (2019). Retrieved from <https://bukoda.gov.ua/uploads/editor/bukoda.gov.ua> [In Ukrainian]

Spasov, S., Zananiri, I., Koundopoulou, D., Atzemoglou, A., Polya, D. et al. (2004). Application of environmental techniques in detecting nanoparticle contamination. *Contributions to Geophysics & Geodesy*, 34, 141-143.

Stakhiv, I., Tsiupa, I., Bondar, K., Korol, A., (2017). Magnetic susceptibility as indicator of vehicle pollution of the topsoil in Odesa city. *Visnyk Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology*, 3 78, 46-50. [In Ukrainian]

Strzyszcz, Z., Magiera, T., Heller, F. (1996) The influence of industrial immissions on the magnetic susceptibility of soils in upper Silesia. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 40, 3, 276-286.

Sukhorada, A., Bondar, K., Jeleńska, M., Hasso-Agopsowicz, A., Kądziałko-Hofmokl, M., Matviishina, Zh. (2004). Spatial distribution of ferrimagnetic pollution from iron-ore open-cast mines and metallurgical enterprises of Kryvyi Rig and Mariupol. *Contributions to Geophysics & Geodesy*, 34, 145-146.

The quality of the soil. Sampling. (2005). DSTU 4286: 2004. Kyiv: Derzhspozhyvstandart of Ukraine. [In Ukrainian]

Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffney, D.W. (1980). Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoland Marine Research*, 33 (1), 566-572.

Vodyanitskiy, Yu.N., Dobrovolskiy, V.V. (1998). Zhelezistyie mineraly i tyazheliye metallyi v pochvah. M.: Pochvennyiy institut im. V. V. Dokuchaeva RASHN. [In Russian]

Xie, S., Dearing, J. A., Bloemendal, J. (1997). The organic matter content of street dust in Liverpool, UK and its association with dust magnetic properties. *Atmospheric Environment*, 34, 269-275.

Yakovyshina, T.F. (2016). Index of anthropogenic loading on the soil of urboecosystems as a result of pollution by heavy metals. *Forum of miners - 2016: materials of intern. sci. pract. Conf., October 5 - 8, 2016. Dnipro*, 2, 224-229. [In Ukrainian]

Надійшла до редколегії 04.12.19

K. Bondar¹, Cand. Sci. (Geol.), Senior Researcher

E-mail: ks_bondar@ukr.net;

A. Sachko², PhD (Chem.), Assoc. Prof

E-mail: an.sachko@chnu.edu.ua;

I. Tsiupa¹, engineer

E-mail: tsyupa@ukr.net;

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology,

90 Vasylkivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,

2 Kotsiubinskoho Str., Chernovtsy, 58012, Ukraine

ASSESSMENT OF ANTHROPOGENIC POLLUTION OF SOILS IN CHERNIVTSI (UKRAINE) BY MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND HEAVY METAL CONTENT

The paper is devoted to spatial distribution of low-frequency magnetic susceptibility (χ) of surface sediments in Chernivtsi city as an informative indicator of geochemical contamination of the topsoil. The bulk content of heavy metals in urban soils and the correlations between the χ , frequency dependence of magnetic susceptibility (k_{fd}) and the content of Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn were studied.

X vary from $10 \cdot 10^{-8}$ to $1286 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{kg}$ with a median value of $66 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{kg}$. In 20 % of samples χ exceeds the median value three times or more, indicating that the soil is contaminated with iron dust and magnetic particulate matter derived from anthropogenic aerosols. Priority contaminants of city soils are metals such as Pb and Zn, the bulk content of which exceeds the trigger concentration in the vast majority of samples.

The χ revealed strong correlation with bulk content of Pb and Zn and the weaker one, but still statistically significant, with Cu and Cd. An additional criterion for the common anthropogenic origin of heavy metals and magnetic minerals in soils is the significant negative correlation coefficients between k_{fd} and content of Zn, Pb, and Cu.

So, it can be argued that the increase in Zn, Pb, and Cu content is accompanied by an increase in concentration of magnetic minerals in the multidomain state.

The maps were produced, showing spatial distribution of χ and Pollution Load Index (PLI), calculated by three metals (Zn, Pb, and Cu).

For 51 % of the samples, the PLI indicates no contamination, 35 % indicate moderate contamination, 14 % are strongly contaminated. These results prove that surface sediment over a large area of the city require measures to reduce their toxicity.

The correlation coefficient between χ and PLI makes 0.88, indicating χ as a quick indicator of geochemical soil contamination in the city of Chernivtsi.

Keywords: soil, magnetic susceptibility, heavy metals, Pollution Load Index, Chernivtsi.

К. Бондар¹, канд. геол. наук, ст. науч. сотруд.

E-mail: ks_bondar@ukr.net;

А. Сачко², канд. хим. наук, доц.

E-mail: an.sachko@chnu.edu.ua;

И. Цюпа¹, инж. 1 кат.

E-mail: tsyupa@ukr.net;

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка УНІ "Інститут геології",

ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина;

²Черновецкий национальный университет имени Юрия Федьковича,

ул. Коцюбинского 2, г. Черновцы, 58012, Украина

ОЦЕНКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГОРОДА ЧЕРНОВЦЫ ПО МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И СОДЕРЖАНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В работе исследовано пространственное распределение удельной магнитной восприимчивости (χ) поверхностных отложений города Черновцы как информативного индикатора геохимического загрязнения почвенного покрова. Изучались валовое содержание тяжелых металлов в почвах города и корреляционные связи между частотной зависимостью магнитной восприимчивости (χ_{fd}) и содержанием Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn.

Установлено, что значение χ изменяются от $10 \cdot 10^{-8}$ до $1286 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ при медианном значении $66 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Для 20 % образцов медиана превышена в три и более раз, что свидетельствует о загрязнении почвы города железосодержащей пылью и твердыми магнитными частицами в составе техногенных аэрозолей. Приоритетными загрязнителями почвы города выступают металлы Pb и Zn, содержание которых превышает ПДК для подавляющего большинства образцов.

Корреляционные связи χ с Pb, Zn характеризуются как сильные, с Cu и Cd – как слабые, но все же статистически значимые. Дополнительным критерием общего техногенного происхождения тяжелых металлов и магнитных минералов в почвах есть значимые негативные коэффициенты корреляции между k_{fd} и содержанием Zn, Pb, Cu. То есть можно утверждать, что рост концентрации Zn, Pb и Cu сопровождается ростом количества магнитных минералов в многодоменном состоянии.

Построены картосхемы распределения χ и показателя накопления загрязнения PLI, рассчитанного по трем металлам (Zn, Pb и Cu).

Для 51 % образцов значение PLI свидетельствует об отсутствии загрязнения, для 35 % – об умеренном загрязнении, 14 % – очень сильном загрязнении почвы. Эти данные указывают на то, что поверхностные отложения большей части города нуждаются в проведении мероприятий по снижению их токсичности.

Коэффициент корреляции между χ и PLI составляет 0,88, что свидетельствует об эффективности использования удельной магнитной восприимчивости в качестве экспресс-индикатора геохимического загрязнения тяжелыми металлами почвы города Черновцы.

Ключевые слова: почва, магнитная восприимчивость, тяжелые металлы, показатель накопления загрязнения, Черновцы.