

УДК 550.42 + 550.832 + 634.12

К.М. Бондар¹, І.В. Кураєва², Ю.Ю. Войтюк²,
І.В. Цюпа¹, І.Р. Стахів¹, О.В. Матвієнко², Ю.В. Кузь¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: ks_bondar@ukr.net; tsyupa@ukr.net; fatix@ukr.net

² Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: yuliasun86@mail.ru

КОМПЛЕКСНА ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ОЦІНКА ТЕХНОГЕННО ЗАБРУДНЕНИХ ТЕРИТОРІЙ

Представлено результати комплексного аналізу просторового розподілу вмісту важких металів та магнітних властивостей поверхневих відкладів потужного металургійного центру — м. Маріуполь. Територія досліджень характеризується значним рівнем техногенного навантаження. Показник накопичення забруднення (*PLI*), розрахований по п'яти металах (Mn, Cu, Pb, Zn, Sn), може досягати 14. За *PLI* горизонт 0—5 см є більш забрудненим важкими металами, ніж горизонт 5—10 см. Відмічено, що Zn та Mn більше акумулюються у горизонті 0—5 см, а Pb, Cu, Cr — у горизонті 5—10 см, що обумовлено специфічною адсорбцією кожного елемента в умовах поліелементного забруднення. Низькочастотна магнітна сприйнятливості (χ_{LF}) поверхневих відкладів становить $(67-10690) \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ за середнього значення $836 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ для горизонту 0—5 см, що в 10 разів перевищує фонове значення для чорноземів звичайних. Частотна залежність магнітної сприйнятливості (K_{fd}) змінюється в межах 0,2—7,5 % за середнього значення 2,8 %, що однозначно свідчить про переважання багатодомених зерен у складі магнітної фракції поверхневих відкладів. Збільшення *PLI* супроводжується зростанням χ_{LF} , тобто геохімічне забруднення у поверхневих відкладах накопичується разом з магнітним. Аномалії надзвичайно сильного геохімічного і магнітного забруднення локалізуються навколо ПАТ "Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча" та ПАТ "Металургійний комбінат "Азовсталь". Комплексування еколого-геохімічних досліджень та магнітного моніторингу можна рекомендувати для контролю за станом техногенно забрудненого міського довкілля Маріуполя.

Ключові слова: показник накопичення забруднення, важкі метали, поверхневі відклади, низькочастотна магнітна сприйнятливості.

Вступ. Геохімічне перетворення природи внаслідок діяльності людини, яке постійно посилюється в ході науково-технічного прогресу, призвело до появи наріжної проблеми сучасної екології — забруднення середовища. Передусім це стосується накопичення аномальних концентрацій важких металів (ВМ) у природному середовищі, пов'язаного з антропогенною діяльністю. Контроль вмісту ВМ у поверхневих відкладах міст та промислових регіонів є важливою складовою еколого-геохімічного моніторингу. Викиди промислових підприємств потрапляють до поверхневих відкладів із ат-

мосферними опадами, пилом, аерозолями й у вигляді газоподібних сполук, їх поглинають з атмосфери та накопичують рослини. До 95 % ВМ асоційовані в атмосфері з високодисперсними аерозолями, а саме з частками розміром менше 10 мкм (PM 10) [8]. За багаточисленними даними PM 10 є причиною розвитку респіраторних та серцево-судинних хвороб, отже дослідження їх вмісту та елементного складу є актуальним завданням.

Україна належить до територій із сильним техногенним навантаженням. Як показали еколого-геохімічні дослідження поверхневих відкладів техногенно забруднених територій України, вміст ВМ у них перевищує фонові значення у десятки та сотні разів [1, 3].

© К.М. БОНДАР, І.В. КУРАЄВА, Ю.Ю. ВОЙТЮК,
І.В. ЦЮПА, І.Р. СТАХІВ, О.В. МАТВІЄНКО,
Ю.В. КУЗЬ, 2016

Окрім визначення вмісту ВМ у поверхневих відкладах для екологічної оцінки техногенно забруднених територій у світі все частіше використовують методи вивчення магнетизму довкілля. Як відомо, важкі метали у складі твердих частинок пилу асоціюють із техногенними магнітними мінералами. У техногенних викидах від стаціонарних і нестаціонарних джерел переважає магнетит сферичної форми. За певних умов магнітні параметри, залежні від концентрації феромагнетиків (зокрема низькочастотна магнітна сприйнятливості (χ_{LF}), можуть слугувати показником рівня забрудненості атмосферними опадами на регіональному рівні [9].

Комплексування геохімічного та магнітного методів діагностики промислового забруднення дозволяє скористатись основними перевагами магнітного методу — швидкість, дешевизна та чутливість до вмісту шкідливих для здоров'я людини часток — і водночас упевнитись у наявності зв'язків між магнітними параметрами та вмістом екотоксикантів, що вказують на спільне джерело магнітного і геохімічного забруднення та характеризують його.

Мета роботи — еколого-геохімічна оцінка території промислового м. Маріуполь, що ґрунтується на даних геохімічних та магнітних досліджень поверхневих відкладів.

Методика досліджень. Для визначення особливостей латерального розподілу важких металів і магнітних характеристик у поверхневих відкладах відібрано по 87 проб з горизонтів 0—5 та 5—10 см методом конверта. Відбір проб виконано відповідно до вимог ГОСТ 17.4.4.02-84 [4].

Для визначення концентрації хімічних елементів у пробах використано метод атомно-емісійного спектрального аналізу, а також метод мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) на приладі *Element-2*.

У зразках у лабораторних умовах виміряно величину низько- та високочастотної магнітної сприйнятливості (χ_{LF} та χ_{HF} відповідно) за допомогою приладу *Bartington MS2* з датчиком *MS2B Dual Frequency Sensor* (Велика Британія). Обраховано частотну залежність магнітної сприйнятливості (K_{fd}) за формулою:

$$K_{fd} = (\chi_{LF} - \chi_{HF} / \chi_{LF}) \cdot 100 \%$$

У зразках з екстремально високим χ_{LF} вимірювання виконані на капамістку *KLY-2* (*Geofizyka*, Чехія).

За допомогою програмного комплексу *Statistica 7.0* обраховано статистичні характерис-

тики. Для побудови карт ізоліній розподілу χ_{LF} та *PLI* (*Pollution load index* — показник накопичення забруднення) поверхневих відкладів обраний метод триангуляції з лінійною інтерполяцією в *Golden Software Surfer 12*.

Характеристика об'єкта дослідження. Маріуполь розташований на півдні Донецької обл. біля впадіння р. Кальміус в Азовське море. Поверхневі відклади м. Маріуполь представлені урбоземами. Ґрунтоутворювальними породами на цій території є лесоподібні важкі суглинки та глини.

Найбільшими забруднювачами середовища м. Маріуполь є два великих підприємства чорної металургії — ПАТ "Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча" (працює з 1897 р.) і ПАТ "Металургійний комбінат "Азовсталь" (працює з 1933 р.), які розміщені у центральній густонаселеній частині міста. Їхня багаторічна діяльність призводить до зміни геохімічних особливостей поверхневих відкладів, які акумулюють різні скиди та викиди цих підприємств.

Так, на ММК ім. Ілліча працюють аглофабрика і доменний цех, є сталеплавильне, прокатне і ливарне виробництва, функціонують переробні цехи (шлакопереробний, асфальтобетонний завод, цех товарів широкого вжитку), ремонтні цехи. У процесі виробництва щорічно викидається в атмосферу 396 013 т відходів, у тому числі 55 667,9 т твердих речовин і 340 344,6 — газоподібних.

В атмосферу, за даними 1991 р., надходило, т/рік: пил абразивний — 8,6; пил агломераційний і коксовий — 39 856; пил графітовий — 1949,7; пил деревний — 8,08; пил неорганічний — 13 681,3; оксид алюмінію — 0,2; оксид цинку — 12,5; оксид хрому — 4,39; оксид ванадію — 2,35; оксид марганцю — 0,3; сірчистий ангідрид — 37076; оксид вуглецю — 272957; оксид азоту — 29 425; сірководень — 842; сірчана кислота — 22,2; уайт спірит — 14,8; ксилол — 3,3; бензол — 2,02; толуол — 1,68; ацетон — 5,26; їдкий натр — 1,2.

Підприємство займає площу 1420 га, з них сховища, звалища, відвали — 239 га, площа накопичувачів — 190 га.

Значним забруднювачем атмосфери, поверхневих відкладів і природних вод є металургійний комбінат "Азовсталь". Основна продукція комбінату, тис. т/рік: агломерат — 1615, чавун — 5487, сталь мартенівська — 3104, сталь конвертерна — 3829, блюми — 2781, сортовий

прокат — 2452, листовий прокат — 1923, рейкові скріплення — 183.

"Азовсталь" займає площу 875 га, площа накопичувачів стічних вод становить 92,4 га, під сховищами, звалищами та відвалами твердих відходів знаходиться 70 га. В атмосферу викидається, тис. т/рік: пил агломератний — 2009, графіт — 3230, сажа — 1290, пил щебеню — 760, зварний аерозоль — 0,05, органічний пил — 0,34, доменний і мартенівський пил — 12300, прокатний і ливарний пил — 1680, конвертерний і електроливарний пил — 38000, пил мінвати — 140, вапняний — 1400, сірчистий ангідрид — 14400, оксид вуглецю — 126000, оксиди азоту — 15000, сірководень — 494, фенол — 14, фтористий водень — 0,55).

Попередні дослідження та оцінки еколого-геохімічного стану поверхневих відкладів м. Маріуполь [2] дозволили дійти висновку щодо не-

сприятливих умов проживання місцевого населення. На території міста виявлено райони з максимальним поліелементним забрудненням поверхневих відкладів (за методикою Ю.Ю. Саєта), визначено техногенні геохімічні асоціації важких металів у поверхневих відкладах, сформовані під впливом підприємств чорної металургії, визначено фізико-хімічні характеристики поверхневих відкладів, досліджено форми знаходження ВМ у поверхневих відкладах та виділено геохімічні бар'єри їх накопичення.

Результати досліджень. Поверхневі відклади промислових агломерацій чорної металургії у цілому є антропогенними утвореннями. У відкладах (глибина відбору проб 0–5 см), що приликають до промислової зони комбінатів, спостерігається значний вміст уламків шлаків і зольних сферичних утворень, які є частиною викидів із труб підприємств чорної металур-

Статистичні характеристики магнітних властивостей та вмісту важких металів (мг/кг) у ґрунтах м. Маріуполь
Descriptive statistics of magnetic properties and heavy metals content (mg/kg) in soils of Mariupol

Показник	Глибина, см	Середнє	Медіана	Мінімум	Максимум	Дисперсія	Стандартне відхилення	Коефіцієнт варіації	Асиметрія	Ексцес
χ_{LF} , 10^{-8} М ³ /кг	0–5	835,8	468,9	66,6	10 690,3	1 581 336,1	1257,5	150,46	5,9	44,5
	5–10	549,1	316,5	38,5	8 489,7	940 122,5	969,6	176,58	6,9	53,9
K_{fd} , %	0–5	2,2	2,1	0,3	7,45	1,8	1,4	0,82	1,13	2,1
	5–10	2,7	2,6	0,2	7,95	2,7	1,6	0,98	0,84	0,6
Mn	0–5	1772,4	1500	400	10 000	1 769 695,3	1330,3	75,06	3,1	16,0
	5–10	1705,8	1000	300	5000	1 176 594,5	1084,7	63,59	1,1	0,2
Ni	0–5	89,3	80	30	200	1718,1	41,5	46,41	1,2	1,5
	5–10	100,3	100	30	250	2208,0	46,9	46,83	1,0	0,8
Co	0–5	10,1	10	3	20	26,3	5,1	50,67	1,1	–0,1
	5–10	11,6	10	4	30	32,6	5,7	49,14	0,9	–0,1
V	0–5	178,9	200	30	400	8 190,8	90,5	50,57	0,2	–0,9
	5–10	186,4	200	30	600	11 127,9	105,5	56,58	0,9	1,4
Cr	0–5	214,02	200	40	500	13 880,1	117,8	55,05	0,4	–0,5
	5–10	231,5	250	40	600	14 138,4	118,9	51,36	0,3	–0,0
Mo	0–5	2,5	2	1	6	1,4	1,2	46,82	1,1	1,6
	5–10	2,5	2	1	10	1,9	1,4	55,08	2,4	10,3
Cu	0–5	174,8	100	20	2000	99318,3	315,2	180,26	4,9	25,7
	5–10	261,4	100	20	4000	305607,4	552,8	211,50	4,9	27,7
Pb	0–5	258,9	100	40	10 000	1 135 486,1	1065,6	411,48	9,1	84,0
	5–10	288,1	100	20	10 000	1 290 122,9	1135,8	394,32	7,9	65,0
Zn	0–5	412,7	200	30	4000	517 833,5	719,6	174,38	3,8	14,7
	5–10	186,9	100	30	800	29031,0	170,4	91,15	1,8	3,5
Sn	0–5	6,2	5	2	20	11,6	3,4	54,63	3,1	10,3
	5–10	5,9	5	2	20	7,4	2,7	46,43	3,4	15,4

Примітка. Кількість зразків — 87 для кожного горизонту.

Note. Number of samples from each horizon — 87.

гії. Основні статистичні характеристики розподілу вмісту ВМ та магнітних властивостей поверхневих відкладів м. Маріуполь наведено в таблиці.

Вивчення розподілу деяких елементів у поверхневих відкладах м. Маріуполь показало, що середній валовий вміст свинцю у відкладах у горизонті 0—5 см становить 259 мг/кг, що перевищує фонове значення (18 мг/кг) у 14 разів, у горизонті 5—10 см — 288 мг/кг, що вище від фонового у 16 разів.

Регіональний фон міді у поверхневих відкладах м. Маріуполь — 20 мг/кг. Середній валовий вміст міді у поверхневих відкладах м. Маріуполь (0—5 см) становить 175 мг/кг, що перевищує фонове значення у 9 разів, у горизонті 5—10 см — 261 мг/кг, що перевищує фонове у 13 разів. Вищий вміст міді у горизонті 5—10 см, ніж у горизонті 0—5 см свідчить про те, що мідь здатна мігрувати по ґрунтовому розрізу і акумулюватися на глибині. Інколи вміст міді у горизонті 5—10 см досягає надзвичайно високого значення — до 4000 мг/кг, що перевищує фонове у 200 разів.

Регіональне фонове значення вмісту цинку для поверхневих відкладів м. Маріуполь — 78 мг/кг. Середній валовий вміст цинку у поверхневих відкладах (0—5 см) становить 413 мг/кг, що перевищує регіональне фонове значення у п'ять разів, у горизонті 5—10 см — 187 мг/кг, що перевищує регіональне фонове значення удвічі. У горизонті 5—10 см валове значення вмісту цинку значно менше. Це свідчить про те, що накопичення цинку зазвичай відбувається у поверхневих горизонтах. Максимальне значення вмісту цинку в горизонті 5—10 см становить 800 мг/кг, що вище від фонового у 10 разів.

Фоновий вміст хрому в поверхневих відкладах м. Маріуполь — 50 мг/кг. Середній вміст хрому в горизонті 0—5 см становить 214 мг/кг, що перевищує фонове значення у чотири рази. Аналіз розподілу хрому в горизонті 5—10 см дозволив виділити техногенні аномалії, для яких характерне перевищення фонових значень у 9—12 разів. Відмічається підвищена забрудненість цього горизонту порівняно з горизонтом 0—5 см, що пов'язано зі здатністю Cr мігрувати по ґрунтовому розрізу.

Регіональне фонове значення вмісту марганцю у поверхневих відкладах м. Маріуполь — 500 мг/кг. Середній валовий вміст марганцю в горизонті 0—5 см становить 1772 мг/кг, що пе-

ревищує фонове значення у чотири рази. Максимальне значення вмісту марганцю в цьому горизонті становить 10000 мг/кг, що перевищує фонове у 20 разів. Середній валовий вміст марганцю в інтервалі 5—10 см становить 1706 мг/кг, що перевищує фонове значення утричі.

Для всіх проб поверхневих відкладів розрахований показник накопичення забруднення *PLI* (*Pollution load index*) [10] за п'ятьма елементами Mn, Cu, Pb, Zn, Sn. Цей показник розраховується як середнє геометричне коефіцієнтів концентрації *n* металів (*Kc*, *i* = 1 ... *n*), де *Kc* *i*-го металу — це співвідношення вмісту металу в зразку до фонового вмісту:

$$PLI = \sqrt[n]{Kc(Mn) \cdot Kc(Pb) \cdot Kc(Zn) \cdot Kc(Cu) \cdot Kc(Sn)}$$

PLI демонструє, у скільки разів концентрація поллютантів у поверхневих відкладах перевищує фонову. Значення *PLI* > 1 вказує, що поверхневі відклади забруднені, *PLI* < 1 свідчить про відсутність забруднення [10].

Окрім геохімічних визначень нами було проведено дослідження низькочастотної магнітної сприйнятливості (χ_{LF}) поверхневих відкладів міста, яка змінюється в межах (67—10690) · 10⁻⁸ м³/кг за середнього значення 836 × 10⁻⁸ для горизонту 0—5 см та (39—8490) × 10⁻⁸ за середнього значення 549 · 10⁻⁸ м³/кг для горизонту 5—10 см (таблиця). Фоновим значенням є $\chi_{LF} \sim 80 \cdot 10^{-8}$ м³/кг, встановлене для чорноземів звичайних заповідника "Хомутовський степ" (Донецька обл.) у роботі [6]. Також у цій роботі наведено значення χ_{LF} для поверхневих відкладів на відстані 7 та 21 км від міської смуги Маріуполя, які становлять 570 та 120 · 10⁻⁸ м³/кг відповідно. Тобто поверхневі відклади околиць міста зазнають суттєвого техногенного впливу, зокрема збагачуються техногенним магнетитом, якого не містять природні ґрунти [7].

У місті та навколо нього немає поверхневих відкладів, які можна вважати вільними від магнітного забруднення. При цьому середнє і медіанне значення χ_{LF} на поверхні (0—5 см) значно перевищують χ_{LF} на глибині 5—10 см, що вказує на зовнішній аерогенний шлях надходження забруднення.

Просторовий розподіл χ_{LF} у двох горизонтах наведений на рис. 1. Аномалії надвисоких значень $\chi_{LF} > 10^{-8}$ м³/кг оконтурюють зони розташування металургійних підприємств. З рис. 1 видно, що χ_{LF} поверхневих відкладів міста в ці-

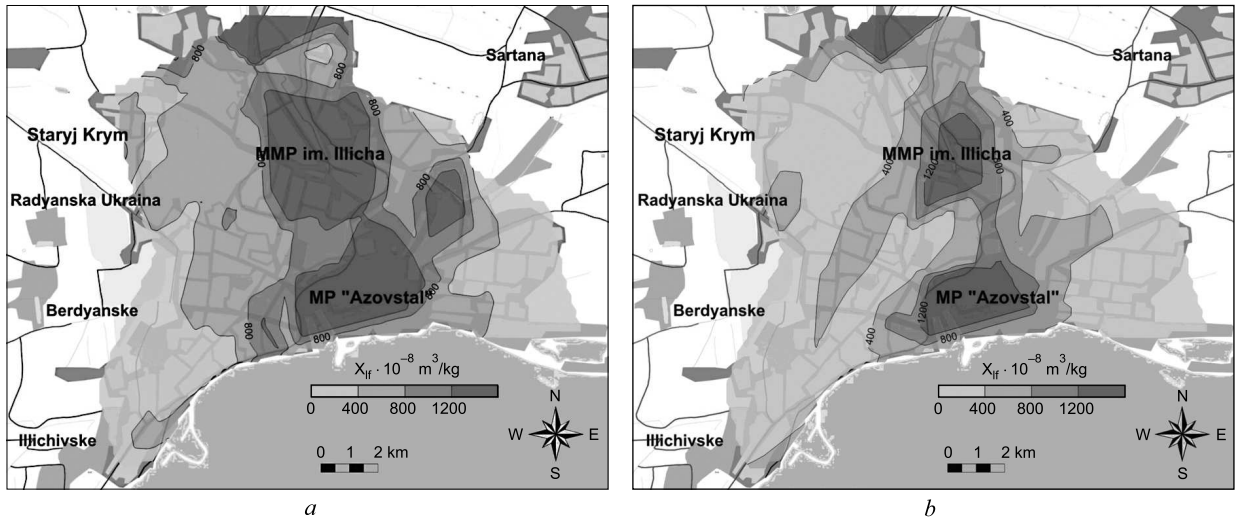


Рис. 1. Карта розподілу низькочастотної магнітної сприйнятливості (χ_{LF}) поверхневих відкладів м. Маріуполь на глибині, см: *a* – 0–5, *b* – 5–10

Fig. 1. Map of low-frequency magnetic susceptibility (χ_{LF}) of surface sediments in Mariupol at the depth, cm: *a* – 0–5, *b* – 5–10

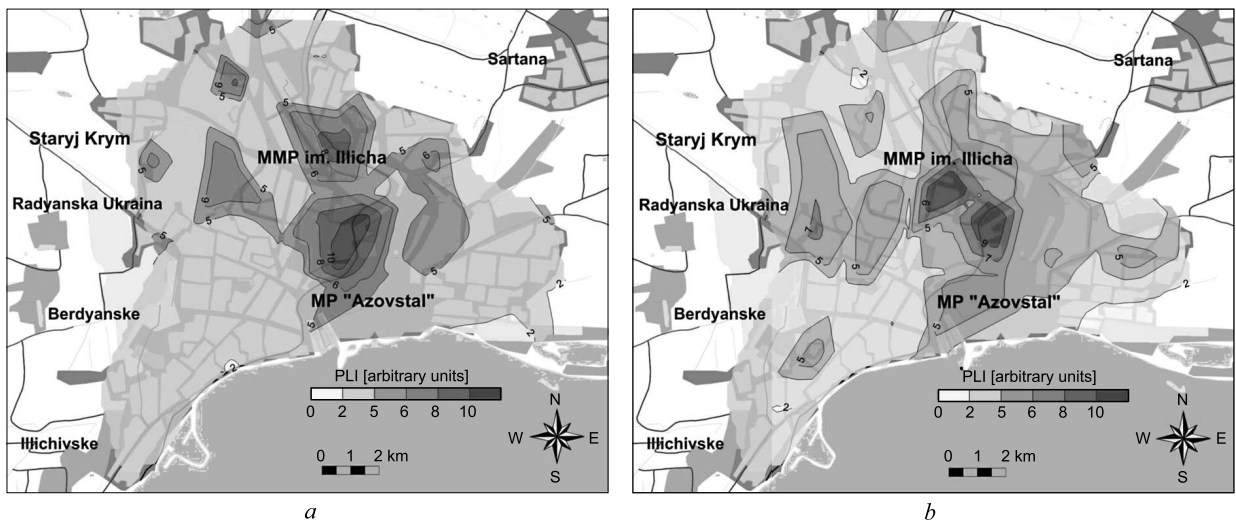


Рис. 2. Карта розподілу показника накопичення забруднення *PLI* для глибини, см: *a* – 0–5; *b* – 5–10

Fig. 2. Map of soils *PLI* in Mariupol at the depth, cm: *a* – 0–5; *b* – 5–10

лому зменшується з віддаленням від підприємств-забруднювачів.

Частотна залежність магнітної сприйнятливості K_{fd} чутлива до вмісту дрібнодисперсних суперпарамагнітних часток (розмір <30 нм) [5]. Якщо магнетизм поверхневих відкладів визначений дрібними зернами у доменному стані, то для зразків характерні значення $K_{fd} > 6\%$, а за переважання багатодомених зерен K_{fd} демонструє низькі значення. Для чистих поверхневих відкладів Лісостепу і Степу України K_{fd} становить 8–13% [7], техногенно забруднених аналогів зазвичай <5% [6].

K_{fd} поверхневих відкладів Маріуполя становить 0,2–7,5% за середнього значення 2,8 для горизонту 0–5 см та від 0,3 до 7,9% за середнього 2,9 для горизонту 5–10 см. Низькі середні та медіанні значення K_{fd} однозначно свідчать про переважання великих багатодомених зерен у магнітній фракції.

Обговорення результатів. Залізовмісні атмосферні опади в поверхневих відкладах накопичуються у вигляді оксидів і гідроксидів. Характерною рисою забруднення території металургійним виробництвом є підвищений вміст техногенних оксидів заліза в поверхневих від-

кладах, оцінка якого є підставою для діагностики забруднення ВМ. Концентрація ВМ в оксидах заліза може в десятки разів перевищувати їх середній вміст у земній корі. Значна частина техногенного заліза в поверхневих відкладах представлена магнетитом, який утримує як сорбовані на поверхні, так і структурно вбудовані до мінералів важкі метали Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd.

На рис. 2 показаний просторовий розподіл *PLI* у горизонтах 0—5 та 5—10 см.

У результаті виконаних екогеохімічних досліджень встановлено, що для поверхневих відкладів м. Маріуполь *PLI* може досягати 14. Як бачимо, комплексні геохімічні аномалії з найбільшим значенням цього показника просторово тяжіють до підприємств ММК ім. Ілліча та МК "Азовсталь". Аномалії ВМ знаходяться не лише в санітарно-захисних зонах підприємств чорної металургії, але і в селітебних зонах. Виділено низку техногенних аномалій з *PLI* 6—8, що розташовані у густонаселених частинах міста. За показником *PLI* найбільш чистою є південно-східна частина міста (*PLI* 0—2), що відповідає кліматичній розі вітрів. За *PLI* горизонт 0—5 см є більш забрудненим ВМ, ніж горизонт 5—10 см.

Статистична обробка масивів значень вмісту ВМ, χ_{LF} та K_{fd} (таблиця) показала, що найбільші коефіцієнти варіації та стандартні відхилення спостерігаються для χ_{LF} , а також вмісту Mn, Cu, Pb та Zn. Вміст інших досліджених елементів помірно варіабельний, коефіцієнти варіації становлять 46,41—56,58. Зазначимо, що висока варіабельність вмісту ВМ притаманна зонам техногенних геохімічних аномалій за відповідними елементами.

Найбільша асиметрія розподілу властива χ_{LF} , а також Cu, Pb, Zn, Sn, Mn, тобто у їхньому розподілі переважають високі значення. Решта розподілів є майже симетричними.

Висновки. Підприємства чорної металургії є основними джерелами техногенного навантаження на територію м. Маріуполь. Повітряний шлях забруднення поверхневих відкладів ВМ є панівним і найбільше впливає на їх концентрації в поверхневих відкладах.

Відбувається збагачення поверхневих відкладів Pb, Zn, Cu, Sn, Mn, а також сполуками заліза. Біля МК "Азовсталь" та ММК ім. Ілліча вміст ВМ перевищує фонові значення в десятки, а в деяких випадках і у сотні разів, низькочастотна магнітна сприйнятливості поверхневих відкладів перевищує фонове значення у понад 100 разів.

На основі даних комплексного еколого-геохімічного картування території Маріуполя встановлено, що все місто фактично являє собою епіцентр зони впливу підприємств чорної металургії. Ореоли розсіювання важких металів і техногенного магнетиту знаходяться не лише в санітарно-захисних зонах підприємств, але й у селітебних. Аномалії з найбільшою концентрацією ВМ у поверхневих відкладах і аномалії надвисоких значень магнітної сприйнятливості визначені на відстані до 1—1,5 км від підприємств чорної металургії.

Щодо моноелементного забруднення, то Zn та Mn акумулюються у горизонті відкладів 0—5 см більше, ніж у горизонті 5—10 см, а Pb, Cu, Cr — у горизонті 5—10 см, що обумовлено специфічною адсорбцією кожного елемента у умовах поліелементного забруднення.

Чим вищим є рівень геохімічного забруднення навколишнього середовища, тим більше магнітної фракції накопичується в поверхневих відкладах міста. Таким чином, в ході виконання екологічної оцінки техногенно забруднених територій можна застосовувати комплексний підхід з визначенням геохімічних та магнітних характеристик поверхневих відкладів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Еколого-геохімічні дослідження об'єктів довкілля України* / За ред. Е.Я. Жовинського, І.В. Кураєвої. — К. : "Альфа-реклама", 2012. — 156 с.
2. Кармазиненко, С.П., Кураєва І.В., Самчук А.І., Войтюк Ю.Ю., Манічев В.Й. Важкі метали у компонентах навколишнього середовища м. Маріуполь (еколого-геохімічні аспекти). — К. : Інтерсервіс, 2014. — 168 с.
3. Кюс В.Р., Бріке М., Жовинський Е.Я., Акініфів Г.О., Амакушелі Ю.А., Кламенс Р. Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS) // Екологічна геохімія. — 2012. — № 1 (12). — С. 51—66.
4. *Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа* : ГОСТ 17.4.4.02-84. — [действующий от 1986-01-01]. — М. : Госстандарт СССР, 1984. — 7 с.

5. Dearing J.A. Environmental magnetic susceptibility using the Bartington MS2 System. — Kenilworth : Chi Publ., 1999. — P. 54.
6. Jeleńska M., Hasso-Agopsowicz A., Kopcewicz B., Sukhorada A., Tyamina K., Kądziałko-Hofmokl M., Matviishina Zh. Magnetic properties of the profiles of polluted and non-polluted soils. A case study from Ukraine // *Geophys. J. Int.* — 2004. — **159** (1). — P. 104–116.
7. Jeleńska M., Hasso-Agopsowicz A., Kądziałko-Hofmokl M., Kopcewicz B., Sukhorada A., Bondar K., Matviishina Zh. Magnetic structure of polluted soil profiles from Eastern Ukraine // *Acta Geophys.* — 2008. — **49**. — P. 1012–1033.
8. Jordanova D., Jordanova N., Lanos P., Petrov P., Tsacheva T. Magnetism of outdoor and indoor settled dust and its utilization as a tool for revealing the effect of elevated particulate air pollution on cardiovascular mortality // *Geochem. Geophys. Geosyst.* — 2012. — **13**, No 8. — Q08Z49. — doi: 10.1029/2012GC004160.
9. Liu Q., Roberts A.P., Larrasoaña J.C., Banerjee S.K., Yohan G., Tauxe L., Oldfield F. Environmental magnetism: principles and applications // *Rev. Geophys.* — 2012. — **50**. — RG4002. — doi: 10.1029/2012RG000393.
10. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffney D.W. Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index // *Helgoländ Wiss. Meeresuntersuch.* — 1980. — **33**. — P. 566–572.

Надійшла 08.02.2016

REFERENCES

1. Zhovinsky, E.Ya. and Kuraeva, I.V. (eds) (2012), *Ecological and geochemical studies of environmental objects in Ukraine*, Alfa-reklama, Kyiv, Ukraine, 156 p.
2. Karmazinenko, S.P., Kuraeva, I.V., Samchuk, A.I., Voitiuk, Yu.Yu. and Manichev, V.I. (2014), *Heavy metals in the components of the environment in Mariupol (ecological and geochemical aspects)*, Interservis, Kyiv, Ukraine, 168 p.
3. Klos, V.R., Brike, M., Zhovinsky, E.Ya., Akinfiev, G.O., Amashukeli, Yu.A. and Klamens, R. (2012), *Environmental geochemistry*, Kyiv, Ukraine, No 1 (12), pp. 51-66.
4. (1984), *The Nature Conservancy. Soils. Methods of sampling and sample preparation for chemical, bacteriological, helminthological analysis*, Standard 17.4.4.02-84, State Standard of the USSR, 7 p.
5. Dearing, J.A. (1999), *Environmental magnetic susceptibility using the Bartington MS2 System*, Chi Publ., Kenilworth, p. 54.
6. Jeleńska, M., Hasso-Agopsowicz, A., Kopcewicz, B., Sukhorada, A., Tyamina, K., Kądziałko-Hofmokl, M. and Matviishina, Zh. (2004), *Geophys. J. Int.*, Vol. 159 (1), pp. 104-116.
7. Jeleńska, M., Hasso-Agopsowicz, A., Kądziałko-Hofmokl, M., Kopcewicz, B., Sukhorada, A., Bondar, K. and Matviishina, Zh. (2008), *Acta Geophys.*, Vol. 49, pp. 1012-1033.
8. Jordanova, D., Jordanova, N., Lanos, P., Petrov, P. and Tsacheva, T. (2012), *Geochem. Geophys. Geosyst.*, Vol. 13 No 8, Q08Z49, doi: 10.1029/2012GC004160.
9. Liu, Q., Roberts, A.P., Larrasoaña, J.C., Banerjee, S.K., Yohan, G., Tauxe, L. and Oldfield, F. (2012), *Rev. Geophys.*, Vol. 50, p. RG4002, doi: 10.1029/2012RG000393.
10. Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R. and Jeffney, D.W. (1980), *Helgoländ Wiss. Meeresuntersuch*, Vol. 33, pp. 566-572.

Received 08.02.2016

К.М. Бондарь¹, І.В. Кураєва², Ю.Ю. Войтюк²,
І.В. Цюпа¹, І.Р. Стахів¹, А.В. Матвиенко², Ю.В. Кузь¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
03022, г. Киев, Украина, ул. Васильковская, 90
E-mail: ks_bondar@ukr.net; tsyupa@ukr.net; fatix@ukr.net

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: yuliasun86@mail.ru

КОМПЛЕКСНАЯ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Представлены результаты комплексного анализа пространственного распределения содержания тяжелых металлов и магнитных свойств поверхностных отложений крупного металлургического центра — г. Мариуполь. Территория исследований характеризуется значительным уровнем техногенной нагрузки. Показатель накопления загрязнения (*PLI*), рассчитанный по пяти металлам (Mn, Cu, Pb, Zn, Sn), может достигать 14. По *PLI* горизонт 0–5 см более загрязнен тяжелыми металлами, чем горизонт 5–10 см. Отмечено, что Zn и Mn больше аккумулируются в горизонте 0–5 см, а Pb, Cu, Cr — в горизонте 5–10 см, что обусловлено специфической адсорбцией каждого элемента в условиях полиэлементного загрязнения. Низкочастотная магнитная восприимчивость (χ_{LF}) поверхностных отложений составляет $(67–10690) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ при среднем значении $836 \cdot 10^{-8}$ для горизонта 0–

5 см, что в 10 раз превышает фоновое значение для черноземов обыкновенных. Частотная зависимость магнитной восприимчивости (K_{fd}) изменяется в пределах 0,2—7,5 % при среднем значении 2,8, что однозначно свидетельствует о преобладании многодоменных зерен в составе магнитной фракции поверхностных отложений. Увеличение PLI сопровождается ростом χ_{LF} , т. е. геохимическое загрязнение в поверхностных отложениях накапливается вместе с магнитным. Аномалии чрезвычайно сильного геохимического и магнитного загрязнения локализуются вокруг ПАО "Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича" и ПАО "Металлургический комбинат "Азовсталь". Комплексирование эколого-геохимических исследований и магнитного мониторинга можно рекомендовать для контроля за состоянием техногенно загрязненной городской среды Мариуполя.

Ключевые слова: показатель накопления загрязнения, тяжелые металлы, поверхностные отложения, низкочастотная магнитная восприимчивость.

*K.M. Bondar*¹, *I.V. Kuraeva*², *Yu.Yu. Voitiuk*²,
*I.V. Tsyupa*¹, *I.R. Stakhiv*¹, *O.V. Matvienko*², *Yu.V. Kuz*¹

¹ Taras Shevchenko Kyiv National University
90, Vasylkivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022
E-mail: ks_bondar@ukr.net; tsyupa@ukr.net; fatix@ukr.net

² M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: yuliasun86@mail.ru

COMPLEX ECOLOGICAL-GEOCHEMICAL ASSESSMENT OF TERRITORIES WITH TECHNOGENIC POLLUTION

The study deals with results of comprehensive analysis of the spatial distribution of heavy metals content and magnetic properties of surface deposits of the powerful metallurgical center — the city of Mariupol. The study area is characterized by a significant level of anthropogenic impact. Pollution Load Index (PLI), calculated by five metals (Mn, Cu, Pb, Zn, Sn) can reach 14. According to PLI values, the surface sediments horizon of 0—5 cm is more polluted by heavy metals compared to the horizon of 5—10 cm. It is shown that Zn and Mn are accumulated in the 0—5 cm layer more intensively than in the layer of 5—10 cm, conversely Pb, Cu, Cr are accumulated mainly in 5—10 cm layer, due to the specific adsorption of each element under conditions of multielement pollution. The low-frequency magnetic susceptibility (χ_{LF}) of surface deposits lies within the range of $(67—10690) \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, with an average value $836 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ in the horizon of 0—5 cm, which 10 times exceeds the background value for ordinary chernozem. The frequency dependence of the magnetic susceptibility (K_{fd}) varies in the range of 0.2—7.5 % with the average value 2.8 % indicating the predomination of multidomain grains in magnetic fraction of surface sediments. The increase of Pollution Load Index (PLI) of surface deposits is accompanied with enhancement. It means that geochemical pollution is accumulated jointly with magnetic one. The anomalies of the very strong magnetic and geochemical contamination are localized around metallurgical plants "Illich" and "Azovstal". Integration of ecological and geochemical studies with magnetic monitoring can be recommended to control the level of anthropogenic pollution of the urban environment in Mariupol.

Keywords: pollution load index, heavy metals, surface sediments, low-frequency magnetic susceptibility.