

УДК 551.510.42

Ю. Тютюнник¹, д-р геогр. наук, проф., пров. наук. співроб.

E-mail: yulian.tyutyunnik@gmail.com;

О. Шабатура², канд. геол. наук, асист.,

E-mail: dard@ukr.net;

О. Блюм¹, канд. біол. наук, ст. наук. співроб.

E-mail: oleg_blum@ukr.net;

Дж. Дауніс-і-Естадел'я³, PhD (Mat.), проф.

E-mail: repus.daunis@udg.edu

¹Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України

вул. Тимірязєвська, 1, м. Київ, 01014, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ІНІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна

³Університет Жирони, Відділення інформатики, прикладної математики і статистики

Кампус Монтеліві Е-17071а, м. Жирона, Іспанія

ГЕОСТАТИСТИЧНИЙ АНАЛІЗ АТМОГЕОХІМІЧНОГО ПОЛЯ В ПРИЗЕМНОМУ ШАРІ АТМОСФЕРИ ПІВНІЧНОЇ УКРАЇНИ (ЗА ДАНИМИ БРІОГЕОХІМІЧНОЇ ІНДИКАЦІЇ)

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

Бріогеохімічна індикація забруднення атмосфери центральної частини Північної України здійснюється на основі використання моху виду *P.schreberi*. Система відбору проб моху передбачала емпіричну прив'язку до конкретної фізико-географічної зони, урахування віддаленості від джерела атмосферного забруднення, що дозволило розробити градацію природних і техногенних умов накопичення хімічних елементів у зразках моху. Дані щодо вмісту хімічних елементів у моху-індикаторі аналізувалися за допомогою методів факторного аналізу, картографування просторових кореляцій значущих факторів, центрованих трикутних діаграм і композиційного біплоту, що дало змогу сформувати єдиний гіперпростір геохімічних факторів і причин з наступною його інтерпретацією. Провідним фактором бріогеохімічної індикації є забруднення повітря крупнодисперсним пилом природного теригенного і техногенного походження; дещо меншим за впливом виступає фактор дрібнодисперсних техногенно-конденсаційних аерозолів; третій фактор ідентифікується за поведінкою титану і ванадію як вплив теплоенергетичних (ТЕС, котельні) атмосферних викидів; четвертий – чинник біогенезу, що виявляється активною роллю мікроелементів – сірки і фосфору; п'ятий – біогенний чинник мікроелементів – бор, мідь і кобальт. Шостий фактор слабкий та, імовірно, за поведінкою марганцю і хром, пов'язаний з Eh–pH параметрами атмосферних опадів і гідрометеорів.

Регіональний геостатистичний аналіз бріогеохімічних даних свідчить, що чинник теригенного пиліподію в межах дослідженої території виявляє просторову строкатість унаслідок відмінності в гранулометричному складі четвертинних відкладів, ступені задернованості і розораності ґрунтів, різницями в приземних швидкостях вітру. Просторову неоднорідність має фактор техногенезу, про що свідчить розпорошеність точок кластерів Fe–S–Pb та V–Cd–Pb на діаграмах біплоту. Натомість такий геохімічний чинник, як "біогенез" проявляє невисоку просторову варіабельність.

Бріогеохімічна індикація є хорошим методом оцінки і моніторингу атмосферного забруднення великих і різноманітних за природними і техногенними умовами територій, а запропонований геостатистичний комплекс картографування атмогеохімічного поля показав свою ефективність у розділенні територій за типом забруднення.

Ключові слова: бріогеохімічна індикація, біплот, картографування факторів, геостатистичний аналіз, атмогеохімічне поле, північна Україна.

Вступ. Бріогеохімічна індикація – метод оцінки вмісту в атмосферному повітрі хімічних елементів на основі вимірювання їхньої концентрації в моховому покриві. Вважається, що деякі з вищих мохів поглинають хімічні елементи цілком або переважно з повітря, опадів, гідрометеорів і тому можуть служити хорошими індикаторами атмогеохімічних особливостей тих чи інших територій. Для Європи розроблено програму бріогеохімічного моніторингу (Harmens et al., 2015), регулярно, через кожні 5 років, видаються атласи забруднення атмосферного повітря за даними вмісту хімічних елементів у мохах (оскільки стан техногенного забруднення з часом змінюється). У рамках зазначеної європейської програми виконана ця робота.

Загалом для As, V, Cd, Cr, Zn, Ni, Fe, Pb в останні десятиріччя відзначається зниження концентрацій, від 21 до 77 %, але зі збереженням найвищих медіанних концентрацій в південно-східній Європі (Aničić M. et al., 2018), зокрема в Україні по Al, Fe, V, Cr (Harmens et al., 2015; Lazo P. et al., 2018).

Матеріали і методи дослідження. Моху-індикатори. Згідно із загальноєвропейськими рекомендаціями (Heavy Metals, 2015) на континенті рекомендовано використовувати наземні мохи таких видів: *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt.; *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. та *Hypnum cupressiforme* Hedw.; *Brachythecium oedipodium* (Mitt.) A. Jaeger; *Abietinella abietina* (Hedw.) Fleisch. та деякі ін. Але, як показали наші дослідження, у фізико-географічних умовах рівнинної частини України в

межах зони мішаних лісів і північного лісостепу практично придатними для використання у бріогеохімічних дослідженнях забруднення атмосфери є мохи *P.schreberi* та *B.oedipodium* – як такі, що мають найбільше розповсюдження в різних едафічних і техногенних умовах. Утім, при використанні двох видів мохів виникає серйозна методична проблема. Мох *P.schreberi* зустрічається здебільшого в шпилькових (сосна, ялина) фітоценозах, а *B.oedipodium* – у змішаних і листяних. Тому на рівнинних територіях *P.schreberi* краще підходить для індикації в умовах зони мішаних лісів, а *B.oedipodium* – в умовах лісостепу, де *P.schreberi* трапляється рідше. В ідеалі слід було б використовувати обидва види, але вони мають різні накопичувальні властивості і тому як індикатори емпірично не зіставляються, тобто не можна за геохімічними параметрами порівнювати пункти пробовідбору плеврозіуму з такими брахітеціуму. Для такого порівняння слід зробити інтеркалібрацію вмісту хімічних елементів у цих двох видах, але ця робота ще не виконана, і тому в даній статті ми обмежимося використанням даних лише щодо вмісту хімічних елементів у моху *P.schreberi*. Його розповсюдження дуже добре на Поліссі й гірше в північному лісостепу, де він зустрічається здебільшого в терасових борах і штучних шпилькових насадженнях, зокрема в соснових меліоративних посадках по балках.

Мережа пробовідбору і відбір проб. Зразки моху *Pleurozium schreberi* відбиралися з поверхні землі, опадів та відпаду в межах поліської та лісостепової частин Жи-

томирської й Київської областей, а також північно-західної частини Чернігівської області. Територія Зони відчуження ЧАЕС з технічних причин була виключена з мережі пробовідбору. Розташування пунктів відбору проб, а також технологія самого пробовідбору проводилися згідно з рекомендаціями, поданими в *Heavy Metals* (2015), але з деякими уточненнями й удосконаленнями з погляду на умови досліджуваної території. Зокрема: 1) обов'язково враховувалася емпірична прив'язка точки пробовідбору до зони мішаних лісів ("Полісся") чи до північного лісостепу ("лісостеп"); 2) фіксувалася близькість-віддаленість пункту пробовідбору до будь-яких джерел локального (почасти регіонального) забруднення атмосфери ("техноген", "напівфон", "фон"). При врахуванні зональних особливостей не завжди просто було однозначно віднести точку відбору проби до лісостепу чи

Полісся в умовах екотонного характеру межі між ними та в деяких специфічних фізико-географічних умовах (напр., на Овруцькому кряжі). При врахуванні близькості-віддаленості до джерела (джерел) атмосферного забруднення досить часто доводилося враховувати польовий емпіричний досвід та інтуїцію, аніж дотримуватись певних формальних критеріїв. Точки пробовідбору групувалися так: а) у безпосередній близькості до зон техногенезу або в самих їхніх межах ("техноген"), б) в умовах незначного та помірного локального забруднення ("напівфон"), в) в умовах відсутності або віддаленості джерел локального забруднення ("фон"). Кількість пунктів відбору проб по групах "Полісся" і "лісостеп", а також по угрупованнях "фон", "напівфон", "техноген" представлена в табл. 1.

Таблиця 1

Усереднений вміст (мкг/г повітряно-сухої маси) хімічних елементів у зразках моху *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., відібраних у різних природних і техногенних умовах у Житомирській, Київській та Чернігівській областях у 2015–2017 рр.

Групи точок	Вміст хімічних елементів																				
	K	Ca	Mg	S	Al	Fe	Mn	Na	P	Zn	Ba	Sr	Ti	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd
уся досліджена територія																					
усі точки 76	6712	3532	1298	1288	793	611	601	479	421	34,3	24,0	19,2	18,7	15,8	13,3	5,2	4,1	2,7	1,9	0,61	0,47
за природними умовами формування атмосферного забруднення																					
Полісся 59 точок	6534	3446	1262	1275	676	586	602	484	400	35,5	22,9	15,4	16,7	13,1	12,6	5,6	4,0	2,7	1,6	0,68	0,49
лісостеп 17 точок	7327	3829	1422	1331	1199	699	596	462	494	30,2	27,6	32,5	25,7	25,2	15,6	4,0	4,5	3,0	2,8	0,36	0,40
за техногенними умовами формування атмосферного забруднення																					
фон 33 точки	6558	3443	1251	1257	757	546	618	484	412	31,9	21,8	17,5	16,7	14,9	12,4	5,0	4,0	2,6	1,7	0,54	0,46
напівфон 29 точок	6937	3702	1390	1334	855	678	531	507	486	34,4	26,2	21,2	21,4	17,0	14,3	5,2	4,1	2,8	2,1	0,67	0,48
техноген 14 точок	6607	3389	1218	1263	748	627	703	409	307	39,6	24,5	19,3	17,9	15,4	13,4	5,9	4,3	3,0	1,8	0,66	0,48

Лабораторно-аналітичні роботи. Проби моху висушувалися до вітряно-сухої ваги, очищалися від сміття і домішок. Для аналізу використовувалися зелені гілочки, приблизно верхня 1/3 частина пагона. Біоматеріал подавався мокрому озоленню в азотній кислоті ("ОСЧ") у мікрохвильовій печі MWS-2 (Berghof, Німеччина). Отриманий розчин аналізувався методом плазмово-емісійної спектроскопії на спектрометрі ICAP 6300 DUO (Thermo-Fisher Co., США). Визначалися такі хімічні елементи: K, Ca, Mg, S, Al, Fe, Mn, Na, P, Zn, Ba, Sr, Ti, B, Cu, Pb, Ni, Cr, V, Se, Cd, Co, Sb. Вміст їх у моху виражався в мкг/г (що тотожно $\cdot 10^{-4}$ %).

Геостатистична обробка даних. Дані щодо вмісту хімічних елементів у моху-індикаторі аналізувалися за допомогою методів факторного аналізу, картографування просторових кореляцій значущих факторів, центрованих трикутних діаграм і композиційного біплоту. Перші три гарно відомі в геохімії навколишнього середовища і ми не будемо на них зупинятися. Щодо відносно нової для геостатистичного моделювання геохімічних процесів моделі біплот, то зазначимо, що вона має перевагу в наочності. Модель уявляється своєрідним графіком ("зіркою біплот"), який за соєю математичною сутністю є проекцією на площину гіперпростору маркерів геохімічних факторів і чинників (рис. 1).

Маркерами є хімічні елементи, а довжина променя l чисельно представлена залежністю

$$l = \sum_k \text{var}[X_i] / k, \quad (1)$$

де $\text{var}[X_i]$ – дисперсія маркера $[X_i]$ (хімічного елемента); k – кількість маркерів, що формують k –мірний гіперпростір.

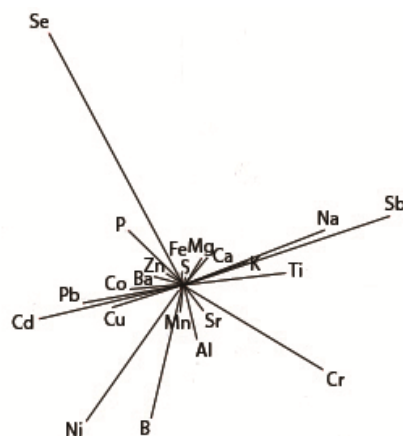


Рис. 1. Графік композиційного біплоту, що відображає проекцію на площину гіперпростору геохімічних чинників і умов формування елементного складу проб моху *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., відібраних у Житомирській, Київській та Чернігівській областях у 2015–2017 рр.

Кути між променями (які у математичному гіперпросторі є між усіма променями!) мають кількісний вираз:

$$\cos \phi = \sum \sum \lambda_i \mu_k \cos \Theta_{ik} \quad (2)$$

де $\lambda_i = \frac{x_i}{\rho}$ та $\mu_k = \frac{y_k}{\rho}$ – направляючі відношення в озна-

кових координатах; $\rho = \sqrt{\sum \sum x_i x_k \cos \Theta_{ik}}$ та

$q = \sqrt{\sum \sum y_i y_k \cos \Theta_{ik}}$ – відстані від початку координат

до довільної точки в k -мірному просторі; Θ_{ik} – кут між осями x_i і x_k . Зазначимо, що нами застосовувався особ-

ливий різновид біплоту – композиційний. Від звичайного біплоту він відрізняється тим, що при розрахунках вихідні дані вводяться у векторному, а не скалярному вигляді. Емпірично "векторами" виступають рядки таблиці даних концентрацій всіх 23 хімічних елементів щодо кожної проби (1 рядок/проба = 1 CoDa). Такі дані називають складеними (CoDa), теорія їхнього створення і обрахунку в моделі "біплот" викладена в (Aitchison, 2003; Aitchison, Greenacre, 2002; Martín-Fernández et al., 2004).

Геохімічні засади інтерпретації геостатистичних моделей. Пошук відповіді на сформульовані вище питання груп "а" і "б" базувався на таких положеннях геохімії навколишнього середовища, як учення про типоморфні хімічні елементи і концепція гіперпростору геохімічних факторів і причин. Учення про типоморфність хімічних елементів – одна з базових засад феноменологічної геохімії, згідно з якою вважається, що аномалія (додатна або від'ємна) вмісту в компоненті довкілля того чи іншого хімічного елемента або їхньої групи (асоціації) говорить нам про дію і вплив у даному місці певного геохімічного чинника, процесу, умови тощо (Kust, 1987, Саєт і др., 1990, Тютюнник, 2000). Типоморфний хімічний елемент – це маркер, індикатор якоїсь геохімічної причини. Оскільки йдеться про статистичний аналіз, то з математичної точки зору "маркувальне" значення будь-якого хімічного елемента має імовірнісний характер. На основі літературних даних і власного досвіду біогеохімічної індикації (Тютюнник і др., 2006; 2007; 2012) стисло охарактеризуємо найголовніші індикаційні властивості хімічних елементів, що нами визначалися у пробах мохів у межах зазначеної території. На інших територіях, в інших природних і особливо техногенних умовах індикаційні властивості визначених хімічних елементів можуть бути іншими.

K, Ca, Mg, Al, Fe, Na, Sr, Ti – група хімічних елементів, характерних для теригенного пилу, причому диференціація концентрації мікроелементів, обумовлюється відмінностями літології, величини зерен пилу із джерел їхньої емісії (Hofer et al., 2013). Крім цього, K є важливим біогеном, вміст якого в рослинах в умовах потужного техногенезу в силу фізіологічних причин може суттєво зменшуватися. Ca і Mg є також і маркерами процесів техногенезу в будівдустрії й будівництві. Ti є маркером процесів техногенезу в титановій гірничодобувній, гірничозбагачувальній промисловості, а також у целюлозно-паперовій (використовується TiO₂). Al чутливо реагує на рН атмосферних опадів, збільшуючи рухомість у кислому середовищі; підкреслюючи зв'язок з високомобільною фракцією в ґрунтових продуктах високого ступеня вивітрілості (Lazo P. et al., 2018). Натомість діаграми Al-Ti використовуються для геохімічної інтерпретації джерел теригенного пилу: базальтового, середнього і гранітного складу (Huisman et al., 2000), а Al-K – для дискримінації їх за літологічним складом (Cox et al., 1995). Fe – індикатор крупнодисперсного пилу, що утворюється в результаті корозії й механічної дезінтеграції

рухомих частин машин, механізмів. На може виступати маркером протиожеледних заходів на автомобільних дорогах. Sr може вказувати на забруднення довкілля стро-нцієм-90 (у нашому випадку від аварії на ЧАЕС).

Групу хімічних елементів Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, V, Co, Cd звичайно називають важкими металами (ВМ) і пов'язують з різноманітними, здебільшого пірогенними, процесами техногенезу. Вважається, що важкі метали мігрують у повітрі здебільшого у формі дрібнодисперсних аерозолів конденсації й здатні розноситися на великі відстані. Крім цього, Zn, Cu як біогенні мікроелементи можуть бути маркерами розвитку і підсилення процесів біогенезу, а Pb, Cr, Cd – навпаки, індикаторами пригнічення процесів життєдіяльності рослин, у тому числі й мохів. V часто розглядають як маркер атмосферного забруднення високими (через димові труби) атмосферними викидами ТЕС і котельних, а Pb – як маркер низьковисотних, переважно автотранспортних, викидів. Ni, Co, Cd можна вважати ще й маркерами дальнього – регіонального і глобального – атмосферного перенесення забруднювальних речовин на територію дослідження ззовні. Майже всі ВМ із зазначеного списку є індикаторами впливу на довкілля різних галузей машинобудування, хімічної, цементної промисловості.

Сірка є маркером пірогенних викидів SO₂ і кислих опадів. Водночас сірка є і важливим біогеном. Біогенним хімічним елементом є також Р. А Mn як полівалентний елемент є найкращим індикатором рН і Eh умов атмосферної та біогенної міграції природних речовин і продуктів техногенезу (добрим індикатором цього є також хром).

Як зазначається в *Heavy Metal* (2015), у 2005 р. до списку пріоритетних забруднювачів повітря у Європі було введено також стибій. Цей металод має сильні антифрикційні властивості й тому разом з оловом (сплав бабіт) набув широкого використання в підшипниках ковзання. Різновидом останніх є гальмівні колодки. Тому Sb масово надходить у придорожні ландшафти. Аерозолі, що містять Sb, є дрібнодисперсними, але не пірогенними (на відміну від тих, що містять, напр., той же свинець). Тому і закономірності розподілу Sb-вмісних аерозолів у придорожних ландшафтах відрізняються від таких, характерних для автотранспортних пірогенних аерозолів конденсації. Це можна бачити на прикладі даних, що наводяться у *Ворончихина і др. (2014)*.

Індикаційні властивості В, Ва, Se на сьогодні вивчено недостатньо.

Коли типоморфні щодо певного геохімічного процесу елементи збираються в кластер, ми визначаємо сутність і природу цього процесу, тієї геохімічної причини, що обумовила виникнення саме такого кластера. Факторний аналіз і біплот використовуються для виявлення таких кластерів та їхньої подальшої емпірико-імовірнісної інтерпретації (Angelovska S. et al., 2016; Balabanova B. et al., 2016; Dimovska B. et al., 2014; Lazo P. et al., 2018). Картографічний аналіз просторових кореляцій значущих факторів і біплот дають можливість також змоделювати розподіл геохімічних чинників по території.

Результати та їхнє обговорення. Емпіричний аналіз. У табл. 1 подано дані щодо вмісту хімічних елементів у зразках моху *Pleurozium schreberi*, усереднених за виокремленими вище "природними" і "техногенними" групами пробовідбору. Як бачимо з рядка "усі точки", порядок розташування хімічних елементів є ні чим іншим, як рядом накопичення їх у моху. Але цей ряд не є строгим. Залежно від природних та/або техногенних умов накопичення хімічних елементів деякі з хімічних елементів, особливо ті, регіональні кларки яких для моху *P. schreberi* є

близькими, міняються місцями. У групі "Полісся" послідовність нагромадження у моху не витримується для сукупностей Fe/Mn, Sr/Ti; у групі "лісостеп" – для Na/P, Zn/Ba/Sr, Pb/Ni, Se/Co; у групі "фон" – для сукупностей Mg/S, Fe/Mn; у групі "напівфон" – для Sr/Ti; у групі "техноген" – для Mg/S, Fe/Mn. Найближчим до порядку елементів у ряду накопичення "усі точки" є їхній порядок у ряду групи "напівфон", тут порядок накопичення порушується лише парою Sr/Ti та й то в межах статистичної похибки ("21,2" проти "21,4"). Можемо припустити, що загальний ряд накопичення хімічних елементів у моху *P. schreberi* з найбільшою вірогідністю відбиває умови їхнього накопичення в ньому, властиві для напівфонових умов, тобто для територій помірного та/або малопомітного техногенезу. Інша цікава особливість щодо порушення послідовності нагромадження хімічних елементів у моху полягає в тому, що найчастіше в ряду накопичення міняються місцями залізо і марганець, причому з досить помітними відмінностями в концентраціях (2,7 %, 10,8 % і 11,7 %). Ми вважаємо, що це є свідченням "надмірної" чутливості марганцю до pH і Eh атмосферних опадів і гідрометеорів.

На деякі важливі міркування наводять дані щодо розподілу за групами точок пробовідбору найвищих і найнижчих концентрацій хімічних елементів у моху. 15 із 23 елементів концентруються краще в лісостепових про-

бах, аніж поліських. Насамперед це стосується елементів, властивих природному пилові (K, Ca, Mg, Al, Fe, Ti). Це зрозуміло, оскільки природний пилоподійом у лісостепу вищий, аніж у зоні мішаних лісів (через більш високі швидкості вітру, більшу розораність і дрібніший гранулометричний склад четвертинних відкладів). Щодо типових продуктів техногенезу, то одні з них більш нагромаджені в поліських пробах (Mn, Zn, Pb, Cd, Sb), інші – у лісостепових (S, Cu, Ni, Cr, Co).

Розподіл хімічних елементів за групами точок за умовами й інтенсивністю атмосферного забруднення такий. Максимального вмісту в мохах групи "фон" не спостерігається для жодного хімічного елемента, натомість у них найбільша кількість елементів з мінімальними концентраціями (17 із 23), що є закономірним. Зокрема, тут найнижчі концентрації важких металів Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, V, Cd, Co, Sb. Найбільше забруднені проби групи напівфону: 15 хімічних елементів (із 23) із максимальними концентраціями і лише один (Mn) з мінімальною. Причому високий і підвищений вміст спостерігаються переважно для елементів теригенного пилу. Натомість більшість важких металів (Mn, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Co, Sb) краще накопичуються у пробах групи "техноген".

Загальний геостатистичний аналіз. У табл. 2 подано результати факторного аналізу для усієї вибірки проб, а на рис. 1 – результати моделювання цієї вибірки методом "композиційний біплот".

Таблиця 2

Результати факторного аналізу даних про вміст хімічних елементів у зразках моху *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., відібраних у Житомирській, Київській і Чернігівській областях в 2015–2017 рр.
(напівжирним підняті статистично значимі коефіцієнти)

Хімічні елементи	Коефіцієнти факторних навантажень					
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆
K	0,575	0,174	-0,057	0,088	0,016	0,616
Ca	0,876	0,154	-0,037	-0,109	0,110	0,084
Mg	0,854	0,122	0,051	0,100	-0,148	0,058
S	0,324	0,068	0,262	0,690	0,100	0,052
Al	0,339	-0,151	0,321	0,072	0,256	0,612
Mn	-0,014	0,060	-0,065	0,046	0,131	0,503
Fe	0,788	-0,172	0,118	0,130	0,122	0,007
Na	0,632	0,327	0,047	-0,514	-0,002	-0,151
P	-0,140	0,189	0,007	0,794	0,095	-0,034
Zn	0,250	-0,186	-0,564	0,251	0,107	0,028
Ba	0,581	-0,390	0,469	0,085	-0,187	0,147
Sr	0,010	0,181	0,575	0,107	0,577	0,093
Ti	0,344	0,318	0,777	0,127	0,158	-0,021
B	0,028	-0,087	0,084	-0,131	0,816	0,403
Cu	-0,049	-0,296	-0,096	0,098	0,835	0,082
Pb	-0,058	-0,690	-0,401	0,042	0,108	-0,113
Ni	-0,101	-0,838	-0,034	-0,135	0,191	0,180
Cr	-0,118	0,202	0,298	-0,306	-0,173	0,554
V	0,061	-0,071	0,761	0,277	0,160	0,171
Se	0,529	0,152	-0,289	-0,055	0,022	-0,477
Co	0,068	-0,124	0,103	0,190	0,651	-0,085
Cd	0,058	-0,872	-0,167	-0,037	0,024	-0,141
Sb	0,258	0,685	-0,235	0,093	-0,328	0,213
Відсоток накопиченої дисперсії	20,5	16,2	12,9	7,74	6,84	5,96

При інтерпретації результатів факторного аналізу до уваги, як основні індикаторні хімічні елементи, бралися ті, що мають за модулем коефіцієнти факторних навантажень (КФН) не менше 0,7 і як допоміжні – з КФН не менше 0,6.

Для F₁, як бачимо з табл. 2, основними індикаторними елементами є Ca/Mg/Fe і допоміжним – Na. Усі вони входять до складу крупнодисперсного природного пилу. То ж F₁ у першому наближенні відбиває вплив на мохи природного пилу. До такого висновку ми приходили раніше (Тютюнник і др., 2005), і його ж дотримуються

інші автори, які вивчали забруднення атмосфери шляхом факторного аналізу даних біогеохімічної індикації (Stain et al., 2001, Culicov et al., 2002, Frontasyeva et al., 2002). Цей потужний фактор – "ґрунтове джерело", наприклад, сягає 34,3 % накопиченої дисперсії в дослідженні (Lazo P. et al., 2018).

Утім відсутність в асоціації Al наштовхує на певні коригування цієї думки. Для природного крупнодисперсного пилу Al як "провідний" компонент алюмосилікатів – притаманний, для техногенного – ні. Тому, якщо Al з асоціації випадає, то є підстави припустити, що причина не

тільки в природному пилові. Тому в цій роботі ми інтерпретуємо F_1 як фактор, що відбиває забруднення повітря крупнодисперсним пилом і природного теригенного і техногенного походження. Таке припущення підкріплюється тим фактом, що Са є маркером не тільки теригенного крупнодисперсного пилу, а й того, що утворюється в будіндустрії й будівництві, а Fe є потужним маркером крупнодисперсного пилу, що виникає при корозії й механічній дезінтеграції металевих частин машин і механізмів.

У біплоті асоціація Са/Mg/Fe теж має достатню статистичну репрезентативність, оскільки її промені проходять через гущу точок в ознаковому гіперпросторі. Але внаслідок того, що їхні проекції квазівертикально спрямовані, немовби направлені "на читача" (рис. 1), створюється їхнє скупчення у центрі графіка, що не перешкоджає адекватній візуальній оцінці їхніх фактичних довжин.

Водночас біплот показує, що інші важливі теригенні елементи – K, Na, Ti досить відчутно відриваються від асоціації Са/Mg/Fe. Sr також далеко відходить від свого природного геохімічного аналога Са. Із групи теригенів випадає і Al (аналогічно тому, як це мало місце у факторному аналізі). Усе це в сумі є непрямим свідченням того, що у формуванні регіонального атмосферного навантаження крупнодисперсним теригенним пилом процеси "дезінтегративного техногенезу" відіграють роль важливішу, ніж це вважалося раніше. У роботі (Дьяченко і Матасова, 2015), наприклад, показано, що прискореному забрудненню ґрунтів важкими металами в 1990-х рр. у деяких районах Росії сприяло інтенсивне розвантаження і переважання металевого лому – типові процеси, що викликають механічну дезінтеграцію й утворення відповідних крупнодисперсних аерозолів.

У роботах, в яких застосовувалася факторизація біо-геохімічних даних (Тютюнник і др., 2005; Stain et al., 2001; Culicov et al., 2002; Frontasyeva et al., 2002; Lazo P. et al., 2018), говориться, що другий або третій, після "теригенно-пилового", фактор є фактором атмосферного забруднення довкілля техногенними викидами промисловості й транспорту, які із згідно сучасними уявленнями геохімії навколишнього середовища (Саєт і др., 1990) формуються здебільшого дрібнодисперсними аерозолями конденсації. Типовими компонентами цих аерозолів вважаються важкі метали Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Cd. Згідно з табл. 2 усі ці хімічні елементи мають спільним те, що їхні КФН по F_2 від'ємні. Але лише для Pb, Ni та Cd КФН за абсолютними значеннями досягають таких величин, що ці елементи можна вважати такими, які достеменно відбивають дію певних геохімічних причин (утім факт від'ємних значень КФН для Zn, Cu і Co теж цілковито ігнорувати не слід). Можна вважати, що по F_2 окреслює вплив на мохи дрібнодисперсних техногенно-конденсаційних аерозолів. Але виявляється цей вплив досить специфічно, непрямо, не як пряме і безпосереднє зростання концентрацій ВМ у мохах. Про це говорять від'ємні значення КФН. Ми припускаємо, що через від'ємні значення КФН елементів-маркерів конденсаційних аерозолів по F_2 відображається строкатість і просторова різноманітність приземного атмосфеногенного поля на дослідженій території. І це розмаїття обумовлюється двома основними причинами: а) територіальною неоднорідністю техногенезу; б) просторовою неоднорідністю діяльного шару.

Ураховуючи, що механізм утворення і особливості повітряної міграції дрібнодисперсних аерозолів Sb є абсолютно несхожим на такий для аерозолів інших ВМ, що групуються по F_2 (див. вище), входження у F_2 сурми зі знаком "+" виглядає закономірним.

На біплоті (рис. 1) добре простежується протилежність променю Sb променям Cd і Pb. Натомість з останніми добре групуються промені Co і Cu, водночас

промінь Ni відхиляється дещо вбік від групи променів Pb, Cd, Cu, Co, хоч його зв'язок саме з групою важких металів усе ж таки простежується.

По F_3 маємо два достеменні і близькі за значеннями КФН: для Ti і V. У геохімії ці елементи вважаються спорідненими, наголошується на їхній змінній валентності (додатній), належності до групи літофілів (Перельман, 1989), деякій спорідненості в техногенезі (виготовлення і використання титаново-алюмінієво-ванадієвих сплавів, спільне використання в електронному приладобудуванні та ін.). Але на дослідженій території титан і ванадій, на нашу думку, маркують перш за все високі викиди, що надходять в атмосферу через димові труби. V є відомим маркером теплоенергетичних (ТЕС, котельні) атмосферних викидів. Роль титану специфічна, можна сказати, вузько регіональна. Він надходить в атмосферу дослідженої території через труби збагачувальної фабрики Іршанського ГЗК (виробництво ільменітового концентрату), а також від паперових фабрик, розміщених у Житомирі, Києві, Коростишеві, Малині, Мирополі, Обухові, смт Понінці (Полонський р-н Хмельницької обл.), с. Чижівці (Новоград-Волинський р-н Житомирської обл.) і дрібніших виробництв.

На жаль, промінь "V" на графіку біплоту не простежується (рис. 1), оскільки має напрямок, перпендикулярний до площини проекції.

Фактор F_4 легко інтерпретується як чинник біогенезу. Достеменні додатні КФН мають лише S і P, спільне між ними в даному випадку лише те, що вони – потужні макроелементи-біогени. Звертає на себе увагу також не достеменний, але помітний від'ємний КФН для Na: очевидно це "натяк" на протилежний геохімічний процес – "боротьбу" рослин з надходженням до їхніх організмів надмірної кількості фізіологічно небажаних або шкідливих елементів. F_5 ми теж інтерпретуємо як чинник біогенезу, але такий, що маркується вже не макро-, а мікроелементами – бором, міддю і з меншою імовірністю кобальтом. F_6 – фактор досить слабкий, по ньому взагалі немає явних достеменних КФН (0,7 і більше), є лише два "допоміжні", трохи більші 0,6: для Mn і Cr. Це – показники впливу на повітряну міграцію та накопичення хімічних елементів мохами Eh – рН параметрів атмосферних опадів і гідрометеорів. Вплив слабкий, але все ж таки є підстави говорити про нього.

На біплоті S і P (F_4) відбиваються погано, оскільки промінь "S" спрямований "углиб" площини проекції й тому виражений на ній недостатньо. Не можна простежити і групування променів "B" та "Cu" (F_5), а також "Mn" і "Cr" (F_6). Із цього можна зробити висновок, що модель біплот, принаймні у графічному варіанті, є слабкочутливою щодо моделювання геохімічної причинності в областях дії геохімічних факторів, потужність дії яких невисока.

Регіональний геостатистичний аналіз. Під регіональним геостатистичним аналізом розуміємо розподіл точок пробовідбору у просторі (гіперпросторі) геохімічних чинників, а також розподіл геохімічних факторів по точках пробовідбору та в їхньому околі.

Розмістивши точки пробовідбору на діаграмі біплоту, можна відстежити їхню кластеризацію в різних частинах діаграми, що окреслюються тими чи іншими променями-маркерами. Цей прийом раніше нами застосовувався (Тютюнник і др., 2007), але в цій роботі ми вдаємося до більш наочного. Скоротимо розмірність гіперпростору геохімічних чинників до трьох і використаємо трикутні діаграми, підбираючи для їхнього створення хімічні елементи таким чином, щоб вони служили найбільш характерними маркерами найважливіших геохімічних

факторів і умов. Для запобігання впливу на розташування на діаграмах точок пробовідбору абсолютних концентрацій хімічних елементів приведемо трикутні діаграми до центрованого вигляду (Martin-Fernandez et al., 2004). Спираючись на маркери основних процесів формування атмогеохімічного поля, що були нами виявлені вище, дослідимо розподіл точок пробовідбору в трикутних діаграмах (рис. 2).

З розподілу точок на діаграмі Al/Ca/Ti можемо зробити висновок, що чинник теригенного пилопідйому в межах дослідженої території є досить неоднорідним у своїх проявах, розпорошеним. Це свідчить про відносну просторову строкатість умов пилоутворення. Вона обу-

мовлюється відмінами в гранулометричному складі четвертинних відкладів, ступені задернованості й розораності ґрунтів, різницями в приземних швидкостях вітрів. На всій території дослідження переважна більшість площ представлена пухкими ґрунтами. На Поліссі їхній гранулометричний склад крупніший, ніж у лісостепу, але й зв'язність слабша. Вітровий режим напруженіший і розораність вища в лісостепових ландшафтах. На "лісостеповій" діаграмі помітна тенденція до кластеризації точок пробовідбору: у Поліссі – "Al/Ca", у лісостепу – "Ti". Імовірно, це говорить про прояв екотонного ефекту, що виражається у збільшенні розмаїття четвертинних відкладів на межі "зона мішаних лісів – лісостеп".

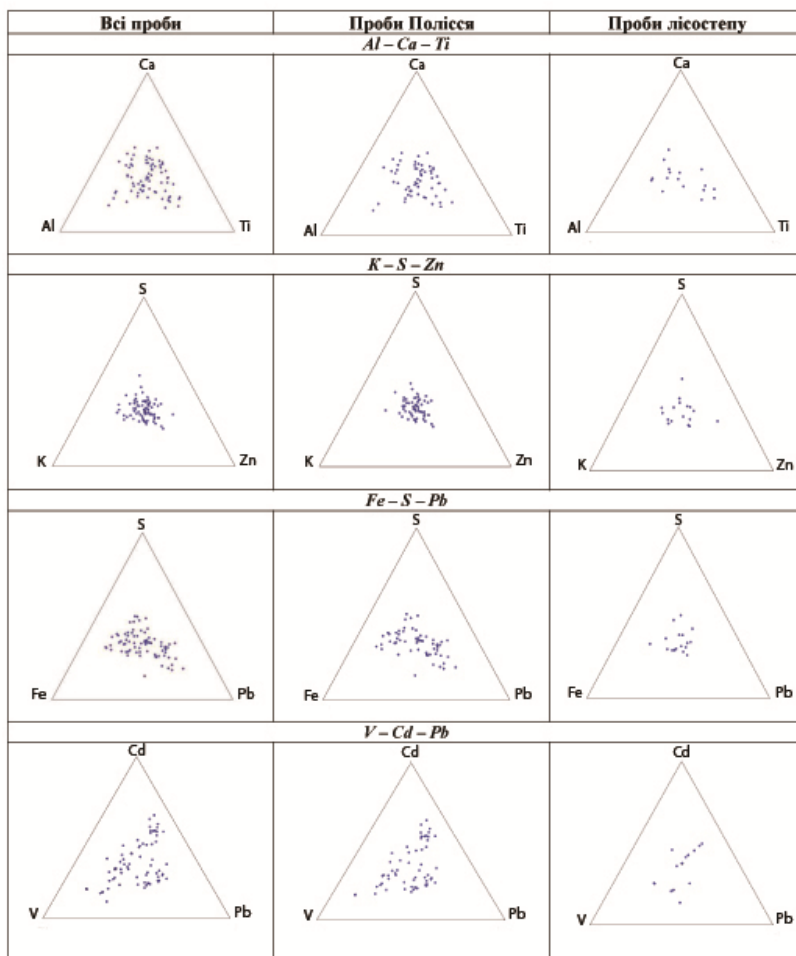


Рис. 2. Розподіл точок відбору проб моху *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. на центрованих трикутних діаграмах Al/Ca/Ti, K/S/Zn, Fe/S/Pb і Cd/V/Pb.

Діаграма K/S/Zn утворюється біогенними елементами, але такими, що мають дуже відмінні техногенно-, атмо- і біогеохімічні властивості. Незважаючи на ці відмінні, купність точок на діаграмі K/S/Zn найвища. Це говорить про невисоку просторову варіабельність такого геохімічного чинника, як "біогенез" (який у нашому випадку є біологічним механізмом поглинання, накопичення і утримання в тканинах *P. schreberi* хімічних елементів). Водночас звертає на себе увагу відносна розпорошеність точок на лісостеповій діаграмі. Це можна інтерпретувати як свідчення більшого різноманіття екологічних умов зростання і життєдіяльності *P. schreberi* в умовах лісостепового екотону, оскільки тут він зустрічається не лише в рівнинних шпилькових лісах, як переважно на Поліссі, а й у терасових борах, у різновікових меліоративних посадках на плакорах і в яружно-балкових місцинах, а також зустрічається у шпильково-листяних насадженнях.

Розподіл точок на діаграмі Fe/S/Pb може бути інтерпретований як такий, що зумовлюється просторовою неоднорідністю фактора техногенезу. Fe, S і Pb маркують складові техногенезу, різні складові процесів атмосферної міграції його продуктів, а також різні нюанси накопичення їх у рослинах моху. Тому розпорошеність точок на діаграмі, що є показником територіальних варіацій техногенезу і процесів міграції його продуктів, значна. Вона майже така, як і на діаграмі теригенного пилопідйому. Помітна тенденція до кластеризації поліських точок зі здвигом до "Pb". Це можна трактувати як підсилення ролі автомобільного транспорту в забрудненні повітряних мас в умовах слабопересіченого рельєфу Полісся, де рух повітряних мас порівняно з лісостеповими ландшафтами дещо уповільнений через вищу залісненість території.

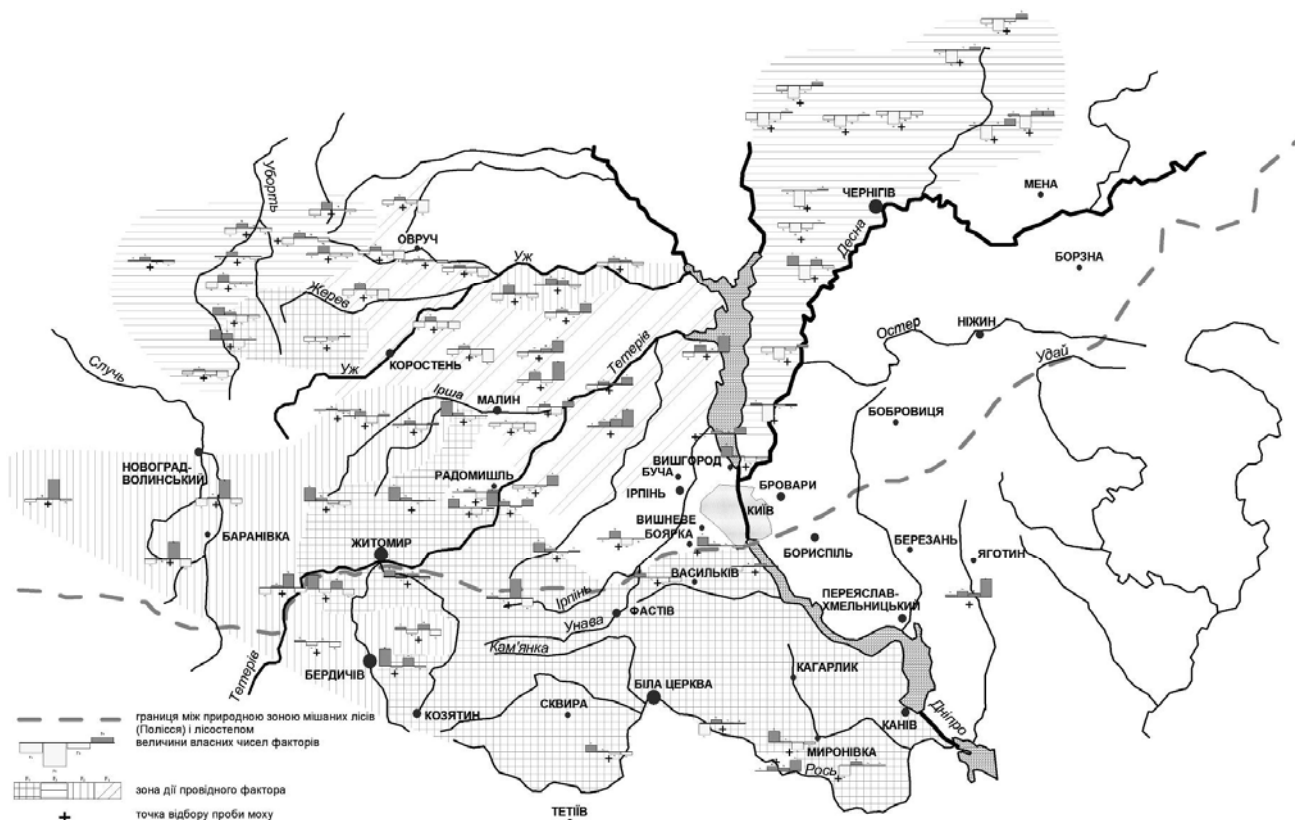


Рис. 3. Картосхема розподілу по території дослідження кореляцій значущих факторів (F_1 – F_4) у точках пробовідбору моху *Pleurozium schr.* (Brid.) Mitt.

Діаграма V/Cd/Pb інтерпретується також як діаграма перерозподілу у просторі техногенезу, але у вужчому колі його проявів, які маркуються лише дрібнодисперсними аерозолями конденсації. І цей фактор, як показує розподіл точок на діаграмі, досить широко варіюється у просторі. Помітно, що на загальній і поліській діаграмах має місце тенденція до кластеризації точок "у бік" кожної із складових техногенезу, які маркуються відповідно V, Cd і Pb. Кластер "у бік" кадмію складається з точок провідобору, щої зазнають забруднення переважно через глобальну і регіональну міграцію аерозолів конденсації.

Кластер "у напрямку" ванадію утворюється точками пробовідбору, на які й діють здебільшого регіональні й локальні забруднені повітряні маси. А в кластері, який утворюється точками, що тяжіють до свинцю, найкраще відбивається локальний та імпактний вплив атмосферного забруднення, викликаного процесами пірогенезу. Для лісостепової вибірки кластеризація точок на діаграмах не простежується – можливо через їхню недостатню кількість, можливо через кліматичні відмінності у формуванні атмогеохімічного поля. Питання потребує подальшого дослідження.

На рис. 3 у вигляді діаграм зображено значення КФН для перших чотирьох факторів ($F_1 - F_4$), обрахованих для кожної точки пробовідбору. Якщо стовпчик діаграми, що відповідає певному фактору, розміщується вище "нульової" горизонталі, це означає, що в даній точці сила дії цього фактора зростає; і чим вищим є стовпчик, тим інтенсивнішим є прояв дії фактора. Якщо стовпчик "іде" вниз від "нульової" горизонталі, то, навпаки, говоримо про пропорційне послаблення в даній точці дії відповідного йому чинника.

Найчастіше високі значення КФН по F_1 спостерігаються на територіях гірничих розробок Житомирщини та прилеглих до них районів, на околицях і в радіусі впливу

міст (Бердичів, Київ, Малин, Миронівка), а також біля військових полігонів Житомирщини і Чернігівщини. Зменшення інтенсивності дії F_1 спостерігається у фонових районах, причому як у Поліссі (особливо в Чернігівському), так і у деяких районах лісостепу, зокрема в Пороссі (можливо, це пов'язано з близьким залеганням тут твердих кристалічних порід Українського щита).

Чинник F_2 загальною у регіональному плані виявляє себе помірно. З найбільшою силою він виявляється на фонових і напівфонових територіях Житомирського і Київського Полісся, а в Чернігівському, навпаки – з найменшою інтенсивністю. Імовірно, тут слід говорити про провінційні відмінності щодо міграції й седиментації з приземної атмосфери дрібнодисперсних продуктів техногенезу. Тяжіння F_2 до Полісся може вказувати на більшу значущість у межах цих територій мікрокліматичних умов міграції й седиментації дрібних аерозолів, пов'язаних, зокрема, з більшою залісненістю й відповідно шорсткістю денної поверхні.

Високі значення F_3 приурочені до західної, центральної й південної частин Житомирщини – місць найбільшого розвитку паперової промисловості й видобутку та збагачення ільменітових руд. Про їхнє значення у формуванні F_3 ішлося вище. Привертає до себе увагу, що F_3 практично не виявляє себе у зоні впливу Київського мегаполісу і Трипільської ТЕС. Але це не означає, що він тут не діє. Його дію можна було б побачити, якби ми враховували також дані по моху *Brachythecium oedipodium*, зразки якого були відібрані в репрезентативних точках впливу енергетичних джерел високих викидів. На жаль, на даному етапі роботи в силу зазначених вище причин ми вимушені були відмовитися від використання даних по моху *B.oedipodium*. Зниження інтенсивності дії F_3 спостерігається в Поліссі, причому в Чернігівському, знов-таки, виразніше, аніж у Житомирському і Київському.

Коливання сили прояву F_4 у межах обстеженої території гарно виражене. Найбільші значення F_4 фіксуються

на сході Житомирського і у Київському Поліссі, у Пороссі й лісостеповому Лівобережжі. Про прояв низьких значень F_4 з більшою або меншою достеменністю можна говорити лише для північної частини Житомирського Полісся. У багатьох точках F_4 виявляє себе мінімально, не подає ознак ні до зростання, ні до зниження інтенсивності. Вважаємо, що територіальний розподіл сили вияву F_4 відбувається, перш за все, зміни і коливання локальних екологічних умов зростання моху *P. schreberi* (різновид фітоценозу, експозиція схилу, умови зволоження тощо). Там, де вони помітно змінюються, маємо зростання і зниження величини останнього стовпчика діаграми. Там, де вони відносно стабільні у просторі, маємо малі відстані четвертого стовпчика діаграми від "нульової" горизонталі.

Висновки. 1. Біогеохімічна індикація є добрим методом оцінки і моніторингу атмосферного забруднення великих і різноманітних за природними і техногенними умовами територій. Ряд накопичення хімічних елементів, що надходять з атмосферного повітря, мохом *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. у Поліссі й північному лісостепу є таким: $K > Ca > Mg > S > Al > Fe > Mn > Na > P > Zn > Ba > Sr > Ti > V > Cu > Pb > Ni > Cr > V > Se > Cd > Co > Sb$. Залежно від місцевих умов деякі хімічні елементи в ряду накопичення можуть мінятися місцями (але не на великі "відстані"). 2. Геостатистичні методи обробки даних щодо вмісту хімічних елементів у моху-індикаторі є продуктивними і дозволяють ефективно аналізувати стан атмосферного забруднення великої території та причини його формування. Доцільно поєднання різних геостатистичних методів, а саме: факторного аналізу, картографування просторових кореляцій значущих факторів, методу центрованих трикутних діаграм, композиційного біплоту. 3. Основними чинниками формування атмогеохімічного поля у межах Житомирської, Київської та північно-східної частини Чернігівської областей є такі: природний теригенний пілопідйом і техногенне пилове навантаження крупнодисперсними аерозолями дезінтеграції (F_1); техногенне дрібнодисперсне аерозольне навантаження, яке складається із часточок конденсаційного та дезінтегративного походження, що надходять в приземну атмосферу на різних, але здебільшого малих, висотах, а також шляхом дальнього трансграничного перенесення (F_2); техногенне пилоаерозольне, яке формується високими (через димові труби) атмосферними викидами (F_3). 4. Фактор F_1 найвиразніше виявляє себе на територіях гірничих розробок Житомирщини та прилеглих до них районів, на околицях і в радіусі впливу деяких міст, а також біля військових полігонів Житомирщини і Чернігівщини. F_2 з найбільшою силою дає себе взнаки на фонових і напівфонових територіях Житомирського і Київського Полісся. Фактор впливу F_3 найбільш високі значення має у західній, центральній, пізденній частинах Житомирщини.

Список використаних джерел

- Ворончихина, Е.А., Шукин, А.В., Шукина, Н.И. (2014). К оценке геохимического состояния урбоэкосистемы Перьми в связи с использованием противогололедных реагентов. *Географический вестник*, 2(29), 79-94.
- Дьяченко, В.В., Матасова, И.Ю. (2015). Загрязнение и динамика микроэлементов в почвах Юга России. *Геоэкология*, 4, 324-332.
- Кист, А.А. (1987). Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент: Фан.
- Перельман, А.И. (1989). Геохимия. Москва: Высш. школа.
- Сает, Ю.Е., Ревич, Б.А., Янин, Е.П., Смирнова, Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко, Т.Л., Павлова, Л.Н., Трефилова, Н.Я., Ачкасов, А.И., Саркисян, С.Ш. (1990). Геохимия окружающей среды. М.: Недра.
- Тютюнник, Ю.Г., Блюм, О.Б., Шабатура, А.В. (2005). Атмосферное загрязнение мышьяком и тяжелыми металлами Украинских Карпат и предгорных территорий. *География и природные ресурсы*, 1, 138-146.
- Тютюнник, Ю.Г., Горлицький, Б.А. (2000). Техногенне забруднення міських ґрунтів України (феноменологічний аналіз). *Доповіді НАН України*, 6, 208-211.

Тютюнник, Ю.Г., Даунис-и-Эстаделья, Дж., Блюм, О.Б., Мартин-Фернандес, Дж.-А. (2012). Исследование генетически различных полей загрязнения охраняемой территории: геостатистический анализ данных биоиндикации. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология*, 4, 336-343.

Тютюнник, Ю.Г., Мартин-Фернандес, Дж.-А., Даунис-и-Эстаделья, Дж. (2007). Оценка загрязнения приземного слоя атмосферы городских территорий с применением методов математической статистики. *География и природные ресурсы*, 4, 145-153.

Тютюнник, Ю.Г., Толосана-Дельгадо, Р., Павловски-Глан, В., Блюм, О.Б. (2006). Тяжелые металлы – индикаторы причин атмосферного загрязнения в Украинских Карпатах (геостатистический анализ). *Геоэкология*, 5, 433-439.

Aitchison, J. (2003). The Statistical Analysis of Compositional Data, Monographs on Statistics and Applied Probability. (London: Chapman & Hall Ltd, 1986). Reprinted with additional material. Caldwell, N.J.: The Blackburn Press.

Aitchison, J., Greenacre, M. (2002). Biplot of compositional data. *Applied Statistics*, 51, 375-392.

Aničić, M. et al. (2018). Environmental implication indices from elemental characterisations of collocated topsoil and moss samples. *Ecological Indicators*, 90, 529-539.

Angelovska, S., Stafilov, T., Sajin, R., Balabanova, B. (2016). Geogenic and anthropogenic moss responsiveness on lithological elements distribution around Pb-Zn ore deposit. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70. doi - 10.1007/s00244-015-0251-7.

Balabanova, B., Stafilov, T., Sajin, R., Tanăsella, C. (2016). Multivariate extraction of dominant geochemical markers for 69 elements deposition in Bregalnica river basin, Republic of Macedonia (moss biomonitoring). *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 22852-22870.

Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R.L. (1995). The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the Southwestern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2919-2940.

Culicov, O.A., Frontasyeva, M.V., Steinnes, E., Okina, O.S., Santa, Zs., Todoran, R. (2002). Atmospheric deposition of heavy metal around the lead and copper-zinc smelters in Baia Mare, Romania, studies by the moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and flame atomic absorption spectrometry. Preprint E-14-2002-102. Dubna, 12.

Dimovska, B., Sajin, R., Stafilov, T., Bačeva, K., Tanăsella, C. (2014). Determination of atmospheric pollution around the thermoelectric power plant using a moss biomonitoring. *Air Quality Atmosphere & Health*, 7, 541-557.

Harmens H., Norris D.A., Sharps, K., Mills, G., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Cucu-Man, S.-M., Dam, M., De Temmerman, L., Ene, A., Fernandez, J.A., Martinez-Abaigar, J., Frontasyeva, M., Godzik, B., Jeran, Z., Lazo, P., Leblond, S., Liiv, S., Magnússon, SH., Mankovski, B., Pihl Karlsson, G., Piispanen, J., Poikolainen, J., Santamaria, J.M., Skudnik, M., Spiric, Z., Stafilov, T., Steinnes, E., Stihl, C., Suchara, I., Thöni, L., Todoran, R., Yurukova, L., Zechmeister, HG. (2015). Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some "hotspots" remain in 2010. *Environ Pollut.*, (200), 93-104.

Heavy Metals, Nitrogen and POPs in European Mosses. (2015). 2015 – Survey Monitoring Manual: International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. Working Group on Effects Convention on Long-range Transboundary Air Pollution.

Hofer, G., Wagreich, M., Neuhuber, S. (2013). Geochemistry of fine-grained sediments of the upper Cretaceous to Paleogene Gosau Group (Austria, Slovakia): implications for paleoenvironmental and provenance studies. *Geosc. Front.*, 4, 449-468.

Huisman, J.D., Klaver, T.G., Veldkamp, A., van Os, H.J.B. (2000). Geochemical compositional changes at the Pliocene-Pleistocene transition in fluviodeltaic deposits in the Tegelen-Reuver area (southeastern Netherlands). *Int. J. Earth Sci.*, 89, 154-169.

Frontasyeva, M.V., Sminrov, L.I., Steinnes, E., Lyapunov, S.M., Cherkintsev, V.D. (2012). A heavy metal atmospheric deposition study in the South Ural mountains. Preprint D14-2002-69. Dubna, 14.

Lazo, P., Steinnes, E., Qarric, F., Allajbeuc, S., Kanec, S., Stafilov, T., Frontasyeva, M.V., Harmens, H. (2018). Origin and spatial distribution of metals in moss samples in Albania: A hotspot of heavy metal contamination in Europe. *Chemosphere*, 190, 337-349.

Martín-Fernández, J.A., Daunis-i-Estadella J., Tyutyunnik Y.G. (2004). Esperiencia del estudio geoestadístico de composición química de suelos, de los indicadores de factores y de las condiciones geoquímicas. *Report de Recerca IMA 04-01-RR*. Girona: Universitat de Girona.

Stain, O.A., Licaci, A., Frontasyeva, M.V., Steinnes, E. (2001). New results from air pollution studies in Romania. Radionuclides and Heavy Metals in Environment. *NATO Science Series (Series IV: Earth and Environmental Series)*. Dordrecht: Springer, 5, 179-90.

References

- Aitchison, J. (2003). The Statistical Analysis of Compositional Data, Monographs on Statistics and Applied Probability. (London: Chapman & Hall Ltd, 1986). Reprinted with additional material. Caldwell, N.J.: The Blackburn Press.
- Aitchison, J., Greenacre, M. (2002). Biplot of compositional data. *Applied Statistics*, 51, 375-392.
- Aničić M. et al. (2018). Environmental implication indices from elemental characterisations of collocated topsoil and moss samples. *Ecological Indicators*, 90, 529-539.
- Angelovska, S., Stafilov, T., Sajin, R., Balabanova, B. (2016). Geogenic and anthropogenic moss responsiveness on lithological elements distribution

around Pb-Zn ore deposit. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. doi – 10.1007/s00244-015-0251-7.

Balabanova, B., Stafilov, T., Sajin, R., Tănăsolia, C. (2016). Multivariate extraction of dominant geochemical markers for 69 elements deposition in Bregalnica river basin, Republic of Macedonia (moss biomonitoring). *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 22852–22870.

Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R.L. (1995). The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the Southwestern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2919–2940.

Culicov, O.A., Frontasyeva, M.V., Steinnes, E., Okina, O.S., Santa, Zs., Todoran, R. (2002). Atmospheric deposition of heavy metal around the lead and copper-zinc smelters in Baia Mare, Romania, studies by the moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and flame atomic absorption spectrometry. Preprint E-14-2002-102. Dubna, 12.

Dimovska, B., Sajin R., Stafilov, T., Bačeva, K., Tănăsolia, C. (2014). Determination of atmospheric pollution around the thermoelectric power plant using a moss biomonitoring. *Air Quality Atmosphere & Health*, 7, 541–557.

D'yachenko, V.V., Matasova, I.YU. (2015). Pollution and dynamics of trace elements in the soils of southern Russia. *Geokologiya*, 4, 324–332. [In Russian]

Harmens H, Norris D.A., Sharps, K., Mills, G., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Cucu-Man, S.M., Dam, M., De Temmerman, L., Ene, A., Fernandez, J.A., Martinez-Abadgar, J., Frontasyeva, M., Godzik, B., Jeran, Z., Lazo, P., Leblond, S., Liiv, S., Magnússon, SH., Mankovski, B., Pihl Karlsson, G., Piispanen, J., Poikolainen, J., Santamaria, JM., Skudnik, M., Spiric, Z., Stafilov, T., Steinnes, E., Stihl, C., Suchara, I., Thöni, L., Todoran, R., Yurukova, L., Zechmeister, HG. (2015). Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some "hotspots" remain in 2010. *Environ Pollut.*, (200), 93–104.

Heavy Metals, Nitrogen and POPs in European Mosses. (2015). 2015 – Survey Monitoring Manual: International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. Working Group on Effects Convention on Long-range Transboundary Air Pollution.

Hofer, G., Wagreich, M., Neuherber, S. (2013). Geochemistry of fine-grained sediments of the upper Cretaceous to Paleogene Gosau Group (Austria, Slovakia): implications for paleoenvironmental and provenance studies. *Geosc. Front.*, 4, 449–468.

Huisman, J.D., Klaver, T.G., Veldkamp, A., van Os, H.J.B. (2000). Geochemical compositional changes at the Pliocene-Pleistocene transition in fluvio-deltaic deposits in the Tegelen-Reuver area (southeastern Netherlands). *Int. J. Earth Sci.*, 89, 154–169.

Frontasyeva, M.V., Sminrov, L.I., Steinnes, E., Lyapunov, S.M., Cherkintsev, V.D. (2012). A heavy metal atmospheric deposition study in the South Ural mountains. Preprint D14-2002-69. Dubna, 14.

Lazo, P., Steinnes, E., Qarric, F., Allajbeuc, S., Kanec, S., Stafilov, T., Frontasyeva, M.V., Harmens, H. (2018). Origin and spatial distribution of metals in moss samples in Albania: A hotspot of heavy metal contamination in Europe. *Chemosphere*, 190, 337–349.

Kist, A.A. (1987). Phenomenology of biogeochemistry and bioinorganic chemistry. Tashkent: Fan. [In Russian]

Martín-Fernández, J.A., Daunis-i-Estadella J., Tyutyunnik Y.G. (2004). Experiencia del estudio geoestadístico de composición química de suelos, de los indicadores de factores y de las condiciones geoquímicas. *Report de Recerca IMA 04-01-RR*. Girona: Universitat de Girona.

Perel'man, A.I. (1989). Geochemistry. Moskva: Vyssh. shkola. [In Russian]

Sayet, YU.Ye., Revich, B.A., Yanin, Ye.P., Smirnova, R.S., Basharkovich I.L., Onishchenko, T.L., Pavlova, L.N., Trefilova, N.YA., Achkasov, A.I., Sarkisyan, S.SH. (1990). Environmental Geochemistry. M.: Nedra. [In Russian]

Stain, O.A., Licaci, A., Frontasyeva, M.V., Steinnes, E. (2001). New results from air pollution studies in Romania. Radionuclides and Heavy Metals in Environment. NATO Science Series (Series IV: Earth and Environmental Series). Dordrecht: Springer, 5, 179–90.

Tyutyunnik, YU.G., Blyum, O.B., Shabaturo, A.V. (2005). Atmospheric pollution by arsenic and heavy metals of the Ukrainian Carpathians and foothill territories. *Geografiya i prirodnyye resursy*, 1, 138–146. [In Russian]

Tyutyunnik, YU.G., Daunis-i-Estadella, J., Blyum, O.B., Martin-Fernandes, J.-A. (2012). Investigation of genetically diverse pollution fields in a protected area: a geostatistical analysis of bioindicator data. *Geokologiya. Inzhenernaya geologiya. Hidrogeologiya. Geokriologiya*, 4, 336–343. [In Russian]

Tyutyunnik, YU.H., Horlyts'kyi, B.A. (2000). Man-caused contamination of Ukrainian soils in Ukraine (phenomenological analysis). *Dopovidi NAN Ukrayiny*, 6, 208–211. [In Ukrainian]

Tyutyunnik, YU.G., Martin-Fernandes, J.-A., Daunis-i-Estadella, J. (2007). Assessment of pollution of the surface layer of the atmosphere of urban areas using the methods of mathematical statistics. *Geografiya i prirodnyye resursy*, 4, 145–153. [In Russian]

Tyutyunnik, YU.G., Tolosana-Delgado, R., Pavlovski-Glan, V., Blyum, O.B. (2006). Heavy metals – indicators of the causes of atmospheric pollution in the Ukrainian Carpathians (geostatistical analysis). *Geokologiya*, 5, 433–439. [In Russian]

Voronchikhina, Ye.A., Shchukin, A.V., Shchukina, N.I. (2014). To assess the geochemical condition of the urban ecosystem Perm in connection with the use of anti-icing agents. *Geograficheskii vestnik*, 2 (29), 79–94. [In Russian]

Надійшла до редколегії 10.01.19

Yu. Tyutyunnik¹, Dr.Sci. (Geograf.), Prof., Leading Researcher,

E-mail: yulian.tyutyunnik@gmail.com

O. Shabaturo², Cand.Sci. (Geol.), Assist.Prof., E-mail: sand@univ.kiev.ua

O. Blum², Cand.Sci. (Biol.), Senior Researcher,

Head of laboratory of bioindicator and chemosystematics, E-mail: oleg_blum@ukr.net

J. Daunis-i-Estadella³, Dr. Sci., Prof.,

E-mail: pepus.daunis@udg.edu

¹M.M. Gryshko National Botanical Garden,

1Tymyryazivska Str., Kiev, 101014, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,

Institute of Geology, 90 Vasylykivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine

³University of Girona, Department of informatics, applied mathematics and mathstatistics

Campus Montelivi, E-17071a, Girona, Spain

GEOSTATISTICAL ANALYSIS OF THE ATMOGEOCHEMICAL FIELD IN THE PRIOR LAYER OF THE ATMOSPHERE OF NORTHERN UKRAINE (BRYOGEOCHEMICAL INDICATION DATA)

The bryogeochemical indication of atmospheric pollution in the central part of northern Ukraine is based on the use of moss P.schreberi species. The sampling system provided an empirical reference the moss sample data to a particular physical and geographical zone, taking into account the distance from the source of atmospheric pollution. This approach allowed developing a gradation of natural and man-caused conditions for the accumulation of chemical elements in moss samples. The data on the content of chemical elements in the moss-indicator were analysed and checked for comprehensive geostatistics (factor analysis methods, mapping of spatial correlations of significant factors, centered triangular charts and composite biplot). Results made possible to form a mutual hyperspace of geochemical factors and signs for its subsequent interpretation. The leading factor of the bryogeochemical indication is air pollution by a large dust of natural terrigenous and man-caused origin. Second factor connected with a finely dispersed man-caused-condensation aerosols impact; the third factor is identified by the behavior of titanium and vanadium as the effect of heat and power (TPP, boiler room) on atmospheric emissions; the fourth factor is an impact of biogenesis, which is determined by active role of trace elements – sulfur and phosphorus; the fifth factor is connected with biogenic migration of trace elements – boron, copper and cobalt. The sixth factor is weak, and probably due to the behavior of manganese and chromium, associated with Eh-pH parameters of atmospheric precipitation and hydrometeors.

The regional geostatistical analysis of the bryogeochemical data shows that the factor of the terrigenous dust uplift within the studied territory exhibits a spatial variability due to differences in the granulometric composition of the Quaternary deposits, the degree of soil retention and plowing, and differences in surface wind speeds. Spatial heterogeneity is obvious due to a man-caused factor showing a distribution of the dispersion of the Fe-S-Pb and V-Cd-Pb clusters on bipolar charts. Instead, such a geochemical factor as "biogenesis" shows a low spatial variability.

The bryogeochemical indication is a good method for the assessment and monitoring of atmospheric pollution of large and varied natural and man-caused areas as well as the proposed geostatistical mapping of the atmochemic field showing that it is efficient to divide the territories by type of pollution.

Keywords: bryogeochemical indication, biplot, factor mapping, geostatistical analysis, atmochemic field, Northern Ukraine.

Ю. Тютюнник¹, д-р геогр. наук, проф., вед. науч. сотр.,

E-mail: yulian.tyutyunnik@gmail.com

А. Шабатура², канд. геол. наук, ассист., E-mail: sand@univ.kiev.ua

О. Блюм¹, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.,

зав. лаб. биоиндикации и хемосистематики, E-mail: oleg_blum@ukr.net

Х. Даунис-и-Естаделья³, д-р наук, проф., E-mail: pepus.daunis@udg.edu

¹Национальный ботанический сад им. Н.Н. Гришко,

ул. Тимирязевская, 1, г. Киев, 101014, Украина

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

УНИ "Институт геологи", ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина

³Университет Жироны, Отделение информатики, прикладной математики и математической статистики,

Кампус Монтеливи E-17071a, г. Жирона, Испания

ГЕОСТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТМОГЕОХИМИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СЕВЕРНОЙ УКРАИНЫ (ПО ДАННЫМ БРИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ)

Бриогеохимическая индикация загрязнения атмосферы центральной части Северной Украины осуществляется на основе использования мха вида *P.schreberi*. Система отбора проб мха предусматривала эмпирическую привязку к конкретной физико-географической зоне, учет удаленности от источника атмосферного загрязнения, что позволило разработать градацию природных и техногенных условий накопления химических элементов в образцах мха. Данные по содержанию химических элементов во мхе-индикаторе анализировались с помощью методов факторного анализа, картографирования пространственных корреляций значимых факторов, центрированных треугольных диаграмм и композиционного биплота, что позволило сформировать единое гиперпространство геохимических факторов и причин и выполнить их интерпретацию. Ведущим фактором бриогеохимической индикации является загрязнение воздуха крупнодисперсной пылью природного терригенного и техногенного происхождения; несколько меньший вес имеет фактор влияния мелкодисперсных техногенно-конденсационных аэрозолей; третий фактор идентифицируется по поведению титана и ванадия и определяется как влияние теплоэнергетических (ТЭС, котельные) атмосферных выбросов; четвертый – фактор биогенеза, который проявляется активной ролью микроэлементов – серы и фосфора; пятый – биогенный фактор связан с миграцией бора, меди и кобальта. Слабо проявленный шестой фактор вероятно связан с поведением марганца и хрома, описывающих Eh-pH параметры атмосферных осадков и гидрометеоров.

Региональный геостатистический анализ бриогеохимических данных свидетельствует, что фактор терригенного пылеподъема в пределах исследованной территории отображает пространственную пестроту вследствие различия в гранулометрическом составе четвертичных отложений, степени задернованности и распаханности почв, различиями в приземных скоростях ветров. Пространственную неоднородность имеет фактор техногенеза, о чем свидетельствует разбросанность точек кластеров Fe-S-Pb и V-Sd-Rb на диаграммах биплота. Вместе с тем, такой геохимический фактор, как "биогенез" проявляет невысокую пространственную вариабельность.

Бриогеохимическая индикация является хорошим методом оценки и мониторинга атмосферного загрязнения больших и разнообразных по природным и техногенным условиям территорий, а предложенный геостатистический комплекс картографирования атмогеохимического поля показал свою эффективность в разделении территорий по типу загрязнения.

Ключевые слова: бриогеохимическая индикация, биплот, картографирование факторов, геостатистический анализ, атмогеохимическое поле, северная Украина.