

ГЕОФИЗИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА СТЕПЕНТА НА АНТРОПОГЕННО ЗАМЪРСЯВАНЕ НА ДЕТСКИ ПЛОЩАДКИ В ГРАД СОФИЯ

Даниел Ишлямски, Божурка Георгиева, Нели Йорданова

Национален Институт по Геофизика, Геодезия и География, Българска Академия на Науките,
ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 3, София 1113, България, e-mail: danielishlyamski95@abv.bg

DOI: 10.34975/bgj-2020.43.1

Резюме. Проведено е геофизично изследване на колекция от прахови проби, събрани от детски площадки от различни райони в гр. София. Целите на изследването са: 1) оценка на степента на замърсяване на околната среда, в която играят малките деца в София; 2) проследяване на изменението в качеството на околната среда през различни сезони в рамките на 2 години; 3) получаване на нови данни за магнитните свойства на антропогенни продукти от отложена прах. Експерименталните резултати от анализите на вида на магнитните минерали показват, че основен принос дават окисите на желязото – магнетит, магхемит, титаномагнетит. Получените магнитни параметри са интерпретирани във връзка със степента на замърсяване на въздуха от локални и ареални източници, свързани с циркулацията на въздушните маси над града и разпространението на ФПЧ. Установено е, че за повечето локалитети, опробвани през есента на 2017 г. и месец февруари 2019 г. магнитната възприемчивост на дребната фракция е по-висока от тази на едрата фракция. За прахта, опробвана през лятото на 2019 г. магнитната възприемчивост на едрата фракция е по-висока от тази на дребната. Въз основа на анализа на вариациите на магнитните параметри е направен извода, че през есенно-зимните месеци в праховото замърсяване доминира приноса от ФПЧ, а през летния сезон – приноса от локалните източници (най-вече автомобилния трафик). Наблюденията със сканиращ електронен микроскоп на магнитни екстракти от праховете показват масивно наличие на едри антропогенни частици с неправилна форма, както и сферични частици, образувани в резултат на високо-температурни технологични процеси. Всички антропогенни частици са силно обогатени с желязни окиси, а в някои от тях присъстват и включения от елементи на тежки метали като олово, цинк и антимоний.

Ключови думи: фини прахови частици, антропогенно замърсяване, детски площадки, магнитна възприемчивост

1. Въведение

София е градът с най-многобройно и постоянно увеличаващо се през последните години население, поради което и проблемът със замърсяването на атмосферния въздух е един от най-сериозните не само в страната, но и в Европа. Броят на действащите мониторингови станции за състоянието на атмосферния въздух в столицата, поддържани от Изпълнителната Агенция към МОСВ, е ограничен (6 на брой), а многобройните граждански станции за измервания в реално време дават само моментните стойности на качеството на въздуха.

Чрез въвеждането на косвени методи за оценка на замърсяването може да се получи икономически ефективна, бърза и детайлна информация за горещите точки в градската среда. Такъв метод за оценка на замърсяването на околната среда е магнитометричният метод. Той е разработен преди около 15 г. и вече намира широко приложение в света за картиране и мониторинг на степента на антропогенно замърсяване на почви и градска прах. Методиката се базира на факта, че повечето индустриални производства, които замърсяват околната среда, емисиите от транспорта и от ТЕЦ-ове отделят в атмосферата заедно с тежките елементи и значително количество силно магнитни частици. В резултат се наблюдава увеличаване на магнитната възприемчивост на близките до замърсителя почви, седименти и градска прах (Petrovsky and Elwood, 1999). По този начин чрез бързите и евтини магнитни измервания (полеви и лабораторни), които могат да бъдат проведени върху гъста мрежа от измервателни пунктове, могат точно да се идентифицират местата с най-силно замърсяване.

Вредното въздействие на фините прахови частици е особено опасно за здравето на децата. Установено е, че съществува корелация между нивата на оловото в кръвта на децата и концентрацията на олово в градската прах и почва (Laidlaw et al., 2005; Laidlaw and Taylor, 2011). Поради това праховата фракция, отложена в детските градини, парковете и на детските площадки, заслужава по-внимателно изучаване. Редица изследвания показват, че материалите, използвани в различните настилки на детските площадки често съдържат завишени нива на определени тежки метали, като Zn, Co, Cr, Ni (Wachtendorf et al., 2017; Frias and de Rojas, 2002). Установяването на нивата на замърсяване с тези тежки метали, както и степента на усвояването им от децата, има огромно значение, тъй като тези елементи имат както силно негативен ефект върху поведението и интелигентността, така и изразени карциногенни ефекти (Wong and Mak, 1997).

В настоящата работа е направена оценка на степента на антропогенно замърсяване на детски площадки от различни райони на гр. София и влиянието на сезонните промени в степента на замърсяване в тези райони. Проведени са редица магнитни и немагнитни лабораторни изследвания върху прахови проби от 13 детски площадки от гр. София и от 3 близки до столицата малки населени места.

2. Методология на изследването

2.1. Избор на локалитети за опробване

Целта на проведеното изследване бе да се потвърдят сезонни закономерности в магнетизма на отложената прах на детските площадки и да се свържат с градското замърсяване. Поради това бяха проведени опробвания на прах от детски площадки през три годишни сезона – зимен, летен и есенен.

Събрани са образци от 13 различни района в гр. София (Фиг. 1), предимно от североизточните и югоизточни квартали, както и от централните части на града (Борисовата Градина; Център и т.н.). Опробването бе проведено на три кампании – първата през месец септември 2017 г.; втората – месец февруари 2019 г. и третата – месец август 2019 г. От локалитетите в Герена (GER), Дружба (DRZH) и Надежда (NADZ) са взети по 2 проби от едно и също място на разстояние около 20 метра едно от друго. Взети са проби и от детски площадки извън гр. София – с. Панчарево (PAN1, PAN2) и в района на Искърското дефиле – с. Церово (CER) и с. Гара Лакатник (LAK). За всяка детска площадка са измерени и географските координати чрез портативен GPSetrex summit (Garmin).



Фиг. 1. Местоположение на локалитетите на опробване в гр. София

Подробно описание на локалитетите е представено в Таблица 1. Всяка проба се състои от материал, взет с помощта на шпакла и четка. Количеството на отделните проби варира между 30 – 40 гр. Цялата колекция проби от трите кампании на опробване се състои от 51 проби.

Таблица 1. Описание и географски координати на опробваните локалитети.

Образец №	Най-близка улица	Замърсяване с отпадъци	Координати	Надм. височина
ALJ	бул. „Хр.Ботев“	силно замърсено	N 42° 42' 29,6'' E 23° 19' 03,6''	H=523 m
NADZ1 NADZ2	бул. „Рожен“	силно замърсено	N 42° 43' 37,5'' E 23° 18' 39,7''	H=436 m
GER1 GER2	бул. „Ботевградско шосе“	сравнително чисто	N 42° 41' 53,9'' E 23° 21' 50,0''	H=508 m
SLA	ул. „Слатинска река“	сравнително чисто	N 42° 41' 01,4'' E 23° 22' 38,1''	H=518 m
DRZH1 DRZH2	бул. „Брюксел“	сравнително чисто	N 42° 39' 56,2'' E 23° 23' 23,6''	H=557 m
GEO	ул. „Атанас Узунов“	чисто, почти без отпадъци	N 42° 41' 12,7'' E 23° 21' 49,8''	H=540 m
ML	бул. „Андрей Ляпчев“	силно замърсено	N 42° 39' 02,5'' E 23° 22' 09,4''	H=604 m
DIA	ул. „Никола Габровски“	сравнително чисто	N 42° 39' 43,2'' E 23° 20' 41,8''	H=590 m
BG	до ст. „Българска армия“	чисто, почти без отпадъци	N 42° 41' 08,4'' E 23° 20' 17,1''	H=548 m
CEN	бул. „Васил Левски“	сравнително чисто	N 42° 42' 06,8'' E 23° 20' 05,6''	H=479 m
CER	ул. „Александър Стамболийски“	силно замърсено	N 43° 00' 23,1'' E 23° 20' 52,7''	H=385 m
LAK	ул. „Васил Левски“	силно замърсено	N 43° 05' 05,0'' E 23° 22' 50,5''	H=415 m
PAN 1	ул. „Самоковско шосе“	сравнително чисто	N 42° 35' 46'' E 23° 24' 36''	H=612 m
PAN 2	ул. „Риляник“	сравнително чисто	N 42° 35' 46'' E 23° 24' 24''	H=621 m

2.2. Подготовка на пробите и лабораторни изследвания

Събраните проби са изсушени и пресяти през сито с размер на отвора един милиметър. Така са получени две фракции: едра ($d > 1 \text{ mm}$) и дребна ($d < 1 \text{ mm}$). Върху този материал са направени следните лабораторни измервания:

1. Измерване на магнитната възприемчивост (κ) на едрата фракция от праховите проби с капа-мост MFK-1FA (AGICO Ltd., Czech Republic) с чувствителност $2 \cdot 10^{-8}$ (SI).

2. Измерване на магнитната възприемчивост (κ) на фината фракция и пресмятане на мас-специфичната магнитна възприемчивост (c), като за целта е измерено и теглото на пробата. Магнитната възприемчивост е измерена на две работни честоти: ниска (low-field “lf”) 976 Hz и висока (high field “hf”) 15616 Hz. Пресметнат е процентът честотно зависима магнитна възприемчивост $cfd\% = (c_{lf} - c_{hf}) * 100 / c_{lf}$.

3. От всички проби от трите кампании са приготвени кубични образци със страна 2 см, като е използван 2 гр. прахов материал, смесен с малко количество гипс и вода. Върху тази колекция кубчета са проведени измервания на лабораторно-индуцирани остатъчни намагнитености.

4. Създаване на лабораторна безхистерезисна намагнитеност (ARM) с максимална амплитуда на променливото поле от 100 mT и слабо постоянно поле с интензитет 0.1 mT. Използван е апарат AF-demagnetizer (Molspin Ltd., UK).

5. Създаване на лабораторна остатъчна изотермична намагнитеност на насищане (SIRM) чрез намагнитване с постоянно магнитно поле с големина 2T. След това образецът е намагнитен в обратна посока с поле -0.3 T и -0.1 T (IRM_{300mT} ; IRM_{100mT}) с цел отделяне на фракцията магнитно-меки минерали. Измерванията на остатъчната намагнитеност са направени с автоматичен ротационен магнитометър за скални образци JR-6A (AGICO Ltd., Czech Rep.).

6. Определяне на температурите на Кюри на магнитните минерали в избрани проби чрез измерване на високотемпературното поведение на магнитната възприемчивост. Използвана е високотемпературна пещ CS-23, свързана с капа-мост KLY-2 (AGICO, Czech Republic). Снети са кривите на нагряване от 20 °C до 700 °C и на последващото охлаждане до 40 °C.

7. Определяне на разблокиращите температури на съставна IRM, индуцирана по 3-те оси на кубичните образци (Lowrie, 1990) чрез стъпково температурно размагнитване.

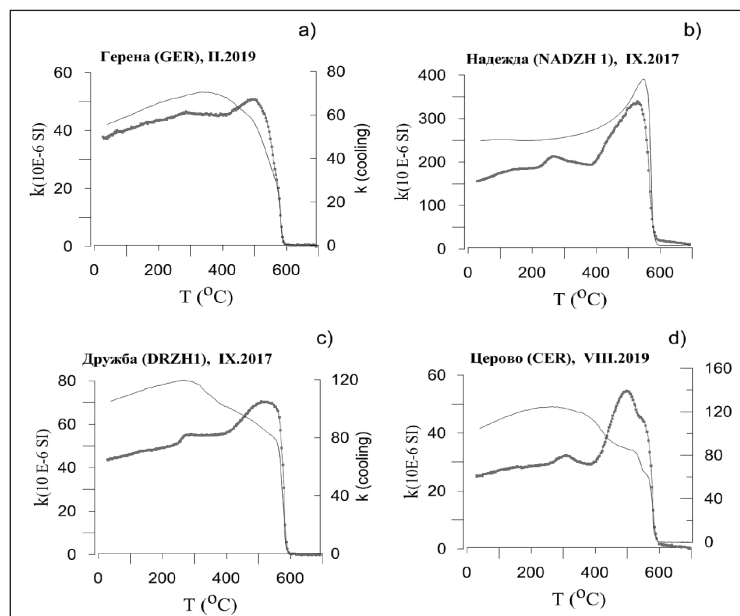
8. Наблюдения със сканиращ електронен микроскоп (SEM-EDS) на единични частици от магнитни екстракти от избрани проби и определяне на елементния състав на частиците.

3. Анализ и интерпретация на резултатите

3.1. Идентифициране на вида на магнитните минерали в праховите проби

За определяне на вида на присъстващите магнитни минерали в прахта, събрана от детски площадки, е използван методът, известен като „термомангнитен анализ на магнитната възприемчивост“. С този метод се проследява високотемпературното поведение на магнитната възприемчивост (κ) в процеса на нагряване от стайна температура до 700 °C и последващо охлаждане до стайна температура. Проследяването на измененията в (κ) се прави с цел да се установи температурата на Кюри (температурата, над която феримагнитните минерали губят намагнитеността си и се държат като парамагнитни вещества) на присъстващите магнитни минерали.

Проведени са анализи на 4 броя избрани проби от следните локалитети: GER 1 (колекция II.2019); CER (колекция VIII.2019); NADZH 1 (колекция IX.2017) и DRZH (колекция IX.2017). Получените резултати са показани на Фиг. 2.



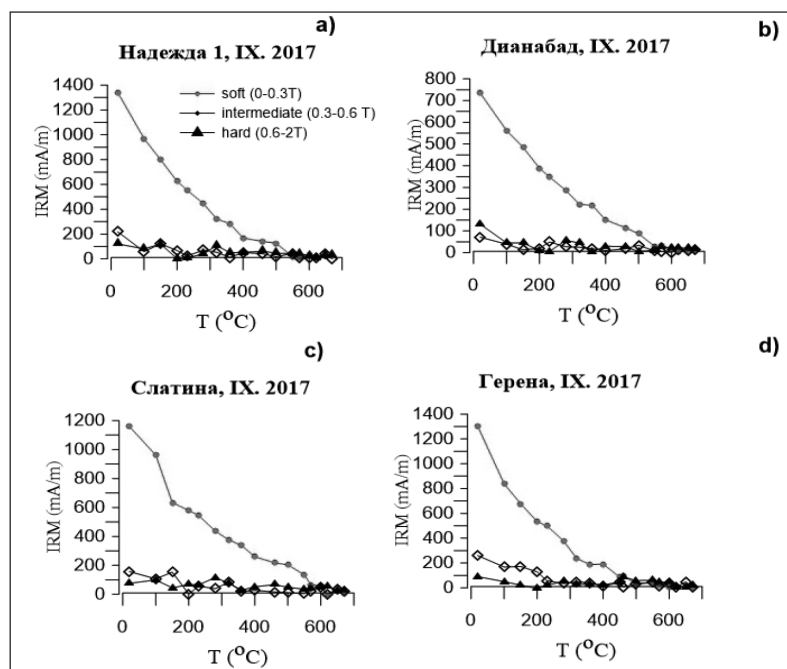
Фиг. 2. Високотемпературно поведение на магнитната възприемчивост (k) при нагряване от стайна температура до 700 °C (плътната крива) и охлаждане. За образците от примери а, с, и d кривата на охлаждане е показана на отделна ос вдясно от температурната ос.

Поведението на магнитната възприемчивост при нагряване е сходно за изследваните образци. То се характеризира с плавно увеличение на (k) в интервала 20-220 °C, след което се наблюдава изразен максимум в интервала 250-300 °C. Този максимум има различна амплитуда за изследваните проби – най-ясно обособен е за обр. NADZH1 и CER (Фиг. 2 b, d), докато за пробата от Герена (GER) е само слабо загатнат (Фиг. 2 a). Вижда се, че основното намаляване на магнитната възприемчивост става при температури в интервала 500-580 °C, съответстващо на температурата на Кюри на магнетит (Fe_3O_4) (Dunlop and Özdemir, 1997).

Идентифицирането на вида на магнитните минерали в праховите проби е допълнено с определяне на разблокиращите температури на съставна изотермична остатъчна намагнитеност (Lowrie, 1990). Методът се основава на проследяването на температурното размагнитване на 3 изотермични намагнитености (IRM), индуцирани в различно по големина поле по трите взаимно перпендикулярни оси на кубични образци. По този начин в дадения образец се отделят три компоненти на IRM, които намагнитват минерали с различна коерцитивност. Така се получава информация както за температурата на разблокиране (която обикновено е малко по-

ниска от температурата на Кюри за съответния минерал (O'Reilly, 1984)), така и за коерцитивността на тази минерална фракция, фиксирана по съответната ос. Този диагностичен метод бе приложен за избрани проби от колекцията, събрана през 2017 г. Големината на намагнитващото поле бе избрана по следния начин: за меката компонента – 0.3T, за средната – 0.6T, за твърдата – 2T. По този начин в магнитно меката компонента се включват частици, намагнитващи се в полета (0-0.3T), в средната компонента – частици, намагнитващи се в полета между (0.3-0.6T), а в твърдата компонента – частици с коерцитивност в интервала (0.6-2T).

На фиг. 3 са показани типични примери от получените резултати. Сравнявайки интензитетите на меката, средната и твърдата компоненти, се вижда, че за всички проби меката компонента доминира в магнитния сигнал. Кривите на стъпково температурно размагнитване на меката компонента показват сходно поведение на всички проби (Фиг. 3). Кривата на размагнитване е вдлъбната и крайната разблокираща температура е при 580 °C, което потвърждава наличието на магнетит. За пробата от кв. Слатина (Фиг. 3 с) се наблюдава по-значимо намаляване на намагнитеността при температури около 200 °C, вероятно отразяващо температурното разблокиране на намагнитеността, носена от едри магнетитови частици. За пробите от Слатина, Надежда и Герена се забелязва разблокираща температура 200 °C в средната компонента (Фиг. 3 а, с, d), която също е свързана с температурното поведение на едри магнетитови частици с магхемитизирана обвивка.



Фиг. 3. Стъпково температурно размагнитване на съставна изотермична намагнитеност.

Резултатите от идентификацията на магнитните минерали показват, че:

- 1) Основните силно-магнитни окиси на желязото, съдържащи се в праховете от детски площадки, са: магнетит и магхемит (присъстващ вероятно като повърхностна обвивка върху едрите магнетитови частици).
- 2) Възможно е наличието и на титаномангнетит с малко количество титан в състава и/или магнетит с други йонни замествания в кристалната решетка.
- 3) Само в отделни проби се проявява наличие на хематит (високо-коерцитивен минерал).

3.2. Магнитни свойства на колекциите от отложена прах от детски площадки в гр. София

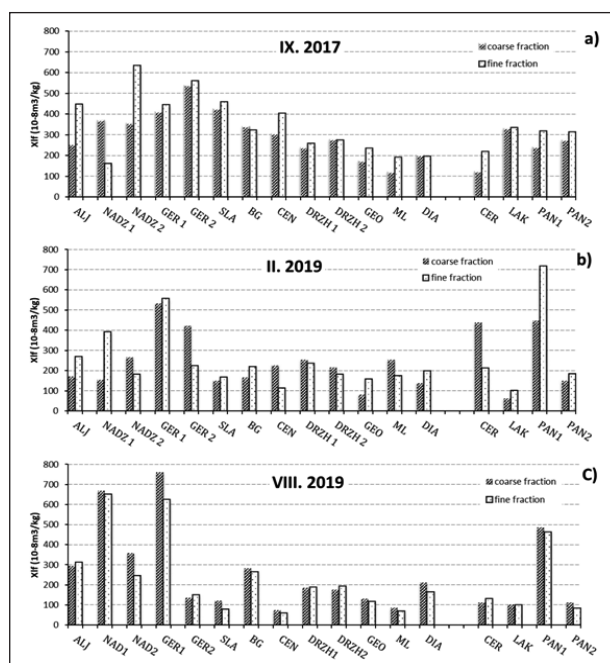
3.2.1. Магнитна възприемчивост

Магнитната възприемчивост е основна магнитна характеристика на естествените материали, която отразява способността на веществото да се намагнитва в приложено слабо магнитно поле (с големина, сравнима с тази на Земяното магнитно поле). Тя зависи главно от концентрацията на силно магнитни окиси на желязото в изследвания материал, но също така и от размерите на магнитните частици (Thompson and Oldfield, 1986).

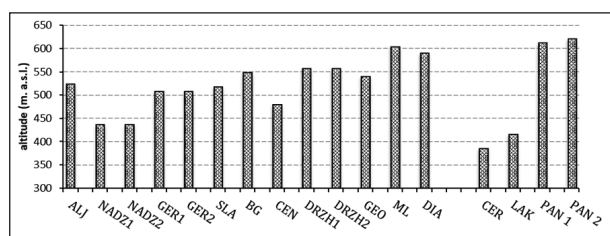
Праховите образци, събрани през трите кампании за опробване, бяха разделени на фина и едра фракция, за да се оцени приноса на най-важните източници на антропогенни частици – ФПЧ, които се отлагат от въздуха и могат да имат по-далечен източник, и едрите фракции, които произхождат от източници в непосредствена близост до локалитета на опробване. Резултатите от измерванията на магнитната възприемчивост на двете фракции за всяка от трите колекции проби са представени на Фиг. 4.

Магнитната възприемчивост на праховете варира в широки граници – от $62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ до $760 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$. Забелязва се, че за пробите, събрани през есента на 2017 г. (Фиг. 4 а) магнитната възприемчивост на дребната фракция е по-висока от тази на едрата фракция за 13 локалитета от общо 17. Най-високи стойности на χ се наблюдават в северните и северо-източни райони на София (Надежда, Герена, централната част, Слатина), а по-ниски – в югоизточните части (Дианабад, Младост, Дружба). В локалитетите извън София (Лакатник, Церово, Панчарево) магнитната възприемчивост има междинни стойности (Фиг. 4 а). Праховите проби, взети през февруари 2019 г. показват по-висока магнитна възприемчивост на едрата фракция за 12 локалитета, докато с на дребната фракция е по-висока само в 9 локалитета (Фиг. 4 б). Тази тенденция е засилена за пробите, взети през август 2019 г. (Фиг. 4 с), за които с на дребната фракция е по-висока от тази за едрата само в 5 локалитета. Наблюдаваната закономерност в магнитната възприемчивост на двете фракции може да се обясни ако се предположи, че в течение на обхванатия период от около 2 години намалява количеството на фината фракция в прахта, която се свързва главно с ФПЧ и отразява динамиката на атмосферните условия в целия градски ареал. Това означава, от друга страна, че качеството на атмосферния въздух в града като цяло се подобрява. По-значителният принос на магнитния сигнал на едрата фрак-

ция през 2019 г. показва, че вече доминират източници на замърсяване в непосредствена близост до съответния локалитет. И за трите периода на опробване прахта от детските площадки от кв. Надежда и кв. Герена систематично показват най-високи стойности на магнитната възприемчивост (Фиг. 4), което доказва, че замърсяването там се дължи на емисии от локални източници. От друга страна, ако съпоставим получените магнитни данни с тези за надморската височина на съответния локалитет (Фиг. 5), може да се забележи, че в ниските части на гр. София магнитното обогатяване на прахта е най-силно, а в тези с най-голяма надморска височина – най-слабо.



Фиг. 4. Магнитна възприемчивост (χ_f) на едрата (стълбчетата с raster на линии) и дребната (стълбчетата с raster на точки) фракции на праховете от детски площадки за трите периода на опробване. Названията на локалитетите са съгласно Таблица 1.

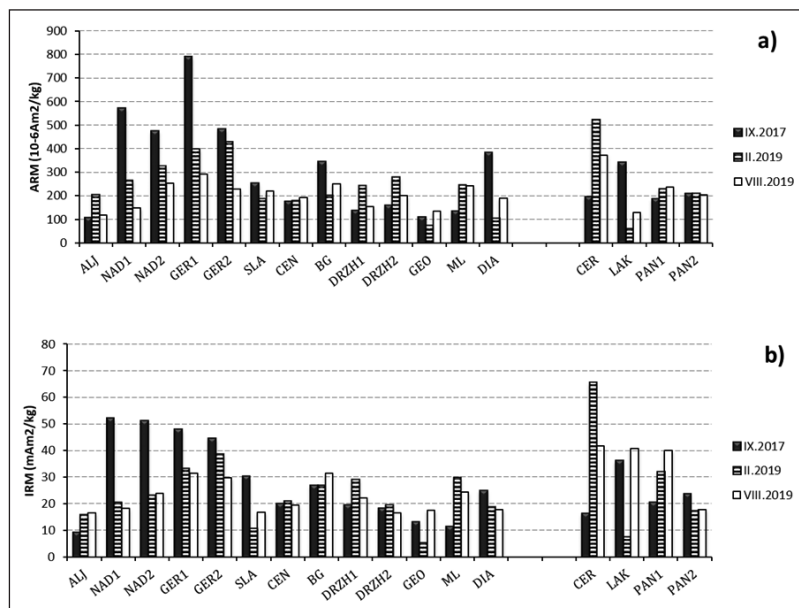


Фиг. 5. Надморска височина на опробваните локалитети.

Направените наблюдения позволяват да се направи извода, че магнитната възприемчивост отразява комбинираното влияние на локалните източници и на приноса от по-далечни източници в зависимост от особеностите на reliefa.

Изследването на лабораторно създадени остатъчни намагнитености има за цел установяването на свойствата на фракцията магнитни частици, която има стабилни магнитни свойства (т.е. остатъчна намагнитеност). Използвани са два вида лабораторна намагнитеност – безхистерезисна (ARM) и изотермична (IRM). Безхистерезисната намагнитеност е специфична с това, че се придобива най-ефективно от най-дребните еднородни частици магнетит (Banerjee et al., 1981; Egli and Lowrie, 2002), които имат размери от порядъка $\sim 0.03\mu\text{m}$ (Dunlop and Özdemir, 1997). За разлика от ARM, изотермична намагнитеност (IRM) придобиват най-ефективно по-едри псевдо-еднородни и многодоменни частици с размери от няколко микрона до десетки микрона.

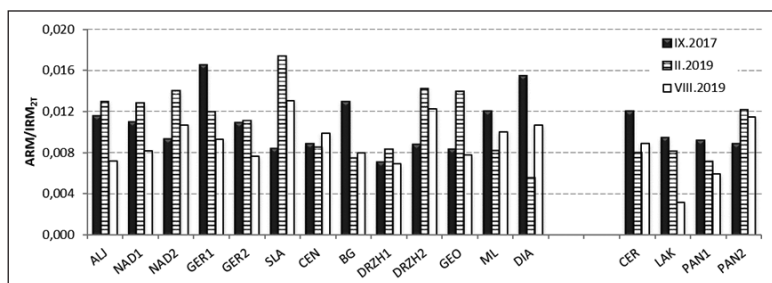
На Фигура 6 са показани резултатите от измерванията на ARM и IRM за събраните проби. Вижда се, че както и при магнитната възприемчивост, така и за ARM и IRM, пробите от 2017 г. показват най-високи стойности. Това означава, че магнитната фракция в прахта съдържа както дребни суб-микронни (т.е. еднородни), така и едри (многодоменни) феримагнитни частици. За локалитетите, показващи най-силни магнитни свойства се забелязва систематично понижаване на остатъчните намагнитености от септември 2017 г. до август 2019 г. (Фиг. 6), докато за останалите локалитети такава тенденция няма. Това е в съгласие с резултатите за магнитната възприемчивост.



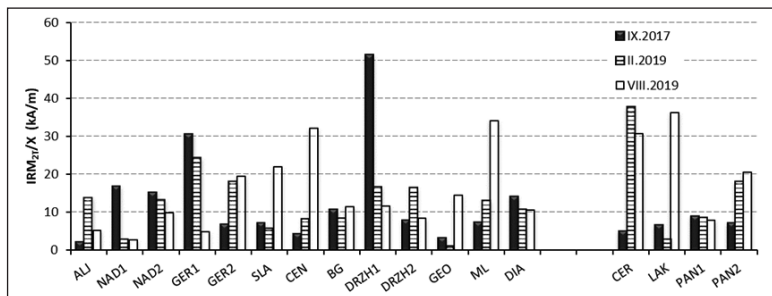
Фиг. 6. Безхистерезисна (ARM) и изотермична (IRM) намагнитеност на праховите проби от детски площадки.

3.2.2. Отношения на магнитните параметри като индикатори за размера на частиците.

Тъй като остатъчните намагнитености като големина зависят от количеството на съответните по размер частици (еднодоменни, многодоменни), за изследване на разпределението на размера на магнитните частици, в магнетизма на околната среда се използват различни отношения на магнитни параметри. При разглеждане на отношения на два параметъра, които зависят и от концентрацията, и от размера на дадена фракция частици, се премахва влиянието на концентрацията, тъй като се предполага, че тази фракция дава сравним принос и към двете величини. Най-често използваните отношения са: ARM/IRM_{100} ; $ARM/SIRM$; $SIRM/c$ (Thompson and Oldfield, 1986; Evans and Heller, 2003). Използването на тези отношения като индикатори за размера на частиците се базира на експериментално установената зависимост от размера поотделно на всяка една величина (Peters and Dekkers, 2003). Това се прави обикновено за синтетични минерали с предварително известно разпределение на размерите. Отношенията, в които се използват ARM и IRM_{2T} са чувствителни към наличието на стабилни еднодоменни частици, тъй като ARM се придобива най-ефективно от тях, а IRM_{2T} - от многодоменните частици (Maher, 1988). На Фиг. 7 и 8 са показани стойностите на отношенията ARM/IRM_{2T} и IRM_{2T}/c_{fine} за изследваните колекции прахове от детски площадки от София.



Фиг. 7. Вариации на отношението ARM/IRM_{2T} по образци за трите колекции прахове.



Фиг. 8. Вариации на отношението IRM_{2T}/c по образци за трите колекции прахове.

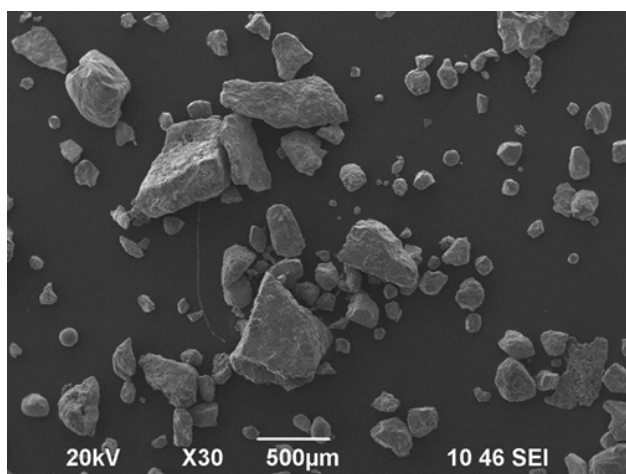
Стойностите на отношението ARM/IRM_{2T} имат максимални стойности за образци, в които има значително количество най-фини, стабилни еднодоменни частици (т.е. с размери ~ 0.03 mm) (Evans and Heller, 2003). От Фигура 7 се вижда, че за всеки локалитет отношението варира в рамките на изследвания период от около 2 години. За повечето локалитети отношението е по-високо за есенно-зимните месеци, но за няколко (Младост, Дианабад) и в летния сезон стойностите са завишени в сравнение с февруари 2019 г. Най-високи стойности на ARM/IRM_{2T} се наблюдават за локалитетите в Надежда, Герена, Слатина, което показва, че в тях фракцията частици, която носи остатъчна намагнитеност, е с най-дребни размери.

Отношението IRM_{2T}/c има максимални стойности за магнетитови частици с размери 0.1-2 mm (Peters and Dekkers, 2003). Стойностите на IRM_{2T}/c за изследваните прахови проби варират в границите 1 – 50 kA/m (Фиг. 8), които са в съгласие с данните за магнетитови частици с горните размери (Peters and Dekkers, 2003). Максималните стойности на отношението се наблюдават в локалитетите Дружба 1, Герена, Център, Церово, Лакатник. В локалитетите Център, Слатина, Младост, Лакатник се откроява силно завишено отношение IRM_{2T}/c за летния период на опробване в сравнение със стойностите за зимните месеци. Това показва, че през летния сезон там се натрупват много повече едри магнетитови псевдо-еднодоменни и многодоменни частици.

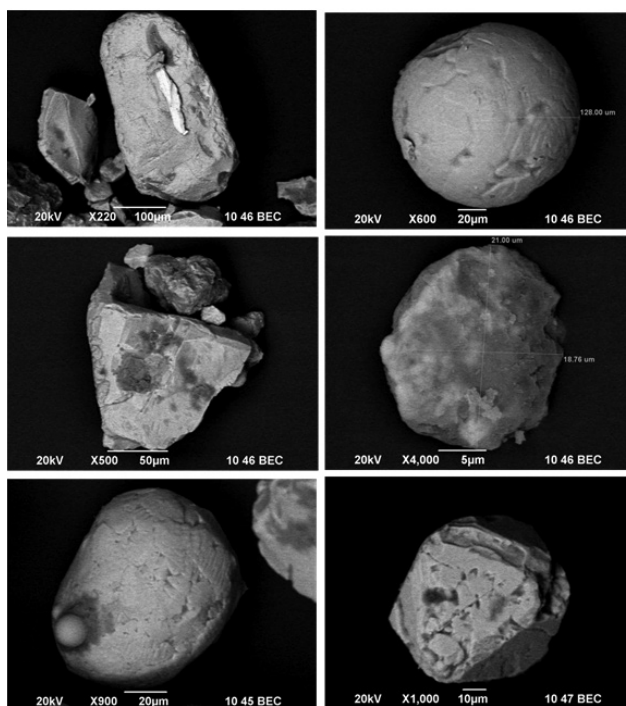
4. Морфология и елементен състав на антропогенните частици от прахта от детски площадки.

Изследванията със сканиращ електронен микроскоп (SEM) са проведени върху магнитни екстракти от избрани проби, събрани през трите кампании на опробване. Материалът, фиксиран върху държача на SEM е изследван в режим на вторично разсеяни електрони за придобиване на обща представа за вариациите в размера и формата на частиците. Снимките на единични частици са направени в режим на обратно отразени електрони. Тази методология за изследване на единични частици бе избрана за получаване на информация за съдържанието на елементи с по-голям атомен номер (т.е. металите), тъй като те са от интерес за целите на изследването. Наблюдавани са единични частици, на които е проведен и анализ на елементния състав, направен в центъра на частицата. Изследвани са няколко проби от различните колекции.

Както се вижда от Фиг. 9 и Фиг. 10, прахта от локалитета в кв. Дружба съдържа различни по размер антропогенни частици – от десетки микрона до по-едри от 100 μ m частици. По размер сферичните частици са най-едри. Те се характеризират със специфична морфология на повърхността, наподобяваща портокалова кора. Тази структура се формира в резултат на процеси, свързани с високо-температурно горене (Vassilev, 1992; Jordanova et al., 2006). Такива антропогенни частици обикновено се емитират от ТЕЦ при изгаряне на въглища, както и при определени индустриални металообработващи процеси. Елементният състав, определен в избрани области на изследваните частици показва доминиращ принос на окисите на желязото. В значително по-ниски концентрации присъстват алуминий и силиций.



Фиг. 9. Общ изглед на материал от обр. DRZH1 (кв. Дружба) в режим на вторично разсеяни електрони. Вижда се наличие на разнообразни по размер и форма частици – едри, неправилни; дребни, сферични.



Фиг. 10. SEM изображения на единични частици от проба DRZH1 (кв. Дружба) в режим на обратно отразени електрони.

5. Изводи и заключения

1. Основният магнитен минерал в праховете от детски площадки е магнетит (Fe_3O_4), магхемит ($\text{g-Fe}_2\text{O}_3$), както и титаномagnetит и/или магнетит с други замествания в кристалната решетка, които понижават температурата на Кюри.

2. Най-високи стойности на магнитната възприемчивост (c) са получени за праховете от детски площадки в североизточните и централни части на София, а най-ниски – в източните и югоизточни части. Подобна зависимост се наблюдава и за концентрацията на по-дребните частици, носещи остатъчните намагнитености (ARM, IRM).

3. Въз основа на получените резултати за вида, концентрацията и размера на магнитните частици в праховете, е направен извода, че през есенно-зимните месеци в праховото замърсяване доминира приноса от дребните ФПЧ, а през летния сезон – приноса от локалните източници (най-вече автомобилния трафик). Този извод се подкрепя и от факта, че през зимните месеци липсва листната маса на растителността, с която обикновено са оградени детските площадки, което позволява по-свободна циркулация и отлагане на фините частици.

4. Проследявайки времевата еволюция на магнитните характеристики, и по-специално на магнитната възприемчивост за обхванатия 2-годишен период, е установена тенденция на намаляване на c , което може да се свърже с подобряване на качеството на околната среда в града. Въпреки това, локалитетите в кв. Надежда, кв. Герена, както и в централната част, показват най-високо ниво на замърсяване.

5. Наблюденията със сканиращ електронен микроскоп на магнитни екстракти от прахове от няколко локалитета показват наличие на множество едри антропогенни частици с неправилна форма, както и сферични частици, образувани в резултат на високо-температурни технологични процеси. Всички антропогенни частици са силно обогатени с железни оксиди.

6. Магнитометричният метод успешно е приложен за установяване на степента на антропогенно замърсяване на детски площадки от гр. София. Установени са важни зависимости, свързани със сезонните особености в разпространението на антропогенните частици. Това показва, че методът може успешно да се прилага за дългосрочен мониторинг на качеството на околната среда в градовете.

Литература

- Banerjee, S. K., King, J., Marvin, J., 1981. A rapid method for magnetic granulometry with applications to environmental studies. *Geophysical Research Letters*, vol. 8, no. 4, 333-336.
- Dunlop, D. and Özdemir, Ö., 1997. *Rock Magnetism. Fundamentals and frontiers*, (D. Edwards, ed.), Cambridge Studies in Magnetism, Cambridge University Press.
- Egli, R. and W. Lowrie, 2002. Anhyseretic remanent magnetization of fine magnetic particles, *J. Geophys. Res.*, 107(B10), 2209, doi:10.1029/2001JB000671,
- Evans, M., Heller, F., 2003. *Environmental Magnetism. In: Principles and Applications of Enviromagnetism*. Academic Press, California, USA.

- Frias, M., de Rojas, M. I. S., 2002. Total and soluble chromium, nickel and cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish commercial cements. *Cement Concrete Res* 32(3), 435-440.
- Jordanova, D., Jordanova, N., Hoffmann, V., 2006. Magnetic mineralogy and grain-size dependence of hysteresis parameters of single spherules from industrial waste products. *Phys. Earth Planet. Inter.* 154, 255-265.
- Laidlaw, M. A. S., Mielke, H. W., Filippelli, G. M., Johnson, D. L., Gonzales, C. R. 2005. Seasonality and Children's Blood Lead Levels: Developing a Predictive Model Using Climatic Variables and Blood Lead Data from Indianapolis, Indiana, Syracuse, New York, and New Orleans, Louisiana (USA). *Environ Health Perspect.* 113(6), 793-800.
- Laidlaw, M. A., Taylor, M. P., 2011. Potential for childhood lead poisoning in the inner cities of Australia due to exposure to lead in soil dust. *Environ. Pollut.*; 159, 1-9.
- Lowrie, W., 1990. Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. *Geophysical Research Letters*, 17, 159-162.
- Maher, B. A., 1988. Magnetic properties of some synthetic submicron magnetites. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 94: 83-96.
- O'Reilly, W. 1984. *Rock and Mineral Magnetism*. Blackie & Son Ltd, Springer, US, 220 pp.
- Peters, C. and Dekkers, M. J., 2003. Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. *Phys. Chem. Earth*, 28, 659-667.
- Petrovský, E. and Elwood, B., 1999. Magnetic monitoring of air-, land- and water pollution. In: *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. Eds. B. Maher and R. Thompson, Cambridge Univ. Press., pp. 279-322.
- Thompson, R. and F. Oldfield, 1986. *Environmental Magnetism*, Allen & Unwin, Winchester, MA
- Vassilev, S.V. 1992. Phase mineralogy studies of solid waste products from coal burning at some Bulgarian thermoelectric power plants. *Fuel*, 71(6), 625-633.
- Wachtendorf, V., Kalbe, U., Krüger, O., Bandow, N., 2017. Influence of weathering on the leaching behaviour of zinc and PAH from synthetic sports surfaces. *Polym Test* 63: 621-631.
- Wong, J. W. C., Mak, N. K., 1997. Heavy metal pollution in children playgrounds in Hong Kong and its health implications. *Environ Technol.* 18: 109-115.

Geophysical magnetometric study on the degree of anthropogenic pollution at children playgrounds in the city of Sofia

Daniel Ishlyamski, Bozhurka Georgieva, Neli Jordanova

Geophysical magnetometric study on a collection of dust material from playgrounds in the city of Sofia and several sub-urban areas in its vicinity was carried out. The main aims of the study were: 1) evaluation of the degree of anthropogenic pollution at the urban playgrounds in Sofia; 2) tracking out the changes in the quality of environment during different seasons; 3) obtaining new data on the magnetic properties of anthropogenic settled dust. Experimental mineral magnetic data show that the main magnetic minerals are magnetite, maghemite and titanomagnetite. The obtained magnetic results are interpreted in relation to the degree of anthropogenic pollution by local (point) and areal (distant)

sources, related to the atmospheric air circulation in the city and the particulate matter (PM) distribution. Magnetic susceptibility of the fine-grained ($d < 1\text{mm}$) dust fraction for the locations, sampled in the autumn 2017 and January 2019 is higher than the susceptibility of the coarse ($d > 1\text{mm}$) fraction. Contrary, playground dust sampled in summer 2019 has magnetic susceptibility of the coarse fraction higher than that of the fine fraction. It is concluded that fine-grained PM pollution dominates during the autumn-winter seasons, while during the summer season local sources (mostly automobile traffic) dominate. Scanning electron microscopy observations on magnetic extracts from playground dusts show abundant presence of anthropogenic particles of irregular shape and spherules formed as a result of high-temperature technological processes. All anthropogenic particles are strongly enhanced in iron oxides. In some of them other chemical elements, like lead, zinc and antimony are also detected.