

## **Анализ на геоекологичното състояние на почви от индустриалните райони във Врачанския балкан. I. Алувиални и алувиално (делувиално)-ливадни почви от поречието на река Искър в участъка село Лютиброд - село Кунино**

**Венера Цолова\*, Мартин Банов, Милена Харизанова, Наталия Андреева, Ивона Никова**

*Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията „Н. Пушкиarov“*

**E-mail\***: [venera\\_tsolova@abv.bg](mailto:venera_tsolova@abv.bg)

### **Абстракт**

Основен замърсител в изследвания участък от поречието на р. Искър е първото в България минно-металургично предприятие „Елисейна“, което е специализирано в добив и производство на черна мед. Въпреки отрицателното въздействие на производствената му дейност върху околната среда, данните за замърсяването на почвите и до днес са ограничени. Настоящото изследване има за цел да запълни тази празнина. Геоекологичното състояние на почвите е изследвано чрез стандартизираните методи за определяне съдържанието на потенциално токсичните елементи Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd и Cr и рН (БДС ISO). Оценката на замърсяването е базирана на специално разработена скала, отчитаща стойностите на коефициента на токсичност и допълнително въведения индекс на замърсяване.

Резултатите показват, че промишленият добив на мед в района на с. Елисейна предизвиква различни нива на замърсяване на прилежащите до реката алувиални и алувиално (делувиално)-ливадни почви с мед, олово, цинк и арсен. Замърсяването се концентрира в почвите от землището на с. Лютиброд, но повишени (над фонови) концентрации на Pb се установяват по цялата дължина на изследвания речен участък. Индексът на замърсяване със средна стойност 1,8 (и диапазон на изменение 1,3-4,2) определя почвите в землището като средно полиметално замърсени с мед, олово, цинк и арсен. Тъй като не са установени незамърсени почви се налага строг и постоянен контрол на качеството на растителната продукция, отглеждана за храна и фуражи. Замърсяването с Ni има островен характер, концентриран в алувиалните и алувиално (делувиално)-ливадните почви от землищата на Мездра и Старо село.

**Ключови думи:** геоекология, почвено замърсяване, коефициент на токсичност, село Лютиброд, река Искър

## **Analysis of Geoeological State of Soils From Industrial Areas in the Vratsa Balkan. I. Alluvial And Alluvial (Diluvial) - Meadow Soils Along the Iskar River in the Sector Between Villages of Lyutibrod and Kunino**

**Tsolova Venera, Martin Banov, Milena Harizanova, Natalya Andreeva, Ivona Nikova**

*Institute of soil science, agrotechnologies and plant protection “N. Poushkarov”*

## Abstract

The main pollutant in the studied area of the Iskar river valley is the first Bulgarian mining and metallurgical enterprise “Eliseina”, founded in 1905 for the extraction and production of black copper. Regardless of the negative impact of its industrial activity on the environment, the data on soil pollution is still limited. The present study aims to fill up this gap. The geo-ecological status of soils was studied by standardized methods for determining the content of potentially toxic elements Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd and Cr, and pH (BDS ISO). The assessment of pollution is based on a specially developed scale that takes into account the coefficient of toxicity and additionally introduced pollution index.

Results show that the industrial production of Cu in the Eliseina village causes different levels of pollution of adjacent to the river alluvial and alluvial (diluvial) - meadow soils with copper, lead, zinc and arsenic. The pollution is concentrated in the land of Lyutibrod, but elevated (above background) concentrations of Pb are established in soils along the entire studied river section. The pollution index with an average value of 1.8 (range from 1.3 to 4.2) defines soils in the land of Lyutibrod as moderately polymetallic polluted with copper, lead, zinc and arsenic. Since the unpolluted soils have not been found there, the strict and permanent quality control of crop production used for food and fodder is needed. Soil pollution with Ni shows island nature, concentrated in the alluvial and alluvial (diluvial) - meadow soils in lands of Mezdra and Staro Selo.

**Key words:** geocology, soil pollution, toxicity coefficient, village Lyutibrod, Iskar River

Геохимичните методи за изследване на речните долини се основават на установения принцип, че пробите от речните седименти и от седиментите на заливните тераси генерират средната стойност на състава на изследвания участък от водосбора, нагоре от мястото на пробата, включително състава на антропогенното замърсяване (Birke et al., 2015). Тези седименти се смятат за най-представителните за повърхностните среди, и са най-често използваните в минали и сегашни програми за геохимично картографиране на околната среда (Reimann et al., 2014). Този принцип е използван и в настоящето изследване, за да се установят зоните на антропогенно замърсяване на почвите.

Основен замърсител в изследвания район от поречието на р. Искър е първото минно-металургично предприятие „Елисейна“, открито през 1905 г. за добив и производство на черна мед със седалище с. Елисейна. Медодобивното производство се основава на две основни металургични операции: топене на шихта от медни суровини до получаване на обогатен продукт (меден шейн с 35-45% мед) и

конвертиране на течния меден шейн до получаване на черна мед. От завода се генерират следните опасни твърди отпадъци: сулфатни оловни шламове от цикъла на мокрото пречистване на конверторните газове, съхранявани на депо и отпадъчни калциеви сулфит-сулфатни шламове, депонирани в изграденото хвостохранилище лагунен тип. Негативното въздействие на производствената дейност на завода върху местната речна система и почвена покривка изисква непрекъснато наблюдение. Тъй като в близост няма разположени пунктове от националната система за мониторинг на околната среда в България, данните за замърсяването в района и до днес са ограничени.

Целта на това изследване е да установи съдържанието на Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd и Cr и нивото на замърсяване на почвите, разположени по поречието на р. Искър в участъка с. Лютиброд - с. Кунино. Тези данни формират първата за района оценка на замърсяването и могат да се използват като базови при бъдещи изследвания.

## Материали и методи

Проучваната територия обхваща част от землищата на с. Лютиброд, с. Ребърково, с. Крета, гр. Мездра, с. Дърманци, с. Брусен, с. Старо село, с. Струпец, с. Долна Бешовица, гр. Роман, с. Радовене и с. Кунино (фиг. 1).

Методиката за картиране на съдържанието на Pb, Zn, Cd, Cu, As, Cr, Mn и Ni е разработена съгласно Инструкцията за определяне на вида и степента на замърсяването на земеделските земи по земища и режима на тяхното използване (МЗ, решение №29/28.06.1994 г.). Накратко, анализираната проба представлява смес от 9 единични проби, взети по следния начин: 1 проба в центъра на проучваната площ и 8 проби, взети в радиус от 5 m около нея. Всяка проба се взема от коренообитаемия слой (0-20 cm) и е представителна за 4 ha обработваеми площи и 10 ha ливади и пасища.

За да се установи фоновото съдържание на елементите в локален мащаб допълнително са картирани повърхностните хоризонти на няколко почвени разновидности, представителни за включените в изследването почви. Те са разположени в незамърсените земища и се използват като база за сравнение.

Разпределението на елементите по дълбочина на представителните за основните почвени разновидности образци е изследвано през 20 cm чрез картиране по метода на изкопаване на профили, описан в БДС ISO 10381-1,2,4:2014. Контролни проби от субхоризонтите (20 - 40 cm) на най-уязвимите към замърсяване почви, предвид на тяхното местоположение също са взети, за да се локализира дълбочината на замърсяване.

Общото съдържание на изследваните елементи е определено в съответствие със стандартите БДС ISO 14869-1:2002 и ISO 11047:1998. Общото съдържание на арсен в почвите е определено спектрометрично със сребърен диетилдитиокарбамат съгласно БДС 17.4.4.01:1979.

Коефициентите на токсичност (уравнение 1) и аномалност (уравнение 2) позволяват да се оцени съдържанието и нивото на замърсяване

с изследваните тежки метали:

$$K_t = C/MДК \quad (1),$$

$$K_{ан} = C/Cф \quad (2),$$

където:

C – концентрацията на елемента, в mg/kg;  
MДК – максимално-допустимата концентрация на елемента в почвите съгласно Наредба 3/01.08.2008 г.;

Cф – фоновата концентрация на елемента (Наредба 3/01.08.2008 г.).

Сумарният ефект на замърсителите е оценен чрез индекса на замърсяване (ИЗ, уравнение 3), предложен от Lee et al. (1998):

$$ИЗ = 1/n (K_{т1} + K_{т2} + K_{т3} + \dots K_{tn}) \quad (3),$$

където:

n е броя на елементите-замърсители.

За да се оцени степента на замърсяване са въведени 4 нива и 5 почвени зони:

Зона А – незамърсени земи:  $K_t, ИЗ < 1$ .

Зона В1 – слабо замърсени земи, 1 ниво на замърсяване:  $K_t$  от 1,1 до 2,0;  $ИЗ$  1,1-1,6.

Зона В2 – средно замърсени земи, 2 ниво на замърсяване:  $K_t$  от 2,1 до 3,0;  $ИЗ$  1,7-2,2.

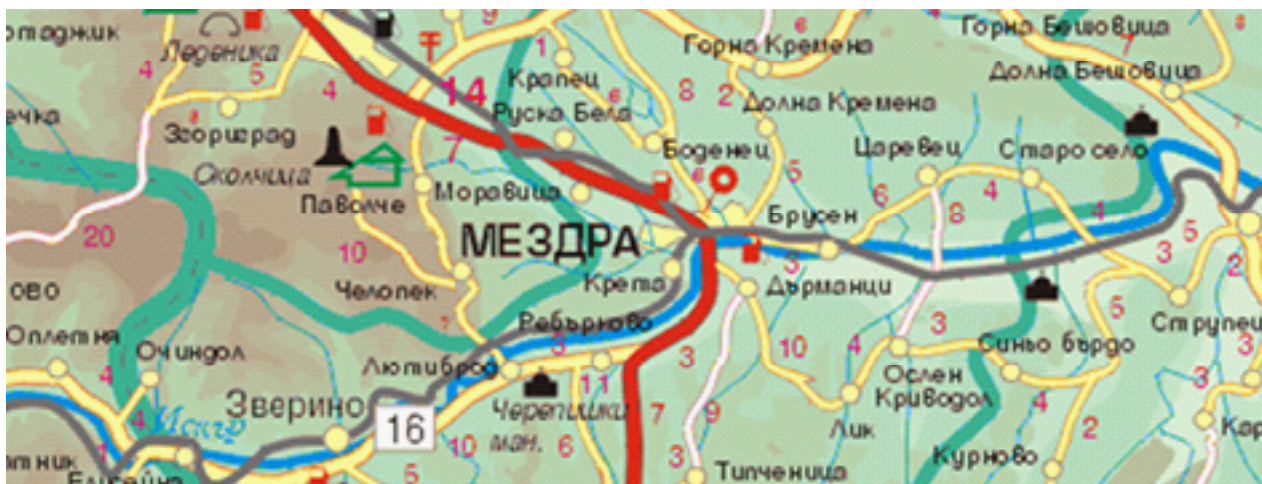
Зона В3 – силно замърсени земи, 3 ниво на замърсяване:  $K_t$  от 3,1 до 5,0;  $ИЗ$  2,3-2,8.

Зона С – опасно замърсени земи, 4 ниво на замърсяване:  $K_t$  над 5,0;  $ИЗ > 2,9$ .

## Резултати и обсъждане

Получените резултати показват, че замърсяването е концентрирано в землището на с. Лютиброд, където се установяват различни нива на акумулация и токсичност на олово, мед, цинк и арсен (табл. 1). Тук изследваните почви са обработваеми (639 дка) и граничат с малки площи, използвани като ливади (117 дка) и пасища (14 дка).

Във всички останали землища, с изключение на землището на с. Крета се установяват аномални концентрации на олово ( $K_{ан}$  1,1-1,8), които слабо надвишават фоновите и не предизвикват замърсяване.



**Фиг. 1.** Местоположение на проучваната територия

**Fig. 1.** Location of the researched area

**Таблица 1.** Основни статистически данни за съдържанието на тежки метали и металоиди (mg/kg) в повърхносните хоризонти на алувиални и алувиално (делувиално) - ливадни почви от землището на с. Лютиброд

**Table 1.** Basic statistical data on the content of heavy metals and metalloids (mg/kg) in surface layers of alluvial and alluvial (diluvial) – meadow soils in the land of Lyutibrod

Параметър Parameter	pH, H <sub>2</sub> O	Pb			Cu			Zn			As		
		C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt
Брой проби – 16; Number of samples - 16													
Мин. Min	7.2	190.0	7.3	1.6	380.0	9.6	1.1	495.0	4.6	0.9	39.0	3.9	1.6
Макс. Max	7.8	390.0	15.0	3.9	750.0	28.1	6.4	1150.0	14.2	3.9	62.0	6.7	2.7
Средно Average	7.4	272.7	10.5	2.6	558.5	16.5	3.1	775.0	8.8	2.2	47.9	4.9	1.95
CO SD	0.2	68.2	-	-	116.5	-	-	205.6	-	-	7.7	-	-

Легенда: С – концентрация; CO – стандартно отклонение; Кан - коефициент на аномалност; Кт – коефициент на токсичност

Legend: C – concentration; SD – standard deviation; Kab – aberration coefficient; Kt – toxicity coefficient





**Фиг. 2.** Схема на геопространието разпространение и нива на замърсяване с олово в изследваните почви от землището на с. Лютиброд

**Fig. 2.** Scheme of the geospatial distribution and lead toxicity levels in studied soils from the land of Lyutibrod



**Фиг. 3.** Диференциация в съдържанието на олово по дълбочина на алувиално (делувиално)-ливадни почви, мощни и средно мощни

**Fig. 3.** Lead content differentiation along depth of the alluvial (diluvial) – meadow soils (well and moderately developed)



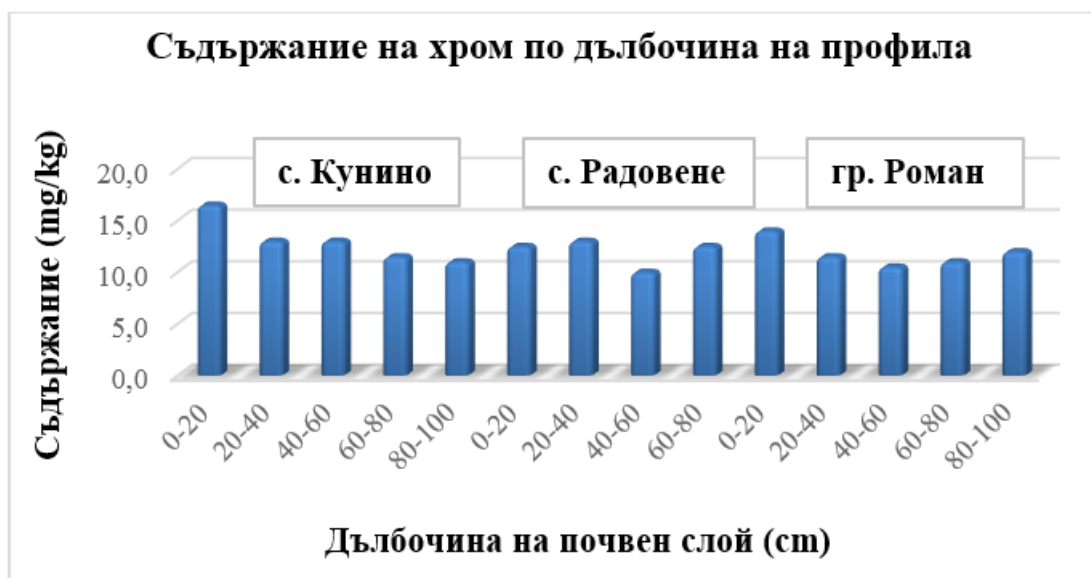
**Фиг. 4.** Диференциация в съдържанието на мед по дълбочина на алувиално (делувиално)-ливадни почви, мощни и средно мощни

**Fig. 4.** Copper content differentiation along depth of the alluvial (diluvial) – meadow soils (well and moderately developed)



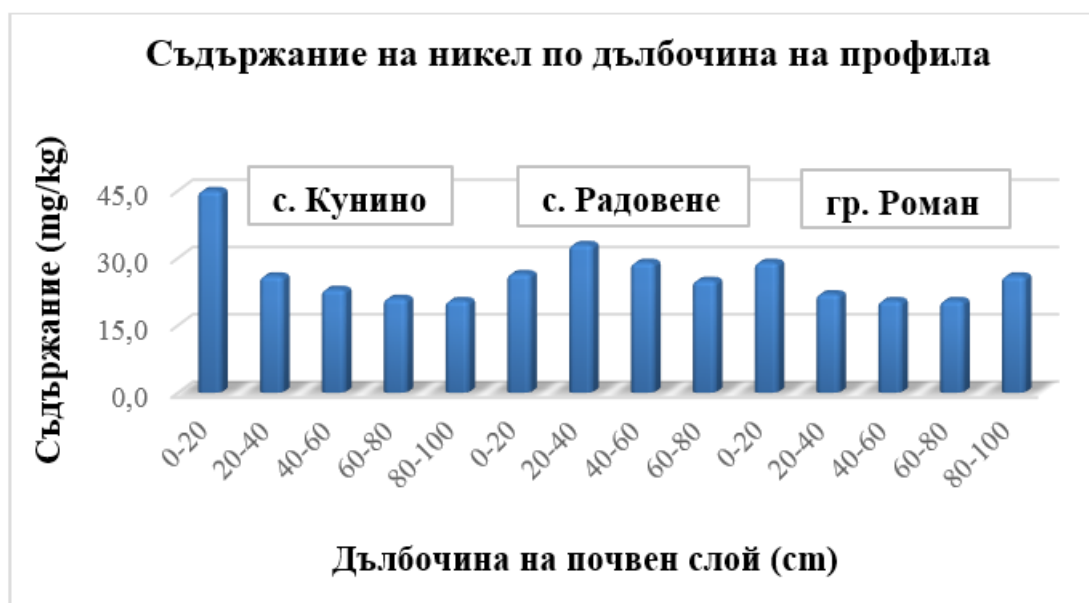
**Фиг. 5.** Диференциация в съдържанието на цинк по дълбочина на алувиално (делувиално)-ливадни почви, мощни и средно мощни

**Fig. 5.** Zinc content differentiation along depth of the alluvial (diluvial) – meadow soils (well and moderately developed)



**Фиг. 6.** Диференциация в съдържанието на хром по дълбочина на алувиално (делувиално)-ливадни почви, мощни и средно мощни

**Fig. 6.** Chromium content differentiation along depth of the alluvial (diluvial) – meadow soils (well and moderately developed)



**Фиг. 7.** Диференциация в съдържанието на никел по дълбочина на алувиално (делувиално)-ливадни почви, мощни и средно мощни

**Fig. 7.** Nickel content differentiation along depth of the alluvial (diluvial) – meadow soils (well and moderately developed)



**Фиг. 8.** Схема на геопространственото разпространение и нива на замърсяване с арсен в изследваните почви от землището на с. Лютиброд

**Fig. 8.** Scheme of the geospatial distribution and arsenic toxicity levels in studied soils from the land of Lyutibrod



**Фиг. 9.** Диференциация в съдържанието на арсен по дълбочина на алувиално (делувиално)-ливадни почви, мощни и средно мощни

**Fig. 9.** Arsenic content differentiation along depth of the alluvial (diluvial) – meadow soils (well and moderately developed)



Акумулацията на оловото в землището на с. Лютиброд се характеризира с високи стойности и токсичност, определяща 4 нива на замърсяване на земеделските площи (фиг. 2). Минималната стойност е 7-кратно по-висока от фоновото съдържание на елемента в българските почви (Наредба № 3), както и от определеното с това изследване местно фоново съдържание от 23,8 mg/kg в повърхностния хоризонт. В долулежащия пласт (20-40 cm) концентрацията на олово рязко намалява с до 7 пъти и в контролната проба е 41,0 mg/kg. Концентрирането на замърсителя в повърхностния хоризонт показва, че подпочвените води имат малка роля за разпространяване на замърсяването в този район. Вероятно поливните води, земеделските практики и аерозолното замърсяване са основните фактори, които влияят върху концентрацията на елемента в почвите.

В незамърсените райони се установява бимодално разпределение на оловото по дълбочина на почвения профил, при което дълбочинната акумулация може да превишава повърхностната до 1,7 пъти (фиг. 3). Това дава основание да се смята, че процесът на замърсяване на изследваните почви е протичал и в миналото.

Медта се концентрира в същите зони, но акумулацията ѝ в зона В2-В3 е много по-силна и достига опасно ниво на замърсяване (фиг. 2). Така тази зона се превръща в В3 - С, а разположената под нея зона В2 – в В3. Всъщност, в 70% от изследваните пунктове съдържанието на елемента превишава интервенционната концентрация от 500 mg/kg и се превръща в сериозна заплаха за околната среда. Това рефлектира във високи коефициенти на Кт, които достигат до 6,4. В субхоризонта концентрацията на мед рязко спада до 28,5 mg/kg и почти се изравнява с определената в това изследване местна фонова концентрация от 25,25 mg/kg за повърхностните хоризонти. Над фонови (анормални) концентрации на мед (Кан до 1,96) се срещат и в следващите землища от поречието на река Искър - на с. Ребърково и гр. Мездра, без да предизвикват замърсяване.

Данните от фиг. 4 показват, че медта също се концентрира в повърхностните хоризонти на почвите и постепенно намалява по дълбочина. Акумулацията ѝ в субхоризонтите протича рядко и освен в алувиално (делувиално)-ливадните почви, средно мощни от с. Радовене се наблюдава и с. Ребърково (алувиални почви, средно мощни), вероятно в резултат на агромилиоративни практики. Високите ѝ концентрации в дълбоките почвени хоризонти свидетелстват за минали замърсявания, предизвикани вероятно от покачване на подпочвените води в пределите на почвения профил.

Цинкът е третият елемент, който се акумулира в изследваните почви. Въпреки установените високи концентрации (до 1150,0 mg/kg) коефициентът на токсичност не е реципрочно висок и не надхвърля 2 ниво на замърсяване. То тази причина зоната В2-В3 се трансформира в В1-В2, като включва долулежащата зона В2. В другата прилежаща зона В2 е разположена точката с максимално замърсяване, определено като силно според използваната методика за оценка и я определя като зона В3. Зона В3, разположена в северозападна посока също е с по-ниско ниво на замърсяване – 2 степен или В2.

Повишени концентрации на цинк (100 - 110 mg/kg) се срещат и в землищата на с. Ребърково и с. Кунино, но те не оказват влияние върху Кт, който остава много нисък.

Разпределението на елемента по дълбочина на профилите също свидетелства за протекли в миналото акумулации в по-дълбоките слоеве и съвременна повърхностна акумулация, която понякога обхваща по-голяма част от почвения профил – до 40 cm (фиг. 5).

Елементите хром и никел присъстват с ниски концентрации в изследвания район. Съдържанието на хром, представено като средна стойност варира от 6,5 до 17,5 mg/kg в преобладаващата част от изследваните почви и само в землището на с. Лютиброд е по-високо от местния геохимичен фон (12,7 mg/kg) във всички почвени разновидности. Там то варира от 19,0 до 25,0 mg/kg, а средната стойност, 21,6 mg/kg е около 2 пъти по-висока от фоновата.

Тези концентрации образуват нищожно малки Кан и Кт.

По дълбочина на профилите съдържанието на хром варира слабо и незакономерно, вероятно в унисон с вариращите концентрации на елемента в подпочвените и поливните води. Все пак, повърхностната му акумулация е добре очертана и понякога е изнесена в слоя 20-40 cm както в алувиално-делувиално-ливадни почви, мощни, леко и тежко песъкливо-глинести от землищата на с. Радовене (фиг. 6) и Старо село.

Съдържанието на никел също е доста монотонно (22,3-26,5 mg/kg) след землището на с. Струпец, където варира около стойността на местния геохимичен фон (23,5 mg/kg). Въпреки, че в землището на с. Лютиброд не се установяват аномални концентрации на елемента, в землищата на Крета, Дърманци и Мездра и по-надолу в землището на с. Старо село се отчита постепенно повишаване на съдържанието му. В землищата на гр. Мездра и с. Старо село се обособяват единични зони със слабо замърсяване (B1) и концентрации на никел от 107,5 и 130,5 mg/kg съответно. В 4 масива от последното землище се установяват до 2 пъти по-високи концентрации от фоновете. Непосредствената им близост до реката не оставя съмнение относно източника на замърсяване.

По дълбочина на профилите разпределението на никел се описва от вдлъбната дъгообразна крива, много ясно очертана в почвите от землището на гр. Роман (фиг. 7).

Съдържанието на арсен е най-високо в землището на с. Лютиброд, където предизвиква от слабо до средно замърсяване на почвите. Зоните на акумулация са показани на фиг. 8. Съдържанието на арсен, подобно на оловото не достига интервенционната концентрация от 90 mg/kg, но силната токсичност на елемента изисква систематични изследвания.

## Заключение

Промишленият добив на мед в района на с. Елисейна и заустването на промишлените води в р. Искър предизвикват различни нива на замърсяване на прилежащите до реката алувиални и алувиално (делувиално)-ливадни почви с мед, олово, цинк и арсен. Замърсяването се концентрира в землището на с. Лютиброд, но повишени (над фонови) концентрации на Pb се установяват по цялата дължина на изследвания речен участък. Индексът на полиметално замърсяване със средна стойност 1,8 (и диапазон на изменение 1,3-4,2) определя почвите в землището на с. Лютиброд като средно замърсени с мед, олово, цинк и арсен. Медта е елементът с най-висок коефициент на токсичност и предизвиква опасно замърсяване на 36 дка, силно замърсяване на 479 дка, средно до слабо замърсяване на 102 дка обработваеми площи, 14 дка пасища и 104 дка ливади и слабо замърсяване на 22 дка обработваеми площи. Тъй като в землището не са установени незамърсени почви се налага строг контрол на качеството на растителната продукция, отглеждана за храна и фуражи. Замърсяването с Ni има островен характер, концентриран в землищата на Мездра и Старо село.

## Литература

BDS ISO 14869-1: 2002. Soil quality. Mineralization for the determination of total content of elements. Part 1: Mineralization with hydrofluoric and perchloric acid.

BDS ISO 10381-1: 2014. Soil quality. Sampling. Part 1: Guidance on the design of sampling programmes.

BDS ISO 10381-2: 2014. Soil quality. Sampling. Part 2: Guidance on sampling techniques.

BDS ISO 10381-4: 2014. Soil quality. Sampling. Part 4: Guidance on the procedure for investigation of natural, near-natural and cultivated sites.

BDS 17.4.4.01:1979. Protection of Nature. Soil. Indicators of soil quality. Methods for the determination of arsenic.

**Birke, Manfred, Uwe Rauch, Jens Stummeyer, 2015.** How robust are geochemical patterns? A comparison of low and high sample density geochemical mapping in Germany. *Journal of Geochemical Exploration* 154 (2015) 105–128.

ISO 11047:1998. Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc – flame and

electrothermal atomic absorption spectrometric methods.

**Lee, J.S., Chon H.T., Kim K.W., 1998.** Migration and dispersion of trace elements in the rock–soil–plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea. *J. Geochem. Explor.* 65:61–78.

Ministry of Agriculture, 1994. Instructions for determining the type and degree of contamination of agricultural lands along territories and land use (Decision №29/06.28.1994).

Ordinance № 3 from 1 August 2008 on the admissible content of harmful substances in soils. Issued by the Ministry of Environment and Water, Ministry of Health and Ministry of Agriculture and Food. State Gazette, 71 (BG).

**Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., O'Connor, P. (Eds.), 2014.** Chemistry of Europe's Agricultural Soils, Part A. Methodology and Interpretation of the GEMAS Data Set. *Geologisches Jahrbuch*, B-102, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (528 pp.).