

Анализ на геоекOLOGичното състояние на почви от индустриалните райони във Врачанския балкан. II. Делувиално- и алувиално (делувиално)-ливадни почви от поречието на река Глухарка (село Лютаджик) и река Лева (село Згориград)

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

Абстракт

Селата Лютаджик и Згориград са средища на рудодобивната промишленост още от древни времена. Понастоящем, добивът на медни и цинкови руди с високо съдържание на самородно олово е прекратен, но геоекOLOGичното състояние на почвите остава не изяснено. Тази статия представя екологична оценка на съдържанието на потенциално токсичните елементи Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd и Cr в делувиално- и алувиално (делувиално)-ливадните почви от поречието на р. Глухарка в землището на с. Лютаджик и на р. Лева, в землището на с. Згориград. В изследването са използвани аналитичните и почвоведските методи, описани в част I.

В землищата на селата Лютаджик и Згориград се установява високо ниво на замърсяване на почвите. В землището на с. Лютаджик са замърсени 259,4 дка делувиално-ливадни почви, слабо каменисти, средно мощни, средно пясъкливо-глинести с олово, от които 21 дка опасно замърсени и с мед.

В землището на с. Згориград като химически деградирани са определени 341 дка алувиално (делувиално)-ливадни почви, мощни, средно пясъкливо-глинести. Те са замърсени в особено опасна степен, като в 11 дка е установен индекс на замърсяване 14,7. Тази изключително висока стойност, резултат от комбинирания ефект на няколко токсични микроелементи (Pb, Cu, Zn, As и Cd) обрича на продължителна деградация функциите на почвите и създава безпрецедентен здравен риск.

Ключови думи: почви, геоекология, тежки метали, коефициент на замърсяване, Лютаджик, Згориград

Analysis of geoeological state of soils from industrial areas in the Vratsa Balkan. II. Diluvial and alluvial (diluvial) - meadow soils along the Gluharka river (village of Lyutadzhik) and the Leva river (village of Zgorigrad)

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

Institute of soil science, agrotechnologies and plant protection "N. Poushkarov"

Abstract

The Lyutadzhik and Zgorigrad villages are centers of the mining industry since ancient times. Nowadays, the extraction of copper and zinc ores with high nugget lead is terminated, but the geoecological status of soils remains not clear. This article presents the ecological assessment of content of potentially toxic elements Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd and Cr in diluvial and alluvial (diluvial) - meadow soils along the Gluharka river in the land of Lyutadzhik village and the Leva river in the land of Zgorigrad village. The same analytical methods and sampling procedures as described in Part I are used.

High levels of soil pollution are established in the Lyutadzhik and Zgorigrad villages. In the Lyutadzhik village, 259.4 ha of deluvial-meadow soils (loamic) are contaminated with lead, 2.1 ha of which are dangerously contaminated with lead and copper.

In the Zgorigrad village, 34.1 ha of alluvial (diluvial)-meadow soils (loamic) are classified as chemically degraded. They are contaminated in an extremely dangerous extent, whereat a pollution index of 14.7 is established in 1.1 ha of soils. This an extremely high value resulting from the combined effect of several toxic trace elements (Pb, Cu, Zn, As and Cd) could doom to continued degradation of soil functions and create an unprecedented health risk.

Key words: soils, geoecology, trace elements, toxicity coefficient, Lyutadzhik, Zgorigrad

Комплексните характеристики на речните утайки могат да се използват при геохимичното проучване на околната среда, тъй като представят фоновите стойности на елементите и позволяват обособяването на геохимични аномалии (Spadoni, 2006). Въпреки това, някои автори (Carranza, 2010; Reimann, 2005) смятат, че се изисква внимателно обмисляне на процеса на изследване, включително на морфологията на територията, типа проби и целите на статистическата обработка и представяне, като част от процеса на вземане на решения. Изобилието от пространствена информация и данни за речните седименти следва да бъдат подходящо анализирани и подкрепени с различни статистически и картографски техники, особено в области, характеризиращи се с комплексна геология, минерализация и човешкото въздействие (Lancianese&Dinelli, 2015). В локален мащаб тези елементи се комбинират в почвените територии от поречията на реките Глухарка и Лева, преминаващи през землищата на селата Лютаджик и Згориград. И двете села са средища на рудодобивната промишленост още от древни времена. В района и на двете села има изградени хвостохранилища, които усилват антропогенното въздействие и променят

естественото разпространение на редица химични елементи. Село Згориград е преобразено от една от най-зловещите минни трагедии в света. На 1 май 1966 г. дигата на хвостохранилището, използвано от рудник „Мир“ (наследник на мини „Плакалница“ и „Седмочисленици“) се къса и над половин милион кубически метра маса от тежки метали, цианиди и инертни материали залива село Згориград, минава през прохода „Вратцата“ и стига до централната част на град Враца. Разигралата се трагедия остава трайни последици, както в здравен, така и в екологичен аспект.

Екологичната тежест в землището на с. Лютаджик и района на хвостохранилище „Лютаджик“, която също е свързана с рудодобивната и преработвателна промишленост се смята за силно органичена след преустановяване на експлоатацията му през 1997 г. и последващата му рекултивация и консервация. Тези твърдения се базират по-скоро на очаквания ефект, отколкото на реални данни за състоянието на почвите в района, тъй като в близост и до двете землища няма разположени пунктове от националната система за мониторинг на околната среда.

Целта на настоящето изследване е да представи данни за съдържанието на Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd и Cr, и нивото на замърсяване на почвите в землищата на селата Лютаджик и Згориград. Тези данни формират първата за района оценка на замърсяването и могат да се използват като база за сравнение при бъдещи изследвания.

Материали и методи

В изследването са използвани аналитичните и почвоведските методи, описани в част I. Почвено проучване е проведено 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.). Общото съдържание на изследваните елементи е определено в съответствие със стандартите БДС ISO 14869-1:2002 и ISO 11047:1998. Общото съдържание на арсен е определено съгласно БДС 17.4.4.01:1979.

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

Коефициентите на токсичност (уравнение 1) и аномалност (уравнение 2) са изчислени както следва:

$$K_t = C/MДК \quad (1),$$

$$K_{ан} = C/Cф \quad (2),$$

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 (полиметален) ефект на замърсителите е оценен чрез индекса на замърсяване (Lee et al., 1998, уравнение 3):

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

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

Основният замърсител по поречието на р. Глухарка в землището на с. Лютаджик е оловото (табл. 1). Най-силно токсичните му концентрации са установени в постоянните тревни площи, използвани като ливади и пасища (K_t 2,54 и 4,80 и съдържание 380,5-624,0 mg/kg).

Тези концентрации определят развитите там делувиално-ливадни почви, слабо каменисти, средно мощни, средно пясъкливо-глинести като средно и силно замърсени – зона В2, фигура 1. Имайки предвид изследване на Златарева (2005) може да се каже, че в изследваните почви съдържанието на олово е най-малко 2.7 пъти по-високо от установеното в ливади и пасища от Централна Стара планина (средно 25.7 mg/kg).

В обработваемите земи също се установяват токсични концентрации на олово, които не надхвърлят 1 ниво на замърсяване, зона В1 (фиг. 1). Във всички изследвани пунктове съдържанието на олово е по-високо от фоновото (Наредба 3/01.08.2008 г.), за което вероятно допринася и транспортната дейност, свързана с експлоатацията на хвостохранилището.

Съдържанието на мед е предимно по-високо от фоновото (34 mg/kg), но само в 1 масив с площ 21 дка се отчита слабо замърсяване. $ИЗ$ в тази масив е 2.99, което го определя като опасно полиметално замърсен с олово и мед - зона С (фиг. 1). Концентрацията на Cd в тази зона

достига максимално-допустимата стойност от 2.5 mg/kg, но според възприетите критерии не се класифицира като токсична.

Съдържанието на Cd, Zn и As е по-високо от фоновото, както при медта, но не достига токсични нива, докато съдържанието на елементите Ni и Cr слабо варира около фоновите стойности. Според коефициента на аномалност (средна стойност) елементите се подреждат в следния ред на намаляващи концентрации: Cd (2.4) > As (2.0) > Zn (1.6) > Pb (1.4) > Ni (0,60) > Cu (0.4) > Cr (0,17). Трябва да отбележим, че в 37% от изследваните проби съдържанието на Cd е под границата на откриване (< 1 mg/kg).

В контролната проба от алувиално (делувиално)-ливадните почви също се установяват над фонове концентрации на изследваните елементи, което показва, че антропогенното въздействие върху почвената покривка се простира и извън землището на с. Лютаджик.

Алувиално (делувиално)-ливадните почви (мощни, средно песъкливо-глинести) от поречието на р. Лева са засегнати много по-силно от добива на медни и цинкови руди с високо съдържание на олово в резултат на аварията през 1966 г. с хвостохранилището.

Проведените изследвания показват, че съдържанието на Pb, Cd, Zn, As и Cu превишава от 1,2 до 57,5 пъти МДК, определени в Наредба 3 (табл. 2). Най-силно е замърсяването с олово, което в 67% от изследваните пунктове надвишава интервенционната концентрация с 1,2 до 11,5 пъти. Това формира 2 две зони на замърсяване B1 и C. Разпространението на замърсяването е показано на фиг. 2 и 3.

Високите остатъчни концентрации на елементите и силната им токсичност, особено на олово в хвостохранилището (участъка пред запазената дига) показват, че риска от замърсяване е огромен и предсказуем при увеличаване на количеството на валежите. По тази причина е необходимо да се извършат рекултивационни дейности не само за депониране на остатъчните количества хвост, но и цялостно планиране на рекреационни дейности.



Фиг. 1. Схема на геопростратвеното разпространение и нива на замърсяване с олово и мед в изследваните почви от землището на с. Лютаджик

Fig. 1. Scheme of the geospatial distribution and toxicity levels of lead and copper in studied soils from the land of Lyutadzhik

Таблица 1. Основни статистически данни за съдържанието на тежки метали и металоиди (mg/kg) в повърхностния слой на делувиално- и алувиално (делувиално)-ливадни почви от поречието на р. Глухарка в землището на с. Лютаджик

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

Параметър Parameter	pH, H ₂ 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 – 19; Number of samples - 19													
Мин. Min	6.1	70.5	2.7	0.6	27.0	0.8	0.1	70.0	0.8	0.2	9.0	0.9	0.4
Макс. Max.	7.8	624.0	24.0	4.8	165.0	4.9	1.2	270.0	3.1	0.7	27.0	2.7	1.0
Средно Average	7.3	164.6	6.3	1.4	67.2	2.0	0.4	138.4	1.6	0.4	20.3	2.0	0.8
CO SD	0.5	133.5	-	-	33.2	-	-	52.0	-	-	4.7	-	-
Контролна проба в алувиално (делувиално)-ливадни почви – фонова стойност													
Control sample in alluvial (diluvial)-meadow soils – background value													
Средно Average	7.5	96.5	3.7	0.8	51.5	1.5	0.2	100.0	1.1	0.3	17.0	1.7	0.7

Легенда: C – 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. 1. Схема на геопропространственото разпространение и нива на замърсяване с олово и мед в изследваните почви от землището на с. Лютаджик

Fig. 1. Scheme of the geospatial distribution and toxicity levels of lead and copper in studied soils from the land of Lyutadzhik



Фиг. 2. Схема на геопрострaнственото разпространение и нива на замърсяване с олово, мед, цинк, арсен и кадмий в изследваните почви от землището на с. Згориград след хвостохранилището
Fig. 2. Scheme of the geospatial distribution and toxicity levels of Pb, Cu, Zn, As and Cd in studied soils from the land of Zgorigrad after the tailing pond



Фиг. 3. Схема на геопрострaнственото разпространение и нива на замърсяване с олово, мед, цинк, арсен и кадмий в изследваните почви от участъка с. Згориград – гр. Враца
Fig. 3. Scheme of the geospatial distribution and toxicity levels of Pb, Cu, Zn, As and Cd in studied soils from the section between Zgorigrad village and Vratsa town

Таблица 2. Основни статистически данни за съдържанието на тежки метали и металоиди в повърхностния слой на алувиално (делувиално)-ливадни почви от поречието на р. Лева в землището на с. Згориград

Table 2. Basic statistical data on the content of heavy metals and metalloids (mg/kg) in surface layers of alluvial (diluvial) – meadow soils along the Leva River in the land of Zgorigrad

Параметър Parameter	pH, H ₂ O	Pb			Cu			Zn		
		C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt
Брой проби – 15; Number of samples - 15										
Мин.										
Min	6.1	75.0	2.9	0.6	35.0	1.0	0.1	95.0	1.1	0.2
Макс.										
Max	7.8	5745.0	221.0	57.5	500.0	14.7	3.3	1800.0	20.5	4.5
Средно										
Average	7.4	1310.1	50.34	11.9	256.5	7.5	1.3	980.0	11.1	2.6
CO										
SD	0.4	1488.5	-	-	152.4	-	-	588.4	-	-
Хвостохранилище; Tailing pond										
Средно										
Average	7.1	29925.0	1151.0	230.2	4375.0	128.7	31.3	15059.0	171.1	38.6
Контролна проба в алувиално (делувиално)-ливадни почви – фонова стойност										
Control sample in alluvial (diluvial)-meadow soils – background value										
Средно										
Average	7.6	75.0	2.9	0.6	35.0	1.0	0.1	95.0	1.1	0.2

Заклучение

В землищата на рудодобивните райони във Врачанския балкан се установява високо ниво на замърсяване на почвите. В землището на с. Лютаджик са замърсени 259.4 дка делувиално-ливадни почви, слабо каменисти, средно мощни, средно пясъкливо-глинести с олово, от които 21 дка са опасно замърсени и с мед.

В землището на с. Згориград като химически деградирани са определени 341 дка алувиално-делувиално-ливадни почви, мощни, средно пясъкливо-глинести. Те са замърсени в особено опасна степен, като в 11 дка е установен индекс на замърсяване 14,7. Тази изключително висока стойност, резултат от комбинирания ефект на няколко токсични микроелементи (Pb, Cu, Zn, As и Cd) обрича на продължителна деградация

функциите на почвите и създава безпрецедентен здравен риск.

Тези резултати налагат да се предвиди постоянен мониторинг на замърсените територии и да се изготви оценка на риска за здравето на населението.

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

Carranza E.J.C., 2010. Mapping of anomalies in continuous and discrete fields of stream sediment geochemical landscapes. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 10, 171–187.

ISO 11047:1998. Determination of cadmium, chro-

Таблица 2 Продължение
Table 2 Continue

Параметър Parameter	As			Cd		
	C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt
Брой проби – 15; Number of samples - 15						
Мин.						
Min	8.0	0.8	0.3	< 1.0	-	-
Макс.						
Мах	140.0	14.0	5.6	6.5	16.3	2.8
Средно						
Average	81.9	8.2	3.2	5.0	12.5	2.0
CO						
SD	54.5	-	-	1.0	-	-
Хвостохранилище; Tailing pond						
Средно						
Average	670.0	67.0	22.3	88.5	221.3	35.4
Контролна проба в алувиално (делувиално)-ливадни почви – фонова стойност						
Control sample in alluvial (diluvial)-meadow soils – background value						
Средно						
Average	8.0	0.8	0.3	< 1.0	-	-

mium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc – flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.

Lancianese, Valerio, Enrico Dinelli, 2015. Different spatial methods in regional geochemical mapping at high density sampling: An application on stream sediment of Romagna Apennines, Northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 154 (2015) 143–155.

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., 2005. Geochemical mapping: technique or art? *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 5, 359–370.

Spadoni, M., 2006. Geochemical mapping using a geomorphologic approach based on catchments. *J. Geochem. Explor.* 90, 183–196.