

ПРИСЪСТВИЕ И РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА АРСЕН В ХУМУСНИЯ ХОРИЗОНТ ОТ БОБОВДОЛСКАТА КОТЛОВИНА

**Александър Здравков¹, Калин Русков¹, Ивона Никова², Бисер Христов², Димитър Петров¹,
Димитър Бакърджиев¹**

¹Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; alex_zdravkov@mgu.bg

²Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията "Никола Пушкарров"

РЕЗЮМЕ. Цел на настоящето изследване е пространствен анализ и оценка на съдържанието на As в почви от района на топлоелектрическата централа Бобов дол. Почвените проби са взети по предварително избрана полигонова мрежа, така че максимално равномерно да покриват избраните за изследване площи. Извършен е предварителен статистически анализ на данните за оценка на разпределението на елемента As и изключването на грешни стойности. Интерполацията на данните е направена по геостатистическите методи кригинг и вариограмен анализ. Анализът на променливостта в данните, извършен по метода вариограмен анализ, показва най-плавно изменение на съдържанията в изток-западна посока. Участъци с по-високи съдържания на As се установяват в западна посока от топлоелектрическата централа.

OCCURRENCE AND DISTRIBUTION OF ARSENIC IN SOILS AROUND THE BOBOV DOL THERMOELECTRIC POWER PLANT

Alexander Zdravkov¹, Kalin Ruskov¹, Ivona Nikova², Biser Hristov², Dimitar Petrov¹, Dimitar Bakardjiev¹

¹University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; alex_zdravkov@mgu.bg

²Institute of Soil Science, Agrotechnologies and Plant Protection "Nikola Poushkarov"

ABSTRACT. The aim of this study is spatial analysis and assessment of the content of As in soils in the area of the Bobov Dol thermoelectric power plant. Soil samples were taken according to previously selected polygonal network. The sample locations ensure evenly cover of the selected area of interest. A preliminary statistical analysis of the data was performed in order to evaluate the distribution of As and exclusion of erroneous values. Interpolation of the data was made by kriging geostatistical methods and variogramme analysis. The analysis of the variability in the data showed the most gradual change of the contents in the east-west direction. Areas with higher contents of As are found to the west of the Thermal power plant.

Въведение

С изобретяването на парната машина и интензивната индустриална революция от средата на 18 и 19 век, въглищата добиват съществено значение и постепенно се превръщат в един от основните фактори на икономическия растеж. Повече от 100 години въглища с различен ранг и от различни части на света се използват като един от основните енергийни източници, както и в разнообразни производствени процеси. По данни на Американската енергийна информационна администрация (EIA) годишното производство на въглища за 2006г. е около 6,1 милиарда тона, с тенденция към увеличение до около 9 милиарда тона към 2030г., главно за сметка на увеличения добив в развиващите се страни и Китай. Според Световната въглищна асоциация (<http://www.worldcoal.org>) около 40% от световния добив на въглища се използва за производството на електрическа енергия в ТЕЦ. По данни на Министерството на икономиката, енергетиката и туризма за 2007 г. производството на електрическа енергия от въглища в България възлиза на 5354 МВт

(включва електричеството, произведено в ТЕЦ и ко-генерационни мощности), което съставлява около 48% от електропроизводството в страната. Посочените данни недвусмислено показват изключителното икономическо значение на въглищата, както в България, така и в световен мащаб. Въпреки това, следва да се отбележи, че утилизацията на въглища в ТЕЦ или други индустриални предприятия представлява компромис с околната среда, тъй като е свързана с отделянето на значителни количества CO₂, N₂, NO_x, SO₂, пепел, токсични елементи и други. Това е и причината въглища и пепелите, получени при изгарянето им, да бъдат интензивно изследвани, във връзка с изучаване на съдържащите се в тях елементи-примеси и тяхното поведение по време на горивния процес. Обзор на обширните изследвания могат да бъдат намерени в работите на Ratafia-Brown (1994), Xu et al. (2003), Юдович и Кетрис (2005) и Кортенски (2011).

Настоящото изследване е фокусирано върху изучаване влиянието на ТЕЦ Бобов дол върху почвената характеристика в района на централата. По-специално,

изследвано е съдържанието и формата на присъствие на As в хумусния почвен хоризонт от района на ТЕЦ Бобов дол. Актуалността на изследването е обусловена от факта, че арсенът е елемент с подчертано проявен негативен ефект върху човешкия организъм, изразяващ се в нарушение на функциите на различни органи и развитие на ракови клетки (Smith et al., 1998; Yudovich, Ketris, 2005).

Арсенът, както и част от неговите съединения са летливи, в резултат, на което при горенето на въглищата той преминава в газовата фаза, най-често под формата на As^0 , AsO , As_2O_3 и др. В този случай съществено значение върху поведението му при горенето оказват фактори като дизайна на горивната камера, температурата на горене, количеството на кислорода, температурата на газовете извън горивната камера и скоростта на намаляването ѝ и др. (Yudovich, Ketris, 2005). Само една малка част от арсена, обаче, остава в газова фаза и се изхвърля в атмосферата заедно с димните газове. По-голямото количество арсен кондензира, предимно върху по-фините пепелни частици, в резултат на изстиването на димните газове след излизането им от горивната камера (Ratafia-Brown, 1994; Xu et al., 2003; Yudovich, Ketris, 2005).

Съвременните топлоелектрически централи обикновено са оборудвани с устройства за улавяне на пепелта (циклони, гравитационни прахоуловители, електростатични филтри, ръкавни филтри), ефективността на които, в зависимост от използваната технология, варира от 70 до над 99%. Въпреки това, една част от увлечената с димните газове пепел неизбежно преминава през филтрите и се изхвърля в атмосферата през комина на ТЕЦ. Това са предимно фини пепелни частици с размери най-често под 10 μm , а в много случай и със субмикронни размери, които са и най-опасните, тъй като обикновено съдържат повишени концентрации от някои тежки метали и токсични елементи (Helble, Sarofim, 1993; Helble, 1994; Meij, 1994; Ratafia-Brown, 1994; Huang et al., 2004 и др.). Това е предпоставка за замърсяване на почвите и водите в района около централата.

Методика на изследването

Настоящото изследване е фокусиране върху изследване на съдържанието и формата на присъствие на арсена в почвите от район на ТЕЦ Бобов дол и връзката му с електроцентралата. ТЕЦ Бобов дол се намира на около 70 km югозападно от София и на около 10 km западно от гр. Дупница. Централата разполага с 3 блока с обща инсталирана мощност около 600 MW. Блоковете са снабдени с прахоулавящи устройства – тристепенни електростатични филтри с ефективност на задържане на пепелните частици до 99%. Централата първоначално е проектирана да използва кафявите въглища от Бобовдолския въглищен басейн. През последните десетина години, обаче, поради постепенното намаляване на добива на въглища от мини Бобов дол, се налага промяна в суровинната база на централата. Понастоящем, в ТЕЦ Бобов дол се изгарят предимно лигнитни въглища от Чукуровския, Белобрежкия и Станянския басейн, както и малко количество кафяви въглища от Бобовдолския и Пернишкия басейни. Всички използвани въглища са предимно високопепелни, което съответно води и до отделянето на значителни количества пепел при

изгарянето им. Според Donchev et al. (2001) електроцентралата генерира годишно около 900 000 t пепели. За изследване влиянието на ТЕЦ Бобов дол върху земеделските земи в района на централата е опробван хумусният почвен хоризонт в обработваемите земеделски земи, като са взети 74 броя почвени проби на дълбочина 0-30 cm. Опробването е извършено по неправилна мрежа, като местоположението на отделните проби е съобразено така, че те максимално плътно да покриват изследвания участък.

Всички проби са изследвани за определяне на влага, pH, органичен въглерод и арсен. Влагата е определена чрез изсушаване на представителна част от пробата (около 5 гр.) при $105 \pm 1^\circ C$ за период от 4 часа. На всяка проба са извършени две замервания за определяне на влагата, като при наличие на разлика от повече от 30% между двете стойности е направен още един анализ, след което влажността е определена като средно-аритметично между стойностите с близки показатели. Почвената реакция (pH) е определена във воден извлек при съотношение почва:вода 1:5 и време на взаимодействие 5 часа. Съдържанието на C_{org} в изследваните проби е определено по модифициран метод на Тюрин (1965). Почвената проба е стрита и пресята през сито с размери 2 mm, след което е промита няколкократно с вода за отстраняване на коренчетата. След изсушаване на почвата при температура $80^\circ C$, същата е стрита и пресята през сито 0,25 mm, след което е окислена с разтвор на $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ в термостат при $125^\circ C$ за 45 min в присъствие на катализатор Ag_2SO_4 . Нереагиралата окислителна смес се титрува с $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ с индикатор фенолантранилова киселина и се определя количеството C_{org} по формула. Анализите са извършени в лабораторията към секция "Генезис, география и класификация на почвата" към Института по почвознание, агротехнологии и защита на растенията "Никола Пушкар".

Количественото определяне на съдържанието на As в почвите е определено по стандартна методика чрез ICP-OES анализ (ISO 11885:1996; ISO 11466:1995). Изследванията са извършени в ЦНИЛ "Геохимия" (Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски") на предварително третиран с смес от азотна и солна киселини (0,5 – 50 ml) проби. В допълнение, на 25 броя почвени проби е извършен и пълен силикатен анализ, съгласно стандарт БДС-ISO 11535-2002. За целта пробите са приведени в разтворено състояние чрез третиране с азотна киселина, след което полученият разтвор (0,1 – 250 ml) е анализиран на спектрален анализатор ICP-VISTA-MPX SIMULTANEOUS CCD. Количественото определяне на съответните оксиди е направено със стандартни вещества. Получените резултати за съдържанието на арсен и основните окиси са преизчислени на суха маса. Като метод за пространствена интерполация на точките с неизвестни съдържания е използван геостатистическият метод Кригинг. При него се прави предварителна оценка на разликата между стойностите на изследваните параметри, намиращи се на различно разстояние и в различни посоки от пространството, с помощта на вариограмен анализ.

Резултати и дискусия

Резултатите от проведените изследвания за обобщени в таблица 1.

Характеристика на хумусния почвен слой

Почвите в района на ТЕЦ Бобов дол са формирани върху скалите от Пъстрата подвъглищна задруга от Бобов-долския грабен, представени от полигенни конгломерати с глинесто-песъчлив матрикс и прослойки от глинести пясъчници и аргилити. Почвите са преобладаващо Канелени горски почви (излужени, оподзолени, плитки и др.), като по поречието на реките се установяват алувиално-ливадни и алувиално-делувиални почви. Хумусният почвен хоризонт е черен до тъмно кафяв на цвят, а механичният му състав е предимно тежко песъчливо глинест, на места с единични чакъли от метаморфни скали и кварц. Карбонатите са излужени по дълбочина. Съдържанието на СаО е между 1,3 и 5,7% (табл. 1), без забележима реакция със солна киселина на повърхността. Единствено в една проба (BD72-2, фиг. 1), намираща се непосредствено до обслужващия път към сгуруотвал "Каменик", бе установено значително количество дребни доломитни късчета, които по всяка вероятност са механично примесени с почвения слой при строежа на пътя. Именно на това се дължи и повишеното съдържание на СаО и MgO в тази проба (табл. 1). Съдържанието на органичен въглерод варира между 0,4 и 2,2%, като стойностите са в рамките на по-рано установените граници за района (Благоев, Михайлов, 1978). Пространственото разпределение на съдържанията на органичен въглерод в хумусния почвен слой са показани на фигура 1. По-високи стойности са установени в една ивица с посока ССЗ-ЮЮИ и с ширина около 1 km, като най-високи са те в близост до промишлената площадка на ТЕЦ Бобов дол (проби BD38-1, BD38-2, BD50-2, BD51-3, BD51-1), както и в близост до малкия поток, подхранван от водите, излизаци от двата утайника на територията на централата (проби BD65-1, BD75-2; фиг. 1). Причината за тези повишени съдържания на органичен въглерод в описаните проби вероятно е свързана с непосредственото влияние на ТЕЦ-а върху околните земи и по-точно с привнасянето на недоизгорели въглищни частици в почвения слой. Индикация за това е наличието на слой от фина сиво-черна пепел, съдържаща

значително количество такива частици, в необработваемите земи в близост до утайниците (проба BD51-1). В останалите проби, тази връзка не е толкова ясна, тъй като пепелните частици са фино примесени с почвата при обработката ѝ.

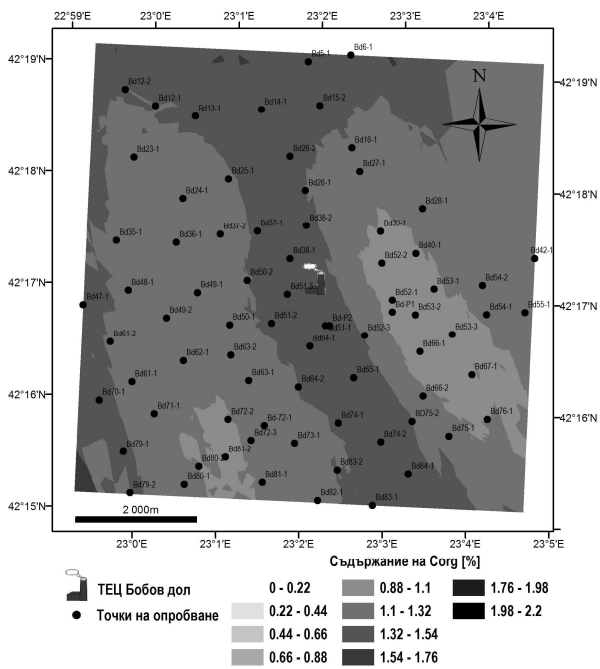
Почвената реакция (pH) е една от най-съществените почвени характеристики, тъй като оказва съществено влияние не само върху физико-химичната характеристика на почвения слой, но и върху развитието на различните растителни видове. Sparks (2003) отбелязва, че киселинността на почвите зависи от множество фактори, като например количество на валежите, използването на амониеве торове, изветрянето на коренните скали, активността на кореновата система на растенията, наличие на кисели дъждове и др.

В изследвания район на ТЕЦ Бобов дол киселинността на хумусния хоризонт варира в доста широки граници – от 4 до 7,9 (табл. 1). Тези стойности правят почвите от много силно кисели до неутрални и слабо алкални. Киселият характер на изследваните почви вероятно се дължи на киселата почвообразуваща коренна скала, както и на горската растителност отлагана на повърхността през изминалите годините. От една страна слабата киселинност е предпоставка за по-доброто развитие на растителността, тъй като излужването на почвите води до освобождаването на хранителни вещества. От друга страна, твърде високата киселинност може да бъде токсична за растенията. Причината за това е разрушаването на алумосиликатната матрица на глинестите минерали, при което се освобождават Al, Fe, Mn, както и някои токсични елементи-примеси (Cu, As, Pb, Zn, Cd, Cr и др.), от които в последствие се формират окисни и хидроокисни съединения, отличаващи се със силна фито-токсичност (Sparks, 2003). Слабо алкалната среда, установена в част от пробите (табл. 1), вероятно е резултат от наличието на по-голямо количество пепелни частици в тези проби. Основание за това твърдение дава факта, че най-алкални са почвите в близост до утайниците на ТЕЦ-а (фиг. 2), там, където върху повърхността беше установено наличието на тънък пепелен слой.

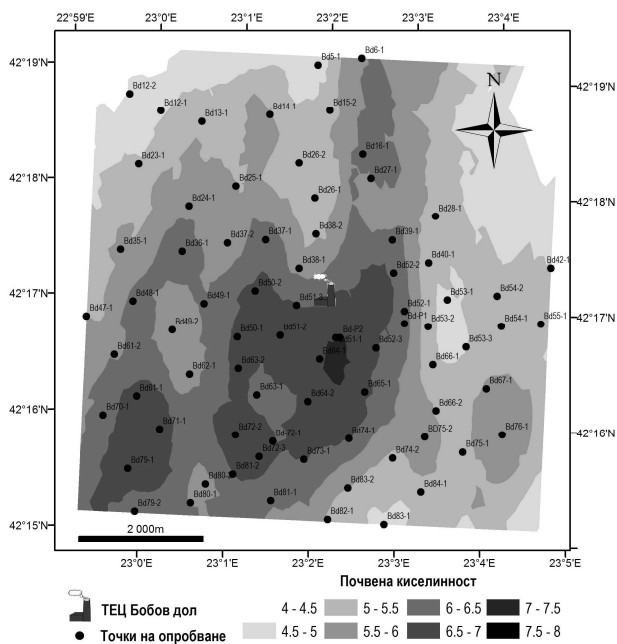
Таблица 1. Съдържание на влага, органичен въглерод (Corg), арсен (As) и главните окиси в почвите от района на ТЕЦ Бобов дол с данни за почвената киселинност (pH)

Проба	Влага (%)	pH	Corg (%)	As (mg/kg)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	SO ₃ (%)
VdP1	3,14	7,9	0,4	10,11	69,98	13,11	3,63	2,22	2,61	0,73	0,14	3,10	1,40	0,07	0,06
Bd12-1	4,65	4,8	1,7	24,26	70,38	16,42	5,28	2,54	1,97	0,81	0,10	1,65	1,78	0,10	0,03
Bd12-2	8,09	4,9	1,3	23,46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd13-1	3,26	5,5	1,4	35,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd14-1	7,94	6,3	1,5	14,73	71,44	15,95	5,35	2,24	1,59	0,86	0,09	1,96	1,47	0,11	0,03
Bd15-2	7,69	5,3	1,0	20,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd16-1	2,98	7,0	1,7	19,49	68,90	14,63	5,20	2,63	2,64	0,74	0,21	2,49	2,64	0,08	0,03
Bd23-1	5,58	4,8	1,1	24,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd24-1	6,63	5,9	1,0	24,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd25-1	4,14	5,2	0,9	20,33	69,18	16,22	5,15	2,38	1,99	0,77	0,12	1,74	1,84	0,09	0,03
Bd26-1	6,06	4,9	1,4	18,88	70,44	14,78	5,43	1,96	1,30	0,82	0,09	1,43	1,35	0,11	0,03
Bd26-2	4,13	4,6	1,4	11,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd27-1	4,97	5,6	1,0	12,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd28-1	4,37	4,9	1,2	34,92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd35-1	5,22	5,0	1,6	39,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Bd36-1	6,76	7,3	0,9	41,05	61,27	16,44	5,84	2,22	1,45	0,69	0,24	5,72	2,68	0,06	0,03
Bd37-1	6,47	7,1	1,2	23,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd37-2	6,35	4,7	0,6	16,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd38-1	4,63	4,9	1,8	19,93	69,13	15,86	5,32	2,25	1,42	0,77	0,10	1,40	1,62	0,10	0,03
Bd38-2	6,15	5,1	1,7	16,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd39-1	7,22	6,1	0,8	28,21	70,47	15,79	4,66	2,87	2,10	0,64	0,10	1,63	1,75	0,05	0,03
Bd40-1	4,65	4,6	1,2	17,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd42-1	7,58	5,1	1,1	6,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd47-1	3,54	5,1	1,2	30,73	69,64	15,88	5,35	2,66	1,30	0,69	0,10	1,31	1,87	0,10	0,03
Bd48-1	5,96	7,1	1,0	16,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd49-1	9,30	5,9	1,4	53,76	67,01	17,52	5,29	2,76	1,43	0,71	0,18	1,28	1,93	0,05	0,03
Bd49-2	7,54	4,6	1,5	19,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd5-1	7,04	4,0	1,8	17,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd50-1	4,46	7,1	1,2	25,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd50-2	9,92	6,9	2,0	52,46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd51-1	6,41	7,3	1,9	24,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd51-2	9,73	6,9	1,2	20,33	63,98	14,64	4,54	2,33	2,19	0,65	0,19	2,82	1,83	0,09	0,03
Bd51-3	5,06	6,8	1,5	27,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd52-1	6,20	5,6	1,5	16,94	70,07	16,67	5,70	2,52	1,53	0,76	0,13	1,66	1,97	0,10	0,03
Bd52-2	7,90	7,2	0,7	22,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd52-3	7,07	5,9	1,1	16,28	72,67	16,40	5,03	2,71	2,40	0,78	0,19	2,02	1,78	0,08	0,03
Bd53-1	9,11	4,6	1,1	16,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd53-2	6,90	4,7	0,7	23,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd53-3	6,74	5,0	1,0	34,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd54-1	5,54	4,8	1,2	17,26	70,63	16,14	5,53	2,09	1,60	0,74	0,11	1,41	1,72	0,08	0,03
Bd54-2	7,29	5,2	1,4	26,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd55-1	6,34	5,0	1,1	23,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd6-1	8,86	7,0	1,5	15,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd61-1	6,88	7,4	0,7	7,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd61-2	3,59	5,4	1,8	17,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd62-1	8,90	5,3	1,1	17,52	72,86	15,46	5,00	2,48	1,54	0,70	0,12	1,37	1,52	0,09	0,03
Bd63-1	7,51	5,7	1,6	16,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd63-2	7,98	6,5	1,5	11,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd64-1	4,63	7,3	1,3	24,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd64-2	7,29	5,9	1,4	12,69	71,88	15,15	3,97	2,68	2,22	0,76	0,08	1,52	1,15	0,08	0,03
Bd65-1	3,85	6,8	2,1	27,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd66-1	7,74	4,3	0,6	12,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd66-2	3,54	5,5	0,6	6,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd67-1	1,91	5,7	1,1	7,47	71,10	15,61	4,89	2,43	2,17	0,69	0,12	1,91	1,92	0,07	0,03
Bd70-1	6,29	6,0	1,7	16,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd71-1	8,16	7,2	1,5	12,96	64,69	16,60	6,90	2,65	1,07	0,77	0,12	2,91	3,67	0,12	0,03
Bd72-1	8,97	6,3	1,3	24,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd72-2	1,33	7,7	0,7	2,53	39,58	9,78	3,09	1,58	1,29	0,36	0,11	14,64	11,53	0,04	0,03
Bd72-3	5,00	7,2	0,6	3,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd73-1	7,87	7,2	0,9	14,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd74-1	5,62	7,4	0,6	14,41	69,26	15,23	4,93	2,34	1,79	0,63	0,08	1,96	1,83	0,05	0,03
Bd74-2	4,08	4,7	1,1	9,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd75-1	6,71	4,7	1,4	7,72	70,92	15,96	4,86	2,82	2,40	0,80	0,13	1,80	1,91	0,11	0,03
BD75-2	2,41	6,8	2,2	18,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd76-1	3,32	7,3	0,9	9,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd79-1	5,57	7,3	2,0	20,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd79-2	6,07	5,9	1,1	8,20	70,92	15,80	4,27	2,49	2,60	0,57	0,12	1,93	1,49	0,05	0,03
Bd80-1	3,10	6,3	0,4	5,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd80-2	3,42	4,6	1,2	0,52	72,96	13,91	3,45	2,32	2,11	0,61	0,07	1,63	0,83	0,06	0,03
Bd81-1	3,77	5,6	1,8	12,78	69,10	15,34	4,86	2,81	1,70	0,58	0,09	1,50	1,90	0,05	0,03
Bd81-2	3,72	6,8	0,7	4,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd82-1	5,76	5,1	1,1	14,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd83-1	5,03	4,5	1,5	8,42	72,85	14,23	4,17	2,51	1,87	0,58	0,08	1,33	1,40	0,05	0,03
Bd83-2	4,56	4,8	1,7	10,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bd84-1	3,57	5,5	1,6	8,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Фиг. 1. Пространствено разпределение на а съдържанията на органичен въглерод (Corg) в района на ТЕЦ Бобов дол



Фиг. 2. Пространствено разпределение на стойностите на рН в района на ТЕЦ Бобов дол

Пространственото разпределение на стойностите на рН (фиг. 2) се характеризира с тенденция към увеличаване на киселинността с отдалечаване от тази зона. Намалването на рН е по-бързо към високите хълмовете в източна посока (фиг. 2), които вероятно са играли ролята на бариера при разпределението на пепелните частици. Съвсем различна е ситуацията в южна и западна посока, където промяната в киселинността на хумусния почвен слой е значително по-плавна (фиг. 2). Последното показва, че разпределението на пепелните частици в тези участъци е доста по-равномерно и вероятно отразява посоката на преобладаващите ветрове в изследвания район.

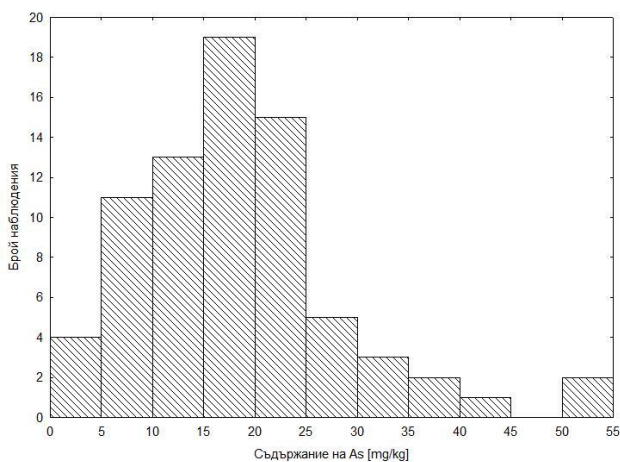
Съдържание на арсен в хумусния хоризонт

Съдържанието на арсен в почвите е сложна функция на множество фактори, както естествени, така и антропогенни (Smith et al., 1998). Измежду последните, добивът и преработката на арсен съдържащи руди, както и изгарянето на въглища в топлоелектрически централи са едни от основните източници на елемента (Smith et al., 1998; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

Във въглища арсенът присъства неизменно, а количеството му е пряка връзка с наличието му в подхранващата провинция. По данни на Юдович и Кетрис (2005) кларковата стойност на елемента във въглища е между 10 и 23 ppm, в зависимост от степента на въглефикация. Съществуват, обаче и доста примери за въглищни находища, в които концентрацията на арсена значително надвишава тези стойности (Юдович, Кетрис, 2005; Yudovich, Ketris, 2005). В България такива са въглищата от повечето басейни в Софийската въглищна провинция. Кортенски и Здравков (2004) установяват средно съдържание на As във въглищата от Белобрежкия басейн от 352 ppm. В допълнително изследване на въглищата от този басейн Здравков (непубл.) установява, че съдържанието на разглеждания елемент варира между 4 и 1374 ppm. Кортенски (2011), обобщавайки данни за съдържанието на елементи-примеси в българските въглища, привежда осреднени данни за наличието на арсен във въглищата от Чукуровския, Станянския и Белобрежкия басейни съответно 785, 33 и 52 ppm. В басейните от Пернишката провинция също се установяват надкларкови концентрации на елемента, макар и не толкова високи както в описаните вече басейни. За Пернишния басейн Кортенски (2011) привежда данни за средно съдържание на арсен от около 102 ppm, докато за Бобовдолския басейн данните на Vassilev and Vassileva (1997) показват наличие на арсен около 83 ppm във въглищната пепел.

Установените високи стойности на арсен във въглищата предполагат и повишени концентрации на елемента в пепелта. Съществуващите данни, обаче, са нееднозначни в това отношение. Така например, Vassilev and Vassileva (1997) съобщават за наличие на 56 ppm As в пепелта от ТЕЦ Бобов дол, докато Шумкова (2006) установява средно съдържание от 1032 ppm As в най-дребната (<0,125mm) фракция на пепелта. Тези съществени разлики в съдържанието на изследвания елемент в пепелта са вероятно резултат от една страна от различията в изгаряните въглища през годините, и от друга страна на твърде неравномерното му разпределение в самите въглища. Несъмнено е обаче, че тези високи стойности на As в пепелите от ТЕЦ Бобов дол създават реална опасност от замърсяване на околната среда чрез отделяне на субмикронни пепелни частици, богати на As.

Съдържанието на арсен в изследваните почви варира в доста широки граници (табл. 1). Разпределението на стойностите се характеризира със слабо изразена положителна асиметрия, изразяваща се в наличие на „опашка“ от данни с високи стойности (фиг. 3). Стойностите на медианата и средно аритметичното са съответно 17,1 и 18,6 mg/kg, което потвърждава наличието на асиметрия в разпределението на данните.



Фиг. 3. Хистограма на съдържанията на арсен в хумусния почвен слой около ТЕЦ Бобов дол

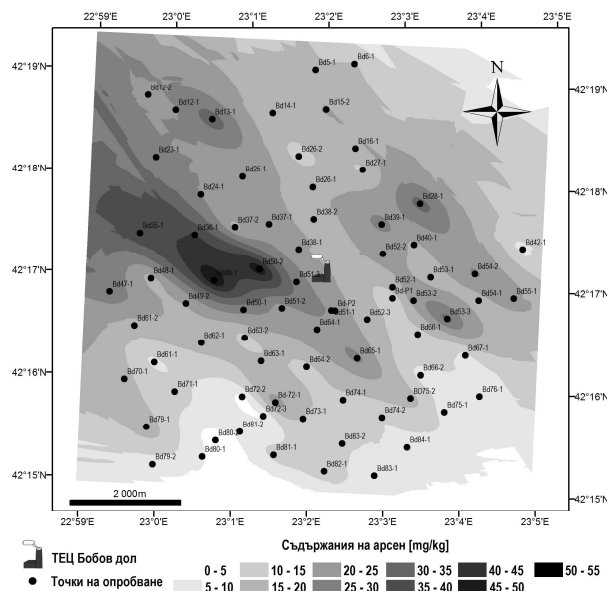
В таблица 2 са дадени четирите основни момента на разпределението на арсен, характеризиращи съответно средната стойност, променливостта и формата на разпределение. Стойностите на параметрите асиметрия и ексцес също са указание за слаба асиметрия в областта на високите съдържания.

Таблица 2. Статистически параметри описващи разпределението на As в изследваната площ

	Средно аритметично	Стандартно отклонение	Асиметрия	Ексцес
As	18,6	10,3	1,13	2,1

В по-голямата част от пробите концентрацията на арсена е между 5 и 25 mg/kg (фиг. 3; табл. 1) и е по-ниско от максимално допустимите стойности за съответните рН и тип почви, определени в българското законодателство (Наредба 3/1.08.2008 на МОСВ). В част от пробите, обаче, съдържанията на арсен надвишават тези стойности (фиг. 3; табл. 1). Най-отчетлива е тази аномалия на около 1-2 km западно от ТЕЦ Бобов дол, където концентрацията на разглеждания елемент надвишава над два пъти максимално допустимите стойности за обработваеми земи (фиг. 4). Повишени съдържания, макар и не с толкова голям интензитет, се наблюдават и източно от централата, докато най-ниските стойности се установяват югоизточно от нея (фиг. 4).

Причините за наличие на повишено съдържание на арсен в почвите обикновено са комплексни и са резултат от няколко фактора, влияещи заедно или по отделно. Съществуващите данни по отношение на геохимичния цикъл на арсена показват, че основните естествени източници на елемента в природата са арсен-съдържащи скали с железни, медни и медно-полиметални минерализации, като съществено влияние имат и вулкански изригвания, които могат да отделят значително количество арсен в атмосферата (Smith et al., 1998). По-голям е броят на антропогенните източници на арсен. Повишени концентрации на елемента обикновено се наблюдават в близост до минно-преработвателни предприятия, разработващи арсен-съдържащи рудни находища (Smith et al., 1998; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).



Фиг. 4. Разпределение на съдържанията на арсен в хумусния почвен слой около ТЕЦ Бобов дол

Макар и не толкова съществен, принос в геохимичния цикъл на арсена оказват и топлоелектрически централи, чрез отделянето на фини пепелни частици с повишено съдържание на елемента в случаите когато изходните въглища също съдържат повишени концентрации на арсен (Smith et al., 1998; Yudovich, Ketris, 2005). Влиянието на тези частици, обаче, има предимно локален характер, тъй като както и при останалите източници на атмосферен арсен, с увеличаването на разстоянието от източника съдържанията намаляват чувствително поради смесването на въздушни слоеве с различна концентрация на елемента. Друг антропогенен източник на арсен в почвения слой са някои препарати за растителна защита, използвани в земеделието (Smith et al., 1998; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Тук, обаче, следва да се отбележи, че използването на такива препарати в световен мащаб силно намалява след края на седемдесетте години на двадесети век (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Фактор за замърсяването на почвите с арсен може да бъде и използването на води с повишени концентрации на елемента, както е случаят със земеделските земи в района на язовир Тополница (Колчаков и др., 1994). В изследвания от нас район на ТЕЦ Бобов дол естествените източници на арсен едва ли имат съществен принос в разпределението на елемента в хумусния хоризонт. Основание за това твърдение дава факта, че до настоящия момент такива не са установени. В тази връзка следва да се приеме, че най-вероятно повишеното съдържание на арсен в част от пробите има антропогенен характер. Наповяването на земеделските земи също няма съществено значение в разпределението на изследвания елемент, от една страна поради това, че в съществуващите в района водоизточници липсва арсен (Здравков и др., непубл. данни) и от друга страна поради факта, че като цяло хидро-мелиоративни практики не се осъществяват, поради компрометиране на съществуващите напоителни съоръжения. Въпреки, че авторите не разполагат с конкретни данни по отношение използването на арсен-съдържащи препарати за растителна защита, може условно да се приеме, че същите вероятно също

нямат съществено значение, тъй като както отбелязва Динев (2012) след края на осемдесетте години на двадесети век в България, поради промяна в икономическата ситуация и реструктурирането на икономиката, значително намалява използването на такива препарати. Тези факти, както и липсата на други промишлени предприятия, недвусмислено показват ролята на ТЕЦ Бобов дол като основен източник на арсен в изследвания район. За съжаление, обаче, съществуващите данни не позволяват еднозначно да се определи дали наднормените стойности на елемента са резултат от кумулативното влияние на централата през годините на експлоатацията ѝ, или са резултат от единични изхвърляния на пепелни частици с ураганни стойности на арсен, поради влошени характеристики на изходните възглища по отношение на изследвания елемент. Ако промяната в киселинността на почвите в район на централата е резултат от привноса на по-алкални пепелни частици, то би следвало да се очаква, че в участъците с по-високо рН ще се наблюдават и повишени стойности на арсен. Разпределението на елемента (фиг. 4), обаче, се различава значително от това на стойностите на рН (фиг. 2), което може да се приеме, като указание за вероятното по-съществено влияние на единичните ураганни изхвърляния на арсен, площното разпределение, на който впоследствие е обвързано с конкретните метеорологични условия в този момент.

От друга страна, земеделските практики в района неизбежно влияят върху съдържанието на изследвания елемент, поради това, че става смесване на почвени хоризонти с различни концентрации на елемента. Това може да доведе до получаване на занижени резултати в някои райони и съответно да повлияе върху интерпретацията на разпределението му в района. В тази връзка, като насока за бъдещо допълнително изследване на концентрациите на арсен, може да се набележи изучаването на ненарушени почвени проби, което ще помогне да се установи конкретното влияние на възглищната пепел, както и разпределението на елемента по почвения профил.

Форма на присъствие на арсен в хумусния почвен слой

Арсеновите съединения обикновено изграждат тънък филм върху повърхността на тези субмикронни частици.

Попадайки в почвите елементът се освобождава сравнително бързо, като впоследствие могат да се формират разнообразни неорганични и органични съединения. Образоването им е в пряка зависимост от физико-химичните свойства на почвата, които контролират сорбционните/десорбционните процеси (Smith et al., 1998). Съществено значение върху формата на присъствие на арсена има окислително-редукционния потенциал на средата. В окислителна среда обикновено се образуват арсенатни съединения (As^{5+}), докато редукционните условия предопределят формирането на по-силно токсични арсенични съединения (As^{3+}) (Smith et al., 1998; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Съставът на почвата също оказва значение върху присъствието на изследвания елемент. Така например при наличието на глинести минерали или окисни и хидроокисни съединения на Fe и Mn арсенът се сорбира от тях, като по този начин се намалява неговата мобилност (Smith et al., 1998). От друга страна, в кисела среда част от тези съединения могат да се разрушат, при което елементът отново се освобождава (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007) и може да причини тежки токсикологични проблеми върху цялата хранителна верига. В допълнение, част от микроорганизмите, съществуващи в почвата имат способността да преработват арсеновите съединения, като образуват арсен-съдържащи органични вещества (Smith et al., 1998).

От казаното до тук става ясна важноста от определяне на привързаността на арсена към минералите или органичното вещество в почвите. В настоящото изследване това е направено чрез данни за корелационните зависимости между съдържанията на арсен и главните окиси в хумусния почвен слой. Макар и индиректен, този подход дава възможност за бързо и лесно определяне на привързаността на изследвания елемент към органичното/минералното вещество на почвите, въз основа на което може да се направят обосновани предположения за формата на присъствие на елемента.

Корелационните зависимости между изследваните елементи са показани в таблица 3. Видно е, че коефициентите на корелация на арсена с компонентите, изграждащи глинестите минерали (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2) са доста високи (табл. 3), което показва, че една голяма част от арсена е свързан именно с тези минерали.

Таблица 3. Корелационна матрица на съдържанията на органичен въглерод (C_{org}), арсен и главните окиси, изграждащи хумусния почвен слой в района на ТЕЦ Бобов дол

	C_{org}	As	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	MnO	SO_3
C_{org}	1,00												
As	0,29	1,00											
SiO_2	0,29	0,02	1,00										
Al_2O_3	0,38	0,56	0,62	1,00									
Fe_2O_3	0,41	0,49	0,23	0,76	1,00								
K_2O	0,35	0,26	0,57	0,62	0,27	1,00							
Na_2O	-0,18	-0,32	0,36	-0,09	-0,47	0,31	1,00						
TiO_2	0,37	0,27	0,61	0,67	0,62	0,28	0,03	1,00					
P_2O_5	-0,10	0,50	-0,20	0,20	0,26	0,09	0,20	0,11	1,00				
CaO	-0,39	-0,18	-0,96	-0,72	-0,37	-0,62	-0,22	-0,62	0,17	1,00			
MgO	-0,25	-0,18	-0,95	-0,66	-0,26	-0,52	-0,32	-0,61	0,08	0,95	1,00		
MnO	0,43	0,00	0,28	0,38	0,59	0,07	-0,21	0,79	-0,03	-0,33	-0,26	1,00	
SO_3	-0,47	-0,13	0,05	-0,31	-0,32	-0,15	0,33	0,06	0,08	0,05	-0,08	-0,07	1,00

Изненадваща е липсата на корелация ($r = 0,02$) на арсена със съдържанието на SiO_2 , който също е един от основните окиси, изграждащи глинестите минерали. Този резултат вероятно се дължи на различното количество свободен кварц в изследваните проби. От друга страна, възможно е в част от тях да има и наличие на свободни хидроокисни съединения на алуминия, получени в резултат на интензивно излужване на глинестите минерали и разрушаването на тяхната алумо-силикатна матрица, които да са сорбирали арсена. Същото може да се каже и по отношение на корелацията с Fe_2O_3 , която също е с доста висока стойност ($r = 0,49$). Свободни желязо-окисни и хидроокисни съединения без съмнение присъстват в част от пробите, индикация за което е наличието на места на ръждиво-кафяво оцветяване на почвите. Макар и доста по-ниска, положителна е корелацията на арсена и с органичното вещество ($r = 0,29$; табл. 3). Този факт навежда на мисълта, че наистина е възможно една част от арсена в почвите да е внесен чрез различни органични препарати за растителна защита. Както вече беше отбелязано, обаче, дейността на микроорганизмите в почвите също може да доведе до формиране на органични арсенови съединения и съответно до положителна корелация между двата параметъра. За съжаление, от съществуващите данни това не може да се установи със сигурност. Каквато и да е причината за наличие на такава връзка между съдържанията на арсен и органичен въглерод, следва да се отбележи, че по-голямата част от изследвания елемент е привързана предимно към глинестите минерали и/или желязните окиси и хидроокиси.

Интерес представлява и доста силната връзка на арсена с фосфора ($r = 0,5$; табл. 3). В почвите двата елемента са с доста сходни характеристики, на което именно се дължи и повишената фито-токсичност на арсена – той замества биофилния фосфор в растенията и по този начин води до нарушаване на някои основни функции в тях (Smith et al., 1998). От друга страна, известно е, че при по-голямо количество, фосфатните йони могат лесно да изместят арсена от глинестите минерали, който впоследствие най-често преминава надолу по почвения профил, поради повишената му мобилност (Smith et al., 1998). В такъв случай би следвало да се очаква наличието на отрицателна корелационна зависимост между As и P. В тази връзка, следва да се отбележи, че положителната корелация между двата елемента в изследваните почви е доста изненадваща. Възможно е тя да се дължи на обработка на почвите с фосфатни торове, съдържащи арсен.

Заклучение

Настоящото изследване е фокусирано върху изследването на някои почвени характеристики (pH, общ химичен състав, съдържание на органичен въглерод и арсен) в почвите от района на ТЕЦ Бобов дол, във връзка с определяне на влиянието на централата върху екологичната обстановка в района. Установено е, че почвите са предимно тежко пясъчливо глинести, кисели до слабо алкални, излужени на места. Киселинността на почвите се променя в доста широки граници, като е по-ниска южно от ТЕЦ-а. Вероятната причина за това е привнасянето в почвите на по-алкални пепелни частици, което съответно повишава и стойностите на pH.

Разпределението на стойностите на този параметър в района съвпада с посоката на преобладаващите ветрове и показва непосредственото влияние на централата върху почвите в района ѝ. Съдържанията на органичен въглерод са сходни с установените в ранни изследвания за района стойности. Най-високи са те в една ивица с ширина около 1,5-2 km с посока приблизително С-Ю, както и около двата утайника, намиращи се на територията на ТЕЦ Бобов дол. Разпределението на концентрациите на арсен в хумусния хоризонт се различава съществено от това на pH и C_{org} . Най-високите стойности са установени западно от централата, където в отделни проби съдържанията на изследвания елемент надвишават два пъти максимално допустимите стойности за обработваеми земеделски земи. Различията в пространственото разпределение на изследваните параметри показва, че по всяка вероятност повишените съдържания на арсен в тези проби се дължат на единични изхвърляния на арсен-съдържащи фини пепелни частици при влошени качества на изходните въглища по отношение на концентрацията на арсен. Корелационните зависимости на елемента с органичния въглерод и главните окиси свидетелстват, че арсенът е предимно привързан към глинестите минерали и свободни желязни окиси и хидроокиси, и по-малко към органичното вещество.

Благодарности. Авторите биха искали да изкажат своите най-искрени благодарности на Фонд "Научни изследвания" към МОМН, който финансира настоящото изследване по проект ДМУ 03/34.

Литература

- Благоев, Х., С. Михайлов. 1978. *Почвена характеристика на земите на СОНС Баланово, окр. Кюстендилски*. Архив на ИПАЗР "Н. Пушкиров", С., 46 с.
- Динев Н. 2012. *Екологичен мониторинг и ремедиационни стратегии при замърсени с тежки метали почви*. Дисертация за присъждане на научната степен "доктор на науките", ИПАЗР "Н. Пушкиров", 332 с.
- Колчаков, И., А. Станчев, А. Брашнарова, Л. Станиславова, 1994. Изследване върху замърсяването с арсен и мед на почви и растителна продукция в Пазаджишкото поле чрез поливни води от яз. Тополонца. – *Почвознание, агохимия и екология*, 4-6, 88-90.
- Кортенски, Й., А. Здравков. 2004. Разпространение на пепелообразуващи елементи и елементи-примеси в лигнитите от Белобрещкия басейн, България. – *Спис. БГД*, 64, 1-3, 59-68.
- Кортенски, Й. 2011. *Елементи-примеси и пепелообразуващи елементи в български въглища*. Изд. МГУ, 248 с.
- Наредба №3 от 1 август 2008 г. за нормите за допустимо съдържание на вредни вещества в почвите. – ДВ, бр. 71, 12.08.2008.
- Тюрин, И. В. 1965. *Органическое вещество почвы. Его роль плодородий*. М., Наука, 319 с.
- Шумкова, А. 2006. *Високоградиентна магнитна сепарация на пепели от ТЕЦ*. Дисертация, С., ХТМУ, 231 с.
- Юдович, Я. Е., М. П. Кетрис. 2005. *Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях*. Екатеринбург, 655 с.

- Donchev, I., A. Lenchev, J. Ninov, L. Gigova. 2001. Study of some mineral and technological properties of fly-ashes from thermoelectric power stations Republika and Bobovdol, Bulgaria. – *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, 54, 11, 75-80.
- EIA. <http://www.eia.doe.gov/pub/international/iealf/table14.xls>
- Helble, J. 1994. Trace element behavior during coal combustion: results of a laboratory study. – *Fuel Processing Technology*, 39, 159-172.
- Helble, J. J., A. F. Sarofim. 1993. Trace element behavior during coal combustion. – *Preprints of Papers, Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chemistry*, 38, 257.
- Huang, Y., B. Jin, Z. Zhong, R. Xiao, Z. Tang, H. Ren. 2004. Occurrence and volatility of several trace elements in pulverized coal boiler. – *J. Environmental Sciences (China)*, 16, 242-246.
- Kabata-Pendias, A., A. B. Mukherjee. 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, 550 p.
- Meij, R., 1994. Trace element behavior in coal-fired power plants. – *Fuel Processing Technology*, 39, 199-217.
- Ratafia-Brown, J. 1994. Overview of trace element partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers. – *Fuel Processing Technology*, 39, 139-157.
- Smith, E., R. Naidu, A. M. Alston. 1998. Arsenic in the soil environment: a review. – *Advances in Agronomy*, 64, 149-195.
- Sparks, D. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, USA.
- Vassilev, S. V., C. G. Vassileva. 1997. Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations. – *Fuel Processing Technology*, 51, 19-45.
- Xu, M., R. Yan, C. Zheng, Y. Qiao, J. Han, C. Sheng. 2003. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. – *Fuel Processing Technology*, 85, 215-237.
- Yudovich, Y. E., M. P. Ketris. 2005. Arsenic in coal: a review. – *Intern. J. Coal Geology*, 61, 141-196.