

Екологично въздействие на минно-добивната дейност – комплексно изследване в долината на Ерма река, Мадански руден район

Томас Керестеджиян, Радостина Атанасова, Иван К. Бонев, Владимир Христов, Лиляна Юркова, Васил Арnaudов, Александър Хаджиев, Ива Апостолова, Теньо Мешинев

Kerestedjian, T., R. Atanassova, I. K. Bonev, V. Hristov, L. Yurukova, V. Arnaudov, A. Hadjiev, I. Apostolova, T. Meshinev. 2000. Environmental impact of the mining activity – a complex investigation in the Erma Reka valey, Madan ore district. – *Geochem., Mineral. and Petrol.*, **37**, 111-126.

Abstract. The Erma Reka valley – a representative mining lot, comprising all typical features of the mining environments in the area was chosen for comprehensive environmental status investigation. The results outlined the major pollution sources – mining effluent and tailing material. The mean and maximum values of each pollutant and its mobility tendencies were determined quantitatively. The river and ground waters were evaluated as unusable because of the natural Mn anomaly. The amounts of some heavy metals (Pb, Zn, Cu) in the waters were also detected above but close to permitted values. The heavy metal concentrations in tailing materials and some soils are well above the permitted levels, but in currently insoluble forms. However, with the termination of the mining activity, the acidification processes take over, and thus increase the mobility of these heavy metal pollutants. Wild plants in the area were found unusable for spices or medicine, but agricultural products possessed no affection. Extreme pollution values were also found in different river algae.

Key words: environmental status, pollution, Erma Reka

Addresses: T. Kerestedjian, R. Atanassova, I. K. Bonev, V. Hristov, V. Arnaudov, A. Hadjiev – Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; E-mail: thomas@geology.bas.bg; L. Yurukova, I. Apostolova, T. Meshinev – Institute of Botany, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

Ключови думи: екологично състояние, замърсяване, Ерма река

Адреси: Т. Керестеджиян, Р. Атанасова, И. К. Бонев, В. Христов, В. Арnaudов, А. Хаджиев – Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София
Л. Юркова, И. Апостолова, Т. Мешинев – Институт по ботаника, Българска академия на науките, 1113 София

Увод

Алармиращите сигнали за негативното екологично влияние на минно-добивните работи у нас постъпват предимно от журналистическите среди и по правило са

базирани на отделни, не систематизирани аналитични резултати. Замисълът на предлаганото изследване беше да се установят реалните количествени параметри на замърсяването в тяхната взаимна обвързаност и екологичното им поведение във времето и пространството – процесите на миграция и вторична акумулация на замърсителите. Да се установят основните механизми на замърсяване и тяхната тежест в цялостната картина на екологично въздействие. Изследването има моделен характер поради избора на типичен район, съчетаващ характерни за минно-добивните райони екологични условия. Така, основните получени резултати и набелязани зависимости могат да служат като отправна точка при проектирането на бъдещи помасщабни изследвания на сходни минни райони. Долината на малката планинска река Ерма в Маданския руден район напълно удовлетворява поставените изисквания. Съображенията определили избор на бяха: обозрим размер – около 12 km по долината на реката; наличие на всички основни типове замърсители - рудници, рудни отвали, обогатителна фабрика, хвостохранилище; просто пространствено разпределение на обектите – по линията на речната долина, обуславящо възможността явленията да се разглеждат на профилен принцип; стръмни склонове – ситуация характерна за нашите минни райони, обуславяща ясна посока на движение на замърсяванията – отгоре надолу към речната долина и по течението на реката; социална значимост на замърсената среда – районът се намира в непосредствена близост до гр. Златоград и реката преносител на замърсяванията преминава през него. Допълнително съображение за направения избор беше мнението на местни длъжностни лица, че има голяма вероятност един от рудниците в района, както и обогатителната фабрика да продължат работа, така че установения екологичен статус на района ще е от значение за бъдещите решения на местните власти. За обоснована и всестранна екологична оценка

изследването беше извършено от комплексен колектив, включващ минералози, геохимици, хидрогеолози и ботаници.

Геоложка характеристика на района и състояние на минно-добивните работи

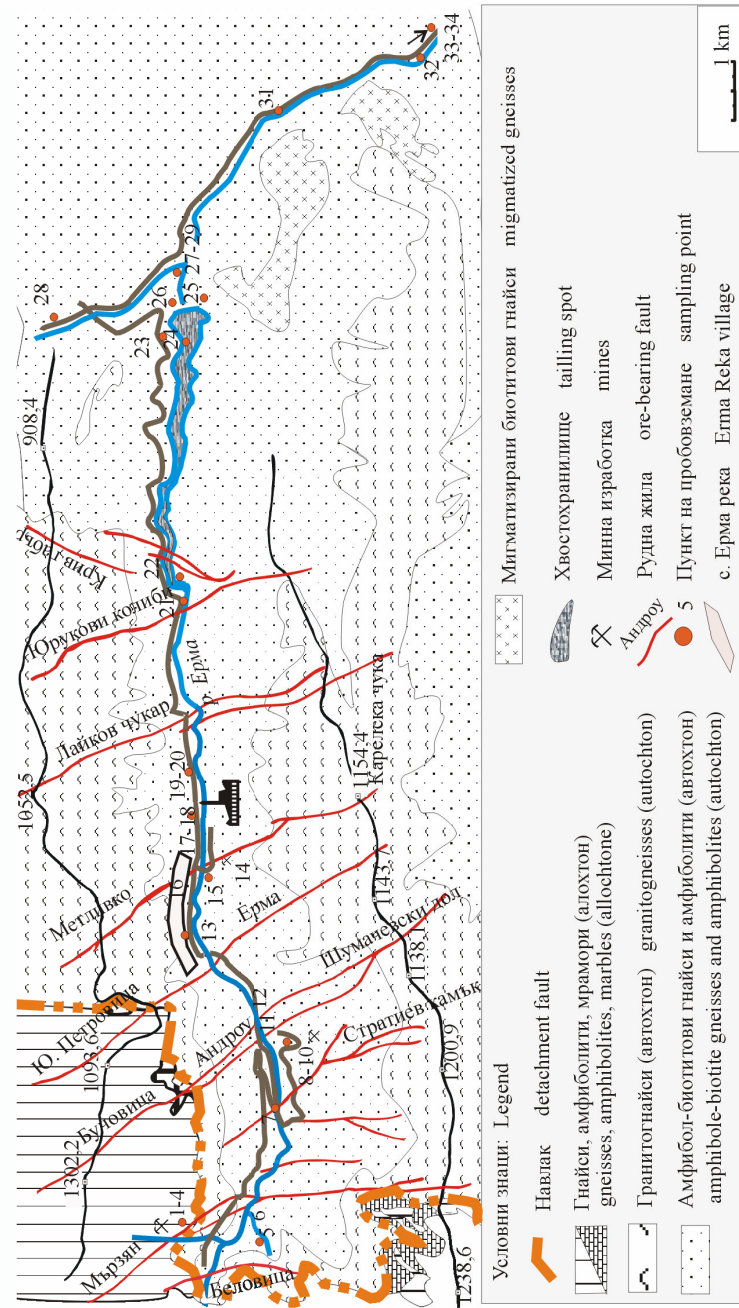
Ерма река протича в южната част на Маданския руден район и има субекваториална ориентация, почти паралелна на държавната граница с Гърция. Долината ѝ се характеризира със силно разчленен планински релеф и частично залесени склонове. На север се огражда от вододелното било с река Гюдюрска, достигащо до абсолютна височина от 1302 m (Чуката), при рудник Мързян, а от юг - от билото с р. Малка, с височина до 1200 m (Рамаданова чука), фиг. 1.

Долината на реката е развита изцяло във високометаморфните терени на Родопския кристалинен комплекс, разкривайки техните ниски нива, считани за автохтон (Ivanov, 2000): свитата на гранито-гнайсите и гранитизирани гнайси (Широколъшка свита) и скалите на Върбовската свита.

Най-ниско стратиграфско положение заемат установените чрез сондиране серия на левкокатните двуслюдени гнайси и залягащата под тях серия на мраморите. Неразкритият на повърхността мраморен масив, чиято мощност в централните му части надхвърля 750 m, е наситен с високотемпературни термални води, очертаващи Ермореченската термална аномалия (Dontcheva-Katskova, Chiflidzhanov, 1990).

Само в най-западните високи части на долината се разкриват и материали от Чепеларската пъстра свита с доста мощни мраморни прослойки.

Оловно-цинковите жилни и метасоматични орудявания на Маданския руден район са едни от най-големите рудни концентрации на тези метали в Европа, интензивно разработвани през последните 50 години. Орудяванията са привързани към 6 основни стръмнозападащи рудоносни



разломни зони със ССЗ (330-350°) ориентировка и протежение до 10-15 km. В южна посока, именно в района на Ерма, те се разклоняват и стават по-многобройни (Манев, Игнатовски, 1981). Пресечени и разместени са от ЗСЗ ориентирани безрудни разломни зони, също със значително протежение. Една от тези безрудни зони - Ермореченската (Кольковски, Манев, 1988), е развита по протежение на речната долина. Южните части на главните рудоносни зони, пресичащи напречно долината, оформят следните главни находища: Мързян (и Мързян-юг), Стратиев камък, Шумачевски дол - Андрю, Ерма река, Метливко, Лайков чукар-юг, Юрукови колиби, Крив габър.

Рудните тела имат жила морфология, определяща се от характера на контролиращите ги интензивно раздробени тектонски разломни зони. Жилите са с променлива мощност, средно 1-2 m, но достигат в някои случаи до десет и повече m, преминавайки в прожилково-шокверкови зони. Често са проявени и субпаралелни второстепенни жили и апофизи. Орудяването е неравномерно разпределено в пространството. Добре орудени стръмнозападащи рудни стълбове се редуват с по-слабо орудени и безрудни участъци. Рудните агрегати са предимно средно- до едрозърнести. Основните рудни текстури са масивна, брекчиева, прожилкова, впръсната, ивичеста, друзова, кокардова и др.

Значителни по мащаб, добре орудени, метасоматични скарново-рудни залежи са установени чрез сондажни работи в дълбокозалегащите мрамори. Поради високите температури и сложни минно-технически условия, обаче засега техният добив е икономически неизгоден.

Главните рудни минерали в находищата са галенит, сфалерит, пирит, халкопирит, второстепенни - арсенопирит, тетраедрит-тенантит, пиротин, хематит, магнетит. Срещат се някои по-редки сулфосолни и др. минерали. Основните нерудни минерали са кварц, калцит и мангансъдържащи карбонати, рядко барит, дикит и др. Сфалеритът съдържа Fe (до няколко %), Cd (постоянно

около 0,3-0,4%), малко Cu, Mn, Co, Ga, In. Галенитът на места е с повишени съдържания на Ag, Bi, Sb, Te, Cd. Хидротермалните окологрудни изменения на вместващите гнайсови скали окварцяване, хлоритизация, серицитизация, каолинитизация и пр., са много интензивно проявени и достигат значителна мощност.

Орудяванията в района са известни още от древността, като добивни работи са извършвани от тракийските племена. В стари изработки на р-к Мързян са открити тасоски монети от III-I век пр. Хр. (Георгиев, 1987). В ново време интензивното разработване на рудите започва след 1956 г., първоначално в рудник Стратиев камък, през следващите години и по другите рудни зони и находища, като участъци на същия рудник, а по-късно и като самостоятелни рудници. През 1963 г. е пусната в експлоатация и обогатителната фабрика Ерма, а по-късно - и хвостохранилището към нея. Административно рудниците са причислявани към II рудоуправление на Държавното минно предприятие Горубсо, с център първоначално в с. Фабрика, а по-късно - в Златоград.

Общото количество добита руда в района на Ерморечието след 1956 г. е 16 мил. т., с 550 х. т. метал Pb+Zn (Милев и др., 1996), при ниско средно метално съдържание: 1,81% Pb и 1,66% Zn. Поради ниски икономически показатели, през 1998 г. добивните работи са спряни и всички рудници са закрити. Някои от находищата имат още достатъчно рудни запаси и (Мързян, Шумачевски дол - Андрю) и вероятно разработването им ще продължи.

Извлечената от скалния масив рудна маса е с обем 6,5 мил. m³. Още няколко мил. m³ е обемът на прокараната мрежа от допълнителни минни изработки - галерии, шахти, камери.

В зависимост от характера на орудяването, геоложката структура, окологрудните изменения и минно-техническите условия, в добивните работи са прилагани различни системи на експлоатация - със запълнение, със слоево обрушаване и

магазиниране.

Известно е, че гнайсовите скали имат много ниска ефективна порестост (под 0,5%, Кольковски, Манев, 1988, 1996) и са практически водонепроницаеми. Минните галерии и отработените, минни пространства обаче създават една субвертикално развита система от проводящи канали, дрениращи атмосферните и грунтови води. Така се създава възможност за взаимодействие на тези води с впръснатото сулфидно орудяване, съдържащо се в минните изработки и в скалното запълнение, и интензивно развитие на окислителни процеси.

Понастоящем минните работи в някои участъци са достигнали до нива 300 m. Шахтите към отделните рудници са най-ниските точки, до които дрениращите се води достигат, като от там чрез изпомпване, или чрез самостоятелен водоизлив, те достигат до земната повърхност и през системата от стари галерии, почти линейно разположени по протежение на ССЗ (рядко и ССИ) рудоносни тектонски зони, събира друга част от водите. Важно е да се отбележи, че цялата тази дренираща система от напречни на реката канали, всъщност има само ограничен брой точки (около 5) на вливане в речното корито.

Окислителни процеси, разбира се, протичат и на земната повърхност, в рудничните отвали, които винаги съдържат впръснати сулфиди. Тяхното положение обаче също се определя от изходите на старите галерии. И водите, преминали през тях се включват в общата дренираща система.

Методика на изследванията

Опробване

Опробването беше извършено по профилен принцип (фактически разклонена система от профили, по долината на р. Ерма река и вливащите се в нея потоци и руднични отливи). Местата, където са събирани пробите (пунктове на пробовземане) бяха

привързани към 1:25000 генерал-щабна топографска основа и опорен полигон от точки, засечени по спътникова пеленгация (фиг. 1). Използваният уред Garmin GPS-12 (Geographic positioning system) има точност 5 m, напълно достатъчна за целите на работата. Използването на този подход позволи да бъде установено, че нивото на хвостохранилището е повишено спрямо момента на съставяне на картите, което води и до съответни изменения на очертанията му. Ето защо, някои от пробните пунктове по периферията му, стоят извън положението фиксирано на топографска основата.

Пунктовете бяха избирани в местата на предполагаема промяна на локалните условия на замърсяване – изходи на галерии, отвали, потоци и реки-преди и след местата на вливане (фиг. 1). Състоянието на хвостохранилището беше проследено по надлъжен профил докъдето беше възможно да се навлиза в него. Бяха събирани проби от води, почви, речни отложения, хвост и растителност. Опробването на почви и води беше извършвано съгласно инструкция № РД-00-11 от 13 юли 1994 г., а на растителните проби съобразно методичните изисквания, изложени в Markert (1993). Общата минерализация на водите беше определяна на място с портативен измерителен уред.

Подготовка на пробите

Твърда проба (почви, речни отложения, хвост). Твърдата пробата беше сушена при 105°C, смилана до едрина на частичките 100% под 0,074 mm, след това разтваряна в подходяща киселинна смес.

Растителни проби. Съгласно целите на изследването пробите не бяха мити с дестилирана вода или органични разтворители, а само грижливо почистени от минерални частици и други органични примеси. След изсушаване и смилане пробите бяха подложени на вариант от мокро изгаряне на органичното вещество: Около 1 g растителен материал в абсолютно сухо състояние се третира с 10 ml азотна

киселина 65% и 5 ml дестилирана вода в продължение на 12 часа. Мокрото изгаряне продължава на водна баня с последователно прибавяни порции от водороден перексид до пълното разлагане на материала. Следва филтриране, разреждане с дестилирана вода до 50 ml. Съхраняването на пробите се извършва в полиетиленови шишета в хладилник.

Аналитични методи

Всички проби, след обработка по установените методики, бяха анализирани за 19 важни елемента, по атомни емисионни спектри в аргонска индуктивно свързана плазма (AES ICP). Използвана беше апаратура SPECTROFLAM на SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS в оторизираната лаборатория на МГУ, София. Прецизността на анализа бе контролирана с използване на празни проби (нули) и растителен стандарт CRM 281 (райграс) и стандарт на мъхове.

Някои от водните проби бяха допълнително анализирани с мокър химичен анализ за Cl, F, PO₄, SO₄, HCO₃, CO₃ и NO₃, както и pH, твърдост, окисляемост, минерализация, сух остатък и метасилициева к-на.

Нормативна база за оценка на резултатите

Нормите за допустимо съдържание на тежки и токсични елементи в почви са съгласно:

1. олово, мед, цинк, арсен (Държавен вестник, бр. 36, 1979 г.);

2. кадмий, хром и живак (Инструкция за определяне на вида и степента на замърсяването на земеделските земи по землица и режима на тяхното ползване, Министерство на земеделието, 1994 г.), в зависимост от активната реакция на почвата (pH) във водна суспензия.

Категоризиране на водите, за замърсяване с тежки метали от рудодобива, е направено съгласно Наредба №7/08.08.86 г. за показатели и норми за определяне

качеството на течащите повърхностни води, както следва: водоприемник първа категория – водоем, използван за централно водоснабдяване; водоприемник втора категория – водоем използван за неорганизирано битово-питейно водоснабдяване; водоприемник трета категория – водоем, неизползван за питейно водоснабдяване, но се явява място за къпане и организирано развъждане на риба.

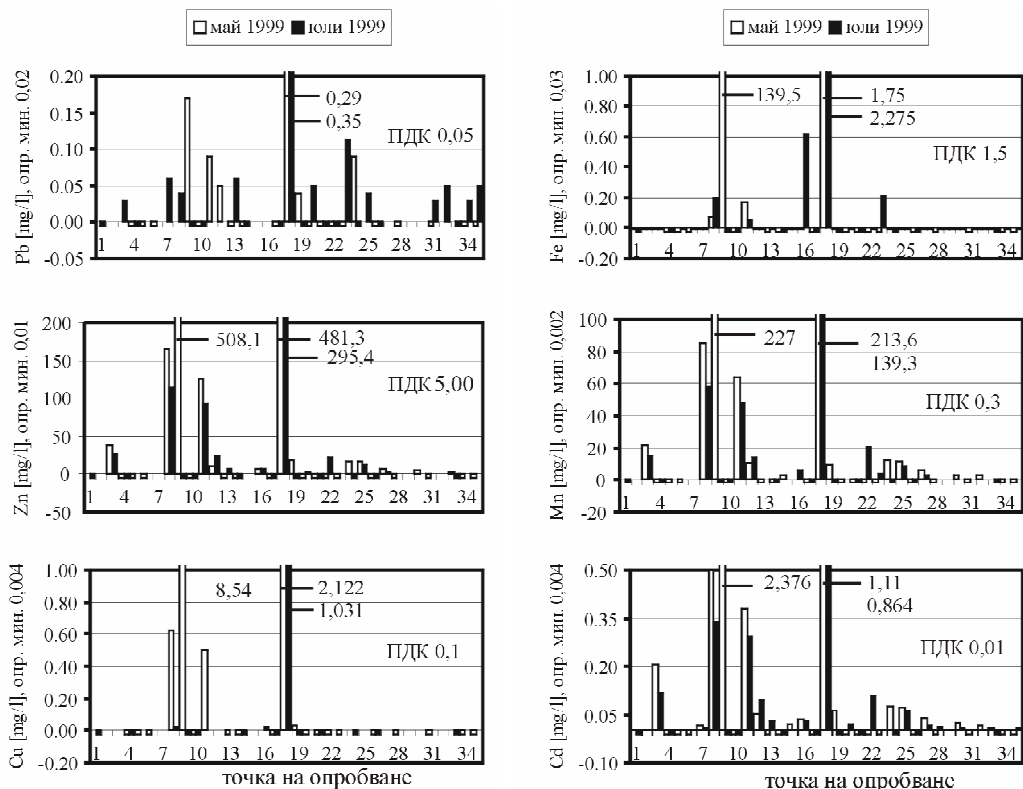
В нашата страна липсват ПДК за видовете от естествената растителност. По тази причина за биоиндикацията на замърсяването бяха използвани надеждни контроли от фонові (относително антропогенно неповлияни) условия или литературни данни за конкретния растителен вид при сходни условия на естествено или промишлено замърсяване.

Резултати

Водни проби

По време на двете командировки, проведени през май и юли 1999 г., в 35-те изследвани пункта бяха взети общо 45 бр. водни проби, като на 15 от тях беше направен и пълен химичен анализ. Резултати от анализите на съдържания на Pb, Zn, Cu, Cd, Fe и Mn са представени фиг. 2. Резултатите от полевите наблюдения и анализите показват следното:

Повърхностните води в проучвания район се различават по химичен състав. Планинските потоци, чийто води не са смесени с руднични са хидрокарбонатно-калциеви по тип с обща минерализация около 0,25 g/l. Надолу по течението на р. Ерма река, след смесването на водите с тези от рудниците Мързян, Стратиев камък и Ерма река, както и на самите руднични води общата минерализация се изменя от 0,40-0,50 до 1,74 g/l (води от р-к Стратиев камък). По химичен състав водите са разнообразни: сулфатно-хидрокарбонатно-калциеви, сулфатно-калциеви, сулфатно-калциево-магнезиеви, сулфатно-магнезиево-калциеви. Йонната сила на водите в района е от около 300 до над 4500 μ S (п. 9), т.е. по



Фиг. 2. Обобщени диаграми на съдържанията на основните замърсители във водите от пунктовете на опробване по нелинеен профил от фиг.1. Стойностите на ПДК (хоризонталната пунктирна линия) са за водоприемници II категория. В диаграмите стойностите под абцисата обозначават липса на аналитични данни, за разлика от нулевите стойности, където анализът е показал стойност под определяемия минимум

Fig. 2. Summarized diagrams of main pollutant contents in water samples along the non-linear profile on Fig. 1. Maximum allowed concentrations (horizontal dashed line) are given for II quality class. Missing data are shown negative, unlike zero values representing analyses below detecting limit

съдържание на соли рудничните води се характеризират като слабо минерализирани, а водите на р. Ерма река и р. Голяма река като пресни. рН на опробваните води от района навсякъде е близко да неутрално или слабо алкално: от 7,4 до 8,9, с изключение на рудничните води от дълбоките хоризонти, изпомпвани в пункт 18, където рН е 3,4.

Замърсяване на водите по елементи

Олово, Рb. За разглеждания район са установени концентрации на Рb, преви-

шаващи пределно допустимите концентрации (ПДК) и за трите категории води само в пункт 18. Към III категория, по отношение на оловото, се отнасят водите от пунктове 7, 9, 11, 13, 23, 24. Останалите води, които са изследвани, се отнасят към II категория. Тези сравнително високи концентрации, без съмнение, са свързани с рудничните води и отпадните води от флотационната фабрика, които са обогатени с олово от добивания в рудниците по поречието на р. Ерма река галенит (РbS). Тревно е, че в р. Голяма река, в

пунктовете до гр. Златоград (п. 32, 35) са установени концентрации 0,05 mg/l (II категория), което представлява опасност за питейните водоизточници в близост до реката.

Цинк, Zn. Този елемент притежава добра миграционна способност, поради сравнително високата си стабилност в природните води и способността си да образува устойчиви органични комплекси. Главен източник на цинк в проучвания район е минералът сфалерит (ZnS), добиван в рудниците Мързан, Стратиев камък и Ерма река.

Близката до рудниците част от проучваният район е застрашително замърсена по отношение на Zn, като в някои пунктове (8, 9, 11, 18) съдържанието му надвишава 10-50 пъти ПДК за III категория. Концентрациите на цинк в реките след хвостохранилището, както и в някои пунктове по р. Ерма река са много по-ниски и водите се отнасят към II и III категория.

Кадмий, Cd. В много от изследваните пунктове съдържанието на Cd превишава от няколко до десетки пъти ПДК за III категория (пунктове 8, 9, 11, 18). След хвостохранилището (пункт 26), както и в някои пунктове по р. Ерма река (7, 15, 16 и др.), концентрациите на Cd са под допустимите за I или II категория.

Желязо, Fe. Повишеното съдържание на Fe^{3+} във водите, води до относителна токсичност, до влошаване на вкусовите качества на водата и до развитие на железни бактерии. Това е наложило нормирането на съдържанието на Fe за питейните води (ПДК = 0,2 mg/l). В проучвания район основен източник на Fe замърсяване е пиритът FeS_2 . Десетки пъти по-високи концентрации от допустимите за III категория са определени само в п. 9. Към III и II категория се отнасят водите съответно от п. 18 и п. 16, а във всички останали пунктове концентрацията на Fe е в допустимите граници за I категория. Във водите след хвостохранилището концентрациите на Fe са под определяемия минимум.

Манган, Mn. Замърсяването на повърх-

ностните води с Mn в проучвания район е най-значителното, в сравнение с другите тежки метали. Източниците на манганово замърсяване в района са мангановите скарни, както и мангановите карбонати (родохрозит, манганокалцит) в рудните тела. Измерени бяха концентрации надвишаващи стотици пъти ПДК за III категория води, в пунктове 9 и 18. В други пунктове по р. Ерма река измерените концентрации са десетки пъти по-високи от допустимите. В пунктове след хвостохранилището на р. Голяма река, съдържанието на Mn е в пъти над допустимото за III категория. Макар очевидно минно-добивната дейност да влошава ситуацията с мангановото замърсяване, специално по отношение на този елемент тук се сблъскваме и с една естествена за района геохимична аномалия.

Мед, Cu. Съществува връзка между активността на водообмена и миграционната способност на Cu. Забавеният водообмен значително повишава разтворените количества. В пунктове 9 и 18, съответно са установени концентрации надвишаващи 10 и повече пъти ПДК за III категория. Останалите води се отнасят към III категория (п. 8 и 11) или към I-II категория за реките.

Кобалт, Co. Само два пункта (9 и 18) са с малко по-високи стойности от ПДК за III категория. Водите от пунктове 8 и 11 се отнасят към III категория, а останалите към II и I.

Арсен, As. Най-високото съдържание на арсен е констатирано в рудничните води от хоризонт 634 на р. Гюдюрска-юг - 0,02 mg/l. В останалите проби арсенът е по-малко от 0,01 mg/l или под определяемия минимум. Всички измерени стойности са под ПДК за I категория т. е. водите в проучвания район не са замърсени по отношение на този елемент.

Почви и отложения

Изследвани са съдържанията на Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, As, Co, Sb и Mo в 42 проби от пясъчливи почви и речни и отложения,

взети в 30 пункта по долината на р. Ерма река до вливането ѝ в р. Гюдюрска и по долината на р. Голяма река до гр. Златоград. В някои от пунктовете са взети и анализирани проби от различни дълбочини.

Анализирани са 23 почвени проби, предимно от пунктове близки до руслото на реките (пунктове 7, 27-35 и др.), както и такива, взети по склоновете на речните долини (пунктове 1, 2, 3, 5, 8, 11). Към почвените проби се отнасят и 4 броя взети в непосредствена близост до речните брегове. Съществен дял в тях има седиментната съставка (пунктове 7, 9, 22). Типичните речни отложения са представени от 15 проби, взети в пунктове 12, 15, 18-27.

Замърсяване на почви и отложения по елементи

Олово, Pb. Във всички анализирани проби с изключение на контролната проба в пункт 5 (59 mg/kg) оловото има високи съдържания (107 mg/kg до 3,01%). В 50% от изследваните проби съдържанието на олово е над 1000 mg/kg, средно съдържание 5550 mg/kg. Най-ниски са концентрациите му в пробите от почви, взети по склоновете на р. Ерма река и р. Голяма река (54-1632 mg/kg). Обикновено в пробите от повърхностния слой (до 5 cm) на изследваните почви има по-високи съдържания на Pb, Zn, Cu, отколкото в пробите взети на дълбочина 8-12 cm от същите места (пунктове 1, 1^a, 2, 2^a, 3, 4). Съдържанието на Pb нараства в някои почви взети от пунктове в обсега на рудодобив (галерии, шахти), в пробите с високо съдържание на седиментен материал под флотационната фабрика, в близост до руднични табани, изливи на води от галерии и шахти и от хвостохранилището. Високи концентрации на олово са установени и в няколко почвени проби, развити предимно по амфиболити и биотит-амфиболови шисти. Тези проби с pH > 7,5 (табл. 1) имат от 2 до 45 пъти по-високи съдържания на Pb от ПДК, което е 80 mg/kg. За киселите почви с pH 4,5-6, които преобладават в района, особено в ниските части на

Таблица 1. pH на почви от района на р. Ерма река

Table 1. pH values of soils from Erma Reka

Проба N	1	1a	2	2a	3	4	7	10
pH	8,09	8,0	7,79	7,79	8,02	8,0	7,7	7,75

долините, ПДК е още по-ниско (30-60 mg/kg).

Цинк, Zn. Съдържанието му е също много високо. То варира от 104 mg/kg (почвена проба от пункт 5) до 2,13% (отложение от пункт 12). В повечето проби Zn има по-високи съдържания от Pb, свързано и с по-високата му разтворимост. Концентрацията му е най-висока в отложенията, където тя се корелира с концентрациите на Pb, Cu, As и Cd. Съдържанието на Zn в отложенията се изменя в интервала 2200 mg/kg - 2,13%; средно за 15 проби то е 4500 mg/kg.

Съдържанието на Zn в почвените проби е в границите 104-3200 mg/kg, средно съдържание за 23 проби 830 mg/kg. В смесените почвени проби със значително участие на седиментни материали средното съдържание на Zn (4 проби) е 3570 mg/kg. Съдържанието на Zn в 8 почвени проби, всички с pH > 7,7 е в интервала 271-4665 mg/kg, което е 4 до 58 пъти по-високо от ПДК (< 80 mg/kg).

Мед, Cu. Съдържанието на Cu варира в твърде широки граници - от 29 до 1723 mg/kg, т. е. различава се близо 60 пъти, но концентрациите му са относително по-ниски от тези на Pb и Zn, тъй като рудните минерализации, които са основният източник на замърсяване на почвите в района са предимно оловно-цинкови. Най-високи съдържания на Cu има в отложенията (1595 mg/kg в пункт 19 и 1723 mg/kg в пункт 65), а най-ниски - в някои почви при р-к Мързян (пунктове 1, 2, 3, 29-33 mg/kg), както и в контролната проба от пункт 5 (27 mg/kg). Съдържанието на Cu в повечето от почвените проби с измерено pH > 7,5 (табл. 1) са по-ниски от ПДК (270-280 mg/kg), или малко по-високи за пробите от пунктове 7 и

10, съответно 427 mg/kg и 301 mg/kg. Трябва да се има предвид, обаче, че за кисели почви, с по-ниско рН - 4,5-6 каквито са почвите развити по гнайси с гранитов състав, стойностите на ПДК са значително по-ниски (25-120 mg/kg).

Кобалт и никел, Co и Ni. И двата елемента имат сравнително невисоки концентрации в изследваните почвени и седиментни проби. Съдържанията на Co са в границите 8-72 mg/kg, средно 17 mg/kg, което е близко до кларка на елемента за различни метаморфни скали (гнайси, шисти) в земната кора и не се различава съществено от съдържанието му в подобни скали от Родопската област. Няма съществени различия между съдържанието на Co в отложенията и почвите от изучавания район. Очевидно, основният източник на Co в района на р. Ерма река са скалните разновидности определящи петро-графския облик. Същите изводи се налагат и за разпределението на Ni, чиито съдържания варират твърде слабо, от 15 до 88 mg/kg, средно съдържание 27 mg/kg. Те са съизмерими със съдържанията на елемента в амфиболити и амфибол-биотитови гнайси и шисти в Родопите и са по-ниски от кларка му в различни шисти и гнайси в земната кора (68 mg/kg).

Арсен, As. Това е елемент, който е опасен замърсител на почвите в райони, където се експлоатират богати на As рудни минерализации. Съдържанието на As в анализирани проби варира от < 1 mg/kg до 429 mg/kg. Разпределението му е неравномерно. Най-ниски са концентрациите на As в почвените проби, които се отличават и с относително най-ниски съдържания на Pb, Zn и Cu (пунктове 1, 2, 3, 5, 8, 14, 27, 28, 31), а най-високи в отложенията с високи съдържания на Zn > Pb > Cu (пунктове 9, 12, 18, 19, 21-24, 30). Най-високо е съдържанието на As в пункт 22, който се отличава и с най-високи съдържания на Fe 8,7% и S 10,5%; очевидно As е свързан с високи съдържания на арсенопирит, арсенови сулфосоли или As-съдържащ пирит, натрупани в началото на хвостохранилището. Тук трябва да се има предвид и

факта, че в определени периоди от време флотационната фабрика е обработвала и руди от други минни участъци в района и дори импортни руди.

Кадмий, Cd, е един от силно токсичните елементи, който е характерен за цинковите рудни минерализации. Съдържанието му варира значително - от 1,4 до 129 mg/kg, средно съдържание 17 mg/kg. Най-ниски Cd концентрации имат почвените проби от склоновете на речните долини (1,7-8 mg/kg), както и пробата от пункт 28 (1,4 mg/kg), но само в 6 проби концентрацията му е по-ниска от ПДК за почви с рН > 7. Значително по-високи са съдържанията на Cd в отложенията, особено в пунктовете: 12 (под р-к Стратиев камък), 19 (под флотационната фабрика), 22 (началото на хвостохранилището), 25 (под стената на хвостохранилището), 30 (след сливането на р. Гюдюрска и р. Ерма река). Високите съдържания на Cd (28-129 mg/kg), средно съдържание за 42 проби 17 mg/kg, корелират с високи съдържания на Zn (3775 mg/kg-2,13%) и са свързани със сфалеритовата минерализация.

Желязо, Fe. Съдържанието на Fe в почвите зависи от много фактори, но преди всичко от субстрата, върху който се развиват. Най-често общите проби на различни почви от Родопската област съдържат Fe в границите 2-4,5%. Съдържанието на Fe в почвените проби от района на р. Ерма река варират в интервала 1,4-5,2%, средно съдържание за 23 проби - 2,9%. Относително по-високо е съдържанието на Fe в отложенията - от 1,5 до 7,3%, средно 3,7%, както и в почвени проби с висок дял на седиментен компонент - Fe 2,7-8,7%, средно 5,5%. По-високите концентрации на Fe се дължат на присъствието на сулфиди, главно на пирит (± арсенопирит).

Манган, Mn. Съдържанието на Mn в почвите и отложенията са повишени, но не в такава степен както на тежките метали Pb, Zn и Cu. Почвените проби съдържат Mn от 519 до 3960 mg/kg, средно съдържание 1425 mg/kg, което е по-високо от средното съдържание на елемента в български почви (850 mg/kg).

и 8032 mg/kg, средно съдържание 3140 mg/kg. Тези повишени концентрации се дължат очевидно на Mn, свързан с орудяването, но поведението му е различно от това на останалите метали. Това се обяснява с факта, че минерализациите с най-високо съдържание на Mn (скарните) не представляват промишлен интерес и се изземват само ако попаднат в обсега на технологичните работи.

Антимон, Sb. Различията в съдържанията на Sb, при сравнително ниски концентрации в изследваните проби, са значителни, от < 1 mg/kg до 33 mg/kg. Кларкът на Sb в гнайси и шисти е 1,5 mg/kg, а в карбонатни скали 0,15-0,2 mg/kg. Съдържанието на Sb в почвените проби варира между < 1 mg/kg и 6,6 mg/kg, средното съдържание за изследваните проби е 2,6 mg/kg, малко по-високо, но близко до кларка (1,5 mg/kg) на матрицата, върху която лежат анализирани проби. Съдържанието на елемента в отложенията взети от речните русла и брегове се изменя от < 1 до 33 mg/kg, средно съдържание 6 mg/kg, което е 2 пъти по-високо отколкото в почвените проби. Приблизително 6 mg/kg е средното съдържание на Sb в смесените почвени проби със значително участие на седиментен компонент.

Молибден, Mo. Съдържание на Mo над определяемия минимум (1 mg/kg) е установено в 24 от изследваните проби. То се изменя от 1 до 6,7 mg/kg, средно 2,8 mg/kg. Средното съдържание на Mo за цялата съвкупност от анализирани проби е 1,6 mg/kg, което е по-ниско от кларка на елемента (2,6 mg/kg) в гнайси и различни шисти. Най-високи са съдържанията на Mo (3,5-6,7 mg/kg) в отложения от руслото на р. Ерма река. Но и в някои почвени проби (при р-к Мързян), развити върху руднични отвали има също повишено съдържание (1,8-3,6 mg/kg).

Растения

В началото на вегетационния период (4-6 май) и неговия максимум (21-23 юли 1999 г.) нивото на замърсяване в района бе

оценено с използването на следните биомонитори:

- от водорасли - зелени (*Chlorophyta*, *Ulothrix subtile* главно) и кремъчни (подотдел *Bacillariophytina* от *Chrysophyta*),
- от зелени мъхове - *Hypnum cupressiforme* Hedw., *Brachythecium rivulare* B., S. & G.,
- от семенните висши растения:
Tussilago farfara L. (подбел) - най-често срещан вид в района,
Mentha arvensis L. (полска мента), *M. spicata* L. (обикновена мента),
Satureja pilosa Vel. (влакнеста чубрица), *S. montana* L. (планинска чубрица),
Plantago lanceolata L. (ланцетолистен живовляк),
Stellaria media (L.) Vill. (средна звездица),
Equisetum arvense L. (полски хвощ),
Agrostis capillaris L. (обикновена полевица),

и единични проби от:
Lycopersicum esculentum Mill. (домат),
Capsicum annuum L. (пипер).

Изборът на тези опробвани видове за акумулативна биоиндикация се извършваше на място.

Измерените стойности сочат, че биоаккумуляцията на микроелементите е най-висока в групата на зелените и кремъчните водорасли, следват зелените мъхове и най-ниска е при семенните висши растения.

При водораслите тя достига до 6,8% Zn, 1,9% Mn, 1,7% Pb, 40 mg/kg As, 16 mg/kg Sb и т. н. Сравнението на натрупването на макро и микроелементи във видовете водорасли от р. Ерма река и р. Голяма река може да се обобщи по следния начин: 1) Всички елементи са в по-голямо количество (до 5 пъти при As) в зелените водорасли (изключение са съдържанията на елементите Mn, Cd, Na и Ca). 2) Кремъчните водорасли акумулират по-малки количества в р. Голяма река. Разликите са значителни по отношение на елементите Cu, As и Sb - 10 пъти и Bi - 5 пъти. Изключение са съдържанията на Zn, Mn, Cd, Ca. 3) В групата на *Chlorophyta* през пролетта натрупването на Sb е 3 пъти повече, докато

през лятото натрупването на Bi е над 5 пъти, натрупването на Mn е над 4 пъти и при Ca е над 3 пъти. Тези разлики не биха могли да се дължат на евентуална сезонна динамика в организмите, а по-скоро могат да са следствие от промените във водния режим и дънните отложения. Отбелязаната висока срещаемост на водораслите в р. Голяма река от пролетта към лятото може да се приеме като положително явление, тъй като в техните тъкани се фиксират огромни количества от тежките метали и други токсични елементи от водната среда. Концентрациите установени във водораслите са в интервалите от количества на As, Cd, Cu, Pb, Ni и Zn характерни за пресноводни растителни видове, публикувани от Moore & Ramamoorthy (1984).

На второ място по биоаккумуляция на елементи са зелените мъхове, които отразяват само атмосферното замърсяване. *Hypnum cupressiforme* в пункт 5, избран за контролен, показва концентрации на тежки елементи по-ниски от средните за чисти райони в Европа (Ruhling, Steinnes, 1998) и за България (Yurukova, 2000). Същият вид от р-к Мързян (пункт 3) натрупва повече около 400 пъти Zn, над 200 пъти Cu, над и около 100 пъти Ni, Mn, As, Co и Cd. Макроелементите също са акумулирани в по-големи количества. В района на р-к Стратиев камък (пункт 10) този бриофит има максимално съдържание на Pb - над 200 пъти, на Fe - около 100 пъти, на Al - почти 50 пъти, Sb - над 15 пъти повече в сравнение с контролата.

Другият апробиран вид бриофит *Brachythecium rivulare* има сходен катионно-обменен капацитет. Абсолютната стойност на акумулацията на олово в него е по-голяма в сравнение с предходния вид мъх - 1203 mg/kg (пункт 10).

Висши растения. Контролните образци от надземната фитомаса от мента имат ниско съдържание на макро и микро-елементи с изключение на Sb, който в този пункт има максимум - 1,9 mg/kg. В сравнение с контролата, най-висока акумулация на Pb (54 пъти), Fe (19 пъти), Al (14 пъти),

Zn и Cd (по около 8 пъти), Cu (3 пъти), Co и As е установена в пункта до стената на хвостохранилището (пункт 26). Следващ по натрупване на елементи във видовете мента е пункта в началната част на хвостохранилището (пункт 22) - Mn до 10 пъти повече, Cd и S по 5 пъти. Максимално съдържание на Zn и Bi се наблюдават в този биомонитор западно от гр. Златоград (пункт 32). Минимални концентрации са установени в ментата от пункта под хвостовия колектор (пункт 27). Данни за сезонното изменение в акумулацията има само за един пункт (2). Всички елементи с изключение на Ca и Pb количествено преобладават през пролетта, като най-силно е изменението при Zn и Cd - близо 30 пъти. В един от пунктовете (пункт 4) може да се сравни акумулацията в надземната и подземната фитомаса на вида. Макроелементите K, Ca, P и S, както и As, Fe и Bi са в по-големи количества в надземните части (максимално до 3 пъти), съдържанията на Mg, Co, Al, Ni, Cu, Zn и Pb са еднакви или сходни, докато количествата на Mn, Fe (незначително), Cd и Na (до 3 пъти) се фиксират в кореновата система.

Видовете чубрица са представени много слабо. Ca, K, S, Sb и Bi (максимално до 2 пъти) се натрупват повече в надземните части, останалите елементи - в подземната фитомаса, като максималната разлика е установена при кадмия (7 пъти) и Pb (4 пъти).

Ланцетолистният живовляк е събиран в 3 пункта през пролетта. Най-голямо натрупване на почти всички елементи в надземната му фитомаса е установено в пункт 18, докато Pb има максимум в тази фракция в пункт 22, а Na - съответно в пункт 1. Сравнението на акумулация на елементи в надземната и подземната фитомаса показва, че по-високите концентрации, особено на групата тежки метали са локализирани в корените. Максималните стойности на Zn - 838 mg/kg в надземните части и 1477 mg/kg в подземната фитомаса доказват, че основателно този вид се предлага за биоиндикатор на Zn.

За индикация на Cd, Pb и Zn успешно може да се използва звездичата, но видове от този род бяха намерени само за 5 проби от различни месеци и без повторение по пунктове. Все пак ще отбележим, че звездичата натрупва 7,2 mg/kg Cd и 115 mg/kg Pb до шахта между пункт 9 и пункт 10, или че акумулацията на Cd е 26 mg/kg до р-к Мързян през пролетта. Високи са и концентрациите през лятото в пункт 18: Cd - 12 mg/kg, Zn - 1117 mg/kg, Pb - 87 mg/kg.

И при полският хвош се потвърждава, че през пролетта концентрациите на тежки метали в надземната фитомаса на биомонитора са по-високи. В пункт 22 - началната част на хвостохранилището, в която хвощът и подбелът са единствени видове върху формираща се твърда повърхност, натрупването в сравнение с контролния пункт е по-голямо 8 пъти за Mn, по 5 пъти за Pb, Zn, Ni, Bi, 4 пъти за As, 3 пъти за Co.

В единственият представител на житните - обикновената полевица от пункт 27 акумулираното количество на Pb е 646 mg/kg, на Zn - 815 mg/kg, на As - 8,1 mg/kg, на Cd - 8,9 mg/kg, т. е. твърде високи съгласно нормалните интервали публикувани от Kabata-Pendias & Pendias (1989).

Подбелът е единствения вид, който можеше да бъде намерен в по-голям брой пунктове, особено през лятното събиране на проби. Недостатък обаче е фактът, че няма достатъчно надеждна контрола за сравнение, т. е. в пункт 5 този вид не бе открит.

Границите на вариране на концентрациите на основните макро и микроелементи в листата на подбела са най-големи при цинка, оловото, арсена (без да се включва екстремно високата стойност на кадмия през май в пункт 11 - 801 mg/kg). В най-тесен диапазон са концентрациите на макроелементите K, Ca, Mg, S. И през пролетта и през лятото максималната акумулация на Zn, Pb, Cu и Ni е в пунктовете до р-к Мързян, докато тази на As, Co и S в пункт 22. Повечето тежки метали и токсични елементи имат минимални количества в листата на подбела от пункт 4, пункт 16 и пункт 29. Сезонните изменения са противо-

речиви в различните пунктове. В един от тях - пункт 22 концентрацията на тежките метали (без Cd), токсичните елементи, както и макроелемента фосфор намалява в течение на вегетационния период. Сравнението на акумулацията на елементи в надземната и подземната фитомаса на подбела може да се обобщи по следния начин: Листата натрупват повече калций и сяра (до 5 пъти), Fe, Mn, Co (до 3 пъти), K, Mg, Mo, Cd, As, Al, Ni и Zn през лятото. Корените съдържат незначително по-големи количества от Pb, Cu, P и Na.

Образците от плодовете на едногодишните зеленчукови култури домат и пипер бяха събрани в пункт 34 - югоизточно от г. Златоград, в градинка между шосето и реката. Хигиенните норми за пределно допустими количества от замърсители в сушени зеленчуци (Наредба №5, 1984) са Al - 200, As - 5, Cd - 0,30, Cu - 50, Pb - 4,0 и Zn - 50 mg/kg. Акумулираните количества в анализирания проби са с много по-ниски стойности особено по отношение на токсичния арсен в двата вида зеленчук и алуминия в пипера (разлика над 1 порядък). Единствено кадмият се натрупва в малко по-голямо количество (0,4 mg/kg) от нормата, която е обаче много близка до определяемия минимум на този елемент (0,2 mg/kg) по приложения аналитичен подход.

По време на двете изследвания рудниците и флотационната фабрика не са работили, поради което получените данни могат да се считат за занижени.

Заклучение

Резултатите от проведените изследвания на водите в проучвания района са близки или от един порядък. Установените разлики отдаваме на разреждането на повърхностните води от паднали валежи и от краткотрайната работата на флотационната фабрика преди провеждане на второто опробване. За да се направи коректно изследване за влиянието на валежите, както и на други фактори на замърсяване (режим на работа на рудниците, флотационната

фабрика и пр.) е необходимо да се правят сезонни водорезимни наблюдения или мониторинг на някои от пунктовете. Настоящото проучване дава само една моментна "снимка" на замърсяването на повърхностните води в района.

Установени са огнища на замърсяване (пунктове 8, 9, 18) на водите с тежки метали, където съдържанието на последните е десетки и стотици пъти над пределно допустимите концентрации за трета категория. Това са руднични води, които не са меродавни за целия район, но дават представа за екстремалните стойности при източниците на замърсяване.

След промишлената зона (рудници, флотационна фабрика и хвостохранилище) съдържанието на тежки метали е значително по-ниско, но са тревожни високите концентрации на Mn, които и при гр. Златоград са в пъти над ПДК за III категория, т. е. водите на р. Голяма река не са годни за никакви цели. Сравнително високи остават съдържанията на Pb, Zn и Cd при гр. Златоград, като водите на реката са съответно II или III категория. В случая е налице не само отделно, но и интегрирано неблагоприятно въздействие на тежките метали Mn, Pb, Zn и Cd, които имат високи концентрации и в речните води.

Водоизточниците в терасите на реките Ерма река и Голяма река, чиито води са в хидравлична връзка с речните, са пряко застрашени от замърсяване. Необходимо е спешно да се направят анализи за определяне количеството на тежки метали в тях. При констатиране на концентрации над допустимите за питейно-битово водоснабдяване, да се забрани използването им.

Анализът на получените резултати за съдържанието на тежки метали в почви и отложения от района на р. Ерма река и р. Голяма река до гр. Златоград, показва голяма степен на замърсяване на седиментния (наносен) материал (до 3% Pb, 2,1% Zn, 1723 mg/kg Cu, 429 mg/kg As, 129 mg/kg Cd) в руслата на реките, особено в местата, където има изливи на руднични води, води дрениращи руднични отвали

(под р-к Стратиев камък), под флотационната фабрика при р. Ерма река, като и в горната част на хвостохранилището и под стената му. Почвените проби в тези места, в близост до речните брегове са също силно замърсени. Също така и почвите, в които значителен дял има седиментния материал, или са развити върху насипна руднична маса (пунктове 1, 2, 14) имат относително високи, превишаващи ПДК, съдържания на Pb, Cu, Zn, Cd. С изключение на контролната почвена проба в пункт 5, всички останали почвени проби имат концентрации съществено надвишаващи ПДК за Cd, докато Cu и As превишават ПДК само в 17% от тях.

Очевидно почвите в местата, прилежащи непосредствено до бреговете на р. Ерма река, р. Гюдюрска (в долното и течение) и р. Голяма река, съдържат високи концентрации на тежки метали, които присъстват засега само като минерални примеси, но са потенциално опасни за селскостопанските дейности (растениевъдство, скотовъдство). По-високо разположените почви, по склоновете на речните долини, които са доста стръмни, са практически незамърсени, но могат да повишат значително във времето съдържанието на тежки метали, в резултат главно на ветровата ерозия на рудничните отвали, отложенията на реките и хвостохранилището, особено в сушеви години.

Биоиндикацията в изследвания район доказва замърсяване с тежки метали и токсични елементи. Атмосферното замърсяване, оценено чрез сухо (аерозоли) и мокро (валежи) отлагане в зелени мъхове, в района на р-к Мързян е много високо по отношение на елементите - цинк, мед, никел, манган, арсен, кобалт и кадмий. Въздушната среда около р-к Стратиев камък е силно обогатена с олово, желязо, алуминий и антимон. Необходимо е да се има предвид, че нивото на замърсяване е по-високо през пролетта. Въз основа на получените резултати за висшите растения препоръчваме да не се използват медицинските растения - мента, чубрица, хвош,

подбел, живовляк по целия изследван профил и особено в близост до хвостохранилището и р-к Мързян.

Единичните анализи на зеленчукови култури (югоизточно от гр. Златоград) не дават основание за тревога относно тяхната безопасна консумация.

Изложеното до тук дава отговори на поставените в началото на изследването въпроси: кои са елементите замърсители, кои са конкретните източници на замърсяване в изследвания район, какви са абсолютните стойности на замърсяването и как се изменят във времето и пространството, как замърсяването се разпределя в отделните компоненти на околната среда и кои са най-заstraшените пунктове от гледна точка на стопанската дейност и здравето на жителите в района. В допълнение бихме искали да отбележим, че получените резултати водят до един парадоксален на пръв поглед извод: Прекратяването на минно добивните работи води до значително повишаване на екологичния риск. Аргументите за това твърдение са следните: 1) Водите, които бавно се дренират през изоставените минни изработки имат достатъчно време за разтваряне на тежките метали и концентрациите им са десетки и дори стотици пъти по-високи от тези на водите, които се изпомпват ежедневно. Това явление е основният фактор за замърсяване на повърхностните и грунтови води в изследвания район.

2) Контрастните различия между концентрациите на някои елементи във водите и твърдите компоненти на средата сочат тяхното присъствие в трудно разтворими минерални форми. Особено добре това личи при арсена. Тази благоприятна ситуация, обаче, приключва с прекратяването на работата на флотационната фабрика, която изхвърля алкални разтвори (варуване). Оттук нататък киселинните дъждове и особено разлагането на сулфидите в хвоста и речните отложения (с образуване на сярна киселина) водят до вкисляване на субстрата и рязко увеличение на разтворимостта на тежките метали и арсена. Ето защо,

арсеновото замърсяване на почвите и отложенията е “бомба със закъснител”, чието въздействие тепърва се очаква. В помалка, но опасна степен това важи и за тежките метали.

Относно моделното значение на изследването, трябва да се отбележи, че това твърдение има известни ограничения, като:

1) Мангановата природна аномалия е характерна за Маданския район, но не може да се пренесе директно като характеристика към други минни райони.

2) Алкалната аномалия също остава характерна само за района. Рудничните води на други места са като правило кисели, и това вероятно ще промени общата картина на замърсяването.

3) Практически липсващото As замърсяване на водите вероятно не може да се пренесе дори в съседни участъци от Маданския район. Индикация за това е екстремалната стойност (макар под ПДК) на As идващ от рудник Гюдюрска в съседната долина.

Благодарности. Изследването стана възможно благодарение на средствата по фонд Структурна и технологична политика, предоставени от МОН.

Литература

- Георгиев, Г. К. 1987. *Полезните изкопаеми от времето на траките*. С., БАН, 134 с.
- Инструкция № РД-00-11 на Министерство на Земеделието. 1994. *Информационен бюлетин*, 27, 5-63.
- Кольковски, Б., Д. Манев. 1988. Маданско рудно поле. В: *Оловно-цинковите находища в България*. С., Техника, 37-64.
- Манев, Д., П. Игнатовски. 1981. Геоложки строеж на Ермореченския район, Маданско рудно поле. *Минералообр. проц. и мин. нах.*, 14-15, 76-88.
- Милев, В., В. Станев, В. Иванов. 1996. *Статистически справочник за добитите руди в България през периода 1878-1995 г.* С., Земя 93, 196 с.
- Наредба №5. 1984. - *Държавен вестник*, 39, 478-483.
- Наредба №7. 1986. - *Държавен вестник*, 96, 6-8.
- Dontcheva-Katskova, K., T. Chiflidzhanov. 1990. A geological construction in the depth of the Erma

- Reka sector, Madan ore field. In: *Geologica Rhodopica*, 2nd Hellenic-Bulgarian Symposium, 409-420.
- Ivanov, Z. (ed.). 2000. Structure, Alpine evolution and Mineralizations of the Central Rhodopes Area (South Bulgaria). *Guide to excursion B, ABCD-GEODE, Workshop*, S., 6-18.
- Kabata-Pendias, A., H. Pendias. 1989. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press. Boca Raton, Florida. 315 p.
- Kolkovski, B., S. Dobrev, P. Petrov, D. Manev. 1996. Geology, mineralogy and genesis of Madan ore field. In: Plate Tectonic Aspects of the Alpine Metallogeny in the Carpatho-Balkan Region. *Proc. Ann. Meeting – Sofia, UNESCO IGCP Project N 356*, vol. 2, 157-173.
- Manev, D., N. Katzkov, V. Milev, D. Malinov, N. D. Arvanitidis, D. C. Constantinides, E. Dimadis, N. Romaidis, N. Favas. 1990. A comparison between Madan (Bulgaria) and Thermes (Greece) ore fields: Geology and Metallogenesis. In: *Geologica Rhodopica*, 2nd Hellenic-Bulgarian Symposium, 399-408.
- Markert, B. (ed.). 1993. *Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. VCH-Publisher, Weinheim.
- Moore, J. W., S. Ramamoorthy. 1984. *Heavy metals in natural waters*. New York, Springer-Verlag, 284 p.
- Rosler H. J., H. Lange. 1965. *Geochemische Tabellen*, Leipzig, Verlag, 193-199 p.
- Ruhling, A., E. Steinnes (eds.). 1998. Atmospheric heavy metal deposition in Europe 1995-1996. - Nord, 15, 66 p.
- Yurukova, L. 2000. First bryomonitoring in Bulgaria. Sofia.

Проект на 19. 12. 2000 г.
Accepted December 12, 2000