

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
НАЦИОНАЛЕН ИНСТИТУТ ПО ГЕОФИЗИКА,
ГЕОДЕЗИЯ И ГЕОГРАФИЯ



ДЕПАРТАМЕНТ ГЕОГРАФИЯ
СЕКЦИЯ „ФИЗИЧЕСКА ГЕОГРАФИЯ“

**ДИНАМИКА НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА АРСЕН В
ГРУНТОВИТЕ ВОДИ В ГОРНАТА ЧАСТ НА
ДОЛИНАТА НА РЕКА ОГОСТА**

Звезделина Георгиева Марчева

АВТОРЕФЕРАТ

на
ДИСЕРТАЦИЯ
за придобиване на образователна и научна степен
„доктор“

ПРОФЕСИОНАЛНО НАПРАВЛЕНИЕ
4.4. „НАУКИ ЗА ЗЕМЯТА“
НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ 01.08.01. „ФИЗИЧЕСКА ГЕОГРАФИЯ И
ЛАНДШАФТОЗНАНИЕ“

Научен ръководител: доц. д-р Цветан Коцев

СОФИЯ, 2023

Проектът на дисертационният труд съдържа 129 страници, включва 11 таблици, 42 фигури, 13 страници литература. Номерацията на таблиците и фигурите от дисертацията е запазена в настоящия автореферат. Библиографията включва 179 заглавия на научни публикации на български и чужди автори.

Дисертантът е редовен докторант в Национален институт по геофизика, геодезия и география – БАН, департамент „География“, секция „Физическа география“, където е разработен дисертационния труд.

А. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Дисертационната разработка съдържа пет глави, заключение, списък с цитираната литература, списък на таблиците и фигурите. Въведението и първите три, глави представят актуалността, целта, задачите, състояние на проблема, теоретичните постановки и методиката за изследване на динамиката на концентрациите на арсен в грунтового води в горната част на долината на р. Огоста между с. Белимел и яз. „Огоста“. В четвърта глава са представени създадените регресионни модели за прогнозиране на концентрациите на арсен, а в глава 5 са изследвани времевите и пространствените особености на динамиката на концентрациите на арсен в грунтового води.

Във **Увода** се разглежда актуалността, обекта и предмета на изследването. Дефинирана е целта и поставените задачи за нейното постигане.

Замърсяването на грунтового води в речните долини от минно-добивна дейност е проблем, който застрашава екологичното равновесие в засегнатите територии. Заливните тераси в долините на реките са плодородни и гъсто населени райони, замърсяването на които подлага на риск здравето на хората и създава предпоставка за възникване на продоволствени проблеми (Вургне и др., 2012). Това поражда необходимостта от изследване и изясняване на динамиката на вредните вещества в грунтового води с цел ограничаване на неблагоприятните последици. Концентрациите на разтворен арсен в грунтового води не

е постоянна и се отличава с времева динамика (Wang et al., 2011). Тя може да се характеризира с повишаване на арсен през определени периоди от годината, когато концентрацията му може да надхвърли пределно допустимите стойности (Yin et al., 2022). Съдържанието на арсен в грунтового води има връзка с флувиалните форми на релефа в долинното дъно, в които се разкрива. По-високи концентрации на металоида са установени в акумулативни участъци с условия за натрупване на замърсени речни наслаги като ниски заливни тераси и алувиални равнини (Singh et al., 2014; Stahl et al., 2016), понижения и депресии (Schulz-Zunkel, Krueger et al., 2005).

На територията на България са регистрирани няколко случая на завишени концентрации на арсен в поречието на реки, в които има находища на железни, оловни, полиметални руди и медни руди. Това са водосборът на р. Тополница, долината на р. Малки Искър и долината на р. Огоста.

Обект на изследването в настоящия дисертационен труд са грунтового води в заливните тераси в горната част на долината на р. Огоста от с. Белимел до яз. Огоста.

Предмет на изследване е времевата динамиката на концентрацията на арсен в грунтового води и определящите я фактори в заливни речни тераси, замърсени с минен отпадък.

Предвид обекта и предмета на изследване, **целта** на настоящия труд е да се разкрият сезонните и по-кратковременни изменения в концентрацията на арсен в грунтовите води на замърсената с хвост заливна речна тераса на р. Огоста. Особено внимание е обърнато на установяване на различията в колебанията на елемента в алувиалния водоносен хоризонт в отделните морфоложки части на долинното дъно.

За постигане на горепосочената цел са поставени и решени следните научни **задачи**:

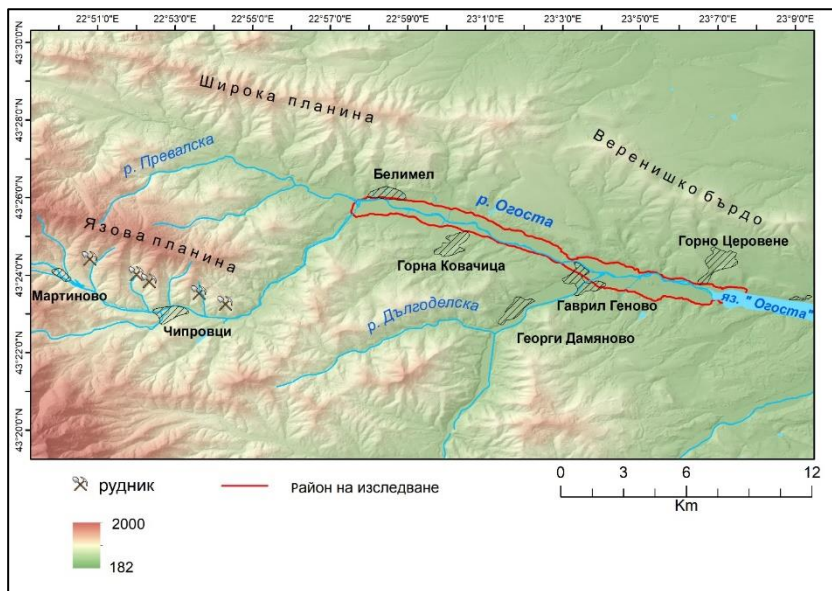
1. Диференциация на територията по условия на постъпване на арсен в алувиалния водоносен хоризонт и подбор на представителни пунктове за мониторинг на грунтовите води.
2. Пространствена диференциация на факторите за динамиката на арсена в грунтовите води.
3. Моделиране на концентрациите на арсен с детайлни данни от автоматичния мониторинг на грунтовите води.
4. Разкриване на сезонната динамиката на арсена в грунтовите води и измененията на концентрацията му по време на речни прииждания

Б. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

В Глава 1 „Състояние на проблема“ е включена изучеността на проблема в световен мащаб, използвани методи за изследване на динамиката на концентрациите на арсен в подземните води, изученост на проблема в долината на р. Огоста и обобщена природна характеристика на изследвания район.

Времевите колебания на съдържанието на арсен в алувиални водоносни хоризонти са изследвани предимно в условията на тропичен и субтропичен мусонен климат в Югоизточна Азия, в територии замърсени от геогенен източник – поречията на реките Брамапутра, Ганг, Меконг, Червена река и крайбрежието на Бенгалския залив (Stanger et al., 2005; Berg et al., 2007; Chakraborti et al., 2018; Verma et al., 2019). Измененията в концентрациите на арсен са пряко свързани с повишаване на нивото на речните и грунтовите води през мусонния сезон (май-септември) и по време на интензивно напояване през сухия зимен период (Wang et al., 2011; Guo et al., 2013). В тези условия възниква редукиционна обстановка във водоносните хоризонти и редукиционно разтваряне на арсен от арсеносъдържащи минерали (Burton, et al., 2014; Zheng et al., 2004). В посочените територии по време на валежния период се образува високата вълна, която продължава няколко месеца. Няма достатъчно яснота за поведението на арсена в грунтовите води на заливни тераси по време на

краткотрайни речни прииждания, в райони, замърсени от миннодобивна дейност.



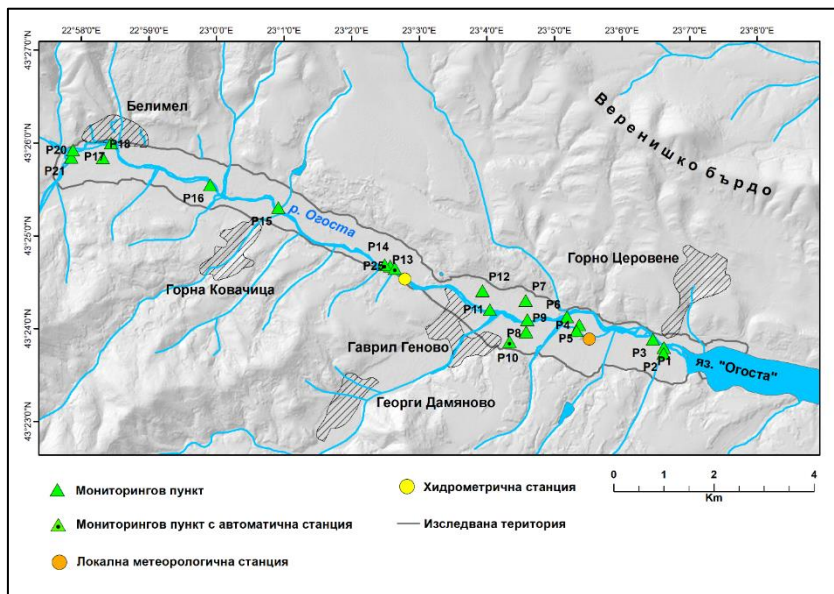
Фигура 1. Карта на района на изследване от с. Бели мел до яз. „Огоста“

Районът на изследване в настоящия дисертационен труд обхваща долината на река Огоста в горното ѝ течение между село Белимел и язовир „Огоста“ (фиг.1). Изворните части на реката се намират в Западна Стара планина и реката протича през Предбалкана в Северозападна България. Изследваната част на долината е дълга близо 16,3 km, а широчината ѝ се увеличава от 500 m на 1000 m надолу по течението на реката. Районът обхваща повече от 1179 хектара от дъното на долината, като повечето от тях са

обработваеми земи. Надморската височина се изменя от 182 m при вливането на реката в язовир „Огоста“ до 310 m при с. Бели мел.

В долината на р. Огоста са инсталирани 25 наблюдателни тръбни кладенци през 2014 г., в които се осъществява мониторингова дейност на грунтовите води. Наблюденията включват измерване на физикохимични показатели като температура на водата ($^{\circ}\text{C}$), електрическа проводимост (mS/sm), съдържание на разтворени соли (mg/l), активна реакция (pH), съдържание на разтворен O_2 (mg/l , %), общо количество на разтворените вещества (g/l), плътност на водата (g/l), окислително-редукционен потенциал (mV) и ниво на подземните води (m). Измерването на показателите е извършено експедиционно във всички пунктове с полеви мултиметър KLL-Q комбиниран със сензор MPS-D8 (SEBA Hydrometrie) (Stoyanova, 2015; Kotsev et al., 2020). Два от пиезометрите, P13 и P14, както и намиращата се до тях хидрометрична станция P13R, са оборудвани с автоматични телеметрични системи LogCom-2 на немската компания SEBA Hydrometrie (Kotsev et al. 2020) с измервания на всеки половин час. Станцията на P13 измерва пълния набор от посочените по-горе показатели до началото на 2018 г., след което е преместена на друг мониторингов кладенец P25. Телеметричните системи на пиезометър P14 и на хидрометричната станция P13R са оборудвани със сензори за измерване на водно ниво, температура и електрическата проводимост. Монтирана е една автоматична метеорологична станция за

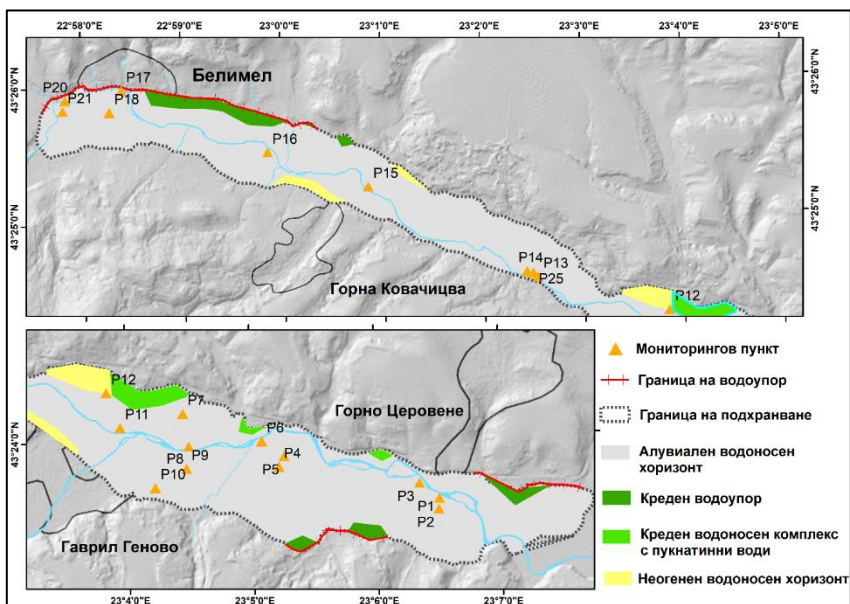
наблюдение на локалните климатични условия (Kotsev et al., 2020) (фиг. 9).



Фигура 9. Пунктове за мониторинг на грунтового води

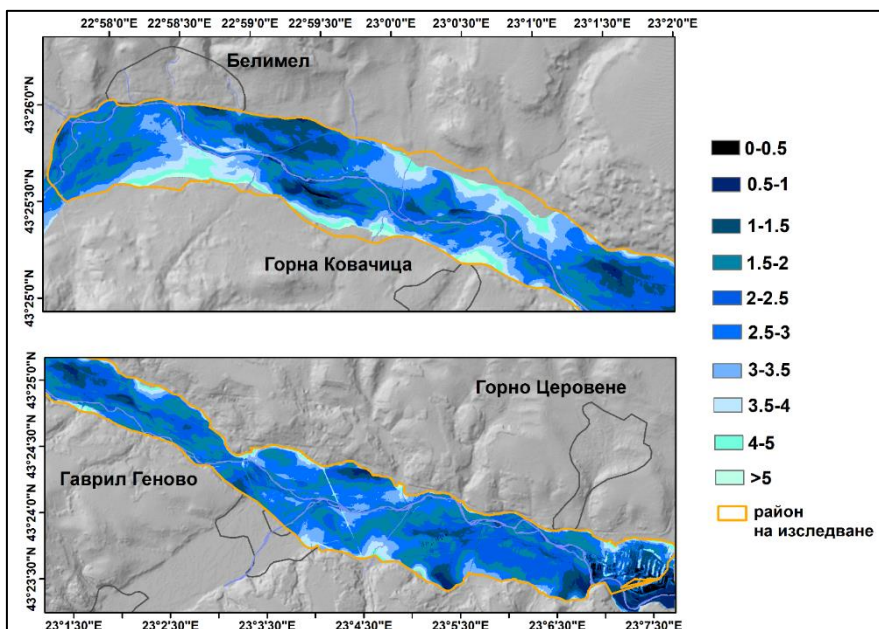
Долината на р. Огоста до Монтана е формирана в обхвата Салашката синклинала. Ст. Бончев (1910) дава първи сведения за Салашката синклинала и я нарича Огостовска депресия. Тя е изградена от седиментите на юрата и долната креда. Според хидрогеоложкото райониране на България, изследваният район попада в Долнодунавската артезианска област, в Предбалкански и Севернобългарски артезиански басейн. В границите на долинното дъно в изследвания район се разкриват се следените водоносни хоризонти: алувиален, неогенски и креден (фиг. 3) (Бендерев, 2013). За целите

на настоящото изследване разглеждаме само алувиалния водоносен хоризонт на р. Огоста, в който се формират ненапорните (грунтови) води. Бендеров и др. (2015) определят три типа хидрогеоложки граници на подхранване на подземните води в долинното дъно: граница на постоянно подхранване, граница на склоново подхранване и граница на водоупор.



Фигура 3. Хидрогеоложка карта на долинното дъно на р. Огоста (класификация по Бендеров, 2013 г., граници на подхранване по Бендеров и др., 2015г.)

Подземните води в изследвания район имат ненапорен или слабо напорен характер, тъй като на много места нивото им се намира в горния песъкливо-глинест пласт. Данните от пиезометрите в долината показват, че нивата на подземните води варират от 0 до над 5 m (фиг 4).



Фигура 4. Ниво на подземните води в долината на р. Огоста (m) (по данни от Стоянова, 2015)

В Глава 2 „Теоретични постановки“ са разгледани теоретичните постановки, които имат отношение към динамиката на концентрациите на арсен в грунтовете води:

Основни химични свойства на арсена.

Арсенът попада в петнадесета (VA) група на периодичната система. Има атомна маса 72,9216 и атомен номер 33. Степените на окисление са -3, +3 и +5.

Арсенът във водна среда се среща в една от двете основни форми: арсенити, със степен на окисление 3+ при анаеробни условия и арсенати, със степен на окисление 5+, в аеробни условия на средата. Степените на окисление на арсена се променят в зависимост от редокс потенциала, рН и термодинамичните условия.

Съединенията на As в почвата са лесно разтворими, но миграцията му е ограничена поради силната сорбция от глини, хидроксиди и органични вещества. Арсенът в почвата присъства главно в тежката минерална фракция на почвата. Подвижността и адсорбцията на As в седименти, глини и минерални почви зависят от химичната форма на As.

Източници на арсен. Естествени източници.

Арсенът е елемент, който се среща често в земната кора, но е необичайно да се открива в големи концентрации. Естествените източници на арсен са вулканите, геотермалните извори и гейзери, седименти, получени от изветрянето на континенталната кора и горските пожари.

Източници на As, резултат от човешки дейности, включват производства, използващи арсенсъдържащи сулфиди и добив и обработка на руди.

Фактори и условия за динамиката на арсена в грунтовете води

Физични фактори. Повишаването на температурата на водата и на поровите води в почвите

през топлите месеци води до увеличаване на микробиологичната активност, което от своя страна е причина за десорбцията на арсен от повърхността на минералите и освобождаването му в околните води (Weber et al., 2010).

Биогеохимични фактори. Естествените геохимични и биологични процеси играят важна роля в контрола на мобилизацията и транспорта на арсен във водна среда. Арсен (III) е термодинамично нестабилен в аеробна среда и се окислява до As (V). В условия на **окисление** (200-500 mV) съществува в петвалентна форма като арсенат, например H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} (Welch et al., 2000). Процесът на окисление протича бавно, когато единствен окислител е кислородът. В **редукционни условия** на средата (Eh 0 – - 400 mV) арсенът присъства в тривалентната си (арсенитна) форма - H_3AsO_3^0 до H_2AsO_3^- и HAsO_3^{2-} (Cherry et al. (1979). Редукцията на As^{5+} до As^{3+} води до мобилизация на арсена. As^{3+} е по-мобилната и токсична форма на арсена. **Микроорганизмите** участват в повечето трансформации на съединенията на арсена в естествена среда. Микробиологичните процеси в замърсени води и седименти оказват влияние върху подвижността на арсена. Те подпомагат процесите на редукция в почвата и освобождаване на елемента в течната фаза. **Разтвореният органичен въглерод** се състои от органични съединения като фулвинови и хуминови киселини. Хуминовите киселини (неразтворимо вещество) са най-активният компонент на органичната фракция и имат силен задържащ ефект

върху арсена. Наличието на фулвинови киселини може да доведе до излужването и мобилизацията на арсена. Това е така, защото фулвиновите киселини се адсорбират от металните хидроксиди (Nriagu, 1994).

Хидрогеоложки фактори. Естествените колебания в режима на грунтовите води могат да повлияят на освобождаването и транспорта на арсен в системите на подземните водоносни хоризонти. Сезонните колебания в подхранването биха могли да доведат до разреждане на плитки подпочвени води по време на валежния период, но също така чрез инфилтрация да транспортират замърсен материал към водоносния хоризонт. Концентрациите на арсен в плитки подземни води в алувиалните низини, варират в зависимост от сезона и хидравличната връзка с главната река. Наличието на пикови стойности на арсен в подземните води често се наблюдава по време на **речно прииждане** и наводнения на замърсени почви, когато са налице силно изразени редукиционни условия (Burton et al., 2014, Müller et al., 2022, Yu et al., 2015). По време на заливане речните тераси могат да бъдат източник на сериозно замърсяване на грунтовите води с арсен и други тежки метали (Schulz-Zunkel, Krueger, 2009). Преовлажняването на замърсени алувиални наслаги в заливните тераси по време на речни прииждания е ключов механизъм за мобилизация на арсен. Изясняване на **взаимодействието между грунтовите води в заливната тераса и речните води** е основен компонент в изследването на динамиката на арсена. В различни периоди посоката на връзката речни-подземни води

може да е различна в рамките на един водоносен пласт. При речно пълноводие реката подхранва грунтови води, разположени в близост до речното легло, а при маловодие грунтови води подхранват реката.

Нормативна база за опазване на грунтови води в Европейският съюз и в България : В Анекс 1 на Директивата 98/83/ЕС е записано, че праговата стойност, под която водите се смятат за чисти и не крият риск за човешкото здраве по отношение на съдържанието е арсен е $10 \mu\text{g/l}$. В Приложение 1 на наредбата са определени стандарти за качеството на подземните води (2013 г. – Изм. ДВ бр 28). Арсенът е включен в списъка на вредните вещества, чието отвеждане се извършва след получаване на разрешително. Пределно допустимите концентрации за елемента са в съответствие с европейските директиви - $10 \mu\text{g/l}$.

В Глава 3 „Методика на изследването“ се разглеждат методите на изследването. В настоящият дисертационен труд е съставена методология за разкриване на динамиката на арсена в грунтови води. Използван е клъстерен анализ за диференциация на факторите и условията в долинното дъно. Създадени са регресионни модели, за да се проследи динамиката на концентрациите на арсена в грунтови води в ниската и високата заливна тераса. Приложен е методът на дървовидното регресионно моделиране, за да се разкрият различията в динамиката на арсена на локално ниво в заливните тераси. Регресионните модели са приложени

към ежедневни данни от автоматичния мониторинг за прогнозиране на ежедневните концентрации на арсен в представителни пунктове за наблюдение на грунтового води.

Информационна осигуреност - В настоящото изследване са включени данни от общо 172 проби от грунтови води от 21 пиезометъра. Базата данни включва информация за концентрациите на арсен и физикохимични показатели, както и ниво на речните и грунтового води и количество на валежите. Данните за концентрациите на арсен са представени от общ арсен, As (III) и As (V). В настоящото изследване са включени стойностите на общ арсен и As (III). Физикохимичните показатели включват температура на водата (°C), електрическа проводимост (mS/sm), съдържание на разтворени соли (mg/l), активна реакция (pH), съдържание на разтворен O₂ (mg/l, %), общо количество на разтворените вещества (g/l), плътност на водата (g/l), окислително-редукционен потенциал (mV). Ежедневни данни за нивото на речните води са получени от автоматичната хидрометричната станция P13R. Речното ниво е определяно по време на експедиционните наблюдения и по нивомерните рейки, разположени до хидрометрична станция P13R и ХМС 16670 в близост до с. Гаврил Геново, която е част от мониторинговата мрежа на НИМХ, филиал Плевен. Ежедневни данни за валежите са официално предоставени от НИМХ за метеорологична станция Монтана за периода 2016-2020 г. В настоящото изследване са използвани ежедневните валежи за седем дни преди датата на пробонабиране.

Създадени са масиви от ежедневни данни от автоматичния мониторинг в P13 и P14. Автоматичните станции изпращат данни на всеки половин час, които са усреднени за денонощие. Станцията на пункт P13 измерва температура на водата ($^{\circ}\text{C}$), електрическа проводимост (mS/sm), активна реакция (pH), съдържание на разтворен O_2 (mg/l , %), окислително-редукционен потенциал (mV) и ниво на грунтовите води (m). Ежедневните данните от пункт P13 включват периода от 12.09.2016 до 11.01.2018, в който има 488 записа. В автоматична станция P14 се измерва температура на водата ($^{\circ}\text{C}$), електрическа проводимост (mS/sm) и ниво на грунтовите води (m). Обхваща периода 6.03.2016-7.02.2020 г., в който има 1440 записа.

Организацията на мониторинговата дейност. Мониторинговата дейност е организирана по месеци и сезони, за да може да се проследи сезонната динамика на арсен. Полевите измервания са с по-голяма честота в периодите на речни прииждания, за да се проследи изменението на арсена преди, по време и след висока отточна вълна.

Полеви и лабораторни методи. Пробите са филтрирани на място с $0,20\ \mu\text{m}$ мембранен целулозен филтър и съхранявани в 50 ml полипропиленови епруветки при температура 4-7 $^{\circ}\text{C}$. Съдържанието на общото количество разтворен във водите As е измерено с ICP-MS (7500ce, Agilent).

Картографски методи и приложение на ГИС. Общогеографските карти и тематичните карти са съставени със софтуера ArcGIS 10.2.1 (ArcMap 10.2.2 и

ArcCatalog 10.2.2). Цялата база данни, използвана за съставянето на картите е в координатна система UTM (Universal Transverse Mercator) с геодезическа система WGS84, зона 34N.

Статистически методи

Всички статистически анализи в настоящото изследване са направени с програмния език и софтуерна среда за статистически анализи и визуализация R (V 4.1.3) (R Core Team, 2022).

Клъстерен анализ. Приложени са йерархичен клъстерен анализ и методът К-средни величини за групиране на мониторингови пунктове по сходни условия на постъпване на арсен в грунтового води. Всяка група се обвързва с морфографски елемент от долинното дъно.

Регресионни модели. В настоящият дисертационен труд са съставени регресионни модели с цел прогнозиране на концентрациите на арсен в грунтового води на отделни части от заливната тераса и в представителни пунктове от мониторинга на грунтового води. **Първата стъпка** в създаването на моделите е свързана с избора на обяснителни променливи, които се включват в регресионните уравнения. В настоящото изследване са взети под внимание като потенциално значими дванадесет променливи: температура на водата (°C), електрическа проводимост (mS/sm), съдържание на разтворени соли (mg/l), активна реакция (pH), съдържание на разтворен O₂ (mg/l, %), общо количество на разтворените вещества (g/l), плътност на водата (g/l), окислително-редукционен

потенциал (mV) и ниво на подземните води (m), ниво на речните и подземните води (m), ежедневни количества на валежите (l/m^2) и номерата на кладенците. Във **втората стъпка** се определя вида на вероятностното разпределение на зависимата променлива (концентрациите на As). В **третата стъпка** се съставят регресионните модели. За избор на оптимален регресионен модел е използвана стъпкова регресия в R. Стъпковите процедури преставляват автоматизирани методи за избор на модели, при които компютърният алгоритъм определя “най-добрия модел” (Helsel and Hirsch, 2002). **Четвъртата стъпка** е оценка на модела. За целта първо се вземат под внимание разпределението на необичайните променливи от извадката. Това е първата основна стъпка за оценка на адекватността и изследване за евентуални проблеми в линейните модели (E.W. Frees, 2009). Като следваща стъпка за числен измерител за това колко добър е моделът се използват пет статистически показателя - коефициент на определеност (R^2), коефициент на корелационно съответствие (CCC), средна квадратична грешка (MSE), корен от средната квадратична грешка (RMSE) и отклонение от прогнозата (bias).

Оценка на съпоставимостта на данните от експедиционните и автоматичните измервания: Сходството на данните от експедиционните и автоматичните измервания е потвърдена чрез сравнение и коригиране на статистическите значими разлики с тест на Уйлкокс и изчисление на коригиращи коефициенти.

Методът на дървовидната регресия е приложен за установяване на наличие на сезонност в измененията на концентрацията на арсен в грунтовете води в отделните части на заливната тераса и определяне на периодите в годината, в които се очакват повишени или понижени концентрации на елемента.

В Глава 4 „Съставяне на регресионни модели“ са моделирани концентрациите на арсен в различни условия в долиното дъно. Концентрациите на арсен варират от 0,7 µg/l в мониторингов пункт P2 до 774,1 µg/l в пункт P11. Приблизително 75,4% от пробите надвишават препоръчителната стойност на Световната здравна организация (СЗО) за питейни води, която е 10 µg/l, а 29% от пробите превишават пределно допустимата концентрация на арсен от 100 µg/l за води за напояване на земеделски култури.

Диференциация на заливната тераса по условия на постъпване на арсен в грунтовете води. Най-важното условие при избора на показатели за клъстеризация е те да имат отношение към мобилизацията на арсена и да описват в най-голяма степен факторите за замърсяване на подземните води. Най-общо параметрите могат да се разделят на две групи – геохимични променливи и променливи, които характеризират географските условия в рамките на речната долина. Средното съдържание на арсен в почвения профил е първата променлива, която трябва да се вземе предвид в групата на геохимичните параметри.

Концентрацията на арсен в почвата на дълбочина, която съответства на минималното, максималното и усредненото ниво на подземните води също е включена в анализа. Последните три показателя отчитат наличието на контакт между грунтовите води и силно замърсените почвени слоеве. Други характеристики, описващи геохимичните условия, са съдържанието на Fe, съдържанието на Mn, и pH на почвата. Географските критерии са свързани с условията за натрупване и овлажнение на речните наноси в заливната тераса. Използвани са разномасщабен индекс за заравненост на долинни дъна (Gallant и Dowling, 2003), модифициран топографски индекс на овлажнение (Bock et al., 2007), интензивност на отражението и усреднената дълбочина на разливите в даден пункт от петте симулирани наводнения в периода 1964-1970 г. (таб.4). Друга част от географските параметри включват относителна височина спрямо речната мрежа и дълбочина на подземните води от почвената повърхност. Разстоянието между всеки пиезометър и река Огоста характеризира индиректно интензивността на взаимодействието между реката и ненапорния водоносен хоризонт, както и интензивността на натрупване на алувиални наслаги. През 60-те и 70-те години постъпва най-голямо количество от замърсени седименти в заливните тераси, затова при изчисляване на разстоянието до река Огоста е взето предвид положението на речното легло през три периода - 60-те и 70-те, 80-те години и 2013 г., създадени по проекта ASCOR. Механичният състав на почвата характеризира условията за инфилтрация на вода, както

и адсорбцията на арсен от глинестите минерали. Като резултат от клъстерния анализ са получени три групи от кладенци обединени от сходни условия на средата. В **клъстер 1** попадат пунктовете P4, P6, P11, P13, P20, P25, които са разположени в ниската активна заливна тераса. Кладенците са с най-високо съдържание на As в почвения профил, което е в границите на 2232-10328 mg/kg, със средна стойност 4920,1 mg / kg. **Клъстер 2** се състои от кладенци P1, P2, P3, P5, P8, P14, P15, P16, P17 и P21. Средното съдържание на As в почвените профили варира между 53,5 и 3873,8 mg/kg със средна стойност от 1050 mg/kg. Кладенците попадат предимно във високата активна заливна тераса. **Клъстер 3** е представен от P7, P9, P10, P12 и P18. Средната концентрация на As в отделните почвени профили е в границите от 29-90 mg/kg със средна стойност за групата 55 mg/kg. Разположени са във високата заливна тераса.

Регресионни модели с данни от експедиционни измервания. Моделиране на концентрациите на арсен посредством регресионни модели е направено за трите клъстера, както и за пиезометрите P13 и P14, които са представителни кладенци съответно за клъстер 1 и клъстер 2. Не е съставено регресионно уравнение за представителния кладенец от клъстер 3 - P10, поради малкия брой наблюдения и невъзможността да се моделират концентрациите на As при ограничен статистически набор от данни. Проверката за колинеарност на предварително избраните променливи показва висока положителна корелация на Pearson за двойките EC - Соленост ($r=0.99$) и EC - TDS ($r=0.99$)

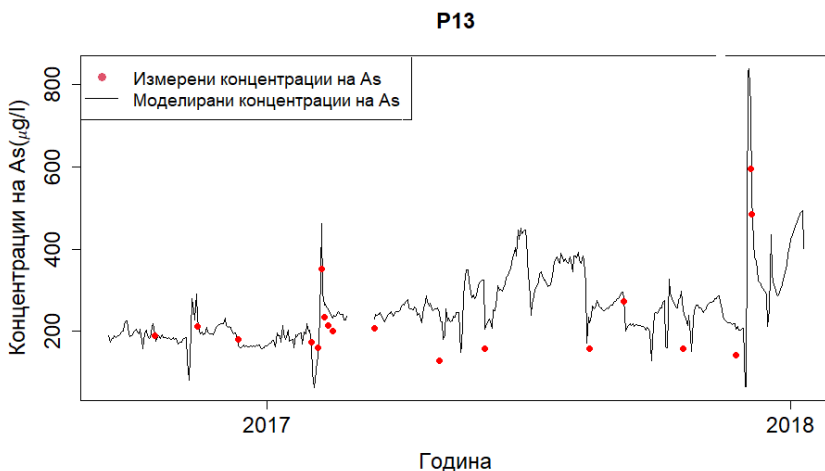
(фиг.17). Установена е също отрицателна линейна корелация между температурата и плътността на водата ($r=-0.90$). Дублиращите се показатели с корелационна връзка, по-голяма или равна на 0,90 са изключени от моделирането. Солеността, TDS и относителната плътност на водата не са включени в съставянето на регресионните уравнения. Поради нелинейният характер на зависимата променлива се налага изследване на вида на разпределението на данните. В модела за P13, P14 и клъстер 1 логаритмичните стойности на концентрациите на арсен имат гама разпределение. В клъстер 2 и клъстер 3 се наблюдава нормално разпределение. По тази причина са приложени GLM (генерализиран линеен модел) регресионни модели с логнормална свързваща функция, съответно за гаусово или гама разпределение. Резултатът от съставените регресионни модели за всеки клъстер показва достоверността на модела и значимите променливи, които в най-голяма степен оказват влияние върху концентрациите на As. Значими променливи за клъстер 1 са ORP, плътността на водата и ниво на речните води. В клъстер 2 значими променливи са ORP, температура на водата и нивото на речните и грунтови води. За клъстер 3 – ORP, температура на водата и ЕС. В P13 – pH и ниво на речните и грунтови води. В P14 – ORP, ЕС и ниво на речните и грунтови води. В трите клъстера значим индикатор е окислително-редукционния потенциал. Освен него, друг значим показател в клъстер 1 и клъстер 2 е нивото на речните води. С отдалечаване от реката, значението на речното ниво за мобилизацията на арсена намалява и не е значим

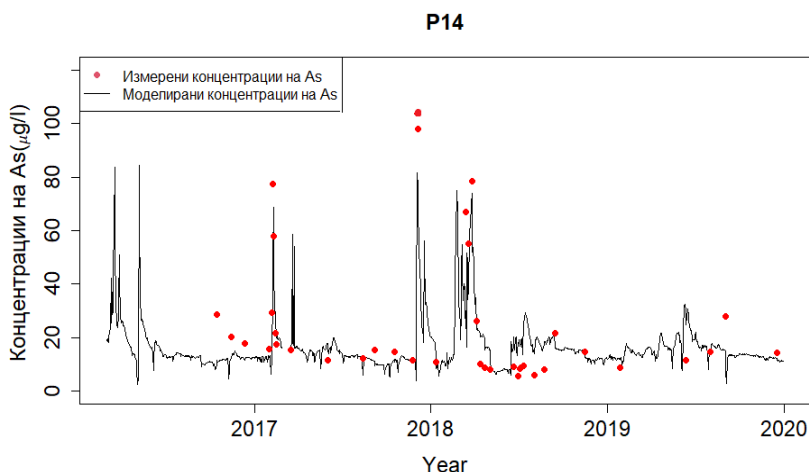
фактор за мобилизацията на арсен в Клъстер 3. В регресионните модели на клъстерите са включени номерата на кладенците като категорийна променлива, която показва различната тежест на кладенците. За клъстер 1 това е P6, за Клъстер 2 е P17 и за клъстер 3 е P12. В тези кладенци съществуват локални физични или физкохимични особености, които ги отличават от останалите в групата.

Оценка на регресионните модели: Установено е, че $R^2 > 0.90$ за клъстер 3 и клъстер 2. По-нисък R^2 в диапазона между 0.80 и 0.90 е получен за Клъстер 1. За представителен кладенец P14 $R^2 > 0.90$. Малко по-нисък R^2 в диапазона между 0.80 и 0.90 е установен в представителен кладенец P13. Коефициентът на съответствие (CCC) показва добра съгласуваност със стойности над 0.90, съгласно Altman (1991).

Приложение на регресионните модели към ежедневни данни от автоматичния мониторинг: Тестът на Wilcoxon не потвърждава наличие на значителни разлики между данните от полевите и автоматичните измервания. Регресионните модели за P13 и P14 са приложени към ежедневните данни от автоматичния мониторинг за двата кладенеца, с цел моделиране на ежедневни концентрации на арсен за изследвания период. Коефициентът на определеност R^2 близо до 0.9 показва значителна прогнозна сила на тестваните модели. Моделът с ежедневни данни за P14 е редуциран и непълен поради липсата на автоматично измерване на значимата променлива ORP. Моделът работи с наличните значими променливи на

електрическата проводимост, нивото на реката и нивото на подземните води. Поради отсъствието на ORP параметъра, прогнозираните концентрации на арсен са занижени в сравнение с измерените стойности. Фигура 23 представя времевата промяна в прогнозираните ежедневни стойности на арсен в грунтови води при пиезометри P13 и P14. Моделите реагират на промените във водната среда и описват добре измерените концентрации на арсен.





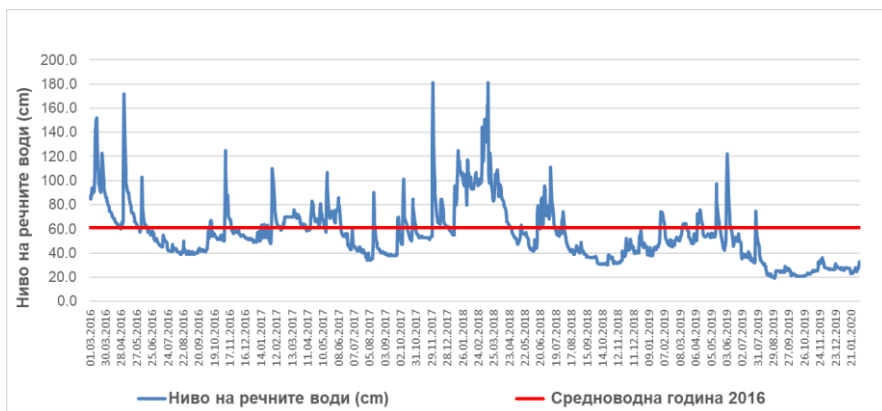
Фигура 3. Хидрогеоложка карта на долиното дъно на р. Огоста (класификация по Бендерев, 2013 г., граници на подхранване по Бендерев и др., 2015г.)

В Глава 5 **„Колебания в съдържанията на арсен в грунтового води“** е проследена динамиката на концентрациите на арсен в грунтового води за изследвания период от 2016 до 2020 г. Разгледани са вътрешногодишните колебания на концентрациите на елемента по месеци и сезони, както и измененията му по време на речни прииждания.

Динамика на концентрациите на арсен в грунтового води за изследвания период. За изследване на колебанията в концентрациите на арсен за разглеждания четиригодишен период е необходимо да се проследи режима на речните и грунтового води като

основни фактори за измененията на концентрациите на елемента. В изследвания четиригодишен период нивото на р. Огоста варира от 20 cm през най-сухите периоди на 2019 г. и 2020 г. до 181 cm по време на речно прииждане през декември 2017 и пролетното пълноводие на 2018 г. В изследването на Христова и др. (2018) за колебанията на годишния речен отток в България за периода 1997-2016 г. е установено, че 2016 г. е средноводна година. През 2016 г. средното ниво на р. Огоста при хидрометричната станция P13R е 61,2 cm. Разпределението на ежедневните речни нива през изследвания период спрямо средното ниво през 2016 г. може да се проследи на фигура 26. За средноводната година е характерно добре изразено пролетно пълноводие и лятно маловодие, последвани от няколко епизодични повишения на нивото през есента. С речно ниво малко под средното за 2016 се характеризира 2017 - 59,8 cm. Отличава се с продължително пролетно пълноводие и чести краткотрайни високи вълни през лятото, есента и зимата. През декември 2017 г. се случва голямо речно прииждане, по време на което са отчетени речни нива в порядъка от 181 cm. Следващата 2018 г. е многоводна година със средно ниво от 63,5 cm с много добре изразено пролетно пълноводие, което започва още от края на зимата – януари и продължава до средата на април. По време на висока вълна в периода на пълноводието са отчетени максимални за годината нива от 181 cm. През лятото на 2018 са отчетени поредица от речни прииждания, последвани от период на маловодие, което продължава до края на годината. 2019 г. е

маловодна със средни речни нива от 41,8 cm. През лятото се наблюдават няколко епизодични прииждания, след които до края на годината и началото на 2020 г. нивата се колебаят около 20 cm.

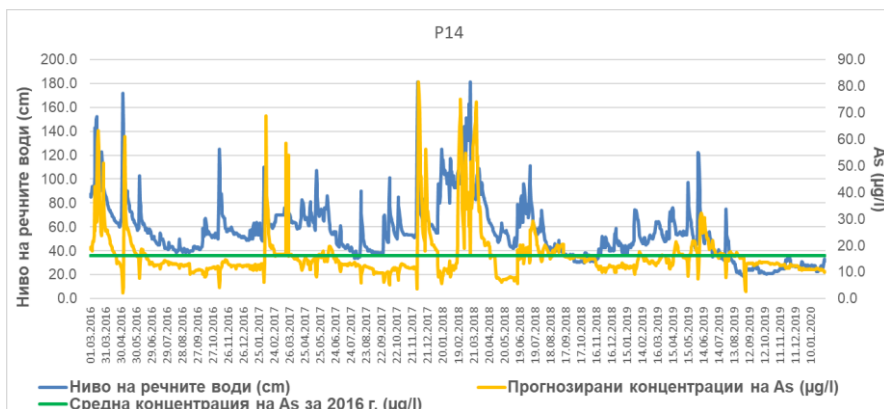


Фигура 26 . Хидрограф на р. Огоста в периода 2016-2020 г.

Колебанията на моделираните ежедневни съдържания на арсен спрямо флуктуациите на речното ниво са представени на фигура 27. Данните за арсена са от мониторингов пункт Р14, в които автоматичните измервания обхващат целия изследван период. Измененията на арсена в грунтовите води следват режима на реката. През средногодишната 2016 г. средната концентрация на арсен в кладенеца е 16,1 $\mu\text{g/l}$, а максималната е 63,3 $\mu\text{g/l}$, отчетена по време на високата вълна през пролетното пълноводие. През 2017 г. средното съдържание е 15,5 $\mu\text{g/l}$, а максималната от 81,6 $\mu\text{g/l}$ се наблюдава по време на декемврийското речно прииждане. През многогодишната 2018 г. средните

стойности на арсена в грунтовите води са 18,4 $\mu\text{g/l}$. Концентрацията на елемента е най-висока по време на пролетното пълноводие – 75,1 $\mu\text{g/l}$. За маловодната 2019 г. се наблюдават средни концентрации на арсен 14,8 $\mu\text{g/l}$, максималната 32,2 $\mu\text{g/l}$, регистрирана по време на речно прииждане през месец юни.

Резултатите показват, че през многоводна година се очакват повишени концентрации на арсен, а през маловодна - понижени стойности на елемента в грунтовите води. В периоди на високи вълни по време на пълноводие или речно прииждане се очаква концентрациите на арсен рязко да се повишат.



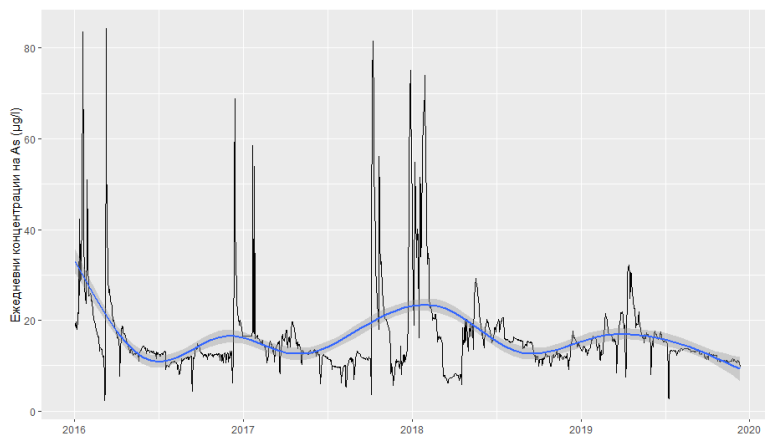
Фигура 27. Динамика на ежедневните концентрации на арсен за периода 2016-2020 г.

На фигура 30 (А) са представени ежедневните моделирани концентрации на арсен в пиезометър Р14 и изгладена линия на тренда, която показва колебанията на елемента в изследвания период като елиминира пиковите

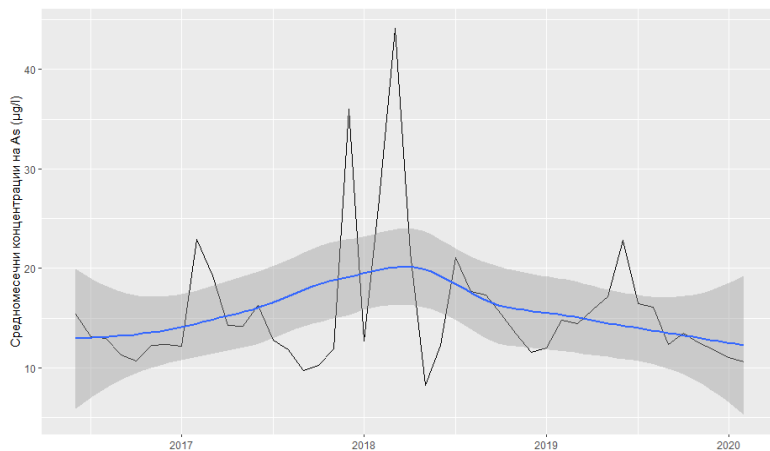
и необичайните спадове. Формират се четири периода на повишаване и четири периода на спад в съдържанията на арсен с различна амплитуда. Периодите с високи концентрации на As обхващат пролетта на 2016, 2017, 2018 и 2019 г, а периодите на понижени концентрации включват летните месеци през всички години. Графиката показва ясно изразена сезонност в изменението на съдържанията на арсен в грунтовите води и позволява да се определят сезоните, през които се очакват концентрации над пределно допустимите количества.

На фигура 30 (Б) са представени моделирани средномесечните концентрации на арсен в кладенец Р14 и изгладена линия на тренда, която показва тенденциите в изменението на съдържанията на елемента. По време на многоводна година тенденцията е към повишаване, а през маловодна година тенденцията показва спад в концентрациите. Трендът бележи спад и в началото на 2020 г.

(А)



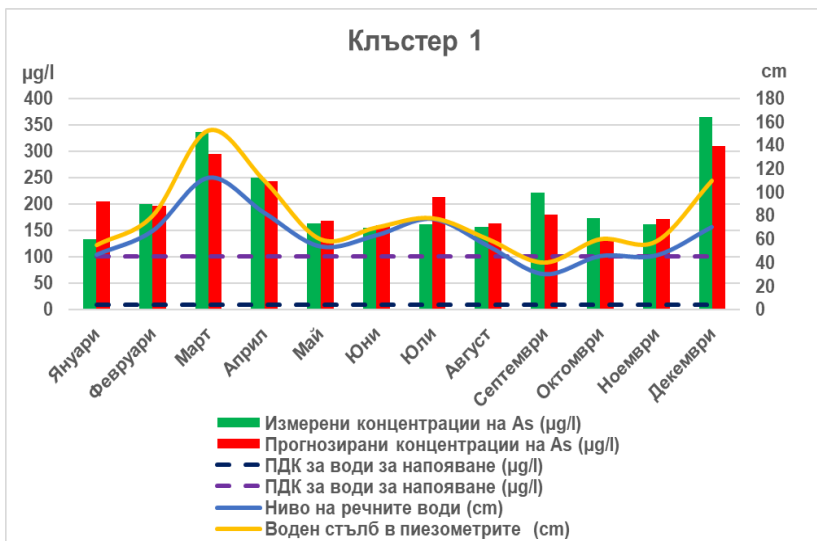
(Б)

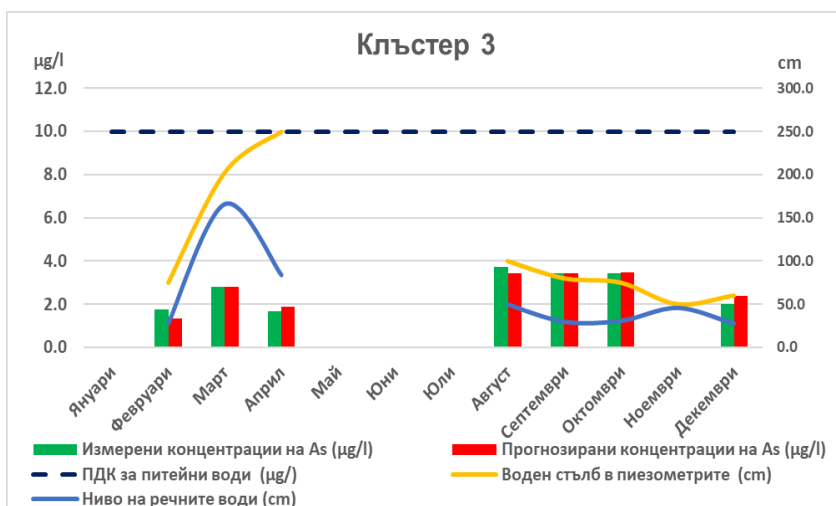
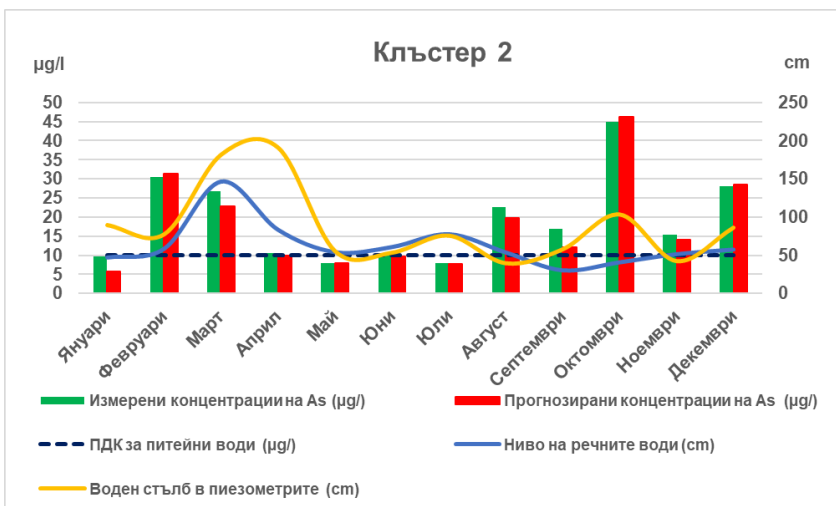


Фигура 30. Тенденции в измерението на концентрациите на арсен: (А) ежедневни стойности и (Б) средномесечни стойности на елемента в грунтового води

Вътрешногодишна динамика на концентрациите на арсен в ниската и високата заливна тераса. Вътрешногодишната динамика на арсена е разгледана по клъстери, които се отнасят към ниската активна заливна тераса (клъстер 1), високата активна заливна тераса (клъстер 2) и високата заливна тераса (клъстер 3). Данните за измерените концентрации на арсен са усреднени по месеци за периода 2016-2020 г. На фигура 31 са представени сезонните изменения в концентрациите на арсен, заедно със сезонните колебания в нивото на речните и подземните води. Вътрешногодишната динамиката на концентрациите на арсен в грунтовите води е разгледана по месеци и по сезони. Диапазонът на измерените средномесечните концентрации на арсен за изследвания период е от 1,5 до 350,1 $\mu\text{g/l}$. В клъстер 1 през всички месеци се наблюдават средномесечни концентрации на арсен над 100 $\mu\text{g/l}$. Тук попадат най-замърсените кладенци. В клъстер 2 средномесечните концентрации са в диапазона от 10.8 до 45.2 $\mu\text{g/l}$. В клъстер 3 средномесечните съдържания на арсен са под 10 $\mu\text{g/l}$. Това е клъстерът на фоновите кладенци. Динамиката на арсена в грунтовите води в ниската активна заливна тераса се характеризира с два добре изразени пика през март и декември, по време на които средномесечните концентрации достигат до 300-350 $\mu\text{g/l}$. През останалите месеци, концентрацията е между 120 и 250 $\mu\text{g/l}$. Най-ниски са през януари (120 $\mu\text{g/l}$) и октомври (180 $\mu\text{g/l}$). В клъстер 2 също има два добре изразени периода на високи концентрации на арсен - февруари и март със средномесечни концентрации 20-25

$\mu\text{g/l}$ и октомври с концентрации до $45 \mu\text{g/l}$. През януари и в периода април-юли средномесечните съдържания са под $10 \mu\text{g/l}$. В клъстер 3, въпреки липсата на данни за всички месеци се наблюдава известно повишаване в концентрациите през март и в периода август-октомври, което достига до $3,5 \mu\text{g/l}$. През останалите месеци, средномесечната концентрация е около $2 \mu\text{g/l}$.



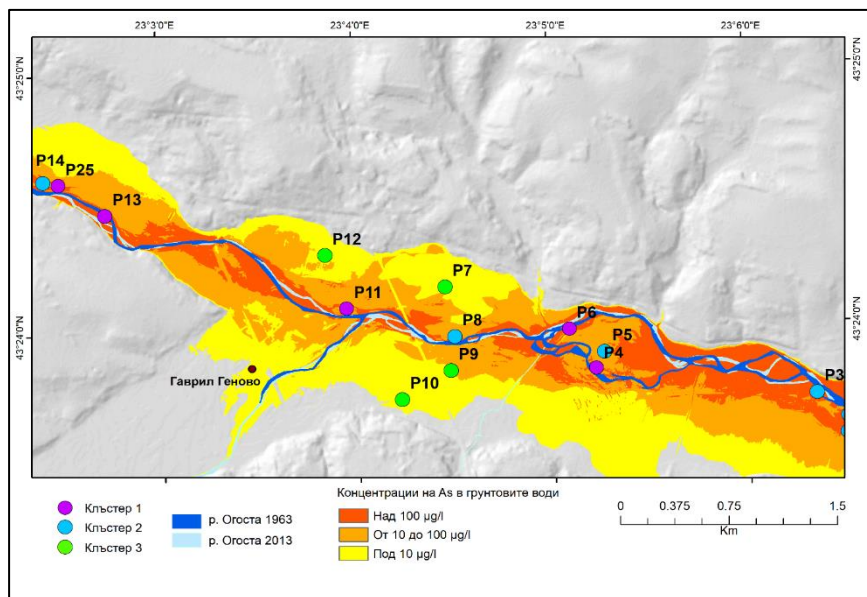


Фигура 31. Месечно разпределение на наблюдаваните и моделирани концентрации на арсен за клъстер 1, клъстер 2 и клъстер 3

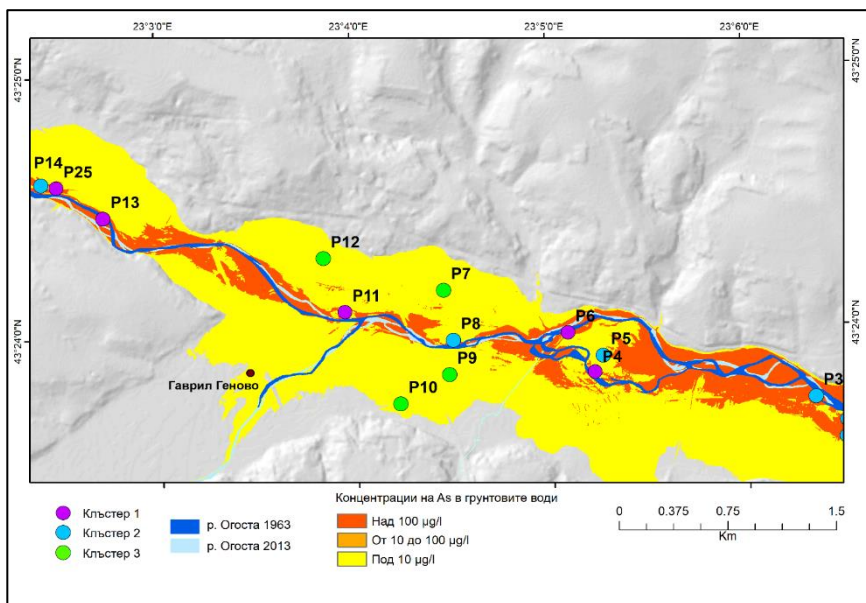
Сезонната динамика на арсена в грунтовите води на замърсените първа и втора ниски заливни тераси е тясно свързана с хидроложкия режим на главната река. Подобен ход в динамиката на арсена и връзката с хидроложкия режим на повърхностни и подземните води се докладва още от Degnan et al. (2020), Schaefer et al. (2016) и Savarimuthu et al. (2006), които установяват нарастване на концентрациите на арсен при по-високи нива на грунтовите води по време на валежен сезон и пълноводие.

Въз основа на получените резултати от регресионните модели може да се изведат очаквани съдържания на арсен в грунтовите води. На картите на фигура 32 и 33 е направена прогноза на концентрациите на арсен за два месеца – март и юли. През март, когато е пикът на високата вълна по време на пролетното пълноводие, в ниската активна заливна тераса се очакват концентрации на арсен над 100 $\mu\text{g/l}$. Във високата активна заливна тераса се очакват концентрации в диапазона 10-100 $\mu\text{g/l}$, а във високата заливна тераса очакваните съдържания са фонове – под 10 $\mu\text{g/l}$.

През месец юли, в периода на лятното маловодие, в ниската активна заливна тераса прогнозните концентрации на арсена в грунтовите води остава над 100 $\mu\text{g/l}$, но във високата активна заливна тераса прогнозните концентрации са фонове. Запазват се фоновите съдържания във високата заливна тераса.



Фигура 32. Карта на очакваните концентрации на арсен в грунтовите води през месец март



Фигура 33. Карта на очакваните концентрации на арсен в
грунтовите води през месец юли

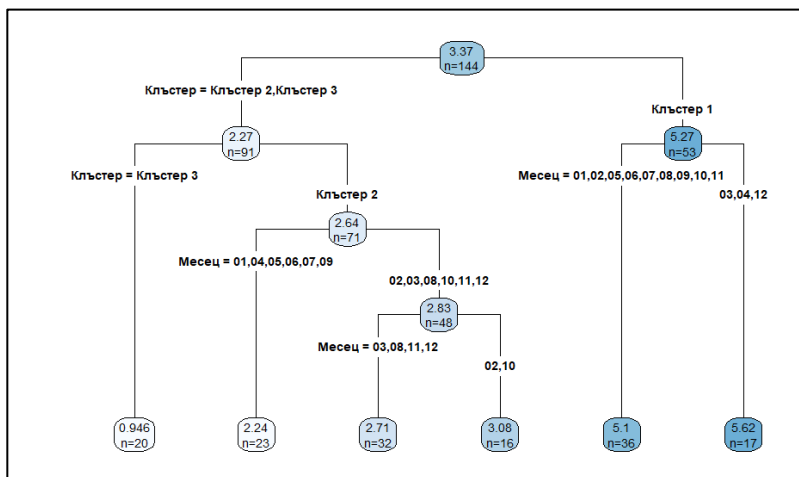
Направена е оценка на сезонността в отделните части на заливната тераса с помощта на дървовидни регресионни модели. Сезоните са представени по месеци, а целевата променлива е $\log_e$ от осреднените концентрации на арсен. На фигура 34 е представен модел на регресионно дърво за всички клъстери. В корена на модела е даден логаритъм на средната концентрация на арсен за всички 144 водни проби, включени в анализа. Моделът се разклонява на лява и дясна част на ниво клъстери. Вдясно е представен клъстерът с най-високи концентрации на арсен – клъстер 1, а вляво клъстер 2 и клъстер 3, които са с по-ниски

съдържания на арсен в грунтовите води. Отляво следва още едно разклонение на ниво клъстери, където клъстер 2 и клъстер 3 се отделят в отделни групи. Следва разклонение по месеци. Отляво винаги са дадени месеците, в които са отчетени ниски концентрации на арсен, а отдясно, тези през които са регистрирани високи концентрации и пикови стойности на елемента. В клъстер 1 най-високи концентрации на арсен в грунтовите води се отчитат през пролетните месеци март и април, и през зимата - декември. Средната концентрация на арсена през тези месеци в клъстер 1 е $\log_e 5.62$, което е $275.9 \mu\text{g/l}$. В клъстер 2 се обособяват три групи от месеци. Най-ниски концентрации са измерени през зимата – януари и края на пролетта и началото на лятото (април, май, юни, юли), както и през септември със средни стойности на арсена $\log_e 2.24$, което е $9.1 \mu\text{g/l}$, а най-високи през февруари и есента (октомври) със средни концентрации $\log_e 3.08$ или $21 \mu\text{g/l}$. Както се вижда от графиката, в клъстер 3 не следва разклонение по месеци, което показва слабо изразена или липсваща сезонност в динамиката на арсена в грунтовите води.

Факторите и условията, които определят концентрацията на арсена в грунтовите води на високата заливна тераса се различават значително от ниската заливна тераса. Високата заливна тераса е с по-голямо вертикално превишение над реката и по-голяма дълбочина на залягане на грунтовите води, чиито нива реагират много по-слабо на измененията в нивото на речните води. Също се отличава с по-малка честота на заливане и много по-ниски съдържания на арсен в

почвата. Това са особености, които обуславят фоновите концентрации и малките колебания на арсена, както и липсата на добре изразена сезонност в динамиката на елемента, в сравнение с клъстер 1 и клъстер 2.

Фигура 34. Модел на регресионно дърво, представящ сезонността в динамиката на арсена в грунтови води



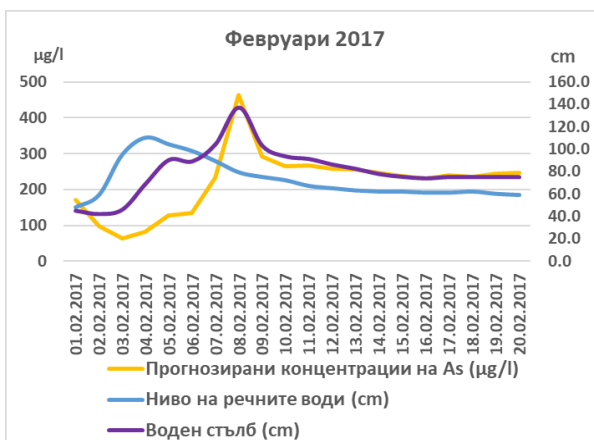
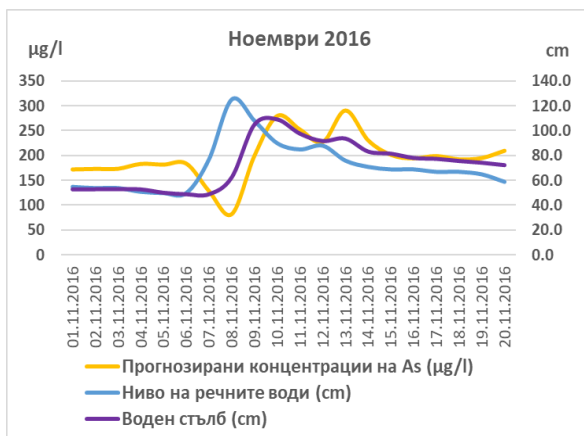
Динамика на концентрациите на арсен по време на речни прииждания.

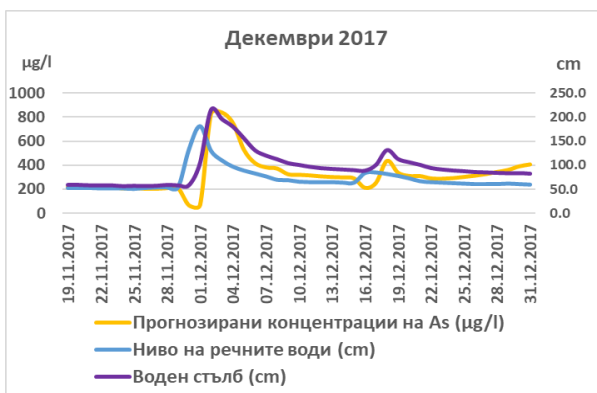
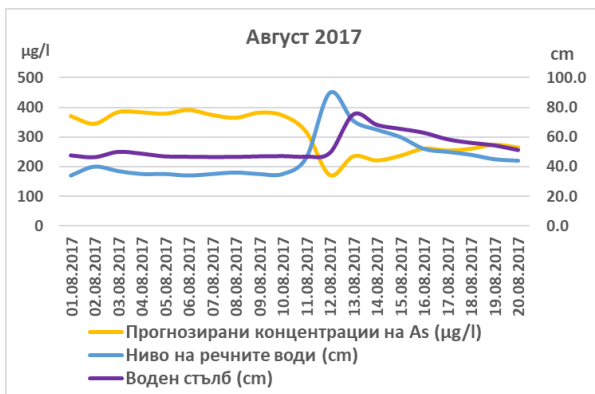
В настоящото изследване по време на висока вълна са регистрирани най-високите концентрации на арсен в грунтови води. В периода на изследване са регистрирани девет случая на високи вълни, три от тях са формирани по време на пролетното пълноводие, а останалите са резултат от отделни речни прииждания. Обект на настоящия анализ са случаите на високи отточни вълни, които са регистрирани през юни 2016 г.,

ноември 2016 г., февруари 2017г., август 2017 г., декември 2017г., юли 2018 г. и юни 2019 г. Нивото на реката варира от 20 cm през най-сухите периоди на 2019 г. до 181 cm през пролетното пълноводие на 2018 г. Средното ниво на речните води е 55 cm. По време на прииждане нивото се повишава средно до 110-120 cm. Най-високата вълна извън период на пълноводие е регистрирана на 2.12.2017 г., когато нивото на реката достига също 181 cm. Речните прииждания се случват през всички сезони, с най-голяма честота през лятото, когато се наблюдават краткотрайни интензивни валежи. Приижданията се характеризират с асиметрична отточна вълна с бързо повишаване на речното ниво в рамките на едно денонощие и достигане на пика на вълната през второто денонощие, последван от плавен спад в рамките на 4-5 дни.

На фигурите 37 и 39 по-долу са представени случаите на речно прииждане и изменението на концентрацията на арсен в мониторинговите пунктове на P13 и P14. Динамиката на концентрациите на арсен в грунтови води отразява настъпилите промени в средата в условията на речни прииждания. По време на високите вълни през лятото и есента концентрациите на арсен в пункта за наблюдение P13 бележат понижение средно с 150 $\mu\text{g/l}$. Това вероятно се дължи на инфилтрацията на речни води с по-ниско съдържание на арсен и навлизането на води от съседни водоносни хоризонти, които водят до понижаване на концентрациите на арсен в кладенците. По време на зимните прииждания се наблюдава рязко повишение в

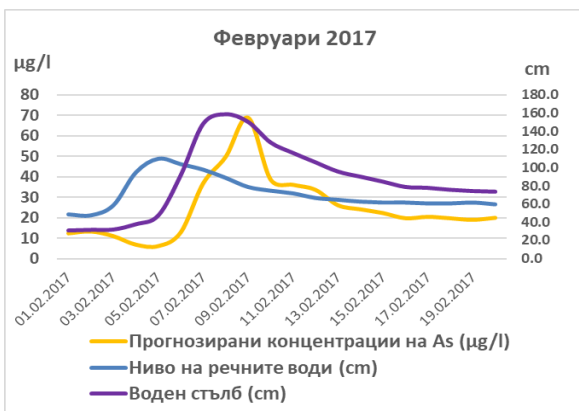
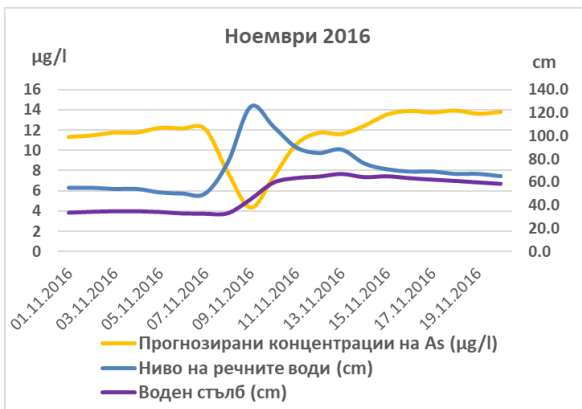
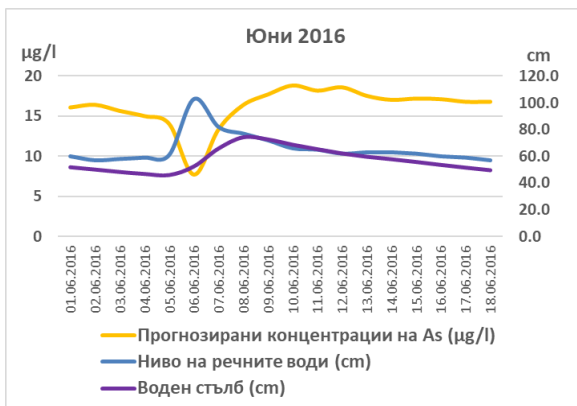
съдържанията на арсен средно с 525 $\mu\text{g/l}$. Важно е да се отбележи, че по време на декемврийското и февруарското прииждане нивото на грунтови води е най-високо, което означава, че грунтови води достигат по силно замърсените повърхностни почвени хоризонти.

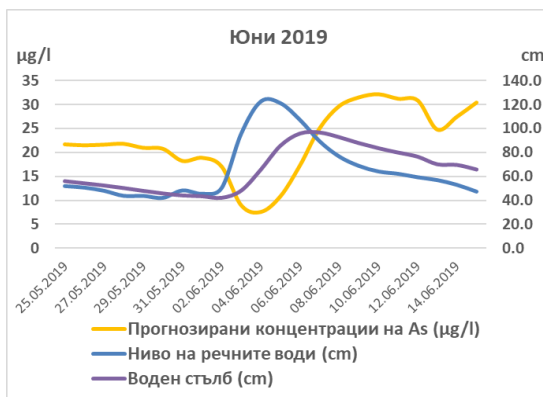
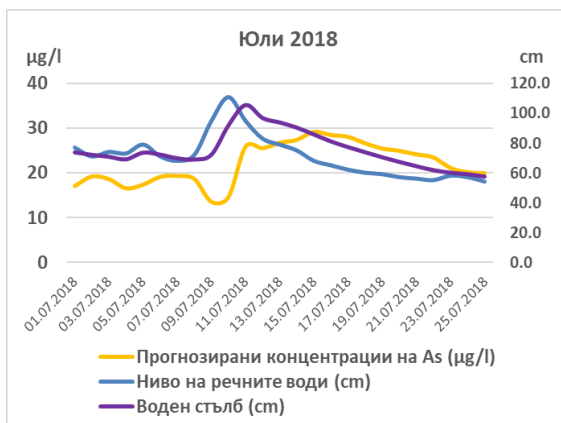
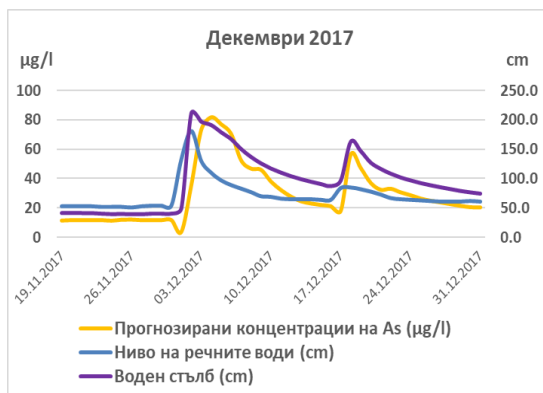




Фигура 37. Динамика на концентрациите на арсен по време на речни прииждания в мониторингов пункт Р13

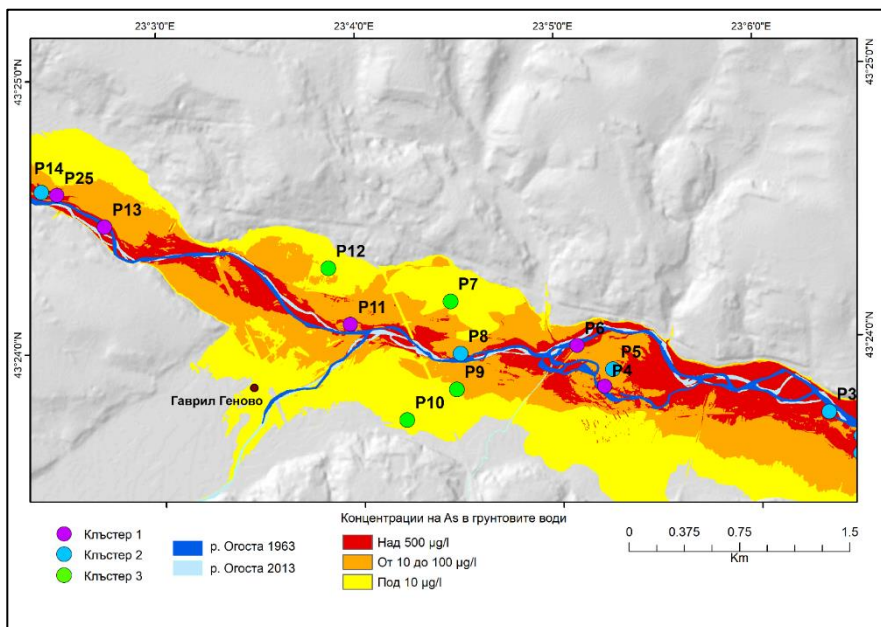
По време на лятното и есенното прииждане през юни и ноември 2016 г. концентрациите на арсен в P14 се понижават средно с 8 $\mu\text{g/l}$. То съвпада с пика на високата вълна и настъпва преди да започне повишение в нивото на грунтовите води. Тук вероятно оказват влияние други фактори, които моделът не може да отрази. По време на зимните прииждания в P14 се наблюдава рязко повишение в съдържанията на арсен средно със 75 $\mu\text{g/l}$. По време на тези две събития подземните води достигат най-високите си нива. Високото съдържание по време на тези хидроложки събития се дължи на контакта на грунтовите води със замърсените седименти в плитките почвени пластове, както при P13. В случаите на речни прииждания през юли 2018 г. и юли 2019 г. концентрациите на арсен се понижават средно с 13 $\mu\text{g/l}$ по време на високата вълна, след което започва тяхното постепенно увеличение. Речните прииждания са кратки, с продължителност 6-8 дни, но нивото на грунтовите води се задържат високи около 10-15 дни. През това време те контактуват със замърсените пластове, от които се освобождава арсен във водите.





Фигура 39. Динамика на концентрациите на арсен по време на речни прииждания в мониторингов пункт P14

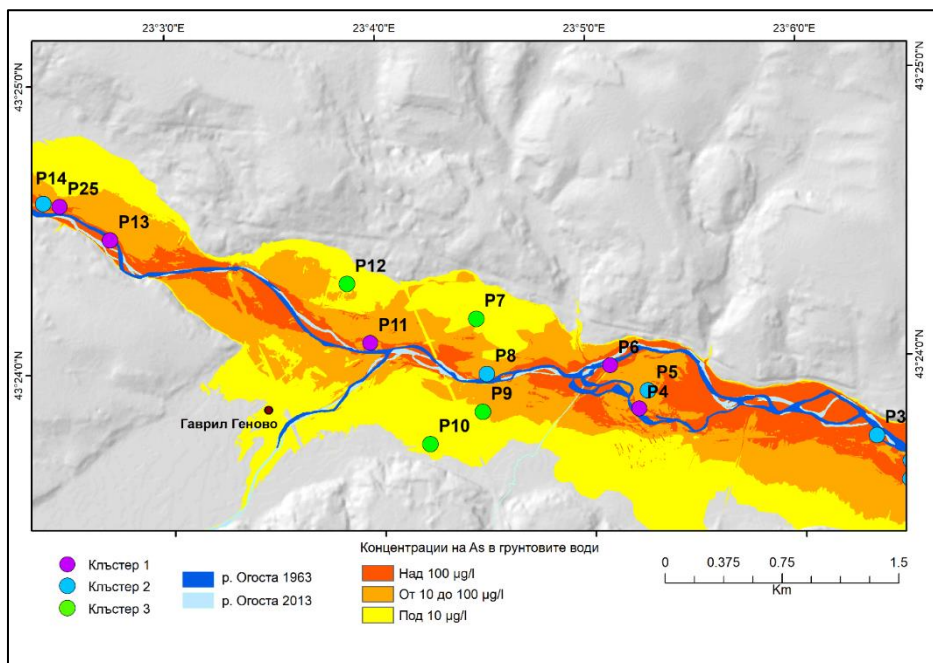
По време на голямото речно прииждане през декември 2017 г. нивото на речните води достига до 225 cm. Нивото на грунтовите води рязко се повишава до 216 cm в ниската активна заливна тераса. По време на речни прииждания с подобна амплитуда на вълната се очакват много високи концентрации на арсен в ниската активна заливна тераса – над 500 $\mu\text{g/l}$. Във високата активна заливна тераса прогнозните съдържания на металоида са в диапазона 10-100 $\mu\text{g/l}$. Речното прииждане не води до голяма промяна в стойностите на арсен във високата заливна тераса и те остават фонови (фиг. 40).



Фигура 40 . Карта на очакваните концентрации на арсен по време на речни прииждания през декември

На фигура 41 са представени прогнозното съдържание на арсен в грунтовите води по време на речни прииждания през лятното маловодие (август). Нивото на речните води по време на това прииждане е 90 cm, а нивото на грунтовите води се повишава до 70 cm. Очакваните концентрации на арсен остават високи в ниската активна заливна тераса. Независимо от сезона, в който се случват речните прииждания, съдържанието на арсен е над пределно допустимите концентрации за води за напояване над 100 µg/l. Във високата активна заливна тераса концентрациите на металоида е между 10 и 100

µg/l и остават над пределно допустимите количества за водоползване за питейни нужди. Във високата заливна тераса съдържанията остават фонови.

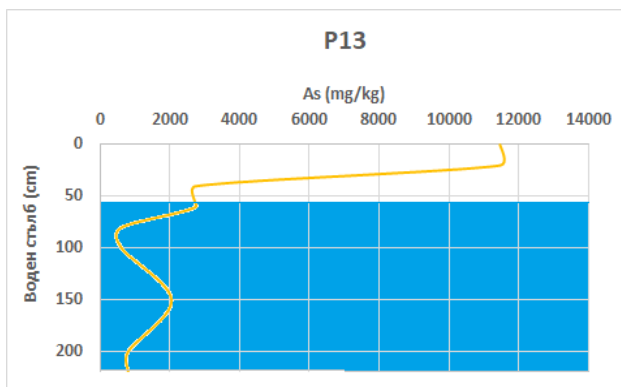


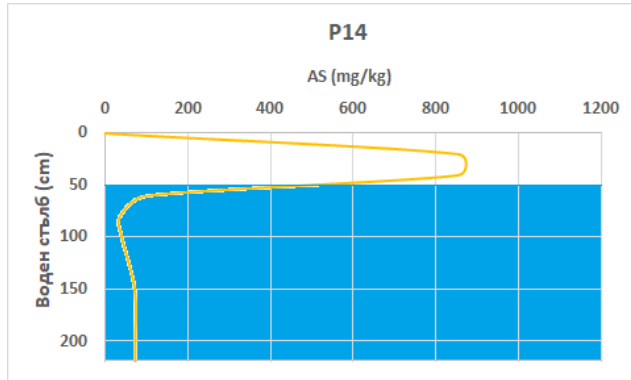
Фигура 41. Карта на очакваните концентрации на арсен по време на речни прииждания през август

На фигура 42 е представено съдържанието на арсен в дълбочина на почвените профили на пунктове P13 и P14 и максималното ниво на грунтового води по време на речното прииждане през февруари (2017) (А), през август (2017) (Б) и декември (2017) (В). По време на февруарското речно прииждане водния стълб се повишава достатъчно, че да достигне до първите най-

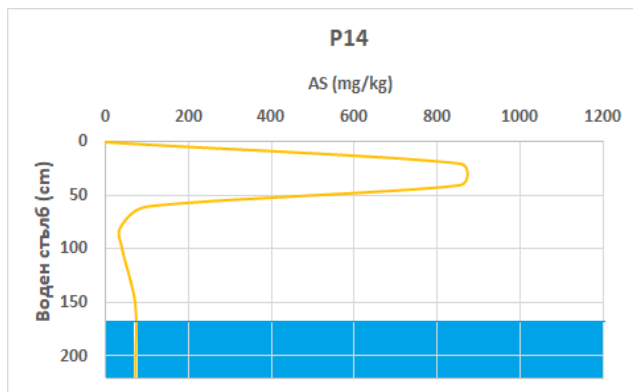
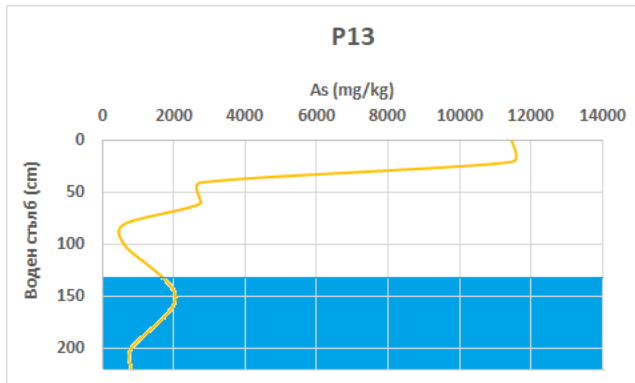
замърсени почвени пластове и концентрациите и съдържанията на арсен да се повишат от 50 до 450 $\mu\text{g/l}$ в P13 и от 10 до 70 $\mu\text{g/l}$ в P14. Това повишение се случва в рамките на шест дни. По време на лятното речно прииждане през август, силно замърсеният седимент остава над нивото на подземните води. При такива условия съдържанието на арсен намалява от 362 $\mu\text{g/l}$ на 179 $\mu\text{g/l}$ в подпочвените води на ниската активна заливна тераса и от 15,4 $\mu\text{g/l}$ на 6 $\mu\text{g/l}$ във високата активна заливна тераса. Промяната настъпва в рамките на два дни. Спадът на арсен вероятно се дължи на проникването на по-чиста вода от реката и съседните, по-малко замърсени водоносния хоризонт. По време на декемврийското прииждане нивото на подземните води се е повишило достатъчно, за да обхване почвени слоеве с концентрации на арсен от 11 450 mg/kg при P13 и 870 mg/kg при P14. В резултат на това разтворимият As се повишава от 139 $\mu\text{g/l}$ до 576 $\mu\text{g/l}$ в P13 и от 3,4 $\mu\text{g/l}$ до 84 $\mu\text{g/l}$ в P14 само за два дни.

(A)

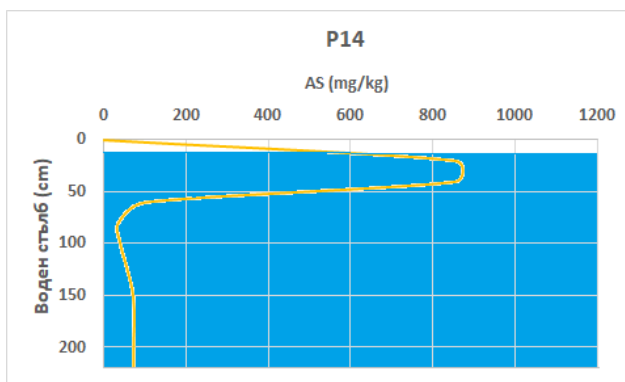
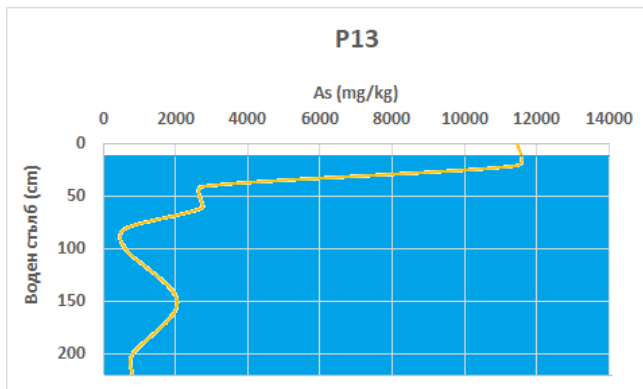




(Б)



(B)



Фигура 42. Вертикално разпределение на концентрацията на арсен в почвените профили на P13 и P14 и максимално ниво на грунтовите води по време различни по интензитет речни прииждания: (А) февруари 2017, (Б) август 2017 и (В) декември 2017

ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разкриването на динамиката на концентрациите на арсен в грунтовите води е многокомпонентна задача, която изисква приложение на комплекс от методи и предварително разкриване на факторите и условията за постъпване на елемента в алувиалните водоносни хоризонти. Досега времевите колебания на съдържанието на арсен в алувиални водоносни хоризонти са изследвани предимно в условията на тропичен и субтропичен мусонен климат в Югоизточна Азия, в територии замърсени от геогенен източник. С настоящия дисертационен труд се хвърля светлина върху проблема в условията на заливни речни тераси замърсени с отпадък от обогатяването на железни и полиметални руди, какъвто е изследваният участък от долината на р. Огоста. Използваният в това изследване оригинален методичен подход позволява да се разкрие детайлната времева динамика на арсена и тя да се диференцира по територията на долинното дъно. Ключови моменти в него са съобразяването на пространствената организация на наблюденията с различията в природните условия в речната долина, съгласуване на честотата на измерванията със скоростта на промяна на хидроложкото и хидрохимичното състояние на системата река-водоносен хоризонт и подборът на показатели за съставянето на регресионните модели за изменението на концентрацията на арсен в грунтовите води. Предвид получените резултати в

настоящия дисертационен труд, могат да се направят следните изводи:

1. В изследваната част от долината на р. Огоста са обособени три групи от кладенци в резултат от диференциацията на територията по условия на постъпване на арсен от почвите в грунтового води. Групите колерират добре със степента на замърсяване на алувиалните наслаги и съдържанието на арсен в грунтового води. Отделните клъстери от кладенци са обвързани с характерни територии от долиното дъно. Първата група попада в ниската активна заливна тераса, където са измерени най-високите концентрации на арсен в почвите и грунтового води. Втората група със средни съдържания на арсен обхваща най-вече високата активна заливна тераса и третата група на фоновите пунктове заема високата заливна тераса.

2. Основни фактори за динамиката на арсена в ниската и високата активна заливна тераса са нивото на речните и грунтового води, а второстепенни са температурата, окислително-редукционните условия и рН. Във високата заливна тераса речното ниво и нивото на грунтового води имат по-маловажна роля поради отдалечеността на терасата от реката и по-слабата връзка на речните с подземните води. Значими индикатори за тази част от долиното дъно са температурата на водата, окислително-редукционните условия и електропроводимостта.

3. Съставените регресионни модели за концентрацията на арсен в изследваните грунтови води се отличават с много добро съответствие на

прогнозираните спрямо измерените стойности. Моделите реагират добре на измененията в средата по време на екстремни хидроложки събития като изразени речни прииждания. Резултатите от моделирането показват, че прогнозирането на концентрациите на арсен в грунтовите води на замърсени с хвост заливни речни тераси е възможно с използване на обичайни показатели от мониторинга на подземните води, които позволяват автоматично измерване.

4. Наблюдават се закономерни изменения на концентрациите на арсен в грунтовите води с различен времеви мащаб. За периода 2016-2020 г. се установява генерална тенденция за понижение на нивата на арсен, свързана с най-общото намаление на оттока на р. Огоста през тези години. В годишен план, динамиката на арсена в грунтовите води е свързана с водността на годината. При многоводни години се установява повишение на концентрациите на елемента, а по време на маловодна – понижение. Разкриват се ясни сезонни колебания в рамките на годината. В ниската и високата активна заливна тераса те са свързани с режима на речните и грунтовите води. По време на пролетното пълноводие (месеците март-юни) и през есенното вторично пълноводие (месеците октомври-ноември) се отчитат най-високи концентрации на арсен. През лятното (месеците юли-септември) и през зимното маловодие (месеците декември-февруари) се наблюдава спад в съдържанията на арсена. Най-ниски концентрации са регистрирани през летните месеци. Във високата заливна тераса сезонността в колебанията на арсена е слабо

проявена поради слабото влияние на реката върху нивото на грунтовиите води.

5. Речните прииждания оказват голямо влияние върху динамиката на арсена в грунтовиите води. В зависимост от своята амплитуда, високите отточни вълни имат различен ефект върху колебанията на съдържанията на арсен във водоносния хоризонт. По време на големи речни прииждания се наблюдава рязко нарастване на концентрациите на елемента, което се дължи на повишаване на нивото на грунтовиите води до силно замърсените почвени хоризонти и контакта с наслаги, съдържащи хвост и продукти от неговото изветряне. При по-слаби прииждания, тези пластове остават над зоната на водонасищане и навлизането във водоносния хоризонт на речни води с по-ниско съдържание на арсен води до намаляване на концентрацията му в грунтовиите води.

Резултатите от изследването представляват добра основа за последващи изследвания на динамиката на арсена в грунтовиите води както в долината на р. Огоста, така и в други поречия, засегнати от минно-добивна дейност. Необходимо е допълнително разкриване на естествената динамика на химичния елемент във водоносния хоризонт на високата заливна тераса на р. Огоста. За тази цел би било полезно да се разработи мониторингова програма, съобразена с хидродинамиката и хидрохимичните процеси в тази част от долиното дъно. Регресионните модели за долината на р. Огоста могат да бъдат подобрили с помощта на данни от пробонабиране с висока честота по време на

екстремни хидроложки състояния, когато се регистрират най-високите и най-ниските концентрации на арсен в грунтового води. Все още не е ясно доколко би се различавала времевата динамика на арсена при различна степен на замърсяване на почвата, както и при други хидроложки, хидрогеоложки и геоморфоложки условия. Отговор на тези въпроси могат да дадат изследвания в средното и долното поречие на р. Огоста, както и в други речни долини, засегнати от минно-добивна дейност.

Получените резултати и разкрити закономерности в настоящото изследване са относими за планински и полупланински поречия на средно големи речни басейни в условията на умерен климат. Прилагането на знанието за горното поречие на р. Огоста в други речни басейни трябва да се съобрази с тяхната специфика на речния режим, степента на хидравлична свързаност на реката с алувиалния водоносен хоризонт, минералния състав и степента на изветряне на минния отпадък в алувиалните наслаги и дълбочината, до която достигат замърсените почвени хоризонти. В по-слабо засегнати речни долини се предполага наличие на по-слабо изразена динамика на арсена в грунтового води. В долните и средните течения на по-големите реки с по-продължителни прииждания и изразени пълноводия може да се очаква по-значима мобилизация на арсена във водоносния хоризонт вследствие на засиленото редукционно разтваряне на железните хидроксиди.

Създадените в настоящия труд регресионни модели за прогнозиране на концентрациите на арсен могат да бъдат полезен инструмент за изучаване на

динамиката на елемента в грунтовите води на замърсени с хвост заливни речни тераси. След допълнителни разработки моделите могат да се интегрират в системи за автоматичен мониторинг на грунтовите води за следене на ежедневните съдържания на арсен и за определяне на периоди от годината с нива под и над пределно допустимите концентрации. Подобна интегрирана система би позволила оценка на качеството на водите по отношение на арсена в почти реално време и би подпомогнала вземане на решения при управление на водоползването за намаляване на здравния риск. С приложението на резултатите ще се редуцира времето и ресурсите за осъществяване на мониторинговата дейност. Обвързването на нивата на замърсяване с морфографските особености на долинния релеф ще подпомогне оценката на риска от наднормени концентрации на арсен в грунтовите води и може да бъде използвано като основа за прецизиране на водоползването спрямо прогнозираните концентрации на металоида.

Приноси в дисертационния труд

Научен принос

За пръв път са разкрити основни закономерности на времевата динамика на концентрацията на арсен в грунтовите води на заливни речни тераси, замърсени с отпадък от обогатяването на железни и полиметални руди на примера на горното поречие на р. Огоста. Установена е пространствена диференциация на изследваните изменения в границите на долинното дъно в зависимост от условията за постъпване на замърсителя в алувиалния водоносен хоризонт. Разкрито е разнопосочното въздействие на речни прииждания с различна амплитуда върху промяната на съдържанието на арсен в грунтовите води.

Научно-приложен принос

Съставени са регресионни модели за прогнозиране на концентрациите на арсен в грунтовите води, които използват широко прилагани показатели за мониторинг, позволяващи измерване с автоматични системи за наблюдение.

Научно-методически принос

Предложен е нов методичен подход при изследване на динамиката на химичния състав на грунтовите води на заливни речни тераси, който съчетава времеви и пространствен анализ. При него се извършва пространствена диференциация на мониторинговите

пунктове в зависимост от условията на постъпване на замърсителите във водоносния хоризонт. Особеностите на динамиката се установяват за отделните групи кладенци, които се обвързват с главните морфографски елементи на релефа в долиното дъно.

СПИСЪК
на публикациите във връзка с темата на
дисертацията

Marcheva, Z., Kotsev, T., Tchorbadjieff, A., Stoyanova, V., 2023. Modeling of arsenic dynamics in groundwater of a river floodplain contaminated with mine tailings: Ogosta River case, NW Bulgaria. Journal of the Bulgarian Geographical Society 48: 3-14.
<https://doi.org/10.3897/jbgs.e99206>

Aydarova, Z., Kotsev, T., Tchorbadjieff, A., Tcherkezova, E., Stoyanova, V., 2020. Grouping of groundwater monitoring points in river floodplain according to the conditions for arsenic contamination. Problems of geography. 1-2. 79-100.
<https://doi.org/10.35101/prg-2020.1-2.6>