

Получена: 12.10.2017 г.

Приета: 20.10.2017 г.

КОМБИНИРАН ПОДХОД ПРИ ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПРОИЗХОДА НА ШЕСТВАЛЕНТЕН ХРОМ В ПОДЗЕМНИТЕ ВОДИ

И. Ангелова¹, И. Иванов², С. Лазарова³, Т. Венелинов⁴

Ключови думи: подземни води, шествалентен хром, качество на питейните води, дренажи, сондиране, хидрогеология, химични и рентгеноструктурни анализи

РЕЗЮМЕ

Мониторингът на водите, предназначени за питейно-битови нужди в Област Плевен показва наднормено съдържание на хром във водата на над 25 малки населени места от Община Гулянци, Община Долна Митрополия, Община Белене, Община Никопол. Проведени са полеви проучвания в селата Татари, Петокладенци, Стежерово и Божурлук, в община Белене, които се водоснабдяват с подземна вода от плитко разположени дренажни системи. Водата в проучваните села е акумулирана в чакълести и пясъчливи депозити, покриващи скалната подложка от пясъчници и мергели.

За установяване на произхода на шествалентния хром в подземните води е използван комбиниран подход, включващ геоложки, хидрогеоложки проучвания и химични анализи, позволяващ съставянето на общ модел на формирането, движението и състава на подземните води. В близост до водоснабдителните дренажи са направени проучвателни сондажи, от които са взети почвени и скални проби за рентгено-структурен анализ. Проведени са помпени тестове за привличане на пресни подземни води и са изследвани физико-химичните показатели на подземните води. Установено е средно съдържание на хром във водите между 50 и 100 µg/L, при максимално допустима концентрация

¹ Ирина Ангелова, гл. ас. д-р инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на води”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: irinaang@gmail.com

² Ивайло Иванов, доц. д-р инж., кат. „Геоехника”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: bulgeo@dir.bg

³ Светлана Лазарова, химик, кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на води”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: ssvetlanalazarova@abv.bg

⁴ Тони Венелинов, доц. д-р, кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на води”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: tvenelinov_fhe@uacg.bg

50 $\mu\text{g/L}$. Над 90% от съдържащия се във водата хром е шествалентен. Наблюдаваните особености се дължат на взаимодействие между подземните води и скалите и почвите, изграждащи водоносните пластовете. Проведените проучвания дават основание да се счита, че наличният в природните плитко лежащи подпочвени води шествалентен хром в област Плевен, е с естествен произход.

1. Въведение

Мониторингът на водите, предназначен за питейно-битови нужди в област Плевен, показва наднормено съдържание на хром във водата на над 25 малки населени места от община Гулянци, община Долна Митрополия, община Белене, община Никопол. Максимално допустима концентрация на хром във вода, предназначена за питейно-битови нужди според българското [1] и европейското [2] законодателство е 50 $\mu\text{g/L}$ за общ (три- и шествалентен) хром. Средното съдържание на хром в засегнатите населени места е между 50 и 100 $\mu\text{g/L}$, като над 90% е шествалентен.

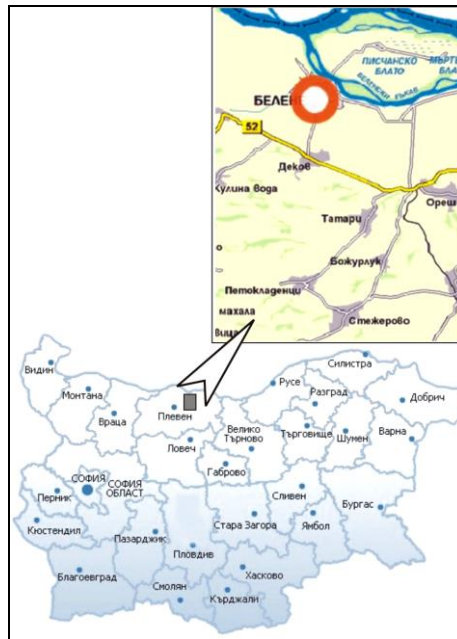
Източникът на хром в природните води може да бъде естествен или от антропогенен произход. Хромът се среща в природата като естествена съставка на скали и почви, както и като продукт на индустриални процеси. Хромът е метал, откриван в естествени залежи на руди, съдържащи други елементи. Световната организация по минералогия (ИМА) докладва съществуване на 82 различни минерала, съдържащи хром [3]. Хромът е широко употребяван в химическата индустрия, използва се като инхибитор на корозия при металите [4], в пигменти за бои и оцветители, препарати за съхранение на дърво и др. [5].

Двете основни степени на окисление на хрома, които се срещат в природните води, са Cr(III) и Cr(VI). Cr(III) се счита за важен микроелемент за здравето на човека [6 – 8]. Шествалентният хром е класифициран като токсичен за животни и хора и се знае, че е канцерогенен [9 – 10]. Съдържание на шествалентен хром в организма от 10 mg/kg телесно тегло би довело до некроза на черния дроб, нефрит и смърт при човека; по-ниски дози причиняват раздразнение на гастроинтестиналната лигавица (mucosa) [11].

Проучвания върху произхода на токсичния Cr(VI) в подземните води са правени у нас и в чужбина с основна цел да се установят потенциалните източници на хром – естествени или антропогенни – и в зависимост от това да се вземат решения за по-нататъшното използване на водите [12 – 16].

Идентифицирането на източника на хром в природните води, предназначени за питейно-битови нужди в Област Плевен, е основа за избор на подход при решаването на проблема с несъответствието на качеството на питейната вода с нормативните изисквания по този показател. Липсата на данни за развитие на индустриална дейност в района на област Плевен, включваща в производствените процеси употреба на суровини и материали, съдържащи хром, дава основание произходът на замърсителя да се счита за естествен. За потвърждение на изложената теза авторите използват комбиниран подход, включващ геоложки, хидрогеоложки проучвания и химични анализи, позволяващ съставянето на общ модел на формирането, движението и състава на подземните води [17]. Проучванията са проведени в селата Татари, Петокладенци, Стежерово и Божурлук, в община Белене (фиг. 1), включващи установяване на минералния и химически състав на почвите и скалите в района на водоземните съоръжения и анализ на качествените показатели на водата във водоизточниците. Районът е избран, тъй като подземните водоизточници попадат в обхвата на едно подземно водно тяло и са със сходни геоложки и хидрогеоложки условия. Освен това скалната подложка в района на селата Стежерово и

Петокладенци е изградена предимно от мергели, аргилити и глини, докато тази при селата Татари и Божурлук е съставена предимно от пясъчници. Тази разлика дава възможност за оценка на влиянието на различните скали и на техния минерален състав върху съдържанието на хром в подземните води.

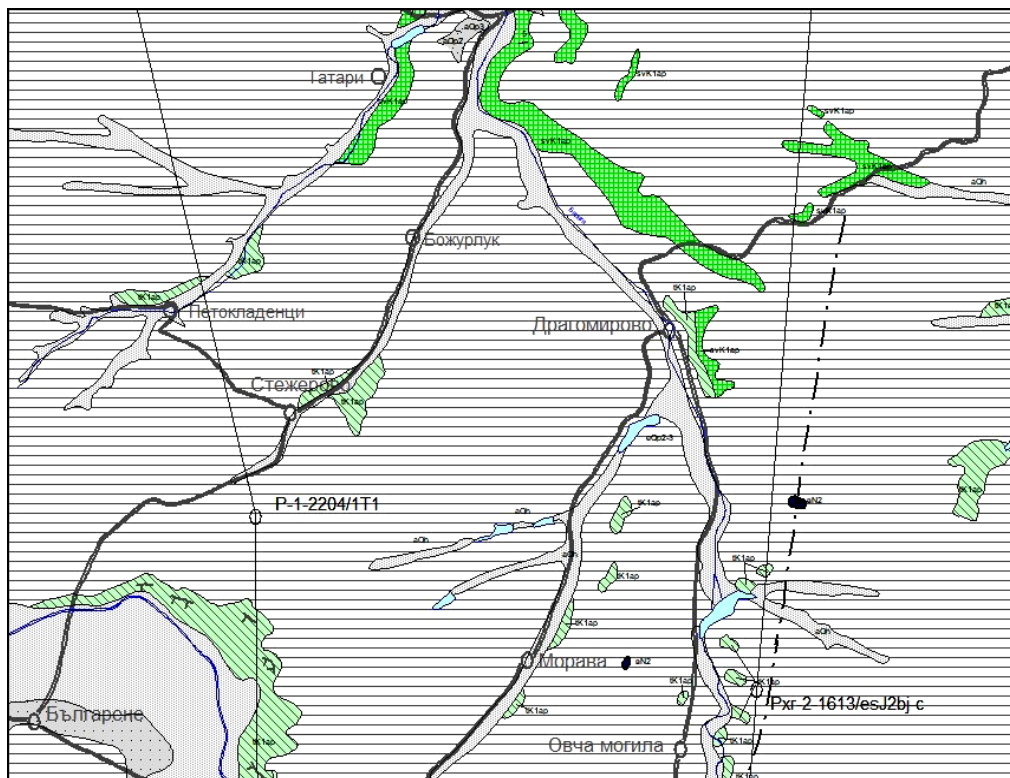


Фиг. 1. Местоположение на проучвания район

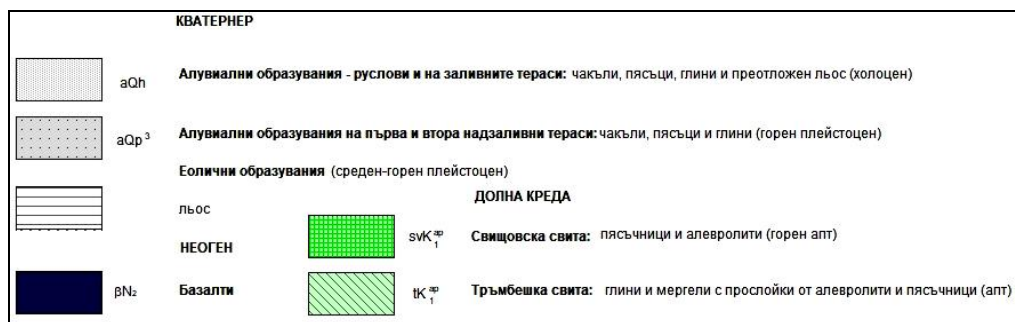
2. Кратка тектонска, геоложка и хидрогеоложка характеристика на района

Районът е обект на геоложки проучвания, свързани с геоложката картировка на България през 50-те и 60-те години на 20-ти век, обобщени в Геоложка карта на България в М 1:100000 – Картен лист Свищов – Александрия [18]. Хидрогеоложки проучвания са правени предимно от предприятие „Водоканалпроект“ в периода от 1968 до 1993 г. във връзка с водоснабдяването на селищата с подземни води.

В тектонско отношение проучваната територия попада в обхвата на Мизийската платформа, в западното подножие на Северобългарското сводово издигане. Скалната основа в северната част на района (с. Божурлук и с. Татари) е изградена от седиментите на Свищовската свита [19], включваща предимно пясъчници и алевролити с възраст долна креда – горен апт (фиг. 2). В района на селата Петокладенци и Стежерово, в южната част на изследвания участък, скалната основа е представена основно от мергели с прослойки от глини, алевролити и пясъчници, с възраст долна креда – апт и принадлежащи към Тръмбешката свита [20]. Скалната основа е покрита с глинест и глинесто-песъчлив лъос, чиято дебелина е средно 9 – 15 m [21 – 22]. Над лъосовите почви има слой от чернозем с дебелина до 3 m, със същия зърнометричен и минерален състав като лъосовите почви, но обогатен с органични вещества.



Легенда



Фиг. 2. Геоложка карта на проучвания район

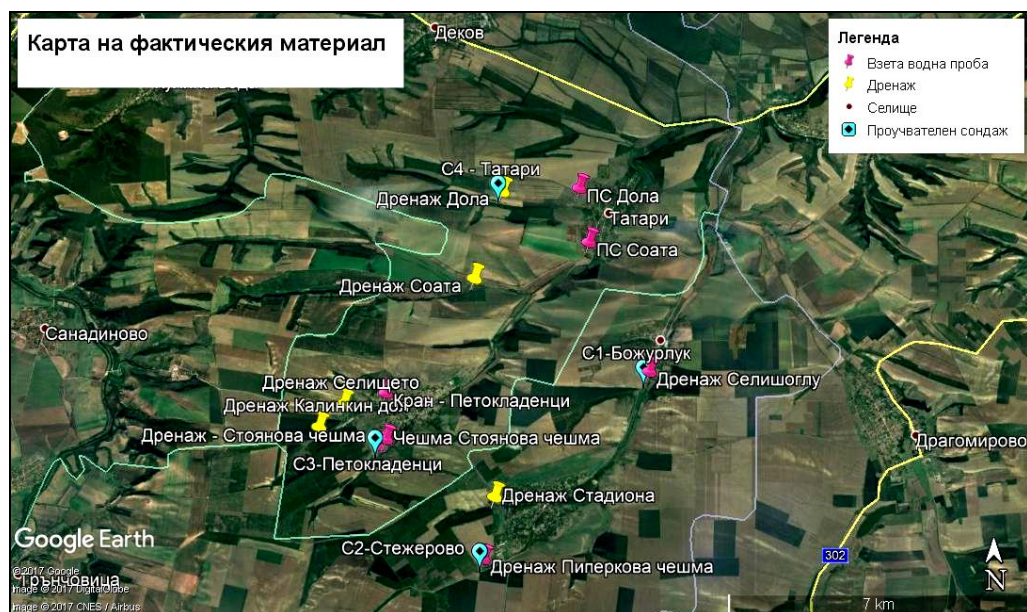
Подземните води в района са предимно с инфилтрационен произход, от дъждове и снеготопене, акумулирани в пясъчливите и чакълести прослойки на льосовите почви, предимно на границата със скалната подложка, най-вече по дъната на естествените понижения на терена, без да формират общ водоносен хоризонт. Водите са безнапорни до слабо напорни, като нивата им се колебаят в границите на 4 – 6 m от повърхността. Дренажето е предимно в протичащите по пониженията и суходолията временни или постоянни потоци и от малки извори на контакта с долулежащите скали. Скалите от подложката са неводоносителни, като малки количества подземни води вероятно са акумулирани в по-напуканите зони на пясъчниците от Свищовската свита.

3. Водоснабдяване на селищата в района

Малките количества подземни води, акумулирани в лъсовата покривка и сравнително плиткото им залягане предполагат водоснабдяването да е предимно с дренажни съоръжения. Село Петокладенци има общи водоизточници със село Стежерово. Това са дренажите „Селището”, със среден дебит – 2,6 L/s, „Калинкин дол”, с дебит – 2,15 L/s и „Стоянова чешма”, с дебит – 1,5 L/s. Село Стежерово получава вода и от следните водоизточници – дренаж „Пиперкова чешма”, с дебит – 0,2 L/s и дренаж „Стадиона”, с дебит – 0,8 L/s, ниският дебит на които не достига за самостоятелно водоснабдяване на селото. Село Татари се водоснабдява от дренаж „Соата”, с дебит – 3,3 L/s и от дренаж „Дола”, с дебит – 1,8 L/s. Село Божурлук е водоснабдено от дренаж „Селиشوглу”, със среден дебит – 2,0 L/s.

4. Материали и методи

При изследванията е приложен комбинативен подход, включващ полеви и лабораторни проучвания, чиято цел е да се състави пълна картина на геоложките, хидрогеоложките и геохимичните фактори, определящи състава на подземните води в изследвания район. В близост до дренажи „Селиشوглу“ – с. Божурлук, „Пиперкова чешма“ – с. Стежерово, „Стоянова чешма“ – с. Петокладенци и „Дола“ – с. Татари са направени ядрови сондажи с дълбочина 10 – 11 m, от които са взети водни, почвени и скални проби (фиг. 3).



Фиг. 3. Карта на фактическия материал

Сондажите са оборудвани с тръби и филтри и във всеки от тях е направено опитно водочерпене, с цел определяне на филтрационните параметри на водонаситените почви, както и с цел промяна на потока на подземните води и привличане на води от други

части на водоносния пласт. От всеки дренаж са взети водни проби преди началото на опитните водочерпения в сондажите, а от всеки сондаж са взети водни проби в края на водочерпенето.

На пробите от скали и почви е направен рентгеноструктурен анализ в лаборатория на „Евротест Контрол“ ЕАД (акредитирана от ИА БСА), с цел определяне на минералния състав.

Химичните показатели на водните проби са изследвани на място и в Лабораторията за анализ на води към Университетската строителна изпитвателна лаборатория при УАСГ (акредитирана от ИА БСА), като е определено съдържанието на Cr(VI), общ хром, други компоненти и параметри, свързани с наличието на хром в подземните води.

Апаратура

Спектрофотометър DR 3900 (Hach) в обхват на дължини на вълната между 320 и 1100 nm (волфрамова халогенна лампа) и референтен лъч е използван за измерването на хром и манган. Терморектор LT 200 (Hach) с термо-блок е използван за нагряване на кюветите до 100 °С.

Електронна пипета TenSette plus с променлив обем от 0,2 до 5 mL (Hach) е използвана за пробовземане и разреждане.

pH-метър SensION (MM374) е използван за директно определяне на pH.

Преносим измервателен уред (HQ40D Digital multi meter kit) е използван за директното определяне на разтворен кислород.

Методи

Спектрофотометричен метод с използване на кюветен тест (Hach) е използван за определянето на концентрациите на Cr (LCK 313 в интервал 0,03 – 1 mg/L). Към 2 mL проба се прибавя съдържанието на реакционната капачка и пробата се нагрява в продължение на 1 час при 100 °С на LT 200, прибавя се вторият реактив от реакционната капачка и след изтичане на реакционното време (2 мин.) кюветата се фотометрира на DR 3900.

Спектрофотометричен метод с прахови вложки е използван за определянето на Mn (PAN в интервал 0,006 – 0,7 mg/L). Към 10 mL проба се прибавя аскорбинова киселина, алкален цианид и индикаторен разтвор на PAN (0,1%). След изтичане на реакционното време (2 мин.) кюветата се фотометрира на DR 3900.

Дестилирана вода е използвана във всички измервания.

5. Резултати и дискусия

5.1. Проучвателно сондиране и хидрогеоложки проучвания

При проучвателното ядково сондиране е установен сходен геоложки строеж и при четирите проучвани водоизточника. Дебелината на покривката от чернозем се изменя от 2,60 m при дренаж „Селиشوглу“ – с. Божурлук до 3,60 m при дренаж „Пиперкова чешма“ – с. Стежерово. Глинестият лъос е с най-малка дебелина в района на с. Божурлук, където скалната подложка се установява на дълбочина 10 – 11 m. Подземните води са акумулирани в пясъчливо-чакълести прослойки, разположени на дълбочина 6 – 11 m, като нивата им се установяват на дълбочина 4,80 m от терена. В останалите сондажи, до дълбочина 11 m не е достигната скалната подложка, а нивата на подземните води се

установяват на дълбочина от 3,60 до 6,60 m от повърхността, в зависимост от теренните особености. Най-дълбоко разположени са при дренаж „Дола” – с. Татари. Резултатите от определяне на филтрационните параметри (табл. 1) показват, че с най-висока проводимост са отложенията при дренаж „Селишоглу“ – с. Божурлук, а с най-ниска – при дренаж „Стоянова чешма“ – с. Петокладенци. Няма изявена пряка връзка между средните дебити на дренажите и установената проводимост на пластовете, вероятно, поради дълбоко разположените водоносни зони при дренажи „Дола“ – с. Татари и „Стоянова чешма“ – с. Петокладенци, в сравнение с достигнатата дълбочина на сондажите, както и поради по-голямата дължина на тези дренажи. Подземните води не формират общ водоносен хоризонт, за което говори голямата разлика в котите на нивата.

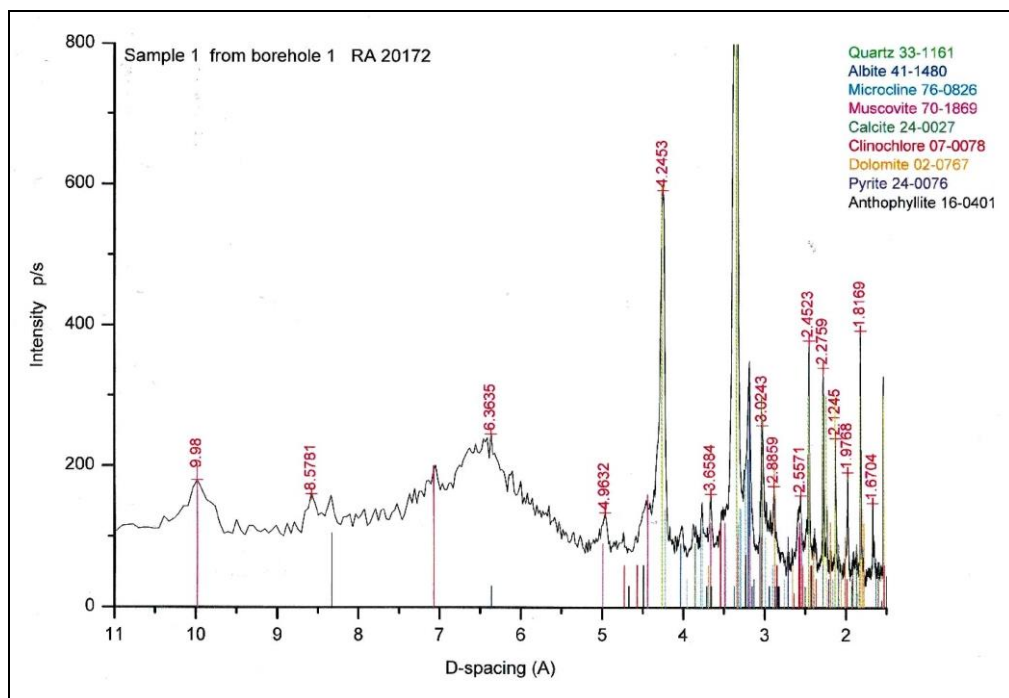
Таблица 1. Резултати от филтрационните тестове

Пункт	Дълбочина на сондажа, m	Кота терен, m	Ниво на подземните води, m	Кота ниво подземни води, m	Проводимост на водоносните пластовете – $T, m^2/24h$
Сондаж С1 при дренаж „Селишоглу“ – с. Божурлук	11,0	72,0	4,80	67,20	90,0
Сондаж С2 при дренаж „Пиперкова чешма“ – с. Стежерово	11,0	156,0	5,60	150,40	22,0
Сондаж С3 при дренаж „Стоянова чешма“ – с. Петокладенци	11,0	115,0	4,40	110,60	17,0
Сондаж С4 при дренаж „Дола“ – с. Татари	11,0	90,0	6,80	83,20	34,0

5.2. Рентгеноструктурни анализи

От установените при сондирането почвени и скални разновидности са изследвани чрез рентгеноструктурен анализ 8 проби, взети от проучвателните сондажи, направени в близост до дренажите при с. Татари, с. Петокладенци, с. Стежерово и с. Божурлук. Необходимото количество почва за рентгеноструктурен анализ е около 250 g, съгласно изискванията на лабораторията. Проби са взети от всеки установен при сондирането почвен пласт чрез разделяне на сондажната ядка от съответния интервал на 10 части, вземане на около 25 g почва от всяка десетина и смесване в една обща проба, представителна за изследвания слой. Скални образци са изследвани само от сондаж С1, направен при дренажа на с. Божурлук, тъй като само при този сондаж е достигната скалната подложка. Целта на анализа е да се установи минералният състав на почвите и скалите, който да покаже има ли наличие на минерали – потенциални източници на хром.

Установява се наличие на стандартните минерали, характерни за лъсовите почви [21 – 22], а именно – кварц, калцит, фелдшпати, мусковит (фиг. 6, табл. 2, 3).



Фиг. 4. Резултати от рентгеноструктурен анализ на почвена проба от сондаж С1 – с. Божурлук

Таблица 2. Минерален състав (%) на почвените и скални проби

Пункт	Изследван пласт	Кварц (SiO ₂)	Албит (NaAlSi ₃ O ₈)	Микроклин {K(AlSi ₃ O ₈)}	Мусковит {KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ }	Калцит (CaCO ₃)	Клинохлор {[Mg,Al,Fe] ₆ [Si,Al] ₄ O ₁₀ (OH) ₈ } (Кемеррит – хромов клинохлор) Mg ₅ (Al,Cr) ₂ Si ₅ O ₁₀ (OH) ₈
Сондаж С1 при дренаж „Селишоглу“ – с. Божурлук	Хумусен слой (чернозем)	53	16	8	8	5	4
	Льос	48	16	8	8	5	7
	Мергел	28	13	6	5	34	10
	Варовит пясъчник	45	5	10	-	40	-
Сондаж С2 при дренаж „Пиперкова чешма“ – с. Стежерово	Льос	47	16	9	9	4	8
Сондаж С3 при дренаж „Стоянова чешма“ – с. Петокладенци	Хумусен слой (чернозем)	51	18	12	8	4	2
	Льос	45	17	13	7	7	5
Сондаж С4 при дренаж „Дола“ – с. Татари	Льос	43	20	12	7	4	6

Таблица 3. Минерален състав (%) на почвените и скални проби

Пункт	Изследван пласт	Доломит {CaMg(CO ₃) ₂ }	Пирит (FeS ₂)	Гридимит (SiO ₂)	Антофилит {(Mg,Fe) ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ }	Къмингтонит {(Mg,Fe) ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ }
Сондаж С1 при дренаж „Селищоглу“ – с. Божурлук	Хумусен слой (чернозем)	3	2	-	1	-
	Льос	5	2	-	1	-
	Мергел	4	-	-	-	-
	Варовит пясъчник	-	-	-	-	-
Сондаж С2 при дренаж „Пиперкова чешма“ – с. Стежерово	Льос	6	-	-	-	1
Сондаж С3 при дренаж „Стоянова чешма“ – с. Петокладенци	Хумусен слой (чернозем)	-	-	5	-	-
	Льос	5	-	-	-	1
Сондаж С4 при дренаж „Дола“ – с. Татари	Льос	4	4	-	-	-

Потенциален интерес представлява наличието на минерала клинохлор, който се среща в две разновидности – със съдържание на желязо и зелено оцветяване $\{[Mg,Al,Fe]_6[Si,Al]_4O_{10}(OH)_8\}$, и хромова разновидност – кемерерит $(Mg_5(Al,Cr)_2Si_3O_{10}(OH)_8)$, при която желязото е изоморфно заместено от хром, оцветяването е розово и минералът има колекционерска стойност. Кристалната решетка и при двете разновидности е еднаква [23], поради което при рентгеноструктурния анализ минералът се разпознава като стандартен клинохлор. Твърде вероятно е част от клинохлора в почвите и скалите да е хромова разновидност, поради което са взети почвени и скални проби за допълнителен химически анализ по методиката, използвана при рентгеноструктурния анализ. Данните от химическия анализ на почви показват съдържание на манган, 30 – 40 пъти по-голямо от съдържанието на хром.

5.3. Анализ на водните проби

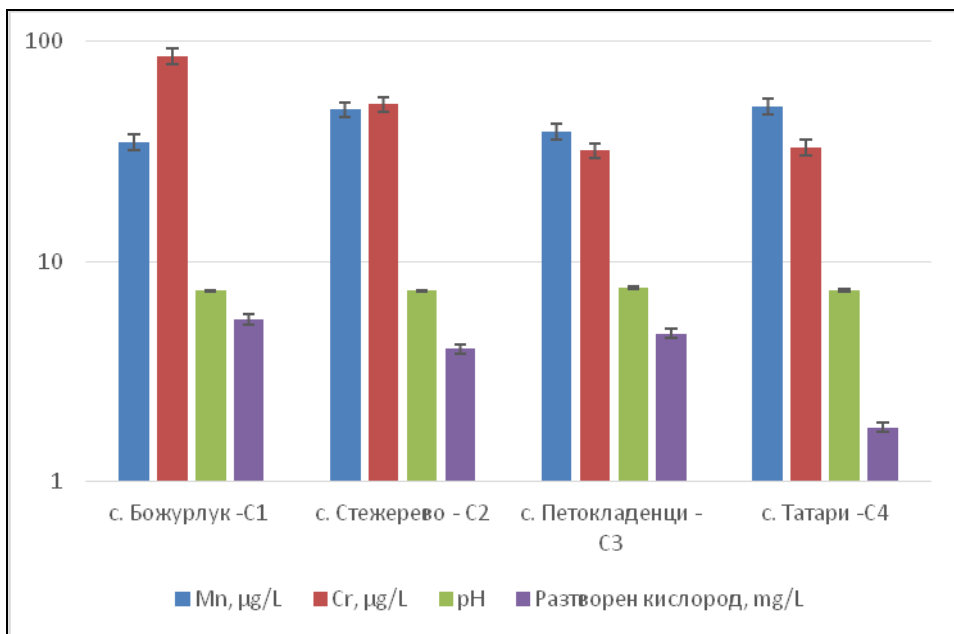
Химията на съдържащия се хром във воден обект е сложна, вследствие на взаимодействието между почвата и водата, цикличността на протичащите в твърда и в течна фаза реакции, както и различните степени на окисление на хрома в съединенията. Най-често при липса на замърсяване съществуват само малки концентрации на Cr(VI), резултат от окисление на естествен Cr(III).

Cr(VI) е най-мобилната, склонна към взаимодействие и токсична форма на хрома [24 – 25]. Шествалентен хром се среща в плитко лежащи водоносни пластове и аеробна среда. Той е много разтворим при всички стойности на рН. Обикновено Cr(VI) съществува под формата на хромат (CrO_4^{2-}) и бихромат ($Cr_2O_7^{2-}$). И двете анионни форми на Cr(VI) ($HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$) са силно разтворими във водна среда и формирането на всяка е зависимо от рН [26]. Така в естествените водоизточници доминират две оксианионни форми – моновалентен $HCrO_4^-$ при рН под 6,5 и двувалентен CrO_4^{2-} при рН над 6,5. При концентрации над 1000 mg/L доминира дихромата ($Cr_2O_7^{2-}$). При ниски концентрации Cr(VI) е под формата на хромна киселина [27 – 28]. Концентрацията, налягането, температурата и отсъствието или присъствието на други йони могат да повлияят на това какви хромни йони ще присъстват във водата [29].

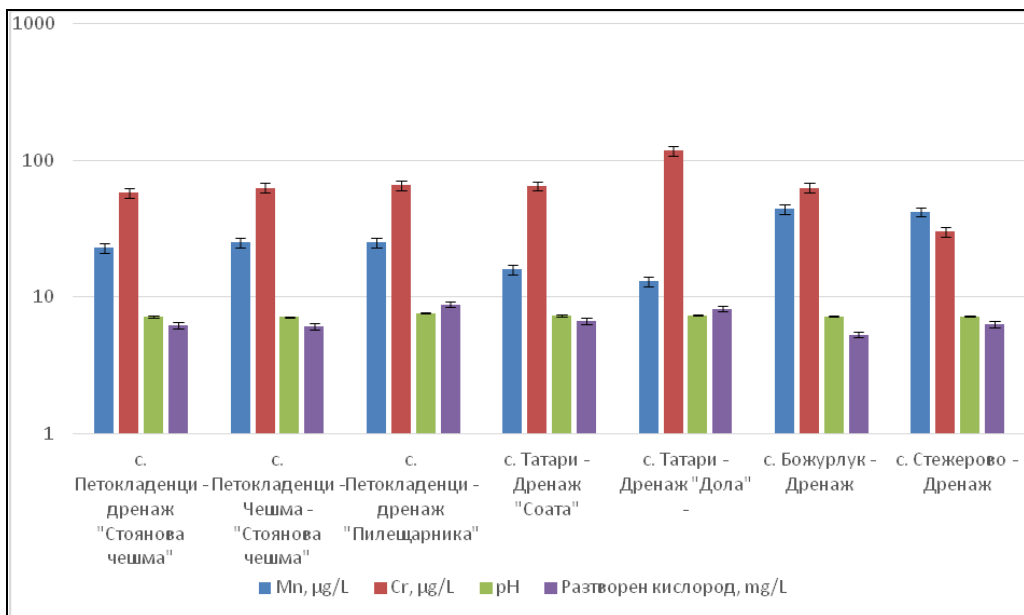
Изследвани са общо 33 водни проби – по 3 броя проби от 7 броя съществуващи дренажа, използвани за питейно-битово водоснабдяване на проучваните села, и по 3 броя проби от 4 броя новоизградени проучвателни сондажи. Определено е съдържанието на общ и шествалентен хром, като резултатите показват, че цялото количество на хром е под формата на Cr(VI). Съдържанието на общ, респективно Cr(VI), варира в границите 30 – 120 µg/L (фиг. 4 и 5). Въпреки че Cr(III) е най-често срещаната в природата форма на хром, а също така съдържащият се в минерала камерерит хром е тривалентен, при силно изразени окислителни условия, алкално рН и присъствие на манганов диоксид (MnO₂) [30] хромът се среща в анионна форма като Cr(VI). Знае се, че поради достатъчно, високия окислително-редукционен потенциал на двойката Cr(VI)/Cr(III), само разтвореният кислород и MnO₂ са способни да окислят Cr(III) до Cr(VI) [28]. Мангановият оксид най-често е окисляващото вещество [24, 30], докато разтвореният кислород има пренебрежимо малка роля, ако в системата не присъстват други вещества [30 – 31].

Анализът на взетите водни проби сочи концентрация на разтворен кислород средно около 6 mg/L, като по-високи концентрации очаквано са измерени в дренажите. Резултатите от измерванията на окислително-редукционния потенциал сочат изменение на Eh от 295 до 305 meV. Отчетено е слабоалкално рН (около 7,3) във всички измерени проби. Установено е наличие на манган в концентрации от 15 до 50 µg/L (фиг. 4 и 5). Представените данни сочат наличие на необходимите условия за естествено окисляване на Cr(III) до Cr(VI) и потвърждават възможността за извличането му от съдържащите се в почвата минерали.

В пробите от сондажите при с. Петокладенци, с. Татари и от дренажа при с. Стежерово съдържанието на хром е под максимално допустимото от 50 µg/L. В същото време в пробите от дренажите на с. Петокладенци и с. Татари водата е с повишено съдържание на хром, което говори, че сондажите не са достигнали до слоевете, в които са акумулирани подземните води.



Фиг. 5. Стойности на манган, хром, рН и разтворен кислород ($n = 3$) във водните проби от проучвателните сондажи



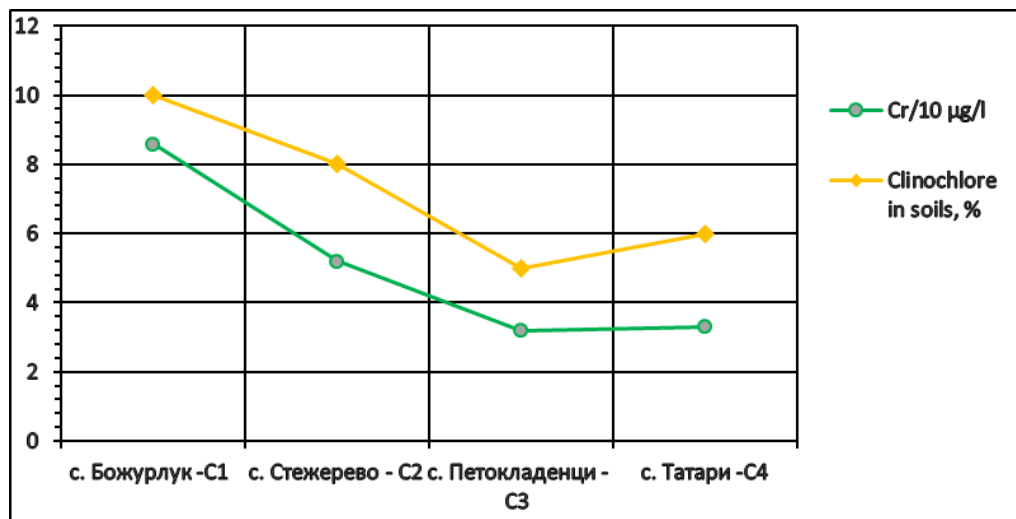
Фиг. 6. Стойности на манган, хром, рН и разтворен кислород ($n = 3$) във водните проби от съществуващите дренажи

5.4. Произход на хрома в подземните води

По-горе представените резултати дават основание да се направи обосновано предположение, че в района на проучването източник на хром е съдържанието на хромов клинохлор в скалите и почвите. На фиг. 7 се вижда, че съществува връзка между съдържанието на клинохлор в почвените проби, взети от проучвателните сондажи и съдържанието на хром в подземните води.

В подкрепа на това твърдение е и постепенното увеличаване на съдържанието на клинохлор в дълбочина на геоложкия разрез (табл. 2). При инфилтрацията на повърхностните, наситени с разтворен кислород води, най-силно изложени на тяхното въздействие са приповърхностните почвени слоеве, при което извличането на хрома от почвата и миграцията му в подземните води са най-силни. По тази причина по-горните слоеве са с по-ниско съдържание на клинохлор, който вероятно е разграден при инфилтрацията на повърхностни води.

Интересен е въпросът за самия произход на клинохлора в лъсовите почви. Минералът е характерен предимно за метаморфни скали (серпентинити, хлоритови шисти), получени в резултат на метаморфизъм на основни магмени скали, както и за базични и ултрабазични вулканити [32]. Подобни скали се установяват в източните Карпати, частично в Стара планина, както и в Понтидите на източния бряг на Черно море, на територията на Турция (Източен Анадол). Въз основа на разпространението на тези скали могат да бъдат изразени три предположения за произхода на клинохлора в скалите и лъсовите почви в проучвания район, като най-вероятно минералът е със смесен произход.



Фиг. 7. Съдържание на клинохлор в почвените проби (%) и на Cr(VI) във водните проби (µg/L)

Множество изследвания на лъса в Мизийската платформа [33 – 36] доказват неговия еоличен (ветрови) произход, като с висока степен на достоверност се предполага, че материалът е донесен в тази част на Дунавската равнина основно от север-североизточни ветрове през късния плиоцен и началото на кватернера. Източник на фините прахови, глинести и пясъчни частици са вероятно разливите на Палеодунав, формирани предимно от ледниковата денудация на склоновете на източните Карпати.

В свое изследване Й. Евлогиев [34] изказва тезата, че е възможно част от тези материали да са донесени и от Черноморския шелф. Във връзка с това авторите изказват предположението, че част от праховите и глинести материали, съдържащи хромов клинохлор, може би са донесени от източните брегови части на Черно море, по точно от изветрелите скални масиви на северните Понтиди, в резултат на морските течения или периодични източни ветрове. В тези райони (Ерзурум) са и едни от най-големите турски хромови мини, в които се откриват колекционерски образци от кемерерит. Потвърждаването на такова предположение ще е обект на допълнителни изследвания.

Друг възможен източник на клинохлор в лъсовите наслаги, според нас, са базалтовите изливи с неогенска възраст, установени източно от проучвания район, по разломи с приблизителна ориентация Север/Юг. Процесите на изветряне, протичащи в тези скали и тяхното раздробяване вероятно пренасят клинохлора в покриващите ги лъсови почви. В този случай произходът на клинохлора вероятно е елувиален или делувиален (от изветрянето на базалтите и преместването на изветрелия материал от гравитацията и повърхностните води). Доказването или отхвърлянето на това предположение също се нуждае от бъдещи изследвания.

Трето наше предположение е, че клинохлор е включен и в състава на мергелите, изграждащи част от скалната подложка, чийто произход през долната креда вероятно е свързан с утаяването на частици от ултрабазични скали в покриващата територията на България Тетиски океан и смесването им с карбонатните утайки по неговото дъно.

6. Заключение

Използваният комбиниран подход при направените проучвания може да се направи обоснован извод за геогенния произход на хрома в подземните води в изследвания район. В близост няма антропогенни източници на хром, включително Cr(VI). Най-вероятен източник на хром е минералът клинохлор и по-специално неговата хромова разновидност – кемерерит, което в едно с наличието на манган, разтворен кислород и алкалното рН на средата са необходимите условия за естественото окисление на Cr(III) до Cr(VI). Наличието на клинохлор (кемерерит) в лъсовите почви е доказателство за еоличния произход на лъса в тази част на Дунавската равнина, като материалите са довявани от предимно север-североизточни ветрове от древните тераси на Палеодунав. Там клинохлорът вероятно се е натрупвал от изветрянето и ледниковата денудация на метаморфити и ултрабазити от Източните Карпати. Наличието на хромов клинохлор дава основание да предположим, че част от материала може да е донесена от източната част на Черно море, от изветряването на ултраосновни магматити от северните Понтиди, в турска Анадолия. Възможно е част от минералите да са от базалтовите изливи с неогенска възраст, установени източно от проучвания район. Наличието на клинохлор и в пробите от мергелите от скалната подложка вероятно е в резултат на изветряването на базични и ултрабазични скали през долната креда и натрупването на фини частици от тях, смесили се с карбонатните утайки по дъното на древния океан Тетис, покривал територията на България.

Проучването показва, че природният произход на хрома в подземните води в района не предполага възможност за търсене на нови водоизточници в същите материали, а усилията трябва да се насочат в посока на пречистване на подземните води и елиминирание на токсичния Cr(VI), чрез ефективни и оптимални в технико-икономическо отношение методи [16].

Благодарности

Изследванията са финансирани от ЦНИП при УАСГ по проект БН 205/2017 г. и осъществени с подкрепата на „Водоснабдяване и канализация“ ЕООД, гр. Плевен.

ЛИТЕРАТУРА

1. НАРЕДБА № 9. 2001, за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели. // ДВ, **30**.
2. Директива 98/83/ЕО. 1998, относно качеството на водите, предназначени за консумация от човека. // OJ L, **330**: 32–54.
3. <http://www.ima-mineralogy.org/Minlist.htm>., посетена на 08.08.2017.
4. *Abskharon, R.* Reduction of Toxic Hexavalent Chromium by *E. coli*. // *Global J. Biotech. Biochem.* 2009, **4 (2)**: 98-103.
5. *Baldi, F., Vaughan, A., Olson, G.* Chromium (VI) resistant yeast isolated from a sewage treatment plant receiving tannery wastes. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1990, **56**: 913-918.

6. Wong, P., Trevors, J. Chromium toxicity to algae and bacteria. Chromium in the Natural and Human Environments. John Wiley and sons New York, 1988, ISBN: 978-0-471-85643-6.

7. Bahijr, S., Mufti, A. Beneficial effects of chromium in people with type 2 diabetes and urinary chromium response to glucose load as a possible indicator of Status. // Biological Trace Element Res., 2002, **97**: 85-110.

8. Beukes, J., Pienaar, J., Lachmann, G. The reduction of hexavalent chromium by sulphite in Wastewater. // Water SA, 2000, **26 (3)**: 393-396.

9. Raji, C., Anirudhan, T. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics. // Water Res., 1998, **32**: 3772-3780.

10. Costa, M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. // Toxicol. Appl. Pharm., 2003, **188**: 1-5.

11. Park, R., Bena, J., Stayner, L. Hexavalent chromium and lung cancer in the chromate industry: A quantitative risk assessment. // Risk Analysis, 2004, **24**: 1099-1108.

12. Oze, C., Bird, D., Fendorf, S. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. // PNAS, 2007, **104**: 6544-6549.

13. Gonzalez, A., Ndung'u, K., Flegal, A. Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas red sands aquifer. // Environ. Sci. Technol., 2005, **39**: 5505-5511.

14. Dimitris, D. et. al. Potential Contribution of Geogenic Chromium in Groundwater Contamination of a Greek Heavily Industrialized Area. // Chem. Eng. Trans., 2012, **28**: 217 – 222.

15. Стефанов, Ж. Състав на питейните води в страната. Медицина и физкултура, 1979.

16. Калинков, П., Ангелова, И. Решаване на проблема с наличието на шествалентен хром в подземните води, използвани за питейно-битови нужди в редица населени места в България. // БУЛАКВА, 2016, **3**: 75-79.

17. Ivanov, I., Angelova, I. Combined approach for identification of pollutants in groundwater. // SGEM, 2017, **52**: 181-188.

18. Филипов, Л., Стоянов, Ц., Чешиите, Г. Геоложка карта на България в М 1:100000 – Картен лист Свищов – Александрия. Комитет по геология, 1989.

19. Цанков, В. Върху присъствието на среден алб в Свищовско. // БГД, 1962, **23 (2)**: 213-215.

20. Бончев, Е. Геология на България, Част 2. Наука и изкуство, 1960.

21. Стефанов, Г., Кремакова, Б. Строителни свойства на българските лъсови почви, Техника, 1960.

22. Evlogiev, Y. Evidence for the Aeolian Origin of Loess in the Danubian Plain. // Geologica Balcanika, 2007, **36 (3-4)**: 31-39.

23. O'Donoghue, M. Gems (6th Ed.). Elsevier, 2006, ISBN: 0750658568.

24. Bartlett, R. Chromium cycling in soils and water: links, gaps, and methods. // Environ. Health Perspectives, 1991, **92**: 17-24.

25. *Bartlett, R., James, B.* Oxidation of chromium in soils. // *J. Environ. Qual.*, 1979, **8**: 31-35.
26. *Sengupta, A., Clifford, D., Subramonian, S.* Chromate Ion-Exchange Process at Alkaline pH. // *Water Res.* 1986, **20 (9)**: 77-84.
27. *Butler, L.* Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach. Addison-Wesley New York, 1967.
28. *Tong, J., King, E.* A Spectrophotometric Investigation of the Equilibria Existing in Acidic Solutions of Chromium(VI). // *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**: 1902-1906.
29. *Rai, D., et al.* Environmental chemistry of chromium. // *Sci. Total Environ.* 1989, **86**: 15-23.
30. *Schroeder, D., Lee, G.*, Potential transformations of chromium in natural waters. // *Water, Air and Soil Pollution*, 1975, **4**: 355-365.
31. *Eary, L., Rai, D.*, Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. // *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21: 1187-1193.
32. *Anthony, J. et al.* Handbook of mineralogy. Volume II, Silica, Silicates. Mineral Data Publishing, 1995, ISBN-13: 978-0962209710.
33. *Гунчев, Г.* Лъосът в Северна България. // Бюлетин на Геоложкото дружество, 1935, **3**: 16-79.
34. *Евлогиев, Й.* Стратиграфска корелация на кватернерни еолични и черноморски наслаги. // *Геонауки*, 2006, 53-56.
35. *Минков, М.* Лъосът в Северна България. БАН, 1968.
36. *Яранов, Д.* Лъосът и лъосовите седименти в България. // *Известия на почвения институт*, 1956, **3**: 37-76.

COMBINED APPROACH FOR HEXAVALENT CHROMIUM ORIGIN DETERMINATION IN UNDERGROUND WATER

I. Angelova¹, I. Ivanov², S. Lazarova³, T. Venelinov⁴

Keywords: underground water, hexavalent chromium, drinking water quality, drainage

ABSTRACT

The monitoring of drinking water quality in Pleven region indicates concentration of chromium above the maximum contaminant level in over 25 small settlements in Gulianty Municipality, Dolna Mitropolia Municipality, Belene Municipality and Nikopol Municipality. Field tests are conducted in the villages of Tatary, Petokladenci, Stezherovo and Bozhurluk, Belene Municipality, which are supplied with groundwater from shallow drainage system. The underground water in the villages is accumulated in gravelly and sandy deposits covering the rock bed of sandstones and marl.

In order to determine the mineral and chemical composition of soils and rocks, probes are made near the drains and samples are taken for X-ray analysis. Long-lasting run-out of groundwater is carried out to attract fresh groundwater and the physico-chemical parameters of the groundwater are assessed. The average chromium concentration in the water is between 50 and 100 µg/l, the maximum contaminant level being 50 µg/l. Over 90% of the chromium is in the form of hexavalent chromium. The observed features are due to the interaction between the groundwater and the rocks and soils that build up the aquifers. This study proves that the hexavalent chromium presented in the shallow groundwater is of natural origin.

¹ Irina Angelova, Assist. Prof. Dr. Eng., Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: irinaang@gmail.com

² Ivaylo Ivanov, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. "Geotechnics", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: bulgeo@dir.bg

³ Svetlana Lazarova, Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: ssvetlanalazarova@abv.bg

⁴ Tony Venelinov, Assoc. Prof. Dr., Dept. "Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: tvenelinov_fhe@uacg.bg