

СЪДЪРЖАНИЯ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ И МЕТАЛОИДИ  
В РЕЧНИТЕ НАНОСИ ПО ДОЛНИТЕ ТЕЧЕНИЯ НА ВАРДАР,  
СТРУМА, МЕСТА И МАРИЦА В БЛИЗОСТ  
ДО ЕГЕЙСКО МОРЕ

*Цветан Коцев<sup>1</sup>, Велимира Стоянова<sup>1</sup>, Яница Петкова<sup>2</sup>,  
Нина Дякова<sup>2</sup>*

Определени са съдържанията на група тежки метали и металоиди в наносите по долните течения на четирите най-големи реки, които се вливат в северната част на Егейско море – Вардар, Струма, Места и Марица. Пробонабиратето е извършено през 2010 и 2014 г. Концентрациите на опасните вещества са сравнени с данни за естествените им съдържания в речните наноси на Европа, както и с екологичните прагове на Агенцията за защита на околната среда на САЩ. Извършен е анализ на разположението и техногеохимичното въздействие на основните рудодобивни и промишлени производства във водосборите на четирите реки.

**Ключови думи:** речни наноси, тежки метали, арсен, Вардар, Струма, Места, Марица, Егейско море

CONCENTRATION OF HEAVY METALS AND METALLOIDS  
IN THE RIVER SEDIMENT OF THE LOWER STRETCHES OF VARDAR,  
STRUMA, MESTA AND MARITSA RIVERS CLOSE  
TO THE AEGEAN SEA

*Tsvetan Kotsev, Velimira Stoyanova, Yanitsa Petkova,  
Nina Dyakova*

**Abstract:** The aim of the current reserach is to present an actual and overall picture of the heavy metal contamination of the river channel and floodplain sedi-

---

<sup>1</sup> Департамент География на НИГТГ – БАН,  
e-mail: tsvetankotsev@mail.bg, velimira\_asenova@abv.bg

<sup>2</sup> СУ „Св. Кл. Охридски“, ГГФ

ment in the lower stretches of the four biggest international rivers which flow into the North of the Aegean Sea. Two sampling campaigns were carried out in 2010 and 2014. Concentrations (ppm) of As, Pb, Cd, Zn, Cu, V, Cr, Co, Ni, Mo, Sn, Sb, Mn, Fe and Al are measured in < 0.063 mm fraction of 28 river sediment samples using XRF spectroscopy. The measurements of heavy metals are performed at the premises of the Soil Chemistry Group to the Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, ETH-Zurich. Vardar River turns out to be the most heavily polluted river in the region followed by the Maritsa River, while the Struma and Mesta rivers are determined to be less contaminated. Most of the measured heavy metals and metalloids are found to exceed their average background levels in river channel and floodplain sediment reported in the Geochemical Atlas of Europe. Values of As, Pb and Cr are higher than the TEC threshold of USEPA in all the sampling sites. PEC threshold of USEPA is exceeded by Cr and Ni in nearly the half sediment samples and by Cd and Pb in a few cases. Levels of Cr, Ni and Zn over the Dutch intervention values are found in the Greek section of Vardar and in the Maritsa Delta. Contaminants of the highest concern in the studied stream and floodplain sediment samples from the Vardar River are the following trace elements (number of samples/aver/min/max, ppm): Cd (7/2.2/1.2/4.3), Cr (7/386/270/497), Ni (7/102/82/151), As (7/20/16/30), Pb (70/59/81), Co (7/22/<14/30), Sb (7/1.8/1.0/3.3), Mo (7/1.5/0.4/3.8) and Cu (7/41/31/57). The main point sources of pollution are located in the former Yugoslav Republic of Macedonia (FYROM), e.g. the Cr mine Radusha and the “Jugohrom Ferroalloys” smelter near Jegunovce, Pb-Zn mines near Zletovo, Sasa and Taronica and the Pb-Zn smelter near Veles, the Cu mine near Buchim, the Cr-Sb-As mine Loyane in the North of the country and the Ni mine and smelter near Kavadarci. According to the E-PRTR data, the well developed industry of the city of Thessaloniki enriches the Vardar sediment with Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd and As. Most of the heavy metal pollution sources in the Maritsa River basin are located on Bulgarian territory. Specific contaminants for the lower stretch of the Maritsa River are Cd (10/4.1/2.2/6.8), Sb (10/3.3/2.5/4.4) and Pb (10/100/66/151) sourced by the Pb-Zn mines in the Rhodopy Mountain and by the Pb-Zn smelter near the town of Plovdiv. Loads of Cr (10/135/69/248) and Ni (10/50/30/70) to the Maritsa River system are reported by E-PRTR for the Waste water treatment plant of Plovdiv, the coal power plant “Maritsa Iztok 3” and the textile factories in the towns of Sliven and Yambol. Major sources of Cu (10/65/29/107) and As (10/17/12/30) are the mines in the Sredna Gora mountain and the Cu smelter near the town of Pirdop. Stream and floodplain sediment of the Struma River upstream the Butkovsko (Kerkini) lake and near the river mouth into the Strimonian gulf are enriched mostly in Co (8/34/<7/43) and Mo (8/2.2/<1.2/3.2) considering the European background. Concentrations of As and Sb in the sediment near the river mouth are found to be higher than in the area upstream the Butkovsko lake. Sediment of the Mesta River upstream its delta show the lowest levels of heavy metals compared with the Vardar, Maritsa and Struma rivers. Cadmium (3/1.0/0.8/1.2) and antimony (3/2.1/1.9/2.3) exceed nearly three times the European background, while the rest of the microelements fall in the range 1-2.6 times over their natural levels. River sediment quality assessment against the PEC (probable effect concentration) threshold of USEPA determines Cr and Ni to be the most serious threat to the ecosystems related with the studied rivers. Average values

of both elements are 2-3 times over the PEC thresholds in the stream and floodplain sediment of the Vardar and Maritsa rivers and reach 80–90% of the limits in the Struma's and Mesta's sediments. The two pollutants exceed also the relevant Dutch intervention values for soil and sediment in the samples from the Vardar Valley and from the Maritsa Delta. The authors would like to thank the Prof. Ruben Kretzschmar, Kurt Barmettler and Petar Mandaliev from the IBPD, ETH-Zurich for their help with the XRF analysis of the collected sediment samples.

**Keywords:** river sediment, heavy metals, arsenic, Vardar, Struma, Mesta, Maritsa, Aegean sea

## ВЪВЕДЕНИЕ

Реките Вардар, Струма, Места и Марица събират водите си от територия с обща площ от 98 484 km<sup>2</sup> и представляват най-значимите водни артерии, които се вливат в северната част на Егейско море. Те дренират значителни части от земите на България, БЮР Македония, Гърция и от европейската част на Турция, с развита промишленост и интензивно земеделие. Широкото използване на водите на четирите реки за напояване и за други стопански нужди е насочило отдавна вниманието на редица изследователи към оценка на тяхното качество. Извършените проучвания през последните две десетилетия показват високи нива на химичните елементи Zn, Cu, Pb, Cd и др. във водите и наносите на р. Вардар в границите на БЮР Македония и Гърция (Gils, Argiropoulos, 1991; Levkov, Krstic, 2002; Karageorgis et al., 2003; Violintzis et al., 2009; Popov et al., 2014). Резултатите от изследвания на българския и гръцко-турския участъци на р. Марица разкриват повишени съдържания на Cd, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni и др. в дънните й наноси (Bird et al., 2010; Kirin, 2013; Aytas et al., 2014). Ниски нива на тежки метали в дънните наноси на българския участък на р. Места са установени от Николова (2007), която посочва елементите Cd, Pb и Zn като индикатори на промишлено замърсяване в речния басейн. В своето изследване Papastergios et al. (2009) потвърждават слабата степен на акумулация на тежки метали в наносите на гръцката част от течението на реката. Касимов и Пенин (1991) посочват Ag и Pb като характерни индикатори за промишленото замърсяване на българския участък на р. Струма през 80те години на XX век, заедно с Sn, Cr, Zn, Cu, Ni и V за нейните основни притоци. Проучвания на гръцка територия са извършени от Pavlidou et al. (2002).

Въпреки проведените редица изследвания, досега не е разглеждана цялостната картина на замърсяване с тежки метали и металоиди на четирите основни трансгранични реки в европейската част на Егейския басейн. Целта на настоящата публикация е да бъдат сравнени концентрациите на широк набор от микроелементи в наносите на реките Вардар, Струма, Места и Марица, като се направи съпоставка с основните точкови източници на замърсяване в техните водосбори.

## ПОТЕНЦИАЛНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ЗАМЪРСЯВАНЕ С ТЕЖКИ МЕТАЛИ И МЕТАЛОИДИ

Горните и средните течения на реките Вардар, Струма, Места и Марица се отличават със значително развитие на минно-добивната, металургичната и химическата промишленост най-вече на територията на България и БЮР Македония (фиг. 1). Редица промишлени отрасли са получили силно развитие в района на гр. Солун в долното поречие на р. Вардар и са предпоставка за значим геохимичен натиск върху съседните земи и водни течения. По данни на Европейския регистър за изпускане и пренос на замърсителите (E-PRTR) за периода 2007–2010 г. най-голямо количество тежки метали и металоиди е постъпило в речната система на р. Марица – 345 t, следвано от това в басейна на Вардар – 72 t, Места – 1,2 t, и Струма – 0,4 t (European Commission, 2007). С най-голям дял от всички тежки метали е цинкът, чиито емисии в посочения период възлизат на 339 t за четирите водосбора, следван от Cr – 29 t, Cu – 26 t, Ni – 15 t (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

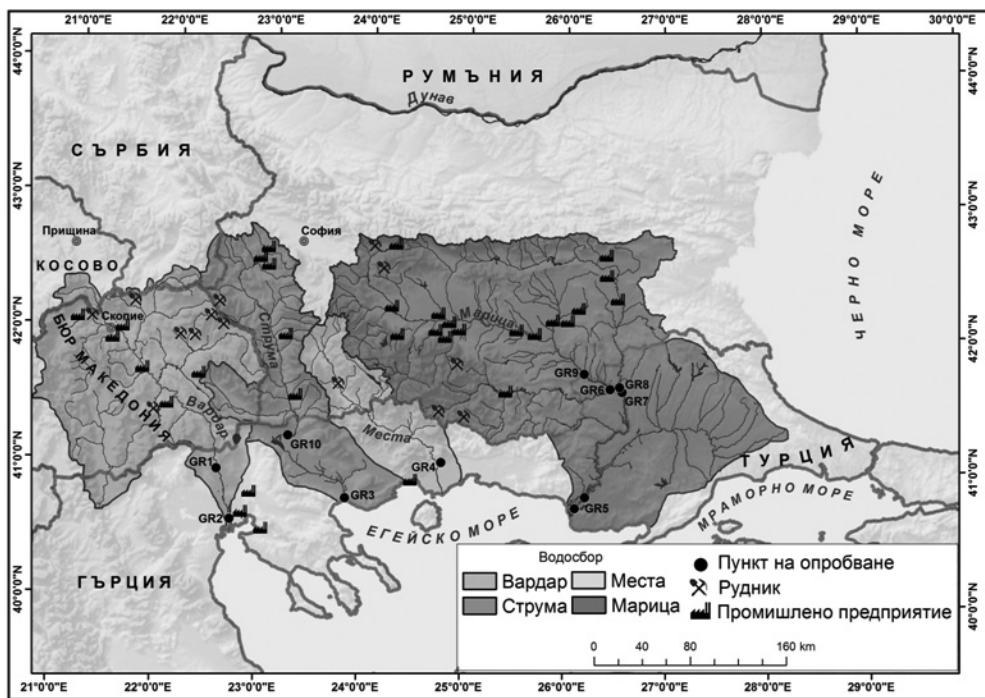
*Количества на тежки метали и металоиди (kg), заустени в речните системи на Вардар, Струма, Места и Марица за периода 2007–2010 г., по данни на E-PRTR*

Водосбор	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Марица <sup>1</sup>	650	1807	27 346	19 766	19	12 046	1819	281 839
Вардар <sup>2</sup>	861	1128	1697	6230	128	3399	1562	56 650
Места	0	0	0	0	0	0	0	1206
Струма	0	13	0	0	0	84	159	113

<sup>1</sup> На територията на България и Гърция; <sup>2</sup> На територията на Гърция.

Регистърът включва данни само за територията на страни-членки на Европейския съюз и не покрива водосбора на Вардар на територията на БЮР Македония, както и на Марица в европейската част на Турция. В информационната му база са включени данни само за химичните елементи, представени в табл. 1. Може да се предположи значително по-голямо количество на заустените в речните води тежки метали за целия речен басейн на Вардар, докато емисиите им в турската част от поречието на Марица не се очаква да имат значителен дял.

Редица изследвания посочват добива и преработката на руди на цветни и черни метали като най-сериозните източници на замърсяване на речните системи с тежки метали и металоиди (Bird et al., 2003, 2010; Macklin et al., 2003). Основните количества Pb, Zn и Cd постъпват в поречието на р. *Вардар* от оловно-цинковите рудници при Злетово, Саса и Тароника, както и от оловно-цинковия металургичен комбинат „Злетово“ в гр. Велес на територията на БЮР Македония (UNEP, 2000). Най-съществен принос за замърсяването на реката с Cr има металургичният комбинат „Югохром феросплави“ в Йегуновце, където се преработва хромовата руда от близкия рудник „Радуш“ (UNEP, 2009; Popov et al., 2014). Пикове на съдържанията на Cr във водите на Вардар се отбелязват от Milovanovic (2007)



Фиг. 1. Пунктове на опробване и потенциални източници на замърсяване с тежки метали и металоиди (източници на информация: E-PRTR; Popov et al., 2014; План за управление..., 2010–2015 г.)

и в районите на Скопие и Велес, свързани с отпадъчните води на кожарските фабрики в двата града. Техногенни източници на Sb, As и Cr са рудник „Лојане“ във водосбора на р. Пчиня в северната част на БЮР Македонија, заедно с близкото металургично предприятие за преработка на добиваната Cr-Sb руда (UNEP, 2009). Дренажните води от насипищата и хвостохранилището на открития меден рудник „Бучим“ са основен източник на замърсяване с Cu на р. Брегалница, ляв приток на р. Вардар, в асоциация с Cd, Zn, Ni и As. Емисии на Ni в притоците на р. Вардар постъпват от никеловата мина „Ржаново“ и близкия металургичен комбинат FENI-Кавадарци, започнал работа през 1982 г. (UNEP, 2009). Отпадъчните води на гр. Скопие внасят в р. Вардар повишени количества на Cd (Milovanovic, 2007), Al, As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni и Pb (Popov et al., 2014). Скъсване на стената на хвостохранилището при рудник „Злетово“ и изтичането на фино смления отпадък в р. Брегалница е документирано през 1975 г. (UNEP, 2009). Вероятно аварията е довела до значими замърсявания на речното легло и заливните тераси по течението на Вардар. В периода 2007–2010 г. промишлените предприятия в гръцката част от водосбора на Вардар са освободили във водите най-много Zn, следван от количествата Cu, Ni, Cr, Pb, Cd и As (E-PRTR). Повечето от тези източници са разположени около гр. Солун и включват градската пречиствателна станция за отпадъчни води (EYATH S.A.), предприятия за производство на цимент (TITAN CEMENT S.A.), на чугун, стомана и феросплави (SIDENOR S.A.) и петролна рафинерия (HELLENIC PETROLEUM S.A.). Миграцията на тежките метали и металоиди с речните наноси по течението на Вардар не е възпрепятствана от наличието на

язовири чак до делтата ѝ при Солунския залив. Значителна част от замърсителите се утаяват в изградения през 1953 г. язовир при с. Прохома (Prochoma) на около 20 km от вливането на реката в Егейско море (Karageorgis et al., 2003).

Промишлените дейности във водосбора на р. Струма са съсредоточени предимно в горната и средната му част на българска територия. Един от основните източници на замърсяване на реката в близкото минало е стоманодобивният комбинат в гр. Перник, понастоящем собственост на Стомана Индъстри – АД. За периода 2007-2010 г. заводът е изпуснал в речните води Pb – 159 kg; Cd – 1 kg; Ni – 84 kg и Zn – 113 kg (E-PRTR). От промишлените предприятия други потенциални източници на замърсяване с тежки метали и металоиди са Санел – АД, Сандански (изделия от ламарина); Завод за печатни платки – ЕООД, Благоевград (едностранни и двустранни печатни платки, покрития с мед, калай, олово, сребро, паладий и злато); Радомир-Метали Индъстрийз – АД, Радомир (ковани и лети голямогабаритни изделия, стоманени отливки, отливки за миннодобивната промишленост и др.) (МОСВ, 2010).

Водосборът на р. Марица се отличава със силно развити минно-добивна дейност и производства на цветни метали, които са особено рискови по отношение замърсяването с тежки метали на речните системи. В периода 2007–2010 г. в повърхностните води във водосбора на р. Марица са постъпили над 80 % от всички количества на тежки метали, регистрирани в E-PRTR за четирите изследвани речни басейна. С най-голям дял сред тях са емисиите на Zn, следвани от тези на Cr, Cu, Ni, Pb, Cd и As. Значими количества тежки метали се освобождават в речните води от промишлени предприятия, като Оловно-цинков комплекс – АД в гр. Кърджали за производство на цинков сулфат, бисмут, кадмий, натриев бисулфит, цинкови сплави, както и за преработка на амортизирани акумулаторни батерии; КЦМ-Пловдив за производство на цветни и благородни метали, сплави и химични продукти; Аурубис България – АД, гр. Пирдоп за производство на черна и рафинирана мед, сярна киселина и др. Други потенциални източници на замърсяване са медните рудници в Средногорието, експлоатирани от Асарел-Медет-АД и Челопеч Майнинг – ЕАД, както и оловно-цинковите рудници в Родопите (Рудметал – АД, Горубсо-Мадан – АД), дренирани от десните притоци на р. Марица. По данни на E-PRTR основните количества на Ni и Cr в поречието на р. Марица постъпват от градската пречиствателна станция за отпадъчни води на Пловдив, ТЕЦ „Марица Изток-3“ и от текстилните предприятия Е. Миролио – ЕАД в Сливен и Ямбол.

В Европейския регистър няма данни за предприятия, които изпускат тежки метали и металоиди във водите на р. Места или нейните притоци за периода 2007–2010 г.

## СЪДЪРЖАНИЯ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ И МЕТАЛОИДИ В РЕЧНИТЕ НАНОСИ

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ

През месец септември на 2010 г. са събрани 9 проби от дънни речни наслаги и 13 проби от наноси на заливните тераси на реките Вардар, Струма, Места, Марица, Арда и Тунджа на териториите на Гърция и Турция (фиг.1, табл.2).

През април 2014 г. са взети допълнително една проба от наноси на леглото на р. Струма и пет проби от заливната ѝ тераса в района на вливането ѝ в Бутковското езеро, Гърция. Материалът от заливните тераси е взет от дълбочина до 15 cm, в някои случаи и до 40 cm, като предварително е отстранена наличната мортмаса или чимовия хоризонт. Съдържанията на 52 химични елемента са определени към въздушно сухо тегло в гранулометричната фракция <0,063 mm с помощта на XRF анализ в Института по биогеохимия и динамика на замърсителите към Държавния технологичен университет в Цюрих (Швейцария).

Т а б л и ц а 2

*Местоположение на пунктовете на опробване*

Код	Вид на пробата	Г.ш.	Г.д.	Река	Относително превишение над речното ниво (m)
GR1ch	НПЛ*	40,988125	22,557853	Вардар	0
GR2ch	НПЛ	40,616308	22,710314	Вардар	0
GR3ch	НПЛ	40,804917	23,839844	Струма	0
GR4ch	НПЛ	41,089672	24,776208	Места	0
GR5ch	НПЛ	40,760425	26,106853	Марица	0
GR6ch	НПЛ	41,653908	26,454269	Арда	0
GR7ch	НПЛ	41,635064	26,572453	Марица	0
GR8ch	НПЛ	41,669839	26,547892	Тунджа	0
GR9ch	НПЛ	41,768481	26,192042	Марица	0
GR10ch	НПЛ	41,248516	23,196599	Струма	0
GR1f1	НЗТ**	40,986611	22,557669	Вардар	2,5
GR1f2	НЗТ	40,987658	22,557436	Вардар	2,5
GR2f1	НЗТ	40,616800	22,710297	Вардар	1,5
GR2f2	НЗТ	40,616267	22,709914	Вардар	2,5
GR2f3	НЗТ	40,616317	22,709608	Вардар	3,5
GR3f1	НЗТ	40,805733	23,836675	Струма	2
GR4f1	НЗТ	41,088831	24,776500	Места	0,4
GR4f2	НЗТ	41,089347	24,777092	Места	1
GR5f1	НЗТ	40,761919	26,107731	Марица	0,6
GR5f2	НЗТ	40,845572	26,205328	Марица	2

GR6f1	НЗТ	41,654419	26,452894	Арда	2
GR7f1	НЗТ	41,635064	26,572453	Марица	3
GR8f1	НЗТ	41,669839	26,547892	Тунджа	1,8
GR10f1	НЗТ	41,248322	23,211996	Струма	–
GR10f2	НЗТ	41,246446	23,234846	Струма	–
GR10f3	НЗТ	41,253168	23,246866	Струма	–
GR10f4	НЗТ	41,255108	23,248873	Струма	–
GR10f5	НЗТ	41,256869	23,242696	Струма	–

\*НРЛ – наноси на речното легло; \*\*НЗТ – наноси на заливната речна тераса

Грешката при измерванията е под 10% за повечето химични елементи, като за Со и Мо е в порядъка на 20-30%. Долният праг на откриване е под 5 ppm, а за Cd, Mo, Sn и Sb е около и под 0,4 ppm. Качеството на получените резултати е оценено със сравнителни измервания на сертифициран материал от речни наслаги. Активната реакция (рН) на наслагите е определена в разтвор на дестилирана вода при съотношение почва:вода 1:5 (10 g:50 ml) след престой 18 часа (ISO 10390:2005).

## РЕЗУЛТАТИ

В настоящата публикация са представени резултатите за химичните елементи арсен (As), олово (Pb), кадмий (Cd), цинк (Zn), мед (Cu), ванадий (V), хром (Cr), кобалт (Co), никел (Ni), молибден (Mo), калай (Sn), антимон (Sb), манган (Mn), желязо (Fe) и алуминий (Al) (табл. 3). Степента им на техногенна концентрация в наносите на речните легла и на заливните речни тераси е определена с коефициента  $K_c$ , който представлява отношение на измерените съдържания на елементите към техните естествени нива в изследваните природни компоненти (Глазовская, 1983). При концентрации по-ниски от фоновите нива се използва обратното отношение – фон към измерена концентрация, познато като коефициент на разсейване ( $K_p$ ). В това изследване като фон са приети осреднените нива (медиана) на химичните елементи в наносите на речните легла и в наносите на заливните тераси, представени в Геохимичния атлас на Европа (Salminen et al., 2005).

Праговите стойности ТЕС (threshold effect concentration) и ПЕС (probable effect concentration) на Агенцията по околна среда на САЩ (USEPA) за наноси в сладководни екосистеми (Ingersoll, MacDonald, 2002) са използвани за оценка на опасността от въздействието на замърсителите върху живите организми (табл. 4). Концентрациите на химични вещества под ТЕС не представляват заплаха за живите организми, докато превишенията над ПЕС могат да имат неблагоприятни последици. Интервенционните стойности от Новия холандски списък, публикуван през 2000 г. от Министерството на жилищното строителство, пространственото планиране и околната среда на Холандия, са използвани за определяне на необходимостта от мерки за почистване на замърсените почви (Beyer, 1990).

## Съдържания на тежки метали и металоиди (mg/kg) в изследваните речни наслаги

Код на пробата	As	Pb	Cd	Zn	Cu	V	Cr	Co	Ni	Mo	Sn	Sb	Mn	Fe (%)	Al (%)	pH <sub>H2O</sub>
GR1ch	17	81	4,3	161	57	126	461	21	151	3,8	6,6	3,3	1182	4,439	5,262	7,64
GR2ch	19	68	1,3	115	41	120	320	<14	96	<1,0	4,0	1,0	1442	4,407	5,531	8,11
GR3ch	28	57	0,9	127	36	117	111	23	60	2,6	4,6	3,7	703	4,508	5,529	6,96
GR4ch	10	49	1,1	99	29	94	97	13	43	1,2	5,7	2,2	560	3,565	6,405	6,96
GR5ch	14	66	3,5	198	54	99	248	<13	58	1,9	5,6	2,5	1743	3,919	5,091	7,80
GR6ch	14	87	5,3	788	29	128	153	<13	54	3,6	5,9	3,0	3778	4,099	4,971	6,99
GR7ch	13	103	4,3	248	74	101	101	<12	41	1,1	7,2	3,4	1438	3,853	5,010	7,78
GR8ch	13	92	2,2	160	81	116	132	<13	41	2,2	8,3	3,0	2171	4,152	5,187	7,82
GR9ch	30	124	6,8	331	107	78	69	<13	30	2,1	8,0	4,4	957	4,332	4,764	7,89
GR10ch	11	34	<0,3	118	34	144	99	43	39	3,2	3,7	<0,5	897	4,366	8,525	7,37
сп. НПЛ	17	76	3,0	234	54	112	179	14	61	2,2	6,0	2,7	1487	4,164	5,628	7,53
min	10	34	<0,3	99	29	78	69	<12	30	<1,0	3,7	<0,5	560	3,565	4,764	6,96
max	30	124	6,8	788	107	144	461	43	151	3,8	8,3	4,4	3778	4,508	8,525	8,11
						Наноси на заливната речна тераса (НЗТ)										
GR1f1	19	81	2,7	144	35	141	497	26	85	2,0	3,5	1,3	1091	4,467	5,642	8,75
GR1f2	30	60	2,4	106	52	167	361	30	116	2,1	3,9	1,6	1112	5,070	5,625	7,86
GR2f1	16	59	1,2	102	31	125	348	23	82	0,4	3,5	1,4	958	4,247	5,222	8,16
GR2f2	19	63	1,3	115	36	133	270	22	94	0,7	3,9	1,5	1041	4,491	5,669	8,03
GR2f3	23	76	1,9	131	37	131	448	23	90	1,3	3,9	2,5	1145	4,720	5,761	8,06
GR3f1	16	63	1,2	96	31	116	118	<13	65	<0,8	5,3	2,7	952	4,577	5,877	7,64
GR4f1	16	41	0,8	86	22	89	81	<11	43	2,1	5,3	1,9	1207	3,331	6,537	7,69
GR4f2	11	39	1,2	92	28	89	96	12	46	1,6	5,4	2,3	816	3,503	6,362	8,18
GR5f1	15	71	4,1	213	51	107	173	13	51	1,3	5,9	3,2	1100	3,934	5,788	7,84
GR5f2	29	108	3,6	172	82	128	128	16	70	1,7	7,1	3,3	979	4,615	6,287	7,24
GR6f1	17	151	4,7	312	51	110	110	11	50	2,7	6,3	3,8	1233	3,697	5,309	7,47
GR7f1	17	82	2,9	202	61	103	119	<12	58	1,3	11,6	3,1	1101	3,736	5,022	8,02
GR8f1	12	119	3,4	185	61	110	113	<13	47	1,0	7,5	2,8	1183	4,066	5,253	7,71
GR10f1	8	33	<0,3	84	30	133	80	40	31	2,3	3,3	<0,5	695	3,893	8,086	8,06
GR10f2	8	36	<0,3	111	28	126	90	39	36	2,3	4,6	<0,5	813	4,157	8,645	7,67
GR10f3	13	34	<0,3	175	26	125	88	41	42	1,6	5,5	<0,5	867	4,017	8,476	7,60
GR10f4	13	40	<0,3	142	35	128	98	40	48	2,9	5,5	0,4	910	4,698	9,354	8,06
GR10f5	11	51	<0,3	140	40	119	90	41	44	2,3	6,3	1,0	1277	4,253	8,542	7,40
сп. НЗТ	16	67	1,8	145	41	121	184	22	61	1,7	5,5	1,9	1027	4,193	6,525	7,86
min	8	33	<0,3	84	22	89	80	<11	31	0,4	3,3	<0,5	695	3,331	5,022	7,24
max	30	151	4,7	312	82	167	497	41	116	2,9	11,6	3,8	1277	5,070	9,354	8,75

Т а б л и ц а 4

Прагови стойности за изследваните химични елементи в речните наноси

Химичен елемент	Европейски фон за наноси на речното легло <sup>1</sup>	Европейски фон за наноси на заливните речни тераси <sup>1</sup>	ТЕС за речни наноси	РЕС за речни наноси	Интервенционен праг
As, mg/kg	6	6	10	33	76
Pb, mg/kg	20,5	22	36	128	530
Cd, mg/kg	0,28	0,30	0,99	4,98	13,00
Zn, mg/kg	71	65	121	459	720
Cu, mg/kg	17	17	32	149	190
V, mg/kg	62	56	*	*	*
Cr, mg/kg	63	59	43	111	180 <sup>2</sup>
Co, mg/kg	8	7	*	*	190
Ni, mg/kg	21	22	23	49	100
Mo, mg/kg	0,63	0,62	*	*	190
Sn, mg/kg	2,25	2	*	*	*
Sb, mg/kg	0,615	0,74	*	*	22,0
Mn, mg/kg	612	550	*	*	*
Fe, %	2,497	2,329	*	*	*
Al, %	5,451	5,504	*	*	*

\* Не е наличен праг; <sup>1</sup> По данни на Salminen et al. (2005); <sup>2</sup> Праг за Cr (III).

Получените резултати показват превишения над европейския фон за почти всички елементи в повечето изследвани наноси на речните легла и на заливните тераси (табл. 5). По-малка честота на превишенията над фона се регистрира за Co, Mo и Mn. В съществена част от пробите се установяват концентрации над ТЕС за всичките осем елемента, за които USEPA е определила прагове на замърсяване. С най-голяма честота (100 %) са случаите при As, Pb, Cr. Съдържания над РЕС, при които може да се очакват неблагоприятни последствия върху екосистемите са измерени в близо половината проби за Cr и Ni и в по-редки случаи за Cd и Pb. Нива на Cr, Ni и Zn над интервенционните им прагове са установени в наносите на речните легла и на заливните тераси в гръдкия участък на р. Вардар и в делтата на р. Марица.

Таблица 5

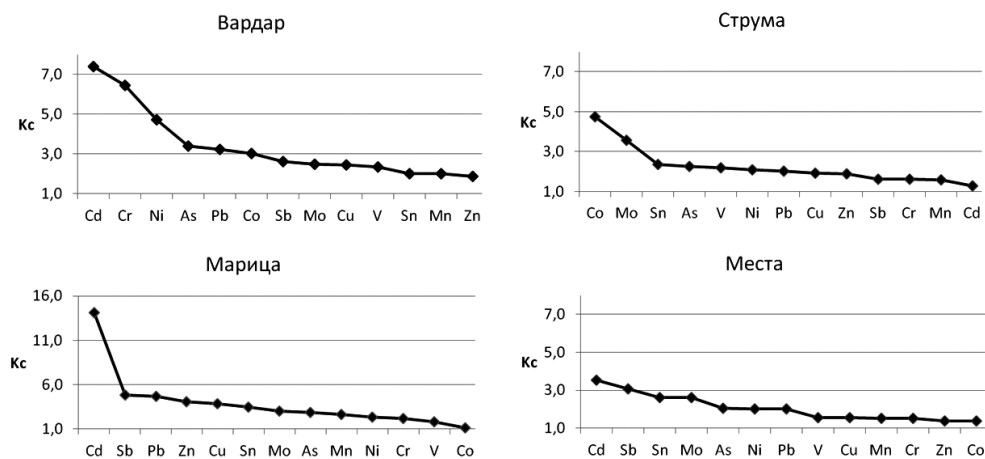
Относителен дял на пробите с концентрации на тежки метали  
и металоиди над праговите стойности

Показател	Наноси на речното легло				Наноси на заливната тераса				Общо наноси на речното легло и на заливната тераса						
	N	Над фона (%)	Над ТЕС (%)	Над РЕС (%)	Над интервенционния праг (%)	N	Над фона (%)	Над ТЕС (%)	Над РЕС (%)	Над интервенционния праг (%)	N	Над фона (%)	Над ТЕС (%)	Над РЕС (%)	Над интервенционния праг (%)
As	10	100	90	0	0	18	100	89	0	0	28	100	89	0	0
Pb	10	100	90	0	0	18	100	89	6	0	28	100	89	4	0
Cd	10	90	90	20	0	18	72	66	0	0	28	79	75	7	0
Zn	10	100	70	10	10	18	100	56	0	0	28	100	61	4	4
Cu	10	100	100	0	0	18	100	61	0	0	28	100	75	0	0
V	10	100	*	*	*	18	100	*	*	*	28	100	*	*	*
Cr	10	100	100	50	30	18	100	100	33	27	28	100	100	39	28
Co	10	50	*	*	*	18	78	*	*	*	28	68	*	*	*
Ni	10	100	90	40	10	18	100	100	39	6	28	100	96	39	7
Mo	10	100	*	*	*	18	89	*	*	*	28	93	*	*	*
Sn	10	100	*	*	*	18	100	*	*	*	28	100	*	*	*
Sb	10	90	*	*	*	18	78	*	*	*	28	82	*	*	*
Mn	10	90	*	*	*	18	100	*	*	*	28	96	*	*	*

\*Няма налична прагова стойност

Средните стойности на коефициента на концентрация ( $K_c$ ) за наносите на речните легла и заливните тераси, изчислени спрямо европейския фон, открояват специфичните замърсители за всеки от четирите речни басейна (фиг. 2). За Вардар такива са Cd, Cr и Ni, които се установяват и в други изследвания, заедно с Cu, Zn, Pb, As и др. (Karageorgis et al., 2003; Violintzis et al., 2009; Popov et al., 2014).

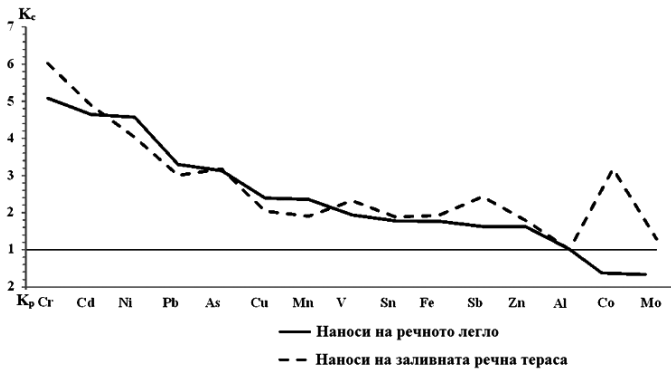
В наслагите на р. Марица с най-големи превишения над фона се отличават елементите Cd, Sb и Pb. Резултатите за Cd и Pb са в съгласие с данните на Bird et al. (2010) за наносите на р. Марица при Свиленград, където авторите измерват повишени концентрации също на Cu и Zn.



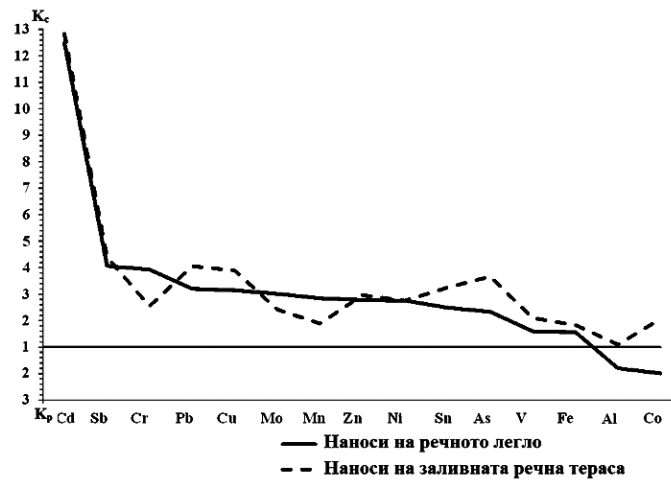
Фиг. 2. Осреднени стойности на коефициента на концентрация ( $K_c$ ) на изследваните химични елементи в наносите на речните легла и заливните тераси по речни басейни

Резултатите от настоящото изследване сочат Co и Mo като елементите с най-високи превишения спрямо европейския фон в наносите на долното течение на р. Струма, следвани от Sn, който единствено се посочва от Касимов и Пенин (1991) като специфичен замърсител в част от струмските притоци на българска територия. Правят впечатление по-високите съдържания на As и Sb в приустиевите наноси на р. Струма в сравнение с отложените материали преди вливането ѝ в Бутковското езеро. Подобно повишение за арсена е установено в долното течение на Вардар от Karageorgis et al. (2003), което се отдава на широко използваните арсен съдържащи препарати за растителна защита при оризопроизводството в района. В сравнение с останалите изследвани реки наносите на р. Места се отличават с най-ниски концентрации на тежки метали. Осреднената стойност на  $K_c$  за отделните елементи варира в диапазона 1–2,6 и само Cd и Sb надхвърлят повече от три пъти европейския фон. Редно е да се отбележи, че Papastergios et al. (2009) отчитат значително по-ниски средни концентрации в дънните наслаги на гръцкия участък на р. Места за всичките изследвани химични елементи, но отбелязват известното им увеличение в об-

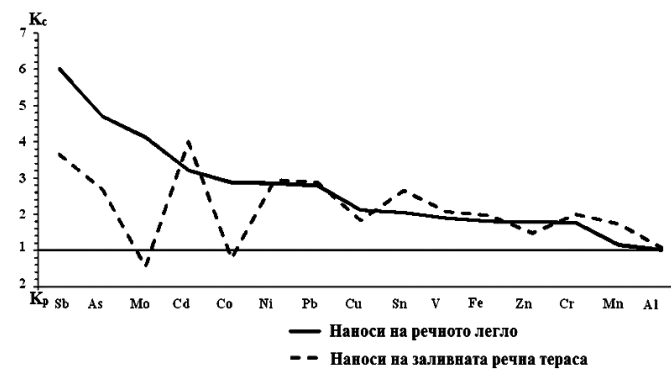
А: р. Вардар, пункт GR2



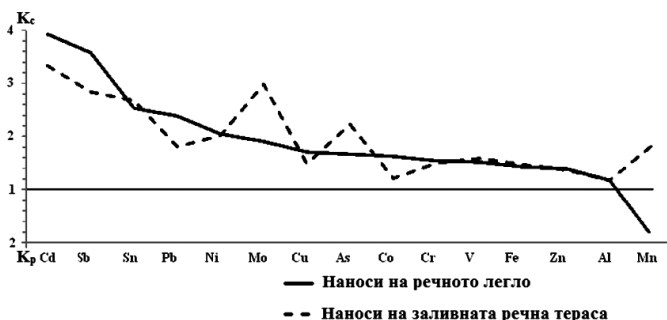
Б: р. Марица, пункт GR5



В: р. Струма, пункт GR3



Г: р. Места, пункт GR4



Фиг. 3. Геохимични спектри на наносите на речните легла и на заливните тераси в приустиевите части на изследваните реки

хвата на делтата на реката поради по-финия механичен състав на отлаганите там речни наноси.

Геохимичните спектри за приустиевите части на четирите реки показват сходни съдържания на изследваните елементи в наносите на речните легла и на заливните тераси (фиг. 3). Отчетливо по-ниски концентрации на Sb, As, Mo и Co се установяват в дънните наслаги на р. Струма в сравнение със заливната ѝ тераса. Това може да се дължи на отслабване на въздействието на конкретни източници на техногеохимично въздействие през последните десетилетия, както и на ролята на яз. „Лобош“ като утайник за замърсените наноси от по-горното ѝ течение (Пенин, 1989), където са разположени основните източници на емисии на тежки метали и металоиди в нейния водосбор. По всяка вероятност подобен ефект в долното течение на реката има Бутковското езеро, превърнато в язовир през втората половина на XX век. В приустиевите части на четирите реки се установява повишена акумулация в речните наноси на следните асоциации от микроелементи: Вардар – Cr, Cd, Ni, Pb, Co и As; Струма – Sb, Cd, Ni, Pb, Sn и As; Места – Cd, Sb, Sn и Mo; Марица – Cd, Pb, Sb, Cu, As, Ni, Sn и Zn. Събраната информация за потенциалните източници на замърсяване не дава яснота за произхода на повишените нива на Sb в наносите на р. Марица, на Co и Mo за реките Струма и Вардар, както и на Cd и Sb за р. Места. Възможно е по-високите нива на някои от тези елементи в речните наноси да се дължат отчасти на литогеохимичната специализация на изследваните водосборни територии. Попов (2002) и Георгиев и др. (2007) отбелязват наличието на W-Mo и Sb рудопроявления в Пиринско-Родопската металогенна зона, дренирана от притоците на реките Места и Струма. Касимов и Пенин (1991) също посочват Cr-Mo металогенна специализация на част от водосбора на р. Струма, а Николова (2007) отчита повишения геохимичен фон в басейна на р. Места по отношение на Cd със стойности 1,73 над неговия кларк. Някои автори като Karageorgis et al. (2003) допускат възможността надфоновите нива на някои от изследваните тежки метали в наносите на р. Вардар да се дължат отчасти на повишените им съ-

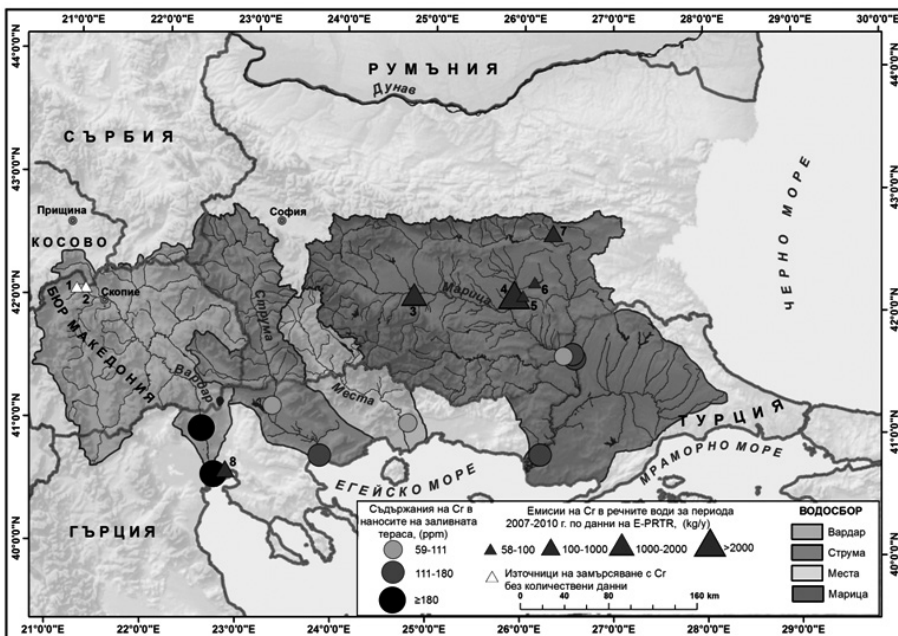
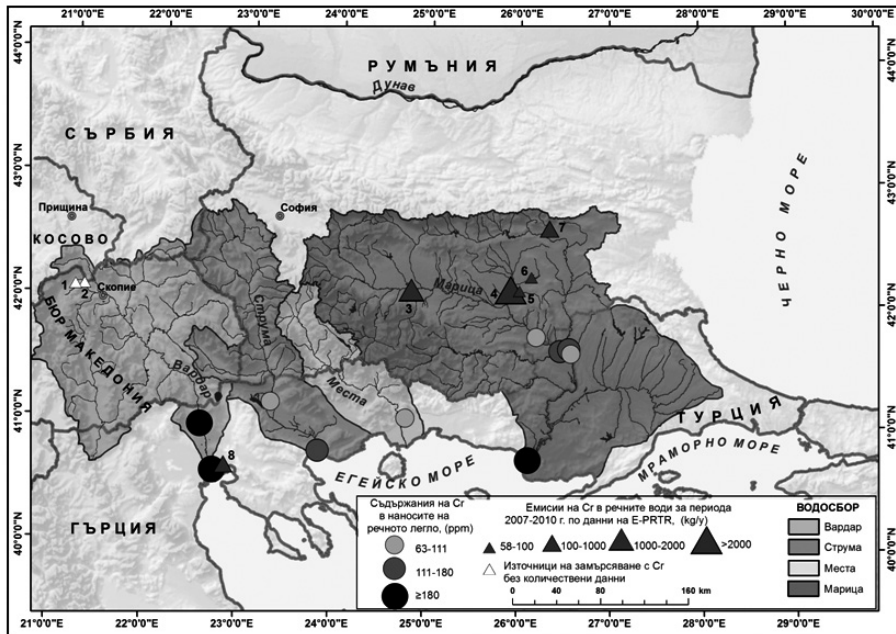
	Наноси на речното легло					Наноси на заливната тераса			
	Вардар	Марица	Места	Струма		Вардар	Марица	Места	Струма
Cr	352	127	87	94	Cr	347	116	80	85
Ni	252	94	88	101	Ni	191	113	91	90
As	55	51	30	60	Pb	53	83	41	35
Pb	58	74	38	36	As	65	55	31	33
Cd	56	89	22	11	Cd	38	75	20	7
Zn	30	75	22	27	Zn	26	47	19	27
Cu	33	46	19	24	Cu	26	41	17	21
Средно	115	80	54	48	Средно	98	81	60	43
	< 50%	50–100%	100% >						

Фиг. 4. Относителен дял спрямо PEC на средните съдържания на химичните елементи по речни басейни (%)

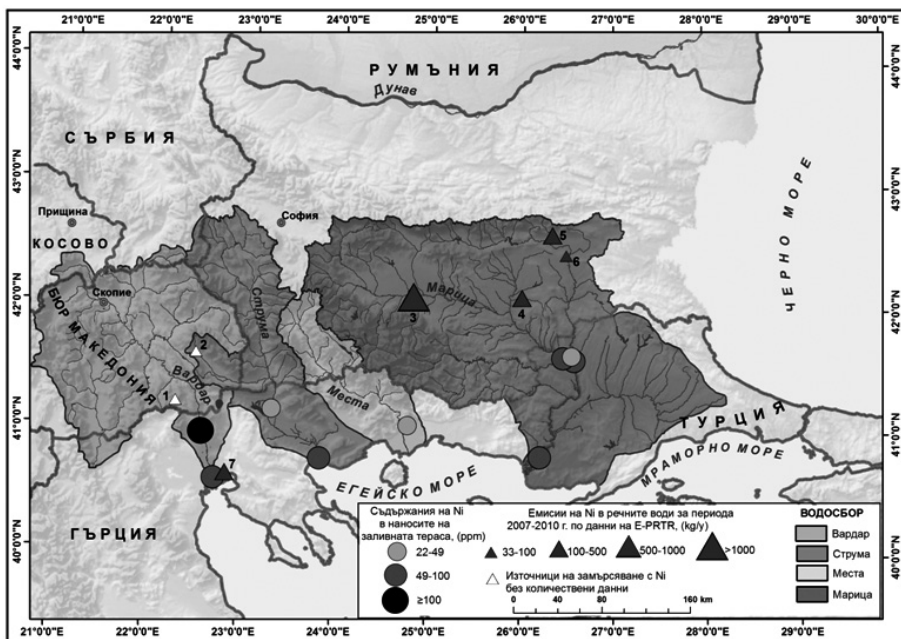
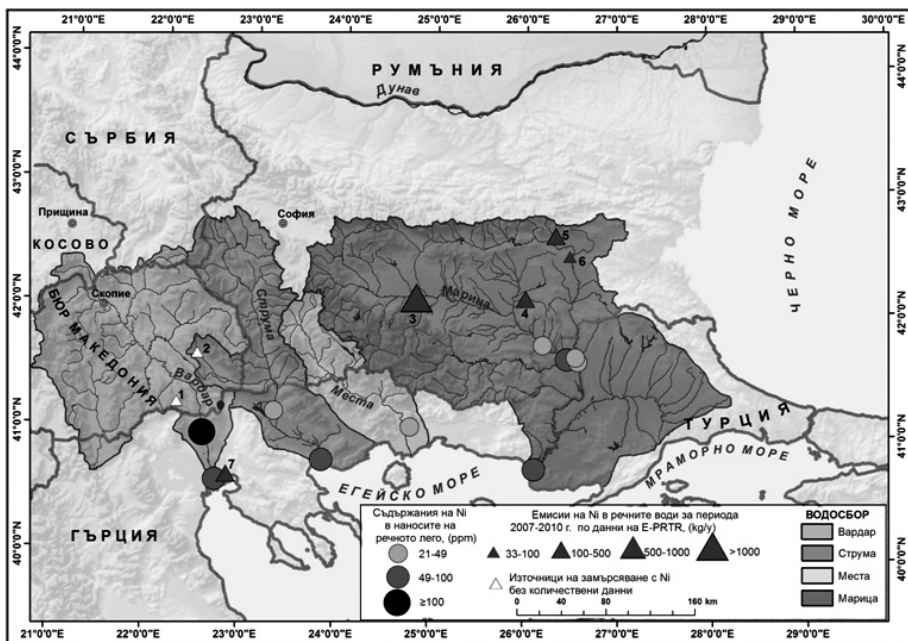
държания в офиолитовите литоложки комплекси в североизточната и южната част на БЮР Македония.

Осреднените концентрации на изследваните химични елементи по речни басейни показват надхвърляне на PEC за Cr и Ni както в наносите на речните легла, така и в заливните тераси (фиг. 4). Най-значими превишения се отбелязват за долината на р. Вардар, следвани от тези за реките Марица, Струма и Места. Сравнението с праговите стойности на USEPA определя тези два микроелемента като най-значимата заплаха за живите организми в речните екосистеми на четирите реки в резултат на акумулацията на групата изследвани токсиканти в речните наслаги. Известна е способността на тежките метали да се натрупват в глинестите фракции на речните наноси и вероятно това е една от причините да се наблюдава известно повишение на двата микроелемента към приустиевите части на изследваните реки, където се отлагат най-фините алувиални материали (фиг. 5а, б). Понижаването на нивата на Ni към делтата на р. Вардар вероятно се дължи на бариерната роля на язовира при с. Прохома, докато липсата на такава тенденция за Cr може да се обясни със значимото му постъпване в самата делта вероятно с отпадъчните води на гр. Солун. В наносите на делтата не би трябвало да е отложено съществено количество Cr от „Югохром-феросплави“, тъй като предприятието е пуснато в експлоатация едва една година преди построяването на язовира.

Предложеният от Backman et al. (1998) индекс на замърсяване  $C_d$  позволява да се направи оценка на качеството на речните наноси, която да обобщава съвкупния ефект от няколко качествени показателя. При този метод степента на замърсеност на всяка анализирана проба се определя като сума от показателите, за които се установява превишение над максимално допустимите нива. Индексът на замърсяването се изчислява по уравнение (1).



Фиг. 5а. Съдържания на Sr в речните наноси и източници на замърсяване по данни на E-PRTR, UNEP (2009), Popov et al. (2014): 1 – „Югохром феросплави“ ООД – Йегуновце; 2 – рудник „Радушa“; 3 – градска пречиствателна станция за отпадъчни води (ГПСОВ) -Пловдив; 4 – ТЕЦ „Марица Изток-1“; 5 – ТЕЦ „Марица Изток-3“; 6 – ТЕЦ „Марица Изток-2“; 7 – Е. Миролио – ЕАД, Сливен (текстил); 8 – EYATH S.A., Солун (ВиК)



Фиг. 5б. Съдържания на Ni в речните наноси и източници на замърсяване по данни на E-PRTR, UNEP (2009), Popov et al. (2014): 1 – рудник „Ржанова“; 2 – рудник „Бучим“; 3 – ГПСОВ – Пловдив; 4 – ТЕЦ „Марица Изток-3“; 5 – Е. Миролио – ЕАД, Сливен (текстил); 6 – Е. Миролио – ЕАД, Ямбол (текстил); 7 – EYATH S.A., Солун (ВиК)

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi} \quad (1)$$

$$C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1 \quad (2),$$

където:  $C_{fi}$  = фактор на замърсяване на  $i$ -тия показател;  $C_{Ai}$  = аналитична стойност на  $i$ -тия показател;  $C_{Ni}$  = максимално допустима концентрация за  $i$ -тия показател ( $N$  обозначава 'нормативна стойност')

Като гранични нива ( $C_{Ni}$ ) са използвани праговите стойности PEC на USEPA. Величината на индекса определя участъци от речните течения с различни степени на замърсяване, които се групират в три категории:

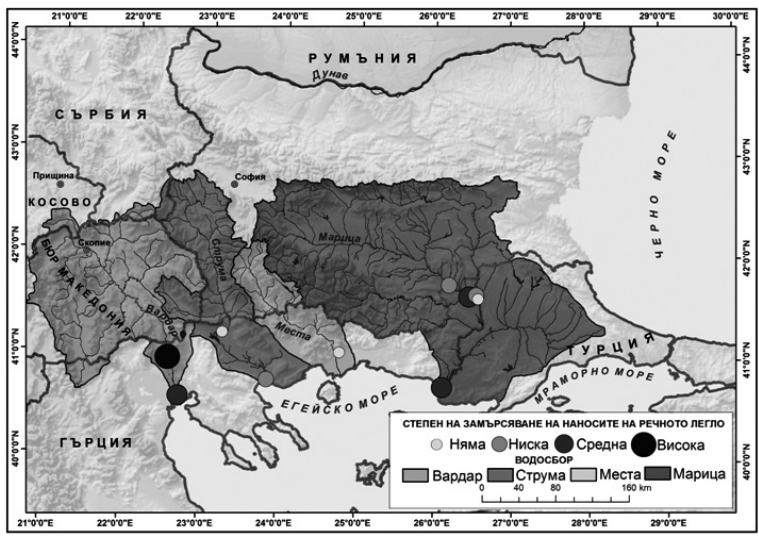
- $C_d < 1$       ниска степен на замърсяване,
- $C_d = 1-3$     средна степен на замърсяване,
- $C_d > 3$       висока степен на замърсяване.

С помощта на  $C_d$  като силно замърсени се определят наносите в долното течение на р. Вардар (фиг. 6). Средна степен на замърсяване на наносите на речните легла се отчита за делтата на р. Марица и за р. Арда преди вливането ѝ в Марица. В останалите пунктове замърсяването се определя като слабо. По-силна степен на замърсяване на наносите на речното легло спрямо наслагите на заливните тераси се установява за р. Вардар, делтата на р. Марица и за р. Тунджа при Одрин. В другите изследвани участъци заливните тераси се отличават с по-висока степен на замърсяване с тежки метали и металоиди.

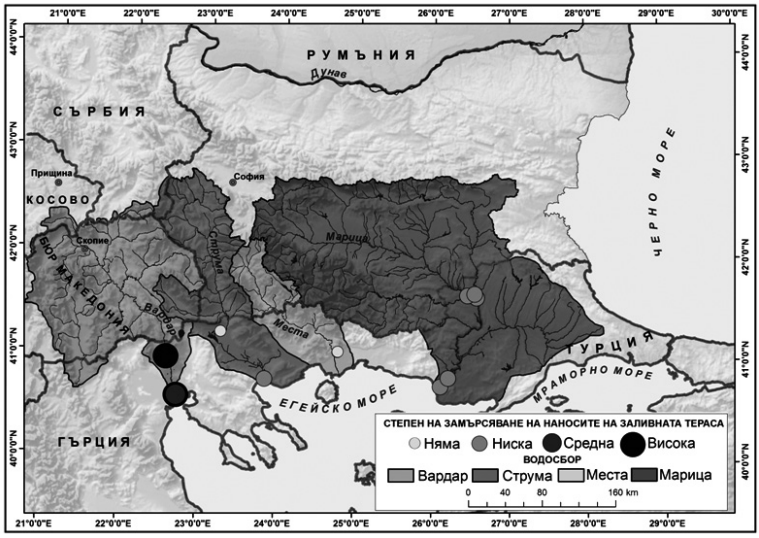
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнението на резултатите за изследваните четири реки определя Вардар като най-силно замърсена с тежки метали и металоиди, следвана от Марица. Основните източници на техногеохимично въздействие са рудниците и металургичните предприятия в двата речни басейна, както и отпадъчните води от по-големите градове. Значително по-слабо замърсени са наносите на реките Струма и Места. Антропогенният дял в количеството на опасните вещества в приустиевите речни участъци е най-значителен за Cd, Cr, Ni, Sb, As, Pb и Cu. Най-голяма опасност за живите организми и човешкото здраве представляват установените в речните наноси концентрации на Cr и Ni.

Геоекологичният и здравният риск от повишените съдържания на тежки метали в почвите на долините на реките Вардар и Марица се увеличава допълнително поради интензивното им използване в земеделието и наличието на предпоставки за производство на растителна и животинска продукция с повишени съдържания на опасни вещества. Това налага необходимостта от организиране на постоянен мониторинг на химичния състав на наносите на речните



А: наноси на речните легла



Б: наноси на заливната речна тераса

Фиг. 6. Индекс на замърсяване ( $C_d$ ) на изследваните речни наноси

легла, както и от определяне на степента и обхвата на замърсяването на почвите с тежки метали и металоиди в двете речни долини. Наложително е да бъдат взети мерки за намаляване на въздействието от основните източници на замърсяване във водосборите на Вардар и Марица.

**Благодарности:** Авторският колектив изказва своята благодарност на проф. Рубен Кречмар, Петър Мандалиев и Курт Барметлер от Групата по почвена химия на Института по биогеохимия и динамика на замърсителите към Държавния технологичен университет в Цюрих за извършените химични анализи на събраните проби от речни наноси.

## ЛИТЕРАТУРА

- Георгиев, В., Б. Кольковски, С. Бояджиев.** 2007. Късноалпийската металогения на западните и централните части на Родпския масив на територията на България – нов поглед. – Сп. на Българското геологическо дружество, 68 (1–3): 143–156./ Georgiev, V., B. Kolikovski, S. Boyadzhiev (2007) Late Alpine metallogeny of the western and central parts of the Rhodope massif on the territory of Bulgaria – a new view. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 68 (1–3):143–156. (Bg)
- Глазовская, М. А.** (1983) Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах. М., Изд. МГУ, 196 с./ Glazovskaya, M. (1983) Geochemistry of heavy metals in natural and technogenic landscapes. Moscow, MGU, 196 pp. (Ru)
- Касимов, Н., Р. Пенин.** 1991. Геохимическая оценка состояния ландшафтов речного бассейна по донным отложениям. – В: „Мониторинг фоновое загрязнение природных сред“. Вып. 7, Л., Гидрометеоиздат, 1991/ Kasimov, N., R. Penin.1991. Geochemical assessment of landscapes in a river basin based on river bottom sediment.– In: Monitoring of environmental background pollution. Leningrad: Gidrometeoizdat. (Ru)
- Николова, Н.** 2007. Разпространение на тежки метали и радионуклиди в ландшафтите от горната част на басейна на река Места. Автореферат на дисертация, Географски институт на БАН / Nikolova, N. (2007) Spatial distribution of heavy metals and radionuclides in the landscapes of the upper part of the Mesta River basin. Abstract of PhD Thesis. Sofia, Institute of Geography, Bulgarian Academy of Sciences. (Bg)
- Пенин, Р.** 1989. Ландшафтно-геохимическая оценка заповедных территории Юго-западной Болгарии. Канд. Дис. Московски университет „М. В. Ломоносов“, М./ Penin, R. 1989. Landscape-geochemical assessment of protected areas in the South-Western Bulgaria. PhD Thesis, Moscow, University of Moscow. (Ru)
- Попов, П.** 2002. Алпийска геотектонска еволюция и металогения на източната част от Балканския полуостров. – Год. на Минно-геоложкия университет „Св. Ив. Рилски“ т. 45, свитък I, Геология, с. 35–40 / Попов, Р. 2002. Alpine geotectonic evolution and metallogeny of the Eastern part of the Balkan Peninsula. – *Year book of the University of mining and geology*, 45, ser. I Geology, 35–40. (Bg)
- х х х** Министерство на околната среда и водите (МОСВ). 2010. План за управление на речните басейни в Западнобеломорски район, 2010–2015 г., том II – р. Струма, том III – р. Места. Благоевград: Басейнова дирекция Западнобеломорски район / Ministry of Environment and Waters (2010) Plan for river management in the 2010–2015, v. II Struma R., v. III Mesta R. Blagoevgrad: RBD Western Belomorski Region.
- Aytas, S., S. Yusan, A. Aslani, T. Karali, D. Turkozu, C. Gok, S. Erenturk, M. Gokce, K. Oguz.** 2014. Determination and evaluation of natural radioactivity and heavy metal levels in the aquatic environment of trans-boundary rivers: Maritza, Tundja and Arda. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 300 (3): 933-945.
- Backman B., D. Bodis, P. Laherm, S. Rapant, Tarvainen.** 1997. Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia. *Environmental Geology* 36 (1–2): 55–64.
- Beyer, W. N.** 1990. Evaluating soil contamination. U.S. Fish Wildl. Serv., Biol. Rep. 90(2). 25 pp.
- Bird, G., P. Brewer, M. Macklin, D. Balteanu, B. Driga, M. Serban, S. Zaharia.** 2003. The solid-state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry* 18: 1583–1595.
- Bird, G., P. Brewer, M. Macklin, M. Nikolova, T. Kotsev, M. Molloy, C. Swain.** 2010. Contaminant-metal dispersal in mining-affected river catchments of the Danube and Maritza drainage basins, Bulgaria. *Water Air Soil Pollution* 206: 105–127.

- Kirin, D.** 2013. Helminth communities and ecological appraisal for the condition of the Maritsa river, Bulgaria. *AgroLife Scientific Journal* 2 (1): 197–202.
- Gils, Ir. and D. Argiropoulos.** 1991. Axios River Basin Water Quality Management. *Water Resources Management* 5: 271–280.
- Ingersoll C. and D. MacDonald.** 2002. A Guidance Manual to Support the Assessment of Contaminated Sediments in Freshwater Ecosystems. Vol. III – Interpretation of the Results of Sediment Quality Investigations, USEPA, 232 pp.
- Karageorgis, A., N. Nikolaidis, K. Karamanos, N. Skoulikidis.** 2003. Water and sediment quality assessment of the Axios River and its coastal environment. *Continental Shelf Research* 23: 1929–1944.
- Kirin, D.** 2013. Helminth Communities and Ecological Appraisal for The Condition of The Maritsa River, Bulgaria. *AgroLife Scientific Journal* 2:197–202.
- Levkov, Z., and S. Krstic.** 2002. Use of algae for monitoring of heavy metals in the River Vardar, Macedonia. *Mediterranean Marine Science* 3 (1): 99–112.
- Macklin, M., P. Brewer, D. Balteanu, T. Coulthard, B. Driga, A. Howard, S. Zaharia.** 2003. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures County, upper Tisa Basin, Romania. *Applied Geochemistry* 18: 241–257.
- Milovanovic, M.** 2007. Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios/Vardar River, Southeastern Europe. *Desalination* 213: 159–173.
- Papachristou, J., J. Ganoulis, A. Bellou, E. Darakas** (1998) Assessment of water quality in the transboundary river Nestos. *Protection and restoration of the environment* 4: 127–134.
- Papastergios, G., J. Fernandez-Turiel, A. Georgakopoulos, D. Gimeno.** 2009. Natural and anthropogenic effects on the sediment geochemistry of Nestos river, Northern Greece. *Environmental Geology* 58: 1361–1370.
- Pavlidou, A., I. Hatzianestis, E. Sklivagou, V. Papadopoulos, V. Zervakis.** 2002. Hydrology and pollution assessment in a coastal estuarine system. The case of the Strymonikos Gulf (North Aegean Sea). *Mediterranean Marine Science* 3 (1): 65-78.
- Popov, S., T. Stafilov, R. Sajn, Cl. Tanaselia, K. Baceva.** 2014. Applying of Factor Analyses for Determination of Trace Elements Distribution in Water from River Vardar and Its Tributaries, Macedonia/Greece. *The Scientific World Journal* 1: 1–11.
- Salminen, R., M. Batista, M. Bidovec, A. Demetriades, W. De Vivo B. De Vos, M. Duris, A. Gilucis.** 2005. Geochemical Atlas of Europe. [Online]. Available from <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>, [Assessed: 10 April 2015]
- Violintzis, C., A. Arditoglou, D. Voutsas** (2009) Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: Delineating the impact of inland waters and wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 166:1250–1260.
- x x x European Commission. 2007. European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR) [Online] Available from <http://prtr.ec.europa.eu/> [Accessed: 17 April 2015].
- x x x United Nations Environment Programme (UNEP) (2000) Post-Conflict environmental assessment-FYR of Macedonia [Online], 88 pp. Switzerland: UNEP. Available from: <http://postconflict.unep.ch/publications/fyromfinalasses.pdf>. [Assessed: 17 April 2015]
- x x x United Nations Environment Programme (UNEP) (2009) Mining and environment in the Western Balkans.[Online]. Christina Stuhlberger (ed.), 108 pp. Available from: [http://www.unep.org/pdf/MiningBalkans\\_screen.pdf](http://www.unep.org/pdf/MiningBalkans_screen.pdf). [Assessed: 12 April 2015]