

**НАЦИОНАЛЕН ИНСТИТУТ ПО ГЕОФИЗИКА,
ГЕОДЕЗИЯ И ГЕОГРАФИЯ
БАН**

АВТОРЕФЕРАТ НА ДИСЕРТАЦИЯ

**за получаване на научната степен „доктор на физическите науки”
професионално направление 4.4. “Науки за Земята”
 (“Земен магнетизъм и гравиметрия”)**

на

доц. д-р Даниела Василева Йорданова

Тема: МАГНЕТИЗЪМ НА ПОЧВИТЕ В БЪЛГАРИЯ

София, 2014 г.

Дисертационната работа съдържа 421 страници и 3 Приложения. Включва 145 броя снимки; 197 фигури и 55 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съвпадат с тези в дисертацията. Библиографията обхваща 379 заглавия.

Изследванията, представени в дисертационния труд са проведени основно в Палеомагнитната лаборатория към секция “Земен магнетизъм” от Департамент “Геофизика”, както и в редица чуждестранни лаборатории.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от разширен семинар на Департамент “Геофизика” към НИГГГ – БАН, проведен на 17.XI.2014г.

Изказвам своята искрена благодарност на колегите от Лабораторията по археомагнетизъм и магнетизъм на околната среда – Петър Петров и Росица Михайлова за неоценимата помощ при лабораторните измервания и теренната работа; на проф. М. Ковачева и Мария Аврамова за полезните съвети и дискусии, на бившите студенти от катедра “Метеорология и Геофизика” на ФзФ на СУ „Св. Кл. Охридски” - Анна Атанасова, Десислава Иванова, Михаил Илиев, Даниела Тодорова, Янина Методиева – за техническата помощ и теренните работи. Специална благодарност изказвам на доц. д-р Димо Димов и доц. д-р Невен Георгиев от ГГФ на СУ „Св. Кл. Охридски” за компетентната и всеотдайна помощ при теренната работа. Искрено благодаря на Анушка Стоянова за отзивчивостта и съдействието при техническото оформяне на дисертацията.

Без безрезервната подкрепа през годините на сестра ми Диана Йорданова, тази работа нямаше да бъде възможна. Ползотворните дискусии, идеи, съвместната работа и подкрепа ми дадоха сили да завърша започнатата дисертация.

Цел на дисертационния труд: Целта на дисертационния труд е изследване на взаимовръзката между магнетизма на основните почвени типове от България и педогенните процеси, характерни за всеки един почвен тип и изготвяне на карти на магнитните характеристики на почвите от повърхностните хоризонти в България.

За постигане на основната цел на изследването са решени следните задачи:

- 1) Направена е детайлна характеристика на вида, концентрацията, размера на зърната, трансформациите и стабилността на магнитната фракция в основните почвени типове на ненарушени почви от територията на България.
- 2) Изследвано е поведението на магнитните характеристики по профилите, което позволява високо разделително проследяване на промените в резултат на измененията във физическите параметри на различните типове почви.
- 3) Изследвана е връзката между магнитния сигнал и геохимичните параметри на почвени проби от различни генетични хоризонти.
- 4) Компилирана е база данни за магнитните свойства на необработваеми почви от повърхностните хоризонти (0-20см) от територията на България и са построени карти на площното изменение на различни магнитни параметри.
- 5) Магнетизмът на почвите е приложен за изясняване на почвените характеристики и оценка на екологичното състояние на различните почви от територията на България.

Обща характеристика на дисертационния труд:

Актуалност на изследванията.

Почвата е основен елемент в т.нар. „критична зона” на Земята, която представлява нейната най-външната обвивка. Там става взаимодействието между растителната покривка, почвения слой и зоната на подпочвените води и се поддържат благоприятни условия за живот. Предизвикателствата пред съвременното общество, свързани с изменението на климата и нарастващия брой на населението на Земята, изискват получаването на детайлна информация за ролята на почвата в динамиката на екосистемите в локален и глобален мащаб, особено по отношение на кръговрата на хранителните елементи, почвената ерозия, качеството на водите и регулаторите на емисиите на парникови газове. За решаването на тези въпроси в почвознанието се изисква широка интердисциплинарност на изследванията, включващи проблеми на екологията, атмосферната физика и химия; биогеохимията, хидрологията, геологията и геофизиката.

Железните окиси в почвата играят важна роля за регулиране на процесите на взаимодействие между сухоземните и водни екосистеми, както и за атмосферната физика и химия. Следователно, включването на нови методики, чрез които се изследва поведението, разпространението, формите и реакциите на железните окиси в почвите, е от голямо значение за получаване на нови знания относно функционирането на почвите

и тяхното взаимодействие с другите компоненти на земните системи. Основното преимущество на магнитните методи за изследване на железните съединения в почвите е възможността да се идентифицират и характеризират фракции, които съставляват много малка част от общия минерален състав и поради това са под границата на детекция на останалите класически физични методи като Мьосбауерова спектроскопия, рентгенова дифракция и др.

Структура на дисертацията:

Дисертационният труд се състои от увод, шест глави, приноси и списък на цитираната литература. В **Увода** са дефинирани целите и задачите, поставени в изследването, както и актуалността на проблематиката и значението ѝ за решаването на основните проблеми в почвознанието на ХХІ век.

В **Глава 1 “Теоретична част”** се разглеждат основните понятия, теории и хипотези от магнетизма на материалите. В синтезирана форма са представени основите на феромагнетизма, доменното състояние на феромагнитните частици, процесите на намагнитване и основните магнитни характеристики, използвани в магнетизма на материалите и магнетизма на околната среда. Дефинирани са понятията за магнитна възприемчивост, честотно зависима магнитна възприемчивост, намагнитеност на насищане, изотермична остатъчна намагнитеност, безхистерезисна остатъчна намагнитеност. Представени са основните емпирично получени зависимости на различните магнитни характеристики от вида на железния окис и от размера на зърната, които се използват много често в магнито-диагностичните изследвания на почви и седименти (Dunlop & Ozdemir, 1997). Включена е информация за магнитните характеристики и свойства на най-често срещаните желязосъдържащи съединения в почвите като магнетит, магхемит, титаномагнетит, хематит, гьотит. Във втората част на главата са описани основните фактори и процеси в почвообразуването. Дефинирани са основните (типични) почвени хоризонти с техните специфични диагностични свойства. Разгледана е теорията на Jenny (1941) за почвообразуването и основните фактори на почвообразуване. Накратко е описана ролята на всеки един от тези фактори във формирането на почвите, както и основните процеси в почвообразуването и еволюцията на почвите. Особено внимание е отделено на състоянието на проблема за произхода на силномагнитните педогенни минерали в почвите. Представени са основните хипотези за обяснение на педогенното обогатяване на почвите със силномагнитни желязосъдържащи минерали: концентриране на феримагнитни минерали в горните почвени хоризонти в резултат на продължително изветряне и педогенни изменения на коренните скали (Singer and Fine, 1989); 2) акумулиране на сравнително едри ($>1\mu\text{m}$) магнитни прахови частици, пренесени по въздушен път от различни източници на замърсяване (Thompson and Oldfield, 1986; Petrovsky and Elwood, 1997); 3) образуване на фини еднодоменни частици (размери $<50\text{ nm}$) магнетит в резултат на дейността на анаеробни бактерии (Lovley, 1991); 4) анаеробно образуване на грейгит (Fe_3S_4), свързано с микробната редукция (Stanjek et al., 1994); 5) образуване на “верижки” от еднодоменни магнетитови кристали от т.нар. “магнитотактни” бактерии (Fassbinder et al., 1990, Fassbinder and Stanjek, 1993); 6) образуване на

магнетит и/или магхемит в резултат на термична трансформация на слабомагнитни окиси на желязото в присъствие на органика при естествени пожари (Kletetschka and Banerjee, 1995); 7) анаеробна микробна редукция на Fe, последвана от интензивно образуване на на еднородни частици магнетит/магхемит (т.нар. „ферментационен” механизъм) (Le Borgne, 1955, Mullins, 1977); 8) изветряне на желязосъдържащите (FeII) първични минерали, последвано от окисление, което довежда до образуване на магнетит или магхемит, както е показано и в експерименти по лабораторен синтез (Taylor et al., 1987, Maher and Taylor, 1988); 9) директно образуване на магхемит с нано-размери (наричан още „хидромагхемит”) от началния ферихидрит, като етап от закономерна последователност от трансформации на ферихидрита в магхемит, а в напреднал стадий на педогенно развитие на почвата – до хематит (Torrent et al., 2006; Barron and Torrent, 2002; Liu et al., 2008).

В Глава 2 **“Методология на изследванията”** е синтезирана методологията на пробовземане, подготовка на материала за изследване и последователността от магнитни измервания, анализи и обработка на данни, на които се базират представените резултати и интерпретации в Глави 3 и 4. По-голяма част от местоположението на профилите (общо 24 на брой), изследвани в дисертационния труд, са избрани в локалитети, описани в публикувания „Атлас на почвите в България” от Койнов и кол. (1998). Вертикалните профили са опробвани по метода на отворения изкоп. След разчистване и изравняване на едната стена на изкопа, е направено подробно описание на профила и е снет снимков материал. Опробването на почвата е извършено през дълбочинен интервал от 2 см, обхващайки всички почвени хоризонти, съгласно възприетата методика за магнитни изследвания на почвите.

Локалитетите за опробване на почвите от повърхностните хоризонти са избрани в зависимост от разпространението на всеки почвен тип в различните области, съгласно „Почвена карта на Народна Република България” (Танов и кол., 1956). Географските координати на всяка точка са регистрирани чрез преносим GPS (Garmin Vista) и записани в полевия дневник. Опробването на почвения материал е направено съгласно препоръките за геохимично изследване на почви (Darnley et al., 1995). Във всяка точка на опробване е избрана видимо ненарушена повърхност от 2х2м. Взет е почвен материал от всеки ъгъл на така обособения квадрат, както и от центъра. Тези под-образци са смесени в една обща проба с тегло около 2 кг. Дълбочината на опробване е 20 см.

В описанието на набора от проведени магнитни измервания и анализи е дадена техническа информация за използваната апаратура и методика, което позволява да се оцени точността на измерванията и достоверността на получените резултати.

Изброени са допълнителните немагнитни анализи, проведени за избрани почвени проби от различните профили: съдържание на главните механични фракции (пясък, прах, глина); почвена реакция (pH); органичен въглерод; извлекаеми форми на желязото (общо, кристалинно, аморфно); съдържание на главни елементи и някои елементи-

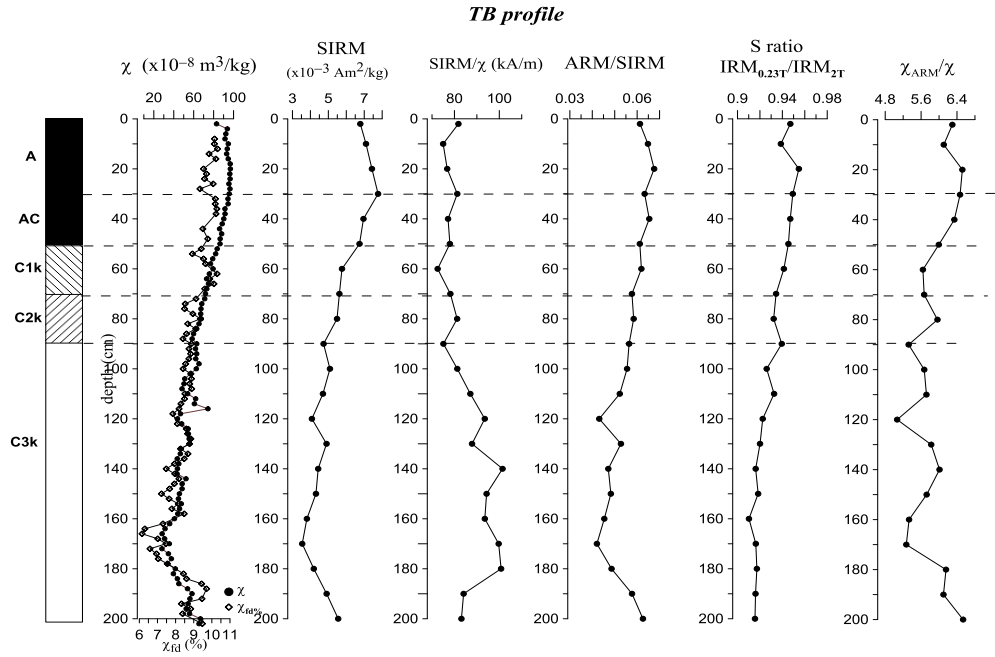
следи чрез XRF анализ; качествен рентгеноструктурен анализ; дифузионно-отражателна спектроскопия; сканиращ електронен микроскоп.

Глава 3 “Изследване на профили от основните типове почви в България” е най-обемната в цялата дисертация – 301 страници (текст, Фигури и Таблици). Състои се от девет раздела, като осем обхващат анализа на данните за основните типове почви в България. Всеки под-раздел започва с кратка синтезирана информация за разпространението на съответния почвен тип в Европа и България, както и описание на основните му характеристики. Първият подраздел - **3.1.** - представя резултатите от магнитните и допълнителни интердисциплинарни изследвания на три почвени профила на черноземи - профил на карбонатен чернозем от района на с. Царев брод, Шуменско (профил ТВ); излужен чернозем от района на с. Овен, Силистренско (профил OV) и лесивиран чернозем от района на с. Никола Козлево, Шуменско (профил GF).

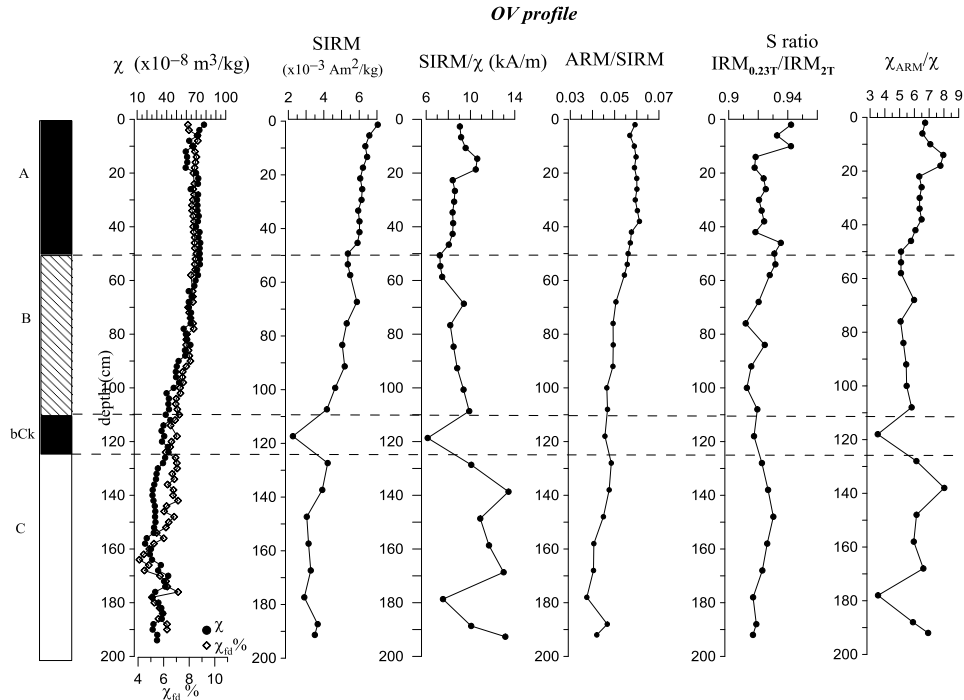
Резултатите от проведения термомагнитен анализ на магнитната възприемчивост показват, че основният феримагнитен минерал в изследваните почви от черноземен тип (карбонатен, типичен и лесивиран чернозем) е педогенен магхемит най-вероятно с алуминиеви субституции в кристалната решетка. Това, заедно с наноразмерите го прави стабилен спрямо лабораторни нагрявания до 500°C.

Измененията на магнитните параметри в дълбочина по трите почвени профила отразяват границите между отделните хоризонти чрез промени в концентрацията и/или размера на зърната на феромагнитната фракция (Фиг. 3.1.6. – 3.1.8). По-високите стойности на магнитната възприемчивост (χ), остатъчната намагнитеност на насищане (SIRM) и безхистерезисната намагнитеност (ARM), характерни за A, AB и B хоризонтите показват значително магнитно обогатяване в резултат на педогенезата. Това е типично поведение за почви с добри дренажни условия от умерения климатичен пояс (Maher, 1986; Maher and Taylor, 1988; Maher, 1998). Високите стойности на χ_{ARM}/χ и ARM/SIRM в A-хоризонтите на профилите OV и GF (Фиг. 3.1.7; 3.1.8) показват наличие на стабилни еднородни частици.

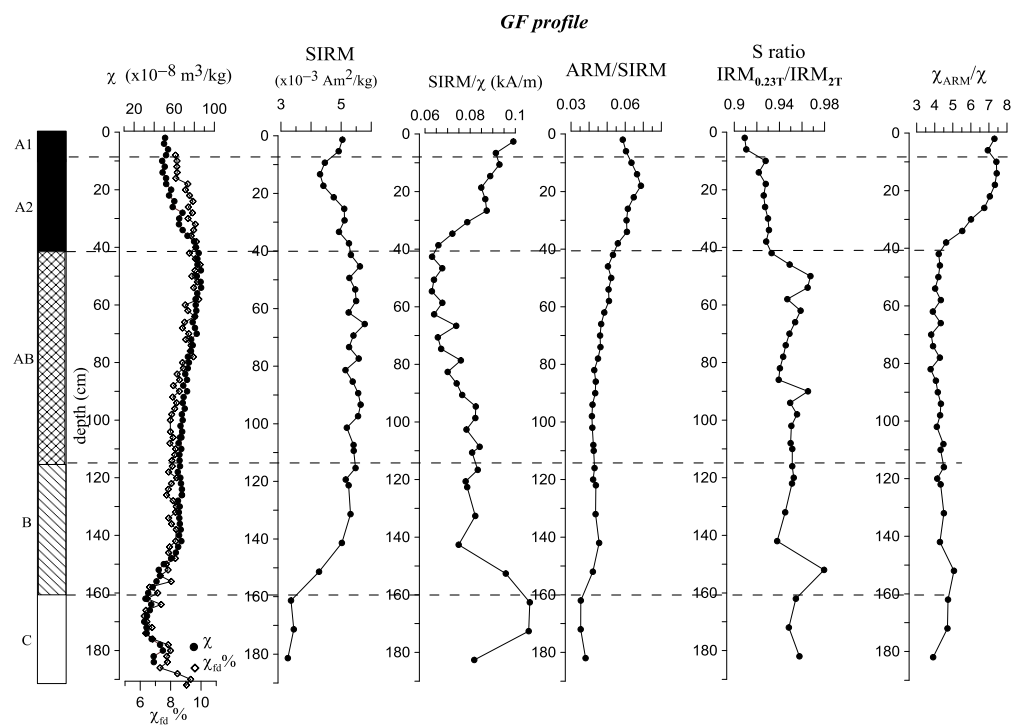
В същото време, относително ниските стойности на S-отношението предполагат, че тези еднородни зърна не достигат състояние на насищане в поле от 23 mT. Такова нарастване на коерцитивността на педогенните SD – PSD феримагнитни частици в горната част на профилите се дължи на наличието на повърхностно нискотемпературно окисление. То води до формирането на частици, състоящи се от магнетитово ядро и магхемитизирана обвивка, което ефективно увеличава коерцитивността на частицата (Van Velzen and Dekkers, 2000). Ефектът от повърхностното окисление за по-едрите зърна се проявява чрез наличието на пукнатини на повърхността, които ясно се виждат при наблюдение с електронен микроскоп на едри частици от магнитни екстракти за представителни нива от изследваните профили (Фиг. 3.1.15, частици с номера 9, 10, 4).



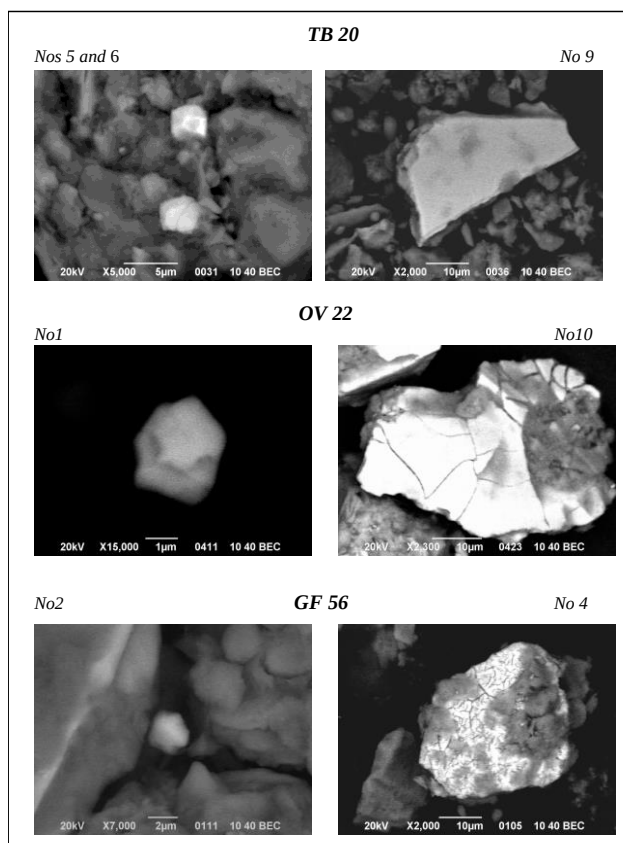
Фигура 3.1.6. Вариации на магнитната възприемчивост (χ), процентът честотно-зависима магнитна възприемчивост ($\chi_{fd}\%$), изотермичната намагнитеност (SIRM), отношенията SIRM/ χ , ARM/SIRM, S-ratio, χ_{ARM}/χ по профила на карбонатен чернозем TB.



Фигура 3.1.7. Вариации на магнитната възприемчивост (χ), процентът честотно-зависима магнитна възприемчивост ($\chi_{fd}\%$), изотермичната намагнитеност (SIRM), отношенията SIRM/ χ , ARM/SIRM, S-ratio, χ_{ARM}/χ по профила на излужен чернозем OV.



Фигура 3.1.8. Вариации на магнитната възприемчивост (χ), процентът честотно-зависима магнитна възприемчивост ($\chi_{fd}\%$), изотермичната намагнитеност (SIRM), отношенията SIRM/ χ , ARM/SIRM, S-ratio, χ_{ARM}/χ за профила на лесивиран чернозем GF.

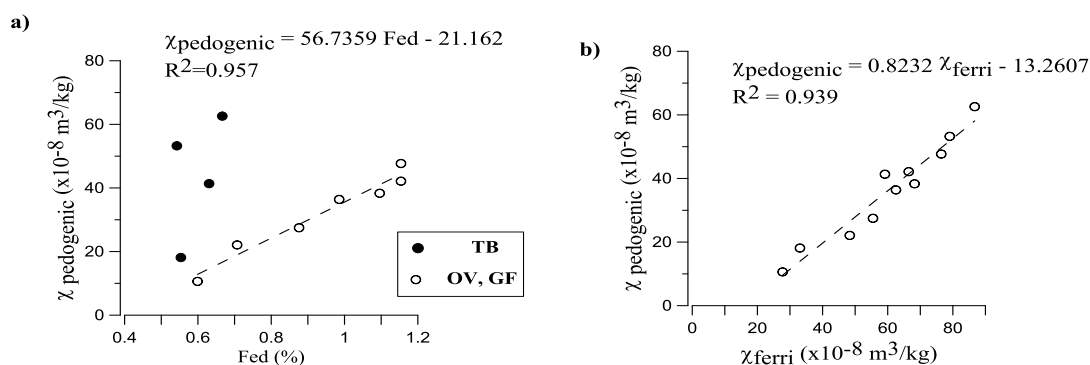


Фигура 3.1.15. SEM- изображения на единични частици от профилите на черноземи

Другият основен тип магнитни частици са такива с размери 1-5µm с добре изразена хексагонална форма, обусловена от кристалната морфология. Установява се систематично присъствие на титан (4 – 9.5 wt% Ti) в едрите частици с неправилна форма, докато дребните частици съдържат Fe, Si и Al.

Получена е и линейна връзка между големината на χ и отношението глина/пясък, което се дължи на привързаността на педогенната магнитна фракция към глинестите минерали.

Големината на магнитната възприемчивост силно зависи от измененията в концентрацията на силномагнитните фероминарели в почвата. Поради това тя се използва често като индикатор за ефективността на дитионитното разлагане на дребнозърнестия почвен магнетит/магхрмит (Hunt et al., 1995). Ако разглеждаме началната магнитна възприемчивост като сума от приносите на педогенната и литогенната фракции, разликата в сигнала преди и след дитионитното разлагане дава оценка за приноса на педогенната силномагнитна фракция ($\chi_{\text{pedogenic}} = \chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{postCBD}}$). Връзката между педогенната магнитна възприемчивост и количеството кристалинно желязо е представена на Фиг. 3.1.16а и показва наличието на линейна връзка между двете величини за профилите OV и GF и отделна зависимост за профила TB. От друга страна, налице е единна линейна зависимост между феримагнитната възприемчивост ($\chi_{\text{ferri}} = \chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{para}}$) и педогенната възприемчивост ($\chi_{\text{pedogenic}} = \chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{postCBD}}$) (Фиг. 3.1.16b), което е в съгласие с модела за педогенното магнитно обогатяване (Maher & Taylor, 1988; Vidic et al., 2000).

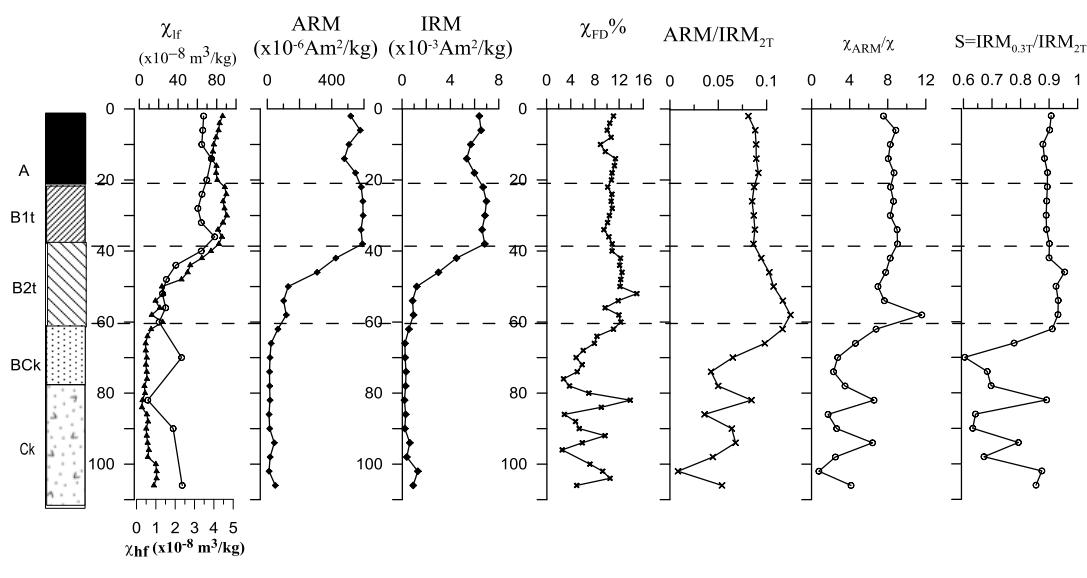


Фигура 3.1.16. Връзка между параметрите $\chi_{\text{pedogenic}} = \chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{postCBD}}$ и количеството кристалинно желязо (Fed %) (a) и $\chi_{\text{pedogenic}} = \chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{postCBD}}$ и феримагнитната възприемчивост ($\chi_{\text{ferri}} = \chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{para}}$) (b)

Глава 3.2. разглежда магнитните свойства на четири профила на канелени горски почви: профили „CIN” и „PRV” на типична канелена горска почва край с. Православ (Пловдивско); профил “F” на излужена канелена горска почва край с. Факия (общ.

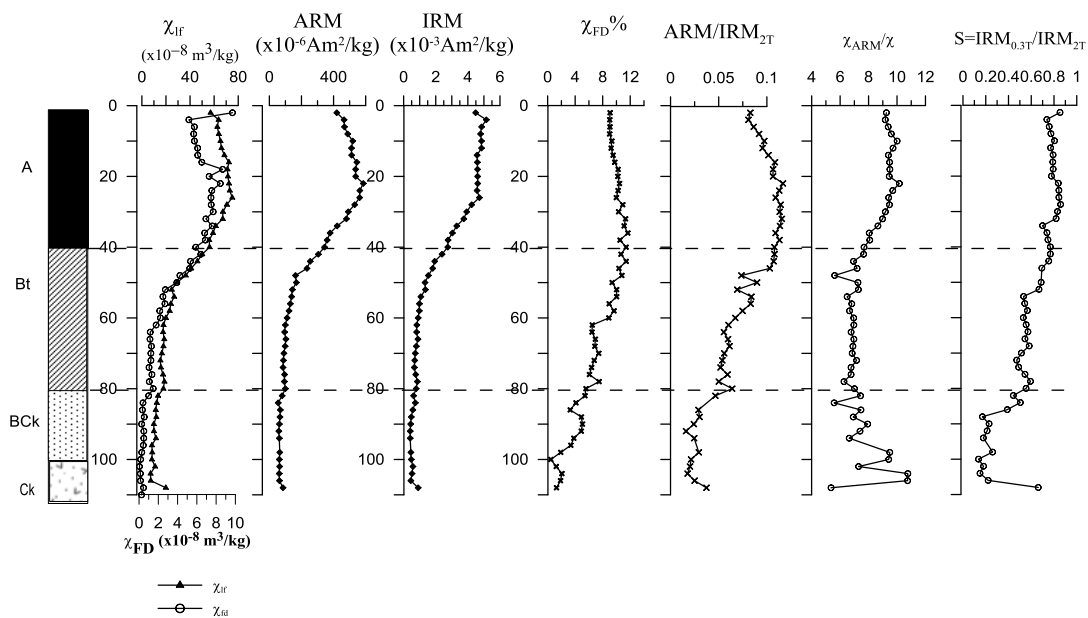
Средец, обл. Бургас) и профил “BGU” на силно излужена (слабо оподзолена) канелена горска почва до с. Гурково (Ботевградско).

Изследваните канелени горски почви са от различни части на България и съответно, са развити върху различни почвообразуващи скали. Магнитната възприемчивост силно зависи от концентрацията на феромагнитните частици, но в почвите винаги трябва да се има предвид приноса както на педогенните, така и на литогенните силномагнитни минерали. Поради това директно сравнение на стойностите на магнитните параметри между профилите не може да бъде направено. За оценка на магнитното обогатяване в резултат на педогенните процеси обикновено се изчислява отношението на магнитната възприемчивост на горните почвени хоризонти към тази на С-хоризонта, който е най-малко засегнат от педогенезиса. Прилагайки този подход за изследваните профили, може да се види (Фиг. 3.2.5, 3.2.9, 3.2.14, 3.2.18), че за типичните канелени почви (профили CIN, PRV), както и за излужената канелена горска почва (профил F) хумусно-елувиалните хоризонти показват около четири пъти по-висока магнитна възприемчивост (χ_{lf}) спрямо тази за най-дълбоките нива. Подобни стойности са получени и за лувисоли от Испания (Torrent et al., 2010b).

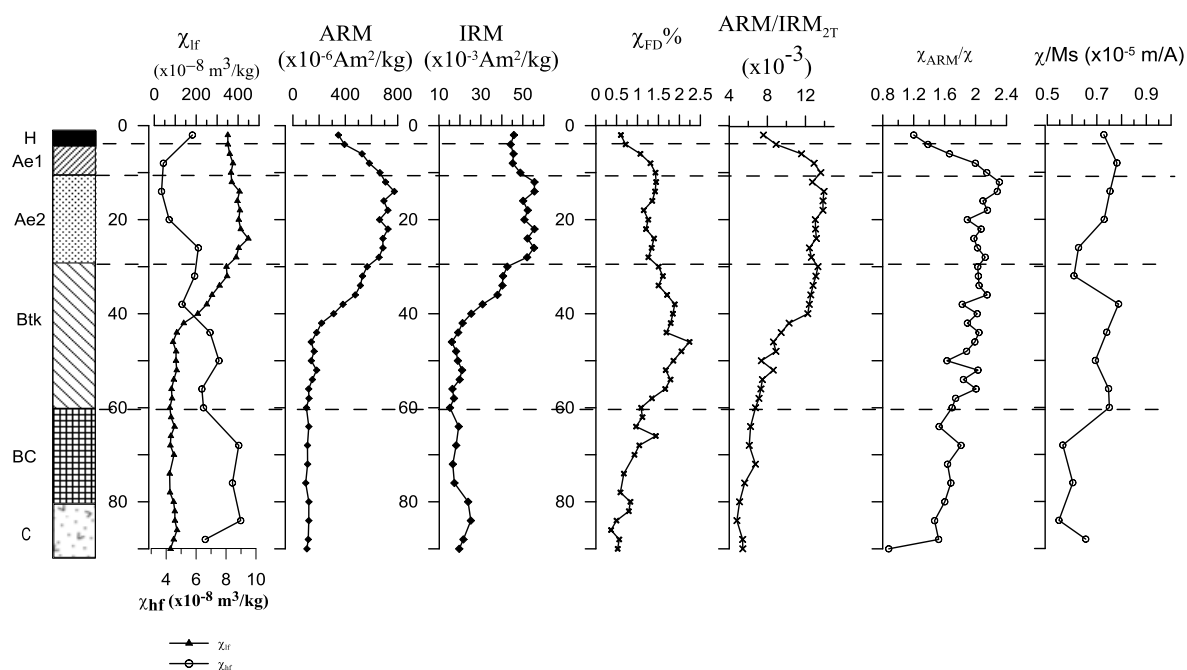


Фигура 3.2.5. Вариации на магнитната възприемчивост, остатъчните намагнитености и отношения на различни параметри по профил CIN

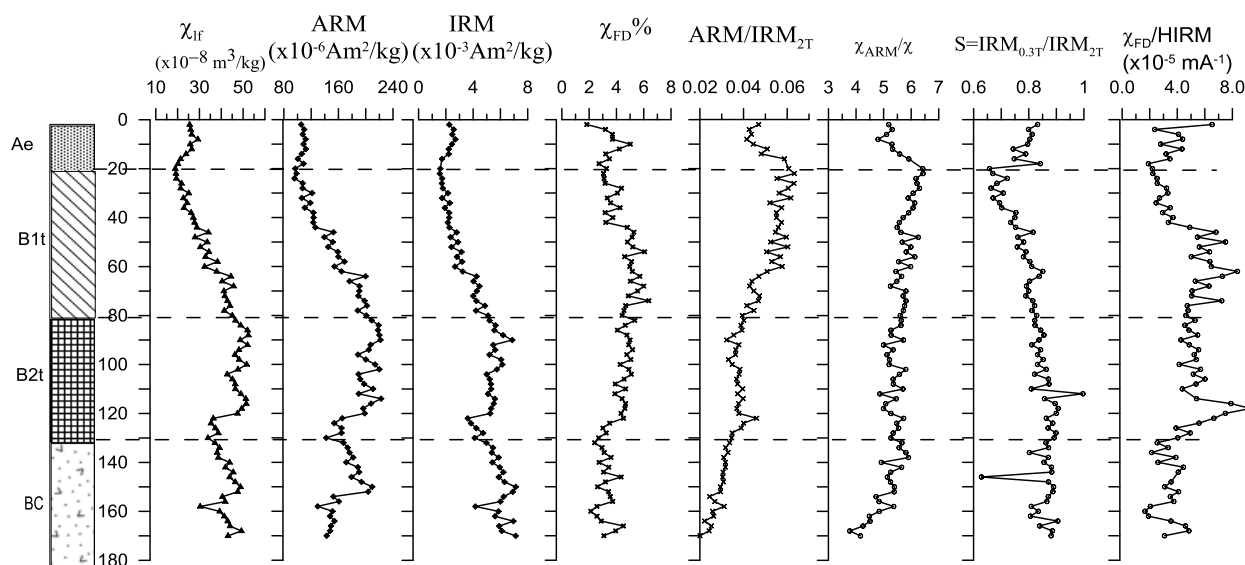
За профила на силно излужената почва (BGU) магнитната възприемчивост на горните почвени хоризонти практически е по-ниска от тази на ВС хоризонта (Фиг. 3.2.18), което ефективно говори за магнитно „обедняване” на почвата, за разлика от другите три профила. Освен от климата (чрез факторите температура и влажност), обаче, магнитните характеристики на почвите зависят и от фактора „време”. Редица изследвания доказват систематично увеличение в стойността на магнитната възприемчивост за почви, развити върху различни по възраст речни тераси (Torrent et al., 2010a; Singer and Fine, 1989; Singer et al., 1996).



Фигура 3.2.9. Вариации на магнитната възприемчивост, остатъчните намагнитености и отношения на различни параметри по профил PRV.



Фигура 3.2.14. Вариации на магнитната възприемчивост, остатъчните намагнитености и отношения на различни параметри по профил F

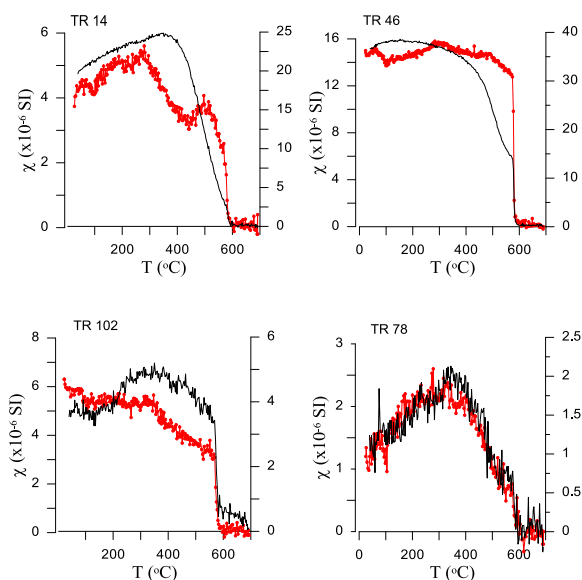


Фигура 3.2.18. Вариации на магнитната възприемчивост, остатъчните намагнитености и отношения на различни параметри по профил BGU.

За изследваните почви от България двата фактора (климат-време) не могат да се разграничат, поради разликите им в отделните локалитети, но съдейки по наличната литература и схващания (Койнов и кол., 1998; Нинов, 2002), най-общо може да се допусне, че канелените горски почви имат сходна възраст и са образувани в подобни климатични условия. Поради това разликите в магнитните свойства и в педогенните процеси най-вероятно са продиктувани от различните условия на съвременното им развитие. Съдейки по съотношението между магнитния сигнал в А-В хоризонтите и в (В)С хоризонтите, типичните канелени горски почви и слабо излужената показват сходно педогенно развитие, водещо до обогатяване със силно магнитни желязни окиси, докато в силно излужената канелена горска почва са проявени признаци на деструкция (разлагане на окисите на желязото и изнасянето им извън почвения профил). Типичните канелени горски почви показват свойства, много близки до почвите, развити в средиземноморски климат (главно в Испания) – силно магнитно обогатяване, висока стойност на честотно-зависимата магнитна възприемчивост (съответно, голямо относително количество на суперпарамагнитни педогенни частици магхемит ($\chi_{FD}\%$ варира между 8-12%)), наличие на значителна фракция стабилни еднодоменни (псевдоеднодоменни) магнетитови/магхемитови зърна (Torrent et al., 2002; Torrent et al., 2010a,b, c). Въпреки споменатите процеси на деструкция за профила BGU, магнитните параметри, отразяващи размерите на частиците и по-специално тези на дребните педогенни зърна, ясно показват наличие на суперпарамагнитни частици магнетит/магхемит, концентрирани в горните хоризонти и плавно намаляващи в дълбочина. Характерна особеност за почвите, в които има ясно изразен елувиален хоризонт (изсветлен и разпразен, говорещ за изнасяне в дълбочина на тежките и глинестите минерали) е наличието на локален максимум в $\chi_{FD}\%$ в средата му. Това се забелязва за профилите F и BGU (Фиг. 3.2.14 и 3.2.18), както и за други типове почви

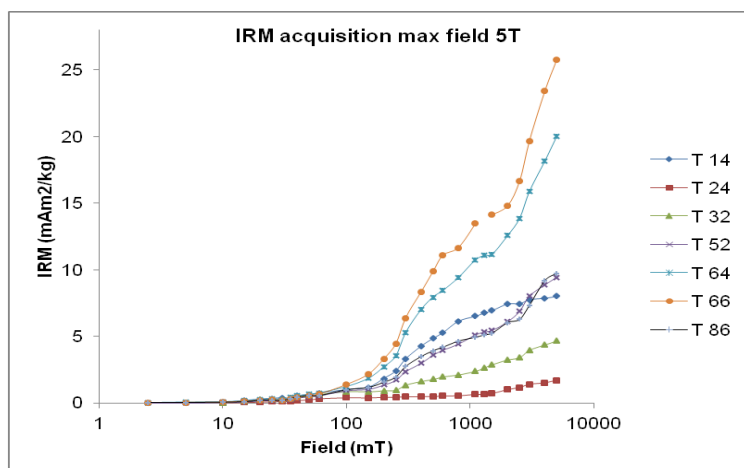
(напр. планосоли). Тези закономерности в магнитните свойства позволяват да се направят следните изводи: 1) типичните канелени горски почви, незасегнати от интензивни процеси на излужване, са педогенно обогатени с окиси на желязото в хумусния и илувиалния хоризонти, като педогенната фракция има широк спектър на размерите – от SP до едри PSD. До най-голяма дълбочина в профила се откриват най-фините суперпарамагнитни частици магхемит, докато стабилните еднородни и псевдоеднородни са ограничени в по-горните нива; 2) Изявените процеси на излужване и оформяне на елувиален хоризонт засягат най-силно разпределението в концентрацията и размера на стабилните еднородни частици. Концентрацията им в елувиалния хоризонт намалява за сметка на увеличение в долулежащия илувиален хоризонт. В горната част на илувиалния хоризонт се натрупват най-фините (най-близки до SD размер) частици, които в дълбочина стават по-едри. 3) С увеличаване степента на излужване (вероятно достигащо до оподзоляване в профила BGU) протичат процеси на трансформация и разрушаване на желязните окиси в най-горните почвени хоризонти, водещи до намаляване на концентрацията на по-едри (магнитно стабилни) Fe-съдържащи частици. Фините педогенни частици магнетит вероятно също са подложени на деструкция, но въпреки това има запазени признаци за обхвата на първоначалната педогенеза, съдейки по макар и относително слабо изразеното обогатяване със SP и SD (Фиг. 3.2.18) частици на илувиалния хоризонт B1t; 4) педогенният хематит се открива по магнитни данни в горните части на профила (обикновено в A или на границата A/B хоризонт), докато в най-долните части преобладава литогенен хематит.

Следващият почвен тип, разгледан в **Глава 3.3. е “Кафяви горски и планинско-ливадни почви”** (камбисоли). Изследвани са профили на: кафява горска почва (светла) край с. Турян (Смолян) (профил „Т”); тъмноцветна планинско-горска почва близо до хижа Трещеник (Рила) (профил „TR”) и планинско-ливадна почва край хижа „Грънчар”, Рила (профил “GR”).



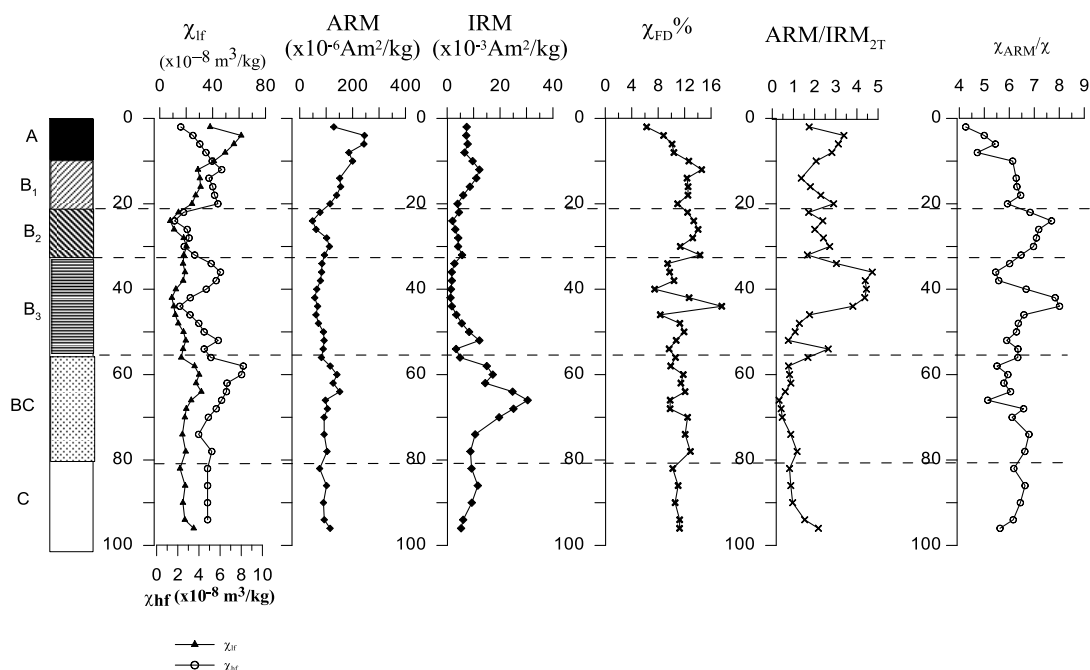
Фигура 3.3.5. Термомагнитни анализи за избрани дълбочини от планинско-горска почва (профил TR). Червена (удебелена) линия – нагряване, черна тънка линия – охлаждане

Развитието на иглолистната горска растителност, сравнително ниските средногодишни температури (около 6°C) и високата влажност благоприятстват изветрителните процеси, под влияние на които се образува голямо количество железни хидроокиси – ферихидрит, гътит, лепидокрокит (Фиг. 3.3.5, 3.3.9), които доминират в състава на железните съединения в почвите от този тип.



Фигура 3.3.9. Стъпково придобиване на изотермична остатъчна намагнитеност до поле 5T за избрани образци от профил Т

Педогенното образуване на силномагнитен магнетит за почвения профил Т е засилено в повърхностния хумусен хоризонт и по-слабо в долулежания В1 хоризонт (Фиг. 3.3.12), което вероятно е обусловено от наличието на по-голямо количество органика, не толкова киселата реакция на средата и горския тип почвообразуване, свързан с наличието на голямо количество базични катиони по целия профил на почвата (Schaetzl and Anderson, 2005).



Фигура 3.3.12. Вариации на магнитната възприемчивост, остатъчните намагнитености, честотно-зависимата магнитна възприемчивост и отношенията на различни параметри по профил Т

Фактът, че магнитната възприемчивост се обуславя фактически от магнетит със стабилни еднородни размери (Фиг. 3.3.12) предполага, че процесите на образуването му не са директно свързани с бактериално-индуцираното изкristализиране на фини суперпарамагнитни частици, което протича в добре аерираните почви (Maher, 1998; Liu et al., 2013).

Изследвания на магнитните свойства на планински почви са проведени върху два профила от източна Рила планина – край хижите Трещеник и Грънчар, намиращи се на височина 1760 м и 2190 м над морското ниво, съответно. Профилът на планинско-горската тъмноцветна почва край х. Трещеник попада в пояса на иглолистните гори (1600-2200 м), където доминират видовете *Pinus sylvestris* и *P. abies* (Bozilova and Tonkov, 2000). Планинско-ливадната почва при х. Грънчар попада на границата между пояса на иглолистните гори и суб-алпийския пояс, простиращ се между 2200-2500 м, където заедно с отделни групи иглолистни видове е разпространена главно ливадно-храстова растителност (клек *Pinus mugo*) (Bozilova and Tonkov, 2000; Tonkov et al., 2008). Данните от редица поленови и радиовъглеродни изследвания показват, че в Рила и Родопите по време на късния глациал (10 000 – 6700 г. BP) във височинния пояс над 1300м доминиращи са ливадната и храстова растителност (Tonkov et al., 2008; Tonkov et al., 2011). Едва по време на холоценския климатичен оптимум (около 6700 г. BP) се създават благоприятни условия (увеличена влажност и валежи) за интензивна вертикална миграция на иглолистните видове и формиране на съвременния пояс на иглолистните гори и развитие на почви с оформен хумусен хоризонт (Tonkov and Marinova, 2005). Вземайки предвид тези данни, става ясно, че изследваните планински почви са генетично млади, най-вероятно с холоценска възраст. Това се потвърждава и от геохимичните данни (Табл. 3.3.1, 3.3.2), сочещи присъствието на значително количество аморфни съединения на Fe, Al, Mn, образуващи се при съвременни интензивни процеси на изветряне и педогенезис.

Таблица 3.3.1. Съдържание на общо желязо (Fe_{tot}), извлекаеми форми на желязото (Fe_o , Fe_d), алуминия (Al_o) и мангана (Mn_o), отношенията Fe_o/Fe_d и Fe_d/Fe_{tot} и Al_o/Al_t за избрани дълбочини от профил TR.

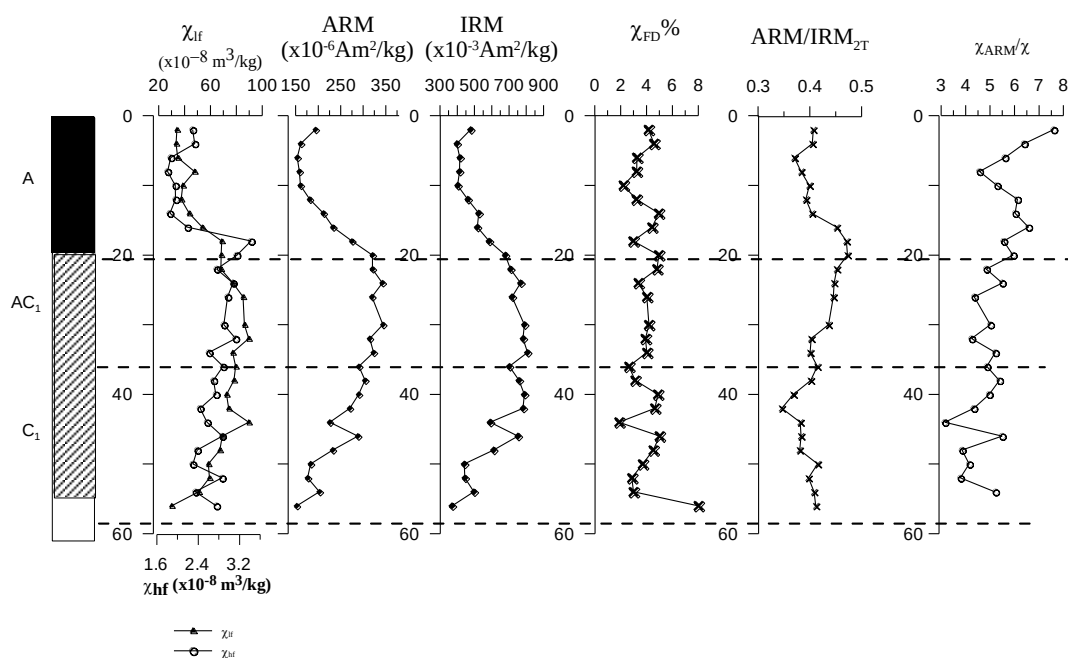
Sample No	Al_o (g/kg)	Fe_o (g/kg)	Mn_o (g/kg)	Fe_{tot} (g/kg)	Fe_d (g/kg)	Fe_o/Fe_d	Fe_d/Fe_{tot}	Al_o/Al_t
TR2	3,316	2,366	0,573	17,55	4,53	0,522	0,258	0,054
TR38	7,124	4,151	0,395	24,37	6,99	0,594	0,287	0,077
TR62	3,681	1,077	0,074	22,4	3,09	0,349	0,138	0,038
TR102	2,474	0,382	0,036	25,21	2,07	0,185	0,082	0,024

Sample No	Al _o (g/kg)	Fe _o (g/kg)	Mn _o (g/kg)	Fe _{tot} (g/kg)	Fe _o /Fe _d	Fe _d /Fe _{tot}	Al _o /Al _t
GR2	8,599	4,83	0,187	24,07	0,589	0,341	0,190
GR16	8,854	4,53	0,066	23,85	0,506	0,375	0,183
GR28	10,441	6,49	0,069	28,84	0,506	0,445	0,226
GR56	11,442	5,17	0,067	22,61	0,532	0,429	0,208

Таблица 3.3.2. Съдържание на общо желязо (Fe total), извлекаеми форми на желязото (Fe_o, Fe_d), алуминия (Al_o) и мангана (Mn_o), отношенията Fe_o/Fe_d и Fe_d/Fe_{tot} и Al_o/Al_t за избрани дълбочини от профил GR.

Магнитните данни за профила TR разкриват наличието на магнитно обогатяване на горните почвени хоризонти, т.е. педогенните процеси водят до образуване на магнетит/магхемит с фини размери (SP, SD).

Вариациите в магнитните характеристики на профила GR показват, че хумусният хоризонт, където присъства голямо количество органика, е беден на силномагнитни окиси на желязото, което води до ниска магнитна възприемчивост и остатъчни намагнитености (Фиг. 3.3.16). Педогенетичното магнитно обогатяване е изявено в AC хоризонта, където концентрацията на стабилни еднодоменни частици магнетит/магхемит е завишено, подобно на планинско-горската почва TR. Заедно с това, обаче, долните части на профила съдържат и по-голямо количество аморфни (хидро)окиси на желязото (Табл. 3.3.2).



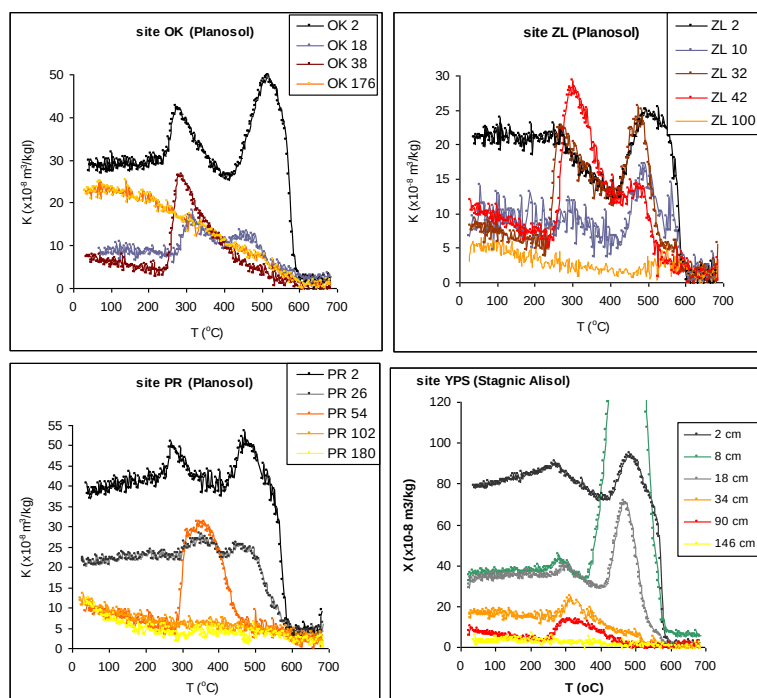
Фигура 3.3.16. Вариации на магнитната възприемчивост, остатъчните намагнитености, честотно-зависимата магнитна възприемчивост и отношенията на различни параметри за профил GR.

В Глава 3.4. „Псевдоподзолисти почви” са изследвани свойствата на три профила от псевдоподзолисти почви от Южна България (профил „OK”, опробван близо до с. Отец Кирилово, Пловдивско; профил „PR”, опробван в района на гр. Приморско (Бургаско); профил „ZL” край с. Златосел (Пловдивско)) и един профил от жълтоземно-подзолиста почва (профил „YPS”) от района на с. Българи (Бургаско).

Псевдоподзолистите почви у нас са отнесени към групата на планосолите (Planosols) според World Reference Base for Soil Resources (IUSS Working Group WRB, 2007). Приема се, че псевдоподзолистите почви у нас са генетично стари почви с реликтови белези и са развити върху стари геоморфоложки форми (Нинов, 2002; Shishkov and Kolev, 2014). Планосолите се срещат главно в субтропичните и умерени ширини с климат, характерен с ясно изразена сезонност на валежите. Основните им характеристики включват: 1) наличие на повърхостен обезцветен/светъл елувиален хоризонт, показващ признаци на периодично преовлажняване и с песъчлив механичен състав; 2) ярък текстурен контраст с долулежащия илувиален хоризонт, съдържащ значително по-голямо количество глина от повърхностния. Жълтоземните подзолисти почви също се разглеждат като псевдоподзолисти, но се характеризират с някои специфики в процеса на почвообразуване (Койнов и кол., 1998). Те са развити върху стари геоморфоложки форми, където в резултат на продължителното изветряне са разрушени всички първични минерали освен кварца. Глинестата фракция се доминира от глинести минерали, които в условията на хумиден климат са подложени на хидролиза със загуба на силиций и алкални катиони чрез излужване и отделяне на алуминий (Spaargaren, 2008).

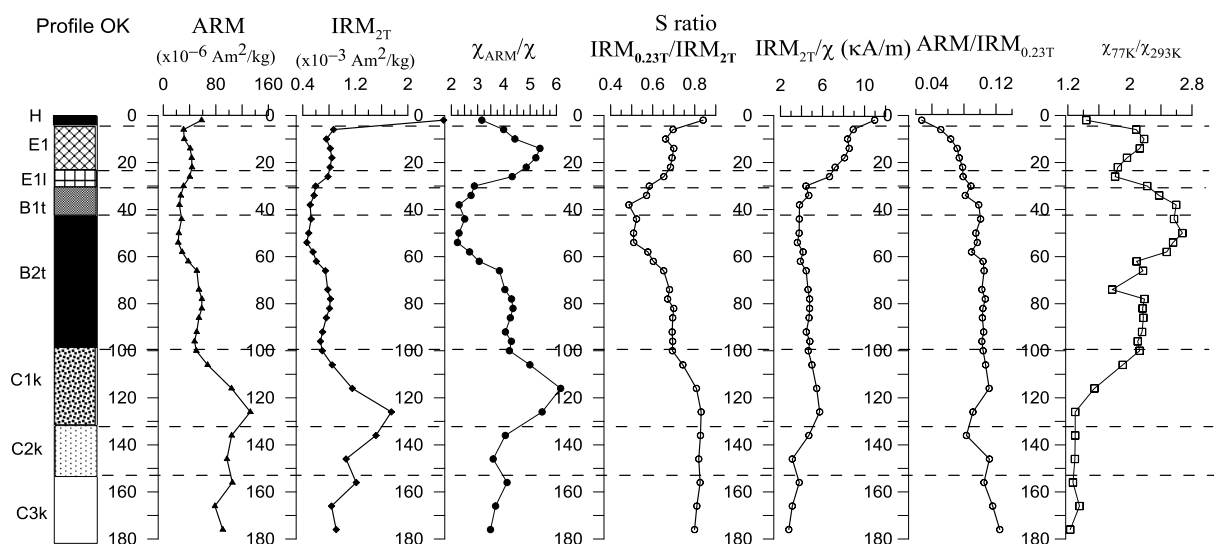
Проведените магнитни изследвания (Фиг. 3.4.9.) показват, че повърхностния тънък хумусен хоризонт във всички профили е магнитно обогатен с педогенен магхемит, съгласно термомангнитните резултати. Формирането му вероятно е резултат от локално съществуващи в тези хоризонти редуващи се периоди на окисление и редукция (Maher, 1988) и добра аерация от въздуха. Едновременно с това е установено наличието и на ферихидрит, който заедно с присъстващата органика показва специфична термична трансформация при нагриване. Наличието на магхемит и ферихидрит едновременно в горните почвени хоризонти е в съгласие с хипотезата на Torrent et al. (2006) и Torrent et al. (2010) за съществуването на т.нар. „хидромагхемит”, разглеждан като междинен продукт в трансформацията на ферихидрита. В профилите „ZL” и „YPS” не е идентифициран ферихидрит, вероятно поради по-напредналата степен на изветряне в условията на климат с голямо количество валежи. В тях се установява единствено магхемит и органика в този повърхостен хумусен слой.

Елувиалните хоризонти са зони с много интензивни процеси поради цикличните промени на редукционни и окислителни условия на средата. Тези условия провокират редукционното разлагане на окисите на желязото, в резултат на което елувиалните хоризонти обедняват на железни окиси. От друга страна, магнитните данни недвусмислено показват (Фиг. 3.4.18, Фиг. 3.4.21) наличието на фини суперпарамагнитни и стабилни еднородни частици магнетит/магхемит в елувиалния хоризонт с максимум на концентрацията и на двете фракции в средата му.

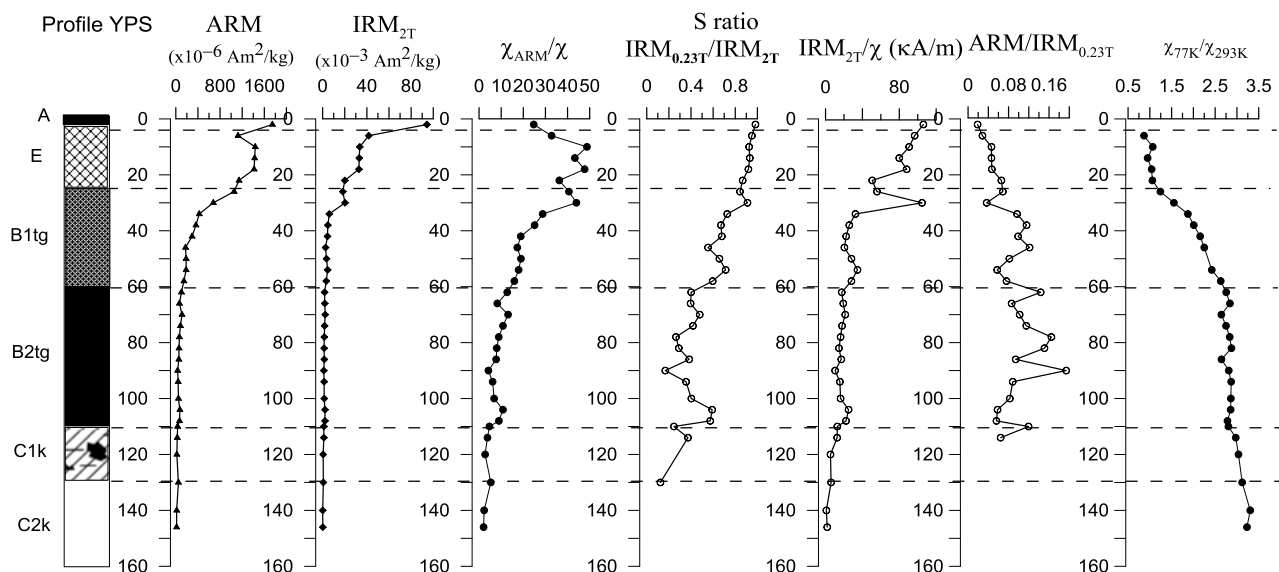


Фигура 3.4.9. Термомагнитен анализ (високотемпературно поведение на магнитната възприемчивост) за избрани дълбочини от профилите на планосолите и жълтоземно-подзолистата почва. Показани са само кривите на нагряване.

Възможни са две обяснения на този факт – процеси на излужване на магхемитовите частици от горележачия хумусен слой (Fine et al., 1989), или образуване на място в резултат на крайните фази на протичане на редукционно разлагане на железните окиси в присъствие на органика (Hansel et al., 2003).

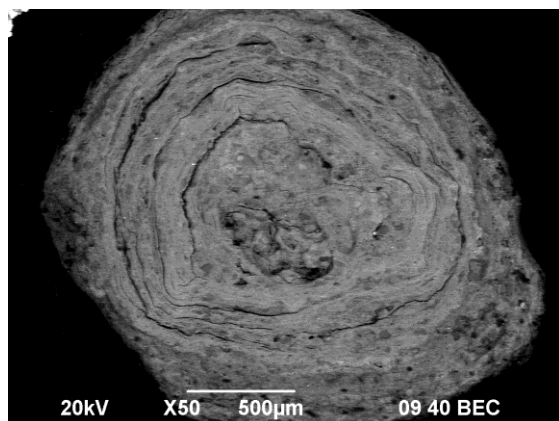


Фигура 3.4.18. Вариации на остатъчните намагнитености и отношения на различни параметри по профил "OK".



Фигура 3.4.21. Вариации на остатъчните намагнитености и отношения на различни параметри по профил “YPS”.

Проведени са микроскопски изследвания със сканиращ електронен микроскоп (SEM) три конкреции, отделени от ниво 82-84 см от профила на псевдоподзолистата почва край с. Отец Кирилово (профил ОК) и три конкреции от профила PR. Изследваната конкреция ОК-1 от профила ОК има много диференцирана слоеста структура, като ясно личи едно „ядро”, изградено от почвена частица, върху което са насложени множество концентрични слоеве (Сн. 3.4.22). От по-детайлните изображения се вижда, че в рамките на всеки слой са въввлечени и малки почвени частици, но „краищата” му се характеризират с фини ламеловидни структури, отразяващи натечния характер на образуване.



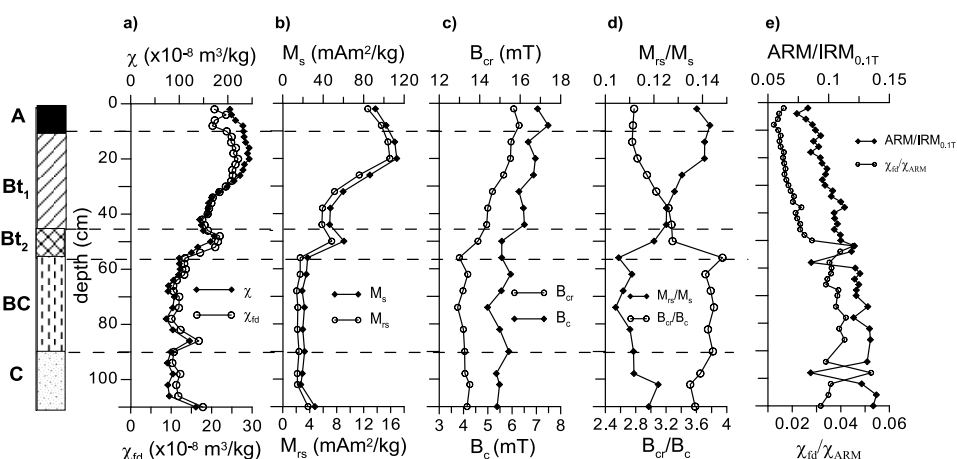
Сн. 3.4.22. Конкреция 1 от дълбочина 84 см от профил ОК (B2t хоризонт). Общ изглед в ВЕС режим

Проведени са магнитни изследвания върху материал от конкреции от различни дълбочини на профила ОК. Установено е наличието на магнитно мек минерал – магхемит, както и магнитно твърда фаза – хематит. Забелязва се добре изразена тенденция в коерцитивностите на двете компоненти (параметъра $B_{1/2}$) – постепенно намаляване на $B_{1/2}$ с увеличаване на дълбочината и за двете компоненти. Тези систематични разлики показват, че конкрециите в двата хоризонта са се формирали при различни условия на средата или по различно време. Проведените изследвания показват, че минералогията на железните окиси в почвите от типа псевдоподзолисти и жълтоземно-подзолисти, получена чрез магнитни методи, отразява много детайлно условията на средата и промените в нея.

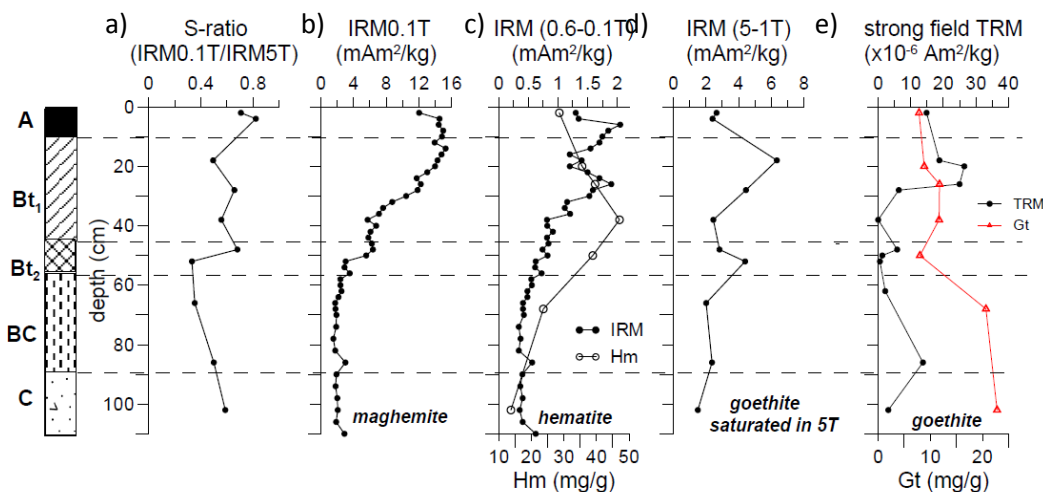
Глава 3.5. “Червени почви” разглежда детайлно поведението на магнитните характеристики и редица геохимични и физични параметри по профила на червена почва от района на Странджа, опробван в близост до с. Индже войвода.

Съществуват противоречиви мнения относно генезиса на червените почви в България (Velizarova and Popov, 1999; Нинов, 2002; Boyadzhiev, 1995; Boyadgiev, 1998; Shishkov and Kolev, 2014). Още повече, почвите, развити при по-умерен климат в южна България (Родопите, долината на р. Струма) също са причислявани към почви “terra rossa” (Gjurov and Artinova, 1999; Teoharov and Arsova, 1999). Това предопределя настоящите магнитни изследвания като важни за изясняване на произхода и класификацията на червените почви от Странджа.

На базата на резултатите от термомагнитните анализи и анализите на коерцитивните спектри са направени следните заключения относно магнитната минералогия по профила на изследваната червена почва: 1) наличие на педогенен магхемит, литогенен магнетит и едри еолични (титано)магнетитови частици. Тези фази са свързани с нискокоерцитивната компонента в IRM, която се насища в полета до 0.15 T; 2) хематит, насищаш се в полета между 0.1 и 0.6T; и 3) педогенен гьотит и литогенен гьотит, отделящи се във висококоерцитивната компонента (0.6 – 5T).



Фигура 3.5.4. Вариации на магнитната възприемчивост (χ), честотно-зависимата магнитна възприемчивост (χ_{fd}), хистерезисните параметри M_s , M_{rs} , B_c , B_{cr} , и отношенията M_{rs}/M_s , B_{cr}/B_c , $ARM/IRM_{0.1T}$, χ_{fd}/χ_{ARM} по профила на червената почва.



Фигура 3.5.13. Вариации на: а) отношението S; б) IRM0.1T (магнитен индикатор за съдържанието на педогенен магхемит); в) IRM (0.6-0.1T) (магнитен индикатор за съдържанието на хематит) и Hm (концентрация на хематита, оценена чрез резултатите от DRS-анализа и количеството кристалинно желязо); д) IRM(5.0-1.0T) (индикатор за концентрацията на гьотит); е) strong-field TRM (интензитет на термоостатъчната намагнитеност, създадена в силно магнитно поле) и Gt (концентрацията на гьотит, оценена чрез резултатите от DRS-анализа и количеството кристалинно желязо).

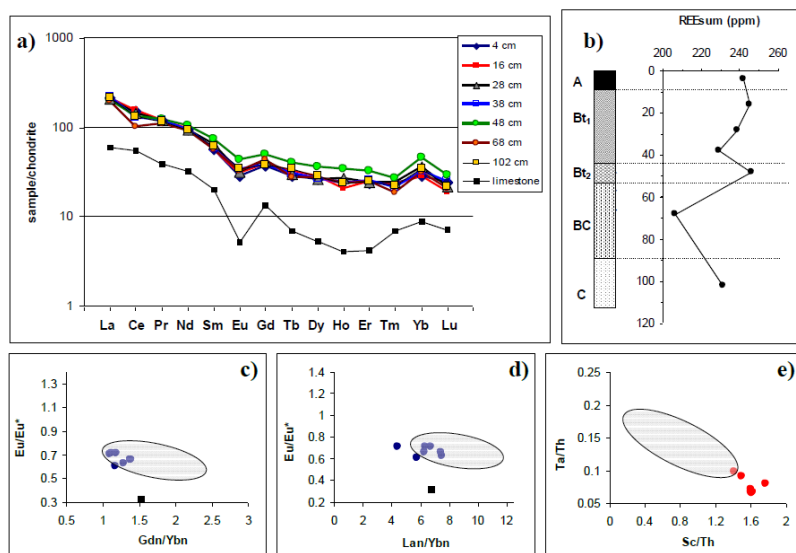
Интензитетът на компонентата на „педогенния магхемит“, която съответства на намагнитеността IRM0.1T (Фиг. 3.5.13b) като цяло следва вариациите в дълбочина на останалите магнитни параметри, зависещи от концентрацията на феромагнитните минерали (магнитна възприемчивост, Ms, Mrs (Фиг. 3.5.4)).

Това говори за повишена концентрация на педогенната силномагнитна фракция в хоризонтите A, Bt1 и Bt2. S-отношението (King and Channel, 1991), дефинирано в нашия случай като IRM0.1T/IRM5T (Фиг. 3.5.13a) показва наличието на значително количество магнитно твърди минерали (хематит, гьотит) в Bt2, BC и C хоризонтите. Измененията в концентрацията на хематита и гьотита в дълбочина по профила на изследваната червена почва (Фиг. 3.5.13c–e) са оценени по два независими начина. Първият метод се базира на анализите на кристалинното желязо и резултатите от дифузионно-отражателната спектроскопия (DRS) (Torrent et al., 2010a,b; Liu et al., 2011), а вторият използва резултатите от магнитните изследвания.

Анализът на съдържанието на редкоземни елементи (REE) се използва широко в седиментологията и почвознанието за изследване на източника на материал. Поради това анализът на REE за средиземноморските почви от типа „terra rossa“ се прилага все по-широко за идентификация на привнесен материал от Африка (източници в Сахара и Сахел). Нормализираните към състава на хондритите концентрации на REE (Evensen et al., 1978) за почвени проби от изследваната червена почва и от варовика, смятан за почвообразуваща скала, са представени на Фиг. 3.5.15a. Пробите от всички дълбочини, с изключение на тази от дълбочина 48cm, показват почти идентични концентрации. Пълната сума от концентрациите на всички редкоземни елементи е най-висока за горните почвени хоризонти (A, Bt1, и Bt2), а минимални стойности се наблюдават за

пробата от дълбочина 68см. Като цяло всички концентрации са много по-високи в почвените проби в сравнение с пробата от варовика ($REEt_{total} = 78.79$ ppm).

Концентрациите на редкоземните елементи показват типичната картина за седиментни скали и повишена концентрация в сравнение с варовика (Фиг. 3.5.15 а, b) и водят до заключението, че има значим принос на външен материал в почвения профил. Този материал има два източника: 1) транспорт на материал от изветрителни продукти от близките източници от околните скални разкрития; 2) далечен пренос на прахов материал от Сахара. Доказателство за наличието на близък източник на еоличен материал са присъстващите едри частици в песъчливата фракция с минералогия и морфология, съответстващи на близък транспорт на частици от разкритията на юг – югоизток на метаморфити и палеозойски гранитоиди. Далечният пренос от Сахара се потвърждава от магнитните данни и от данните за редкоземните елементи. Кохерентните вариации на съдържанието на REE за всички дълбочини с изключение на нивото 48см предполагат, че е налице относително постоянно подхранване от източника на външен материал по цялата дебелина на профила на червената почва.



Фигура 3.5.15. а) Хондрит-нормализирани концентрации на Rare Earth Elements (REE) за почвени образци от различни дълбочини на почвата и от почвообразуващата скала (варовик); b) вариации на общото съдържание на REE; c, d, e) зависимости между различни геохимични отношения, използвани за идентификация на източника на материал (съгласно Muhs et al., 2009, 2010). Заштрихованите области означават стойности, характерни за Африканска прах. Данните за варовика са означени с пълен квадрат.

Особеното ниво на 48см дълбочина вероятно съответства на засилен принос от външни източници. Този извод се подкрепя и от максимума в сумата на REE (Фиг. 3.5.15 b) за тази проба. Освен гореизброените факти, магнитната възприемчивост, намагнитеностите и параметрите, отразяващи ефективния магнитен размер на частиците (Фиг. 3.5.4) показват значително локално обогатяване с магнитно мека SP фракция в интервала 45–55 см. Тези факти могат да се интерпретират като показващи наличието на засилена акумулация на прах от Сахара/Сахел в изследвания почвен

профил на червена почва. Съгласно Lyons et al. (2011), магнитните свойства на прахови проби от Сахара и Сахел се доминират от магнитно меки минерали. И в настоящите климатични условия в България се регистрират дни със засилен пренос на прахови частици от Сахара. На 29 май 2013г е регистрирана прашна буря от Сахара чрез лидарни станции, включени в мрежата EARLINET. От тази прах е събрана проба в гр. София от автомобилни стъкла. Магнитната възприемчивост на така събраната прах е $\chi_{fd} = 93.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, което е стойност, показваща наличието на значително количество силно магнитна фракция. Съгласно изчислените обратни траектории на движение на праховия облак, източникът на материал в конкретния случай е източен-централен Алжир. От изложените дотук данни се вижда, че прах от Сахара може да съставлява част от материала, водещ до магнитно обогатяване на почвите в България. Тези заключения са в съгласие и с моделите за разпространението и количествата прах през последната глациална епоха (Mahowald et al., 2006), съгласно които приносят на прахов материал към района, в който е разположен почвения профил е бил 10-20 пъти по-голям от този в съвременната епоха. Вземайки пред вид магнитните данни, интервалът, съответстващ на хоризонта Bt2, съответства на относително кратка, но интензивна акумулация на външна прах по време на педогенезата.

В заключение са направени следните изводи:

Изследваната червена почва от района на Странджа планина, развита върху метаморфозирани триаски варовици има типичните характеристики на почвите от типа „terra rossa“. Почвата е магнитно обогатена в хоризонтите A и Bt1 в резултат на акумулацията на педогенни магхемит и хематит, както и гьотит. В почвообразувания субстрат са идентифицирани магнитно стабилни (титано)магнетити, хематит и/или гьотит. В резултат на интензивни изветрителни и почвообразувачи процеси се формира и педогенен хематит в горните почвени хоризонти. Концентрацията на гьотита се изменя слабо в дълбочина по профила в резултат на съвместното влияние на педогенната и литогенна компоненти. Магнитно стабилният педогенен гьотит има максимална концентрация в горната част на хоризонта Bt1 и втори по-слаб максимум в Bt2. Хематитът преобладава главно в хоризонта Bt1. Установената директна корелация между количествата педогенен магхемит и хематит в хоризонтите A и Bt1, както и големината на отношението H_m/χ_{fd} със стойности, типични за червените почви от средиземноморски тип, подкрепят приложимостта на модела на педогенезис, предложен от Barrón and Torrent (2002). Най-горните почвени хоризонти, обхващащи A и горната част на Bt1, се характеризират с нарастване на ефективния магнитен размер на феримагнитния педогенен магхемит от SP до SD размери. В тези дълбочини присъства и педогенен хематит. В по-долните части на хоризонта Bt1 и в Bt2 имаме изменение само на концентрацията на педогенния магхемит без изменения в размера на зърната. В резултат на продължителния престой на тази реликтова почва на повърхността с променливи климатични условия и действащите активни изветрителни процеси водят до формирането на педогенен гьотит в Bt1 и Bt2 хоризонти в условията на по-влажен и хладен климат през холоцена. Обогатяването на вторичните Fe–Mn конкреции с магхемит и големи количества гьотит също води до заключението, че тези

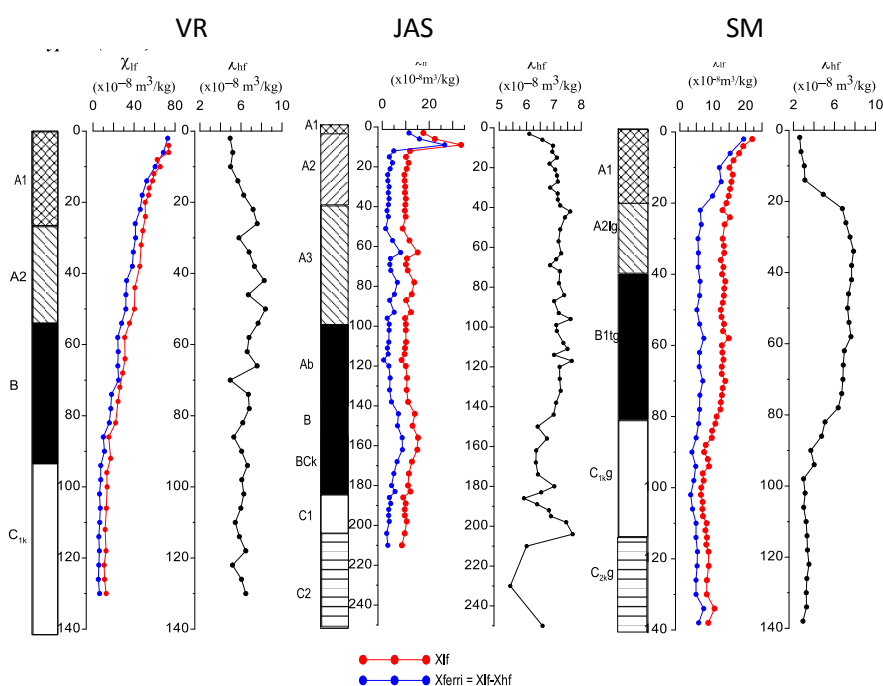
конкреции са формирани в по-късен етап от развитието на почвата. Направено е сравнение между големината и поведението на отношението $Hm/(Gt + Hm)$, пресметнато по данни от дифузионно отражателната спектроскопия и магнитни индикатори. Чрез използването на данни от анализа на примесните и редкоземни (REE) елементи в избрани почвени нива и магнитни данни е доказана поли-генетичната природа на изследваната червена почва. Използвайки сравнението между геохимията на *in situ* почвообразуващия субстрат и почвените проби е доказано наличието на значителен принос на външен прахов материал по време на целия процес на формиране на почвения профил. Установено е наличието на два източника на такъв външен прахов материал – прах от далечен пренос от Сахара и локален еоличен пренос на едри частици от изветрянето на близко разположени скални разкрития. В илувиалния Bt2 хоризонт е идентифициран епизод на засилено отлагане на прах от външни източници. Той се характеризира с магнитно обогатяване със суперпарамагнитен магхемит и отличаващо се съдържание на редкоземни елементи. Най-вероятният източник на този материал е засилен пренос на прахови частици от Сахара. Чрез проведените комплексни изследвания е представена детайлна информация относно генезиса и еволюцията на червените почви от Странджа планина.

В Глава 3.6. са представени изследванията на три профила на смолници от България: типична смолница в района на гр.Бургас, кв. Сарафово (VR); излужена смолница в района на с. Ястребово, Старозагорско (JAS) и деградирана смолница от района на с. Тополово, Пловдивско (SM).

Резултатите от термомагнитните изследвания и стъпковото температурно размагнитване показват, че основните железни (хидро)окиси в типичната смолница (VR) са представени от: магхемит, магнетит, хематит и малко количество гьотит. Излужената смолница (JAS) се характеризира с по-диференцирано разпределение на окисите на Fe в различните хоризонти – в A1 се идентифицират магхемит, ферихидрит и хематит; в A2 и A3 – магнетит, ферихидрит и гьотит; в B и C – магнетит и хематит. В деградираната смолница (SM) са идентифицирани: ферихидрит, магхемит в най-горните нива, и магнетит (вероятно с размери на зърната близки до еднодоменните). Само в едно ниво (42 см) вероятно присъства и малко количество хематит. В смолниците е установено и наличието на хематит с относително ниска коерцитивност, както и гьотит в отделни дълбочини от профила JAS. Затова може да се предположи, че тези високо-коерцитивни минерали са продукт на по-съвременен стадий от развитието на смолниците. Идентифицираният магнетит с фини еднодоменни размери вероятно е резултат от редукионното разлагане на ферихидрита, който се образува при интензивното изветряне на почвообразуващата скала.

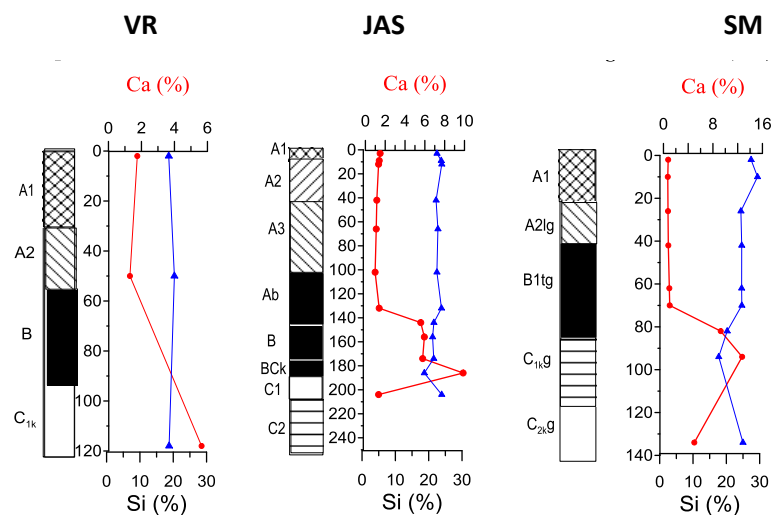
За изследваните профили на смолници от България е налице ниска стойност на магнитната възприемчивост (Фиг. 3.6.14.), което е характерна черта за почви, развити в условия на анаеробност. Магнитните характеристики, използвани за оценка на размера на феримагнитните частици (ARM/SIRM, χ_{ARM}/χ) показват систематично увеличение в концентрацията на SD магнетит от повърхността към A2 хоризонтите във VR, JAS и SM. Най-вероятно това се дължи на факта, че благоприятни условия за интензивно

протичане на образуването на магнетит (анаеробна среда, наличие на Fe-редуциращи бактерии, интензивно изветряне на почвообразуващата скала и т.н.). се създават в долните части на A1 и A2 хоризонтите. Наличието на стабилни магнетитови частици в B- и Ck хоризонтите на профилите на JAS и SM говори, че и в тези по-дълбоки части от почвените профили са протичали процеси на редукционно кристализиране на магнетит, както за A1-A2 хоризонтите. Може да се предположи, че това е резултат от сезонните флуктуации на нивото на подпочвените води, които за тези два профила вероятно са достигали нива, включващи долните части на почвените профили. Поради това и там са се създавали условия за редукционно разлагане на продуктите от интензивното изветряне на първичните минерали. Тъй като при вертисолите е характерно сезонното многократно повторение на циклите на редукция-окисление, това също оказва влияние върху минералните форми, в които изкрисализира желязото.



Фигура 3.6.14. Вариации по профила на магнитната възприемчивост (χ_{lf}), “парамагнитната” възприемчивост (χ_{hf}), и феримагнитната възприемчивост $\chi_{ferri} = \chi_{lf} - \chi_{hf}$ по профилите на типична, излужена и деградирана смолница.

Реактивността на ферихидрита зависи силно от наличието на примесни йони, като най-силно влияние оказват Si и Al. Редица изследвания показват, че наличието на Si забавя и дори преустановява трансформациите на ферихидрита в други фази с висока кристалинност (Cornell et al., 1987; Cornell and Schwertmann, 2003).



Фигура 3.6.3. Вариации в съдържанието на Ca и Si по профилите на смолниците.

Съдейки по съдържанието на Si по профилите на трите смолници (Фиг. 3.6.3.) и ясно изразеното увеличение в средното съдържание от типичната – през излужената – до деградираната смолница, може да се предположи, че увеличеното съдържание на Si е довело до по-малко количество ферихидрит, участващ в редукционното разлагане, при което се образува магнетит. Това би обяснило и установеното намаляване на магнитната възприемчивост в реда VR-JAS-SM (Фиг. 3.6.14.). От друга страна, ферихидритът е термодинамично най-нестабилният Fe-съдържащ минерал, поради което наличието му в изследваните реликтови смолници от България едва ли може да се приеме за „първично” – т.е. от етапа на формирането на вертикална почва. Най-вероятно ферихидритът е продукт на педогенното развитие в съвременния холоценски климат.

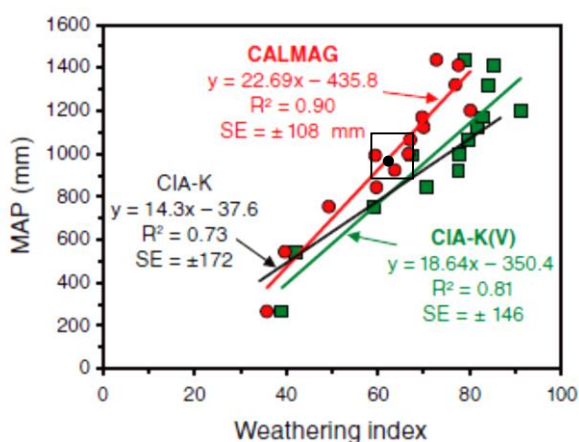
Поради факта, че българските смолници са реликтови почви, възниква въпроса за определяне на характеристиките на климата по време на образуването им. За изясняване на този проблем е изчислен т.нар. “индекс на изветряне” CALMAG (Nordt and Driese (2010) за трите изследвани смолници, използвайки данните от проведения XRF анализ. За всяка дълбочина е изчислен CALMAG, и съгласно методиката, предложена от Nordt and Driese (2010), крайният индекс за всеки профил е получен от средната стойност от нивата под най-горните 20 см. Това се прави с цел избягване възможния принос от отложени на повърхостта минерали от евентуална еолична дейност или колувиална седиментация. За трите смолници са получени следните резултати:

Типична смолница (VR) – CALMAG = 61.4

Излужена смолница (JAS) – CALMAG = 61.7

Деградирана смолница (SM) – CALMAG = 60.9

На Фиг. 3.6.24. е показана зависимостта, получена от Nordt and Driese (2010) между индекса на изветряне CALMAG (дефиниран специално за вертисоли), други два индекса, използвани за друг тип почви, и средно годишната сума на валежите (MAP).



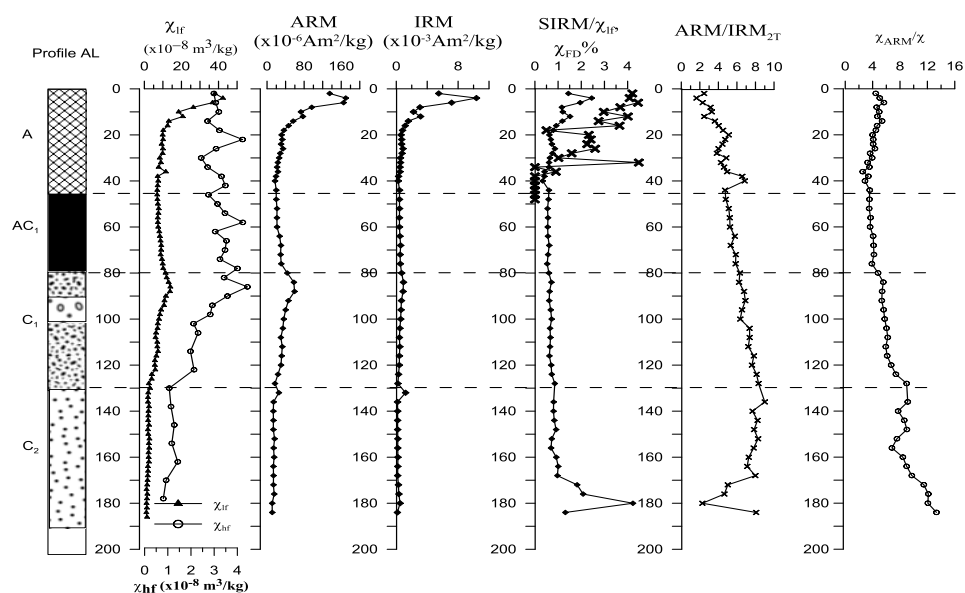
Фигура 3.6.24. Индекс на изветряне CALMAG за почви от типа вертисол (Nordt and Driese (2010)), и съпоставка с изчисления индекс за българските смолници (черният символ в отбелязаната област).

Съпоставянето на стойностите на CALMAG за смолниците от България с получената зависимост, показва еднаква оценка за MAP, дължаща се на практически съвпадащите стойности на индекса на изветряне и за трите профила. Оценената по този начин палео- MAP за българските смолници е 930мм. Съвременните стойности на MAP за трите локалитета са коренно различни (за VR – MAP=543мм; за JAS – MAP=576мм и за SM – MAP=768мм (Койнов и кол., 1998)). Получената стойност очевидно отразява палео-климата по време на формирането на почвите, характеризиращ се със значително по-голяма сума на валежите, и потвърждава виждането за реликтовия характер на този почвен тип в България. Тъй като оценките за палео-условията на образуване на трите смолници показват еднакви стойности (т.е. еднакъв индекс CALMAG), може да се предположи, че характеристиките на излужване (JAS) и на деградиране (SM) са се формирали на по-късен етап от педогенното развитие.

В Глава 3.7. се разглеждат свойствата на два профила от групата на т.нар. хидроморфни почви - алувиално- ливадна почва и ливадно-блатна почва. В тази част са представени и резултатите от изследване на профил на засолен почва поради установеното високо ниво на подпочвените води в локалитета на опробване, обхващащо долните части на почвения профил. Алувиално-ливадната почва е опробвана край с.Изгрев, Варненско, в долината на р. Стара река (профил AL); ливадно-блатната почва е от района на гр. Садово (профил GL), а засолената почва е опробвана в района на с. Белозем (Пловдивско) (профил S).

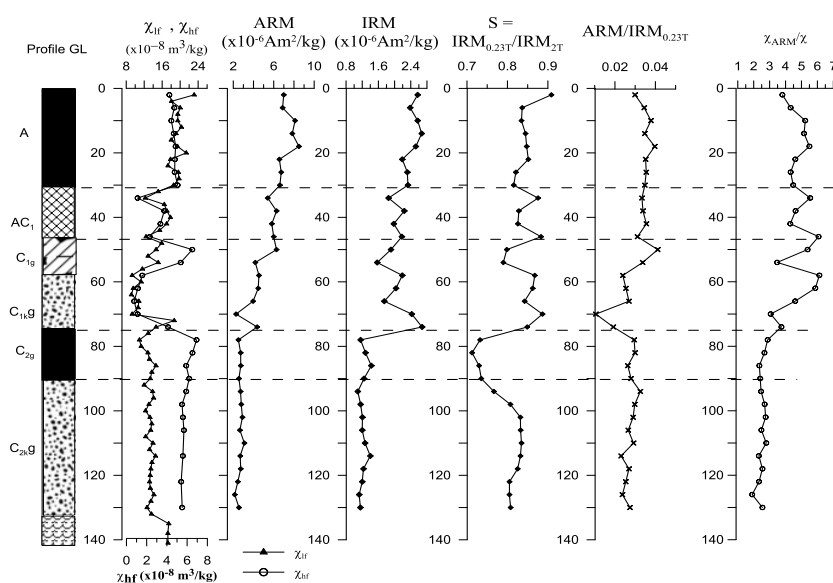
Педогенните процеси в алувиално-ливадните почви са сравнително млади и в начален етап, поради което тяхната проява в магнитните свойства трябва да се отдели от сигнала, дължащ се на наличието на желязо-съдържащите минерали в първоначалните алувиални наслаги. Магнитните характеристики за алувиално-

ливадната почва (Фиг. 3.7.5.) доказват протичането на педогенни процеси, изявяващи се в образуването на фини суперпарамагнитни (SP) и еднодоменни (SD) частици магнетит/магхемит в най-горните нива от профила. В тази част от профила съществуват сравнително добри условия на аерация, което в съчетание с наличието на обилна ливадна растителност и свързаното с това относително голямо количество органика, създават предпоставка за протичане на т.нар. процес на „ферментация“ (Dearing et al., 1996). На Фигура 3.7.5 са показани вариациите в различни магнитни параметри за изследваната алувиално-ливадна почва. Най-характерното е изявеният максимум в магнитната възприемчивост (χ_{lf}), и намагнитеностите ARM и IRM_{2T} (Фиг. 3.7.5) в най-горните части на хумусния хоризонт. В повърхностните нива честотно-зависимата магнитната възприемчивост χ_{FD}^0 е около 4% и постепенно намалява до нула до 35 см дълбочина. Наблюдаваният максимум на χ_{LF} и χ_{FD}^0 в повърхностният почвен хоризонт говори за обогатяването му с педогенни частици магнетит/магхемит. Следователно, магнитните свойства на алувиално-ливадната почва отразяват динамиката в педогенните процеси, свързани с изветрянето и трансформациите на желязо съдържащите съединения. В повърхностните почвени хоризонти, богати на органика, геохимичните реакции водят до образуване на фини (суперпарамагнитни и еднодоменни) частици магнетит/магхемит, докато в нивата, подложени на флуктуации в нивото на подпочвените води се образува само еднодоменен магнетит. Магнитните характеристики, отразяващи концентрацията на магнитните минерали показват, че количеството педогенни силно магнитни желязни окиси е много по-голямо в добре аерираните и богати на органика почвени хоризонти, докато в по-дълбоките това количество е значително по-ниско.



Фигура 3.7.5. Вариации на магнитната възприемчивост (χ_{lf}), пара-магнитната възприемчивост (χ_{hf}), остатъчните намагнитености (ARM, IRM) и отношенията $SIRM/\chi_{lf}$, ARM/IRM_{2T} , χ_{ARM}/χ по профила AL.

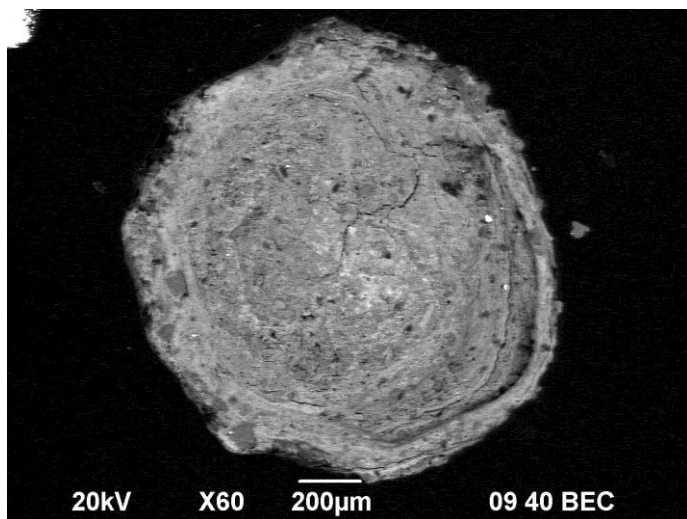
Магнитната възприемчивост на ливадно-блатната почва, опробвана край с. Садово (Пловдивско) е ниска, варираща между $10\text{--}20 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (Фиг. 3.7.12), което е типично свойство на почвите, засегнати от редукиционно разлагане на желязните окиси в анаеробна среда (Maher, 1998; de Jong, 2002; Owiliaie et al., 2006; Lu et al., 2012). Въпреки ниските стойности на χ_{lf} , вариациите ѝ са обвързани с установените почвени хоризонти. Основният идентифициран магнитен минерал е магнетит и/или магхемит, който вероятно е със стабилни еднородни/псевдоеднородни размери. Тези изводи се подкрепят от измененията на остатъчните намагнитености (ARM, IRM – Фиг. 3.7.12) по профила. Концентрацията на стабилни (SD) магнетитови/магхемитови частици (изразена чрез ARM) е по-голяма в съвременната ливадно-блатна почва, като намалява в дълбочина. В началото на погребаната почва отново се забелязва повишена концентрация на стабилни магнетитови частици, макар и по-малка. В изследваната ливадно-блатна почва край Садово е установено наличието на фин магнетит с еднородни размери в глеевите хоризонти. Тъй като литогенните желязо-съдържащи минерали обикновено са многодоменни частици, може да се предположи, че еднородният магнетит/магхемит се явява продукт на микробиологичната редукция на ферихидрита, образуван в резултат на разлагането на началните желязни окиси. От друга страна, магнитните характеристики показват присъствието на относително ниска концентрация силно магнитни феримагнетици в почвата, в сравнение с почвите, развити в аеробни условия (като напр. черноземите, канелените почви и т.н.). Това е типична магнитна характеристика на почвите, подложени на редукиционно разлагане на началните желязосъдържащи минерали (Grimley and Arruda, 2007; Wang et al., 2008a; Lu et al., 2012). Лимитиращ фактор за синтеза на магнетит и/или гьотит при редукцията на ферихидрит се явяват заместванията от алуминий (или адсорбцията) в структурата му (Hansel et al., 2011), като с увеличаване степента на замествания с Al, линейно намалява концентрацията на синтезирания магнетит.



Фигура 3.7.12. Вариации на магнитната възприемчивост (χ_{lf}), парамагнитната възприемчивост (χ_{hf}), остатъчните намагнитености (ARM, IRM) и отношенията S , $\text{ARM}/\text{IRM}_{0.23T}$, χ_{ARM}/χ по профила GL.

Това би обяснило ниската концентрация на педогенния еднодоменен магнетит в почвите, подложени на редукционно разлагане на желязото. Магнитните изследвания на ливадно-блатната почва от Садово потвърждават чувствителността на магнитните характеристики към протичащите биогеохимични процеси в почвата и доказват приложимостта на магнитните методи за диагностициране на педогенните процеси в този вид почви.

В профила на засолената почва (профил S) се откриват многобройни Fe-Mn конкреции. Това означава, че и в нея са налице редуващи се цикли на окисление-редукция, при които става значима рязка промяна в условията на средата (Eh, pH), при които желязото и манганът мигрират в почвения разтвор в редуцирана форма и в зависимост от конкретните условия, в определени нива на профила са подложени на ре-окисление и изкристализиране под формата на конкреции.

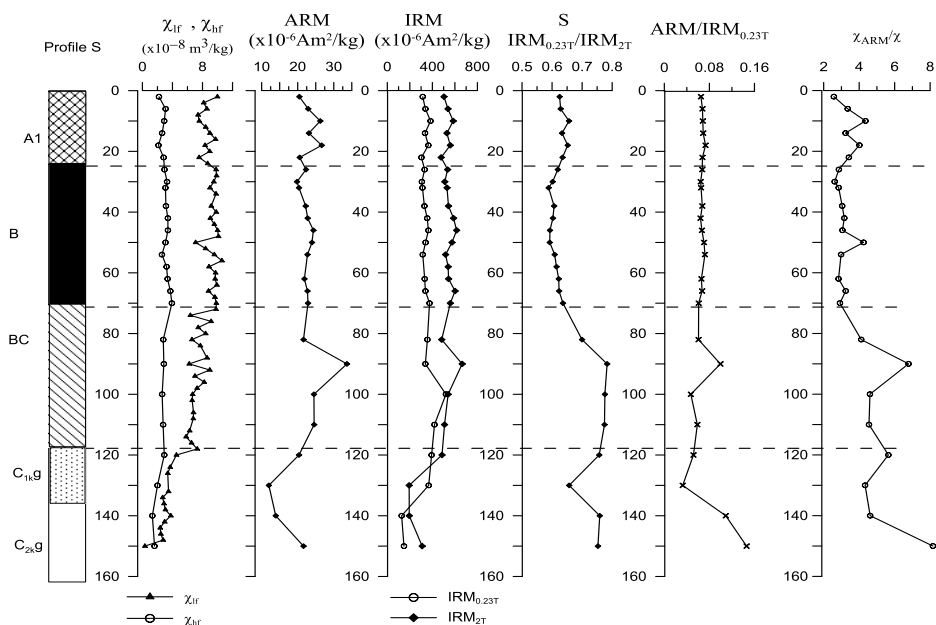


Фигура 3.7.22. Конкреция S-2 от дълбочина 72см на засолената почва “S”, общ изглед.

Установено е наличието на три различни типа (като морфология и химичен състав) конкреции, което говори за различни условия на средата, в която е протичало образуването им и следователно - подсказват нейната мулти-генетична природа. Редица изследвания на почвени конкреции от различен тип почви с ограничен дренаж показват, че обикновено сферичните конкреции с концентричен строеж се образуват в не екстремно глинести (плътни) почвени хоризонти, със система от макро-пори и възможност за по-добро аериране, подложени на редукционно-окислителни смени на средата в резултат на сезонно преовлажняване. От друга страна, в силно глинестите, непроницаеми почвени хоризонти периодите на водонаситеност са значително по-продължителни, а циклите на водонасищане по-чести, което предизвиква появата на по-интензивно редукционно разлагане на Fe и Mn и образуването на плътни (без макро-пори и пукнатини) конкреции (Zhang and Karathanasis, 1997). Вземайки под внимание тези факти, може да се направи следното предположение за формирането на различните типове конкреции в засолената почва край Белозем: Сферичните слоести конкреции (като S-2, Фиг. 3.7.22) и овалните с неопределена структура (като S-1) са образувани в

почвата преди засоляването от минерализираните подпочвени води, като вероятно почвата е била от типа деградирана ливадна смолница. В подкрепа на това предположение е сравнението на конкрецията S-1 от Белозем с конкрецията от деградираната смолница край с. Тополово (Глава 3.6.), което показва както сходна морфолгия, така и сходен елементарен състав. Наличието на сферична слоеста конкреция в профила от Белозем вероятно отразява стадия на псевдооподзоляване, свързано с периодични смени на окислително-редукционни условия, типични за псевдоподзолистите почви (Глава 3.4.). Отново, ако се направи сравнение с конкрециите от изследваните планосоли, се вижда голямо сходство между тях и конкрецията S-2. Плътната неправилна по форма конкреция S-3 от профила при Белозем най-вероятно е свързана с по-съвременните процеси в засолената почва. Увеличената колоидност и натрупването на соли в резултат на засоляването води до създаване на условията, описани по-горе, в които се образуват плътни почвени конкреции с недиференцирана структура. В подкрепа на тази хипотеза е наличието на по-голямо количество натрий (Na) в конкрецията S-3, докато в другите две конкреции Na липсва или е в значително по-малко количество.

Магнитната възприемчивост на засолената почва (Фиг. 3.7.19) е по-ниска от тази за смолниците, но характерът на измененията ѝ в дълбочина е същият, затова може да се допусне, че първоначално почвата край Белозем се е развила като ливадна смолница. В подкрепа на това твърдение са резултатите от анализа на микроскопските снимки и елементния анализ на конкреции от ВС хоризонта, дискутирани по-горе. Възниква въпросът дали идентифицираните желязо-съдържащи минерали (ферихидрит, магнетит, хематит) в засолената почва са свързани само с последния етап от развитието ѝ (засоляването от подпочвените води), или някои са свързани с по-ранния етап на вертисол.



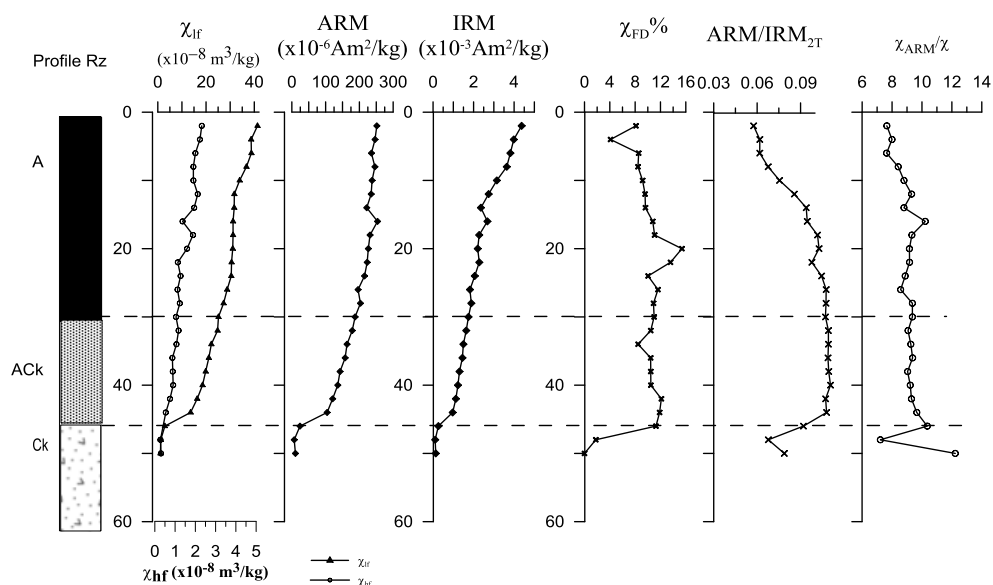
Фигура 3.7.19. Вариации на магнитната възприемчивост (χ_{lf}), парамагнитната възприемчивост (χ_{hf}), остатъчните намагнитености (ARM, IRM) и отношенията S, ARM/IRM_{0.23T}, χ_{ARM}/χ по профила "S".

В засолената почва край Белозем освен малко количество магнетит/магхемит, магнитните характеристики (Фиг. 3.7.19) показват и присъствие на хематит с относително висока коерцитивност. Тъй като в смолниците (Глава 3.6.) не бе установено наличие на хематит, а на гьотит като висококоерцитивен минерал, вероятно е този хематит да се явява като продукт на трансформациите в почвата след засоляването ѝ с минерализирани подпочвени води. Ако това е така, тогава тези процеси са протичали най-интензивно в А и В хоризонта, където отношението $S=IRM_{0.23T}/IRM_{2T}$ (Фиг. 3.7.19) е по-ниско. Следователно, магнетитът е образуван преди настъпване на засоляването и е свързан с процесите на почвообразуване в ливадните смолници. Установените относително високи стойности за Feo/Fed говорят за продължаващи процеси на трансформации на окисите на желязото, продукт на които са аморфните желязо-съдържащи минерали, като ферихидрит.

В Глава 3.8. се изследва поведението на магнитните характеристики по профилите на три плитки почви (лептосоли) – рендзина (хумусно-карбонатна почва), край с. Игнатиево, Варненско (профил „RZ”); кестенява хумусно-карбонатна почва от района на Димитровград (профил „RzB”), както и ранкер край Драгоман (профил „DRG”).

Поради малката мощност на плитките почви, техните магнитни и геохимични характеристики са пряко свързани с почвообразуващата скала, върху която са развити и спецификата на изветрителните процеси в нея (Schaetzl and Anderson, 2007; Žigova et al, 2014). Богатите на калций скали, върху които се развиват хумусно-карбонатните почви, добрия достъп на кислород до всички нива в профила, голямото количество органика и засилената биологична дейност обуславят протичането на активни процеси на педогенезис, в условията на които се образуват финозърнести частици от окиси на желязото (Cornell and Schwertmann, 2003). Сходството в термомангнитните криви на магнитната възприемчивост за различни хумусно-карбонатни почви показва, че педогенната компонента е еднаква и е представена от финозърнест магхемит и/или магнетит. Процесът на изграждане на педогенната фракция в хумусно-карбонатните почви се характеризира със синтезиране на относително равномерно количество фини суперпарамагнитни частици магнетит/магхемит в целия профил. По-едрите, магнитно стабилни частици имат максимална концентрация в повърхностните хоризонти, а в дълбочина тя постепенно намалява (Фиг. 3.8.8). Въпреки закономерното изменение в концентрацията на педогенните железни окиси, магнитните характеристики говорят за хомогенност в разпределението на размера на различните магнитни фракции.

Педогенното обогатяване с окиси на желязото в другия изследван тип плитки почви – ранкерите – е затруднено поради различния характер на почвообразуващите скали – богати на силиций, а в конкретния случай на изследвания профил (DRG) – богати на първични окиси на желязото.



Фигура 3.8.8. Вариации на магнитната възприемчивост (χ_{lf}), парамагнитната възприемчивост (χ_{hf}), остатъчните намагнитености ARM и IRM, процентът честотно-зависима магнитна възприемчивост ($\chi_{FD}\%$), и отношенията ARM/IRM_{2T} и χ_{ARM}/χ по профила Rz.

Поради много по-бавната скорост на изветряне на вулканогенните минерали, магнитните свойства на ранкерите, развити върху такива скали, се доминират от литогенните минерали.

В последната част на трета глава - 3.9. - са обобщени основните закономерности в магнитните свойства по профилите на различните типове почви. Направен е обзор на съществуващите теории, обясняващи произхода на силномагнитната педогенна фракция в почвите с окислителни условия на средата. Описани са хипотезите на „ферментационната теория“ за възникването на педогенен магнетит (Le Borgne, 1955; Mullins, 1977); хипотезата за неорганичен синтез на фини магнетитови частици (Maher and Taylor, 1988); хипотезата за ролята на горските пожари за магнитното обогатяване на повърхностните почвени хоризонти (Le Borgne, 1955), както и хипотезата за директна трансформация на ферихидрит в магхемит (Barron and Torrent, 2002).

От проведените изследвания върху добре аерирани почви от България е установено, че в профилите на тези почви основният магнитен минерал е магхемит, който съществува както под формата на суперпарамагнитна фракция, така и като стабилна еднодоменна фракция, носеща остатъчна намагнитеност. В редица случаи (напр. канелени горски почви, червената почва) е доказано и наличието на педогенен хематит. Тестването на зависимостта между количеството хематит и честотно-зависимата магнитна възприемчивост (χ_{FD}) за червената почва показва наличието на връзка, подобна на тази, установена за червени почви от Средиземноморието (Torrent et al., 2002; Torrent et al., 2010a,b, c). На базата на получените резултати и зависимости в магнитните свойства на добре аерираните почви, може да се изкаже хипотезата, че

данните за българските почви подкрепят хипотезата на Barron and Torrent (2002) за произхода на силномагнитната педогенна фракция в добре аерираните почви.

В следващия раздел е направен извод относно произхода на педогенната фракция стабилен (SD/PSD) магнетит в почвите, подложени на периодично или перманентно преовлажняване на базата на резултатите от представените изследвания в предходните раздели на Глава 3. Магнитните изследвания на почвени профили, в които са налице редуващи се периоди на преовлажняване (напр. псевдоподзолистите, смолниците, засолената почва, алувиално-ливадната почва) или постоянно водонасищане (като напр. в глеевата почва) показват недвусмислено присъствието на фракция SD/PSD магнетит с тясно разпределение на размерите, макар и с малка концентрация. Добре дефинираният размер на магнетитовите частици (SD/PSD), липсата на магхемит и на фини суперпарамагнитни частици магнетит/магхемит едновременно със стабилната фракция, показват, че механизмът за образуването ѝ е различен от този в добре аерираните почви. Привързаността на тази фракция стабилен магнетит към частите от профилите с най-интензивно протичащи сезонни смени на редукционно-окислителните условия подкрепя тезата за синтезирането ѝ като продукт на редукционното разлагане на ферихидрита.

Направено е обобщение на данните за преобладаващия процес на педогенно обогатяване на почвите на базата на изследваните почвени профили. Оценено е отношението на максималната стойност на магнитната възприемчивост в почвата, към минималната стойност на χ в С-хоризонта ($\chi_{\max}/\chi(C)$). В Таблица 3.9.1. са показани получените резултати, заедно с тези за идентични отношения, изчислени за χ_{fd} , ARM и $\chi_{fd}\%$. Стойности, по-малки от 1 за съответния параметър-отношение, показват, че магнитният сигнал в С-хоризонта е по-силен от този в горните почвените хоризонти, т.е. налице е магнитно обедняване на почвата. Вижда се, че максимално обогатяване на магнитната възприемчивост ($\chi_{\max}/\chi(C)$) има в типичните канелени горски почви, развити върху мергели, както и в рендзината, развита върху варовици. В контраст с тях, почвите, развити върху вулканогенни материали или гранити (псевдооподзолените сиви горски почви, планинските почви, ранкера) показват минимално магнитно обогатяване или дори по-слаби магнитни свойства в сравнение с тези на С-хоризонта. Педогенното обогатяване със суперпарамагнитни частици магнетит (високи $\chi_{fd}\%$ max) също е типично за добре аерираните почви – черноземи и файоземи, канелени горски почви, червената почва, рендзините (Табл. 3.9.1.). Обогатяването на почвите с педогенни еднородни частици магнетит/магхемит може да се оцени по отношението $ARM_{\max}/ARM(C)$. Отново най-интензивно обогатяване се наблюдава за канелените горски почви, червената почва, рендзината Rz и за черноземите, но също така и за почви, характеризиращи се с условия на анаеробност (алувиално-ливадна, глеева, типична смолница и др.).

Механизмът за магнитно обогатяване на тези почви, развити в контрастни условия, е различен. В добре аерираните почви фракцията еднородни частици най-вероятно отразява процеса на „стареене“ на началните суперпарамагнитни частици магнетит/магхемит, които нарастват по размери. За разлика от тях, в почвите с изразени

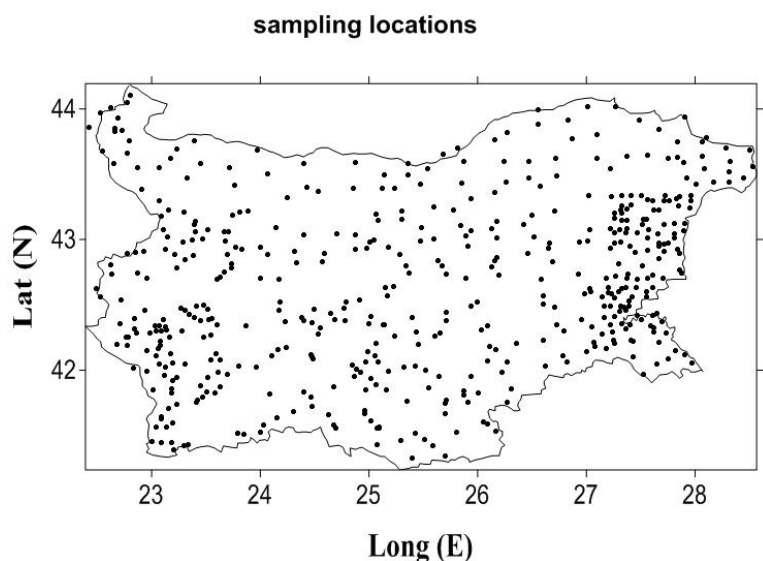
анаеробни условия и наличие на органика, еднодоменият магнетит най-вероятно е резултат от трансформациите на ферихидрита, образуван от продуктите на киселинното разлагане на окисите на желязото и бактериалната дейност (Hansel et al., 2003, 2011). Установена е систематична картина на разпределение на еднодомения педогенна фракция в елувиалните хоризонти на излужените и псевдооподзолени почви, характеризираща се с локален максимум в средата на елувиалния хоризонт (напр. за псевдооподзолените сиви горски, жълтоземно-подзолистата почва и излужените канелени почви). Вероятно това е породено от транслокация на магнитните частици от горния хумусен хоризонт или синтез върху повърхността на едрите частици, останали в елувиалния хоризонт. Резултатите от проведените анализи за отделяне на коерцитивните компоненти (съгласно методиката, представена в Kruiver et al., 2001) за различни профили показват, че с увеличаване степента на педогенно изменение (излужване, лесивиране, и т.н.), коерцитивността на магнитно меката компонента се увеличава. Например, за профилите на смолници, типичната смолница се характеризира с $B_{1/2}$ на меката компонента средно 40mT, за излужената смолница $B_{1/2}$ на меката компонента е 44 mT, а в деградираната смолница вече е 51 mT в най-горните почвени хоризонти (Глава 3.6). Същата закономерност е налице и за канелените горски почви – за типичната канелена почва (профил PRV) $B_{1/2}$ за меката компонента е 33mT, в излужената канелена почва (профил F) $B_{1/2}$ е 63mT, а в слабо оподзолената канелена горска почва (профил BGU) $B_{1/2}$ на меката компонента е 73mT (Глава 3.2.). Установените закономерности и особености в магнитните характеристики на различните типове почви може успешно да допълнят традиционните методи в почвознанието (геохимични, микроморфологични, и др.) и да осигурят допълнителна детайлна информация за разпределението на окисите на желязото и протичащите процеси в различни типове почви.

Про-фил	Почвен тип	почвообразуваща скала	$\chi_{\max}/\chi_{\odot}$	$\chi_{fd}(\max)/\chi_{fd\odot}$	$\chi_{fd}\%$ max	ARM $_{\max}/$ ARM $_{\odot}$
TB	карбонатен чернозем	лъос	3,1	12	10	3,3
OV	излужен чернозем	лъос	3,2	8	8	3,9
GF	лесивиран чернозем	лъос	2,88	13,8	7	2,7
CIN	типична канелена горска почва	мергели със силицити	12,9	19	12	59,4
PRV	типична канелена горска почва	мергели	9,4	43	12	9,9
F	излужена канелена горска почва	Метаморфозирани палеозойски пясъчници	5,5	15,5	2	6,8
BGU	слабо оподзолена канелена горска почва	гранодиорити	2	3,5	5	1,6
RED	червена почва	триаски метаморфозирали варовици	3,2	2,4	10	8,5
AL	алувиално-ливадна почва	алувиални отложения	5,3	4,3	4	4,8

GL	глеева почва	алувиални отложения	2	9	3	4,25
S	засолена почва	алувиални отложения	5	2,3	-	2,2
VR	типична смолница	плиоценски -карбонатни глин	6,6	0,1	-	9,7
JAS	излужена смолница	плиоценски глин	2,2	0,1	-	1,5
SM	деградирана смолница	алувиално-делувиални отложения	2,5	0,1	-	2,8
T	кафява горска почва	вулканогенно-седиментни наслаги	3,5	2,8	10	2,7
TR	планинско-горска почва	гранит	1,4	6,5	8	12,6
GR	планинско-ливадна почва	гранит	1,9	2,4	4	1,8
OK	псевдоподзолена сива горска почва	песъчливо-глинести наноси от южнобългарски гранити	0,85	0,06	2.5	1,3
PR	псевдоподзолена сива горска почва	глинести наноси от пирокластични материали	2	6,5	2.5	6
ZL	псевдоподзолена сива горска почва	песъчливо-глинести наноси от южно-български гранити	1,2	4,8	2.5	1,5
YPS	жълтоземно-подзолиста почва	изветрителни материали от шисти	4,9	18,8	2.5	28
Rz	рендзина	неогенски варовици	33,3	14,4	12	25
RzB	рендзина	неогенски пясъци	2	2	10	2,4
DRG	ранкер	андезито-базалти	0,5	0,6	2.5	

Таблица 3.9.1. Отношенията $\chi_{\max}/\chi_{\odot}$, $\chi_{fd}(\max)/\chi_{fd\odot}$ и $ARM_{\max}/ARM_{\odot}$ (дефинирани като максималната стойност на съответната характеристика в почвения профил, към минималната му стойност в С-хоризонта за всеки почвен профил).

Глава 4 от дисертацията разглежда площната картина на изменение на магнитните свойства на почвите от повърхностните хоризонти на територията на България. В гео-реферираната база данни за магнитните характеристики на почвите са включени 508 локалитета (Фиг. 4.2.1.).



Фигура 4.2.1. Локалитети на опробване на почвите от повърхностните хоризонти

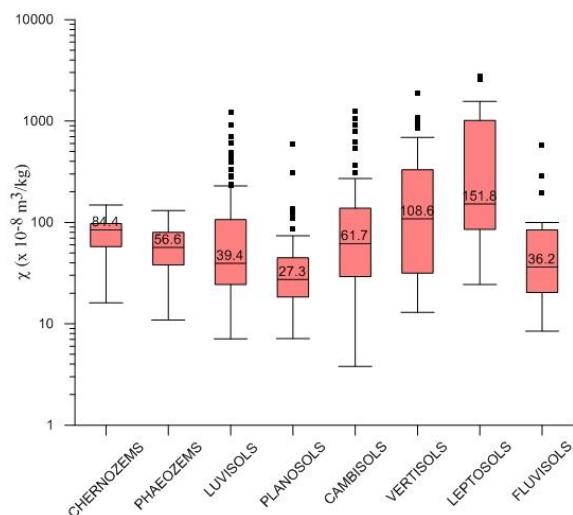
Магнитната възприемчивост на почвите от повърхностните хоризонти попада в интервала $(-0.67 \div 2731.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg})$, т.е. наблюдава се вариация в рамките на три порядъка. Тези екстремни стойности съответстват на чисто диамагнитно вещество (отрицателна χ) до почва със съдържание на магнетит около 4-5% от общия минерален състав.

На Фиг.4.3.1. са представени хистограмите на разпределенията на χ по почвени типове. Очевидно е, че почвените типове, които попадат в ордери А и В, за които климатичните условия не играят съществена роля при формирането на почвата, имат магнитна възприемчивост, варираща в най-широк диапазон. Това се отнася най-вече за плитките почви (лептосолиите) и смолниците (вертисолиите), при които основен принос в магнитната фракция дават литогенните магнитни минерали. Формирането на смолници върху различни коренни скали (слабомагнитни плиоценски седименти, силно магнитни вулканогенни седименти и др.) води до наличието на широко разпределение на χ . Въпреки че този тип почви имат значителна дебелина на В-хоризонтите, специфичните условия на периодично преовлажняване водят основно до педогенно формиране на слабомагнитни и парамагнитни железни (хидро)окиси и съответно слаб педогенен магнитен сигнал (вж. Глава 3.6). При плитките и наносни почви, където педогенните трансформации не са интензивни, основна роля за магнитните свойства имат вида и минералния състав на почвообразуващата скала. Експерименталните хистограми за тези почвени типове се отклоняват от нормалното разпределение и имат висок коефициент на асиметрия (skewness) с отклонение към високите стойности на χ . Групата на камбисолиите включва кафявите планинско-горски и канелените горски почви, разпространени в планинската част от територията на България. Разпределението на стойностите на магнитната възприемчивост също е несиметрично, което се дължи на групата канелени горски почви, развити върху изветрителната кора на скалите от Планския, Рилския и Пиринския плутони. Най-симетрично разпределение показват почвите от типа черноземи и файоземи.

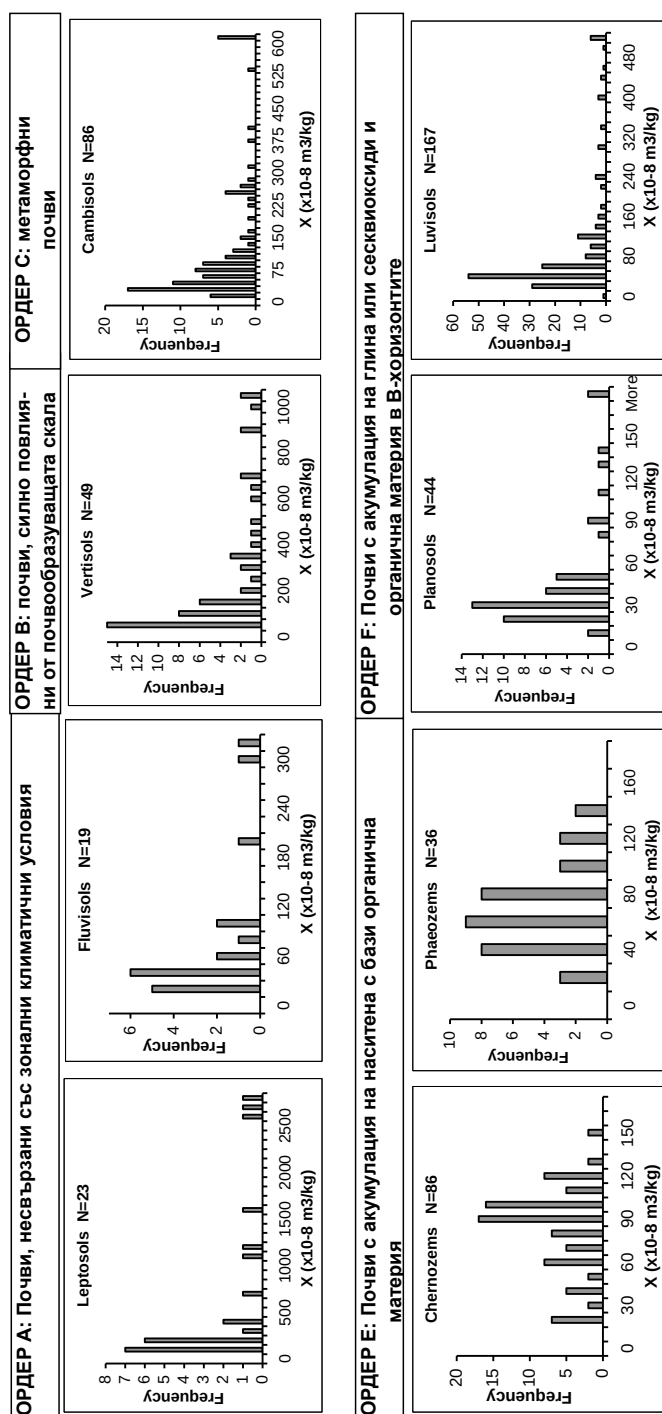
Наблюдаваният втори по-слабо изразен максимум за черноземите при ниските стойности на χ се дължи на приноса на силно ерозираните черноземи, развити върху глиненст льос или льосовидни глинни от северозападна България и Варненско съгласно Почвената карта на България (Танов, 1956). Според Христов и Теохаров (2008), наименованието „Силно Ерозиранни Черноземи” е неправилно и те трябва да бъдат дефинирани като слабо развити почви – Регосоли. Според авторите, тези почви нямат морфологията, химичните и физичните свойства на черноземите, въпреки че са разпространени в един и същ ареал. Това би било едно възможно обяснение на слабото педогенно обогатяване на тези почви в сравнение с типичните и карбонатни черноземи. Следователно, слабо магнитния сигнал на почвите, класифицирани съгласно възприетата в работата класификация по Почвената карта на България (Танов, 1956) като силно ерозирали черноземи, отразява наличието на примитивни почви от черноземната зона, дефинирани като регосоли съгласно Христов и Теохаров (2008).

Другите два почвени типа, отнасящи се към почвите с изявена акумулация на глина в илувиалните хоризонти (планосоли и лувосоли) имат по-тесни разпределения

на стойностите на χ , но отново се характеризират с висок коефициент на асиметрия. Максимумът на разпределенията е отместен към по-ниските стойности на χ в сравнение с тези на черноземите и файоземите. Тези характерни особености на лувисолите и планосолите се обуславят от присъщите на този ордер почви процеси на разтваряне и изнасяне в дълбочина на окисите на желязото и алуминия. В резултат, горния почвен хоризонт, който е опробван с възприетата методика, е по-слабо обогатен с педогенна силно магнитна фракция. На Фиг. 4.3.2. е представена диаграма тип “box-and-whisker” за магнитната възприемчивост по типове почви. От представените данни се вижда, че магнитната възприемчивост на основните почвени типове се характеризира с различна дисперсия. Най-малък коефициент на вариация има групата на черноземите, следвана от файоземите и планосолите. По-ниските медианни стойности на χ за планосолите и лувисолите, заедно със значително по-високите коефициенти на вариация отразяват ефектите от различната степен на вторично изнасяне на новообразуваните се педогенни магнитни минерали в дълбочина по профила в резултат на процесите на илувиация и вкисляване на средата; както и по-разнообразната литология на почвообразувания субстрат. Медианната стойност за смолниците фактически не отразява реално съществуващото разпределение на стойностите на χ (вж. Фиг.4.3.1.), откъдето се вижда, че най-често имаме големина на χ между 40 и $80 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ за почвите, развити върху слабомагнитни седиментни скали. Високият коефициент на вариация се дължи и на присъствието на смолници, развити върху силномагнитни вулканско-седиментни комплекси от района на Бургас. Същите фактори обуславят и високата медианна стойност и вариация за лептосолите, доколкото те са плитки и слабо развити почвени типове.



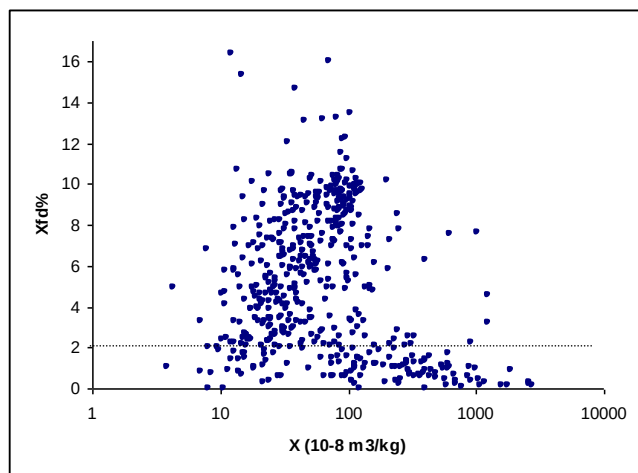
Фигура 4.3.2. Диаграма тип “box-and-whisker” за магнитната възприемчивост по типове почви. С числа са дадени медианните стойности, а силно различаващите се от средното стойности (“outliers”) са означени с точки.



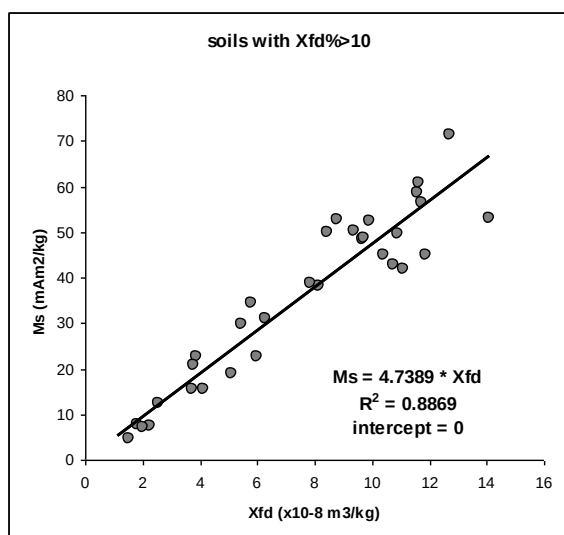
Фиг. 4.3.1. Хистограми на разпределение на мас-специфичната магнитна възприемчивост по типове почви. N – брой почви в съответния ордер.

Колекцията почви от повърхностните хоризонти показва широк интервал на вариация на честотно-зависимата магнитна възприемчивост - χ_{fd} варира от нула до $25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, а $\chi_{fd} \%$ - от нула до 16%. Съгласно предложения теоретичен модел (Dearing et al., 1996a, b) стойности от нула до 2% са характерни за образци без магнитни частици в суперпарамагнитно състояние, доколкото и точността на капаметъра, с който се правят измерванията на двете честоти е в рамките на 2%. На Фиг. 4.3.4. е показана зависимостта на $\chi_{fd} \%$ от абсолютната стойност на мас-специфичната магнитна възприемчивост на повърхностните хоризонти на почвите. Налице са две ясно дефинирани тенденции – за стойности на χ от 1 до $100 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ – нарастване на $\chi_{fd} \%$ с увеличаване на χ ; и за почви с по-силен магнитен сигнал ($\chi > 100 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) – намаляване на $\chi_{fd} \%$ с увеличаване на χ . Тези зависимости могат да се обяснят с доминиращия сигнал на педогенните силномагнитни фероминерали (предимно с наноразмери, т.е. суперпарамагнитни) в абсолютната стойност на χ за почвите, развити върху почвообразуващи материали с ниска магнитна възприемчивост. За почвите, развити върху силномагнитна почвообразуваща скала (каквито са почвите от района на Бургас, и тези, развити върху силномагнитни изветрителни материали от интрузивни скали - Плански плутон и др.), педогенната фракция дава съвсем малък принос в пълния магнитен сигнал и $\chi_{fd} \%$ прогресивно намалява.

Съгласно феноменологичния модел на Dearing et al. (1996a), при $\chi_{fd} \% > 10\%$ почти всички педогенни силно магнитни окиси са в суперпарамагнитно състояние. Разглеждайки образците от базата данни, за които $\chi_{fd} \% > 10\%$, получаваме много добра линейна връзка между големината на χ_{fd} и намагнитеността на насищане M_s , която не зависи от размера на частиците, а само от вида на магнитния минерал (Фиг. 4.3.6.).



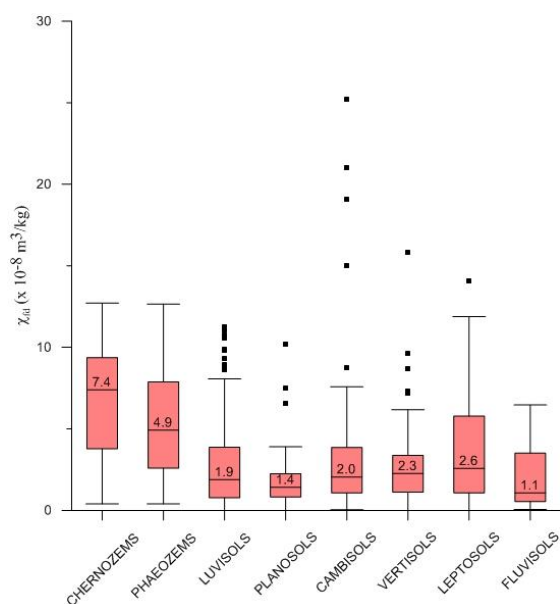
Фигура 4.3.4. Зависимост на процента честотно зависима магнитна възприемчивост от големината на мас-специфичната магнитна възприемчивост



Фигура 4.3.6. Зависимост между големината на честотно зависимата магнитна възприемчивост (χ_{fd}) и намагнитеността на насищане (M_s) за почвени проби с $\chi_{fd} \% > 10\%$.

Предположението, че всички частици са суперпарамагнитни води до условието $M_s=0$ при $\chi_{fd}=0$. От регресията получаваме, че отношението $M_s/\chi_{fd} = 0.4739 \cdot 10^6$ A/m. Този израз може да се използва за калибрация на стойностите на χ_{fd} за концентрацията на феримагнитните минерали. Ако приемем, че педогенната суперпарамагнитна фракция е представена главно от магхемит с $M_s=60$ Am²/kg (Dunlop and Ozdemir, 1997), за χ_{fd} се получава стойност от $126.6 \cdot 10^{-6}$ m³/kg. Експериментално получената стойност за χ_{fd} при предположение, че педогенния минерал е магхемит, съвпада много добре с измерената стойност за синтетични магхемити със среден диаметър $d=0.016\mu\text{m}$ (Dearing et al., 1996b). Така по независим начин се доказва, че преобладаващата част от педогенните суперпарамагнитни частици са магхемит.

Описателната статистика за разпределението и стойностите на честотно-зависимата магнитна възприемчивост показва различното обогатяване на различните почвени типове със суперпарамагнитни минерали. Медианната стойност на χ_{fd} за черноземите е най-висока, което съгласно предшестващите данни показва, че за този тип почви имаме педогенно обогатяване със суперпарамагнитни частици в тесния интервал на най-силно изразената честотна зависимост на магнитната възприемчивост. Минималните стойности, характерни за планосолите и флувисолите отразяват протичащите генетични процеси на изнасяне на желязните окиси при процесите на оподзоляване и слабо изразеният педогенезис при младите алувиални почви (Фиг. 4.3.8.).



Фигура 4.3.8. Диаграма тип “box-and-whisker” за честотно-зависимата магнитната възприемчивост по типове почви. С числа са дадени медианните стойности, а силно различаващите се от средното стойности (“outliers”) са означени с точки.

Магнитно стабилните носители на остатъчна намагнитеност определят до голяма степен параметрите, които зависят основно от размера на т.нар. стабилни феримагнитни частици – това са коерцитивностите на остатъчните намагнитености и средното разрушаващо поле (Median destructive field MDF) на лабораторните намагнитености (изотермична и безхистерезисна), както и отношението на безхистерезисната възприемчивост към магнитната възприемчивост (χ_{arm}/χ) (Dunlop and Ozdemir, 1997). Безхистерезисната намагнитеност (ARM) се придобива преференциално от феримагнитната фракция (магнетит и/или магхемит) с еднородни и дребни псевдоеднородни размери (Maher, 1988). Следователно, средното разрушаващо поле на ARM отразява най-вече коерцитивността на остатъчната намагнитеност, носена от дребнозърнестата магнетитова фракция. Съгласно данните от описателната статистика, средните и медианните стойности на MDF(ARM) са в много тесен интервал за всички типове почви. Систематично по-ниски са стойностите за черноземите и файоземите, но само с 1mT разлика. Спрямо стойностите на MDF(ARM) за синтетични еднородни магнетити (Maher, 1988), получените данни за почвите от България са малко по-ниски (MDF_{ARM} за Fe₃O₄ е 20.6 mT), което може да се обясни като следствие на два фактора: 1) в разпределението на размерите на педогенната магнитна фракция в почвите присъстват частици с размери, определящи ги като силно магнитно вискозни. Това води до понижаване на стабилността на ARM и съответно – по-ниски MDF(ARM); 2) Наличие на магнитни частици в псевдоеднородно състояние, които също придобиват ARM, но коерцитивността ѝ е по-ниска поради по-големите размери на зърната. Систематично занижените MDF(ARM) за черноземите и файоземите водят до заключението, че педогенезиса в тези почвени типове е свързан с педогенно формиране на по-голяма фракция наночастици с размери близки до супер-

парамагнитните. За разлика от тях, лувисолите, вертисолите и планосолите се характеризират с присъствие на по-магнитно стабилни еднодоменни педогенни фероминерали. Формата и разпределението на стойностите на MDF(IRM) зависят най-вече от литогенната магнитна фракция. Този фактор обуславя и по-голямата разлика между средните и медианните стойности на MDF(IRM) за съответните групи почви.

Анализът на пространствените изменения на магнитните свойства на почвите в България (**Глава 4.4.**) е направен на базата на детайлни изследвания на пространствените вариации на магнитните характеристики чрез построяване и моделиране на вариограмите им. Вариограмата представлява графика на зависимостта на полу-дисперсията $\gamma(h)$ като функция от разстоянието (h):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \left\{ \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i + h) - Z(x_i)]^2 \right\}$$

$N(h)$ е броят на двойките от наблюдения, разположени на разстояние h , $Z(x_i)$ е стойността на променливата в i -ия локалитет, $Z(x_i+h)$ е стойността на променливата в локалитет ($i+h$).

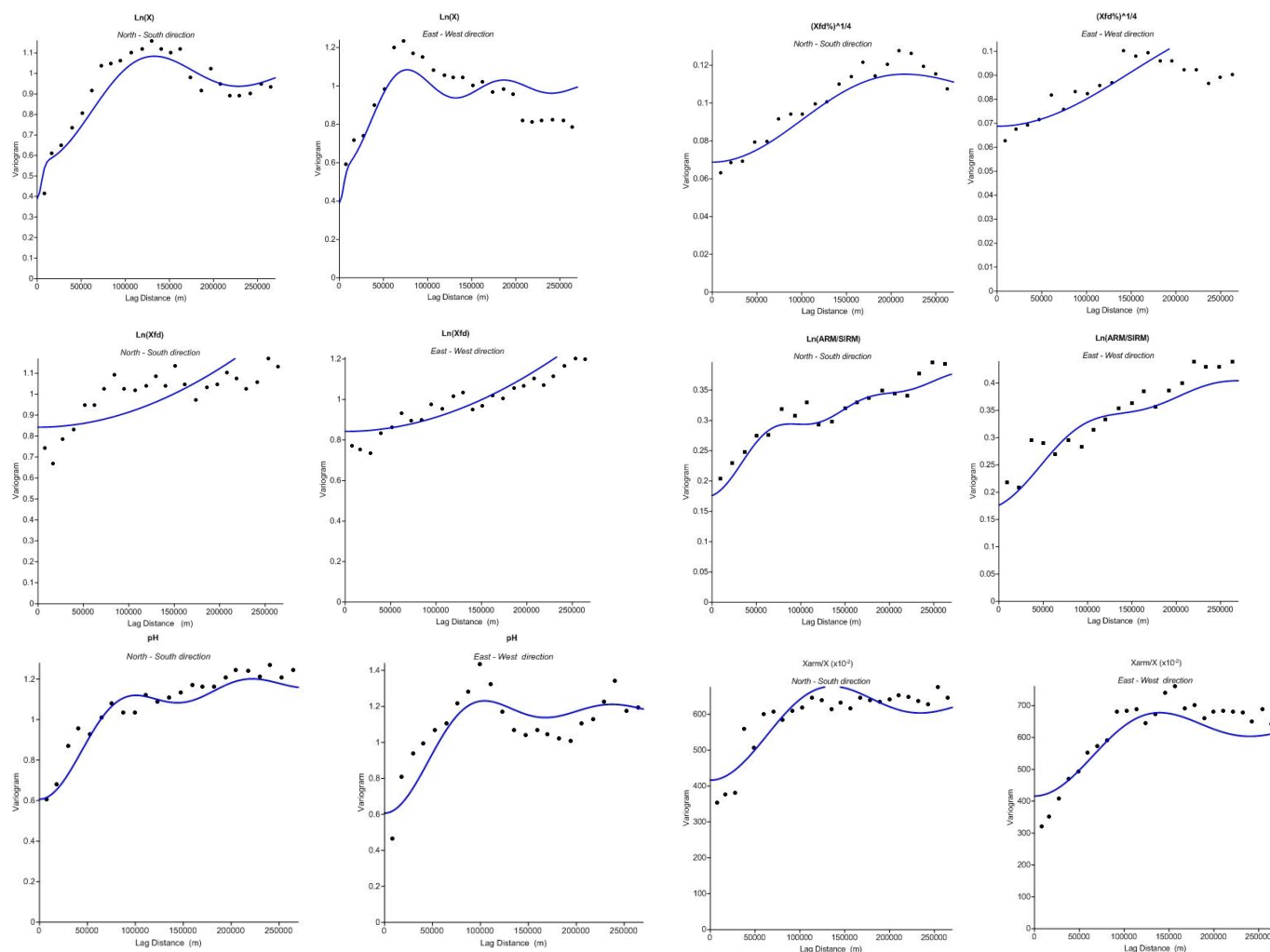
Експерименталните вариограми се апроксимират с аналитични модели, с които се описват основните пространствени структури за дадената променлива. Най-често използваните модели са: линейна функция, степенна функция, сферична функция, експоненциална функция и гаусова функция (McBratney and Webster, 1986). Обикновено се използват т.нар. комбинирани (насложени) модели, които се получават от наслагване на няколко различни модела, които оперират за различни разстояния. По този начин се описват почвени свойства, които се определят от независимото действие на различни почвени фактори с различни тегла, действащи на различни разстояния (Taylor and Burrough, 1986). Апроксимацията на експерименталната вариограма с различни модели предполага наличието на различни пространствени структури в изменението на дадена величина.

Вариограмният анализ е направен с програма SURFER 11 (Golden Software Ltd.), която е използвана и за създаване на апроксимирани карти на магнитните характеристики. На фигури 4.4.1. и 4.4.2. са представени експерименталните вариограми на магнитните параметри и рН на почвите, за които оригиналните и/или трансформирани стойности имат близко до нормалното разпределение (вж. Табл. 4.4.1.).

parameter	N	CV%	Initial data		Ln-transformed data	
			skewness	kurtosis	skewness	kurtosis
χ	510	209	5.415	36.39	0.510	0.125
χ_{fd}	502	95.6	1.646	4.08	-0.563	-0.02
$\chi_{fd} \%$	502	67	0.324	-0.78		
χ_{arm}	476	118.2	4.354	30.69	-0.475	0.293
χ_{arm}/χ	475	49.1	0.195	-0.25		
Mr	488	226.5	6.833	66.43	0.278	0.491
Ms	488	271.2	5.342	32.78	0.539	0.484
ARM/SIRM	475	54.8	0.619	0.84		
pH	439	15.9	-0.171	-0.946		
MDFarm	475	18.8	0.519	2.968	-0.753	2.97
MDFirm	469	30.5	2.864	17.56	0.404	3.545
Bc	487	49.4	3.938	26.82	0.097	2.69
Bcr	488	83.2	6.812	53.03	2.672	11.78

Таблица 4.1.1. Коефициент на вариация, коефициент на асиметрия (skewness) и отклонение от нормалното разпределение (kurtosis) на експерименталните разпределения на магнитните параметри за базата данни, включваща всички типове почви. За разпределения, близки до нормалното skewness ~ 0 и kurtosis ~ 0 .

Всички вариограми се характеризират с анизотропия, която е взета пред вид при апроксимирането чрез задаване на “отношение на анизотропия” и “посока на анизотропията”. Тази анизотропия възниква предимно поради контрастиращите свойства на основните почвени типове в северна България (черноземи) и южна България (камбисоли, лептосоли). От друга страна, анизотропия се наблюдава и в посока изток – запад, най-вече поради групирането на силно магнитни почви в югоизточна България и в западна България (почвите, развити върху интрузивни скали – напр. Плански, Витошки, Рилски плутони). Вариограмите на трансформираните стойности на магнитната възприемчивост (χ) и почвената реакция pH (Фиг. 4.4.1.) се характеризират както с изявена анизотропия, така и със значителна периодична компонента, апроксимирана чрез вълнова функция (wave effect). Вълновата функция за вариограмата на (χ) има период от 125км (N-S direction) и 30км (E-W direction). Тези разстояния отразяват географските разстояния р. Дунав – Стара планина и Стара планина – южната граница, където имаме контраст както в основните типове почви, така и в магнитната им възприемчивост, базиращи се главно на контраста в свойствата на почвообразуващите скали. В посока изток – запад вълновата функция е с по-малък характерен период, тъй като в това направление се наблюдава по-често редуване на контрастни геоложки подложки, заедно с климатични градиенти (зонални и височинни).



Фигура 4.4.1. Експериментални вариограми за трансформираните стойности на χ и χ_{fd} , и оригиналните стойности на pH.

Фигура 4.4.2. Експериментални вариограми за трансформираните стойности на параметрите $\chi_{fd}\%$, χ_{arm}/χ и ARM/SIRM

Във вариограмата на честотно-зависимата магнитна възприемчивост не се включва периодична компонента, вероятно поради факта, че този магнитен параметър е чувствителен индикатор за присъствието на педогенни суперпарамагнитни частици с тесен спектър от размери. Както бе коментирано и по-рано, данните показват, че педогенното формиране на силномагнитни минерали се изразява чрез унифициран геохимичен процес и в този смисъл χ_{fd} ще се обуславя количествено от наличието на желязо в изветрителната кора и редуването на окислително-редукционни условия (Maher, 1998). Моделите на вариограмите на магнитни параметри $\chi_{fd}\%$ и χ_{arm}/χ , представени на Фиг. 4.4.2., също се характеризират с присъствие на вълнова компонента.

Проверка за това дали е коректно разглеждането на магнитните параметри за базата данни като цяло, а не по отделни почвени типове е направена като са разгледани вариограмите на различните магнитни параметри за всеки отделен тип почва поотделно. За всички случаи експерименталните вариограми се състоят от хаотични

силно осцилиращи данни, които не могат да се интерполират с друго освен само с “нугет ефект”. Това показва, че липсва пространствена корелация в рамките на един почвен тип за характерните разстояния на опробване в настоящето изследване.

Използвайки моделите на експерименталните вариограми, описани по-горе, е приложен метода “kriging” за пространствена интерполация на експерименталните данни и са съставени пространствени карти на магнитните параметри. Те са дадени на Фигури 4.4.3 – 4.4.8 по-долу. Като критерии за точността на модела, използван за интерполацията, са използвани стойностите на следните параметри:

$$ME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [z(x_i) - \hat{z}(x_i)]$$

ME (mean error):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [z(x_i) - \hat{z}(x_i)]^2}$$

където $\hat{z}(x_i)$ е пресметнатата (интерполирана стойност) на променливата; $z(x_i)$ е измерената стойност в i-тия локалитет. ME трябва да бъде близко до нула, а RMSE да е по-малко от дисперсията (Kravchenko & Bullock, 1999). В Таблица 4.4.3. са дадени тези оценки за съответните променливи. Съгласно критериите за оценките, представени в Табл. 4.4.3. качеството на интерполация е добро.

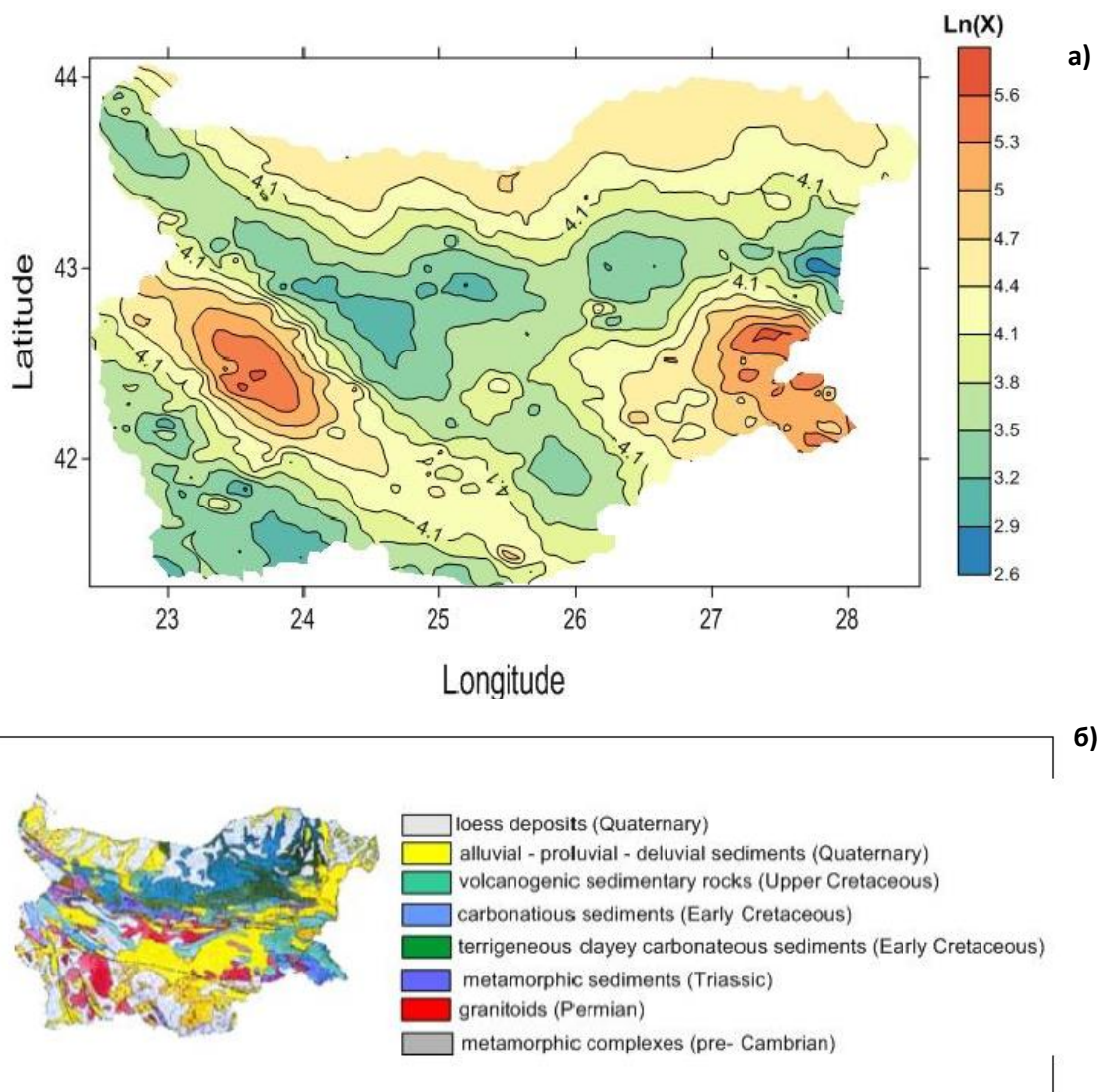
Variable	ME	RMSE	Sampling variance
X	-0.00856	0.812	0.98
Xfd	-0.0016	0.00229	1.1312
pH	-0.00037	0.866	1.165
Xfd%	-0.00084	0.249	0.1
Xarm/X	-0.15038	20.1	652.1
ARM/SIRM	-0.00005	1.976	7.561

Таблица 4.4.3. Оценки на точността на моделите на различните параметри, получени чрез използването на моделите на вариограмите и метода “kriging”.

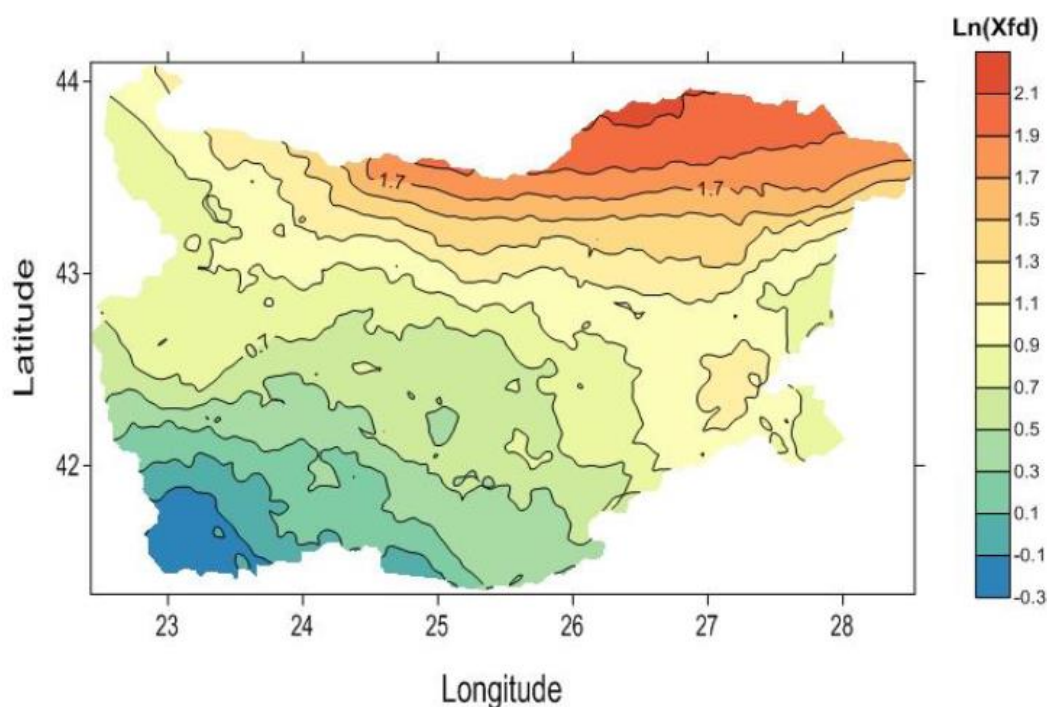
Получените карти на пространствено изменение на различните магнитни параметри дават ценна информация за разпространението и особеностите на различните почвени типове на територията на България. Картите на трансформираните (логаритмично) стойности на магнитната възприемчивост ($\ln\chi$) и честотно-зависимата магнитна възприемчивост ($\ln\chi_{fd}$) отразяват две основни закономерности:

- големината на магнитната възприемчивост (χ) на почвите показва тясна привързаност към основните геоложки единици на територията на България. За сравнение, в опростената геоложка карта към Фиг. 4.4.3. се отделят сходни области, в които има различни видове скали (седиментни, интрузивни, вулканогенни, метаморфни).

- картата на трансформираните стойности на честотно-зависимата магнитна възприемчивост ($\text{Ln}\chi_{fd}$) (Фиг. 4.4.4.) се характеризира със систематично увеличаване на стойностите от югозапад към североизток. Интензивността на педогенното обогатяване с фини (суперпарамагнитни) частици зависи от няколко почвообразуващи фактори, сред които са както геологията, така и климата, възрастта на почвите и организмите (Jenny, 1941). Очевидно, в дефинираната посока се наблюдава все по-добро оптимизиране на този комплекс от фактори.

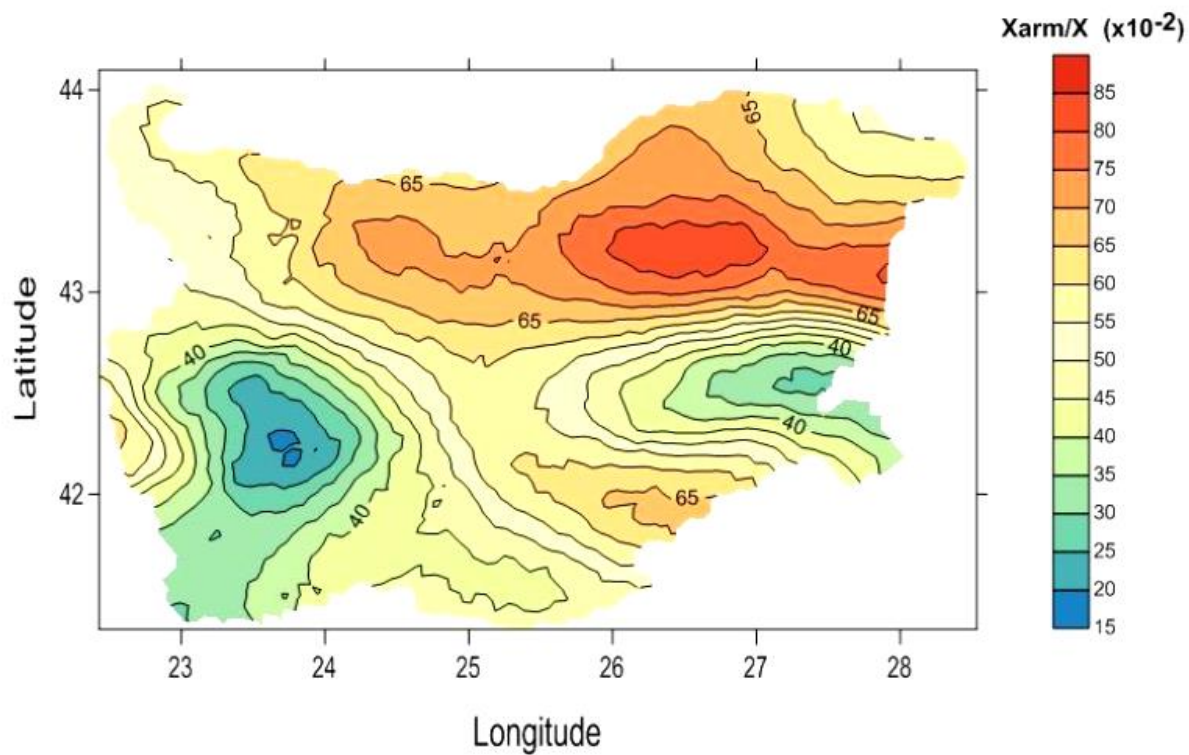


Фигура 4.4.3. а) Интерполирана карта на логаритмично трансформираните стойности на магнитната възприемчивост на почвите в България; б) опростена геоложка карта на България

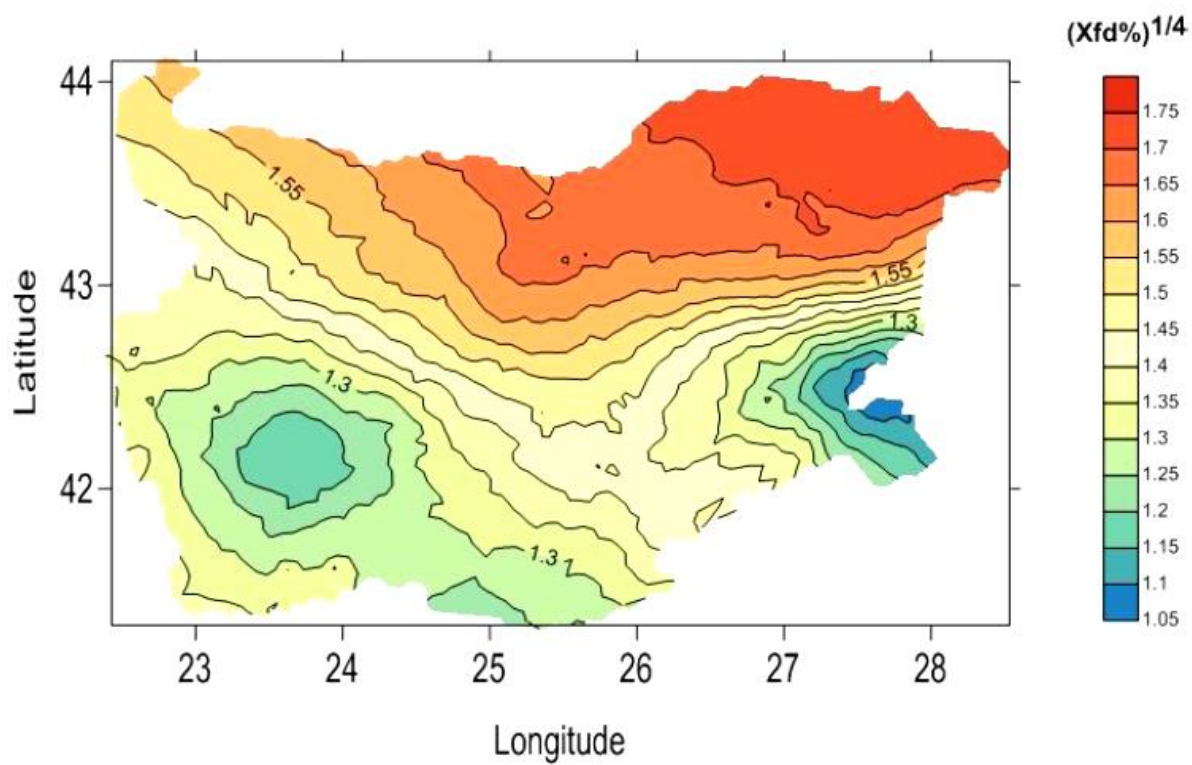


Фигура 4.4.4. Интерполирана карта на трансформираните стойности на честотно зависимата магнитна възприемчивост

Пространствената картина на големината на отношението χ_{arm}/χ (Фиг. 4.4.5.) и $\chi_{\text{fd}}\%$ (Фиг. 4.4.6.) отразяват относителния дял на еднодоменните и суперпарамагнитните частици в пълната магнитна фракция в почвите. Интересно е взаимоотношението между разположението на областите на максимум за двете величини: максимумът на картата на $\chi_{\text{fd}}\%$ е отместен на североизток спрямо максимума на картата на χ_{arm}/χ , докато минимумите и на двете карти обхващат една и съща област в СЗ България (планинските райони, заети от интрузивни силномагнитни скали). Една вероятна причина за наблюдавания ефект е изменението в климатичните условия (съотношение между количество и честота на валежите, температурен режим), които оказват влияние върху количеството и ефективния магнитен размер на педогенния магнетит/магхемит. Друг фактор е присъствието на по-значима еднодоменна фракция в седиментните скали от източна-североизточна България (варовици, мергели), които се сумират с приноса на нововъзникналата педогенна еднодоменна фракция. Сходна е картината на стойностите на отношението ARM/SIRM, където имаме малко по-силна диференциация. Това се дължи на факта, че в големината на ARM/SIRM има принос само магнитната фракция от почвите, докато в χ_{arm}/χ се включва и магнитната възприемчивост на пара- и диамагнитните минерали, която оказва влияние върху пълната магнитна възприемчивост при слабо магнитни почви.



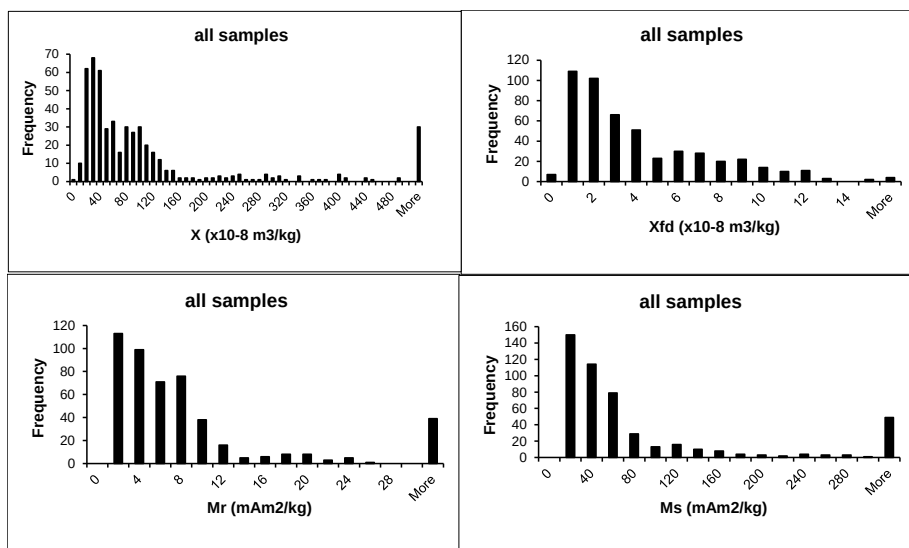
Фигура 4.4.5. Интерполирана карта на отношението χ_{arm}/χ



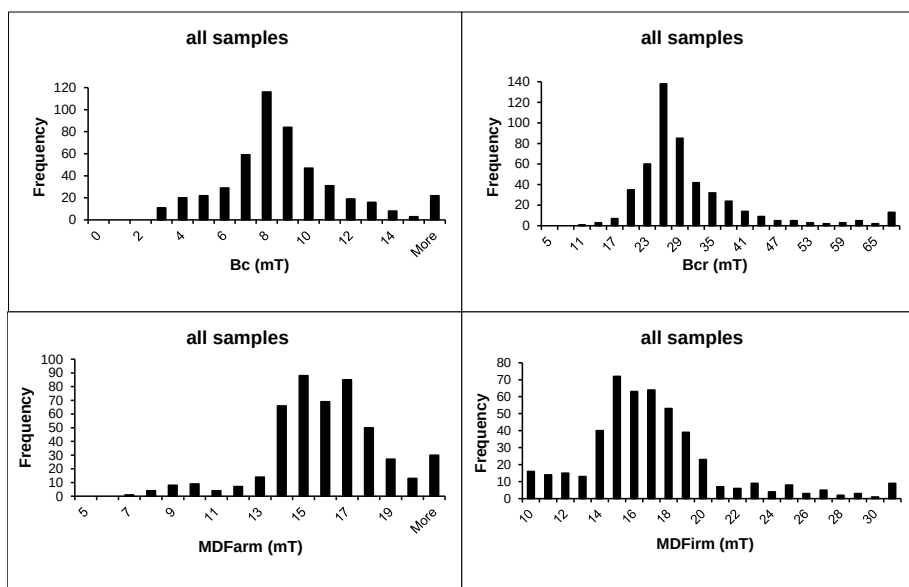
Фигура 4.4.6. Интерполирана карта на трансформираните стойности на процента честотно зависимата магнитна възприемчивост.

В Глава 5 са представени резултатите и заключенията от проведената статистическа обработка на базата магнитни данни за почвите от повърхностните хоризонти от България.

Чрез направената описателна статистика и начална трансформация на стойностите на магнитните параметри е направена оценка на нормалността на разпределенията, тъй като коректното използване и прилагане на статистически и геостатистически методи за обработка на пространствени данни изисква стриктно спазване на някои условия като например данните да имат нормално разпределение (Peters, 2001). Магнитните параметри, които зависят най-вече от концентрацията на магнитните минерали, се характеризират с големи коефициенти на вариация (CV), докато тези, зависещи от размера на зърната имат значително по-ниски стойности на CV. Това още веднъж подкрепя тезата за еднотипния начин на възникване на педогенната магнитна фракция в различните почвени типове. Най-нисък коефициент на вариация имат почвената реакция pH и MDF_{arm}. Последният параметър характеризира главно еднодоменната (обикновено педогенна) фракция магнетит или магхемит и не се влияе от присъствието на различни висококоерцитивни магнитни фракции (хематит, гьотит) или парамагнитни минерали (Dunlop and Ozdemir, 1997). Проблемът възниква при привеждането на разпределението към такова близко до нормалното, тъй като високите стойности на коефициента на експес се запазва и след различните трансформации. Това се дължи именно на силно изразения тесен спектър на стойности за средното разрушаващо поле на ARM, характерно за еднодоменния магнетит/магхемит. Сходна е ситуацията и с останалите магнитни параметри, отразяващи размерите на носителите на магнитен сигнал – коерцитивностите B_c, B_{cgr} и MDF_{irm}. Поради отклонението на разпределенията и на трансформираните стойности от нормалното (Табл. 4.1.1.), за тези магнитни характеристики не са съставени интерполирани карти. За останалите параметри са приложени геостатистически методи за обработка и представяне на пространствени данни. Разпределенията на магнитната възприемчивост, честотно-зависимата магнитна възприемчивост, намагнитеността на насищане и остатъчната намагнитеност на насищане (Фиг. 5.2.1.) са силно отместени към ниските стойности поради преобладаващия брой почвени проби от по-слабо магнитни типове почви (като например най-голямата почвена група на лувисолите – 32.7% и камбисолите – 16.9% от общия брой проби). Забелязва се и изразен втори максимум в разпределението на χ за интервала $80-90 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, съответстващ на приноса на черноземите и файоземите (представляващи общо 24% от пробите). Магнитните параметри, отразяващи коерцитивността на феромагнитните частици (Фиг. 5.2.2.) имат разпределения, които са с един рязко изразен максимум. Несиметричността е по-силно изразена при разпределенията на стойностите на средните разрушаващи полета, където и максимумът е по-широк. Тази особеност отразява дискутираното по-горе влияние на педогенните силно магнитни минерали, които възникват в резултат на унифициран механизъм, водещ до формирането на магнитна фракция с ясно дефинирани свойства (концентрация, размери, и т.н.).



Фигура 5.2.1. Хистограми на разпределенията на стойностите на (χ), честотно-зависимата магнитна възприемчивост (χ_{fd}), остатъчна намагнитеност на насищане (M_r) и намагнитеност на насищане (M_s) за почвите в България.



Фигура 5.2.2. Хистограми на разпределенията на стойностите на коерцитивностите B_c , B_{cr} , $MDFarm$ и $MDFirm$.

Базата данни от магнитни параметри за почвите от повърхностните хоризонти от територията на България се състои от общо 16 променливи, голяма част от които са зависими. За отделяне на основните променливи и фактори, които определят свойствата и поведението на изследваните почви, е проведен статистически анализ – корелационен, факторен и анализ на главните компоненти. Предварителната обработка на данните включва: а) използване на начални и/или трансформирани (L_p или $power(1/4)$) променливи, които имат разпределения, близки до нормалното със стойности на коефициентите на ексцес и асиметрия по-малки от 1; б) премахване на т.нар.

“външни” стойности за всяка променлива с отклонения от средната стойност, по-големи от 1.5 пъти интерквартилният обхват (IQR – inter quartile range); в) стандартизиране на променливите чрез “Z-score scaling” – от всяка единична стойност се изважда средната и разликата се дели на стандартното отклонение.

Разглеждайки базата данни за магнитните свойства на почвите като състояща се от независими наблюдения (което не е абсолютно коректно, тъй като имаме пространствена връзка между единичните случаи) е приложен класически анализ на съществуващите корелационни връзки между променливите. Най-високи коефициенти на статистически значимите корелации се получават за магнитните променливи, зависещи от концентрацията на феромагнитната фракция – магнитна възприемчивост, намагнитеност на насищане, остатъчна намагнитеност, безхистерезисна намагнитеност.

Факторният анализ, проведен за същия набор от променливи показва, че 77% от вариациите в базата данни могат да се обяснят с четири фактора (с големина на собствената стойност по-голяма от 1). В главният фактор, обясняващ 30% от вариацията в магнитната база данни (фактор 1) основен принос имат магнитната възприемчивост, намагнитеността на насищане, остатъчната намагнитеност, безхистерезисната намагнитеност и честотно-зависимата магнитна възприемчивост. Това са параметрите, чиито изменения се дължат основно на вариации в концентрацията на силномагнитните минерали в почвите. Във втория фактор, обясняващ 24% от пълната вариация, основен принос имат процентът честотно зависима магнитна възприемчивост и двете отношения χ_{arm}/χ и ARM/SIRM. Това са характеристиките, показващи присъствието на суперпарамагнитни и стабилни еднородни магнетитови/магхемитови частици. В преобладаваща част от случаите тези фракции имат педогенен произход, т.е. формират се “in situ” в резултат на педогенезиса. В третия фактор, обясняващ 17% от вариацията в базата данни, главен принос имат коерцитивната сила, коерцитивността на остатъчната намагнитеност и средното разрушаващо поле на IRM. Стойностите на тези магнитни параметри се обуславят от ефективния магнитен размер на силномагнитната фракция, както и евентуалния принос на висококоерцитивни фракции (хематит, гьотит). Тъй като придобиването на изотермична намагнитеност е най-ефективно за частици с размери около 1-5 μm (Peters and Dekkers, 2003), то коерцитивността на тази намагнитеност ще се доминира от частиците в псевдоеднородно състояние. Тази фракция обикновено има литогенен произход и се определя от свойствата на почвообразуващата скала. Четвъртият фактор се доминира от приноса на отношението $V_{\text{SI}}/V_{\text{S}}$, което силно зависи от структурните особености на феромагнитните частици, наличието на примеси в кристалната решетка, напрежения и повърхностно окисление (Dunlop and Ozdemir, 1997).

Отделянето на оптималния брой структури в базата данни е извършено чрез клъстерен анализ (“k-Means Clustering”). Към непрекъснатите променливи, включени в клъстерния анализ са добавени и категоризиращите променливи “тип почва” и “геология”, като е прието следното подразделяне:

- тип почва: камбисоли, черноземи, флувисоли, лептосоли, лувисоли, файоземи и вертисоли
- геология: седименти; метаморфни скали, гранитоиди; делувиялно-пролувиални наслаги; лъос и вулканогенни скали.

В Таблицы 5.2.5. и 5.2.6. е представено участието на различните подразделения на двете категоризиращи променливи във всеки клъстер като процент от общия брой проби от съответния тип.

geology-code	Cluster 1 %	Cluster 2 %	Cluster 3 %	Cluster 4 %	Total %
sedimentary	14.6	9.0	3.5	72.9	100
metamorphic	5.7	0.0	67.9	26.4	100
granitic	13.9	0.0	52.8	33.3	100
delluvial	18.6	9.3	25.6	46.5	100
volcanogenic	91.7	0.0	8.3	0.0	100
loess	0.0	100.0	0.0	0.0	100

Таблица 5.2.5. Участие на категоризиращата променлива „геология“ (тип почвообразуваща скала) във всеки клъстер.

soil-type code	Cluster 1 %	Cluster 2 %	Cluster 3 %	Cluster 4 %	Total %
cambisols	3.8	0.0	74.4	21.8	100
chernozems	0.0	98.6	0.0	1.4	100
fluvisols	20.0	0.0	30.0	50.0	100
leptosols	50.0	8.3	25.0	16.7	100
luvisols	26.2	0.0	4.1	69.7	100
phaeozems	3.3	23.3	0.0	73.3	100
planosols	11.4	0.0	11.4	77.1	100
vertisols	43.3	0.0	3.3	53.3	100

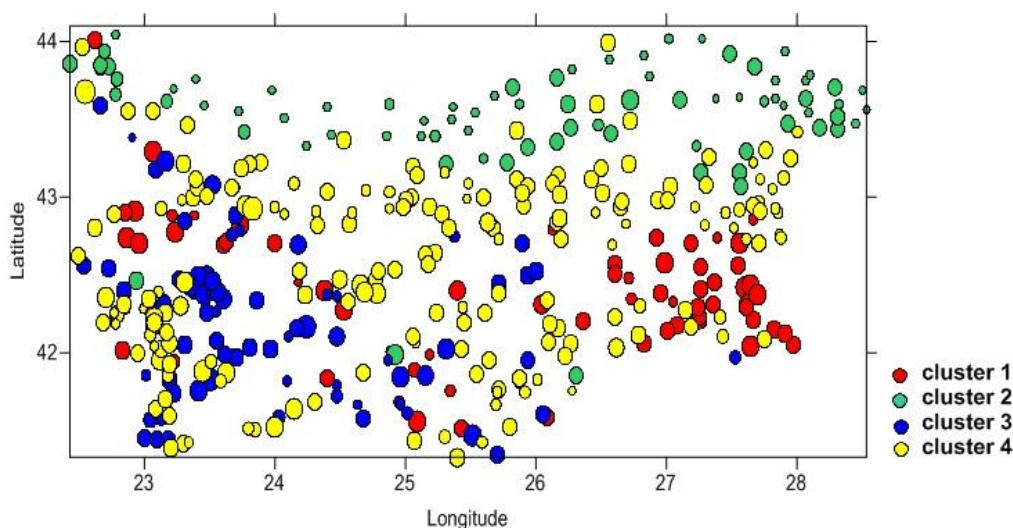
Таблица 5.2.6. Участие на категоризиращата променлива „тип почва“ във всеки клъстер.

В клъстер #1 се включват почти всички почви, развити върху вулканогенни скали (92%), докато типът почва не е определящ фактор, тъй като в клъстер #1 има относително еднакъв процент от лептосоли, вертисоли и лувисоли. Клъстер #2 е изключително ясно обособен, включващ всички почви, развити върху лъос, които са почти всички черноземи (99%) и 23% от файоземите. В клъстер #3 са групирани по-голяма част от почвите, развити върху метаморфни скали (68%), 1/2 от почвите, развити върху гранитоиди и 26% от почвите върху делувиялно-пролувиални наслаги. Като почвен тип в клъстер #3 преобладават камбисолите – 74%. Четвъртият клъстер включва 73% от почвите, развити върху седиментни скали, които са представени от различни почвени типове – лувисоли (70% от общия им брой); файоземи (73% от общия им брой) и планосоли (77% от общия им брой). Следователно, клъстер 4 има най-голяма неопределеност по отношение на преобладаващия ефект от двете категоризиращи променливи.

Следователно, клъстери #1, 2 и 4 се дефинират от свойствата на почвообразуващата скала, докато клъстер #3 – от типа почва. Вземайки пред вид

абсолютния брой почвени проби, отнесени към съответния клъстер (клъстер #1 – 67; клъстер #2 – 80; клъстер #3 – 75; клъстер #4 – 191), може да се направи заключението, че за 82% от почвените проби литологията на почвообразуващата скала има основна роля за формиране на магнитния сигнал на почвите.

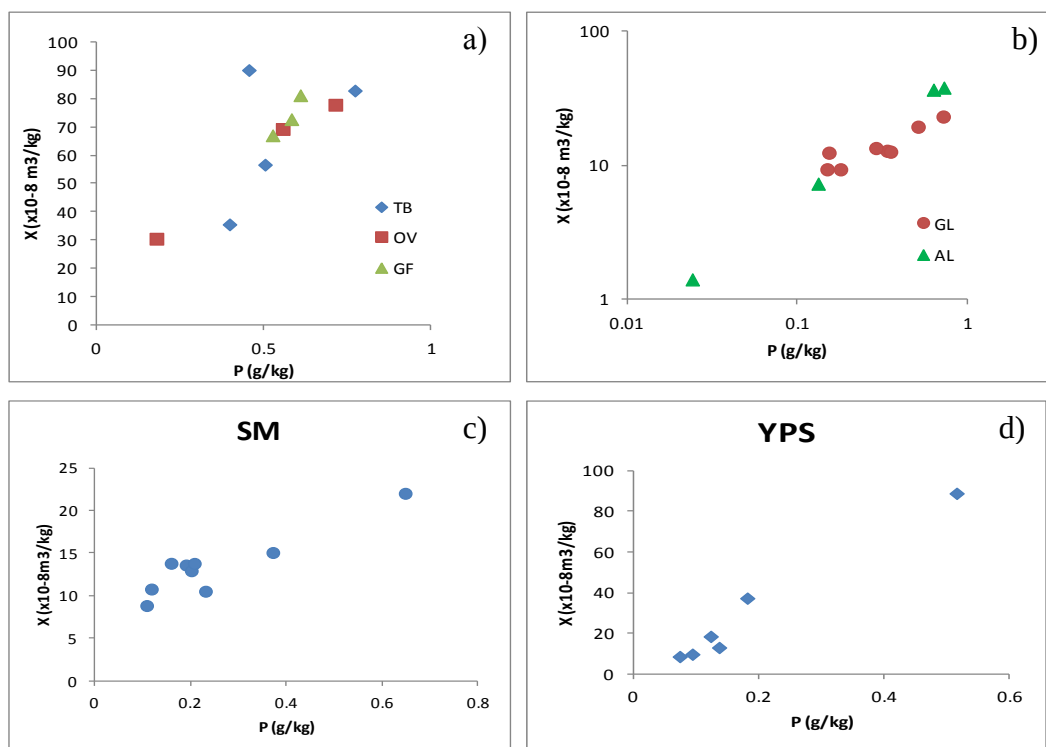
На Фигура 5.2.6. е представено пространственото разпределение на почвените образци, принадлежащи към всеки клъстер. Големината на символите е пропорционална на разстоянието на дадената проба до центроида на съответния клъстер. Както се вижда от фигурата, клъстерите 1, 2 и 3 имат и добре изразена пространствена сгруппираност. Клъстер 1 обхваща основно почвите, развити върху вулкански материали от югоизточна България и някои почви от северозападна България. Почвите от третия клъстер са групирани предимно в югозападна и южна България и са представени от камбисоли. Вторият клъстер заема северна България, като се характеризира и с най-малки разстояния на отделните наблюдения от пресметнатата средна стойност на центроида. Клъстер #4 е най-многоброен и наблюденията са разпределени главно в планинските области, заети от лувисоли, планосоли и файоземи.



Фигура 5.2.6. Пространствено разпределение на почвените образци, принадлежащи към всеки клъстер

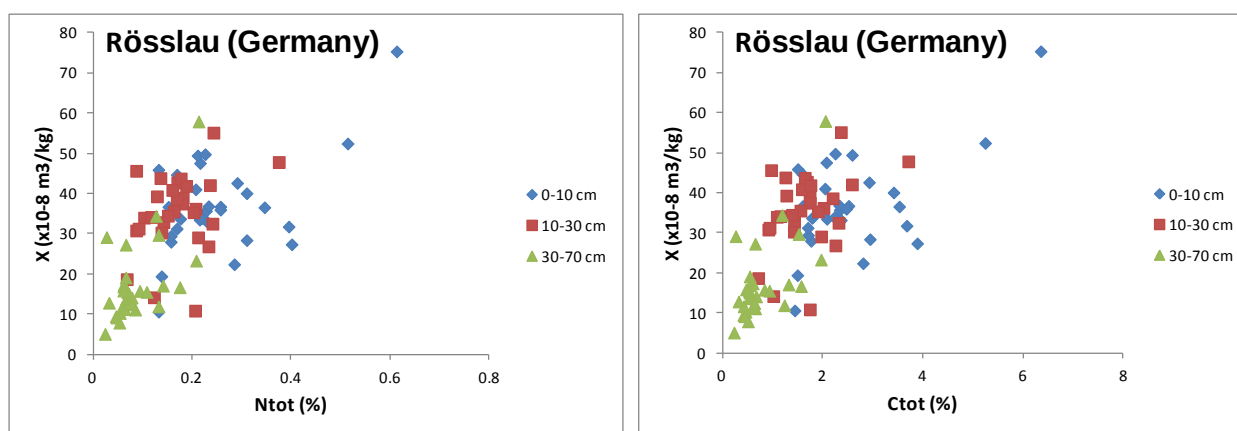
В последната **Глава 6** са разгледани някои приложни аспекти на магнетизма на почвите.

Магнитните данни за почвените профили от България могат да се използват успешно и в някои приложни области. Един такъв важен практически проблем е изясняването на съдържанието на основните хранителни елементи в даден тип почва. Чрез допълнителните данни от XRF анализа за избрани проби от различни хоризонти е получена информация и за общото съдържание на фосфор (P). На Фигура 6.1.1. са показани данните за профилите, за които се наблюдава добре изразена връзка между магнитната възприемчивост (χ) на почвата и общото съдържание на фосфор.

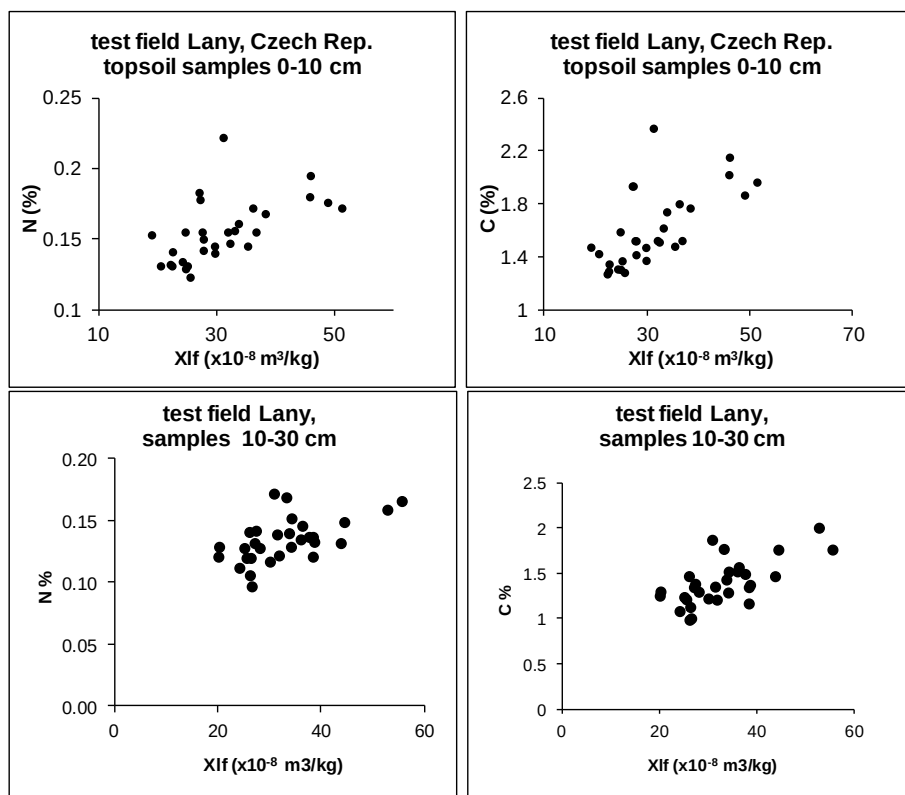


Фигура 6.1.1. Зависимост между общото съдържание на фосфор (P) и магнитната възприемчивост (χ) за някои от изследваните почвени профили. А) черноземи и файозем; в) глеева и алувиално-ливадна почва; с) деградирана смолница от с. Тополово; d) жълтоземно-подзолиста почва.

За колекции от почвени проби от опитни площи в Германия (Рослау – глееви и алувиални почви) и Чехия (опитна площ Лани - камбисоли) е направен анализ на съществуващите взаимовръзки и отношения между магнитните характеристики на почвите и съдържанията на някои хранителни елементи като азот (N_{tot}) и въглерод (C_{tot}). Установено е наличието на добра корелация между магнитната възприемчивост (χ) и C_{tot} , N_{tot} (Фиг. 6.1.2; Фиг. 6.1.3.).



Фигура 6.1.2. Връзка между магнитната възприемчивост (χ) и общият азот (N_{tot}) и въглерод (C_{tot}) за почви от опитната площ Рослау (Германия). С различен цвят са отбелязани данните за трите опробвани дълбочинни интервала.



Фигура 6.1.3. Връзка между магнитната възприемчивост (χ) и общият азот (N_{tot}) и въглерод (C_{tot}) за почви от ареала на Лани (Чехия) за повърхностния слой (0-10 см) и интервала 10-30 см.

Получените резултати и проведения статистически анализ показват, че магнитната възприемчивост може да се използва като начална оценка на съдържанието на тези два елемента в почвите. Установената взаимовръзка отразява най-вероятно стимулиращата роля на органиката за магнитното обогатяване на горните нива на почвите с фини педогенни силно магнитни окиси на желязото (Dearing et al., 1997; Schwertmann, 1988).

Въз основа на получените данни от изследванията, описани в Глави 3-6, са дефинирани следните **области на приложение на магнетизма на почвите в практиката**:

1. В прецизното земеделие за бързо, детайлно и икономически ефективно картиране на земеделски площи;
2. Оценка на общото съдържание на азот и въглерод в почвата. Получената линейна зависимост между χ и $C_{tot}(N_{tot})$ е специфична за всяка изследвана площ и може да се прилага за високо-разделително картиране, последвано от лабораторно определяне на съдържанието на C_{tot} и N_{tot} за определен набор от избрани локалитети.
3. Оценка на степента на почвена ерозия и преразпределение на почвата по наклонени терени. Този приложен аспект на магнитните изследвания на почви е

тестван за две експериментални площи от България – малка земеделска площ в близост до с.Пожарево (Софийско) (Jordanova et al., 2011) и земеделска земя в близост до експерименталната база на ИПАЗР “Пушкарров” до с. Тръстеник (Русенско) (Jordanova et al., 2014). Методиката за оценка на степента на почвена ерозия и преразпределение на почвеното вещество под въздействие на водна и ветрова ерозия или ерозия в резултат на земеделските практики се базира на сравнението на вариациите на магнитните параметри по профили на ненарушени (не ерозирали) почви и такива, засегнати от ерозия. Изследвайки площното разпределение на магнитния сигнал на почвите от повърхностните хоризонти и сравнявайки го с магнитните характеристики за различни дълбочини на ненарушения профил може да се получи информация за преразпределението на почвения материал по даден склон.

4. Оценка на степента на замърсяване на почвите от антропогенни източници (включително индустриални предприятия – минно-добивна, металургична, петролна, химическа; автомобилен трафик и селскостопанска дейност). Тази възможност за приложение на магнетизма на почвите за решаване на конкретни проблеми на замърсяването на околната среда се базира отново върху факта, че незамърсените почвени профили на различни типове почви се характеризират както със специфичен характер на изменение на свойствата в дълбочина, така и с известен диапазон на вариация на магнитните характеристики на почвите от повърхностния хоризонт. Ако дадена почва е замърсена от антропогенно въздействие (емисии от промишлени производства, емисии от транспорта, ТЕЦ и др.), то нейния магнитен сигнал (магнитна възприемчивост и намагнитености) ще бъде значително по-висок от този, характерен за незамърсена почва от същия тип. Освен това, хоризонтите, засегнати от антропогенно замърсяване ще показват различно поведение на магнитните характеристики в дълбочина.

ОСНОВНИ ПРИНОСИ В ДИСЕРТАЦИЯТА

НАУЧНИ:

1. Оригинален научен принос в дисертацията е представеното обобщение на получените детайлни данни за магнитните свойства по почвени профили от различен тип от територията на България. Получени са нови данни и са обогатени съществуващите знания на международно ниво за връзката между магнитната минералогия на добре аерираните почви, от една страна, и концентрацията и размерите на железните окиси, възникнали в резултат на педогенезиса.

2. Получените нови данни за магнитните свойства на почвите в България допринасят за изясняването на механизма на магнитното обогатяване на почвите с аеробни условия на средата. Те са в подкрепа на изказаната хипотеза (Barron & Torrent, 2002) за директно формиране на силномагнитен магхемит с наноразмери от присъстващия ферихидрит (продукт от изветрянето на литогенните минерали в почвообразуващата

скала). Този резултат спомага за изясняването на съществуващите виждания относно същността на процеса на педогенно магнитно обогатяване на почвите.

3. За пръв път е предложена хипотеза за начина на възникване на педогенните еднородни частици магнетит в почвите, характеризиращи се с анаеробни условия на средата като хидроморфните, псевдоподзолистите почви и смолниците. В резултат на анализа на данните от мулти-дисциплинарните изследвания за различни почвени профили е изказана хипотезата, че еднородният магнетит е образуван в резултат от трансформациите на ферихидрита, продуктите на редукционното разлагане на окисите на желязото и бактериалната дейност.

4. Получените нови данни за магнитната възприемчивост на почвите от повърхностните хоризонти от територията на България позволяват да се дефинира големината на сигнала, в зависимост от който магнитните свойства на почвите се доминират от педогенната фракция (почви с $\chi < 100 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) или от приноса на магнитния сигнал от литогенната компонента ($\chi > 100 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$).

5. Получени са нови данни за вида и размера на силномагнитната педогенна фракция в обогатените със суперпарамагнитни частици повърхностни хоризонти на почвите от България. Чрез анализ и сравнение на експерименталните данни с такива за добре характеризирани синтетични образци е установено, че педогенната силно магнитна фракция за тези почви е представена от магхемит с размери на зърната (d) около $0.016 \mu\text{m}$.

6. Установено е, че картата на пространственото разпределение на магнитната възприемчивост на почвите от повърхностните хоризонти от България в използвания мащаб показва значително сходство с опростената геоложка карта и следователно - с литологията. Доминиращата роля на литологията е доказана и от клъстерния анализ. Тези резултати потвърждават изводите, получени в досегашните публикации за магнетизма на почви от други страни.

7. За пръв път в магнитните изследвания на почви е направен пространствен анализ на географското местоположение на областите, в които се наблюдава оптимална комбинация на почвообразуващите фактори за синтез на педогенни суперпарамагнитни и еднородни силномагнитни частици.

8. Представени са нови данни, на базата на които могат да се направят обобщения относно ролята на различните фактори за формирането на магнитния сигнал на почвите. Установено е, че най-голям дял от 30% за обяснение на вариациите в базата магнитни данни има концентрацията на силномагнитната фракция, следвана от приноса на концентрацията и размера на зърната на педогенната фракция. Третият фактор е свързан с ефекта от присъствието на по-едри магнитни минерали унаследени от почвообразуващата скала.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ:

1. Предложен е нов параметър - честотно-зависимата магнитна възприемчивост (χ_{fd}) - който може успешно да се използва за доуточняване на ареала на разпространение на почвите от даден тип, и по-специално за разграничаване на черноземите и файоземите от лувисолите, с които често имат граничещи ареали на разпространение.
2. На базата на изготвената карта на магнитната възприемчивост на незамърсени почви от повърхностните хоризонти в България е създадена основата за приложението на магнитометричния метод за оценка на антропогенното замърсяване.
3. Получените нови данни за връзката между големината на магнитната възприемчивост на почвите от даден тип и общото съдържание на фосфор, общ азот и общ въглерод, позволяват използването на тази магнитна характеристика за начална детайлна оценка на относителното съдържание и вариациите на тези елементи в прецизното земеделие.

ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА

- Койнов, В., Кабакчиев, И., Бонева, К., 1998. Атлас на почвите в България. Земиздат. София. 320 стр.
- Нинов, Н., 2002. Почви. В: "География на България" ред. Копралев, И., Йорданова М., Младенов, Ч., Географски и-т, БАН, изд. ФорКом, стр. 277 – 303.
- Танов, Е. и кол., 1956. Почвена карта на Народна Република България. 1:200 000. Главно Управление по Геодезия и Картография, София.
- Христов Б., Теохаров М., 2008. Генетико–диагностични особености на почви, дефинирани като силно ерозирани Черноземи. Почвознание агрохимия и екология, № 2, 37-44.
- Barron, V. and Torrent, J., 2002. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2801-2806.
- Bozilova, E. and Tonkov, S., 2000. Pollen from Lake Sedmo Rilsko reveals southeast European postglacial vegetation in the highest mountain area of the Balkans. *New Phytol.*, 148, 315-325.
- Cornell, R., Giovanoli, R., Schindler, P., 1987. Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals*, 35 (1), 21-28.
- Cornell R. and Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses.* Weinheim, New York.
- Darnley, A., Bjorklund, A., Bolviken, B., Gustavsson, N., Koval, P., Plant, J., Steenfelt, A., Tauchid, M., Xuejing, X., Garrett, R., Hall, G., 1995. *A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management. Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Report of IGCP Project 259.* UNESCO Publishing, Earth Sciences 19, ISBN: 92-3-103085-X.
- de Jong, E., 2002. Magnetic susceptibility of Gleysolic and Chernozemic soils in Saskatchewan. *Canadian Journal of Soil Science* 82, 191–199.
- Dearing J. A., Hay K. L., Baban S. M. J., Huddleston A. S., Wellington E. M. H., Loveland P. J., 1996b. Magnetic susceptibility of soil: an evaluation of conflicting theories using a national data set. *Geophys. J. Int.*, 127, 728-734.

- Dearing J.A., Dann R.J.L., Hay K., Lees J.A., Loveland P.J., Maher B.A., O'Grady K., 1996a. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophys. J. Int.*, 124, 228 – 240.
- Dearing, J., Bird, P. Dann, R., Benjamin, S., 1997. Secondary ferrimagnetic minerals in Welsh soils: a comparison of mineral magnetic detection methods and implications for mineral formation. *Geophys. J. Int.*, 130, 727-736.
- Dunlop, D. and Ozdemir, O., 1997. *Rock Magnetism. Fundamentals and frontiers*, (D. Edwards, ed.), Cambridge Studies in Magnetism, Cambridge University Press.
- Evensen, N., Hamilton, P., O'Nions, R. 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1199-1212.
- Fassbinder, J.W.E., Stanjek, H. and Vali, H, 1990. Occurrence of magnetic bacteria in soil. *Nature*, 343, 161-163.
- Faßbinder J.W.E., Stanjek H., 1993. Occurrence of bacterial magnetite in soils from archaeological sites. *Archaeologia Polona* 31: 117–128.
- Gjurov, G. and Artinova, N. 1999. Climatic conditions for the formation of red soils in Bulgaria. *Bulg.J.Agricult.Sci.*, 5, 60-64.
- Grimley D. and Arruda N., 2007. Observations of magnetite dissolution in poorly drained soils. *Soil Science*, Vol. 172, No. 12, 968–982.
- Hansel, C., Benner, S., Neiss, J., Dohnalkova, A., Kukkadapu, R., Fendorf, S., 2003. Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2977-2992.
- Hansel, C., Learman, D., Lentini, C., Ekstrom, E., 2011. Effect of adsorbed and substituted Al on Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 4653-4666.
- Hunt, C., Singer, M., Kletetschka, G., TenPas J., Verosub, K., 1995. Effect of citrate-bicarbonate dithionite treatment on fine-grained magnetite and maghemite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 130, 87 – 94.
- Jenny, H., 1941. *Factors of soil formation. A system of quantitative pedology*. R. Amundson, Dover Publ. Inc., New York (edition 1994).
- Jordanova D., Jordanova, N., Atanasova, A., Tsacheva, Ts., Petrov, P., 2011. Soil tillage erosion estimated by using magnetism of soils – a case study from Bulgaria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 183 (1-4), 381-394.
- Jordanova D., Jordanova N., Petrov P., 2014. Pattern of cumulative soil erosion and redistribution pinpointed through magnetic signature of Chernozem soils. *Catena*, 120, 46-56.
- King, J., and Channell J., 1991. Sedimentary magnetism, environmental magnetism, and magnetostratigraphy. In: *U.S. National Report to the International Union of Geodesy and Geophysics*, *Rev. Geophys. Suppl.*, 29, 358–370.
- Kletetschka, G. and S. K. Banerjee, 1995. Magnetic stratigraphy of Chinese loess as a record of natural fires. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1341-1343.
- Kravchenko A., Bullock, D.G., 1999. A comparative study of interpolation methods for mapping soil properties. *J. Agronomy*, 91, 393 – 400.
- Kruiver, P., Dekkers M., Heslop, D., 2001. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetization. *Earth and Planetary Science Letters* 189, 269-276
- Le Borgne, E., 1955. Susceptibilité magnétique anormale du sol superficiel. *Annales de Geophysique*, v. 11, p. 399–419.
- Liu, Q., Barrón, V., Torrent, J., Eeckhout, S., Deng, C., 2008. Magnetism of intermediate hydromaghemite in the transformation of 2-line ferrihydrite into hematite and its paleoenvironmental implications. *J. Geophys. Res.*, 113, paper No B01103, doi: 10.1029/2007JB005207.

- Liu, Q. S., Torrent, J., Barron, V., Duan, Z. Q., Bloemendal, J., 2011. Quantification of hematite from the visible diffuse reflectance spectrum: effects of aluminium substitution and grain morphology. *Clay Minerals*, 46, 137–147.
- Liu Z., Liu Q., Torrent J., Barron V., Hu P., 2013. Testing the magnetic proxy χ_{FD}/χ_{IRM} for quantifying paleoprecipitation in modern soil profiles from Shaanxi Province, China. *Global and Planetary Change* 110, 368–378.
- Lovley, D., 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. Rev.*, 55, 259–287.
- Lu, S.-G., Zhu, L., Yu, J.-Y., 2012. Mineral magnetic properties of Chinese paddy soils and its pedogenic implications. *Catena*, 93, 9–17.
- Lyons, R., Oldfield, F., Williams, E. 2011. The possible role of magnetic measurements in the discrimination of Sahara/Sahel dust sources. *Earth Surf. Process. Landforms*, DOI: 10.1002/esp.2268.
- Maher, B., 1986. Characterization of soils by mineral magnetic measurements. *Phys. Earth Planet. Inter.* 42, 76–92.
- Maher, B., 1998. Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.* 137, 25–54.
- Maher, B., and Taylor, R., 1988. Formation of ultra fine-grained magnetite in soils. *Nature*, 336, 368–370.
- Mahowald, N., Muhs, D., Levis, S., Rasch, Ph., Yoshioka, M., Zender, C., Luo, C., 2006. Change in atmospheric mineral aerosols in response to climate: Last glacial period, preindustrial, modern, and doubled carbon dioxide climates. *J. Geophys. Res.*, 111, D10202, doi:10.1029/2005JD006653.
- McBratney AB, Webster R, 1986. Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. *J. soil sci.* 37, 617–639.
- Muhs, D. and Budahn, J., 2009. Geochemical evidence for African dust and volcanic ash inputs to terra rossa soils on carbonate reef terraces, northern Jamaica, West Indies. *Quaternary International* 196, 13–35.
- Muhs, D. Budahn, J., Skipp, G., Prospero, J., Patterson, DeAnna, Arthur Bettis III, E., 2010. Geochemical and mineralogical evidence for Sahara and Sahel dust additions to Quaternary soils on Lanzarote, eastern Canary Islands, Spain. *Terra Nova*, 22, 6, 399–410.
- Mullins, C., 1977. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science - a review. *J. Soil Sci.*, 28, 223–246.
- Nordt, L., Driese, S., 2010. New weathering index improves paleorainfall estimates from Vertisols. *Geology*, 38 (5), 407–410. Doi: 10.1130/G30689.1.
- Owliaie, H., Heck, R., Abtahi, A., 2006. The magnetic susceptibility of soils in Kohgilouye, Iran. *Can. J. Soil Sci.*, 86: 97–107.
- Peters, C. and Dekkers, M.J., 2003. Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. *Phys. Chem. Earth*, 28, 659–667.
- Peters, C., 2001. Statistics for Analysis of Experimental Data. In: *Environmental Engineering Processes Laboratory Manual*, S. E. Powers, Ed., AEESP, Champaign, IL
- Petrovsky E, Elwood B. 1999. Magnetic monitoring of air-, land- and water pollution. in: *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*, eds. B. Maher and R. Thompson, Cambridge Univ. Press, 279–322.
- Schaetzl, R. and Anderson, A., 2009. *Soils. Genesis and geomorphology*. Cambridge Univ. Press, UK. ISBN 978-0-521-81201-6.
- Schwertmann, U., 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: “Iron in Soils and Clay Minerals”, eds. Stucki, J.; Goodman, B. and Schwertmann, U.; NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, vol. 217, Reidel Publ. Company, pp. 267–308.

- Shishkov, T. and Kolev, N., 2014. The Soils of Bulgaria. World Soils Book Series. Series editor Prof. Alfred E. Hartemink. Springer Science+Business Media Dordrecht 2014, ISBN 978-94-007-7784-2 (eBook), pp. 205.
- Singer, M.J. and Fine, P., 1989. Pedogenic factors affecting magnetic susceptibility of Northern Californian soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1119-1127.
- Singer, M., Verosub, K., Fine, P., TenPass, J., 1996. A conceptual model for the enhancement of magnetic susceptibility in soils. *Quaternary International*, 34-36, 243-248.
- Stanjek, H., Fassbinder, J. W. E., Vali, H., Wiigele, H., and Graf, W., 1994. Evidence of biogenic greigite (ferromagnetic Fe₃S₄) in soil: *Eur. J. Soil Sci.* 45, 97-103.
- Taylor C.C. and Burrough, P.A., 1986. Multiscale sources of variation in soil: III. Improved methods for fitting the nested model to one-dimensional semivariograms. *Mathematical Geology*, 18, 811 – 821.
- Taylor, R.M., Maher, B.A., Self, P.G., 1987. Magnetite in soils. I: The synthesis of single-domain and superparamagnetic magnetite. *Clay Minerals*, 22, 411 – 422.
- Teoharov, M. and Arsova, A. 1999. Morphogenetic and physico-chemical nature of Terra Rossa from Slaviyanka mountain. *Bulg. J. Agricult. Sci.*, 5, 70-73.
- Thompson, R. and Oldfield, F., 1986. *Environmental Magnetism*. Allen&Unwin, London.
- Tonkov, S. and Marinova, E., 2005. Pollen and plant macrofossil analyses of radiocarbon dated mid-Holocene profiles from two subalpine lakes in the Rila Mountains, Bulgaria. *The Holocene* 15,5, 663-671.
- Tonkov, S., Bozilova E., Possnert G., Velcev A., 2008. A contribution to the postglacial vegetation history of the Rila Mountains, Bulgaria: The pollen record of Lake Trilistnika. *Quaternary International* 190 , 58–70.
- Tonkov, S., Possnert G., Bozilova E., 2011. The Lateglacial in the Rila Mountains (Bulgaria) revisited: The pollen record of Lake Ribno (2184 m). *Review of Palaeobotany and Palynology* 166, 1–11.
- Torrent, J., Barrón, V., Liu, Q., 2006. Magnetic enhancement is linked to and precedes hematite formation in aerobic soil. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L02401, doi: 1029/2005GL024818.
- Torrent, J., Liu, Q.S., and Barrón, V., 2010a. Magnetic susceptibility changes in relation to pedogenesis in a Xeralf chronosequence in northwestern Spain. *European Journal of Soil Science*, v. 61, p. 161–173.
- Torrent, J., Liu, Q.S., Barrón, V., 2010b. Magnetic susceptibility changes in relation to pedogenesis in a Xeralf chronosequence in northwestern Spain. *Eur. J. Soil Sci.* 61, 161–173.
- Van Velzen, A., Dekkers, M., 2000. Low temperature oxidation of magnetite in loesspaleosol sediments: a correction of rock magnetic parameters. *Stud. Geophys. Geod.* 43, 357–375.
- Velizarova, E. and Popov, G. 1999. Study of the mineralogical composition of Cinnamonic forest soils from South-Eastern Bulgaria. *Bulg.J.Agricult.Sci.*, 5, 55-59.
- Vidic, N., TenPas, J., Verosub, K., Singer, M., 2000. Separation of pedogenic and lithogenic components of magnetic susceptibility in the Chinese loess/palaeosol sequence as determined by the CBD procedure and mixing analysis. *Geophys. J. Int.*, 142, 551 – 562.
- Wang J.-S., Grimley D., Xu C., Dawson, J., 2008a. Soil magnetic susceptibility reflects soil moisture regimes and the adaptability of tree species to these regimes. *Forest Ecology and Management* 255, 1664–1673 .
- Wang, R. and Løvlie, R., 2008. SP-grain production during thermal demagnetization of some Chinese loess/palaeosol. *Geophys. J. Int.*, 172, 504–512
- Zhang, M., Karathanasis, A., 1997. Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky Alfisols with perched water tables. *Clay Clay Miner.*, 45, 428-439.
- Žigova, A., Štastný, M., Hladil J., 2014. Mineral composition of rendzic leptosols in protected areas of the Czech Republic. *Acta Geodyn. Geomater.*, Vol. 11, No. 1 (173), 77–88.

ИЗНЕСЕНИ ДОКЛАДИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА:

1. *Jordanova N., Jordanova D., Tsacheva Ts., “The role of soil forming factors and anthropogenic pollution for the signature of soil profiles from East Bulgaria”. **EGU General Assembly, Vienna, Austria**, 2-7 April 2006, oral.*
2. *Jordanova N., Jordanova D. “Magnetic susceptibility mapping and mineral magnetic properties of topsoils developed on highly magnetic lithology”. **10th “Castle Meeting” New Trends in Geomagnetism, Castle of Valtice, Czech Republic**, September 3-8, 2006, oral.*
3. *Jordanova, D., Jordanova, N., Hirt, A., Kretzschmar, R., Barmettler, K.” Development of soil differentiation in Chernozem - Luvic Chernozem – Phaeozem genetic types revealed by their rock magnetic and chemical properties” ; **IUGG XXIV General Assembly 2-13 July 2007, Perugia, Italy**, oral.*
4. *Jordanova, N., Jordanova, D., Kretzschmar, R., Barmettler, K., Hirt, A. “Mineral magnetic properties and soil chemistry of Planosols from south Bulgaria”; **IUGG XXIV General Assembly 2-13 July 2007, Perugia, Italy**, oral.*
5. *Jordanova D, Jordanova N., Hirt A, Petrov P, Kretzschmar R. 2008. “Kinetics of thermal transformations of soil material during laboratory heating experiments”. **11th Castle Meeting, Bojnice Castle, Slovak Republic**, 2008, oral*
6. *Jordanova N, Jordanova D, Hirt A, Petrov P, Kretzschmar R. 2008. “Magnetic expression of pedogenesis in vertisols from Bulgaria”. **11th Castle Meeting, Bojnice, Slovak Republic**, 2008, oral*
7. *Jordanova Neli, Jordanova Diana, Todorova Daniela, Hirt Ann, Petrov Petar. “Relationship between physical properties and magnetism of soils from various pedoenvironments”. **Annual Spring Meeting of the American Geophysical Union (AGU) Toronto, Canada**, 23 – 29 May 2009, poster*
8. *Jordanova Diana, Jordanova Neli, Hirt Ann, Petrov Petar, Kretzschmar Ruben. “Thermal transformations of Chernozem like soil samples during laboratory heating and their implications for revealing degree of soil maturity”. **Annual Spring Meeting of the American Geophysical Union (AGU) Toronto, Canada**, 23 – 29 May 2009, oral*
9. *Jordanova Diana, Jordanova Neli, Petrov Petar, 2010. ”Exploring the link between magnetic signature and physical/chemical parameters of anaerobic soils”. **EGU General Assembly, Vienna, Austria**, 2-7 May 2010. poster*
10. *Jordanova Diana, Jordanova Neli, Werban Ulrike. “Geophysical methods applied for characterization of alluvial soils near Rosslau (Germany)”. **16th International MESAEP Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, September 24 - 27, 2011, Ioannina, Greece**. oral*
11. *Ivanova Desislava, Jordanova Diana, Jordanova Neli. “Magnetic properties of soil samples from Lany (Czech Republic) and their relationship to the soil physical characteristics”. **2nd Biennial Meeting of the Latin-American Association of Paleo magnetism and Geomagnetism (LATIN MAG)**, November 23-26 2011, Tandil, Argentina. Poster*
12. *Jordanova N., Jordanova D.. “Magnetic properties of soils developed under different environmental settings” **“EuroSoil 2012-For the benefit of Mankind and Environment”**, 2-6 July 2012, Bari, Italy*

13. Jordanova D., *Jordanova N.*, Petrov P., Petrovsky E. "Pedogenic iron oxides in two Luvisols from Bulgaria, developed under continental Mediterranean climate. **EGU General Assembly, Vienna, Austria**, 21-27 April 2012.
14. Jordanova D., *Jordanova N.* "Magnetic properties of iron (oxy)hydroxides in a sub-alpine Humic Cambisol". **"EuroSoil 2012-For the benefit of Mankind and Environment"**, 2-6 July 2012, *Bari, Italy*

ПУБЛИКАЦИИ ПО ЧАСТИ ОТ ДИСЕРТАЦИЯТА:

Jordanova D., *Jordanova N.*, Petrov P., Tsacheva, T., 2010. Soil development of three Chernozem-like profiles from North Bulgaria revealed by magnetic studies. *Catena*, 83, 158-169.

Jordanova N., Jordanova, D., Petrov, P. , 2011. Magnetic imprints of pedogenesis in Planosols and Stagnic Alisol from Bulgaria. *Geoderma*, 160, 477-489.

Jordanova, D. , *Jordanova, N.*, Werban, U., 2013. Environmental significance of magnetic properties of Gley soils near Rosslau (Germany). *Env. Earth Sci.*, 69 (5), 1719-1732.

Jordanova, N. , Jordanova, D., Liu, Q., Hu, P., Petrov, P., Petrovský, E., 2013. Soil formation and mineralogy of a Rhodic Luvisol - insights from magnetic and geochemical studies. *Global and Planetary Change*, 110, 397-413.