

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

**ПРИЛОЖИМОСТ НА ГЕОФИЗИЧНИТЕ  
МАГНИТНИ МЕТОДИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ НА  
АНТРОПОГЕННОТО ЗАМЪРСЯВАНЕ НА  
ПОЧВИ И СЕДИМЕНТИ ОТ ИНДУСТРИАЛНА  
ДЕЙНОСТ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

на

**ДИСЕРТАЦИЯ**

за придобиване на образователна и научна степен “доктор”  
по специалност 4.4. “Науки за Земята”  
научна специалност “Земен магнетизъм и гравиметрия”

на

**Антония Христофорова Мокрева**

Научен ръководител:  
проф. дн Даниела Йорданова

София, 2020 г.

Дисертационната работа съдържа 230 страници (без приложенията), включва 207 фигури и 30 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съвпадат с тези в дисертацията. Библиографията обхваща 175 заглавия.

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

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от разширен семинар на Департамент “Геофизика” към НИГГГ – БАН, проведен на 28.09.2020 г.

## Благодарности

*Бих желала да изкажа дълбока благодарност на моя научен ръководител, проф. дн Даниела Йорданова, която ме привлече към научните разработки и постижения в своята професионална област.*

*Изказвам благодарност на доц. д-р Емилия Черкезова за предоставянето на материалите от археологическия обект Ада тепе за магнитни изследвания, както и на всички колеги от Лабораторията по Палео- и археомагнетизъм за помощта в провеждането на множеството експерименти и измервания. Особено съм задължена и благодарна на гл. ас. д-р Велимира Стоянова, която ми съдейства при пробовземането и оформянето на картите, включени в дисертацията.*

## Резюме

Проблемите на замърсяването на околната среда придобиват голямо значение, особено през последните десетилетия на интензивна урбанизация и индустриализация. Замърсяването на околната среда, дължащо се на различни индустриални дейности, причинява значителни вреди върху почвите, въздуха, водите, а също и върху човешкото здраве. Особено актуален е проблемът за замърсяването на градската среда, където от голямо значение са многобройните източници на антропогенно замърсяване – транспорт, индустриални дейности, производство на електроенергия, отоплителни инсталации и други емисии от човешката дейност.

Геофизичните методи намират все по-широко приложение в практиката не само за изучаване на вътрешния строеж, свойствата и процесите в земната кора и вътрешността на Земята, но също така и при решаването на редица проблеми, свързани със замърсяването на околната среда. Един от тях е магнитният метод. Предимство на метода е, че е бърз, не разрушава материала и околната среда, има висока чувствителност и възможност за приложение “in situ”. Магнитната възприемчивост може да помогне за идентифициране на региони, където почвите съдържат по-високи от средните концентрации на летлива пепел и други антропогенни прахове. Магнитният метод се използва успешно и при анализа на речни седименти, с цел оценка на ерозията и антропогенното замърсяване, а също и в археологията.

**Основната цел** на дисертационния труд е да се провери приложимостта на геофизичните магнитни методи за определяне на антропогенното замърсяване от индустриалната и транспортната дейности на почвите и седиментите.

За постигане на поставената цел са решени следните **задачи**:

1. Детайлно изследване на магнитните свойства на почви и седименти, замърсени от различни антропогенни източници:
  - идентификация на магнитните минерали;
  - изследване на магнитния размер на частиците;
  - разграничаване на антропогенната фракция от литогенната и педогенната фракции;
  - определяне на нивото на “фоновия” магнитен сигнал;
  - оценка на степента на замърсяване на изследваните проби.
2. Провеждане на магнитна сепарация за извличане на силно-магнитната фракция от избрани проби за изследване на единични антропогенни частици посредством сканиращ електронен микроскоп;
3. Подбор на представителна серия проби за валидиране на изводите от магнитите анализи чрез съпоставка с резултатите от химически анализи на съдържанието на набор от тежки метали. Избор на най-подходящ метод за анализ;
4. Интегриране на резултатите от магнитните и немагнитните анализи;
5. Определяне на ефективността на геофизичния магнитометричен метод за оценка на антропогенното замърсяване чрез сравнение на получените резултати за различни обекти на изследване;
6. Дефиниране на най-подходящи обекти и условия за изследване на антропогенното

замърсяване чрез магнитометричния метод.

**Основните резултати могат да се систематизират в следните заключения:**

1) Изследването на магнетизма на почви от силно замърсен район около топлоелектрическите централи и въгледобивните мини от комплекса Марица-Изток демонстрира високата ефективност на магнитния метод като чувствителен индикатор за антропогенното замърсяване на почвата. Резултати от магнитните изследвания, направени в нашето проучване доказват значително замърсяване на почвата в близост до източниците на замърсяване и намаляване на степента на антропогенното натоварване с отдалечаване от източника.

2) В почвите от района на комплекса Марица-Изток присъстват желязо-съдържащи минерали от антропогенната дейност, като магнетит, магхемит, хематит и гьотит. Делът на твърдата компонента при 14 от пробите е между 6 и 24 %, принос за която дават висококоерцитивните минерали гьотит и хематит;  $X = 100-250 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ . Наблюдава се ниска концентрация на SP частици; наличие както на стабилни еднородни (SD) магнетитови частици от педогенен произход, така и на преобладаващо количество многодомени (MD) частици от антропогенен произход. За групата проби със средна магнитна възприемчивост  $X = 50-100 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$  е характерно високо съдържание на SP частици. За групата проби с ниска магнитна възприемчивост  $X=0-50 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$  е характерно наличието на по-голямо количество еднородни (SD) частици от педогенен произход.

3) Магнитните измервания на почвените проби от района на комплекса Марица-Изток свидетелстват за наличието в почвите на силно магнитни едрозърнести магнитни частици, съответстващи на установената минералогия на летящи пепели от България (Veneva et al., 2004; Jordanova et al., 2006). Изследванията със сканиращ електронен микроскоп показват, че в проби с висока магнитна възприемчивост се наблюдават големи сферични частици с високо съдържание на желязо, което е характерно за замърсяване от високотемпературни горивни процеси. В проби с ниска магнитна възприемчивост се откриват частици, съдържащи желязо, които имат неправилна форма и разнообразни размери, което вероятно сочи към педогенния им произход. В съответствие с тяхната магнитна възприемчивост почвените проби могат да се разделят на три групи: 1) незамърсени проби или слабо замърсени проби  $X < 50 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ ; 2) средно замърсени проби  $50 < X < 100 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$  и 3) силно замърсени проби с  $X > 100 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ . В пробите са идентифицирани магнитните минерали магнетит, хематит и гьотит. Повърхностният почвен хоризонт е обогатен на летящи пепели и се характеризира с наличие на големи многодомени и в по-малка степен еднородни частици, свързани с железните окиси в сферули от летящия прах, формирани по време на изгаряне на въглищата.

4) Изследването на магнетизма на почви от три софийски градски парка демонстрира високата ефективност на магнитния метод като чувствителен индикатор за антропогенното замърсяване на почвата. Резултатите от магнитните изследвания доказват, че основният замърсител е автомобилния транспорт. Най-висока степен на замърсяване се наблюдава при почвите, които са в непосредствена близост до големи

транспортни артерии, минаващи през или покрай изследваните паркове. С отдалечаване от транспортните артерии степента на антропогенното натоварване намалява. Наблюдава се и локално замърсяване по протежение на някои от главните вътрешно паркови алеи, свързано с наличие на увеселителни съоръжения.

5) Събраните и анализирани 396 почвени проби от парк Борисова градина позволяват да се картира детайлно степента на антропогенното замърсяване в Борисовата градина.

6) В най-силно замърсените участъци от градските паркове в близост до основните близки транспортни артерии се наблюдават по-едри размери на антропогенните магнитни частици, носители на магнитния сигнал. В най-силно замърсените проби има пренебрежимо малко количество суперпарамагнитни частици и магнитната минералогия се доминира от едри многодоменни силномагнитни частици. Този резултат е в съответствие с хипотезата, че автомобилният трафик е основния източник на замърсяване и факта, че магнитният сигнал на автомобилните емисии се дължи преимуществено на магнетит с многодоменни размери. При пробите с ниска и средна магнитната възприемчивост се забелязват както проби с доминираща минералогия на едри частици, така и проби, за които има смесица от по-едри (вероятно антропогенни) и по-дребни (вероятно литогенни) частици. В слабо замърсените проби може да се идентифицират суперпарамагнитни частици с литогенен произход.

7) И при трите градски парка основни носители на магнитния сигнал са едрите многодоменни частици магнетит. Това е в съответствие с факта, че автомобилният трафик, който е основен замърсител на почвите в района, емитира основно едри магнетитови частици. Магнитният сигнал се доминира от магнитно меки минерали, насищащи се в слаби магнитни полета (магнетит/магхемит). Присъства и магнитно твърда фракция, която обаче има принос от под 10% към магнитния сигнал. В повечето изследвани проби магнитно твърдата фракция се оказва хематит, но в някои от случаите е гьотит. Наблюдаваната доминация на магнетита не е изненадваща, като се има предвид, че основният магнитен минерал в емисиите от дизелови и бензинови двигатели и от спирачната система, е магнетит (Marie et al., 2010)

8) Проведените химични анализи потвърждават, че най-замърсени са почвите от градските паркове, които са разположени в съседство на големи пътни артерии. Корелираността на степента на замърсеност на почвите, оценена по химически метод, с измерените стойности на магнитната възприемчивост свидетелстват за това, че магнитната възприемчивост е добър индикатор на замърсеността на почви от градски паркове. Установената от нас зависимост на магнитната възприемчивост от концентрацията на желязо, мед и олово също е характерна за емисиите от автомобилите (Lu et al., 2005).

9) В изследваните с електронен микроскоп проби с висока степен на замърсяване се установява наличие както на големи магнитни сферули, характерни за процесите на горене в автомобилните, така и на магнитни агрегати с неправилна форма, които освен с процеси на горене могат да са свързани и с абразивни и корозионни процеси. В слабо замърсени почви се наблюдават слабомагнитни частици с литогенен произход.

10) Проведените магнитометрични анализи на седиментни проби от 6 български реки (Камчия, Провадийска, Айтоска, Ахелойска, Русокастренска и Факийска) показват, че магнитната възприемчивост на седиментите от реките от СИ България е много по-ниска от тази на седиментите от реките от ЮИ България. Причината за това не е замърсяването, а доминацията на литогенни силно магнитни частици в седиментите от ЮИ България. Наблюдава се разлика и в размерите на магнитните частици в речните седименти от СИ България и от ЮИ България. Докато при реките от ЮИ България доминират едрите многодоменни частици, при река Камчия в повечето проби сериозен принос имат и по-дребни суперпарамагнитни частици (с изключение на две силно замърсени проби, в които доминират едрите магнетитови частици). При река Провадийска в нито една проба не се установява доминация на едрите магнитни частици.

11) В замърсените речни седименти от СИ България доминира приноса на силно-магнитен минерал (магнетит) най-вероятно с антропогенен произход. В пробите от незамърсените участъци се установява принос и на високо-коерцитивен минерал (предимно гьотит, но и хематит в някои проби). Наблюдаваната корелация между степента на замърсеност и магнитната възприемчивост за пробите от р. Камчия и р. Провадийска показват, че магнитният метод може да се използва за бърза и евтина оценка на замърсеността на речни седименти от реките от североизточна България.

12) Поради доминиращия принос на литогенни едри частици в седиментите на реките от ЮИ България анализът на магнитната минералогия установява единствено минерал от магнетитов тип при реките Факийска и Русокастренска. При Айтоска и Ахелойска река се наблюдават и висококоерцитивните гьотит и хематит. Магнитните характеристики не дават еднозначен отговор на въпроса има ли значимо антропогенно замърсяване за 4-те реки от ЮИ България. Статистическите оценки обаче са затруднени от много малкото изследвани проби от 4-те реки от ЮИ България.

13) Проведените пилотни изследвания на магнитните свойства на различни материали от геоморфоложки обвързани точки от Ада тепе показва потенциала на този подход за бързо, ефективно и точно класифициране и идентифициране на основните типове материали. Концентрацията на силномагнитните минерали магнетит/магхемит, образувани в процеса на човешкото въздействие, е прецизен индикатор за степента на промяна на изходния материал.

14) В отделни локалитети от източните и североизточните склонове на Ада тепе се наблюдава силно завишена магнитна възприемчивост на материалите от отвали, достигащи стойности, дори по-високи от тези за почвите. Поради това, може да се изкаже преположението, че в тези локалитети е вероятно използването на огън в процеса на древен рудодобив.

## СТРУКТУРА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Дисертацията е структурирана в шест глави, увод, приноси и списък с цитираната литература. Уводната част и първите 3 глави представят целите, задачите, проблемите в изследването на замърсяването на градската среда и източниците на това замърсяване,

замърсяването на речни седименти, индустриалното замърсяване от топлоелектрически централи, основните понятия от магнетизма, съвременното състояние на магнитометричните изследвания за оценка на антропогенното замърсяване. В Глави 4, 5 и 6 са изложени експерименталните данни и е направена дискусия върху получените резултати съответно за почви от района на комплекса Марица-Изток и от три градски парка в София, за речни седименти от 6 източнобългарски реки и за материали от археологическия обект Ада тепе.

**Във Въведението** се разглежда актуалността на изследванията. Дефинирани са основната цел и поставените задачи за нейното постигане.

В **Глава 1 „Теоретична част“** са разгледани основни понятия от магнетизма на веществата. Разгледани са основните групи вещества в зависимост от техните магнитни свойства – диамагнити, парамагнити и феромагнити. По-подробно е изложена същността на феромагнетизма, различните типове феромагнити (същински феромагнити; феримагнити, антиферомагнити и антиферомагнити с паразитен феримагнетизъм). Разгледани са хистерезисните криви и техните параметри. По-подробно е разгледан въпроса за доменната структура на веществото и свойствата на частици с различен брой домени. Домените възникват поради стремежа на всяка система към състояние с минимална енергия. Поради това по-големите частици се разделят на области (домени), в които посоката на намагнитеността на отделните магнитни моменти е еднаква, а посоката на намагнитеността в отделните домени е такава, че максимално да се компенсира резултантната намагнитеност. Частици съставени от два до шест домена се наричат псевдоеднодоменни, а такива от повече от шест домена са многодоменни. При намаляване размера на частицата се достига до т.нар. праг на еднодоменност и частицата преминава в еднодоменно състояние. Разглежда се и суперпарамагнетизма като форма на магнетизъм в частици с наноразмери, в които намагнитеността може произволно да променя посоката си под въздействие на топлинни флуктуации.

Дефинирани са т.нар. безхистерезисна остатъчна намагнитеност (ARM) и изотермична остатъчна намагнитеност (IRM), които заедно с магнитната възприемчивост ( $\chi$ ) са параметри, широко използвани за определяне на концентрацията, вида и размера на феромагнитните частици. Представени са основните емпирично получени зависимости на различните магнитни характеристики от вида на железния окис и размера на зърната, които се използват много често при магнитодиагностичните изследвания. Систематизирани са основните характеристики на най-често срещаните феромагнитни минерали – магнетит, магхемит, хематит, гьотит, титаномагнетит, пиротит – като структура, температура на Кюри/Неел; стабилност спрямо нагриване и др. След това са разгледани основните феромагнитни минерали, които се срещат в почви, в речни седименти и в антропогенни материали. В края на главата се разглеждат основните източници на замърсяване от индустрията, от транспорта и от земеделието.

В **Глава 2 „Съременно състояние на изследванията по темата на дисертацията“** е направен кратък литературен обзор на съвременното състояние на



проблема и използването на магнитния метод при изследване на замърсяването на почвите и на речни седименти, както и магнетизма на археологически материали.

Наличието на техногенни магнитни частици може да бъде установено лесно с геофизични методи, поради силно магнитните свойства на тези частици. Магнитната възприемчивост е най-бързо и най-лесно измерваният магнитен параметър. Неговата стойност е правопрпорционална на количеството и зависи от типа магнитен минерал в съответната проба (при лабораторни измервания описвана посредством мас-специфичната магнитна възприемчивост) или в даден обем от почви/седименти (в случая на полеви измервания, описвана от обемно специфична магнитна възприемчивост). Високи стойности на магнитната възприемчивост съответстват на големи концентрации на магнитните минерали (Maher, 1986; Thompson and Oldfield, 1986; Versoub and Roberts, 1995). Това позволява да се използва измерването на магнитната възприемчивост на горния почвен слой за оценяване на количеството отложена в почвите индустриална или градска прах. В много случаи висока стойност на магнитната възприемчивост показва увеличено съдържание на тежки метали, свързани с техногенни магнитни частици (Strzyszc et al., 2000; Strzyszc et al., 2006; Magiera et al., 2007; Jordanova et al., 2008; Fürst et al., 2009).

Магнитометричният метод за оценка на степента на антропогенно замърсяване на почви, седименти, растителни и прахови проби получава широко разпространение от 90-те години на XX век. Такива изследвания са правени в Англия (Dearing et al., 1996; Hay et al., 1997), Чехия (Kapicka et al., 1999), Полша (Strzyszc et al., 1996; Heller et al., 1998), Естония (Bitjukova et al., 1999), Австрия (Hanesch and Scholger, 2002).

В множество изследвания е установена положителна корелация между магнитната възприемчивост измерена в горния почвен слой в градски и индустриални райони и концентрацията на тежки метали (Strzyszc, 1989, 1993; Strzyszc et al., 1996; Georgeaud et al., 1997; Strzyszc and Magiera, 1998; Petrovský et al., 2000; Hanesch and Scholger, 2002; Wang et al., 2005; Matýsek et al., 2008).

В България антропогенното замърсяване на почви и седименти с геофизични магнитни методи започва да се изучава след 2000 година (Jordanova et al., 2001; Jordanova et al., 2006; Jordanova et al., 2008; Jordanova et al., 2010; Jordanova et al., 2013; Jordanova et al., 2014; Петров, 2015; Mokreva et al., 2016; Jordanova et al., 2016; Jordanova et al., 2017). Изследвани са много райони на страната: София (Кремиковци) (Jordanova et al., 2006), долината на р. Огоста (Jordanova et al., 2013), град Русе (Jordanova et al., 2006; Petrov et al., 2012), ТЕЦ Марица-Изток (Jordanova et al., 2006; Mokreva et al., 2017), град Девня (ТЕЦ Девня) (Jordanova et al., 2006).

Множество изследвания на магнитните характеристики на градски почви са проведени предимно в силно индустриализирани градове, включително Пекин (Zheng and Zhang, 2008), Шанхай (Hu et al., 2007), Нанджинг (Duan et al., 2010), Хангджоу (Lu and Bai, 2006, 2008; Lu et al., 2008), Вухан (Yang et al., 2007, 2012), Ланджоу (Xia et al., 2011; Wang et al., 2013), Ксюджоу (Wang and Qin, 2005; Wang, 2013a, 2013b), Мексико

(Morton-Bermea et al., 2009) и Исхафан (Karimi et al., 2011). По-малък брой изследвания са правени за средноголеми и малки градове.

Магнитните методи са използвани и за оценка на замърсяването и преноса на речни седименти (Scoullou et al., 1979; Scholger, 1998; Petrovsky et al., 2000; Yang et al., 2008). Магнитни свойства на седиментите се използват често за изследване за източниците на седименти, вливащи се в речни системи, езера и морски басейни, както и за реконструиране на палеогеографски и палеоклиматични процеси и за оценка на мерките срещу ерозията в силно ерозирали части на водосборните басейни (Thompson and Oldfield, 1986; Zhang et al., 2008; Hatfield and Maher, 2009; Wang et al., 2011a; Collins et al., 2012; Nguyen et al., 2016; Pulley and Rowntree, 2016; Mzuza et al., 2017). Магнитните методи в сравнение с други методи за трасиране на източниците на седименти са бързи, евтини и неразрушителни за средата (Thompson and Oldfield, 1986; Walden et al., 1997). Магнитната минералогия на седиментите се влияе от литологията, сортирането на седиментите и от пост седиментационни процеси (Singer and Fine, 1989; Grimley et al., 2004; Walden et al., 1997; Owens et al., 1999; Walling, 2005; Fialová et al., 2006; Zhang et al., 2008; Wilkinson et al., 2013; Mzuza et al., 2017). В няколко проучвания е демонстрирано, че магнитните свойства на седиментите са чувствителни към размера на седиментите частици, които от своя страна се влияят силно от хидродинамичните процеси (Zhang and Yu, 2003; Oldfield et al., 2009; Hatfield and Maher, 2009; Liu et al., 2010). Следователно, седименти от един и същи източник могат да имат силно различаващи се магнитни свойства по протежение на съответната речна система, поради сортирането на седиментите при пренасянето им от водните маси.

В България замърсяването на речни седименти е изследвано в работата на Jordanova et al., 2013, като са проведени магнитни и геохимични анализи на 84 почвени проби от алувиалната равнина на река Огоста (разположена в северозападна България) и нейните притоци. Целта на изследването е да се установят пътищата на замърсяването, както и ролята на железните окиси при мобилизацията, вертикалното преразпределение и проявата на различни тежки метали във флувиалните почви. Изследвани са три дълбочинни почвени профила, един от незамърсен локалитет, един от слабо замърсен локалитет и един от силно замърсен локалитет. Най-силен магнитен сигнал, както и най-високи концентрации на арсен (As), олово (Pb), цинк (Zn), и мед (Cu) са установени в горния почвен слой на ниски заливни тераси на река Огоста. Изследването на почвените профили от слабо замърсени локалитети и незамърсени фонови локалитети показва увеличение на магнитната възприемчивост и концентрацията на тежки метали в дълбочина по профила, което вероятно се дължи на миграцията в дълбочина на желязото и другите тежки метали или на минали наводнявания със замърсени води от минна дейност.

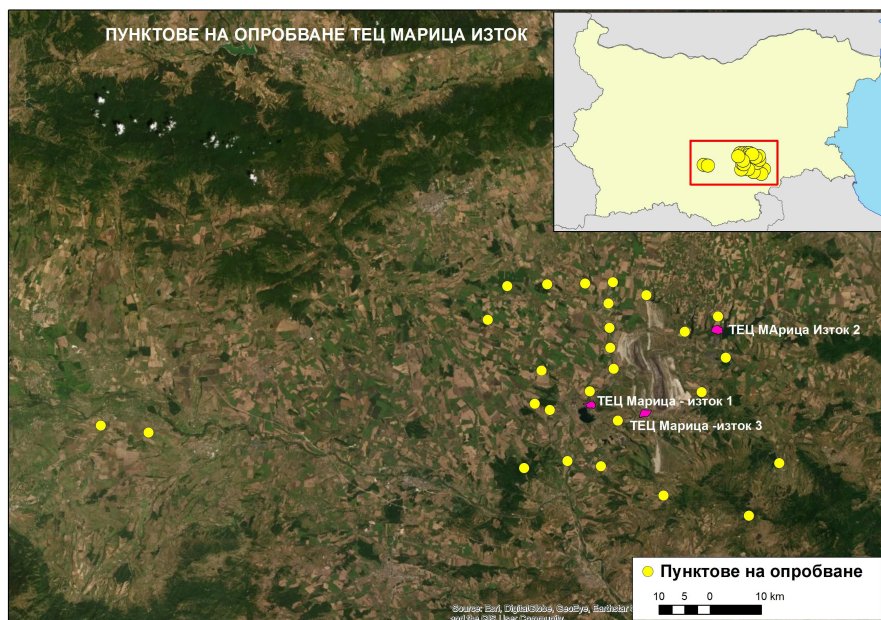
Магнитните методи се използват широко при анализа на материали от археологически обекти (Aitken, 1974; Gibson, 1986; Clark, 1990; McClean and Kean, 1993; Dalan and Banerjee, 1998; Peters and Thompson, 1998; Marmet et al., 1999; Becker, 1999; Garrison, 2001; Canti and Linford, 2000). Могат да се отличат четири основни

механизма, генериращи магнитни аномалии в археологични обекти: 1) увеличение на магнитната възприемчивост на веществото в резултат от (а) обгаряне или (б) ферментация; 2) образуване на бактериален магнетит във веществото; 3) усилване на магнитния сигнал поради по-високото съдържание на силно магнитна пепел; 4) термоостатъчна намагнитеност.

**В Глава 3 „Методология на изследванията”** е дадена информация за локациите и методологията на пробовземането, както и за използваните методи за анализ на пробите – магнитни и немагнитни.

Избрани са четири обекта на изследване в България: (1) ТЕЦ Марица-Изток 1, 2 и 3, (2) градски паркове в София – Борисова градина, Ловен парк, Зоологическа градина, (3) шест реки в източна България – р. Камчия, р. Провадийска, р. Айтоска, р. Ахелой, р. Русокастренска и р. Факийска и (4) археологически обект Ада тепе. От тях са събрани почви, седименти и археологически материал. Изборът на районите е направен с цел да има представени урбанизирани области с различен брой на населението, различни индустриални източници, климатични условия, геология и почвена покривка. Събрани са общо 657 бр. пилотни образци, от тях: от почви са 509 бр., от седименти 83 бр. и от археологически материали – 66 бр.

През октомври 2015 г. са събрани 56 проби, от които 30 бр. са от повърхностния почвен хоризонт (0-2 cm) и 26 бр. от профил с дълбочина 0-40 cm (GL-профил) от локалитети в района на ТЕЦ Марица-Изток 1, 2 и 3 и един дълбочинен почвен профил от замърсен локалитет (фиг. 3.1).



*Фиг. 3.1. Карта на изследвания район с отбелязани локалитети от които са взети почвени проби в района на комплекса Марица-Изток.*

Общо са събрани и изследвани за магнитните им характеристики 453 проби в мрежа от 100x100 m от повърхностния 0-2 cm почвен слой от паркове в София (фиг.

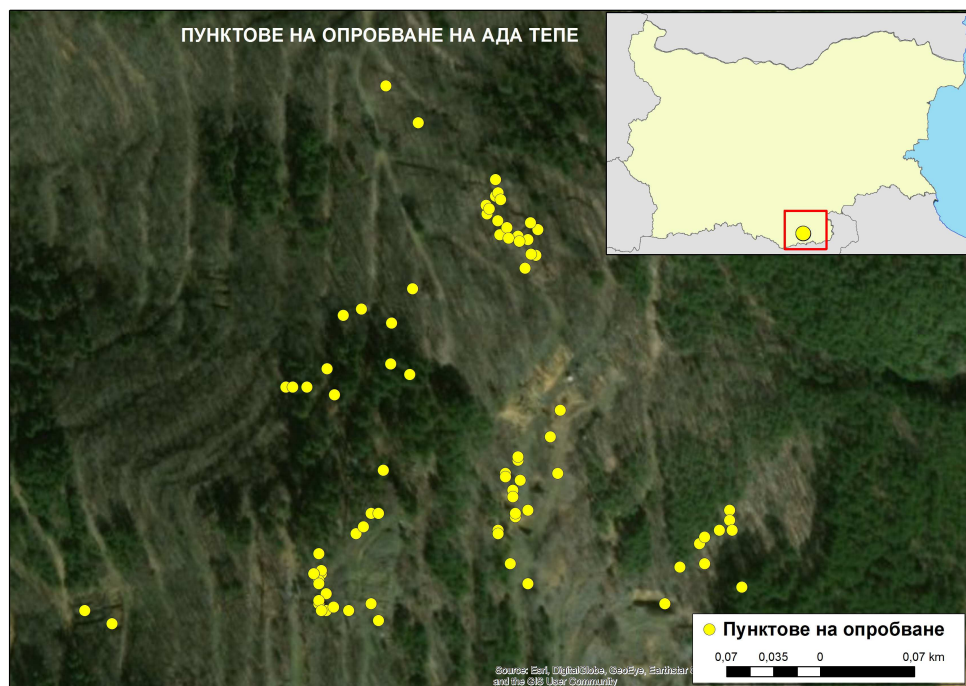
3.2). От Борисовата градина са събрани 396 проби, от Ловния парк – 21 проби и от парк Зоологическа градина – 36 проби.



Фиг. 3.2. Карта на изследвания район с отбелязани локалитети от които са взети почвени проби в трите изследвани градски паркове в София.

Изследвана е магнитната минералогия на колекция от 83 бр. седименти, събрани от няколко реки в източна България – р. Камчия (36 бр.), р. Провадийска (22 бр.), р. Айтоска (9 бр.), р. Ахелойска (9 бр.), Русокастренска (4 бр.) и Факийска (3 бр.).

В дисертационната разработка са показани и резултати от изследването на археологически материали от древната златодобивна дейност от района на Ада тепе (фиг. 3.6). Изследвани са проби от отвалите по склоновете, почва от културните пластове, насипи, археологически материали от огнища. Колекцията се състои от 66 броя проби, върху които са проведени детайлни магнитни изследвания.

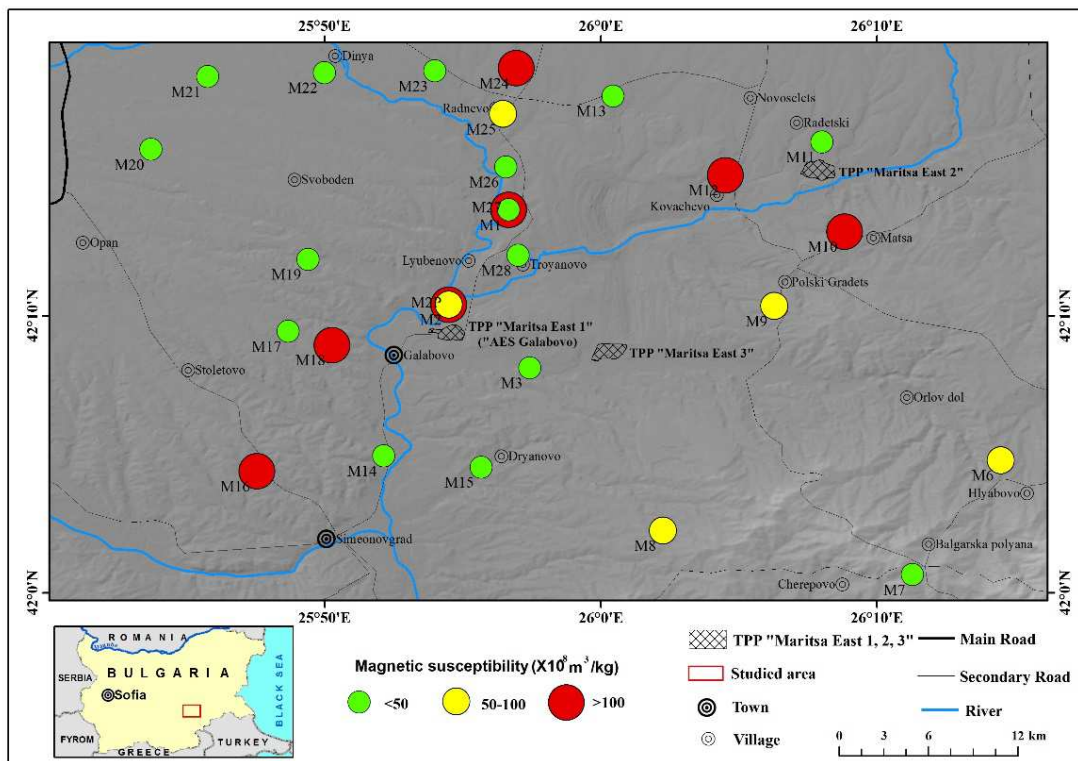


Фиг. 3.6. Карта на изследвания район с отбелязани локалитети от които са взети почвени проби в района на археологически обект Ада тепе.



Върху събраните проби са проведени следните магнитни анализи: Измерване на мас-специфичната магнитна възприемчивост и честотно-зависимата магнитна възприемчивост; придобиване и измерване на лабораторни намагнитености – безхистерезисна остатъчна намагнитеност (ARM) и изотермична остатъчна намагнитеност (IRM); измерване на магнитната възприемчивост при стайна температура. Проведени са и немагнитни анализи: (1) определяне на съдържанието на главните елементи и на някои елементи-следи посредством химическо разлагане с Aqua Regia, като пробите са анализирани в сертифицирана лаборатория (ACME Analytic Ltd., Canada); (2) изследване на елементния състав на минерали/фази в почвени екстракти със сканиращ електронен микроскоп (SEM) JEOL JSM 6390 с INCA Oxford EDS analysis (energy-dispersive spectra).

В следващите три глави са представени резултатите от магнитните и немагнитните анализи на изследваните проби. Глава 4 „Оценка на магнитните свойства и антропогенното замърсяване на почви“ представя резултатите от магнитните и немагнитните анализи с цел оценка на замърсяването на почви от района на комплекса Марица-Изток и от три градски парка в София.



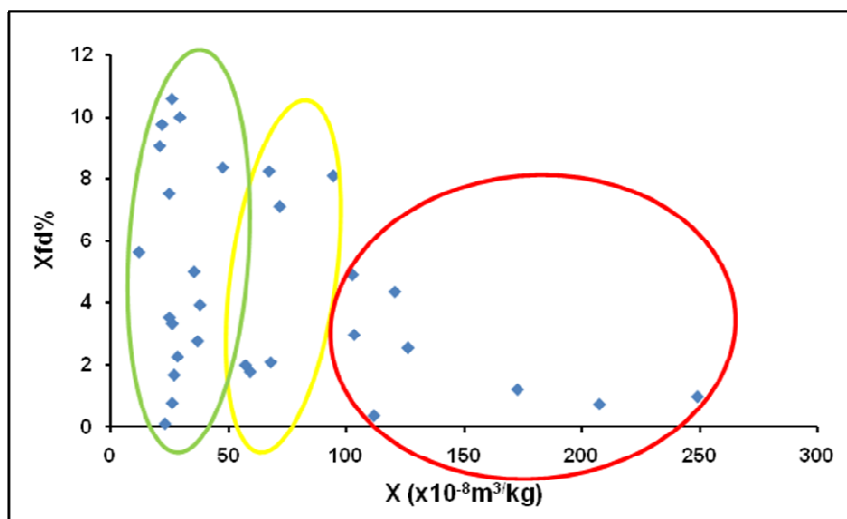
Фиг. 4.1. Магнитна възприемчивост ( $X$ ) на проби от повърхностния почвен слой, взети от района на комплекс Марица-Изток.

Обект на изследване са ТЕЦ Марица-Изток 1, 2 и 3, които са разположени в районите на Гълъбово, Раднево и Стара Загора. Би могло да се предположи, че литоложкия принос към магнитната възприемчивост на почвите от района на ТЕЦ

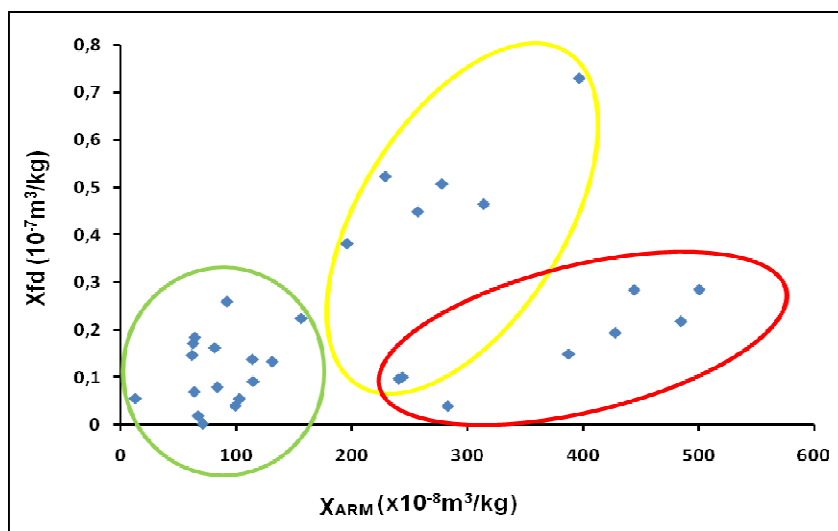
Марица-Изток 1,2,3 не е много голям. Поради това той не доминира в сумарния магнитен сигнал. Имайки предвид, че основните почвени типове в района са Vertisols и Planosols, които се характеризират с много ниска магнитна възприемчивост (Jordanova & Jordanova, 2016, Jordanova, 2016), а получените резултати показват наличие на силен магнитен сигнал в повърхностния слой на почвата, може да се заключи, че той се дължи на антропогенно замърсяване на почвите. Следователно магнитната възприемчивост на почвите в околността на ТЕЦ Марица-Изток 1,2,3 може да се използва като ефективно средство за бързо картиране на антропогенното замърсяване. На фиг. 4.1 се представя магнитната възприемчивост, определена за почвените проби от района на комплекса Марица-Изток. Магнитният сигнал се увеличава в близост до тецовете (фиг. 4.1), както и в близост до пътищата в района (фиг. 4.1).

Представени са зависимостите между магнитната възприемчивост  $X$  и остатъчните намагнитености, честотно-зависимата магнитна възприемчивост и отношенията на различни параметри. Всички анализирани проби са разделени на три групи в зависимост от стойността на магнитната им възприемчивост  $X$ : (1) от 0 до  $50 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  – зелен кръг; (2) от 50 до  $100 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  – жълт кръг и (3) над  $100 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  – червен кръг (фиг. 4.1).

На фиг. 4.3 е представена зависимостта между магнитната възприемчивост ( $X$ ) и процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ). Най-високи стойности на процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост  $X_{fd}\%$  са характерни за почвени проби с най-ниски стойности на магнитната възприемчивост. Получените стойности на процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост  $X_{fd}\%$  за първата група почвени проби (достигаща 13%) може да бъде свързана с преобладаващия принос на педогенни железни окиси във смолниците (Thompson and Oldfield, 1986; Jordanova, 2016). Втората група почвени проби има по-висока магнитна възприемчивост  $X$ , но по-ниска процент честотно-зависима магнитна възприемчивост  $X_{fd}\%$  (ненадвишаваща 9%) (фиг. 4.3). Това е индикация за по-ниското съдържание на суперпарамагнитни (SP) частици. Всички проби от групата с най-висока магнитна възприемчивост  $X$  имат ниска процент честотно-зависима магнитна възприемчивост  $X_{fd}\%$ , обикновено под 4%. Това е индикация, че тяхната магнитна минералогия се доминира от силномагнитни, но едри частици железни окиси. Това заключение се съгласува много добре с установения факт, че магнитните частици от летящите пепели обикновено са относително едри сферични частици (Veneva et al., 2004; Jordanova et al., 2006).



Фиг.4.3. Зависимост между магнитната възприемчивост ( $X$ ) и процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ) за пробите от района на ТЕЦ Марица-Изток. Трите почвени групи се дефинират съобразно тяхната магнитна възприемчивост и се обозначават с различно оцветени криви. Със зелено е групата на почвените образци с най-ниска магнитна възприемчивост, с жълто – тази със средна магнитна възприемчивост и с червено – тази с най-голяма магнитна възприемчивост.

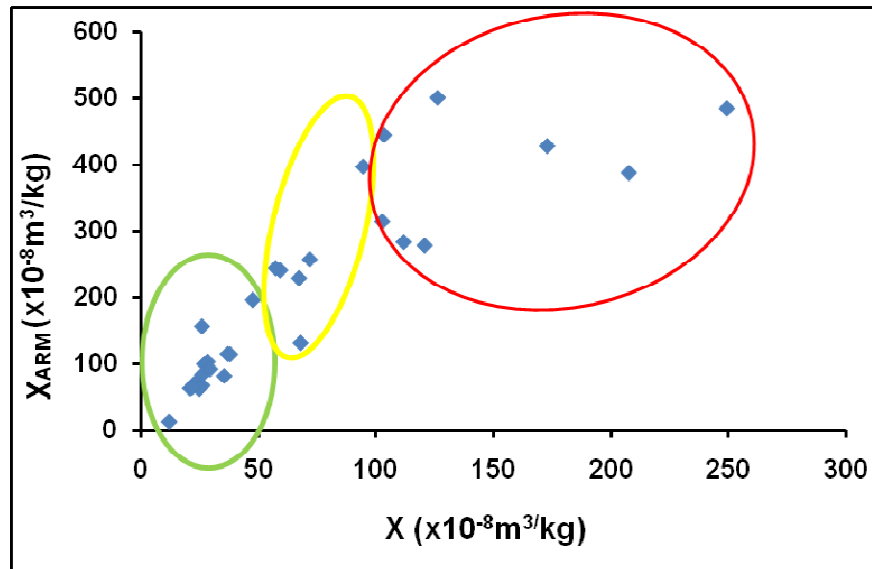


Фиг. 4.4. Зависимост между безхистерезисната магнитна възприемчивост  $X_{ARM}$  и честотно зависимата магнитна възприемчивост  $X_{fd}$ . Параметрите  $X_{ARM}$  и  $X_{fd}$  отразяват съответно концентрацията на стабилни еднодоменни (SD) частици магнетит и на суб-микронни суперпарамагнитни частици.

Сред най-важните фактори за разпределение на утаените летящи пепели в околността на източниците (комините на топлоелектрическите централи) са (1) разстоянието до източника и (2) посоката на вятъра. Поради това по-едрите частици се отлагат в близост до източника, докато по-фините частици летящи пепели се разпространяват на по-далечни разстояния. Тази зависимост се потвърждава от релацията  $X_{fd}$ - $X_{ARM}$  (фиг. 4.4), където ясно се забелязва по-голямо количество едри частици при тези локалитети, които са най-близо до източниците на замърсяване.

От фиг. 4.5 се вижда зависимост между магнитната възприемчивост  $X$  и

безхистерезисната магнитна възприемчивост  $X_{ARM}$ . Подобна графика е известна като „диаграма на Кинг“ (King et al., 1982). Този тип диаграма се използва, за да се разграничат по размери частиците-носители на безхистерезисна остатъчна намагнитеност, като най-фините частици се характеризират с най-стръмен наклон върху „диаграмата на Кинг“, докато по-едрите частици се характеризират с по-малък наклон. Вижда се, че пробите с ниска и средна магнитна възприемчивост (първа и втора група) лежат върху една и съща регресионна линия, която е по-стръмна в сравнение с регресионната линия, съответстваща на точките от третата група (с най-висока магнитна възприемчивост). Тази зависимост потвърждава отново заключението, че най-замърсените почвени проби се доминират от едри феримагнитни частици.



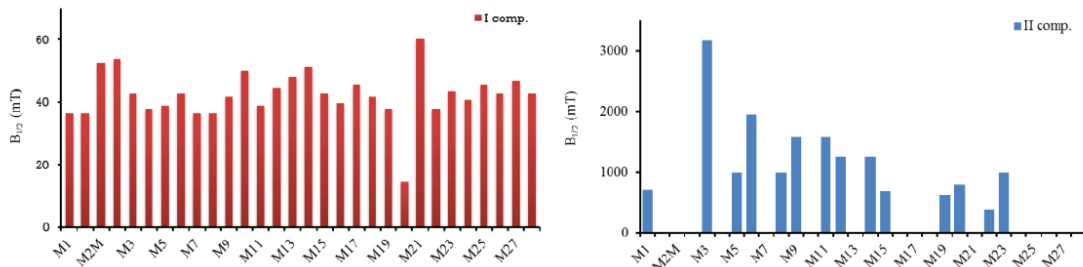
Фиг. 4.5. Зависимост между магнитната възприемчивост  $X$  и безхистерезисната магнитна възприемчивост  $X_{ARM}$ .

За изчисляване на т.нар.  $S$ -отношение, където  $S = IRM_{300mT}/IRM_{2T}$  (King and Channel, 1991), са създадени последователно намагнитености в полета 2 Т и 0,3 Т. Получените стойности на  $S$ -отношението са близки до 1, което означава, че материалите достигат магнитно насищане в слаби полета (до 300 mT), т.е. основният магнитен минерал е от магнетитов тип, най-вероятно магхемит/магнетит, но също така някои от пробите са високо коерцитивни (гьотит и хематит) с  $S$ -отношение от 0,7-0,85.

За идентифициране на магнитните минерали в почвените образци е приложено стъпково изотермично намагнитване (IRM) за избрани проби, като данните се обработени със софтуера IRM-CLG1.0 (Kruiver et al., 2001) с цел да се отделят коерцитивните компоненти на IRM. Установено е, че магнитната минералогия се доминира от магнитно меки минерали, които се насищат в слаби магнитни полета (като магнетит и магхемит), а за някои проби присъствието на слабомагнитна висококоерцитивна фракция е причината за липса на насищане на IRM. Анализът показва, че магнитно меката IRM компонента доминира в сигнала, като е 80-100% от общата IRM. Около половината от изследваните проби показват наличие на висококоерцитивна компонента. При проба M15 се наблюдава най-голям принос на



висококоерцитивната компонента – 24% от общата IRM. Коерцитивността на IRM компонента 1, дефинирана чрез параметъра  $B_{1/2}$ , е разпределена в тесни граници, обикновено между 36 и 55 mT, като само при няколко проби е малко по-висока, достигайки 60 mT при проба M21. Такива стойности на коерцитивността са характерни за минерали от типа на магнетита, с възможни замествания в кристалната решетка, когато се наблюдават високи стойности на  $B_{1/2}$  (Dunlop and Özdemir, 1997). Дисперсионният параметър на IRM 1 компонентата е относително висок, което е индикация за по-голяма дисперсия на размерите на феромагнитните частици.



Фиг. 4.9. Разпределение на коерцитивния параметър  $B_{1/2}$  за магнитно меката компонента (a) и магнитно твърдата компонента (b). По хоризонталната ос се представя номера на пробата.

Всички от изследваните проби имат магнитно мека компонента, която се характеризира с относително еднаква коерцитивност от около ~40 mT (фиг. 4.9). При 14 от анализиранияте образци се наблюдава наличие на втора (магнитно твърда) компонента с висока коерцитивност: M3, M5, M11, M14, M15, M19, M20, M22, M23 (56% от пробите с  $X=0-50 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), M6, M8, M9 (50 % от пробите с  $X=50-100 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), M1, M12 (25 % от пробите с  $X=100-250 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). Следователно, увеличеният антропогенен сигнал (например количество летящи пепели) води до доминиране на железни окиси от магнетитов тип, характеризиращи се с големи антропогенни сферични частици летящи пепели (Jordanova et al., 2006).

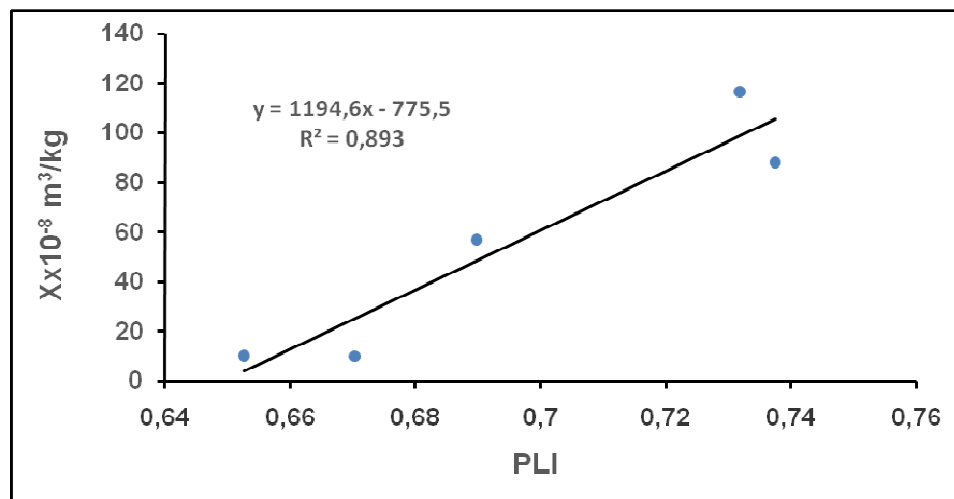
Получените резултати показват, че в почвите е налице смес от ниско- и висококоерцитивни магнитни минерали, които допринасят в различна степен към общата кумулативна намагнитеност. В нашите резултати бе установено наличие на магнитно меките минерали магнетит/магхемит и висококоерцитивните минерали с по-малък принос хематит и гьотит.

Промяната на магнитните свойства на почвите в дълбочина по почвения профил са полезен индикатор за педогенните и/или антропогенните процеси в тях (например Jordanova, 2016). Голям брой проучвания от последните години привеждат доказателства за това, че отлагането върху почвената повърхност на летящи пепели и/или на други атмосферни замърсители причинява усилване на магнитния сигнал в пространствено ограничени области. Когато скалите от които са образувани съответните почви са слабо магнитни относително лесно може да се направи разграничение между естествените педогенни магнитни сигнали и магнитните сигнали, дължащи се на утаяването на атмосферни замърсители (Petrovsky and Elwood, 1997; Magiera et al., 2006). Дълбочинните вариации на основните магнитни параметри по

почвения профил за замърсените почви в локалитет М2 (фиг. 4.1) са илюстрирани на фиг. 4.11.

Вариациите в дълбочина на магнитната възприемчивост демонстрират ясно изразено усилване на магнитния сигнал в най-горните 5 cm от почвения профил, последвано от бавно намаление на магнитната възприемчивост в дълбочина до достигане на локален минимум на дълбочина около 15 cm (фиг. 4.11). Изследваните магнитни характеристики показват, че най-горният почвен слой с дебелина около 5 cm е обогатен на силно магнитни едрозърнести частици, докато по-дълбоките части от почвения профил се характеризират с по-слаб магнитен сигнал (фиг. 4.11). Въз основа на тези наблюдения може да се предположи, че повърхностният почвен слой е силно замърсен с едрозърнести магнитни частици от отложени летящи пепели. Отложените частици от летящите пепели мигрират в дълбочина до около 5 cm по почвения профил. Получените от нас оценки за магнитната възприемчивост на замърсени почви от комплекса Марица-Изток се съгласуват добре с предишни проучвания на малък брой почвени проби от същия район, направени преди около 20 г. (Veneva et al., 2004), при които са получени оценки на магнитната възприемчивост от порядъка на  $X \sim 100-200 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ .

Пространственото разпределение на магнитната възприемчивост на почвите (фиг. 4.1) отразява сложния характер на отлагането на летящите пепели, генерирани от няколко различни източника (трите топлоелектрически централи). Въпреки сложния характер на пространственото разпределение на замърсяването, може ясно да се забележи, че почвите, които са разположени в най-голяма близост до източниците на замърсяване имат най-силни магнитни сигнали. Освен това максимум на магнитната възприемчивост се наблюдава за изтеглена в направление север-североизток към югозапад зона, съответстваща на преобладаващата посока на ветровете в района.



Фиг. 4.14. Зависимост на магнитната възприемчивост  $X$  от индекса  $PLI$  за пробите от почвения профил  $GL$ .

Върху избрана група от 14 проби от района на комплекса Марица-Изток бяха направени химични анализи за съдържанието на набор от тежки метали (Cr, Cu, Mn, Ni,

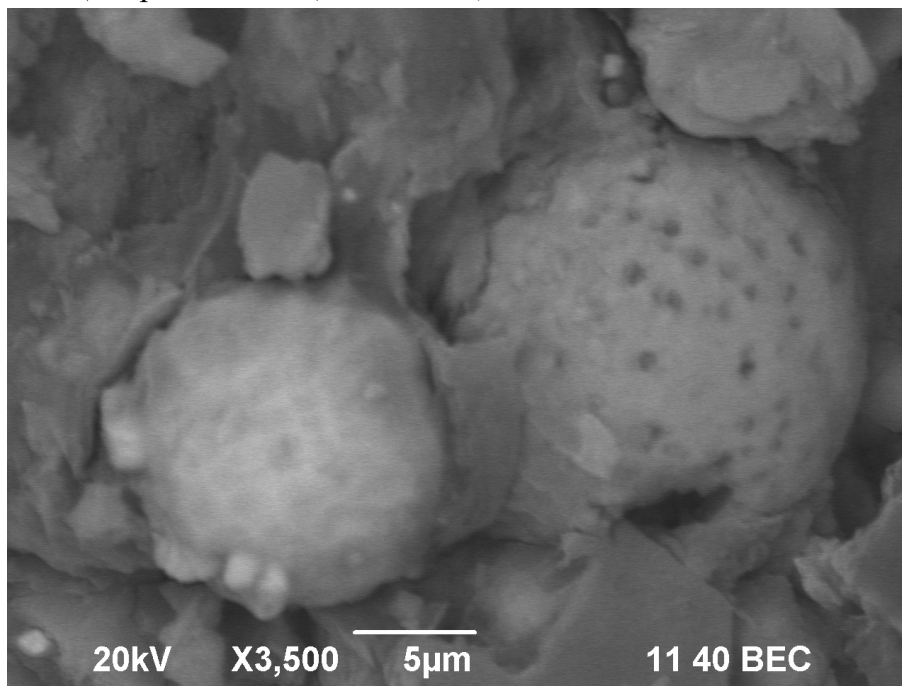
Pb, Zn, Fe), както и съдържанието на As. Данните за измерените концентрации на тези химични елементи за изследваните проби са систематизирани в таблица 4.3.

Измерените концентрации са нормирани спрямо фоновите концентрации за съдържанието на всеки от изследваните елементи в горната земна кора (McLennon, 2001). Посредством нормираните концентрации е изчислен индекса на замърсяване на Томлинсон (Tomlinson pollution load index (PLI)) (Angulo, 1996), който се определя по формулата:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n}, \text{ където } CF_{metal} = \frac{C_{metal}}{C_{background}}$$

Оказва се, че между магнитната възприемчивост и оценения индекс PLI има много слаба зависимост, което отразява сложния характер на замърсяването. За пробите от дълбочинния профил, обаче, се наблюдава ясно изразена връзка между степента на замърсяването и магнитната възприемчивост.

За да се получи допълнителна информация за морфологията на частиците, както и количествена информация за химичния състав на магнитната фракция, са изследвани със сканиращ електронен микроскоп (SEM) магнитни екстракти от две почвени проби от района на ТЕЦ Марица-Изток (M21 и M2P).



Фиг. 4.24. Марица-Изток, образец M2P\_02 – желязна сфера с долепени до нея по-малки сфери.

От микрофотографиите се забелязва, че частиците с високо съдържание на желязо са преимуществено сферични и имат разнообразни размери. Сферичната форма на желязосъдържащите частици е индикация за това, че те са образувани в резултат на високотемпературен процес на горене и съответно имат антропогенен произход.

По-нататък в главата се представя и анализа на замърсеността на почви от три градски парка в София. В таблица 4.9 са представени обобщаващи статистически

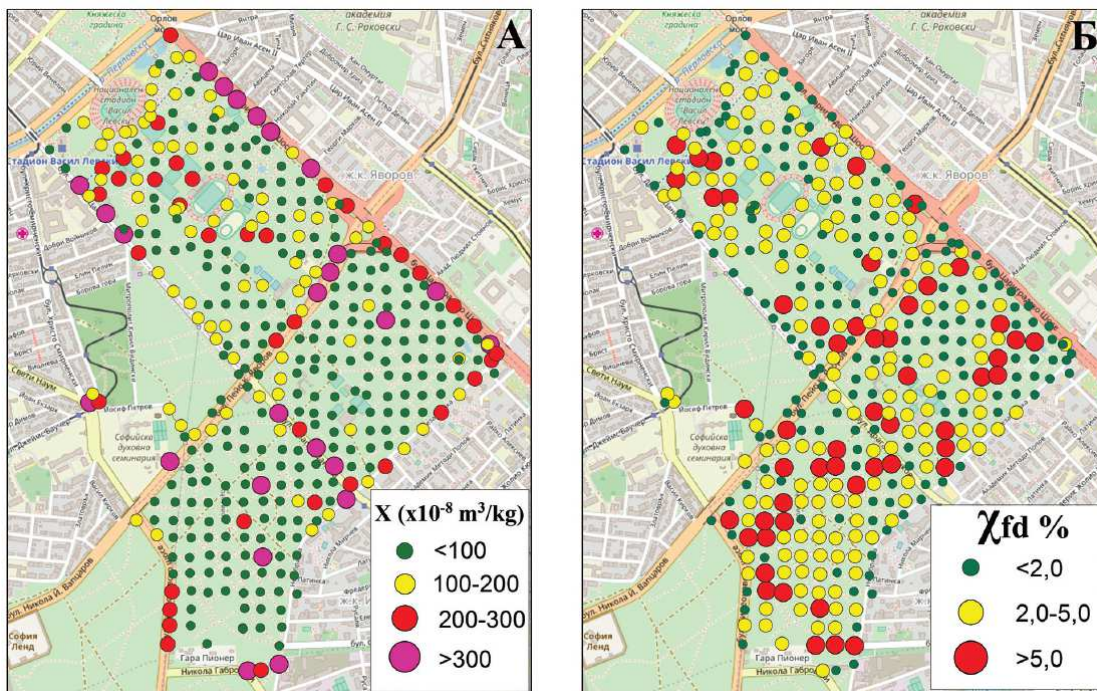
оценки за магнитната възприемчивост на пробите от трите градски софийски парка, както и от района на комплекса Марица-Изток. Вижда се, че магнитния сигнал е по-силен в пробите от софийските паркове, отколкото в пробите от комплекса Марица-Изток. Основният източник на замърсяване в софийските паркове (отразяващо се във високия магнитен сигнал) би трябвало да се дължи на транспорта. Това се отразява и на значително по-голямата магнитна възприемчивост на пробите от Ловен парк и Зоологическа градина, отколкото на пробите от Борисовата градина. Това се дължи на факта, че почвените проби от Ловен парк и Зоологическа градина са взети преимуществено от локации в близост до силно натовареното с автомобилен трафик „Симеоновско шосе“, докато почвените проби от Борисовата градина са разпределени по-равномерно между вътрешността на парка (далеч от транспортните артерии) и неговата периферия (в близост до транспортните артерии).

**Таблица 4.9.** Магнитна възприемчивост на почвени проби от различни райони. С “N” е означен броят изследвани образци; с Mean – средната стойност; със Std. Dev. – стандартното отклонение на средната стойност; с Median – медианната стойност; с Median Dev. – медианното отклонение; с Min – минималната стойност; с Max – максималната стойност.

X ( $\times 10^{-8}$  m<sup>3</sup>/kg)

Район	N	Mean	Std. Dev.	Median	Median Dev.	Min	Max
Борисова градина	396	107,70	99,23	69,08	56,68	13,30	515,52
Ловен парк	21	209,53	102,51	236,61	95,74	42,83	328,74
Зоопарк	36	158,61	100,93	138,57	137,98	19,69	328,60
Марица Изток	30	68,58	59,10	42,65	30,15	11,95	249,09

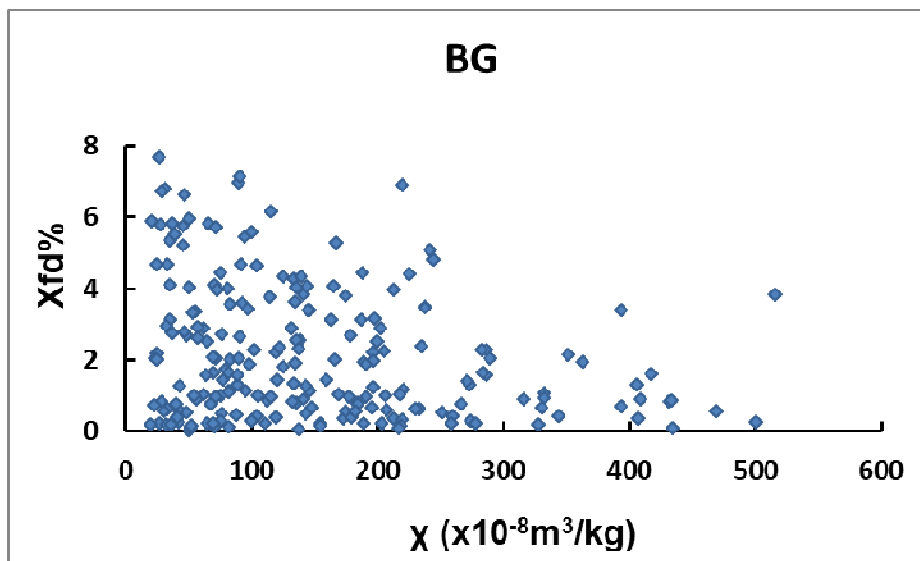
За 396-те почвени проби от Борисовата градина са определени следните магнитни параметри – магнитна възприемчивост (X), изотермична остатъчна намагнитеност (IRM<sub>2T</sub>), безхистерезисна намагнитеност (ARM), процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост (X<sub>fd</sub>%). Първите два параметъра дават информация за концентрацията на окисите на желязото, докато последните два зависят главно от размера на феромагнитните частици.



Фиг. 4.35. Магнитна възприемчивост (А) и честотно-зависима магнитна възприемчивост (Б) на почвените проби от градски парк „Борисова градина“.

Картата на магнитната възприемчивост  $X$  (фиг. 4.35А) отразява много ясно степента на антропогенно въздействие върху зелените площи на парка – максималните стойности се наблюдават в непосредствена близост до големите транспортни артерии, с които граничи Борисовата градина – бул. „Цариградско шосе“, бул. „Драган Цанков“ и алея „Яворов“. Систематично по-високите стойности на  $X$  в района около Националния стадион „Васил Левски“ също са указание за наличие на замърсяване на почвите в този участък на парка. Високите стойности по протежение на някои от главните вътрешно паркови алеи също са указание за локално замърсяване свързано с наличие на увеселителни съоръжения. Основният източник на замърсяването очевидно е свързан с вредните емисии от автомобилния трафик, което е в унисон с получените резултати от изследвания на улична прах (Jordanova et al., 2014). Максималните стойности на  $X$ , наблюдавани в участъка от „Цариградско шосе“ между Орлов мост и алея „Яворов“ (фиг. 4.35А), отразяват по-интензивно замърсяване в резултат на увеличеното количество емисии при движението по стръмен участък. Картата на честотнозависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ , фиг. 4.35Б) показва систематично по-едри размери на антропогенните магнитни частици в най-силно замърсените участъци в близост до основните булеварди, отразени чрез минималните стойности на  $X_{fd}\%$ . Естествените незамърсени почви в западните части на парка имат по-слаба магнитна възприемчивост и съответно, по-висока честотно-зависима магнитна възприемчивост (Jordanova, 2017). Получените резултати дават детайлна картина на степента на антропогенното замърсяване в Борисовата градина.

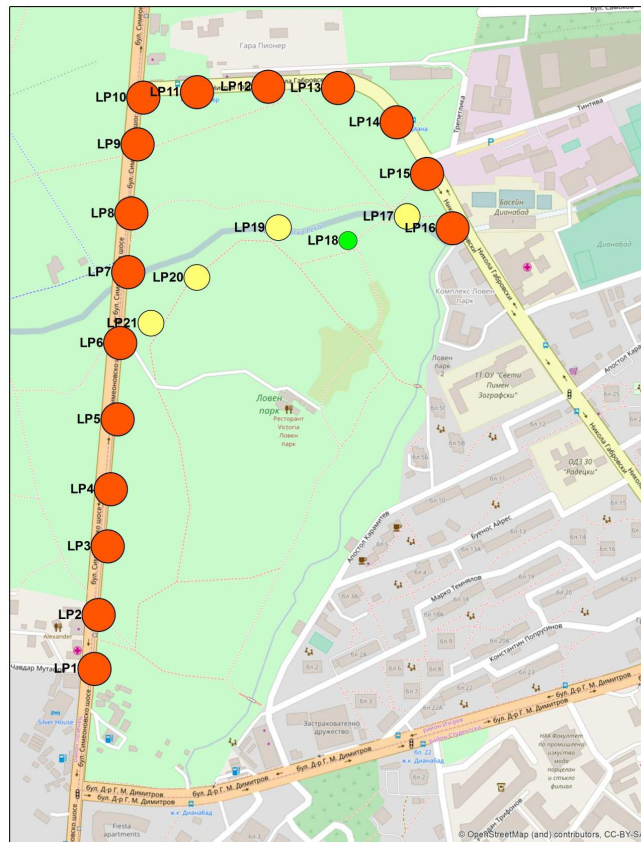




Фиг. 4.36. Зависимост между магнитната възприемчивост ( $X$ ) и процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ) за пробите от района на градски парк Борисова градина. Забелязва се, че пробите с висока магнитна възприемчивост (над около  $250 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) се характеризират с по-ниска средна стойност на процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост.

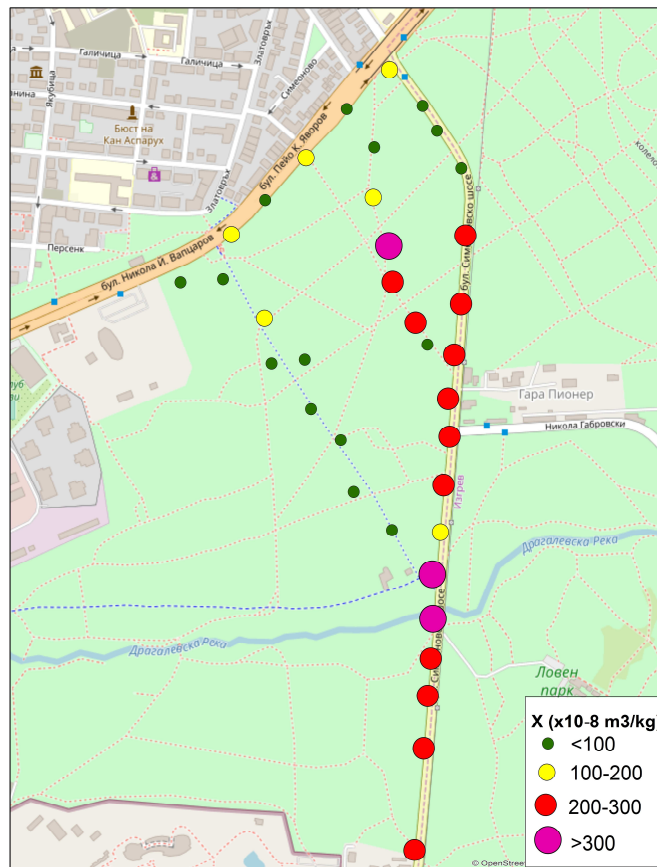
Зависимостта между магнитната възприемчивост ( $X$ ) и процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ) за пробите от района на градски парк Борисова градина показва, че в силно замърсените проби има пренебрежимо малко количество суперпарамагнитни частици и магнитната минералогия се доминира от едри силномагнитни частици. От друга страна, при пробите с магнитната възприемчивост по-малка от  $250 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  се забелязват както проби с доминираща минералогия на едри частици, така и проби, за които има смесица от по-едри (вероятно антропогенни) и по-дребни (вероятно педогенни) частици.

Пробите от Ловен парк са взети само от периферията на транспортните артерии (липсват проби от вътрешността на парка). За разлика от пробите от парк Борисова градина, при тези от Ловния парк процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост винаги е по-малка от 2%. Това е индикация за пренебрежимо малко съдържание на магнитна фракция от дребни суперпарамагнитни частици и за доминация на едрите силномагнитни частици. Очевидно магнитните частици в изследваните проби от Ловен парк са с източник от транспортния трафик, което обяснява големите им размери. Магнитните частици в изследваните проби от Ловен парк са с източник от транспортния трафик, което обяснява големите им размери.



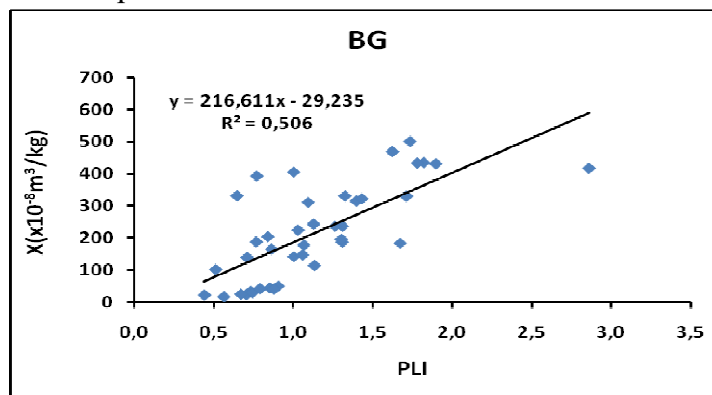
Фиг. 4.38. Магнитна възприемчивост на почвените проби от градски парк Ловен парк.

На фиг. 4.40 е илюстрирано пространственото разпределение на магнитната възприемчивост за пробите от парк Зоологическа градина. За пробите от Борисовата градина се забелязва голямо разнообразие на стойностите на оценените S-отношения. Има както много голям брой проби с S-отношение по-голямо от 0,85, което говори, че основният магнитен минерал е магнетит/магхемит, така и проби с S-отношение по-малко от 0,85, което говори за наличие на висококоерцитивни минерали, като например хематит и гьотит. За парк Зоологическа градина се вижда, че огромна част от пробите са с S-отношение по-голямо от 0,85, което говори за магнитно меките минерали магнетит/магхемит. Има и малък брой проби с S отношение по-малко от 0,85, за които основния магнитно твърд минерал е хематит или гьотит. За Ловния парк всички проби са със стойности на S-отношението около 1, което показва наличието на минералите магнетит/магхемит. Този резултат за Ловния парк се съгласува с факта, че основният магнитен минерал при замърсени от транспорта проби е магнетита. По-горе споменахме, че пробите от Ловния парк са взети в близост до големи пътни артерии и отразяват антропогенното замърсяване от транспортен произход. От друга страна, голяма част от пробите от парк Борисова градина са взети от вътрешността на парка на относително голямо разстояние от транспортните източници на замърсяване и при тези проби магнитните носители могат да имат литогенен характер. Това обяснява по-голямото разнообразие на стойностите на S-отношението за пробите от Борисовата градина.



Фиг. 4.40. Магнитна възприемчивост на почвените проби от градски парк Зоологическа градина.

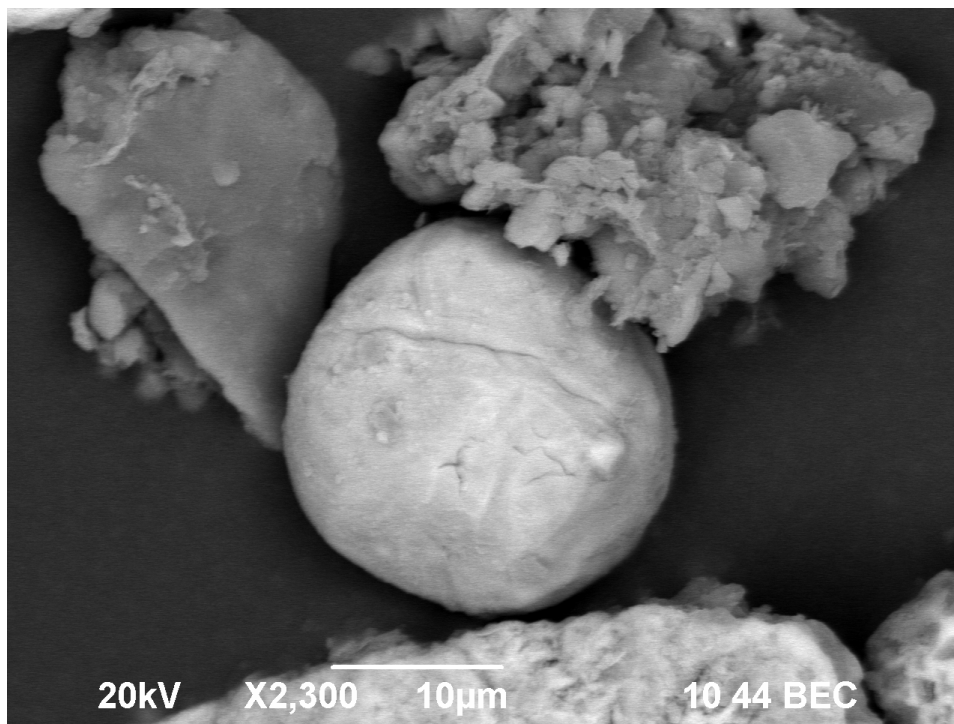
Резултатите от анализа на стъпковото изотермично намагнитване показват, че доминиращият магнитен минерал е магнетит/магхемит. В почти всички проби присъства и втора магнитно твърда компонента. Нейният принос обаче не надхвърля 10% при никоя от пробите. В два от случаите (проби BG48 и BG118) коерцитивността на втората компонента, изразена посредством параметъра  $V_{1/2}$  е 1000 mT, което съответства на минерала гьотит. В останалите случаи коерцитивността на втората компонента, изразена посредством параметъра  $V_{1/2}$  варира между 316,2 mT и 562,3 mT, което съответства на минерала хематит.



Фиг. 4.65. Зависимост на магнитната възприемчивост  $X$  от индекса  $PLI$  за пробите от парк Борисова градина.



Върху избрана група проби от парк Борисова градина бяха направени химични анализи за съдържанието на набор от тежки метали (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe), както и съдържанието на As. Изчислен е индексът PLI, по същата процедура като за пробите от комплекса Марица-Изток. Наблюдава се ясно изразена пропорционалност между магнитната възприемчивост и стойността на индекса, което показва, че магнитната възприемчивост е добър индикатор на замърсеността на почви от градски паркове. Аналогична зависимост се наблюдава и за пробите от парк Зоологическа градина.



Фиг. 4.105. Борисова градина, образец BG97\_09 – желязна сфера, долепена до неправилен агломерат от железен окис.

За да се получи допълнителна информация за морфологията на частиците, както и количествена информация за химичния състав на магнитната фракция, са изследвани със сканиращ електронен микроскоп (SEM) магнитни екстракти от четири почвени проби от района на парк Борисова градина. В изследваните с електронен микроскоп проби с висока степен на замърсяване се установява наличие както на големи магнитни сферули, характерни за процесите на горене в автомобилните двигатели (Muxworthy et al., 2001; Moreno et al., 2003; Shilton et al., 2005; Maher et al., 2008), така и на магнитни агрегати с неправилна форма, които освен с процеси на горене могат да са свързани и с абразивни и корозионни процеси (Kim et al., 2007; Maher et al., 2008).

В Глава 5 „Оценка на магнитните характеристики и антропогенното замърсяване на седименти от реките Камчия, Провадийска, Айтоска, Ахелойска, Факийска и Русокастренска“ са представени резултатите от изследването на магнитните свойства на седименти от 6 реки в източна България – Камчия, Провадийска, Ахелойска, Айтоска, Факийска, Русокастренска, спадащи към водосборния басейн на Черно море. Две от тях попадат в североизточна България

(Камчия, Провадийска), докато другите четири текат в югоизточна България (Ахелойска, Айтоска, Факийска, Русокастренска).

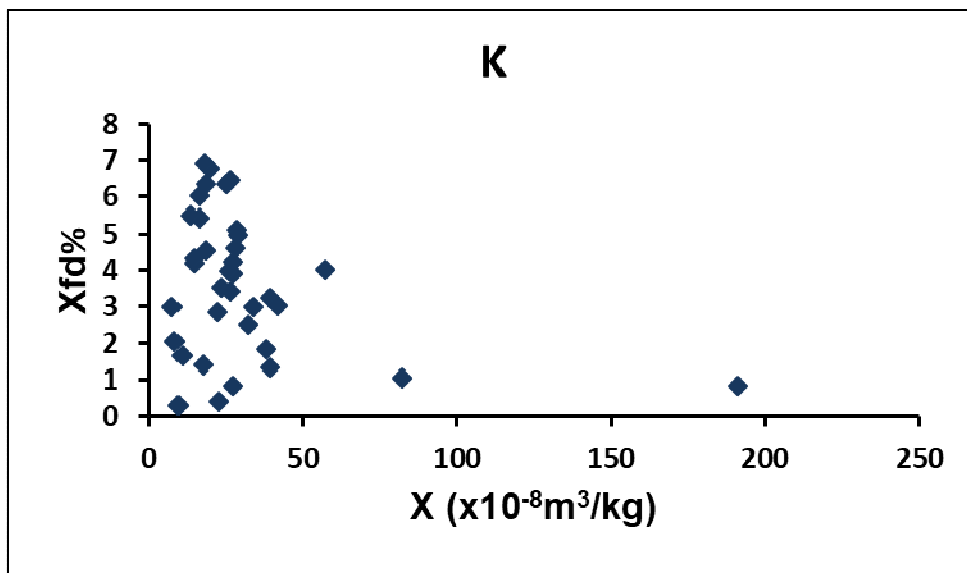
Магнитната възприемчивост на речните седименти зависи в голяма степен от литологията на терена, където протича реката. За реките от СИ България (Камчия, Провадийска) речните седименти са съставени от материали от лъос и варовици. В този случай магнитната възприемчивост отразява наличието на потенциално антропогенно замърсяване. В ЮИ България (р. Ахелойска, Айтоска, Факийска, Русокастренска) реките протичат през област, доминирана от вулкански скали, които са силно магнитни. В тези райони магнитната възприемчивост би могла да отразява както литологията, така и антропогенно замърсяване.

*Таблица 5.1. Магнитна възприемчивост на седименти от различни реки. С "N" е означен броят изследвани образци; с Mean – средната стойност; със Std. Dev. – стандартното отклонение на средната стойност; с Median – медианна стойност; с Median Dev. – медианното отклонение; с Min –минималната стойност; с Max – максималната стойност.*

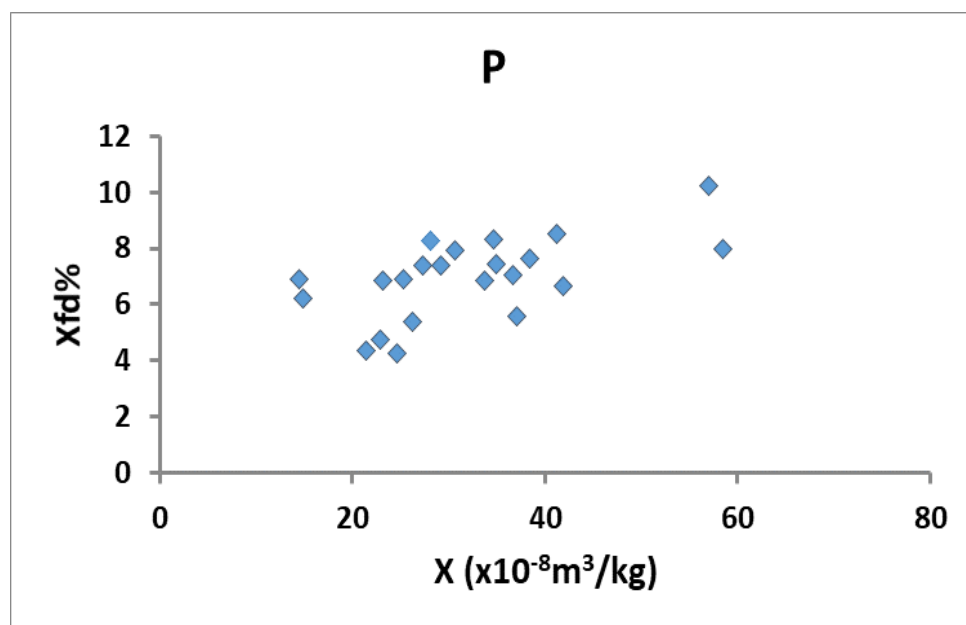
X ( $\times 10^{-8}$  m<sup>3</sup>/kg)

Река	N	Mean	Std. Dev.	Median	Median Dev.	Min	Max
Камчия	36	30,45	31,02	25,36	11,44	7,29	191,20
Провадийска	22	31,92	11,28	29,94	9,95	14,45	58,50
Ахелойска	9	1200,39	1020,37	822,30	321,40	194,24	3647,10
Айтоска	9	270,27	158,15	275,85	172,11	21,36	497,35
Русокастренска	4	477,56	263,35	460,36	232,62	174,34	815,17
Факийска	3	401,57	230,77	380,14	293,37	182,26	642,32

Магнитната възприемчивост на речните седименти от реките от СИ България (Камчия и Провадийска) е многократно по-малка от магнитната възприемчивост на речните седименти за реките от ЮИ България (Ахелойска, Айтоска, Русокастренска, Факийска) (Таблица 5.1). Особено голяма е магнитната възприемчивост на седиментите от река Ахелойска. За почти всички реки се забелязва, че средната стойност надвишава (понякога значително) медианната стойност. Това е индикация за това, че аритметичното средно се доминира от известен брой проби с екстремно високи стойности на магнитната възприемчивост (оутлайъри).



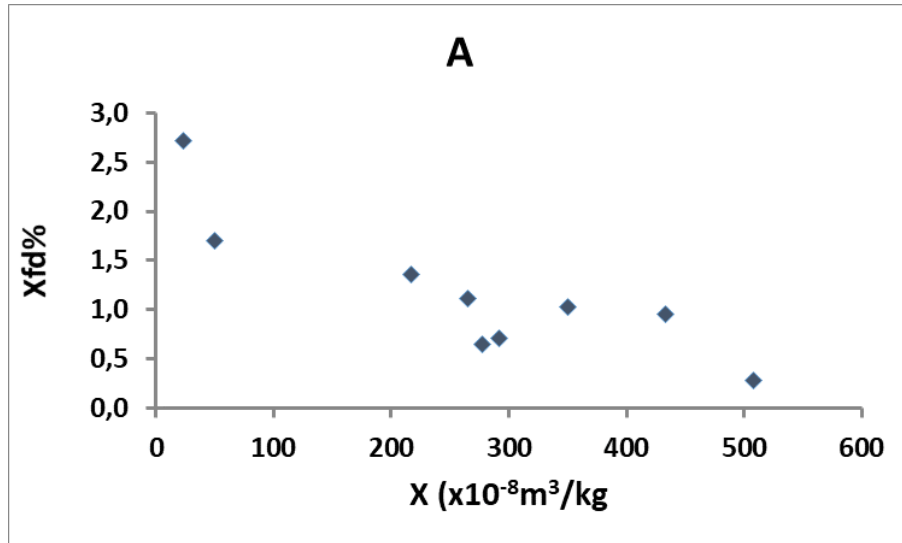
Фиг.5.2. Зависимост между магнитната възприемчивост ( $X$ ) и процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ) за седиментните проби от р. Камчия.



Фиг. 5.3. Зависимост между магнитната възприемчивост ( $X$ ) и процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ) за седиментните проби от р. Провадийска.

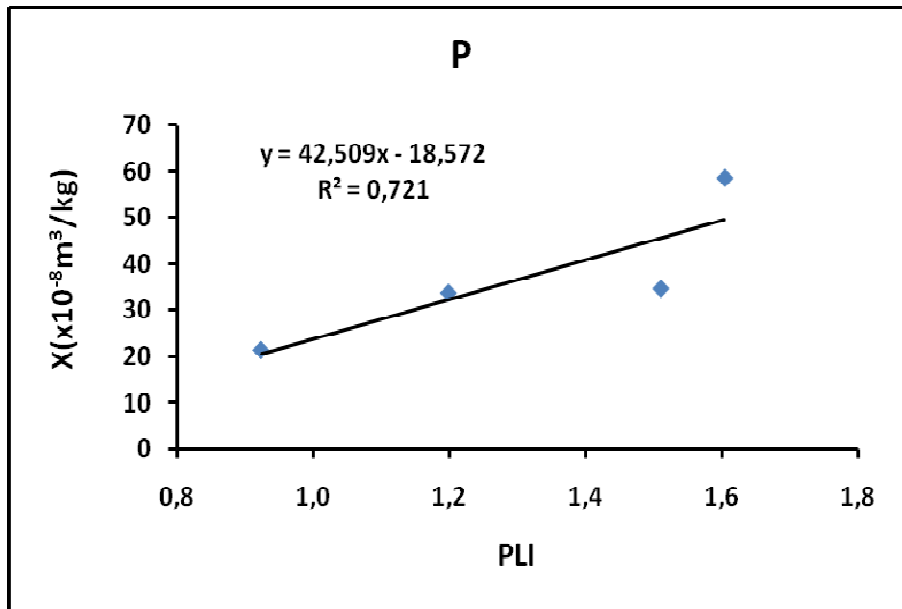
Анализът на процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост показва, че при пробите от река Камчия (фиг. 5.2) магнитният сигнал се доминира от едрозърнести магнитни частици (това са най-замърсените проби с най-голяма магнитна възприемчивост), а в друга част от пробите магнитният сигнал се определя от смес от едрозърнести и от по-дребни суперпарамагнитни частици. При пробите от река Провадийска не се наблюдава доминация на едрозърнести частици за никоя от пробите (фиг. 5.3). Магнитният сигнал при пробите от река Провадийска се определя от смес от едрозърнести магнитни частици и от по-дребни суперпарамагнитни частици. При

четирите реки от ЮИ България магнитният сигнал се доминира от едри многодоменни магнитни частици (фиг. 5.3).



Фиг. 5.4. Зависимост между магнитната възприемчивост ( $X$ ) и процент честотно-зависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ) за седиментните проби от р. Айтоска.

Всички седиментни проби и от 6-те реки имат стойности на S-отношението от около 1. Това показва, че основният магнитен минерал при всички 6 реки е магнетит/магхемит. За идентифициране на магнитните минерали в седиментните проби от изследваните реки, към избрани проби се прилага и стъпково изотермично намагнитване (IRM), с цел да се отделят компонентите с различна коерцитивност. Анализът показва, че при всички седиментни проби доминира приноса на магнитно мек минерал (магнетит/магхемит). В част от пробите се установява принос и на висококоерцитивен минерал (предимно гьотит, но и хематит в някои проби).



Фиг. 5.56. Зависимост на магнитната възприемчивост  $X$  от индекса  $PLI$  за седиментните проби от река Провадийска.

Върху избрана група от 11 седиментни проби от реките Камчия (6 проби), Провадийска (4 проби) и Ахелойска (1 проба) бяха направени химични анализи за установяване на съдържанието на набор от тежки метали (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe), както и на съдържанието на As.

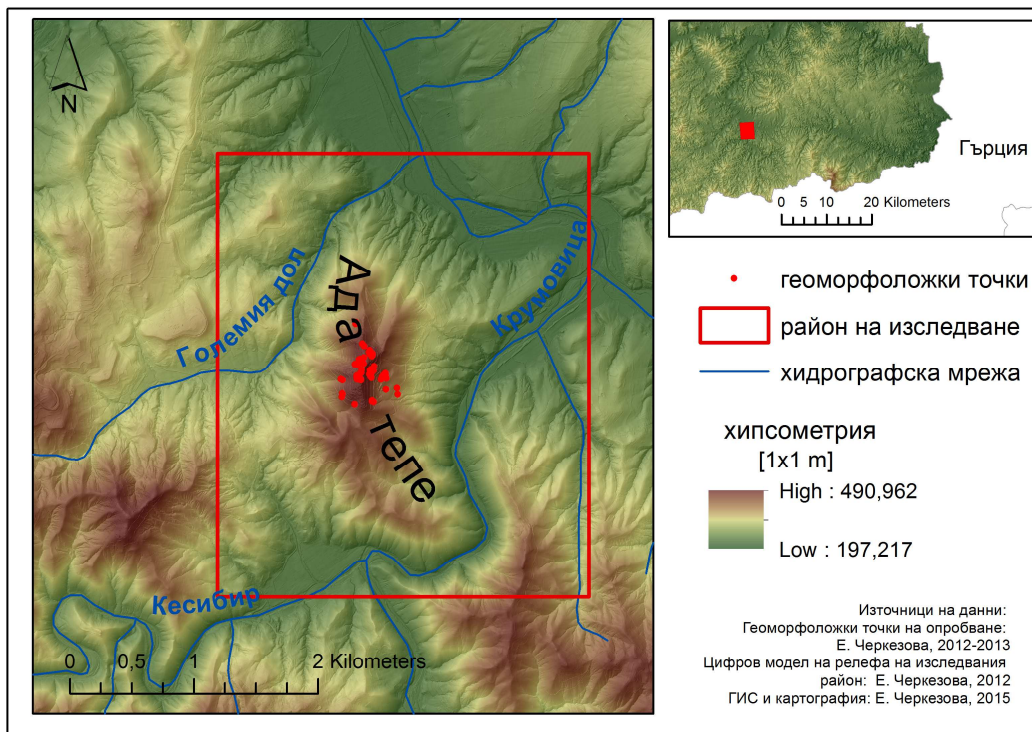
Наблюдаваната корелация между степента на замърсеност и магнитната възприемчивост за пробите от р. Камчия и р. Провадийска (фиг. 5.56) показват, че магнитният метод може да се използва за бърза и евтина оценка на замърсеността на речни седименти от реките от североизточна България. Магнитните характеристики не дават еднозначен отговор на въпроса има ли значимо антропогенно замърсяване за 4-те реки от ЮИ България, поради силния литогенен принос към магнитния сигнал.

В Глава 6 „Оценка на антропогенното въздействие върху свойствата на материали от древна златодобивна дейност от археологически обект Ада тепе са анализирани магнитните свойства на археологични материали от едноименния археологичен обект. Във високите части на Ада тепе (фиг. 6.2) са запазени рудни залежи с високо съдържание на злато. Там в древността се е осъществявала рудодобивна и рудопереработвателна дейност (Попов, 2012). Следите от рудодобива в древността се откриват на голяма площ по всички склонове на Ада тепе, както и на билото на хълма. Отвалите от отработена скална маса в процеса на древната рудодобивна и рудопереработвателна дейност са най-широко разпространените останки от човешката дейност в района на Ада тепе, покриващи около 120000 м<sup>2</sup> (Popov and Jockenhövel, 2011).



Фиг. 6.2. Изглед към мястото, където в древността се осъществява златодобив на Ада тепе. Източник: Попов, 2012.

В настоящата работа е направен един първоначален опит за прилагане на магнитометрични изследвания за получаване на допълнителна информация за свойствата и закономерностите в магнитните свойства на различни материали, събрани в процеса на археологическите и геоморфоложки изследвания на Ада тепе.



Фиг. 6.9. Местоположение на района на изследване.

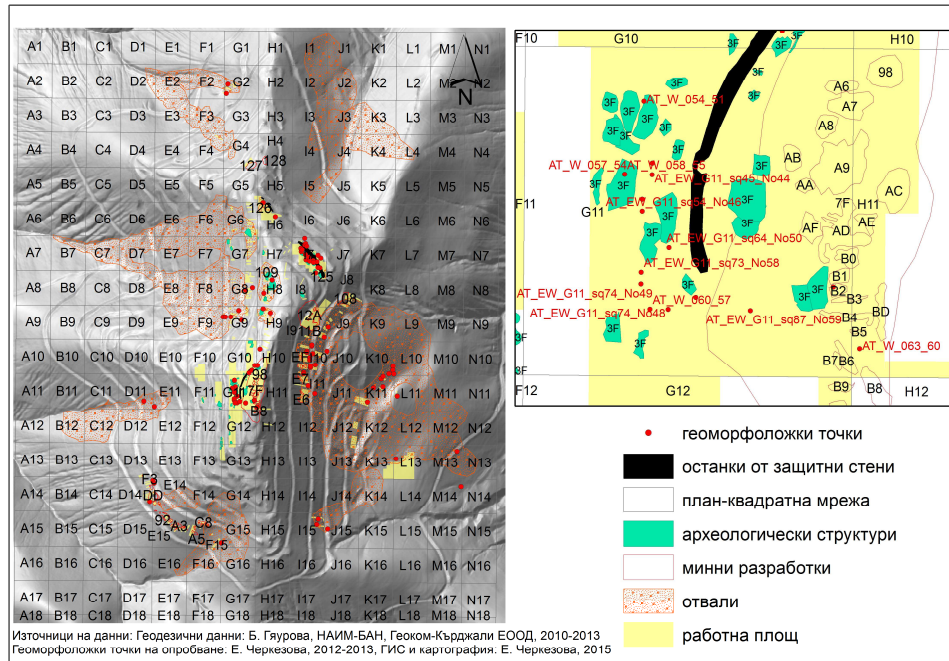
Археоманетизмът е едно от най-старите направления в палеомагнетизма, базирайки се на магнитните свойства на горелите археологически останки. Магнитните частици, образувани в резултат на топлинните трансформации на началните Fe-съдържащи компоненти имат много фини размери, като обикновено са в еднодоменно ( $d \sim 0,03 \mu\text{m}$ ) и/или суперпарамагнитно състояние ( $0,01 \mu\text{m} < d < 0,03 \mu\text{m}$ ) (Dunlop and Ozdemir, 1997). Феримагнитните частици, образувани в резултат на горене имат значително по-дребни размери в сравнение с тези, образувани в процесите на изветряне на първичните минерали и на педогенеза (Oldfield and Platzman, 2007). Въз основа на тези и други специфични магнитни характеристики на желязо-съдържащите минерали в различните по вид останки може да се направи опит за тяхната независима идентификация и класификация, което е основна цел на проведеното изследване.

Районът на изследване се намира между  $41^{\circ} 24' 55,8''$  и  $41^{\circ} 27' 41,184''$  сев. ширина, и  $25^{\circ} 37' 18,372''$  и  $25^{\circ} 40' 45,0114''$  изт. дължина (Черкезова, 2012). Намира се в хипсометричен пояс с надморска височина между 209,9 и 491 m по данни от генериран цифров модел на релефа с пространствена резолюция 1x1 m на базата на данни от въздушно лазерно сканиране (фиг. 6.9). С изключение на билните части, които имат наклони от 0 до 5 градуса, районът на изследване се характеризира с високи стойности на наклона на склоновете (между 12 и над 25 градуса).

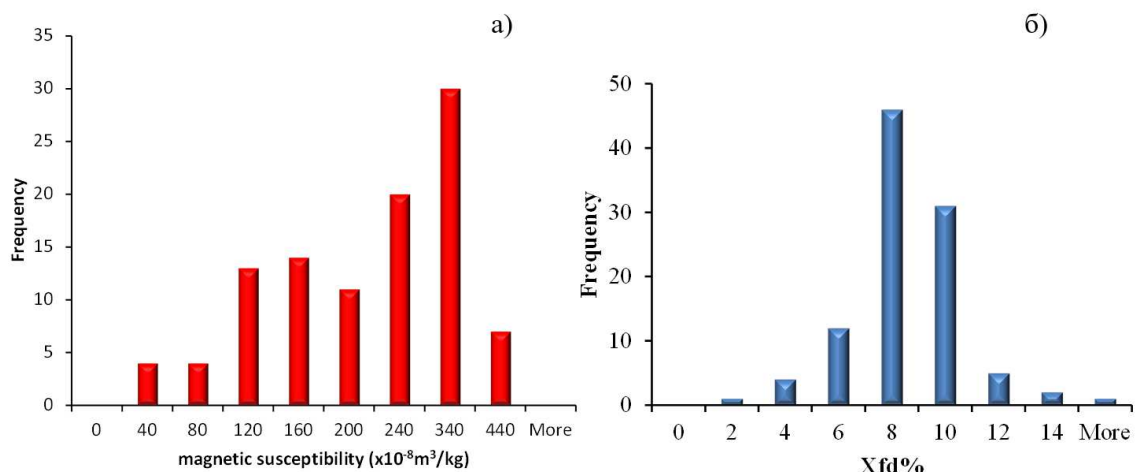
Досегашните археологически проучвания показват, че рудодобивна дейност в района на изследване е имало още в началото на къснобронзовата епоха, през 15 в. пр. Хр. (Попов и Ников, 2012), характеризиращ се основно като открит рудодобив в източните и западни склонове на Ада тепе (Tcherkezova et al., 2014:211). Подземна



рудодобивна дейност е открита единствено в западния склон на Ада тепе (Черкезова, 2012; Tcherkezova et al., 2014). Впоследствие рудодобивната дейност се разширява, което се доказва с разкрито селище в западния склон на Ада тепе (Попов и Ников, 2012; Tcherkezova et al., 2014). Данните от абсолютно датирание ( $C^{14}$ ) показват, че добивът на злато в участъка на Ада тепе е продължил непрекъснато от 15 до 11 в. пр. Хр., но постепенно се редуцира през ранната желязна епоха – 11-10 в. пр. Хр. (Tcherkezova et al., 2014:212). Човешка дейност е регистрирана в периода 4-1 в. пр. Хр., доказана със съществуващо на върха на Ада тепе светилище (Попов и Ников, 2012; Popov and Jockenhövel 2011; Popov et al., 2014:29).

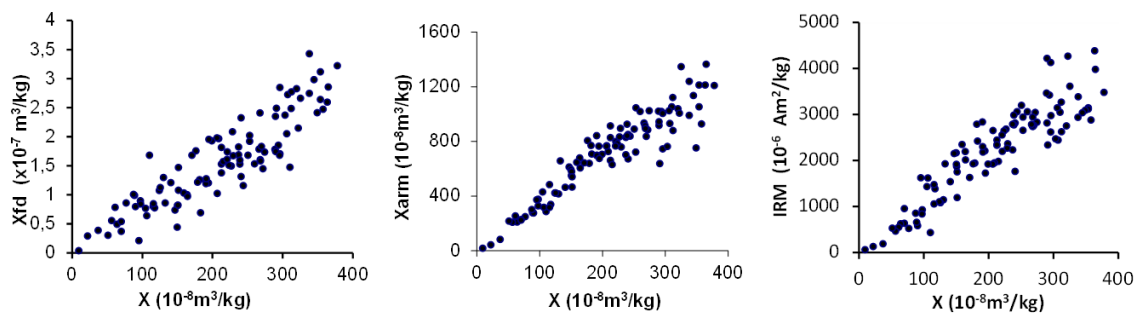


Фиг. 6.11. Ситуационен план на геоморфоложките точки и работната площ на спасителните археологически разкопки в района на Ада тепе.



Фиг. 6.12. Хистограми на разпределението на магнитната възприемчивост (а) и на процентът честотно-зависима магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ) (б).

Магнитната възприемчивост на изследваните проби от археологически обект Ада тепе варира в широк интервал –  $(20-460) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , което показва силни различия в концентрацията на магнитните минерали. Друга особеност на полученото разпределение е наличието на три обособени групи проби – първата група се характеризира с ниски стойности на  $X$  в интервала  $(20-80) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , втори максимум в разпределението се забелязва в интервала  $(100-220) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ , а пробите с най-високи стойности на  $X$  обособяват третата група – с  $X$  в интервала  $(240-440) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$  (фиг. 6.12а). В същото време другата характеристика – процентът честотно зависима магнитна възприемчивост ( $X_{fd}\%$ ) се характеризира с нормално разпределение на стойностите с един максимум в честотата на разпределение в интервала  $X_{fd}\%=6-10\%$  (фиг. 6.12б).



Фиг. 6.14. Зависимост на магнитната възприемчивост ( $X$ ) от честотно-зависимата магнитна възприемчивост ( $X_{fd}$ ), от безхистерезисната остатъчна намагнитеност ( $ARM$ ) и от изотермичната остатъчна намагнитеност ( $IRM$ ).

Хистограмите на разпределенията на основните магнитни характеристики –  $X$ ,  $X_{fd}$ ,  $X_{ARM}$  – показват присъствието на широк набор от размери магнитни частици – както с най-фини суперпарамагнитни и еднодоменни размери, така и с по-едри многодоменни размери. Този извод се потвърждава и от правопрпорционалната зависимост между  $X$  и параметрите  $X_{fd}$ ,  $ARM$  и  $IRM$  (фиг. 6.14).



Таблица 6.1. Средни стойности на основните магнитни параметри за пробите от различни материали, групирани според положението им по склоновете на Ада тепе. Безхистерезисна възприемчивост  $\chi_{ARM}$  ( $\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), отношението  $X_{ARM}/X$ , изотермична остатъчна намагнитеност  $IRM$  ( $\times 10^{-6} \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), отношението  $ARM/IRM$ , магнитна възприемчивост  $X$  ( $\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), отношението  $IRM/X$  ( $\times 10^2 \text{ A/m}$ ).

ID (геоморф. точка №)	склон	Depth [cm]	$X_{ARM}$	$X_{ARM}/X$	IRM	ARM /IRM	X	IRM/X	Вид на материала
41, 42, 50	E	73-128	492,1	4,40	1512,9	0,057	108,3	6,43	наслаги жълтеникави
63,95,96	NE	12-73	902,9	3,65	2756,0	0,053	248,9	5,53	Археологически структури
3,5,10,81,100	W, SW	10-124	355,3	2,94	967,2	0,060	109,6	3,93	наслаги
65,77,78	E	10-260	1084,8	3,26	2995,3	0,058	333,0	4,50	отвал
41,42,92,93	E	24-125	609,3	4,18	2031,8	0,048	145,5	7,14	отвал
62,64,84,85	N, NE	22-51	925,6	3,78	2988,7	0,049	245,0	6,15	отвал
66,67,68,71,74, 101	W	20-65	656,2	3,61	2174,8	0,048	183,3	5,99	отвал
13,14,15,16,50, 69,90	E	5-145	516,8	3,6	1587,4	0,058	141,9	5,33	почва от културен пласт
87,88,89,97,98, 99	N, NE	35-60	956,4	3,5	3388,5	0,046	277,3	6,08	почва от културен пласт
1,2,3,7,8,11,102	SW	9-53	1096,2	3,7	3184,4	0,056	294,9	5,36	почва от археол. слой
51,53,54,56,58, 60,68,69,73	W	15-100	736,7	3,0	2536,6	0,049	251,9	5,05	почва от културен пласт

Съгласно получените до момента археологически данни, характерът и продължителността на древната рудодобивна и преработвателна дейност са били различни в различните части на Ада тепе (Popov and Jockenhövel, 2011; Попов и Ников, 2012; Tcherkezova et al., 2014). Вземайки предвид това, получените магнитни данни бяха систематизирани според: 1) типа материал (наслаги, отвал, културен пласт) и 2) местоположение по склоновете на обекта (N, NE, W, SW). Получените средни стойности за основните магнитни параметри са представени в Таблица 6.1. В първата колона са отбелязани номерата на точките, включени в съответната група образци, за които е дадена средната стойност. В случаите, когато пробите от E и NE склонове показват съществено различни стойности на магнитните параметри, те са отделени в различни групи, като напр. за отвалите и за материала от културните слоеве. Основните закономерности в данните, наблюдавани в Таблица 6.1, могат да се обобщят в следното: а) наслагите с жълтеникав цвят, в които по правило липсват останки от човешка дейност и се считат за стерилни пластове, показват най-ниски стойности на магнитните параметри, зависещи от концентрацията на желязните окиси – X,  $X_{ARM}$ , IRM. Средната магнитна възприемчивост за наслагите от източния и запад-югозападните склонове са

много близки (Табл. 6.1), както и останалите характеристики. Наслагите от археологически пластове имат по-силна магнитна възприемчивост в сравнение с тях. За пробите от отвали от източния склон се наблюдава разделяне на характеристиките в две групи – с ниска магнитна възприемчивост (проби с номера 41, 42, 92, 93) и с висока магнитна възприемчивост (проби с номера 65, 77, 78), като няма систематична зависимост от дълбочината, от която е взета пробата (Табл. 6.1). Материалът от отвалите от N-NE склонове има висока магнитна възприемчивост, сходна с тази от групата с високо X от източния склон. Образците от отвалите от западния склон имат по-ниска магнитна възприемчивост, подобна на тази за номера 41, 42, 92, 93 (Таблица 6.1). Същите взаимовръзки се наблюдават и за другите характеристики за горните проби.

Образците от почви от културни пластове от различните склонове показват сходни магнитни характеристики (Таблица 6.1), характеризиращи се със силно магнитно обогатяване в сравнение с наслагите. Изключение прави групата почви, включваща номера 13, 14, 15, 16, 50, 69, 90 (Таблица 6.1).

Изследването на магнитната възприемчивост на различни материали от археологически обекти е високо чувствителен метод за определяне на степента на влияние на човешката дейност (в повечето случаи въздействието на огъня) и характера на въздействието (Tite, 1972; Gedye et al., 2000; Oldfield and Crowther, 2007; Church et al., 2007; Linford and Platzman, 2004). Степента на обогатяване на магнитната възприемчивост на засегнати от обгаряне обекти зависи от наличното количество желязни йони в различните минерали, съставлящи почвата и коренната скала в определения локалитет. Естествените педогенни (хидро)окиси на желязото се образуват при типични за повърхността на Земята условия, поради което са подложени на топлинни трансформации при въздействие на по-високи температури. Продукт от тези трансформации най-често е магнитният минерал магхемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), който възниква при фазовите трансформации на хидроокисите гьотит, лепидокрокит, ферихидрит в присъствието на органично вещество (Cornell and Schwertmann, 2003; Hanesch et al., 2006).

В настоящето изследване се обособяват три основни групи материали според техните магнитни характеристики, което много добре съвпада с трите основни вида опробвани структури – стерилни наслаг, отвали и почви/археологически материали. Магнитните характеристики на отделните слоеве също служат за разграничаване на промени в състава и/или минералогията им. Най-силното магнитно обогатяване на образците от почви от археологически слоеве говори за най-интензивно влияние на различни и многобройни процеси на опалване. Отвалите, свързани с отпадъчните продукти от добива и обработката на златната руда, също имат относително завишени магнитни свойства спрямо стерилните пластове (Табл. 6.1), което служи за основа на разграничаването им в обекта. В отделни локалитети от източните и североизточните склонове, обаче, се наблюдава също силно завишена магнитна възприемчивост на материалите от отвали, достигащи стойности, дори по-високи от тези за почвите (Табл. 6.1). Поради това, може да се изкаже преположението, че в тези локалитети е вероятно

използването на огън в процеса на дървен рудодобив. Фактът, че в източните и североизточни склонове на Ада тепе се разграничават две групи материали от отвали (Табл. 6.1) – с висока и ниска магнитна възприемчивост, е в подкрепа на установените в процеса на археологическите проучвания поне два етапа в древния рудодобив (Pörö and Jockenhövel, 2011; Попов и Ников, 2012). Свързването на установените две групи магнитни характеристики на отвалите от тази част с конкретните археологически етапи, обаче, изискват по-детайлни изследвания в бъдеще.

## ПРИНОСИ

### НАУЧНИ ПРИНОСИ:

1) Установени са носителите на магнитния сигнал в почвите в района на комплекс Марица-Изток, както и вида, размерите и свойствата на тези носители. Използвани са магнитните сигнали на почвените проби за картиране на степента на замърсяване от дейността на ТЕЦ Марица-Изток в общините Гълъбово и Раднево. Установено е антропогенно замърсяване на почвите в района.

2) Установени са носителите на магнитния сигнал в почвите в три градски парка в София (Борисова градина, Ловен парк и Зоологическа градина), както и вида, размерите и свойствата на тези носители. Използвани са магнитните сигнали на почвените проби за картиране на степента на замърсяване и идентифициране на източниците на замърсяване за трите градски парка – вредните емисии от автомобилния трафик, което е в унисон с получените от други автори резултати от изследвания на улична прах. Установява се, че почвите от градските паркове в София са много подходящи за прилагане на магнитометричния метод за оценка на замърсяването.

3) Направено е пионерно изследване на магнитните свойства и магнитната минералогия на седименти, събрани от 6 реки в източна България – р. Камчия, р. Провадийска, р. Айтоска, р. Ахелойска, р. Русокастренска и р. Факийска. Резултатите потвърждават способността на магнитометричния метод да прави бърза, евтина и ефективна оценка на степента на антропогенно замърсяване и на магнитната минералогия на седиментни проби.

4) Проведените пилотни изследвания на магнитните свойства на различни материали от геоморфоложки обвързани точки от археологическия обект Ада тепе показва потенциала на този подход за бързо, ефективно и точно класифициране и идентифициране на основните типове материали. Установява се, че концентрацията на силномагнитните минерали магнетит/магхемит, образувани в процеса на човешкото въздействие, е прецизен индикатор за степента на промяна на изходния материал.

5) Установено е, че в областите, засегнати от индустриално замърсяване и транспорт приложението на магнитометричния метод за изследване степента на антропогенно замърсяване дава надеждни и детайлни резултати.

6) От изследванията на магнитните характеристики на останките от древна златодобивна дейност в обекта Ада тепе е установено, че магнитометричния подход

дава прецизна информация за вида на древните антропогенни продукти и успешно може да се използва за класификация на археологическите материали от горяла глина.

#### НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ:

1) Създадена е база данни за магнитните характеристики на почвите в района на ТЕЦ Марица-Изток и установяване на общи тенденции и зависимости.

2) Създадена е база данни за магнитните характеристики на почвите в три градски парка в София (Борисова градина, Ловен парк и Зоологическа градина) и установяване на общи тенденции и зависимости.

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **A. Mokreva**, N. Jordanova, D. Jordanova, V. Stoyanova, P. Petrov, 2017. Evaluation of soil contamination degree in the region of Maritza East thermal power plants using magnetic methods., Journal of International Scientific Publications, Ecology & Safety Volume 11, 70-84; ISSN 1314-7234.
2. **A. Мокрева**, Е. Черкезова, Н. Йорданова, 2015. Предварителни резултати от интегрирани магнитни и геоморфоложки изследвания на археологически обект „Ада тепе” (Източни Родопи). Седма Национална конференция по Геофизика, София, 20-21 май 2015 г. , публикация на CD.
3. **A. Мокрева**, В. Стоянова, Н. Йорданова, 2017, “Градско замърсяване в зелените зони на София – магнитометрично изследване на почвите в Борисовата градина”, сборник доклади от конференция с международно участие „ Геонауки 2017“, София.

#### ДОКЛАДИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Седма Национална конференция по Геофизика, София, 20-21 май 2015 г. Постерен доклад на тема: Предварителни резултати от интегрирани магнитни и геоморфоложки изследвания на археологически обект „Ада тепе” (Източни Родопи)“, **A. Мокрева**, Е. Черкезова, Н. Йорданова.
2. Ecology and Safety 2017, 26th International Conference, в.к. Елените, 23 – 27 юни 2017, постерен доклад на тема: „Evaluation of soil contamination degree in the region of Maritza east thermal power plants using magnetic methods”, **A. Mokreva**, N. Jordanova, D. Jordanova, V. Stoyanova, P. Petrov.
3. „Геонауки 2017“ – конференция с международно участие, София, 7-8 декември 2017 г. Постерен доклад на тема: „Градско замърсяване в зелените зони на София – магнитометрично изследване на почвите в Борисовата градина“, **A. Мокрева**, В. Стоянова, Н. Йорданова.

## Цитирана литература:

1. Балтов, И., Дончев, И.Й., 2012. Георесурси и технологии за преработка на златни и златосъдържащи руди в България, 2012, София, Изд. „Геология и минерални ресурси“, 298 с.
2. Даскалова, А, Мондешка М. и Йорданова, Н., 2008. Изследване на магнитните характеристики на почвени проби от землищата на Бухово и Горни Богров, район Кремиковци. Почвознание, Агрохимия и Екология, vol. XLII, no 2, pp. 17-24.
3. Желев, Д., 2016. Съвременни ландшафти и антропогензация в басейна на р. Сазлийка. Дисертация за придобиване на научна степен доктор, СУ „Св. Климент Охридски“.
4. Нинов, Н., 2002. Почвеногеографско райониране на България. В: География на България. С., Форком.
5. Осипов, Ю., 1978. Магнетизм глинистых грунтов. Недра, Москва.
6. Панайотова, М., Е. Власева, Е. Александрова, С. Бранкова., 2013. Въздействие на добива и преработването на полезни изкопаеми върху околната среда, София, Минно-геоложки университет, 1-136.
7. Петров, П., 2015. Прилагане на магнитни методи за оценка на степента на замърсяване на градска среда, Дисертация, НИГГГ-БАН.
8. Попов, Х., 2012, Ада тепе и тайните на древното рударство. / Ada Tepe and the Secrets of Ancient Mining. Национален археологически институт с музей (БАН) / Болкан минерал енд Майнинг.
9. Попов, Х. и Ников, Кр., 2012. Спасително археологическо проучване на Ада Тепе, община Крумовград. Цели, методи на работа, резултати и перспективи. Материали за професионално обсъждане. 4-6 ноември, 2012. Крумовград, Кърджали, 1-93.
10. Черкезова, Е., 2012. Морфографска класификация на водосборните басейни на реките Арда, Върбица, и Крумовица (Източни Родопи) чрез метода на размита логина. Проблеми на географията, БАН, кн. 3-4. 101-111.
11. Черкезова, Е., 2013. Разномащабна класификация на Ада тепе и водосборния басейн на река Крумовица (Източни Родопи), Проблеми на географията, БАН, кн. 1-2. 105-116.
12. Abdul-Razzaq, W. and M. Gautam, 2001. Discovery of magnetite in the exhausted material from the diesel engine. Applied Physics Letters, vol. 78, pp. 2018–2019.
13. Aide, M., 2005. Geochemical Assessment of Iron and Vanadium Relationships in Oxic Soil Environments. Soil & Sediment Contamination, 14, 403–416.
14. Aitken, M. J., 1974. "Physics and Archaeology," 2nd Ed. Oxford: Clarendon Press.
15. Ajdanlijsky, G., Nehrizov, G., Pieva, E., Zlatanov, D., 2008, Mineralogical peculiarities of the heavy mineral fraction from sherds and sediments from the archaeological site "Ada Tepe", Kroumovgrad district. Geoarchaeology and Archaeomineralogy (Eds. R. I. Kostov, B. Gaydarska, M. Gurova), Proceedings of the International Conference, 29-30 October 2008 Sofia, Publishing House "St. Ivan Rilski", Sofia, 83-92.
16. Amato F., F. R. Cassee, H. A. C. Denier van der Gon, R. Gehrig, M. Gustafsson, W. Hafner, R. M. Harrison, M. Jozwicka, F. J. Kelly, T. Moreno, A. S. H. Prevoti, et al., 2014. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. A review. – J. Haz. Mat., 275, 31–36.
17. Angulo, E., 1996. The Tomlinson Pollution Load Index applied to heavy metal, 'Mussel-Watch' data: a useful index to assess coastal pollution. Sci. Total Environment 187(1), 19-56.
18. Becker, H., 1999. Duo-and quadro-sensor configuration for high-speed/high resolution magnetic prospecting with cesium magnetometer. In "3rd International Conference on Archaeological Propection" (J. W. E. Fassbinder, and W. E. Irlinger, eds.), pp. 100-105.
19. Canti, M. G., and N. Linford, 2000. The effects of fire on archaeological soils and sediments: Temperature and colour relationships. Proceedings of the Prehistoric Society 66, 385-395.
20. Chaparro, M.A.E., Marié, D.C., Gogorza, C. S. G., Navas, A.M., and Sinito, A.M., 2010. Magnetic studies and scanning electron microscopy - x-ray energy dispersive spectroscopy analyses of road sediments, soils, and vehicle derived emissions. Studia Geophysica et Geodetica, 54, 633–650.

21. Chaparro M.A.E., Rajkumar P., Ramasamy V., Sinito A.M., 2011. Magnetic parameters, trace elements, and multivariate statistical studies of river sediments from southeastern India: a case study from the Vellar River. *Earth Environ Sci* 63, 297–310.
22. Chikazumi, S. 2010. *Physics of Ferromagnetism*. Second Edition. Oxford Univ. Press.
23. Church, M.J., Peters C., Batt C.M., 2007, Sourcing Fire Ash on Archaeological Sites in the Western and Northern Isles of Scotland, Using Mineral Magnetism, *Geoarchaeology: An International Journal*, Vol. 22, No. 7, 747–774.
24. Clark, A. J. C., 1990. "Seeing Beneath the Soil." London: Batsford.
25. Claquin, T., Schulz, M., Balkanski, Y.J., 1999. Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104, 22243–22256.
26. Collins, A.L., Zhang, Y., McChesney, D., Walling, D.E., Haley, S.M., Smith, P., 2012. Sediment source tracing in a lowland agricultural catchment in southern England using a modified procedure combining statistical analysis and numerical modelling. *Sci. Total Environ.* 414, 301–317.
27. Colville RN, Hutchinson EJ, Mindell JS, Warren RF, 2001. The transport sector as a source of air pollution. *Atmos. Environ.*, 35, 1537 – 1565.
28. Cornell M., and U. Schwertmann, 1996. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Weinheim and New York., ISBN 3-527-28576-8.
29. Cornell, R.M., and U. Schwertmann, 2003, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley, New York.
30. Dalan, R. A., and S. K. Banerjee, 1998. Solving archaeological problems using techniques of soil magnetism. *Geoarchaeology* 13, 3-36.
31. David, P., 1904. Sur la stabilit6 de la direction d'aimantation dans quelques roches volcaniques. *Comptes rendus hebdomadaires des skances de l'Academie des Sciences (Paris)*, Serie B 138, 41-42.
32. Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A., 1977. Hystereis properties of titanomagnetites – grain size and compositional dependence. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 13, 260–267.
33. Dearing J.A., Dann R.J.L., Hay K., Lees J.A., Loveland P.J., Maher B.A., O'Grady K., 1996. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophys. J. Int.*, 127, 228 – 240.
34. Dearing J.A., Hay K.L., Baban S.M.J., Huddleston A.S., Wellington E.M.H. and Loveland P.J., 1996. Magnetic susceptibility of soil: an evaluation of conflicting theories using a national data set. *Geophys. J. Int.*, vol. 127, 728-734.
35. Dlouha, S., Petrovsky E., Kapicka A., Boruvka L., Ash C., and Drabek O., 2013. Investigation of polluted alluvial soils by magnetic susceptibility methods: a case study of the Litavka river. *Soil and Water Res.*, vol. 8, pp. 151-157.
36. Dunlop D. and Ozdemir, O., 1997. *Rock Magnetism. Fundamentals and frontiers*, ed. D.Edwards, Cambridge Studies in Magnetism, Cambridge University Press.
37. Faßbinder J.W.E., Stanjek H., 1994. Magnetic properties of biogenic soil greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). *Geophysical Research Letters*, 21, 2349-2352.
38. Fassbinder, J. W. E., and H. Stanjeck, 1993. Occurrence of bacterial magnetite in soils from archaeological sites. *Archaeologia Polona* 31, 117-128.
39. Fialová, H., Maier, G., Petrovský, E., Kapička, A., Boyko, T., Scholger, R., 2006. Magnetic properties of soils from sites with different geological and environmental settings. *J. Appl. Geophys.* 59, 273–283.
40. Flanders P., 1999. Identifying fly ash at a distance from fossil fuel power stations. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 528–532.
41. Folgerhaite, G., 1899. Sur les variations s6culaires de l'inclinaison magn6tique dans l'antiquit6. *Journal de Physique* 8, 660-667.
42. France, D.E. and Oldfield, 2000. Identifying goethite and hematite from rock magnetic measurements of soils and sediments. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 105, No. B2, 2781.
43. F6rst, C., Lorz, C., Makeschin, F., 2009. Testing a soil magnetometry technique in a highly

- polluted industrial region in north-eastern Germany. *Water, Air and Soil Pollution* 202 (1-4), 33-43.
44. Galindo-Gonzalez, C., Feinberg, J., Kasama, T., Gontard, L.C., Posfai, M., Kosa, I., Duran, J., Gil, J., Harrison, R., Dunin-Borkowski, R., 2009. Magnetic and microscopic characterization of magnetite nanoparticles adhered to clay surfaces. *American Mineralogist*, 94, 1120-1129.
  45. Garrison, E. , 2001. Physics and archaeology. *Physics Today* 54, 32-36.
  46. Gedye S.J., Jones R.T., Tinner W., Ammann B., Oldfield F., 2000, The use of mineral magnetism in the reconstruction of fire history: a case study from Lago di Origlio, Swiss Alps., *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 164, 101–110.
  47. Georgeaud, V.M., Rochette, P., Ambrosi, J.P., Vandamme, D., Williamson, D., 1997. Relationship between metals and magnetic properties in a large polluted catchment: the Etang de Berre (south of France). *Physics and Chemistry of Earth* 22, 211-214.
  48. Gibson, T. H., 1986. Magnetic prospection on prehistoric sites in Western Canada. *Geophysics* 51, 553-560.
  49. Giere, R., Querol, X., 2010. Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements* 6 (4), 215-222.
  50. Goddu, S.R., Appel E., Jordanova D., and Wehland F., 2004. Magnetic properties of road dust from Visakhapatnam (India) – relationship to industrial pollution and road traffic. *Physics of the Earth and planetary interiors*, 29, 985-995.
  51. Gołuchowska B., 2001. Some factors affecting an increase in magnetic susceptibility of cement dusts. *J. Appl. Geophys.*, 48, 103-112.
  52. Gomes, S., Francois M., Abdelmoula M., Refait P., Pellissier C., and Evrard O., 1999, Characterization of magnetite in silico-aluminous fly ash by SEM, TEM, XRD, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy. *Cem. Concr. Res.*, 29, 1705 – 1711.
  53. Grobety, B., Giere, R., Dietze, V., Stille, P., 2010. Airborne particles in the urban environment. *Elements* 6 (4), 229-234. No 4.
  54. Graham, I., and I. Scollar, 1976. Limitations on magnetic prospection in archaeology imposed by soil properties. *Archaeo-Physika* 6, 1-125.
  55. Grimley, D.A., Arruda, N.K., Bramstedt, M.W., 2004. Using magnetic susceptibility to facilitate more rapid, reproducible and precise delineation of hydric soils in the mid-western USA. *Catena* 58 (2), 183–213.
  56. Hanesch, M., Scholger, R., 2002. Monitoring of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements. *Environmental Geology* 42, 857-870.
  57. Hanesch, M., Stanjek, H., Petersen, N., 2006, Thermomagnetic measurements of soil iron minerals: the role of organic carbon, *Geophys.J.Intern.*, 165, 53-61.
  58. Hansen, L.D., Silberman, D., Fisher, G.L., 1981. Crystalline components of stackcollected, size-fractionated coal fly ash. *Environmental Science and Technology* 15, 1057-1062.
  59. Hatfield, R.G., Maher, B.A., 2009. Fingerprinting upland sediment sources: particle size specific magnetic linkages between soils, lake sediments and suspended sediments. *Earth Surf. Process. Landf.* 34, 1359–1373.
  60. Hoffmann, V., Knab, M., Appel, E., 1999. Magnetic susceptibility mapping of roadside pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 66, 313–326.
  61. Hopke, P.K., Lamb, R.E., and Natusch, F.S., 1980. Multielemental characterization of urban roadway dust. *Environmental Science and Technology*, 14, 164–175.
  62. Hullet, L.D., Weinberger, A.J., Northcutt, K.J., Ferguson, M., 1980. Chemical species in fly ash from coal-burning power plant. *Science* 210, 1356-1358.
  63. Jabonska, M., Smolka-Danielowska, D., 2008. Iron Oxides Particles in the Air and Fly Ash, and Their Influence on the Environment (Preliminary Studies), 24. Polish Geological Institute. *Special Papers* 93-98.
  64. Jordanova, D., Jordanova, N., Petrovsky, E., Kovacheva, M. 2001. Factors determining magnetic enhancement of burnt clay from archaeological sites, *Journal of Archaeological Science*, 11, Elsevier, 2001, ISSN:0305-4403, DOI:10.1006/jasc.2000.0645, 1137-1148. SJR:1.583, ISI IF:2.255

65. Jordanova, N., Jordanova, D., Veneva, L., Yorova K., and Petrovsky, E., 2003. Magnetic response of soils and vegetation to heavy metal pollution – a case study. *Environmental Science and Technology*, 37, 4417-4424.
66. Jordanova, D., Jordanova N., and Hoffman V., 2006. Magnetic mineralogy and grain-size dependence of hysteresis parameters of single spherules from industrial waste products. *Physics of the Earth and planetary interiors*, 154, 255-265.
67. Jordanova, N., Jordanova D., and Tsacheva T., 2008. Application of magnetometry for delineation of anthropogenic pollution in areas covered by various soil types. *Geoderma*, 144 no 3-4, 557-571.
68. Jordanova N., and Jordanova D., 2010. Magnetic methods for delineation of heavy metal pollution in Burgas region. 10th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2010. Conference Proceedings, 1, 783 – 790.
69. Jordanova, D., Goddu, S.R., Kotsev T., and Jordanova N., 2013. Industrial contamination of alluvial soils near Fe-Pb mining site revealed by magnetic and geochemical studies. *Geoderma*, 237-248.
70. Jordanova, D., Jordanova, N., and Petrov, P., 2014. Magnetic susceptibility of road deposited sediments at a national scale - Relation to population size and urban pollution. *Environmental Pollution*, 189, 239-251.
71. Jordanova, N., and Jordanova, D., 2016. Rock-magnetic and geochemical characteristics of relict Vertisols signs of past climate and recent pedogenic development. *Geophysical Journal International* vol. 205, Oxford University Press, ISSN:0956-540X, DOI:10.1093/gji/ggw067, 1437-1454.
72. Jordanova, N., 2017. *Soil Magnetism. Applications in Pedology, Environmental Science and Agriculture*. London-San Diego-Cambridge-Oxford, Academic Press, Elsevier, 466 p.
73. Kim, W., Doh, S.J., Park, Y.H., and Yun, S.T., 2007. Two-year magnetic monitoring in conjunction with geochemical and electron microscopic data of roadside dust in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 41, 7627–7641.
74. King, J.W., Banerjee, S.K., Marvin, J.A., and Ozdemir, Ö., 1982. A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: some results from lake sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 59, 404–419.
75. 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.
76. Kolay PK, Singh DN, 2001. Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon. *Cement Concr. Res.* 31, 539 – 542.
77. 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.
78. Kukier, U., Ishak C., Sumner M., and Miller W., 2003. Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. *Environmental Pollution*, 123, 255 – 266.
79. Le Borgne, E., 1950. Mesures magnétiques en Bretagne centrale. *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des Sciences (Paris)*, Serie B 231,584-586,.
80. Le Borgne, E., 1951. Anomalies magnétiques en Bretagne centrale. *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des Sciences (Paris)*, Serie B 233, 82-84.
81. Lecoanet, H., Leveque, F., Ambrosi, J.P., 2003. Combination of magnetic parameters: an efficient way to discriminate soil-contamination sources (south France). *Environmental Pollution* 122, 229-234.
82. Linford, N. T., and M. G. Canti, 2001. Geophysical evidence for fires in antiquity: Preliminary results from an experimental study. *Archaeological Prospection* 8, 211-225.
83. Linford N., Platzman E., 2004, Estimating the approximate firing temperature of burnt archaeological sediments through an unmixing algorithm applied to hysteresis data, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 147, 197–207.
84. Liu, S. M., W. G. Zhang, Q. He, D. J. Li, H. Liu, and L. Z. Yu, 2010. Magnetic properties of



- East China Sea shelf sediments off the Yangtze Estuary: Influence of provenance and particle size, *Geomorphology*, 119(3–4), 212–220.
85. Longworth, G., Becker, L.W., Thompson, R., Oldfield, F., Dearing, J.A., Rummery, T.A., 1979. Mossbauer-effect and magnetic studies of secondary iron-oxides in soils. *Journal of Soil Science*, 30, 93–110.
  86. Longworth, G., and M. S. Tite, 1997. Mossbauer and magnetic susceptibility studies of iron oxides in soils from archaeological sites. *Archaeometry* 19, 3-14.
  87. Lowrie, W., 1990. Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. *Geophysical Research Letters*, 17, 159–162.
  88. Lu, S.G., Bai, S.Q., Cai, J.B., and Xu, C., 2005. Magnetic properties and heavy metal contents of automobile emission particulates. *Journal of Zhejiang University Science B*, 6, 731–735.
  89. Machemer S., 2004. Characterization of airborne and bulk particulate from iron and steel manufacturing facilities. *Env. Sci. Technol.* 38: 381–389.
  90. Magiera, T., Strzyszczyk, Z., 2000. Ferromagnetic minerals of anthropogenic origin in soils of some Polish national parks. *Water Air and Soil Pollution* 124, 37e48.
  91. Magiera T., Strzyszczyk Z., Kapicka A., and Petrovsky E., 2006. Discrimination of lithogenic and anthropogenic influences on topsoil magnetic susceptibility in Central Europe. *Geoderma*, vol. 130, pp. 299-311.
  92. Magiera, T., Strzyszczyk, Z., Rachwał, M., 2007. Mapping particulate pollution loads using soil magnetometry in urban forests in the Upper Silesia Industrial Region, Poland. *Forest Ecology and Management* 248, 36-42.
  93. Maher, B., 1986. Characterization of soils by mineral magnetic measurements. *Phys. Earth Planet. Inter.* 42, 76–92.
  94. Maher, B., 1988. Magnetic properties of some synthetic sub-micron magnetites. *Geophys. J. R. Astr. Soc.*, 94, 83-96.
  95. Maher, B., 1998. Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.* 137, 25–54.
  96. Maher, B.A., Karloukovski, V.V., Mutch, T.J., 2004. High-field remanence properties of synthetic and natural submicrometre haematites and goethites: significance for environmental contexts. *Earth and Planetary Science Letters* 226, 491–505.
  97. Maher, B.A., 2011. The magnetic properties of Quaternary aeolian dusts and sediments, and their paleoclimatic significance. *Aeolian research*, 3 (2), 87-144.
  98. Maher, B.A., Moore, C., 1 Matzka, J., 2008. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmospheric Environment*, 42, 364–373.
  99. Marchev, P., Singer, B.S. Jelev, D. Hasson, S., Moritz, R. Bonev, N., 2004, The Ada Tepe deposit: a sediment hosted, detachment fault-controlled, low-sulfidation gold deposit in the Eastern Rhodopes, SE Bulgaria, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 84, 59–78.
  100. Marié, D.C., Chaparro, M.A.E., Gogorza, C.S.G., Navas, A., Sinito, A.M., 2010. Vehicle derived emissions and pollution on the road Autovia investigated by rock-magnetic parameters: a case of study from Argentina, *Studia Geophysica et Geodaetica*, 54, 135–152.
  101. Marmet, B., M. Bina, N. Fedoroff, and A. Tabbagh, 1999. Relationships between human activity and the magnetic properties of soil: A case study in the Medieval site of Roissy-en-France. *Archaeological Prospection* 6, 161-170.
  102. Matýšek, D., Raclavská, H., Raclavský, K., 2008. Correlation between magnetic susceptibility and heavy metal concentrations in forest soils of the eastern Czech Republic. *Journal of Environmental & Engineering Geophysics* 13, 13-26.
  103. McLean, D., 1991. Magnetic spherules in recent lake sediments. *Hydrobiologia* 214, 91-97.
  104. McLennan, A.R., Bryant G.W., Stanmore B.R., and Wall T.F., 2000. Ash formation mechanism during combustion in reducing conditions. *Energy and Fuels*, vol. 14, pp. 150 – 159.
  105. McLennan, S., 2001. Relationship between trace element composition of sedimentary rocks

- and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 2, Paper number: 2000GC000109.
106. Mikola, S., 1900. On the magnetic inclination in past time (in Hungarian). *Termesztudományi Közlekedés (Journal for Natural Sciences)* 32, 246-247.
  107. Miller, M. R., C. A. Shaw, J. P. Langrish, 2012. From particles to patients: oxidative stress and the cardiovascular effects of air pollution. – *Future Cardiol.*, 8, 4, 577–602.
  108. Moreno E, Sagnotti L, Dinares-Turell J, Winkler A, Cascella A., 2003. Bio-monitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmos. Environ.* 37, 2967-2977.
  109. Mullins, C. and Tite, M., 1973. Magnetic viscosity, quadrature susceptibility and frequency dependence of susceptibility in single-domain assemblies of magnetite and maghemite. *J. Geophys. Res.*, 78 (5), 804-809.
  110. Mullins, C. E., 1977. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science--A review. *Journal of Soil Science* 28, 223-246.
  111. Muxworthy, A., Matzka, J., and Petersen, N., 2001. Comparison of magnetic parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and meteorological data. *Atmospheric Environment*, 35, 4379–4386.
  112. Muxworthy, A., Schmidbauer, E., and Petersen N., 2002. Magnetic properties and Mossbauer spectra of urban atmospheric particulate matter, a case study from Munich, Germany. *Geophysical Journal International*, 150, 558–570.
  113. Mzuza, M., W. Chang, F. Capute, J. Selemani, 2017, Magnetic properties of sediments from the Pangani River Basin, Tanzania: Influence of lithology and particle size, *Journal of Applied Geophysics*, 143, 42–49.
  114. Néel, L., 1988. Selected works of Louis Néel. Gordon & Breach, Sci. Publishers, New York, London
  115. Nguyen, T.T.H., Zhang, W., Li, Z., Li, J., Ge, C., Liu, J., Yu, L., 2016. Magnetic properties of sediments of the Red River: effect of sorting on the source-to-sink pathway and its implications for environmental reconstruction. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 17, 270–281.
  116. Nolasco-Sobrinho P, Espinosa D, Tenorio J., 2003, Characterization of dusts and sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries. *Ironmaking and Steelmaking* 30 (1): 11 – 17.
  117. Oldfield, F., 1999, The rock magnetic identification of magnetic mineral and magnetic grain size assemblages. pp. 98-112, In: *Environmental magnetism. A practical guide*. Eds. Walden J, Oldfield F, Smith J Technical guide no 6, Quaternary Research Association, London.
  118. Oldfield F., Crowther J., 2007, Establishing fire incidence in temperate soils using magnetic measurements, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 249, 362–369.
  119. Oldfield, F., Q. Z. Hao, J. Bloemendal, Z. Gibbs-Eggar, S. Patil, and Z. T. Guo, 2009. Links between bulk sediment particle size and magnetic grain-size: General observations and implications for Chinese loess studies, *Sedimentology*, 56(7), 2091–2106.
  120. O'Reilly, W. 1976, *Magnetic minerals in the crust of the Earth*. Reports of Progress in Physics, 39, 857-908.
  121. Owens, P.N., Walling, D.E., Leeks, G.J., 1999. Use of floodplain sediment cores to investigate recent historical changes in overbank sedimentation rates and sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. *Catena* 36, 21–47.
  122. Özdemir, Ö. and Dunlop, D., 2014. Hysteresis and coercivity of hematite. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 119, pp. 2582–2594.
  123. Pailhe, N., Wattiaux, A., Gaudon, M., Demourgues, A., 2008. Impact of structural features on pigment properties of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite. *Journal of Solid State Chemistry* 181, 2697–2704.
  124. Peters, C., and R. Thompson, 1998. Supermagnetic enhancement, superparamagnetism and archaeological soils. *Geoarchaeology* 13, 401-413.
  125. 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.

126. Petrov, P., Yankova, R., Jordanova, N., Jordanova, D., Tsacheva, Ts.. 2012. Magnetic particles and pollens in indoor and outdoor settled dust from several Bulgarian cities – environmental implications. 12th Intern. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012. Conf. Proceedings Vol. II, 593-600.
127. Petrovsky E., B. Elwood. 1999. Magnetic monitoring of air-, land- and water pollution. – In: Maher, B., R. Thompson (Eds.). *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 279–322.
128. Petrovský, E., Kapicka, A., Jordanova, N., Knab, M., Hoffmann, V., 2000. Low-field magnetic susceptibility: a proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems. *Environmental Geology* 39, 312-318.
129. Popov H. and Jockenhövel A., 2010, At the Northern Borders of the Mycenaean World: Thracian Gold Mining From the Late Bronze and the Early Iron Age at Ada Tepe in the Eastern Rhodopes. *Anodos. Studies of the Ancient World 10/2010*, (Proceedings of the International Conference THE PHENOMENA OF CULTURAL BORDERS AND BORDER CULTURES ACROSS THE PASSAGE OF TIME), 265-281.
130. Popov, H., Jockenhövel, A., Tsinsov, Z., Iliev, S., 2011, Montanarchäologische Forschungen in den strhodopen, Südbulgarien, In: Nikolov, V., Bachvarov, K., Popov, H., *Interdisziplinäre Forschungen zum Kulturerbe auf der Balkanhalbinsel, "Nice-AN" EOOD*, Sofia, 253-290.
131. Popov, H., Tsinsov, Z., Georgiev, P., 2014, Feuersetzen beim Abbau der goldhaltigen Quarzgänge im spätbronzezeitlichen Goldbergwerk auf dem Ada Tepe, Südbulgarien. *Experimentelle Archäologie in Europa – Bilanz 2014, Kategorie: Experiment und Versuch*, 27-44.
132. Pulley, S., Rowntree, K., 2016. Stages in the life of a magnetic grain: sediment source discrimination, particle size effects and spatial variability in the South African Karoo. *Geoderma* 271, 134–143.
133. Robertson, D.J. and France, D.E., 1994, Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves, *Phys. Earth planet. Inter.*, vol. 84, pp. 223–234.
134. Sagnotti, L., Macrí, P., Egli, R., and Mondolio, M., 2006. Magnetic properties of atmospheric particulate matter from automatic air sampler stations in Latium (Italy): towards a definition of magnetic fingerprints for natural and anthropogenic PM10 sources. *Journal of Geophysical Research*, 111, B12S22.
135. Sagnotti, L., Taddeucci, J., Winkler, A., and Cavallo, A., 2009. Compositional, morphological, and hysteresis characterization of magnetic airborne particulate matter in Rome, Italy. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10, Q08Z06, doi:10.1029/2009GC002563.
136. 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.
137. Shilton, V.F., Booth, C.A., Smith, J.P., Giess, P., Mitchell, D.J., and Williams, C.D., 2005. Magnetic properties of urban street dust and their relationship with organic matter content in the West Midlands, UK. *Atmospheric Environment*, 39, 3651–3659.
138. Shu, J., Dearing, J.A., Morse, A.P., Yu, L., Li, C., 2000. Magnetic properties of daily sampled total suspended particles in Shanghai. *Environmental Science and Technology* 34 (12), 2393-2400.
139. Silva L.F.O., DaBoit K., Sampaio C.H., Jasper A., Andrade M.L., Kostova I.J., Waanders F.B., Henke K.R., Hower J.C., 2012. The occurrence of hazardous volatile elements and nanoparticles in Bulgarian coal fly ashes and the effect on human health exposure. *Science of the Total Environment*, vol. 416, pp. 513–526.
140. Singer, M.J., Fine, P., 1989. Pedogenic factors affecting magnetic susceptibility of Northern California soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1119–1127.
141. Sørensen, M.A., Koch, C.B., Stackpoole, M.M., Bordia, R.K., Benjamin, M.M., Christensen, T.H., 2000. Effects of thermal treatment on mineralogy and heavy metal behavior in iron oxide

- stabilized air pollution control residues. *Environmental Science and Technology* 34 (21), 4620-4627.
142. Stockhausen, H., 1998. Some new aspects for the modelling of isothermal remanent magnetisation acquisition curves by cumulative log Gaussian functions, *Geophys. Res. Lett.*, vol. 25, pp. 2217–2220.
  143. Strzyszczyk, Z., 1989. Ferromagnetic properties of forest soils being under influence of industrial pollution. Air pollution and forest decline. In: *Proceedings of the 14th International Meeting for Specialists in Air Pollution Effects on Forest Ecosystems*. IUFRO, 2-8 October, Interlaken, Switzerland, pp 201-207.
  144. Strzyszczyk, Z., 1991. Ferromagnetism of soil in some Polish national parks. *Mitteilungen der Bodenkundlichen Gesellschaft*. 66, 1119-1122.
  145. Strzyszczyk, Z., 1993. Magnetic susceptibility of soils in the area influenced by industrial emissions. In: Schulin, R., Desaulles, A. (Eds.), *Soil Monitoring*. Monte Verita. Birkhuser Verlag, Basel, pp. 255-269.
  146. Strzyszczyk, Z., Magiera, T., Heller, F., 1996. The influence of industrial emissions on the magnetic susceptibility of soils in Upper Silesia. *Studia geophysica et geodaetica* 40, 276-286.
  147. Strzyszczyk, Z., Magiera, T., 1998. Heavy metal contamination and magnetic susceptibility in soils of southern Poland. *Physics and Chemistry of the Earth* 23, 1127-1131.
  148. Strzyszczyk, Z., Magiera, T., 2000. Magnetic susceptibility of some industrial and atmospheric dusts and their significance in environmental monitoring of Earth surface. *Works & Studies of Institute of Environmental Engineering of PAS, Zabrze* 54, 205-215.
  149. Strzyszczyk, Z., Magiera, T., Rachwał, M., 2006. Application of soil magnetometry for identification of technogenic anomalies of trace metals and iron contents: a case study in the Katowice Forest District. *Polish Journal of Environmental Studies* 15 (2a), 176-184.
  150. Szabo, T., Bakandritsos, A., Tzitzios V., Papp S., Korosi, L., Galbacs G., Musabekov K., Bolatova D., Petridis D., Dekany I., 2007. Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles. *Nanotechnology* 18, 285602 (9pp).
  151. Tcherkezova, E., Popov, H., Jockenhövel, A., 2014, LiDAR-Daten zur Unterstützung der montanarchäologischen Untersuchungen am spätbronzezeitlichen Goldbergwerk Ada Tepe (Stadt Krumovgrad, Rhodopen/Südostbulgarien). -In. Smolnik, R. [Hrsg.], *ArcheoMontan-2013, Krusna krajina. Erz(gebirgs)landschaft – Ore Landscape. Arbeits- und Forschungsberichte zur sächsischen Bodenmerkmalepflege. Beiheft 28, Landesamt für Archäologie Dresden 2014, 209-221.*
  152. Thompson, R. and Oldfield, F., 1986. *Environmental Magnetism*. Allen&Unwin, London.
  153. Tite, M., 1972, The influence of geology on the magnetic susceptibility of soils on archaeological sites, *Archaeometry* 14 (2), 229–236.
  154. Van Breemen, N., 1988, Long-term chemical, mineralogical and morphological effects of iron-redox processes in periodically flooded soils. In: Stucki, J., Goodman, B., Schwertmann, U. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. D. Reidel Publishing company, NATO ASI Series.
  155. Vassilev S. and Vassileva C., 1996. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Proc. Technol.*, vol. 47, pp. 261–280.
  156. Vassilev, S.V., Eskenazy, G.M., Vassileva, C.G., 2001. Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria. *Fuel Processing Technology* 72 (2), 103-129.
  157. Vassilev, S.V., Menendez, R., Borrego, A.G., Diaz-Somoano, M., Martinez-Tarazona, M.R., 2004. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates. *Fuel* 83 (11-12), 1563-1583.
  158. Veneva, L., Hoffmann, V., Jordanova, D., Jordanova, N. and Fehr, T., 2004. Rock magnetic, mineralogical and microstructural characterization of fly ashes from Bulgarian power plants and the nearby anthropogenic soils. *Phys. Chem. Earth*, vol. 29 pp. 1011-1023.
  159. Versoub, K.L., Roberts, A.P., 1995. *Environmental magnetism e past, present and future.*

- Journal of Geophysical Research 100, 2175-2192.
160. Walden, J., Slattery, M.C., Burt, T.P., 1997. Use of mineral magnetic measurements to fingerprint suspended sediment sources: approaches and techniques for data analysis. *J. Hydrol.* 202, 353–372.
  161. Walden, J., Oldfield, F., Smith, J. (Eds.), 1999. Environmental magnetism. A practical Guide. Technical Guide No 6. Quaternary Research Association, London.
  162. Walling, D., 2005. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. *Sci. Total Environ.* 344, 159–184.
  163. Wang, X.S., Qin, Y., Sang, S.X., 2005. Accumulation and sources of heavy metals in urban topsoils: a case study from the city of Xuzhou. *Environmental Geology* 48, 101-107.
  164. Wang, Y., Yu, Z., Li, G., Oguchi, T., He, H., Shen, H., 2009. Discrimination in magnetic properties of different-sized sediments from the Changjiang and Huanghe Estuaries of China and its implication for provenance of sediment on the shelf. *Marine Geology* 260 (1-4), 121-129.
  165. Wang, H., Saito, Y., Zhang, Y., Bi, N., Sun, X., Yang, Z., 2011. Recent changes of sediment flux to the western Pacific Ocean from major rivers in East and Southeast Asia. *Earth-Sci. Rev.* 108 (1), 80–100.
  166. Wójcik, M., Smolka-Danielowska, D., 2008. Phase minerals composition of wastes formed in bituminous coal combustion from individual domestic furnace in the Piekary Slaskie Town (Poland). *Polish Journal of Environmental Studies* 17 (5), 817-821.
  167. Worm, H.-U., 1998. On the superparamagnetic - stable single domain transition for magnetite, and frequency dependence of susceptibility. *Geophys. J. Int.*, 133, 201-206.
  168. Wilkinson, S.N., Hancock, G.J., Bartley, R., Hawdon, A.A., Keen, R.J., 2013. Using sediment tracing to assess processes and spatial patterns of erosion in grazed rangelands, Burdekin River basin, Australia. *Agric. Ecosyst. Environ.* 180, 90–102.
  169. Xu M., Yan R., Zheng C., Qiao Y., Han J., Sheng C., 2003. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Proc. Technol.* 85: 215 – 237.
  170. Yang X., R. Grapes, ZHOU H. and Yang J., 2008, *Science in China Series D-Earth Sciences* 51, 56.
  171. Zboril, R., Mashlan M., Petridis D., 2002, Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Moessbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. *Chem. Mater.*, 14, 969-982.
  172. Zhang W, Yu L, Hutchinson SM, 2001, Magnetic normalization of particle size effects in a heavy metal pollution study of intertidal sediments from the Yangtze estuary. *Science in China (Series B)*, 44, 185–189.
  173. Zhang, W. G., and L. Z. Yu, 2003. Magnetic properties of tidal flat sediments of the Yangtze Estuary and its relationship with particle size, *Sci. China, Ser. D*, 46, 954–966.
  174. Zhang, W., Xing, Y., Yu, L., Feng, H., Lu, M., 2008. Distinguishing sediments from the Yangtze and Yellow Rivers, China: a mineral magnetic approach. *The Holocene*, 18, 1139–1145.
  175. Zhang, Ch., Paterson, G., Liu, Q., 2012. A new mechanism for the magnetic enhancement of hematite during heating: the role of clay minerals. *Stud. Geophys. Geod.*, 56, 845-860.