



РЕЦЕНЗИЯ

на

Дисертацията на **Антония Христофорова Мокрева**, редовен докторант в департамент „Геофизика“ (секция Земен магнетизъм) при НИГГ-БАН, по специалност „Земен магнетизъм и гравиметрия“, шифър 01.04.07, в научно направление 4.4 Науки за Земята, на тема:

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

за получаване на образователната и научна степен „доктор“.

Рецензент: проф., дфн Наталия Андреева Килифарска

Рецензиията е изготвена в съответствие със заповед № 01-233 (от 26.10.2020г.) от Директора на НИГГ-БАН, чл.кор. Н. Милошев.

I. Бележки относно валидността на процедурата

Антония Мокрева е дипломиран магистър по специалността: Астрофизика, метеорология и геофизика на СУ „Кл. Охридски“, със среден успех от дипломата: отличен 5.50. На 01.01.2014 г. е зачислена за редовен докторант в секция „Земен магнетизъм“ на НИГГ, с ръководител проф. Даниела Йорданова. Прегледа на документите показва, че докторантът е положил необходимите изпити и, че всички изисквания на ЦО на БАН свързани с обучението ѝ са изпълнени.

Със заповед на директора на НИГГ от 19.12.2017, докторанта е отчислен с право на защита. На 28.09.2020г. дисертация е представена на научен семинар на департамент „Геофизика“, чиято резолюция е откриване на процедура по защита. С това всички условия на ЗРАС и правилника на НИГГ за стартирането на процедура по защита са изпълнени.

Представената ми за рецензия дисертация съдържа 230 страници, включваща Увод, 6 глави, Приноси, списъкът на цитирана литература (наброяващ 175 заглавия) и Приложение от 67 страници. Авторефератът е в обем 45 стр. и отразява вярно и точно съдържанието на дисертацията.

II. Характеристика на дисертационния труд

Целта на дисертацията е проверка на приложимостта на магнитните методи за оценка на антропогенното замърсяване на почви и седименти, в резултат на индустриални дейности и интензивния трафик по големите транспортни артерии. Проблемът със замърсяването на въздуха, почвите и водите става все по-актуален (в национален и глобален аспект) не само от гледна точка на опазването на природната среда, но и с изключително неблагоприятните последици за живота и здравето на хората и животните населяващи планетата Земя. В този аспект Увода към дисертацията поставя въпроса за актуалността на направеното изследване. Дефинирана е целта, както и конкретните задачи за нейното постигане. Описана е структурата на дисертацията, придружена от телеграфно резюме на отделните структурни единици.

Дисертацията предлага анализ на огромен по обем образци от почви с потенциал за промишлено и/или транспортно замърсяване, седименти от поречията на 6 български реки (Камчия, Провадийска, Айтоска, Ахелойска, Факийска и Русокастроенска), както и образци от почви от археологическия обект Ада тепе – характерен с древна златодобивна дейност. Тези данни са подложени на комплексен анализ с магнитни и други геофизични методи, с цел проверка и валидация на получените резултати.

Тъй като разбирането на получените резултати е в пряка зависимост от познаването на разнообразните магнитни свойства на веществото, както и спецификата на магнитните анализи – целящи определянето на тези характеристики, докторантът е започнал своето изложение с теоретична част (Глава 1) – въвеждаща в азбуката на магнитните изследвания. Разгледани са и основните източници на замърсяване със съединения притежаващи магнитни характеристики.

Втора глава представя обзор на съвременните изследвания за установяване на антропогенно замърсяване на почви, седименти и археологически образци с помощта на магнитни методи.

В трета глава е изложена методиката на изследването, приложена върху четирите различни обекта на изследване – района на тецовете Марица-Изток 1, 2 и 3, три парка в София, седименти от поречията на 6 реки и археологическия обект Ада тепе.

Първият параграф на четвъртата глава е посветен на изследването на магнитните свойства на образци от почви в района на тецовете Марица-Изток 1, 2 и 3. Отчитайки, че магнитната възприемчивост на основните типове почви в изследвания район е много ниска, авторът предполага, че установяването на силен магнитен „сигнал“ може да бъде

интерпретиран като наличие на антропогенни частици с магнитни свойства, образуващи се при изгарянето на въглищата в централите.

Изследвана е магнитната възприемчивост на пробите, която от своя страна зависи както от количеството, химичния състав и структурата на магнитните минерали, така и от размера на магнитните частици. Така например, наличието на много фина фракция частици с нано-размери и парамагнитни свойства (характерна за глинестите почви) увеличава значително магнитната възприемчивост на пробите, подложени на въздействието на постоянно магнитно поле. Това може да компрометира изследванията и да доведе до погрешни заключения. Ето защо въпросът за отделянето на естествения магнитен сигнал (дължащ се на процесите на почвообразуване) от този свързан с антропогенно замърсяване на почвите, стои изключително остро. За целта, от особена важност е да се определят: (1) размера на магнитните носители и (2) вида на магнитните минерали.

В съществуващата към момента литература могат да се намерят различни методи за отделянето на магнитните носители според размера им, като повечето от тях използват диаграмите на разсейване между две или няколко магнитни характеристики. Макар и с известно приближение, тези методи дават възможност за определянето на размерите на магнитните носители в голям обем от изследвани преби. Докторантът е използвал методите на King et al. 1982 (базиран върху анализа на съотношението между безхистерезисната намагнитеност χ_{ARM} и магнитната възприемчивост при слабо магнитно поле χ , т.e. χ_{ARM}/χ), Dearing et al., 1996 (основан на честотна-зависимата магнитна възприемчивост χ_{fd} , $\chi\%$) и някои техни производни. Проблемът с използването на тези методи е, че те не са в състояние да отделят суперпарамагнитните частици от тези на много-доменните едри магнитни частици със същата магнитна възприемчивост. Това, вероятно е и причината за нееднозначната интерпретация на Фиг. 4.2-4.4 в дисертацията. Самият King подчертава, че техния метод би следвало да се прилага в комбинация с метода на Day et al., 1976 (сравняващ параметрите на хистерезисно намагнитване в силно магнитно поле), за получаването на които, обаче, е необходимо много повече време и той не е включен в методиката.

Методът предложен от Maher, 1988 предполага двустъпково определяне на размера на магнитните носители и според авторите му, той гарантира много по-сигурно разделение на суперпарамагнитната от едро-размерната фракция. Като 1-ва стъпка автора предлага сравняването на отношението между безхистерезисната намагнитеност и

изотермичната намагнитеност на насищане (χ_{ARM} /SIRM), тъй като и двата параметъра не зависят от приноса на суперпарамагнитните частици (SP). Като 2-ра стъпка е предложено използването на оптични микроскопски методи. Методиката на изследване, използвана от докторанта, е съобразена с това второ изискване, но странно защо не и с първото. По този начин определянето на размера на магнитните носители (имащи принос към магнитната възприемчивост) би могло да бъде компрометирано от наличието на суперпарамагнитна фракция в анализираните преби (в случаите на съвпадение на магнитната им възприемчивост с тази на едри многодоменни магнитни частици).

Следващият важен момент в изследването е определянето на вида на магнитните минерали определящи различната намагнитеност на пробите. За целта методиката предвижда последователно намагнитване на образците в слабо и силно магнитно полета, стъпково намагнитване и размагнитване, и пр., на определени образци. По този начин е установено, че магнитните характеристики на анализирани преби от комплекса Марица-Изток се дължат на магнитно меките минерали (магнетит и магхемит) и в по-малка степен на магнитно-твърдите – хематит и гьотит. В таблица 4.2 е илюстрирано също така, че с отдалечаването от комплекса Марица-Изток магнитната възприемчивост на анализираните преби намалява.

Анализа на химичния състав на две преби – от района на индустрислната зона и от район отдалечен от комплекса – показва, че в близост до централите преобладаващи химичен елемент е желязото, докато на значително разстояние от тях неговата концентрация силно намалява. Снимките със сканиращ електронен микроскоп илюстрират, че в индустрислната зона доминират сравнително големи частици със сферична форма, докато извън нея – преобладават частици с неправилна форма и различни размери.

В допълнение е направен и химичен анализ на състава на 14 избрани преби, с доминиращ принос на магнитно-меката компонента (магнетит, магхемит), с цел определяне съдържанието на тежки метали. Изчислен е индекса на замърсяване с тежки метали PLI. Построена е диаграмата на разсеяване между магнитната възприемчивост на тези преби и индекса PLI, която убедващо не показва наличие на силна зависимост между двете променливи. Причина за това несъответствие евентуално можем да търсим в значително по-малкия процент на магнитната фракция съдържаща се в летящите пепели

(Vu et al., 2019)¹, или в допуснати неточности при определянето на размера на магнитните минерали.

Във втората част на четвърта глава е анализирана замърсеността на почвите в три софийски парка: Борисовата градина, Зоологическа градина и Ловния парк от автомобилните емисии. Интересно е да се отбележи, че средната магнитна възприемчивост на почвените пробы и в 3-те парка е многократно по-висока от тази в енергийния комплекс Марица-Изток.

Анализът на размерите на магнитните носители и по двата метода (на King et al., 1982 и на Dearing et al., 1996) показва, че магнитната възприемчивост и в 3-те парка е доминирана от честотно независима едро-размерна магнитна фракция. По отношение на състава на магнитната фракция – в Ловния парк и Зоологическата градина доминират меките минерали магнетит и магхемит. В Борисовата градина се наблюдава допълнително и наличие на хематит и гьотит.

Изчислени са и индексите на замърсяване с тежки метали – за Борисовата и Зоологическата градини. Сравнението с магнитната възприемчивост, представено с диаграми на разсейване, показва значително по-добро съответствие между двете променливи – особено за Борисовата градина.

В пета глава е изследвано замърсяването на речните седименти по поречието на реките Камчия, Провадийска, Айтоска, Ахелойска, Факийска и Русокастренска. Установено е, че седиментите на реките в Североизточна България (Камчия и Провадийска) имат значително по-ниска магнитна възприемчивост от тази по поречието на реките в Югоизточна България, в следствие на преобладаващите силно магнитни частици с литогенен произход на юг от Ст. планина. С помощта на магнитния метод е анализиран размера на магнитните носители, както и вида на минералите с магнитни свойства. Различия се наблюдават по отношение на размера на магнитните носители – значително е количеството на по-дребната фракция в седиментите край реките в Североизточна България (особено по поречието на р. Камчия), което не се наблюдава при реките в Югоизточна България (долните за които, обаче, са твърде оскъдни). Магнитните методи за определяне на типа на магнитните носители показва присъствието на магнетит и в по-малка степен гьотит и хематит.

¹ Vu, D.-H., Bui, H.-B., Kalantar, B., Bui, X.-N., Nguyen, D.-A., Le, Q.-T., Do, N.-H., Nguyen, H., 2019. Composition and Morphology Characteristics of Magnetic Fractions of Coal Fly Ash Wastes Processed in High-Temperature Exposure in Thermal Power Plants. Applied Sciences 9, 1964. <https://doi.org/10.3390/app9091964>

Изчислени са и индексите на замърсяване с тежки метали и получените стойности са сравнени с магнитната възприемчивост на същите образци. За съжаление, броят на анализираните проби е твърде малък за да бъдат направени по-определенi заключения.

В глава 6-та са изследвани магнитните свойства на материали от археологически и геоморфологични изследвания. Анализът на различните магнитни характеристики на анализирания материал е използван за класифицирането му в зависимост от предполагаемото човешко въздействие между 15 и 11 век пр. Хр., а вероятно и по-късно – през 4-1 в. пр.Хр.

III. Публикации по темата на дисертацията

Представени са 3 публикации по темата на дисертацията – 1 от които в Journal of International Scientific Publications (Ecology&Safety) и 2 – в сборници от конференции. Във всички публикации докторантът е първи автор, което предполага неговия определящ принос.

Трябва да отбележа, че А. Мокрева защищава по старата версия на ЗРАС на РБ и за нея на важат изискванията поставени в най-новата версия на закона.

IV. Оценка на приносите на кандидата

Най-същественият принос на докторанта е усвояването и прилагането на магнитния метод за определянето на магнитните характеристики на почви и седименти върху четири обекта със съвършено различни характеристики. Използвания метод е достатъчно сложен и трудоемък, а често получените резултати са нееднозначни (например определянето на размера на магнитните носители). Допусната неточност в този етап от изследването може да доведе до погрешно диагностициране на причините за завишена магнитна възприемчивост на изследвания обект.

В качеството на верификация на заключенията, произтичащи от прилагането на магнитния метод, е използвано сравнение с химични анализи на състава на изследваните проби, както и определянето на формата, размера и химичния състав на избрани минерали, с помощта на електронен микроскоп. Като цяло докторантът се е справил много добре с всичките тези задачи, представяйки една значителна по обем дисертация.

Що се отнася до характера на приносите на докторанта, бих ги квалифицирала като усвояване на нови методи с цел приложението им в практиката.

V. Критични бележки

Не споделям оценката на докторанта, че магнитния метод позволява бързо установяване на антропогенното замърсяване, тъй като полевото определяне на магнитната възприемчивост на опробваните почви се нуждае от прецизиране на размерите на магнитните минерали (с цел изключване влиянието на суперпарамагнитни частици), а за това са необходими допълнителни времеемки изследвания в лабораторни

условия.

VI. Заключение

Отчитайки научните приноси на докторанта и съобразявайки се с изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България, и Правилника за неговото приложение, мога да заключа, че кандидата притежава необходимите качества и опит за придобиването на научно-образователната степен „доктор“. Това ми дава основание да препоръчам на уважаемото научно жури да гласува утвърдително за присъждането на степента „доктор“ на Антония Христофорова Мокрева по научна специалност 01.04.07 „Земен магнетизъм и гравиметрия“.

Автор на рецензията:

/проф.р дфн Н. Килифарска/

09.01.2021 г.

София