

ФИЗИКОХИМИЧНИ УСЛОВИЯ ЗА УТАЯВАНЕ НА КАРБОНАТИ ОТ ПОДЗЕМНИ ВОДИ В ПОЛУАРИДНИ УСЛОВИЯ

Маринела Панайотова¹, Алексей Бендерев², Иван Димитров¹

¹Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; marichim@mgu.bg

²Геологически институт, БАН, 1113 София

РЕЗЮМЕ. Представени са резултатите от едногодишен мониторинг на водите, събрани от три проучвателни сондажни системи в района на с. Ботево, Ямболско. Местоположението на сондажите е избрано така, че да отразява геохимичните и хидродинамични условия в слабо водопроникуеми материали, изградени от карбонатни отложения и глини с дебелина около 18 метра. Тези отложения са интерпретирани като базален калкрет, формиран в зоната на разтоварване на подземните води в долината на река Калница. С помощта на софтуера Visual MINTEQ 3.0 са установени основните химични форми, под които съществуват макрокомпонентите на изследваните води. Пресметнати са индексите на равновесност на водите спрямо различни минерали. Резултатите са основа за интерпретиране на взаимодействието „валежни води – твърди минерални фази – подземни води“. Установено е, че водите са преситени спрямо карбонати и могат да бъдат източник на твърди карбонати в контактуващите с тях почви. Коментира се възможната употреба на водите за селскостопански цели.

PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS FOR DEPOSITION OF CARBONATES FROM GROUNDWATERS IN SEMIARID CONDITIONS

Marinela Panayotova¹, Aleksei Benderev², Ivan Dimitrov¹

¹University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; marichim@mgu.bg

²Geologica Institute, BASc, 1113 Sofia

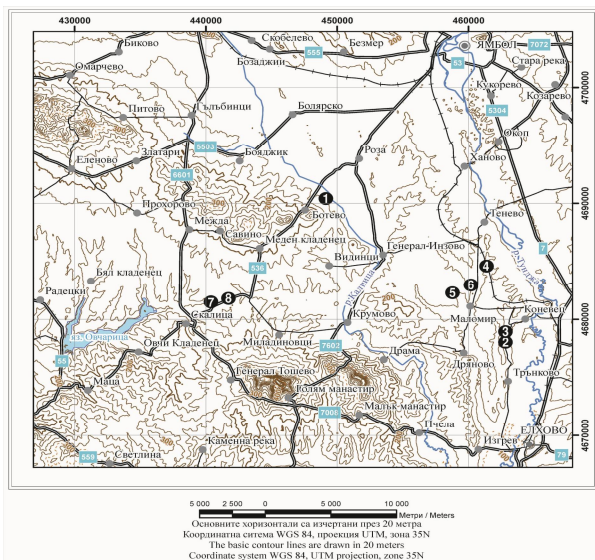
ABSTRACT. Results from a year-long monitoring of waters collected by three exploration drill-hole systems from the area of the village Botevo, Yambol district are shown in the work. The location of the drill holes is so selected as to reflect the geochemical and hydrodynamic conditions in an aquitard comprising carbonate deposits and clays with thickness of around 18 meters. These deposits are formed as a groundwater calcrete by the discharge of waters in the valley of the Kalnitsa River. Using the Visual MINTEQ 3.0 software package, the main chemical forms of the macro-components of the studied waters are calculated and the saturation indexes of various minerals are found. The results can be used for interpretation of the "rain water – solid phase – ground water" interaction. It was found that the water is oversaturated in carbonates and can be a source of solid carbonate deposits in the soils. The applicability of this water for irrigation purposes is discussed in the text.

Въведение

Известно е (Wright, 2007), че в области с топъл и сух климат, т.е. в полуаридни и аридни условия под почвения слой, при подходящи условия, се формират калкретни слоеве – слоеве богати на вторично утаени карбонати. Утаява се предимно калциев карбонат, тъй като разтворимостта на калцита намалява при повишаване на температурата. Тази зависимост дава възможност параметрите на калкретната кора да служат като маркер за климатичните промени. Колкото по-дебела е кората и по-наситена с карбонати в нея, толкова по-аридна (суха и топла) е средата. Разкритията от калкрет, върху които не растат нормално дори плевели или калкретизирани почви със значително намалена биологична продуктивност са характерни за Тракийската низина. По изброените причини изследването на условията за формиране на калкретната кора е свързано директно с глобални проблеми и представлява научен интерес.

В продължение на три години мултидисциплинарен научно-изследователски екип проведе изследвания с цел изучаване на еволюцията на карбонатите – калцит и доломит в почвата и почвената подложка в югоизточната част на Тракийската низина (фиг. 1). За установяване на влиянието на физикохимичните условия върху утаяването на карбонати от подземни води в полуаридни условия, бе проведен двугодишен мониторинг на води от каптажи, извори, кладенци, временни езера, язовири и реки в региона. Резултатите са представени в редица публикации (Panayotova et al, 2010; Панайотова и др., 2010; Panayotova and Dimitrov, 2011; Panayotova and Dimitrov, 2012; Панайотова и Димитров, 2012).

Тъй като в каптираните извори влиянието на карбонатната минерализация не може да се оцени директно, а и е усложнено от многобройни взаимодействия с останалите фактори на геосистемата, стигнахме до извода, че е целесъобразно да изградим мониторингов сондажен полигон в обстановка, която в максимална степен отразява ефектите на карбонатната минерализация.



Фиг. 1. Географска скица на изследвания район. С черни точки и номера са отбелязани местоположенията на по-важните полигони, където са концентрирани разнообразни изследвания по темата на проекта

Методи и материали

Мониторинговият сондажен полигон бе изграден в землището на село Ботево, в югозападния бряг на река Калница (фиг. 2), където се разкрива почти непрекъсната ивица от калкрет със значителна дебелина. Прокарани са три сондажа с обща дължина 25 метра. Те подсичат тяло от масивен калкрет, като сондаж С3 не подсича подложката на калкрета, а сондаж С1 подсича плиоценски глини. Обсадени са с PVC тръба с вътрешен диаметър 120 mm. Разположението на сондажите позволява определяне на хидродинамичния градиент на дрениранияте от речната долина подземни води. Сондирането бе извършено без глинеща промивка, а сондажните стволоче в задтръбното пространство са запълнени с химически инертен филц. Установи се, че стъпаловидно пресеченото калкретно тяло в околността на сондажите е дебело 18 метра. За установяване на динамиката на изменение на химичният състав на водите от сондажите са взети проби през различни сезони. Водата е опробвана преди и след водочерпене. В момента на изготвянето на тази публикация се провеждат експерименти за установяване на коефициента на филтрация на калкрета.

Интегралните хидрохимични параметри на водите (pH, ΔpH, специфична електропроводимост - χ, температура) са определени на място с помощта на преносим апарат (WTW Multi 3400i). Макрокомпонентите са определяни по стандартни химични аналитични методи: Ca²⁺ и Mg²⁺ - чрез комплексонометрия, HCO₃⁻ - чрез протонометрия (на място), Cl⁻ - чрез аргентометрия, SO₄²⁻, Na⁺+K⁺ - чрез ICP-AES. Представените по-долу стойности за минерализацията (M) на водата и иригационния коефициент (SAR) са изчислени на базата на данните от химичния анализ, като

$$SAR = C_{Na^+} / (C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}})^{1/2},$$

където с С е отбелязана концентрацията на съответния йон.

Съгласно изискванията на добрата практика за използване на вода за напояване, водата е подходяща за напояване, ако $6.5 < pH < 8.4$ (Bauder et al., 2012). В таблица 1 е представена степента на опасност при използване за напояване, в зависимост от минерализацията и електропроводимостта на водата. В таблица 2 е представена степента на опасност при напояване, в зависимост от стойността на SAR, при определена електропроводимост на водата. Таблица 3 дава информация за граничните опасни концентрации на хидроген-карбонатите и карбонатите във вода за напояване.

С помощта на софтуера Visual MINTEQ 3.0 са определени основните химични форми, под които съществуват макрокомпонентите на изследваните води. Пресметнати са индексите на равновесност (SI) на водите от трите сондажа спрямо различни минерали, като съгласно Garrels, Christ (1965) и Thraillkill (1976, 1977):

SI = произведение от активностите на йоните, повдигнати на степен съответните стехиометрични коефициенти / произведението на разтворимост на съответния минерал.

Например, за калцит и доломит:

$$SI = (a_{Ca^{2+}} \times a_{CO_3^{2-}}) / SP_{CaCO_3} - \text{за калцит};$$

$$SI = [a_{Ca^{2+}} \times a_{Mg^{2+}} \times (a_{CO_3^{2-}})^2] / SP_{CaCO_3MgCO_3} - \text{за доломит};$$

и $a_{Ca^{2+}}$, $a_{Mg^{2+}}$ и $a_{CO_3^{2-}}$ са активности на калциевите, магнезиевите и карбонатните йони във водата, SP_{CaCO_3} и $SP_{CaCO_3MgCO_3}$ – съответно произведението на разтворимост на калцит и доломит. Утаяване на дадено съединение се наблюдава при $SI > 1$.

Таблица 1.

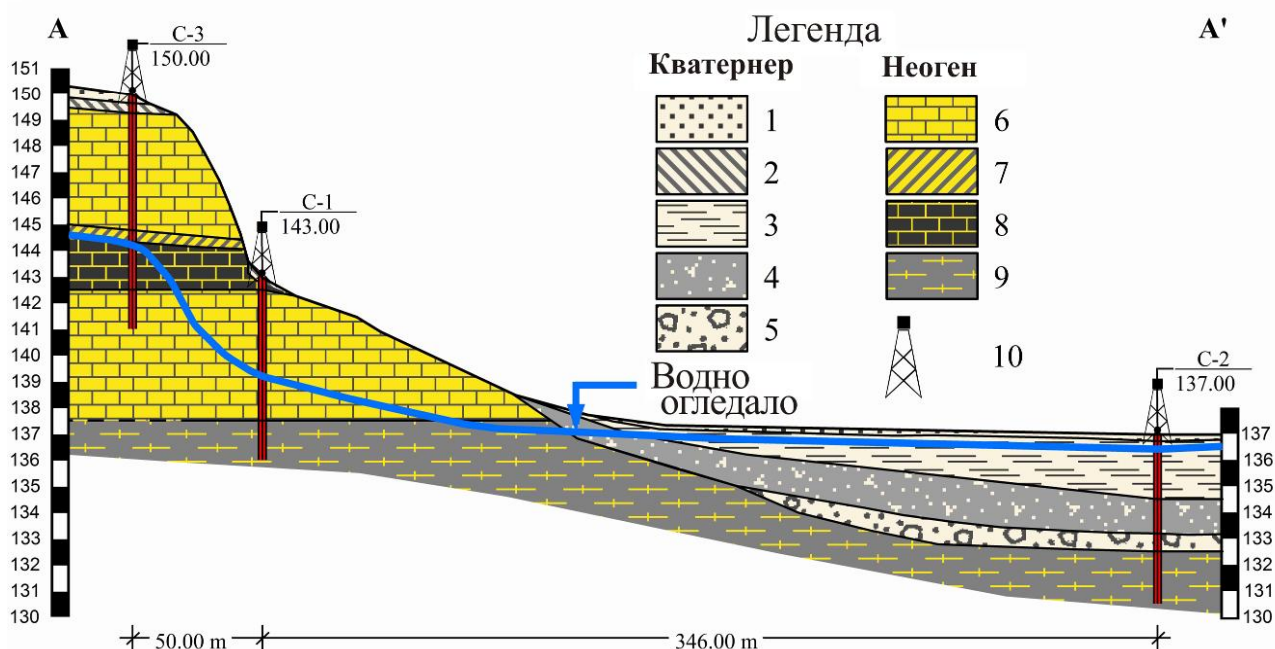
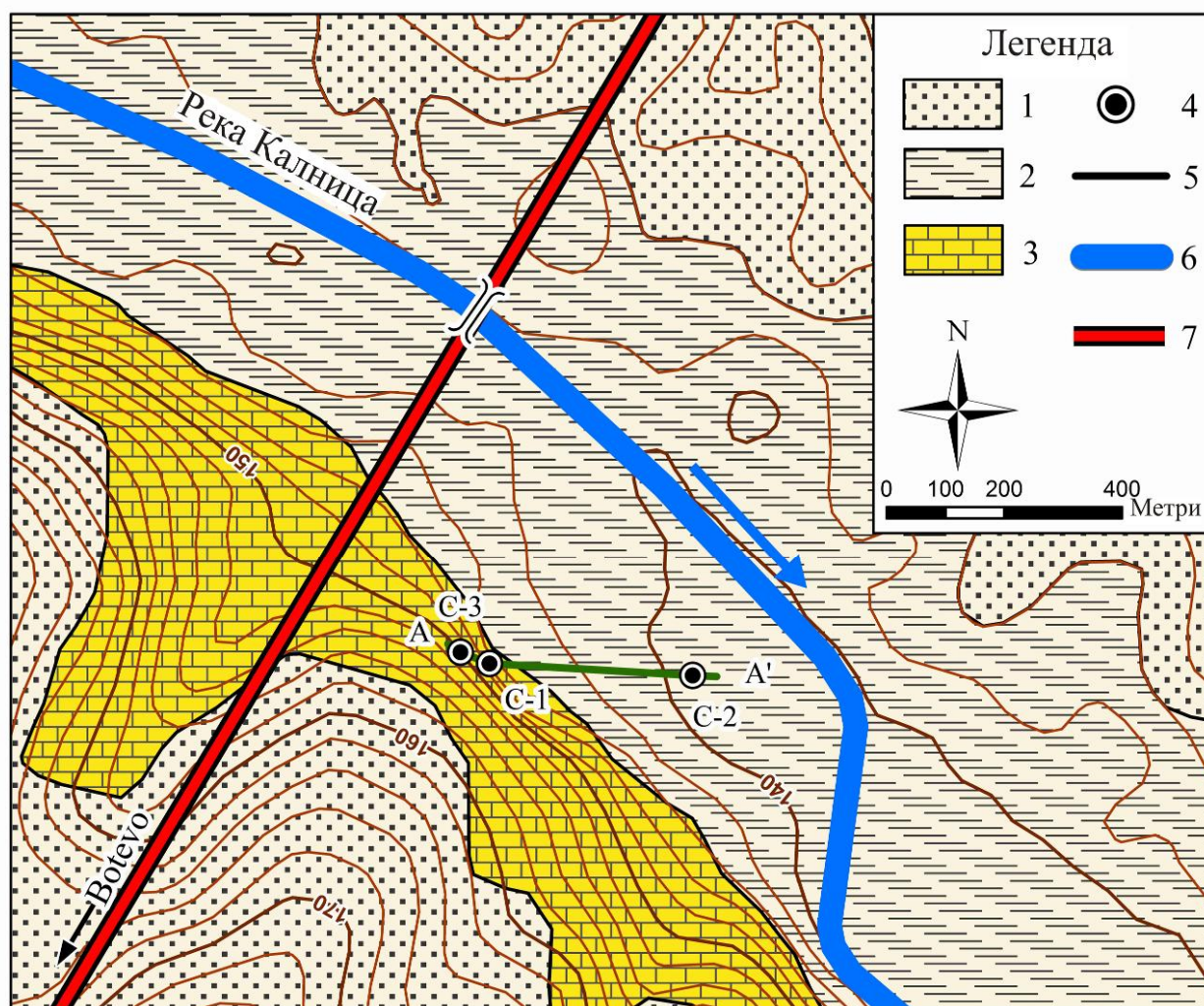
Опасност при използване на води за напояване, в зависимост от минерализацията и електропроводимостта на водата

Тип опасност при напояване	Минерализация, mg/L	Специф. електропроводимост, μS/cm
Никаква	<500	<750
Ниска	500 ÷ 1000	750 ÷ 1500
Средна	1000 ÷ 2000	> 2000
Висока	1500 ÷ 3000	> 3000

Таблица 2.

Опасност за използване на води при напояване, в зависимост от стойността на SAR, при определена електропроводимост на водата

Тип опасност SAR	Никаква χ, μS/cm	Ниска χ, μS/cm	Средна χ, μS/cm	Висока χ, μS/cm
0 ÷ 3	> 700	700	200	< 200
3 ÷ 6	>1200	1200	300	< 300
6 ÷ 12	>1900	1900	500	< 500
12 ÷ 20	>2900	2900	1300	< 1300



Фиг. 2 Геоложка карта и разрез на район северно от село Ботево с нанесени местоположенията на трите сондажа, прокарани специално за изучаването на физикохимичните условия за утаяване на калкретни слоеве. **Легенда на картата:** 1. Обработваема земя с дебел органичен слой; 2. Алувиална почва от заливната речна тераса на река Калница; 3. Базален калкрет; 4. Местоположение на сондаж; 5. Граница на литотяло; 6. Корито на река Калница; 7. Асфалтиран междуселски път. **Легенда на разреза:** Кватернер: 1. Органичен почвен слой; 2. Глина и карбонатни късове; 3. Алувиални глини и алевролити; 4. Пясъци и пясъкливи глини; 5. Конгломерати. Неоген: 6. Масивен калкрет; 7. Жълтокафяв да кафяв, оцветен на места нодулен калкрет; 8. Карбонатни глини до мергелни глини; 9. Мазни, пластични и еднородни бентонитови глини

Таблица 3.

Гранични опасни концентрации на хидрогенкарбонатите и карбонатите във вода, предназначена за напояване

Тип опасност	Никаква	Ниска до средна	Висока
$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, meq/L	<1.5	1.5 ÷ 7.5	> 7.5

Резултати и дискусия

По-важни измерени и изчислени параметри на водите от сондажите са представени в табл. 4

Таблица 4.

По-важни параметри на водите от сондажите

Сондаж Параметър	С 1	С 2	С 3
pH	7.02÷7.23	7.00÷7.32	7.08÷7.38
χ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	1792÷1968	1407÷2320	705÷1370
M, mg/L	1249÷1500	1113÷1836	607÷995
HCO_3^- , meq/L	5.16÷6.43	5.26÷8.31	5.30÷6.15
SAR	0.75÷1.0	0.95÷1.92	0.25÷0.60
Тип вода*	1	2	3

* - Тип вода: 1 Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциево-магнезиев тип вода, силно замърсена с нитрати; 2 Хидрогенкарбонатно-сулфатно-хлоридно-калциево-магнезиев тип вода, силно замърсена с нитрати; 3 Хидрогенкарбонатно-калциев тип вода, силно замърсена с нитрати

От анализа на получените резултати се установява, че във водите от трите сондажа естествените макрокомпоненти натрий и хлорид съществуват основно в йонна форма, т.е. Na^+ и Cl^- . Освен Cl^- , други основни аниони са HCO_3^- и SO_4^{2-} .

Във водите от сондаж 1 калцият съществува като Ca^{2+} (най-големи количества) и като $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$ и CaHCO_3^+ . Магнезият присъства под формата на Mg^{2+} (най-големи количества) и $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$. Количествата на $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$, $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ и CaHCO_3^+ са от един порядък и около порядък по-ниски от количествата на Ca^{2+} и Mg^{2+} . Концентрацията на CaHCO_3^+ е 2-3 пъти по-ниска от концентрацията на сулфатите. Не са наблюдавани съществени различия в концентрациите и основните химични форми, под които съществуват макрокомпонентите на водата, преди и след цялостно водоизчерпване на водата от сондажа и запълването му с порова вода от съответния пласт. Наблюдава се много слабо нарастване на концентрацията на CaCl^+ в пробите, взети през летния (по-сухия) период.

Във водите от сондаж 2 калцият съществува под формата на Ca^{2+} (най-големи количества) и като $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$ и CaHCO_3^+ . Магнезият съществува като Mg^{2+} (най-големи количества) и като $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ и MgHCO_3^+ . Количествата на $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$, CaHCO_3^+ , $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ и MgHCO_3^+ са от един порядък и около порядък по-ниски от количествата на Ca^{2+} и Mg^{2+} . При това количествата на CaHCO_3^+ и MgHCO_3^+ са 2-4 пъти по-ниски от тези на $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$ и $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$. Не са наблюдавани съществени различия в концентрациите и основните химични форми, под които съществуват

макрокомпонентите на водата, преди и след цялостно изчерпване на водата от сондажа и запълването му с вода от съответния пласт.

Във водите от сондаж 3 калцият съществува като Ca^{2+} (най-големи количества) и като CaHCO_3^+ и $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$. Магнезият съществува основно като Mg^{2+} и в сравнително малки количества под формата на MgHCO_3^+ и $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$. Концентрациите на CaHCO_3^+ и $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$, MgHCO_3^+ и $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ са съизмерими и около 20-30 пъти по-ниски от концентрациите на свободните катиони. Наблюдава се много слабо нарастване на концентрацията на $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ и MgHCO_3^+ в пробите, взети през летния (по-сухия) период. Цялостното изчерпване на водата от сондажа през май и запълването му с порова вода от съответния пласт води до мобилизиране (повишаване на концентрациите) на CaCl^+ , Mg^{2+} , MgCl^+ , MgHCO_3^+ , $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$, Cl^- , Na^+ , NaCl , NaCO_3^- , NaSO_4^- , NaNO_3^- и NaHCO_3^- . Цялостното водоизчерпване на сондажа в края на август и запълването му с порова вода от съответния пласт води до мобилизиране (повишаване на концентрациите) на Ca^{2+} , CaNO_3^+ , NO_3^- и NaNO_3^- .

Във водите от трите сондажа през всички сезони, преди и след цялостно водоизчерпване, нитратите са с концентрации на макрокомпонент. Те съществуват основно под йонна форма - NO_3^- . Приблизително 1 % от нитратите са в свързано с катион състояние, основно с Ca^{2+} под формата на CaNO_3^+ , което допълнително усложнява изследването на карбонатните равновесия на този елемент.

По отношение на използването на водите за поливни нужди, като се вземат пред вид стойностите на специфичната електропроводимост и на минерализацията, водите от изследваните сондажи могат да се класифицират като води с малък до среден потенциал за отрицателни ефекти за растенията и почвите.

При сравняване на изчислените иригационни коефициенти на изследваните води с граничните стойности, показващи различна степен на опасност при напояване, при вземане пред вид на измерените стойности на специфичната електропроводимост, може да се направи изводът, че по отношение на SAR водата е годна за поливни нужди.

Концентрацията на хидрогенкарбонатите е сравнително висока и от гледна точка на използването на водите за напояване представлява средна степен на опасност. Принципно причина за разглеждането на високите концентрации на хидрогенкарбонати и карбонати във водата като опасни е възможността да се утаят карбонати на калция (и в по-малка степен) на магнезия и това да доведе до относително повишаване на концентрацията на натриевите йони във водата – и от там – на SAR.

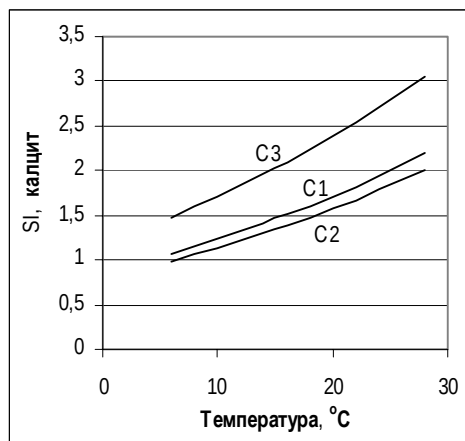
Установи се, че водите от сондаж 1 целогодишно са преситени спрямо калцит, като пресищането е най-малко в пролетните проби. През лятото (и въобще – в по-сухо време) водите са преситени и спрямо доломит. Когато са преситени спрямо двата минерала, по-високо е пресищането спрямо калцит, което води до очаквания за

преимуществено утаяване на калцит. Цялостното изчерпване на водата на сондажа и запълването му с порова вода от съответния пласт води до нарастване на индексите на равновесност, като по-голямо е нарастването на индекса на равновесност спрямо доломит.

Водите от сондаж 2 са целогодишно преситени спрямо калцит и доломит, като пресищането спрямо доломит е по-голямо. Степента на пресищане на водата спрямо двата минерала е най-висока през лятото (най-общо – в по-сухо време). Цялостното изчерпване на водата от сондажа и запълването му с порова вода от съответния пласт води до намаляване на индексите на равновесност спрямо двата минерала.

Водите от сондаж 3 целогодишно са преситени спрямо калцит. През лятото (и въобще – в по-сухо време) водите са преситени и спрямо доломит. Когато са преситени спрямо двата минерала, по-високо е пресищането спрямо калцит. Цялостното водоизчерпване на сондажа през май и запълването му с порова вода от съответния пласт води до повишаване на индекса на равновесност спрямо двата минерала. Цялостното водочерпване на сондажа в края на август и запълването му с порова вода води до значимо намаление на индекса на равновесност спрямо доломит, докато индексът на равновесност спрямо калцит практически не се променя, което е указание за достигнато равновесие в системата „подземни води – контактуващи с тях почви и калкредни слоеве“ в целия район на водосбора на сондажа.

С помощта на софтуера Visual MINTEQ 3.0, на базата на данните за интегралните физикохимични параметри на водата и концентрациите на макрокомпонентите, бе моделирано влиянието на промените на температурата върху индекса на равновесност спрямо калцит. Резултатите са представени на фиг. 3. Ясно се вижда нарастването на стойността на индекса на равновесност с температурата, т.е. реалните полеви данни потвърждават, че повишаването на температурата улеснява утаяването на калциев карбонат и формирането на калкредни слоеве. Най-голям е наклонът на правата, т.е. най-значително е влиянието на температурата при сондаж 3, което най-вероятно е свързано със състава на водата (хидрогенкарбонатно-калциев тип) и с факта, че основното съединение, което би се утаило е CaCO_3 (Резултатите от изчисленията показват $\text{SI}_{\text{CaCO}_3} > \text{SI}_{\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3}$). По-слабо е влиянието на температурата при сондаж 1, т.е. наклонът на правата „SI / температура“ е по-малък, което съответства на състава на водата (хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциево-магнезиев тип) и на резултатите от изчисленията, показващи възможността да се утаи както калцит, така и доломит (за повечето изследвани проби $\text{SI}_{\text{CaCO}_3} > \text{SI}_{\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3}$, но разликата е много по-малка, в сравнение със случая със сондаж 3). Най-слабо е влиянието на температурата при сондаж 2, т.е. наклонът на правата „SI / температура“ е най-малък, което също съответства на състава на водата (хидрогенкарбонатно-сулфатно-хлоридно-калциево-магнезиев тип) и на резултатите от изчисленията, показващи по-висока термодинамична възможност за утаяване на доломит, в сравнение с възможността за утаяване на калцит ($\text{SI}_{\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3} > \text{SI}_{\text{CaCO}_3}$).



Фиг. 3. Влияние на температурата върху индекса на равновесност спрямо калцит

Анализите на водите показаха, че най-общо в сондажи 1 и 3 през по-сух период се установяват малко по-ниски концентрации на Ca^{2+} , HCO_3^- и Mg^{2+} , както и малко по-ниска минерализация. Наблюдава се значима корелация (таблица 5) между концентрациите на Ca^{2+} и HCO_3^- , което взето заедно с изчислените стойности на индекса на равновесност спрямо калцит, би могло да се приеме, като доказателство, че точно тези йони могат да участват във формирането на вторични утаечни продукти, т.е. на калкредни слоеве. На практика, обаче не бе наблюдавано очакваното значително намаление на концентрациите на Ca^{2+} , HCO_3^- през летния период, т.е. значително утаяване на калцит, както е случаят с водите от естествени каптажи от изследвания от нас регион от Тракийската низина. Най-вероятно този факт е свързан със значителните концентрации на NO_3^- , най-високи точно през лятото, които са резултат от излужването на силно наторените почви в района на сондажите. Високите концентрации на свободни Ca^{2+} и NO_3^- йони във водата, може да се дължат на образуването на много разтворим $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при попадане на валежни води върху наторените площи. Най-вероятно измерените стойности на pH на водата от сондажите (които са по-ниски от измерените в други водоизточници, където водата контактува с калкред) се дължи на хидролизата на нитратните торове. Друга възможна причина е сравнително ниската температура на водата от сондажите, която не благоприятства утаяването на карбонати. За възможността да се формира $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ „говорят“ и стойностите на коефициента на корелация между тези йони (таблица 5). Мобилизираният Ca^{2+} „допринася“ за повишаване на електропроводимостта на водата. Мобилизацията на Mg^{2+} не е съществена. С други думи, силното замърсяване на водите с нитрати и превръщането на NO_3^- в макрокомпонент на водата, с концентрации, съизмерими или по-високи от тези на естествените макрокомпоненти - аниони на водата, води до нарушаване на естествените процеси на утаяване на вторични минерали (напр. калцит).

По наше мнение, наблюдаваното затруднение в утаяването на калцит и във формирането на калкред в никакъв случай не означава, че неконтролираното наторяване с нитрат-съдържащи торове (или дори с естествен тор) е начин за справяне с проблема с калкредизация на почвите, тъй като високите количества

нитрати се излужват от почвите и замърсяват подземните води. Наблюдаваните концентрации на нитратите са 5-6 пъти над ПДК.

Таблица 5

Корелация между концентрациите на Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- и минерализацията M

Сондаж Коефициент	C 1	C 2	C 3
$r(\text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^-)$	0.60	0.84	0.66
$r(\text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-)$	0.45	0.65	0.41
$r(\text{Ca}^{2+}, \text{NO}_3^-)$	0.74	0.89	0.98
$r(\text{Mg}^{2+}, \text{NO}_3^-)$	0.06	0.79	0.88
$r(\text{Ca}^{2+}, M)$	0.89	0.88	0.43

Заклучение

Проведената полева, аналитична и изчислителна работа води до следните изводи:

1. Плитките подземни води в района с. Ботево целогодишно са преситени спрямо калцит, а в по-сухо време – и спрямо доломит. По-голяма е стойността на индекса на равновесност спрямо калцит, което е указание за по-голяма вероятност за вторично утаяване на този минерал. Водите в заливната тераса на р. Калница (сондаж C2), където възможностите за воообмен са повишени, са преситени и спрямо калцит и спрямо доломит, като пресищането спрямо доломит е по-значимо.

2. Валежните води излужват нитратите от земеделските земи, което води до неутрализиране на водите, контактуващи с калкредни слоеве и до мобилизация на калция.

3. Геохимичните различия между водите в двата сондажа - горен C3 и долен C1 вероятно се дължат на геоложката позиция на сондажите. Сондаж C3 пресича слоеве, подложени на по-силно въздействие на влиянието на събития, случващи се на повърхността (валежи, наторяване), докато C1 отразява слабата пропускливост на калкредите над него, затова и показателите на водите му са относително по-стабилни.

4. Реалните полеви данни потвърждават, че повишаването на температурата улеснява утаяването на калциев карбонат и формирането на калкредни слоеве.

...5. По отношение на стойностите на pH, електропроводимостта и концентрациите на хидрогенкарбонати, при използване за напояване, водите от изследвания район притежават ниско до средно негативно влияние за развитието на растенията.

6. За да се изучи коректно естествената трансформация на карбонатите и се избегне влиянието на антропогенния фактор, е необходимо изграждането на мониторингов сондажен полигон в обстановка, която не само в максимална степен отразява ефектите на карбонатната минерализация, но и е разположена в район, в който не се събират води, дрениращи третиращи с азотни торове земеделски площи.

Литература

- Bauder T. A., Waskom R. M., Sutherland P. L. and Davis J. G., Irrigation Water Quality Criteria, Colorado State University extension no. 0.506, Updated July 02, 2012, <http://www.ext.colostate.edu/pubs/crops/00506.html/>
- Garrels R. M., Christ C. L, 1965. Solution, minerals and equilibria, New York, Harper and Row, 450 pp.
- Panayotova M., Dimitrov I. 2011, Ground water composition by analogue modeling of rainwater-soil-undersoil interaction. In: Proc. of the 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM 2011, 20-25 June, vol. III, 397-404, 2011.
- Panayotova M., Dimitrov I., Kashilska Z., 2010, Shallow groundwater and the formation of carbonate soils in Southeast Bulgaria – a study in progress. In: Proc. of the XIX Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece, 23-26 September, 155-163.
- Panayotova M., Dimitrov I., Seasonal variations in the carbonate content of soil and water from the Thracian Plain, приета за докладване и публикуване в сборника на Четвърта Балканска научна конференция, 30.09–01.10.2012 г., Благоевград.
- Thraillkill J., 1976, Carbonate equilibria in karst water. In: Karst hydrology and water resources. Proc. of US-Yugoslavian Symp. Dubrovnik, 745-766.
- Thraillkill J., 1977: Relative solubilities of limestone and dolomite. Karst Hydrology. AIN Memoirs, vol. XII, 491-500.
- Wright V. P., 2007. Calcrete. In: Geochemical Sediments and Landscapes, Nash D. J. and McLaren S. J. (eds), RGS-IBG Book Series, Blackwell Publishing.
- Панайотова М., Димитров И., 2012. Характеристика на водите в карбонатизирани терени на Източно-Тракийската низина, приета за печат в списание „Инженерна геология и хидрогеология“, кн. 27, БАН.
- Панайотова М., Христов В., Иванов И., Гешева К. 2010. Сезонен мониторинг на подземни води в Ямболско-Елховския район, Год. МГУ, 53, св. I – Геол. и геофиз., 47-52.

Благодарност:

Изказваме благодарност на Ф „НИ“ за финансирането на работата - проект ДОО2-89/13.12.2008.