

## НАЧАЛНИ ГЕОХИМИЧНИ И ФИЗИКОХИМИЧНИ НАБЛЮДЕНИЯ НА ЗАСЕГНАТИ ОТ КАЛКРЕТИЗАЦИЯ РАЙОНИ В ИЗТОЧНО-ТРАКИЙСКАТА НИЗИНА

**Иван Димитров<sup>1</sup>, Маринела Панайотова<sup>1</sup>, Елена Колева-Рекалова<sup>2</sup>, Ева Анастасова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; idim68@abv.bg

<sup>2</sup>Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София; e\_koleva@geology.bas.bg

**РЕЗЮМЕ.** В райони с топъл и сух климат, непосредствено под почвения слой и около нивото на водното огледало се формира слой, богат на калцит, който е вторично утаен около подходящи геохимични бариери. Този слой, известен в литературата като калкрет или каличе, заема големи пространства под органичния почвен слой в Тракийската низина. Нарастването му води до заместване на органичния почвен слой и загуба на плодородие. Поради глобалната тенденция към затопляне и засушаване, се очаква скоростта на нарастване на калкрета да се увеличи. Необходимо е изучаването на калкрета с цел вземане на подходящи мерки за ефективно управление на засегнатите от калкретизация земеделски земи. Основните източници на калция и въглерода, участващи във формирането на калцита, са подпочвената скална подложка, почвата и валежните води. Повърхностните и подпочвени води са транспортният агент, който улеснява разтварянето и последващото отлагане на калцита. Взаимодействието между различните природни и антропогенни фактори, водещи до формирането и нарастването на калкретната кора и негативното ѝ въздействие върху почвеното разнообразие и плодородие е предмет на мултидисциплинарен проект с базова организация МГУ. Представени са начални данни от изследвания, касаещи геоморфологията, геохимията, хидрохимията, хидрологията и физикохимията на карбонатните отложения в изучавания район.

### INITIAL GEOCHEMICAL AND PHYSICOCHEMICAL STUDIES OF REGIONS AFFECTED BY CALCRETIZATION IN EAST THRACIAN PLANE

**Ivan Dimitrov, Marinela Panayotova, Elena Koleva-Rekalova, Eva Anastasova**

<sup>1</sup> University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; idim68@abv.bg

<sup>2</sup> Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia; e\_koleva@geology.bas.bg

**ABSTRACT.** A layer rich in re-precipitated calcite is formed around geo-chemical barriers in regions with hot and dry climate, immediately under the organic soil or near the water table. This layer, referred to as "calcrete" or "caliche" in international literature, is widespread under the organic soil layer in the Thracian Plane. It grows and replaces the organic soil layer, thus causing loss of soil fertility. An increase in the rate of calcite growth is expected, due to the global tendency of temperature raise and aridization. In order to take measures for effective management of agricultural land affected by calcretization, it is necessary to study the process of calcite formation. Undersoil, soil and atmospheric precipitation are the main sources of calcium and carbon that form the calcite. Surface and underground waters are the transporting agent that facilitates the mobilization and immobilization of calcite. Interactions of different natural and anthropogenic factors leading to formation of the calcrete crust, its growth and negative impact on the soil diversity and fertility are the subject of a multidisciplinary project, lead by the University of Mining and Geology. Initial data are presented from studies on the geomorphology, geochemistry, hydrochemistry, hydrology and physical chemistry of carbonate precipitates in the investigated region.

### Увод

Калкрет се наричат приповърхностните континентални отложения от преобладаващо карбонатни минерали, които се срещат в разнообразна форма: прашести, нодулни, жилни, ламинарни, масивни и др. В редица литературни източници, за същите образувания вместо калкрет се използва терминът каличе. Двата термина са синоними. В българската геоложка литература масивните карбонатни образувания в кватерна на Тунджанското понижение и Сливенската котловина са описани като инфилтрационни варовици (напр. Ангелова, и др. 1991; Ангелова, 1992). Калкретът се образува чрез измествашо и замествашо въвеждане на калциев карбонат в почвения профил и почвената подложка в областите, където повърхностните и подпочвените води са преситени на калциев карбонат

(напр. Wright, 2007). В генетично отношение се разграничават два типа калкрет. Първият тип, наречен педогенен калкрет (pedogenic calcrete) се формира над нивото на подпочвените води, непосредствено под корените на растенията. Вторият тип, наречен калкрет на подпочвените води (ground water calcrete) се формира около нивото на местното водно огледало (Alonso-Zarza, 2003; Wright, 2007). В Тракийската низина се срещат и двата типа. Нарастването на карбонатния пласт зависи от много фактори, между които са глобалното затопляне на климата, киселинността на валежните води и агресивността им спрямо карбонати, земеделската практика и др. Карбонатният пласт е много важен за биологичната продуктивност на почвата, защото неговото нарастване, чрез заместване или изместване на

органичният слой, води до обедняване на почвата на хранителни вещества.

В Тракийската низина хоризонтът от почвени карбонати има широко площно разпространение. Този хоризонт е с неравномерна дебелина и плътност и формира различни по форма и размери тела. С цел изучаване на почвените карбонати, в началото на 2009 започна мултидисциплинарен научноизследователски проект с базова организация МГУ, София. Основните цели на проекта са:

- Изясняване на механизмите на излужване и отлагане на карбонатни минерали в тракийските почви;
- Изясняване на влиянието на киселите и/или агресивните спрямо карбонатни минерали води и глобалното затопляне върху интензивността на отлагане на карбонатни минерали в почвите;
- Изясняване на скоростта на нарастване на калкрета;
- Оценка на ефектите на калкрета върху почвеното плодородие;
- Съставяне на карта на разпределението на калкрета в почвата;
- Предлагане на мерки за рекламация и подобряване на засегнати от калкретизация почви.

В тази публикация се излагат някои от първите резултати от изследването на калкрета в Тракия.

### Геоморфоложка позиция на калкрета

При предварителната дребномащабна картировка на район с площ 1870 km<sup>2</sup>, ограничен от Светицкиите височини, река Тунджа, Сакар планина и р. Сазлийка бе установено, че калкретната кора се среща повсеместно. Плътността, текстурата и дебелината на калкрета варират според локалната геоморфоложка ситуация. В повечето случаи плътният калкрет формира дисковидни тела, разположени върху по-високите части на релефа. В оводнените понижения на релефа, калкретът липсва.

Разкритията на калкретната кора обикновено са с площ няколкостотин метра. Те са обикновено по-светло оцветени от обкръжаващия чернозем. Светлото оцветяване се дължи на прашести карбонатни образувания или на карбонатни нодули. В пясъчните кариери от областта се установява, че калкретът е много плътен и хомогенен и достига дебелина до 3 m. В дълбоките срезове, където има погребани почви (фиг. 1) се наблюдава карбонатна кора, свързана и с погребаните почви, тоест в близкото геоложко минало калкретът е формиран периодически.

Възрастта на калкретната кора все още не може да бъде установена. Изказани са сериозни критики на изотопното датиране на калкретите (напр. Budd et al., 2002), затова и в настоящото изследване се правят опити за прилагане на други методи на датиране, които биха могли да дадат ориентировъчна възраст. Установено бе, че площната калкретна кора в землището на с. Скалица е срязана от ерозионни форми, като дълбочината на ерозията е около 20 m. Ако сравним ерозионните срезове с литературните данни за максимална скорост на водна ерозия на пясъкливи седименти (напр. Stock et. al., 2005) стигаме до извода, че възрастта на кората е минимум няколкостотин години.

Установено бе, че калкретът е развит най-добре върху пясъкливи пористи подложки и практически не се среща върху непроницаеми глинести скални подложки или върху подложки от кристалинни скали. Интересно е, че добре развит калкрет не се среща върху калцитни и доломитни мрамори с триаска възраст, а същевременно в близко разположените неогенски депресии, запълнени с пясъци той е добре представен. Този факт показва, че химизмът на скалната подложка не е от най-съществено значение за формирането на калкрета, а по-скоро от значение е способността на скалната подложка да провежда и съхранява метеорни води.



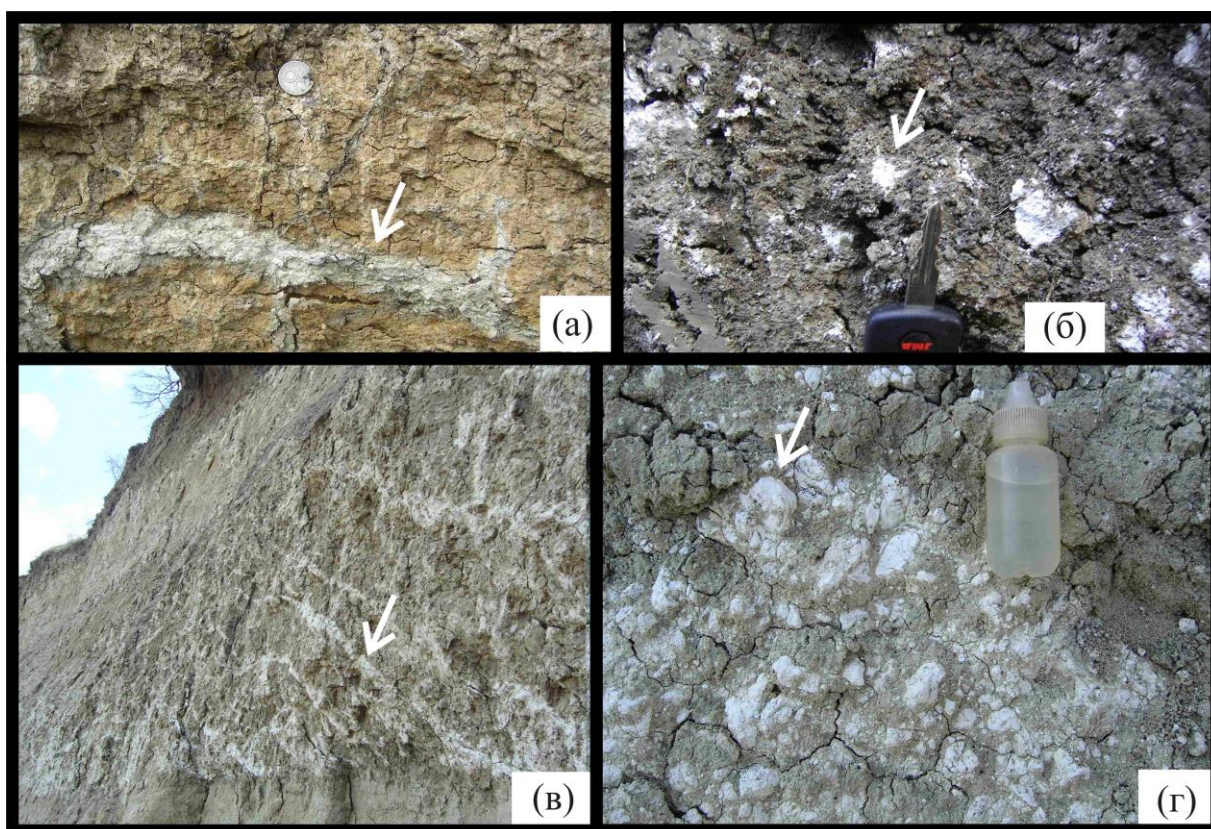
Фиг. 1. Палеопочви в пясъчна кариера от землището на с. Тенево. На фотографията са показани три почвени хоризонта, всеки от които има в долната си част карбонатна кора



## Структурни и текстурни особености на почвените карбонати

В основната маса на калкрета преобладава калцитът от микритен тип (с размери на кристалите под 0.004 mm), който заема между 20% и 60% от площта на микроскопските препарати, изготвени с материал от изследвания район. Микритът е тъмен на цвят. Наблюдават се участъци (в рамките на 20% от площта на препаратите) с изключително неправилни форми, които са изградени от бистър микроспарит. Размерите на спаритните кристали са от 0.004 до 0.02 mm. В микроспаритните участъци се установяват точки и дендрити от черно органично вещество и тъмнокафяви Fe-оксиди/хидроксиди. При нарастването си спаритните кристали изтласкват органичния материал и железните хидроксиди и те се обединяват в по-големи маси. Микритът също съдържа финодиспергирано черно органично вещество и Fe-оксиди/хидроксиди.

Присъстват между 10 и 20% кластични компоненти. Те са представени предимно от кварц, като се установяват по-редки плагиоклази и калиеви фелдшпати. Срещат се още биотитови люспи, литокласти от метаморфни скали, единични зърна от епидот, амфибол и циркон. Размерите им са доста разнообразни. Има такива, които са с алевитни размери (под 0.063 mm), но преобладават тези, които попадат във фракции 0.063-0.125 и 0.125-0.25 mm. Много рядко са по-едри. В участъците с непрекрстализиран микрит, кластичните компоненти имат бистри обвивки, които са изградени от калцитни кристали със спаритни размери. Там където има спаритни мозайки, върху тези компоненти не се наблюдават обвивки, което показва, че процесът на вторична прекристализация ги е заличил. Много често кластичните зърна са кородирани и вторично калцитизирани от спарит с различна плътност. По-непроменени са тези, които имат обвивки. Установяват се участъци с малки размери, които са изградени от влакнест халцедон.



Фиг. 2. Текстурни типове от Тунджанското понижение: а – жилин калкрет сред плиоценската пясъчна подложка на почвата от околностите на с. Ботево; б – прашести карбонатни образувания след горния черноземен слой от околностите на с. Скалица; в – жилин калкрет разположен непосредствено под пласт от масивен калкрет, кариера източно от с. Тенево; г – плътно циментирани карбонатни нодули от пътен изкоп край село Тенево

Изключително редки са ризолитите, представляващи фосилизирани фрагменти от корените на растенията. Наблюдават се единични прерези с по-правилни форми. При умирането на корена остава пора (молда), която допълнително се запълва от калцит, обикновено микроспарит или спарит (с размери над 0.02 mm). Спорадични са пререзите, в които се установява строеж, наподобяващ клетки. Тази структура се формира при калцитизация на функциониращи корени.

Пористостта е в рамките на 10-15%. Обикновено тя е по-малка в участъците, циментирани от спарит. Рядко пористостта е формирана от липсата на теригенни компоненти, вероятно в участъците, които са били по-кородирани и калцитизирани. Срещат се и по-големи порови пространства без определена форма, което подсказва, че по-меки материали са били отнесени при правенето на дюншлифа.

С микроскопското изследване не може със сигурност да се определи дали микритът и/или спаритът са калцитни

или доломитни по състав, понеже размерите на кристалите са много малки. На места в спаритните мозайки присъстват кристали с ромбедрична форма, но те не са типични.

Най-вероятно, първоначално е изкристализирал микрит от разтвори, набогатени на карбонатни йони, движещи се нагоре по капилари. След това около наличните кластични зърна започва да се формира изопакитен цимент, съставен от бистри спаритни кристали. Той образува обвивки с еднаква дебелина. Понякога върху едно зърно се наблюдават две или три такива обвивки. Установява се постепенно намаляване на количеството на кластичните компоненти от долу на горе в изследвания интервал на профила.

В един по-късен етап вече формираната карбонатна палеопочва е подложена на процес на прекристализация. При него първоначалният микрит започва да прекристализира в микроспарит и по-рядко в спарит (с големина на кристалите над 0.02 mm). Степента на прекристализация се увеличава от долу на горе. Тя е най-слабо проявена в интервала 60-80 cm, а най-силно в горните части на профила (40-20 cm). Вероятно, успоредно с процеса на прекристализация започва и кородирането на кластичните компоненти и заместването им от спарит. Калцитизацията (и/или доломитизацията) е проявена в различна степен, но се установява, че тези зърна, които имат изопакитен цимент са по-слабо засегнати.

Силицият от разтворените кластични компоненти, набогатява поровите (капиларните) разтвори, поради което на места изкристализира вторичен кварц, най-често влакнест (халцедон). Прекристализацията заличава изопакитния цимент върху зърната. Калцитизацията от своя страна може да доведе до пълното изчезване на някои кластични компоненти. Също така прекристализацията и калцитизацията пречат за установяването на ризолити. В най-слабо променения калкрет от най-долния интервал на разрезите се наблюдават единични ризолити, някои от тях със запазен клетъчен строеж.

В тектурно отношение се разпознават различни типове почвени карбонати. В района на изследването, най-често срещани са масивните, жилните и нодулните калкрети (фиг. 2). Срещат се и ефимерни прашести образувания (фиг. 2б), които се появяват в горния почвен слой през периода август септември, а се размиват и изчезват през зимата и пролетта. Последните обикновено се срещат в почви, под които има масивен калкрет.

### Хидрохимична и физикохимична характеристика на подпочвените води

Тъй като основният фактор при образуването на калкрета е химизма на повърхностните и подпочвени води, бяха предприети изследвания с цел изясняване на общия хидрохимичен фон и вариациите в химизма на водите, свързани с конкретни геоложки обстановки. Поради краткия период от началото на проекта до момента, събраните данни не могат да се считат за изчерпателни. Въпреки това се налагат някои изводи, които заслужава да бъдат споменати.

Интегралните хидрохимични параметри на водите (рН,  $\Delta$ рН, специфична електропроводимост –  $\chi$ ) са определени на място с помощта на преносим рН-метър HI 99121, кондуктометър HI 993310 и комбиниран тестер HI 98204. Макрокомпонентите са определяни по стандартни химични аналитични методи:  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  – чрез комплексонометрия,  $\text{HCO}_3^-$  – чрез протонометрия (на място),  $\text{Cl}^-$  – чрез аргентометрия,  $\text{SO}_4^{2-}$  – по турбидиметричен метод,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – чрез пламъкова фотометрия.

### Дъждовни води

По отношение на показателя на киселинност (рН) на дъждовните води се забелязва ясна сезонност. Непосредствено измерената с теренни рН тестери стойност на рН през март и април бе от порядъка на 8.4-8.9. Непосредствено измерената рН стойност, както и лабораторно определената рН стойност след валежи през периода юни-юли (Таблица 1) варира в границите рН = 5.8-7.20. Установено бе, че в началото дъждовната вода е слабо кисела, докато в края на дъжда е неутрална (проби 1 и 2, 6 и 7). Също така се установява, че краткотрайните дъждове са по-кисели от продължителните валежи (проби 3 и 4). Елементи като сяра и хлор се установяват само в най-киселите валежни води, които като цяло са по-минерализирани. Данните за параметрите на дъждовната вода, падаща в изследвания район, говорят за замърсяването ѝ в известна степен. Води като №5-7 не могат да се класифицират като напълно дейонизирани. Това ни позволи, макар и с известна предпазливост, да определим експериментално индекса на насищане спрямо калцит ( $\Delta$ рН) и да изчислим (на основата на термодинамични равновесия) коефициентът на насищане спрямо калцит и доломит. Резултатите сочат, че дъждовната вода лесно ще разтвори калцита и доломита, при контакт с тези минерали.

Таблица 1. Параметри на дъждовна вода

| Място на пробо-<br>вземане                    | 1    | 2    | 3   | 4    | 5     | 6     | 7     |
|-----------------------------------------------|------|------|-----|------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$                           | 17   | 16   | 16  | 14.5 | 23.5  | 23.5  | 23.5  |
| $\text{pH}_{20^\circ\text{C}}$                | 7.20 | 7.07 | 6.3 | 6.7  | 6.20  | 5.86  | 5.97  |
| $\Delta\text{pH}_{20^\circ\text{C}}$          | -    | -    | -   | -    | -0.96 | -1.07 | -0.84 |
| $\chi_{20^\circ\text{C}}$<br>$\mu\text{S/cm}$ | 23   | 17   | 18  | 19   | 33    | 24    | 30    |
| $\text{HCO}_3^-$<br>$\text{mg/L}$             | -    | -    | -   | -    | 15.3  | 12.2  | 12.2  |
| $\text{SO}_4^{2-}$<br>$\text{mg/L}$           | -    | -    | -   | -    | 14    | 11    | 13    |
| $\text{Cl}^-$ $\text{mg/L}$                   | -    | -    | -   | -    | 5.5   | 9.1   | 5.5   |
| $\text{Ca}^{2+}$ $\text{mg/L}$                | -    | -    | -   | -    | 8.2   | 8.2   | 6.0   |
| $\text{Mg}^{2+}$ $\text{mg/L}$                | -    | -    | -   | -    | 3.0   | 2.2   | 4.0   |
| $\text{Na}^+ + \text{K}^+$<br>$\text{mg/L}$   | -    | -    | -   | -    | <0.2  | <0.2  | <0.2  |

Местоположение на пробите: 1. с. Маломир; 2. с. Маломир; 3. с. Скалица; 4. с. Скалица; 5. с. Маломир; 6. с. Маломир; 7. с. Маломир.

Класификационна характеристика на някои от водите: 5 – Сулфатно-хидрогенкарбонатно-хлоридно-калциево-магнезиев тип вода – агресивна спрямо  $\text{CaCO}_3$ , агресивна спрямо  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ; 6 – Хлоридно-сулфатно-хидрогенкарбонатно-калциево-магнезиев тип вода – агресивна спрямо  $\text{CaCO}_3$ , агресивна спрямо  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ; 7 – Сулфатно-хидрогенкарбонатно-хлоридно-магнезиево-калциев тип вода – агресивна спрямо  $\text{CaCO}_3$ , агресивна спрямо  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

### Плитки подземни води

Плитки подпочвени води бяха изследвани в района североизточно от с. Скалица (Таблица 2). Тези води се разкриват в изкопи на местен газопровод с дълбочина от около 2 m. Във всички случаи водите се появяват в понижения на релефа, като са концентрирани върху водозадържаща подложка от плиоценски пясъкливи глини. В позитивните форми на релефа от същия район се наблюдава калкретна кора с дебелина между 0.5 и 1.5 m.

Таблица 2

Параметри на плитки подземни води

| Място на пробовземане                | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t, °C                                | 23    | 21    | 22    | 23    | 19.5  |
| pH <sub>20°C</sub>                   | 7.5   | 7.8   | 7.6   | 7.8   | 7.65  |
| ΔpH <sub>20°C</sub>                  | +0.28 | +0.46 | +0.19 | +0.16 | +0.31 |
| χ <sub>20°C</sub> μS/cm              | -     | 2648  | 1710  | 1545  | 4142  |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L   | 363   | 336   | 448   | 427   | 592   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L   | 1440  | 1400  | 420   | 350   | 2400  |
| Cl <sup>-</sup> mg/L                 | 35    | 74    | 29    | 24    | 33    |
| Ca <sup>2+</sup> mg/L                | 527   | 559   | 220   | 191   | 598   |
| Mg <sup>2+</sup> mg/L                | 62    | 80    | 40    | 40    | 358   |
| Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> mg/L | 102   | 44    | 49    | 37    | 21    |

Местоположение на пробите: 1. Землище на село Радецки; 2. Землище на село Радецки; 3. Северно от язовир Овчарица; 4. Северно от язовир Овчарица; 5. Непосредствено северно от ТЕЦ Марица изток 2.

Класификационна характеристика на водите: 1 и 2 - Сулфатно-хидрогенкарбонатно-калциево-магнезиев тип вода – преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>, агресивна спрямо CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 3 и 4 - Сулфатно-калциев тип вода – преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>, агресивна спрямо CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 5 Сулфатно-калциево-магнезиев тип вода – преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>, преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>.

Експериментално определените стойности на индекса на насищане спрямо калцит (ΔpH) и изчислените коефициенти на насищане спрямо калцит показват, че водите са преситени спрямо този минерал – като съставът им е формиран най-вероятно чрез излужване на почвената подложка от преминалите през почвата дъждовни води. Много високото съдържание на сулфатни и калциеви йони (особено в проби 1, 2 и 5) може да се приеме като показател за засоляване на почвите в района в резултат на антропогенна дейност. Алтернативно обяснение за високото съдържание на сяра е възможността водата да се обогатява на сяра при инфилтрирането си през калкрета, който е характерен за изследвания район. В три от пробите на твърд калкрет от района на Скалица, анализирани в ЦНИЛ геохимия при МГУ, бяха установени съдържания на обща сяра от 13.1%, 11.7% и 11.09%.

### Дълбоки подземни води в контакт със скали

Дълбоките подземни води в областта се формират от контакта с глинесто пясъкливите плиоценски седименти и със скалите от издигнатите блокове на подложката. Химичният състав на тези води бе изследван в проби от чешми и кладенци (Таблица 3).

Експериментално определените стойности на индекса на насищане спрямо калцит (ΔpH) и изчислените коефициенти на насищане спрямо калцит показват, че водите са преситени спрямо този минерал – като съставът им е формиран най-вероятно чрез излужване на почвената подложка от преминалите през почвата дъждовни води. Като интересен случай може да се отбележи вода №4, в

който по ΔpH индекса би могло да се направи погрешен извод за насищането на водата спрямо калцит. Вероятно агресивността на водата в този случай би могла да се свърже с много високата концентрация на нитратните йони – от порядъка на 175 mg/L. Като най-вероятна причина за завишените концентрации на NO<sub>3</sub><sup>-</sup> може да се посочи активното торене в района.

Таблица 3

Параметри на дълбоки подземни води в контакт със скали

| Място на пробо вземане               | 1     | 2     | 3    | 4     | 5    | 6     | 7     |
|--------------------------------------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| t, °C                                | 14.5  | 16    | 14.6 | 14    | 15.7 | 15.8  | 13.4  |
| pH <sub>20°C</sub>                   | 7.50  | 7.56  | 7.45 | 7.30  | 7.73 | 7.33  | 7.74  |
| ΔpH <sub>20°C</sub>                  | +0.12 | +0.22 | +0.2 | -0.15 | +0.1 | +0.24 | +0.15 |
| χ <sub>20°C</sub> μS/cm              | 2504  | 895   | 389  | 2272  | 788  | 2042  | 1390  |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L   | 366   | 400   | 397  | 389   | 457  | 533   | 546   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L   | 1200  | 116   | 50   | 286   | 30   | 286   | 192   |
| Cl <sup>-</sup> mg/L                 | 42    | 58    | 6    | 100   | 9    | 88    | 44    |
| Ca <sup>2+</sup> mg/L                | 324   | 198   | 149  | 304   | 106  | 209   | 127   |
| Mg <sup>2+</sup> mg/L                | 74    | 5     | 12   | 25    | 35   | 31    | 23    |
| Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> mg/L | 235   | 5     | 10   | 51    | 37   | 136   | 130   |

Контактни взаимоотношения с подложката: 1. Вода в контакт с палеозойски гранити и кредни диоритови порфири; 2. Вода в контакт с калцитни мрамори и диоритови порфири; 3. Вода в контакт с доломитни мрамори и диоритови порфири; 4. Вода в контакт с калкрет и плиоценски пясъци; 5. Вода в контакт с калкрет и плиоценски глинести пясъци; 6. Вода от плиоценски пясъци; 7. Вода от плиоценски пясъци.

Класификационна характеристика на водите: 1 – Сулфатно-калциево-натриев тип вода – преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>; 2 Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциев тип вода – в равновесие с CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>, преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>; 3 Хидрогенкарбонатно-калциев тип вода – в равновесие с CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>, преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>; 4 – Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциев тип вода – преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>; 5 – Хидрогенкарбонатно-калциево-магнезиев тип вода – преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>; 6 – Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциево-натриев тип вода – преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>; 7 Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциево-натриев тип вода – преситена спрямо CaCO<sub>3</sub>.

Водите с №№1-4 се използват всекидневно за питейни нужди на хора и животни. Водите с №№5-7 се използват за водопой на животни и много рядко за питейни нужди. Води №№ 6 и 7 са със завишена електропроводимост спрямо изискванията на стандарта (Наредба №9/16.03.2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови нужди, ДВ бр. 30/28.03.2001 г. и Наредба №12/18.06.2003 г. за качествените изисквания към повърхностните води, предназначени за питейно-битово водоснабдяване, ДВ бр. 63/2002 г.) и с леко завишение на концентрацията на сулфатните йони. Използването на води от източници №1 и 4 за питейни нужди буди тревога, тъй като те не отговарят на стандартите по отношение на електропроводимост, концентрация на сулфатните йони (особено вода № 1) и имат леко завишени концентрации на калциевите йони.

### Язовирна вода сред калкрет

Идея за състава на повърхностните води, които се натрупват във водоемите след повърхностен отток върху

калкрет, дават характеристиките на водата от микроязовира при с. Ботево. Интегралните параметри на водата са: температура 11.7 °C; pH=9.5;  $\Delta pH=+0.40$ ;  $\chi_{20^{\circ}\text{C}} = 1107 \mu\text{S/cm}$ ; Макрокомпоненти:  $\text{Ca}^{2+}=94 \text{ mg/L}$ ;  $\text{Mg}^{2+} = 35 \text{ mg/L}$ ;  $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+} = 74 \text{ mg/L}$ ;  $\text{HCO}_3^{-} = 145 \text{ mg/L}$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 265 \text{ mg/L}$ ;  $\text{Cl}^{-}=51 \text{ mg/L}$ ;  $\text{CO}_3^{2-}=56 \text{ mg/L}$  – сулфатно-хидрогенкарбонатно-калциево-натриев тип вода – силно преситена спрямо карбонат.

#### Киселинност на почвите

Изследванията върху почвената киселинност тепърва предстоят, но вече се оформиха някои важни изводи (Таблица 4): Първият извод е, че почвите в пониженията на релефа с дебел органичен слой са твърде кисели (напр. ЛК4-2). В калкретизираните почви киселинността намалява отгоре надолу, тоест от повърхностния слой, богат на хуминови киселини, към карбонатната подложка. Киселинността силно варира в плочно отношение. Там, където калкретът излиза на повърхността тя е ниска. В съседство обаче тя може да бъде твърде висока. Петнистият характер на киселинността тепърва предстои да бъде изяснен. Очевиден е фактът, че ако повърхностният отток е формиран върху почви, в които се разкрива калкрет, то съвсем закономерно повърхностните води, като тази в язовира при с. Ботево, ще бъдат слабо алкални.

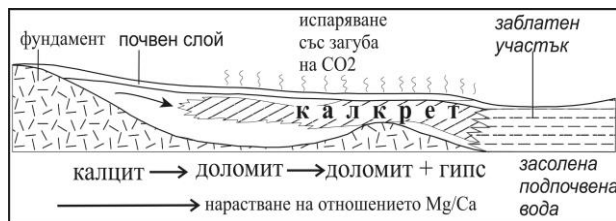
Таблица 4

Киселинност на почвени извлеци от землищата на с. Скалица и с. Маломир

| Проба №      | pH<br>в разтвор на KCl | pH<br>във вода | $\chi$<br>във вода,<br>$\mu\text{S/cm}$ |
|--------------|------------------------|----------------|-----------------------------------------|
| П1-1; 0-20   | 6,93                   | 7,94           | 180                                     |
| П1-1; 20-40  | 6,94                   | 8,12           | 188                                     |
| П1-1; 40-60  | 7,12                   | 8,09           | 174                                     |
| П1-1; 60-80  | 7,24                   | 8,28           | 215                                     |
| П1-2; 0-20   | 6,97                   | 7,88           | 216                                     |
| П1-2; 20-40  | 7,02                   | 7,85           | 188                                     |
| П1-2; 40-60  | 7,03                   | 8,17           | 224                                     |
| П1-2; 60-80  | 7,07                   | 8,18           | 232                                     |
| П4; 0-20     | 7,24                   | 8,35           | 180                                     |
| П4; 20-40    | 7,38                   | 8,20           | 185                                     |
| П4; 40-60    | 7,90                   | 8,03           | 152                                     |
| П4; 60-80    | 7,88                   | 8,10           | 161                                     |
| ЛК4-1; 0-20  | 7,26                   | 8,28           | 186                                     |
| ЛК4-1; 20-40 | 7,41                   | 8,20           | 198                                     |
| ЛК4-1; 40-60 | 7,01                   | 8,05           | 210                                     |
| ЛК4-1; 60-80 | 6,93                   | 8,07           | 188                                     |
| ЛК4-2; 0-20  | 5,73                   | 7,66           | 145                                     |
| ЛК4-2; 20-40 | 5,63                   | 7,55           | 180                                     |
| ЛК4-2; 40-60 | 5,57                   | -              | -                                       |
| ЛК4-2; 60-80 | 5,63                   | -              | -                                       |

#### Заключение

Налага се изводът, че елементите на ландшафта са свързани с добре изразена геохимична зоналност (фиг. 3).



Фиг. 3. Обобщен геохимичен профил на калкретизираните терени

Калкретът е представен в по-високите части на релефа, където киселинността на почвите и водите е по-ниска. В пониженията на релефа се наблюдава по-високо съдържание на сяра, хлор и магнезий в плитките подпочвени води, но пък липсва калкрет. Очевидно калкретът е фиксатор на тези елементи и ги извлича от водите във високите части на релефа. От по-високите към ниските части на релефа самият калкрет показва геохимична зоналност по посоката на преместване от калцит към доломит и гипс. Всички води от областта са пренаситени на карбонат, което е и най-важното условие за отлагането на карбонатите в почвата. Киселинността има сезонен характер. Следователно, сезонността е валидна и за отлагането на калкрета.

Благодарности. Изследванията са финансирани от проект Д002 89/13.12.2008 г. към фонд "Научни изследвания" (МОН).

#### Литература

- Ангелова, Д., Н. Попов, Е. Миков. 1991. Стратиграфия на кватернерните седименти в Тунджанското понижение. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 52, 2, 99-105.
- Ангелова, Д. 1992. Стратиграфия на кватернерните седименти в Сливенската котловина. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 53, 2, 78-87.
- Alonso-Zarza, A. M. 2003. Palaeoenvironmental significance of palustrine carbonates and calcretes in the geological record. – *Earth-Science Reviews*, 60, 261-298.
- Budd, D. A., S. M. Pack, M. L. Fogel. 2002. The destruction of paleoclimatic isotopic signals in Pleistocene carbonate soil nodules of Western Australia. – *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 188, 249-273.
- Stock, J. D., D. R. Montgomery, B. D. Collins, W. E. Dietrich, L. Sklar. 2005. Field measurements of incision rates following bedrock exposure: implications for process controls on the long profile of valleys cut by rivers and debris flows. – *GSA Bulletin*, 117, 11-12, 174-194.
- Wright, V. P. 2007. Calcrete. – In: *Geochemical Sediments and Landscapes* (Eds. Nash D. J., S. J. McLaren). RGS-IBG Book Series, Blackwell Publishing.

Препоръчана за публикуване от  
Катедра "Геология и палеонтология", ГПФ