

Сравнителна геохимична характеристика на горски почви и коренни скали от долината на р. Давидковска Арда, Централни Родопи

Емилия Войнова, Милена Георгиева, Златка Чернева

Voinova, E., M. Georgieva, Z. Cherneva. 2002. A comparative geochemical study of soils and bedrocks from the Davidkovo River valley, Central Rhodopes. *Geochem. Mineral. Petrol.*, **39**, 107-117.

Abstract. Forest soils (pH 5.6) and metagranite bedrock compositions have been compared using major and trace elements (Rb, Sr, Ba, Cr, V, Zr, Y, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Li, and Ga). The area studied represents an intact environment from the eastern part of the Central Rhodopes Mts. The values of concentrations coefficients (KK = soil/bedrock) show that the soils are diminished in Si, K, Na, Ca, Sr, Ba and enriched in Al, Fe, Ti, Mn, Zr, V, Zn, Y, Ga, Cr, Li, Co, Ni, Cu, Rb and Pb. The contents of heavy metals Cu, Zn, Cr, and Ni are lower than maximum admissible concentration (MAC) values. The base concentrations of Pb are close to MAC (60 ppm), which is related to the bedrock granite composition.

Key words: soil geochemistry, forest soils, bedrocks, trace elements, heavy metals

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; E-mail: emiliab@geology.bas.bg

Въведение

Скалите са основен източник на химични елементи в повърхностния земен слой, хидросферата и биосферата. Те определят естествения геохимичен фон на околната среда. Голяма част от елементите-следи имат познат биологичен ефект, свързан с включването на неорганичните компоненти в хранителната верига (Appelton et al., 1996; Plant et al., 1998). Вариациите в съдържанията на елементите в почвите могат да бъдат резултат от естествени процеси и различия в състава на коренните скали, както и от човешката дейност. Нерядко, в екологични работи за изясняване на геохимичните връзки между почвите и почвообразуваният субстрат, поради липса на данни за конкретните скали, се използват т. нар. кларкови съдържания на елементите за главните типове скали в земната кора (Пенин, Димитров, 1995; Пенин, Гиков, 1999; Пенин, Николов, 1999). За елементите-следи, чиито съдържания варират широко в

близки по макрохимизъм скали, този подход може да доведе до погрешни изводи за причините, определящи концентрацията на тези елементи в почвата. Има примери в чуждата (Party et al., 1993; Furman et al., 1998; White et al., 1998; Кашин, 1999) и в българската литература (Койнов и др., 1974; Хрисчева, 1995; Мирчев, 1975; Мирчев, 1979; Брашнарова, Мирчев, 1982), които очертават ясни връзки между минералния състав и геохимията на главните елементи и елементите-следи в коренните скали и почвите. Койнов и др. (1974) обобщават геохимичните данни за почви, развити в няколко еднотипни в геолого-петрографско отношение водосборни басейни в Южна България. Основният извод е, че съставът на коренните скали има първостепенно значение за химизма, минералния състав, строежа и особеностите на почвите в изследваните райони.

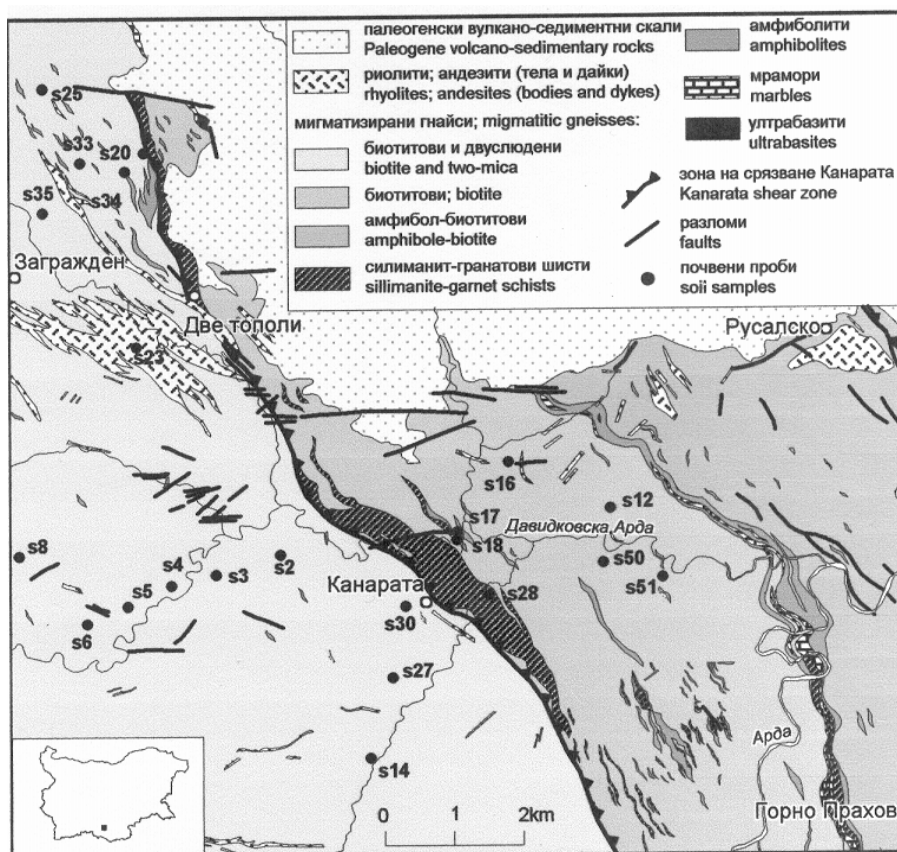
Целта на изследването е да се сравни

химичния състав на горските почви и коренните скали в един екологично чист район и данните да се използват за изчисляване на фоновите концентрации на елементите в почвите, включително на някои тежки метали.

Геоложка обстановка

Районът на изследване (фиг. 1) се разполага в североизточната част на Централнородопската подутина (Ivanov, 2000). Изграден е от високометаморфните скали на тек-

тонската единица Арда (Burg et al., 1990; Sarov, Gerdjikov, 2002), представени от мигматизирани ортогнайси с гранитоиден състав и по-слабо разпространени метабазити, шисти и мрамори. В северната част на района се разкриват вулканити с кисел и среднокисел състав и седименти от палеоген-неогенския комплекс. В горното течение на р. Давидковска Арда има значителни Pb-Zn хидротермални орудявания (Давидковско рудно поле; Маринова, Кольковски, 1994), но в изследвания район са установени само локални хидротермални прояви.



Фиг. 1. Геоложка карта на североизточната част на Централнородопската подутина по Sarov & Gerdjikov (2002) с местата на почвените проби

Fig. 1. Geologic map of the Northeastern part of the Central Rhodopian Dome, after Sarov and Gerdjikov (2002), with locations of the studied soil samples

Обекти и методи на изследване

Изследвани са почви и коренни скали в част от водосборния басейн на р. Давидковска Арда, Централни Родопи (фиг. 1). Няма публикувани данни за системни геохимични изследвания на почвите в района. Релефът е планински, с надморска височина до 1400 m. Опробването на почвите е направено в интервала 500-1000 m надморска височина. Преобладаващата растителност е дървесна - иглолистни и смесени гори. Почвите са кафяви горски, слабо развити, скелетни (Атлас на България, Почвена карта М 1:1 000000, 1973). Дебелината на почвения слой е между 15 и 35 cm.

Методът на опробване на почвите е съобразен с препоръките в окончателния доклад по проект 259 на Международната геоложка корелационна програма (Darnley et al., 1995) и последвалите го публикации (Salminen et al., 1998; Djingova, Kulett, 2000), както и с БДС 17.4.5.01 – 85. Предвид целта на изследването и характера на почвите в района (скелетни, без добра вътрешна диференциация), единичната почвена проба с тегло 1 kg представя целия почвен профил. При опробването е отстраняван повърхностния (хумусен) слой, с дебелина около 5 cm. Подготовката на почвените проби за геохимични изследвания включва пресяване (<1 mm) на въздушно суха почва и квартоване до 50 g.

В опробването на коренните скали са включени главно метагранитоиди с кварц-фелдшпатов състав. Разкритията на амфиболити, шисти и мрамори в района са значително по-малко и това определя по-малкият брой проби от тях. За коренните скали е използвана стандартна методика на подготовка на пробите, прилагана при геохимични изследвания. Геохимичните данни за скалите, които са обект на друга публикация, тук са представени със средни съдържания на главните окиси и елементите-следи.

В скалите и почвите с метода на рентгено-флуоресцентния анализ са определени съдържанията на главните елементи и на Rb, Sr, Ba, Cr, V, Zr, Y, а чрез атомно-

абсорбционен анализ - на Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Li и Ga. Използвани са данни от 52 почвени и 26 скални проби. Направена е статистическа обработка на данните от 48 почвени и 20 скални проби от най-разпространения тип скали с гранитоиден състав. При сравнителната характеристика на главните елементи съдържанията на окисите са преизчислени към сума 100 % без загубата при накаляване.

Потенциометрично е определена стойност на киселинност pH в 10 почвени проби. Определянето е направено във воден разтвор (10 g въздушно суха почва към 25 cm³ дестилирана вода). Всички изследвания са извършени в лабораториите на Геологическия институт на БАН.

Химичен състав на скалите и почвите

Главни елементи

Изследваните горски почви имат кисела реакция със стойност на pH 5,2 – 5,9 (средно 5,6). Това е характерно за почви, развити върху кисели и средно кисели магмени скали (Койнов и др., 1974). Горските почви от долината на Давидковска Арда и най-разпространеният тип коренни скали с гранитоиден състав (SiO₂ > 59%) показват значително сходство в съдържанията на главните елементи. То личи най-добре при сравнение на средните състави (табл. 1).

В сравнение със скалите, в почвите се установява слабо понижено съдържание на Si, K, Na и Ca, слабо повишено на Al и значително - на Fe, Ti и Mn (фиг. 2). Може да се предполага, че компонентите на фелдшпатите K, Na и Ca се изнасят по-забележимо в процеса на изветряне от компонентите на фемичните минерали, както показват експерименталните резултати на Педро (1971), и вероятно мигрират в разтворима хидролизатна форма (Furman et al., 1998; Бабейова и др., 2000). Повишеното съдържание на Fe и съпътстващите го елементи е възможно да се дължи на натрупването им в почвите или на присъствието на богатите на Fe коренни скали, каквито са

Таблица 1. Съдържание на главни окиси (тегл. %) в избрани почвени проби от долината на р. Давидковска Арда; средни съдържания и стандартно отклонение в 48 почвени проби (S_{avrg} , S_{σ}) и 20 проби от коренните скали (R_{avrg} , R_{σ}); KK – коефициент на концентрация
 Table 1. Concentration of major (wt. %) in selected soil samples from Davidkovo River valley; average concentration and standard deviation of 48 soil samples (S_{avrg} , S_{σ}) and 20 bedrock samples (R_{avrg} , R_{σ}); KK – concentration coefficient

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	LOI	Σ
S2	66,48	1,05	13,42	5,15	0,07	1,85	2,04	3,29	2,35	1,12	4,00	100,8
S3	71,13	0,24	13,69	2,28	0,04	0,89	0,83	3,65	3,22	1,00	3,55	100,5
S4	67,30	0,50	15,12	3,96	0,06	1,52	1,74	4,46	2,48	1,29	2,38	100,8
S5	65,07	0,54	15,72	3,91	0,04	1,32	1,71	3,32	3,34	1,18	4,55	100,7
S6	67,58	0,48	15,36	3,86	0,06	1,29	1,78	3,59	3,32	1,08	2,23	100,6
S8	63,28	0,77	16,82	5,04	0,07	1,47	2,12	3,37	2,88	1,27	3,64	100,7
S12	61,78	0,55	19,52	4,14	0,06	0,99	2,83	4,12	2,50	1,32	3,11	100,9
S14	71,29	0,24	15,00	2,55	0,03	0,34	1,15	3,49	3,13	0,69	2,34	100,2
S16	66,99	0,56	14,96	3,52	0,07	1,27	1,94	4,21	1,81	1,42	4,26	101,0
S17	69,94	0,74	13,44	4,41	0,10	1,02	0,93	2,06	2,31	1,42	4,60	100,9
S18	53,00	1,28	22,46	10,18	0,22	1,07	0,29	0,21	3,38	2,12	7,41	101,6
S20	60,69	0,99	16,01	7,89	0,14	1,85	2,12	3,40	2,17	1,69	4,29	101,2
S23	69,05	0,28	14,25	2,26	0,06	0,26	0,47	0,89	5,04	1,89	6,92	101,3
S25	62,54	0,92	16,66	6,64	0,13	1,41	0,62	0,72	3,13	1,72	6,57	101,0
S27	68,75	0,33	15,77	2,80	0,03	0,66	1,46	4,57	2,17	0,87	2,95	100,3
S28	57,75	1,07	19,67	8,24	0,19	1,54	0,31	0,36	3,03	1,79	7,19	101,1
S30	63,85	0,77	17,29	4,78	0,04	0,73	1,65	3,96	3,24	1,13	3,23	100,6
S33	60,59	2,54	13,66	9,87	0,16	1,17	2,54	2,50	2,29	1,25	4,25	100,8
S34	53,90	1,47	14,09	9,81	0,14	6,15	5,14	2,69	1,33	1,69	4,93	101,3
S35	67,75	0,36	14,64	2,87	0,05	0,32	1,08	3,98	2,95	0,96	5,43	100,3
S50	69,17	0,44	14,77	3,39	0,11	0,36	1,07	2,47	4,37	0,88	3,39	100,4
S51	66,45	0,60	15,33	3,64	0,04	1,48	2,91	3,86	1,81	1,11	3,46	100,6
S_{avrg}	67,77	0,77	16,57	5,30	0,09	1,38	2,00	3,31	2,80	1,35	4,20	100,8
S_{σ}	4,26	0,42	1,94	2,23	0,04	1,04	1,03	1,20	0,85	0,45	1,44	
R_{avrg}	70,77	0,43	15,29	2,80	0,05	1,39	2,49	3,53	3,24	0,15	0,63	100,7
R_{σ}	3,75	0,23	1,03	1,34	0,02	0,75	1,31	0,47	0,84	0,29	0,61	
KK	0,95	1,01	1,13	0,85	1,75	0,80	0,46	0,34	0,27			

амфиболитите. Направените съпоставки с теоретичните състави на главните скало-образуващи минерали и предполагаемите глинести фази в почвите (фиг. 3) показва, че влиянието на базични скали от субстрата е малко вероятно. Тенденцията на натрупване на Fe и отчасти на Al в почвите може да се свърже по-скоро с образуване на глинести фази и/или на железни, и алуминиеви хидроокиси.

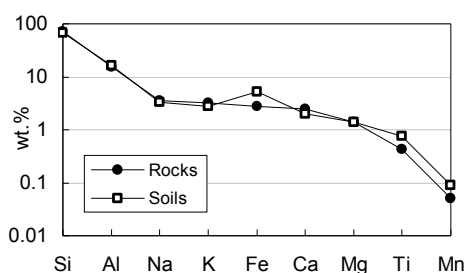
За количествена оценка на сходствата и различията между почвите и коренните

скали е използван коефициентът на концентрация KK (Ферсман, 1953). Той характеризира степента на натрупване на даден елемент в почвата в сравнение с геохимичния фон. Изразява се чрез формулата: $KK = K_e/K_f$, където K_e е концентрацията на елемента в изследвания обект (почва), а K_f – неговото фоново съдържание (в случая средно съдържание за най-разпространения тип скали). Перельман (1975) използва същата характеристика, като я нарича кларк на концентрация

Таблица 1. Продължение

Table 1. Continued

Sample	Ba	Rb	Sr	Y	Zr	Pb	Ga	Zn	Cu	Ni	V	Cr	Co	Li
S2	399	112	237	27	162	35	41	73	13	16	115	78	13	9
S3	550	125	294	16	132	29	35	32	4	4	22	7	3	8
S4	479	83	389	28	206	24	46	27	7	26	51	60	9	9
S5	460	153	383	15	282	28	42	60	6	10	56	25	7	11
S6	610	152	340	13	248	25	46	61	8	8	47	37	6	11
S8	758	133	418	26	350	20	44	101	7	7	83	51	8	18
S12	539	139	531	10	261	25	45	64	4	1	60	7	5	17
S14	598	109	309	28	167	26	37	35	2	3	28	6	3	9
S16	394	95	336	26	195	23	42	37	7	24	48	74	8	9
S17	502	142	138	38	325	24	36	53	16	15	75	59	10	18
S18	983	253	74	41	216	25	48	104	31	44	176	148	22	26
S20	530	133	232	45	311	25	50	86	74	11	129	60	14	15
S23	140	333	69	36	173	61	46	45	4	4	26	0	3	11
S25	450	186	75	66	318	25	38	87	5	2	97	79	5	17
S27	633	77	270	18	122	22	43	24	4	17	32	53	5	11
S28	460	173	61	40	210	26	53	94	42	41	170	139	19	29
S30	522	169	360	16	362	25	54	87	3	7	59	20	7	20
S33	364	93	171	59	497	17	58	77	10	9	196	41	17	11
S34	217	57	114	40	296	11	48	62	30	120	157	313	31	9
S35	456	103	304	28	186	30	35	36	6	7	37	29	4	11
S50	651	196	167	12	225	35	45	56	9	6	43	18	5	12
S51	149	83	301	16	164	25	34	70	11	16	59	107	7	12
S avrg	543	126	294	59	261	44	27	62	9	14	78	26	14	18
S σ	185	62	127	67	90	6	15	24	7	5	52	14	16	25
R avrg	628	98	560	34	170	23	18	38	3	3	53	16	5	12
R σ	214	36	36	26	43	6	2	23	2	7	34	17	4	5
KK	0,87	1,30	0,52	1,71	1,53	1,94	1,48	1,64	2,86	3,97	1,47	1,64	2,87	1,55



Фиг. 2. Съпоставка между средните съдържания на главните окиси в горските почви и гранитоидните коренни скали от долината на р. Давидковска Арда по данни от табл. 1. Ред на окисите по намаляващото средно съдържание в коренните скали

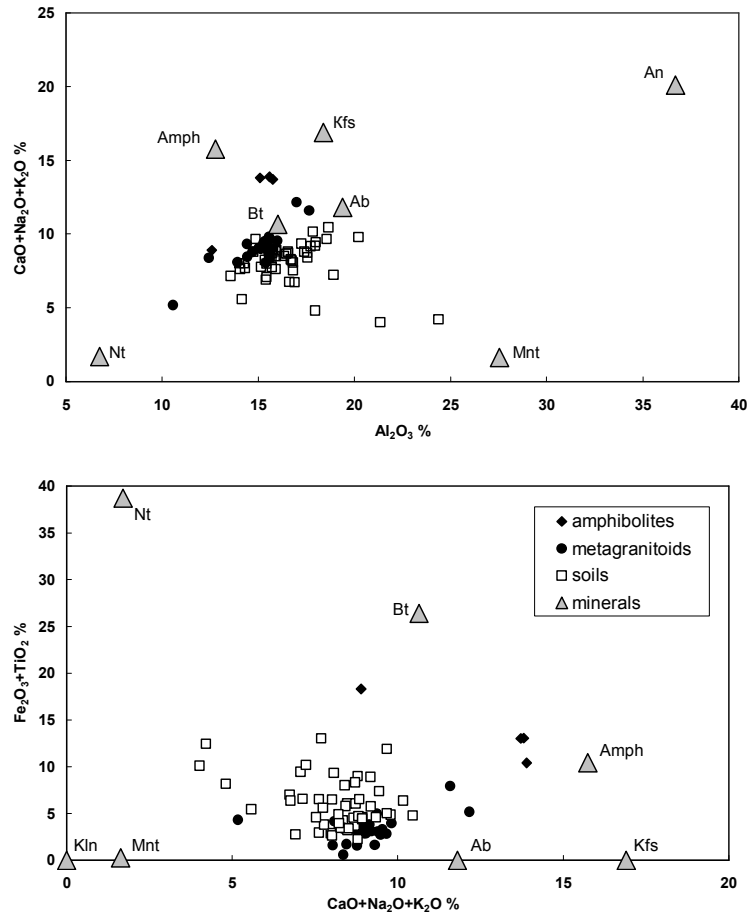
Fig. 2. A comparison between average concentrations of major oxides in forest soils and granitoid bedrocks from the Davidkovo River valley, according to Table 1. The order of major oxides follows decreasing average concentrations in bedrocks

на елемента.

Коефициентът на концентрация в изследваните почви варира най-слабо при Si и Al (0,85 до 1,15), най-силно при Mg (0,015 до 2,94), а за останалите главни елементи - от 0,3 до 2. Причините за това са в естеството на процеса на почвообразуване, който се влияе от локални фактори на ландшафта - релеф, изложение и наклон на склона, особености на растителната покривка, микроклимат и др., които имат значение за степента на миграция и диференциация на елементите.

Елементи-следи

Съдържанията на изследваните елементи-следи в почвите са близки по порядък до



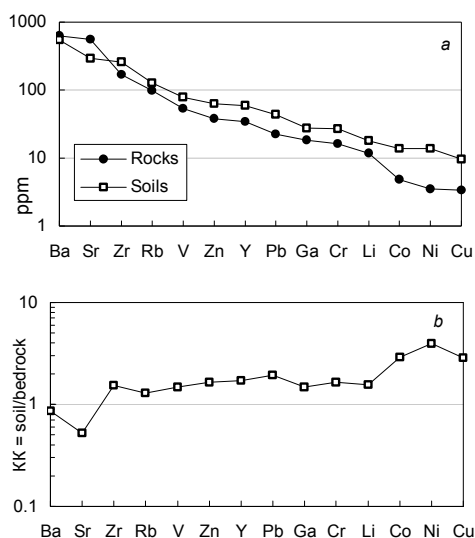
Фиг. 3. Разпределение на главните окиси в скалите и почвите, и съпоставка с теоретичния състав на минералите: Bt - биотит, Kfs - калиев фелдшпат, Ab - албит, An - анорит, Hb - амфибол, Mnt - монтморилонит, Kln - каолинит, Nt - нонтронит

Fig. 3. Distribution of major oxides in bedrocks and soils compared with theoretical compositions of the minerals: Bt - biotite, Kfs - K feldspar, Ab - albite, An - anorthite, Hb - hornblende, Mnt - montmorillonite, Kln - kaolinite, Nt - nontronite

тези в най-разпространения тип коренни скали (табл. 1). Данните за средните съдържания на елементите и коефициентите на концентрация (КК = почва/скала) са показани на фиг. 4, където елементите са подредени по намаляващите средни съдържания в скалите.

С изключение на Sr и Ba, всички останали елементи показват тенденция към натрупване в почвите. Sr и Ba (КК – 0,52 и 0,87) участват в състава на скалообразу-

ващите салични минерали и съпровождат главните елементи Ca, Na и K. Така тенденцията им към намаляване в почвите може пряко да се свърже с намаляването на съдържанията на главните елементи при процесите на изветряне и почвообразуване. В скалите подобна положителна корелация между главни и редки елементи имат K и съпътстващите го Rb и Pb (фиг. 5). В почвообразуването връзката K-Rb се запазва, но отношението K/Rb (средно 0,022 в почвите



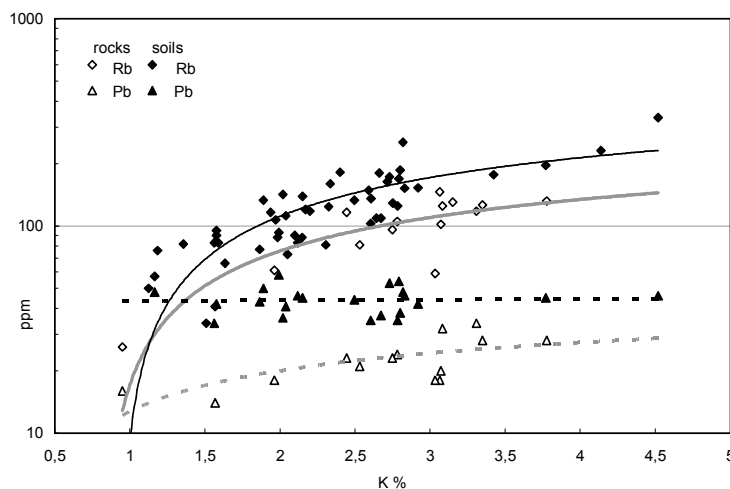
Фиг. 4. Съпоставка между средните съдържания на елементи-следи в почвите и коренните скали (а) и коефициента на концентрация ($KK = \text{почва/скала}$) за елементи-следи (б); ред на елементите по намаляващите средни съдържания в скалите

Fig. 4. A comparison between average trace element concentrations in bedrocks (a), and concentration coefficients ($KK = \text{soil/bedrock}$) of trace elements (b); the order of elements follows decreasing bedrock's average concentrations

и 0,033 в скалите) е по-ниско, поради по-високите съдържания на Rb. За Pb тази връзка е нарушена. Концентрацията на елемента остава относително постоянна ($KK_{Pb} = 1,94$) и по-висока отколкото в скалите, независимо от вариацията в съдържанията на калия.

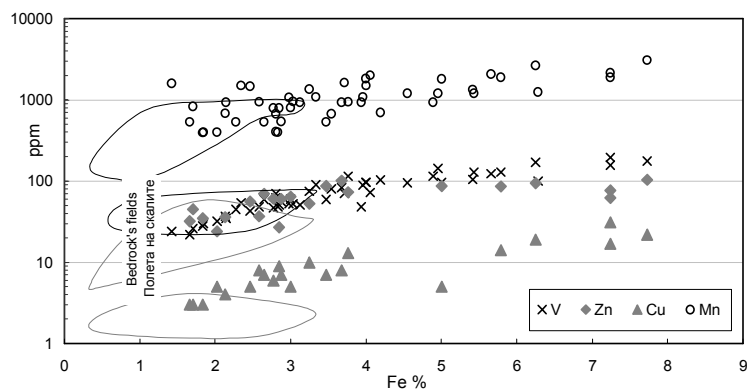
Елементите-следи V, Zn, Cr, Cu, Co, и Ni (KK съответно – 1,47; 1,64; 1,64; 2,86; 2,87; 3,97), придружаващи Fe във фемичните минерали на скалите, проявяват тенденция за обогатяване в процеса на почвообразуване (фиг. 6). От редица основни изследвания на елементите-следи в почвите (Виноградов, 1950; Перельман, 1975), както и някои по-нови работи (Кашин, 1999), е известно, че тези елементи-следи се включват в новообразуваните при изветрителните процеси фази.

В скалообразуващите алумосиликати Ga съпътства Al, а Li се свързва с Fe и Mg. В процеса на почвообразуване Li и Ga преминават заедно с Al в новообразуваните глинестите минерали (Виноградов, 1950). Повишените съдържания на Al в почвите



Фиг. 5. Разпределение на K, Rb и Pb в почвите и коренните скали. Характерната за гранитоиди положителна корелация между K и Pb не се наблюдава в почвите

Fig. 5. Distribution of K, Rb, and Pb in soils and bedrocks. The positive correlation between K and Pb in granitoids is not observed in soils



Фиг. 6. Разпределение на Fe и избрани елементи-следи в почвите и коренните скали
Fig. 6. Distribution of Fe and selected trace elements in soils and bedrocks

се свързват с повишени съдържания на Li и Ga. Вероятно това е причината за повишените коефициенти на концентрация (~1,5) на тези елементи в изследваните почви.

В скалите Zr и Y влизат главно в състава на някои акцесорни минерали, които са устойчиви в процеса на изветряне и остават в седиментната част (изветрителната кора), което може да обясни натрупването на тези елементи в почвите.

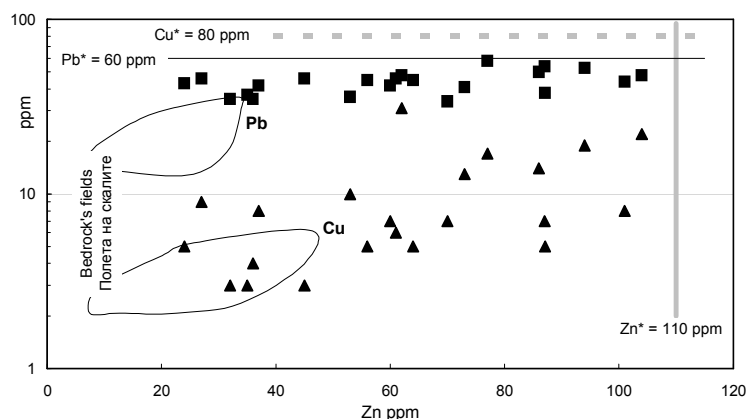
Тежки метали

Част от разгледаните вече елементи-следи, корелиращи със Fe, са известни в екологичната литература под названието "тежки метали", а в българските нормативни документи за оценка на замърсяванията в почвите се означават като "тежки и токсични елементи" (Инструкция № РД-00-11, 1994). Причините за естествено повишените съдържания на Cu, Zn, Cr, Ni, Pb в почвите, могат да бъдат свързани с присъствието на базични скали в субстрата, с рудни минерализации и/или с особеностите на процеса на почвообразуване. Както беше показано (фиг. 3), присъствието на амфиболити в субстрата няма съществено значение за обогатяването на почвите с Fe. Същият извод може да се направи и за съпътстващите го елементи-следи. Отдалечеността от големите хидротермални орудявания дава основание да се

предполага, че обогатяването на почвите с тези елементи е свързано най-вероятно с процеса на почвообразуване. Отсъствието на положителна корелация между Pb и Zn показва, че тяхното повишено съдържание в почвите не е свързано с характерните за Централните Родопи оловно-цинкови орудявания.

Процесът на натрупване на тежки метали при почвообразуването води до нива на концентрации, които за Cr, Ni, Zn и Cu не достигат стойностите на пределно допустимите концентрации - ПДК (Наредба № 3, 1979) за почви с pH~5,6 (фиг. 7). Съдържанията на Pb (30-60 ppm) в изследвания район са близки до стойностите на ПДК (40-60 ppm при pH 5-5,7). По данни на Зелена книга (2000), почвите в места близки до изследвания район (общините Баните, Мадан, Златоград), се класифицират като замърсени с тежки метали. Там съдържанията на Pb, Cu и Zn надвишават 5 пъти стойностите на ПДК. Подобни резултати получават и Керестеджиян и др. (2000) при изследвания в долината на Ерма река. Източник на замърсяването са минните и съпътстващите ги дейности, които заедно с влиянието на атмосферния фактор водят до замърсяване на повърхностния почвен слой (до 5 cm, Керестеджиян и др., 2000).

В нашите примери, повърхностния слой



Фиг. 7. Разпределение на тежки метали в почвите и коренните скали и съпоставка със стойностите на ПДК (*) за почви с pH 5,6

Fig. 7. Distribution of heavy metals in soils and bedrocks and a comparison with the maximum admissible concentration (MAC) in soils (*), pH of soils – 5.6

почвен слой не е включен в материала за изследване. Най-вероятна причина за по-голямото обогатяване с Pb, в сравнение с останалите тежки метали в изследвания район, е доминиращото разпространение на гранитоиден тип скали в субстрата. Киселите магмени и метаморфни скали имат най-високи средни съдържания на Pb (15-20 ppm; Rösler, Lange, 1965). По данни на Куйкин и др. (2001) горният праг на фоновите концентрации в кисели магмени и метаморфни скали в България е съответно 68,7 и 58,7 ppm. Известно е, че основен носител на Pb в магмените и метаморфни скали с гранитоиден състав са К-фелдшпати. По данни на Arnaudov et al. (1990) за мигматити от района съдържанията на Pb в К-фелдшпати варират от 44 до 59 ppm. В процеса на почвообразуване Pb и K имат различно поведение проявено в коефициентите на концентрация на двата елемента ($KK_K - 0,27$ и $KK_{Pb} - 1,94$). Може да се очаква, че субстрат с гранитоиден състав и високи съдържания на Pb, може да доведе до естествено натрупване на елемента в почвите, в концентрации значително надвишаващи стойностите на ПДК.

Заклучение

В изследвания район се установява значително сходство между състава на горските почви и най-разпространения тип коренни скали с гранитоиден състав.

Почвите се отличават с понижени съдържания на Si, K, Na, Ca и съпътстващите ги Sr и Ba. Тези елементи, изграждащи саличните скалообразуващи минерали на субстрата, проявяват тенденция към изнасяне от системата в процеса на почвообразуване.

Повишените съдържания на Al, Fe, Ti, Mn, Zr, V, Zn, Y, Ga, Cr, Li, Co, Ni, Cu, Rb и Pb отразяват натрупване на тези елементи в почвата под форма на трудно разтворими съединения и/или абсорбирани от глинестите фази комплекси, и устойчиви минерали от субстрата.

Съдържанията на тежки метали Cu, Zn, Cr и Ni са по-ниски от стойностите на ПДК. Фоновите концентрации на Pb достигат стойностите на ПДК, което се свързва с химизма на коренните скали.

Литература

- Бабейова, Н.О., О.Л. Главати, Л.О. Главати. 2000. Влияние органических и неорганических веществ на движение тяжелых металлов в почве (Обзор). - *Экотехнологии и ресурсосбережение*, **6**, 38-49.
- Брашнарова, А., С. Мирчев. 1982. Разпределение на хром, никел, кобалт и олово в гранулометрични фракции и конкреции от почви. - *Почвознание и агрохимия*, **17**, 2, 99-105.
- Виноградов, А.П. 1950. *Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах*. М., АН СССР, 275 с.
- Зелена книга. 2000. Доклад за състоянието на околната среда през 1998 година. 3. Земи и почви. С., Министерски съвет, 35-38.
- Инструкция № РД-00-11 на Министерство на Земеделието. 1994. Информационен бюлетин, **27**, 5-63.
- Йолевики, М., Р. Калоянова, В. Койнов, Х. Трашлиев. 1973. Почвена карта, М 1 : 1000000. - В: Гълъбов, Ж. (ред.) *Атлас на България*. С., 80-81.
- Керестеджиян, Т., Р. Атанасова, Ив. Бонев, В. Христов, Л. Юрукова, В. Арнаудов, А. Хаджиев, И. Апостолова, Т. Мешинев. 2000. Екологично въздействие на миннодобивната дейност – комплексно изследване в долината на Ерма река, Мадански руден район. - *Геохим., минерал., петрол.*, **37**, 111-126.
- Кашин, В.К. 1999. Цинк в основных компонентах ландшафтов бассейна озера Байкал. - *Геохимия*, **1**, 57-68.
- Койнов, В., Ив. Кабакчиев, Й. Стайков, К. Бонева, К. Паскалева. 1974. *Геохимично преразпределение на изветрителните продукти в по-важните геолого-петрографски райони на Южна България*. С., БАН, 150 с.
- Куйкин, С., Ю. Христова, Д. Христов. 2001. Фонови съдържания на тежки метали и арсен в скалите на България. - *Геол. минер. ресурси*, **5/6**, 40-43.
- Маринова, Ир., Б. Кольковски. 1994. Нови данни за последователността на хипогенното минералообразуване и минералогия на Давидковското рудно поле, Централни Родопи. - *Год. СУ, ГГФ*, **1** - геология, **84**, 301-329.
- Мирчев, Св. 1975. Съдържание, разпределение, подвижност и сорбция на молибдена в почвите на България. - *Автореф. канд. дисерт., ИП ССА*, 23 с.
- Мирчев, Св. 1979. Разпределение на Fe, Ti, Mn, Zn и Cu в гранулометрични фракции и в конкреции от почви. - *Почвознание и агрохимия*, **14**, 6, 89-97.
- Наредба № 3, 1979. *Държавен вестник*, **36**, 330.
- Педро, Ж. 1971. *Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород*. М., Мир, 251 с.
- Пенин, Р., Д. Димитров. 1995. Еколого-геохимични изследвания във Врачанската котловина. - *Год. СУ, ГГФ*, **2** - география, **86**, 161-176.
- Пенин, Р., А. Гиков. 1999. Фонови ландшафтно-геохимични изследвания в басейна на река Палакария. - *Год. СУ, ГГФ*, **2** - география, **89**, 387-405.
- Пенин, Р., Н. Николова. 1999. Резултати от гео-екологично проучване в източната част на Златишко-Пирдопската котловина (Антонско поле). - *Год. СУ, ГГФ*, **2** - география, **89**, 407-425.
- Ферсман, А.Е. 1953. *Избранные труды*, т. II. М., АН СССР, 768 с.
- Хрисчева, Е. 1995. Глинести минерали в изветрителните продукти на скалите от района на язовир "Искър". - *Сп. Бълг. геол. д-во*, **56**, **3**, 75-91.
- Appelton, D., R. Fuge, J. McCall. 1996. *Environmental geochemistry and health, with special reference to developing countries*. - *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **113**, 264 p.
- Arnaudov, V., B. Amov, Z. Cherneva, R. Arnaudova, M. Pavlova, E. Bartinsky. 1990. Petrological-geochemical and lead-isotope evidence of Alpine metamorphism in the Rhodope crystalline complex. - *Geol. Balcanica*, **20**, **5**, 29-44.
- Burg, J.-P., Z. Ivanov, L. Ricou, D. Dimov, L. Klain. 1990. Implications of shear-sense criteria for the tectonic evolution of the Central Rhodope massif, Southern Bulgaria. - *Geology*, **18**, 451-454.
- Darnley, A.G., A. Bjoklund, B. Bolviken, N. Gustavsson, P.V. Koval, J.A. Plant, A. Steinfeld, M. Tauchi, Xie Xuejing. 1995. *A global geochemical database from environmental and resource management*. - *Earth Sci.* **19**, Ottawa, UNESCO Publ., 122 p.
- Djingova, R., I. Kultt. 2000. Instrumental techniques for trace analysis. - In: B. Markert, K. Friese (eds.) *Trace elements: Their distribution and effects in the environment*. Elsevier, 137-185.
- Furman, T., P. Thomson, B. Hatchl. 1998. Primary mineral weathering in the central Appalachians: A mass balance approach. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, **17**, 2889-2904.

- Ivanov, Z. 2000. Tectonic position, structure and tectonic evolution of Rhodope massif. - *ABCD–GEODE Workshop, Gidebook to excursion B*. Borovets, Bulgaria, 1-5.
- Party, J-P., A. Probst, E. Dambrine. 1993. Determinations et cartographie des charges critiques en polluants atmospheriques dans les Vosges. - *Rapport scientifique, Programme 'Charges critique'*, Nancy, INRA, 68 p.
- Plant, J., J. Baldock, H. Haslam, B. Smith. 1998. The role of geochemistry in environmental and epidemiological studies in developing countries. - *Episodes*, **21**, 1, 19-27.
- Rösler, H.J., H. Lange. 1965. *Geochemische Tabellen*. Leipzig, VEB Deutscher Verlag, 330 p.
- Salminen, R., T. Tarvainen, A. Demetriades, M. Duris, F. M. Fordyce, V. Gregorauskiene, H. Kahelin, J. Kivisilla, G. Klaver, H. Klein, J.O. Larson, J. Lis, J. Locutura, K. Marsina, H. Mjartanova, C. Mouvet, P. O'Connor, L. Odor, G. Ottonello, T. Paukola, J. A. Plant, C. Reimann, O. Schermann, U. Siewers, A. Steenfelt, J. Van der Sluys, B. de Vito, L. Williams. 1998. *FOREGS geochemical mapping field manual*. – Geol. Surv. Fin., Guide **47**, 36 p.
- Sarov, S., J. Gerdjikov. 2002. Unroofing the Central Rhodopian dome from the east Kanarata extensional shear zone. – *C. R. Acad. bulg. Sci.*, **55**, 2, 71-74.
- White, A.F., A.E. Blum, M.S. Schulz, D.V. Vivit, D.A. Stonestrom, M. Larsen, S.F. Murphy, D. Eberl. 1998. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes. II. Rate and mechanism of biotite weathering. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 2, 209-243.

Примета на 28. 12. 2002 г.

Accepted December 28, 2002