

ПРИСЪСТВИЕ И РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ПЕПЕЛООБРАЗУВАЩИ ЕЛЕМЕНТИ ВЪВ ВЪГЛИЩА ОТ БОБОВДОЛСКИЯ БАСЕЙН, БЪЛГАРИЯ

Йордан Кортенски, Александър Здравков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; jordan_kortenski@abv.bg; alexzdravkov@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Опробвани са въглищни пластове от Бобовдолския басейн. Определено е съдържанието на главните елементи във въглищната пепел. Пепелообразуващи елементи са Si, Al, Fe, Ca, S, Mg, Ti и K, тъй като техните концентрации надвишават 0,5%. Количествата на Na, Mn и особено на P са много малки. Преобладаващ органичен афинитет проявяват Ca, S, Mn и Mg, докато Si, Al, K, P и Ti са привързани предимно към неорганичното вещество на въглищата. Желязото и натрият са със смесен афинитет. Елементите са групирани в две асоциации: Si-Al-Ti-K и Ca-S-Mg-Mn, обусловени от сходния афинитет на елементите и сходна минерална и органична форма на присъствие. Чрез диаграма на киселинността на средата е определена стойността на pH, която средно е приблизително 4.8. Изчисленият индекс на подхранване на торфеното блато (SI) определя преобладаващо подхранване с теригенен материал от повърхностни води и по-слабо грунтово подхранване.

Ключови думи: кафяви въглища, пепелообразуващи елементи, органичен и неорганичен афинитет, киселинност на средата, индекс на подхранване, Бобовдолски басейн

OCCURRENCE AND DISTRIBUTION OF MAJOR ELEMENTS IN COALS FROM BOBOV DOL BASIN, BULGARIA

Jordan Kortenski, Alexander Zdravkov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; jordan_kortenski@abv.bg; alexzdravkov@abv.bg

ABSTRACT. The coal seams in Bobov dol basin were sampled and the concentration of the major elements in coal ash was determined. The amounts of elements like Si, Al, Fe, Ca, S, Mg, Ti and K are exceeding 0.5%, whereas Na, Mn and P contents are very low. Predominantly organic affinity is characteristic for Ca, S, Mn and Mg. In opposite, Si, Al, K, P and Ti are mainly connected to the inorganic matter in coal. Iron and Na were having mixed affinity. All elements were grouped in two associations: Si-Al-K-Ti and Ca-S-Mg-Mn, based on their similar behavior and mode of occurrence. The pH conditions during coal formation were determined using a diagram of acidity. The results indicate coal formation in acid conditions, with average pH value of 4.8. The calculated supply index (SI) shows a clear predomination of the terrigenous input from flowing waters over the groundwater supply.

Keywords: bituminous coal, major elements, organic and inorganic affinity, environmental acidity, supply index, Bobov Dol basin

Въведение

Бобовдолският басейн е разположен в Югозападна България и попада в Пернишката въглищна провинция (Минчев, 1961). Възрастта на въгленосните наслаги е определена като късноолигоценска – ранномиоценска (Чернявска, 1970), а по-късно, в резултат на изследвания на редица автори като средно-късноолигоценска (Загорчев, Русева, 1993). По степен на въглефикация въглищата са блестящи кафяви – клас O₃ (Шишков и др., 1982). Петрографски изследвания на въглищата са правени от Константинова (1956; 1964), Пешева (1971), Вълчева (1990), Здравков и Кортенски (2004), а Vassilev et al. (1994) привеждат данни за петрографския състав в една работа посветена на елементите-примеси в бобовдолските въглища. Опит за определяне на склонността към samozапалване чрез данните от петрографския анализ е правен в работите на Пешева (1963) и Марков и др. (1972). Протичащите в бобовдолските въглища окислителни процеси са изследвани обстойно по пътя на моделирането им от Маркова (1976), Русчев и Маркова (1975), Русчев и

др. (1978), Маркова и Кортенски (1999). Подобни изследвания са проведени и за отделни литотипи (витрен и кларен) на същите въглища от Markova and Valceva (1983).

Целта на настоящата работа е да се определи съдържанието и разпределението на пепелообразуващите елементи в бобовдолските въглища, а чрез тях и параметрите на средата в древното торфено блато.

Кратки бележки за геологията на Бобовдолския басейн

В района на басейна са установени скали с различна възраст. Докамбийските скали са представени от един *Гнайсово-мигматовия комплекс* (Загорчев, Русева, 1993), който включва биотитови и двуслюдени гнайси и мигматити, прослоени от амфиболити и лептинити. Поделен е на 4 задруги с общата дебелина от 2000-2500 m. В района на басейна с палеозойска възраст са:

Струмската диоритова формация (скали с габродиоритов до плагиогранитов и гранитов състав) и Скринската свита (включва пет пачки: Тишановски конгломерат; долна пясъчникова; аргилитова; алевролитова; горна пясъчникова) (Загорчев, Русева, 1993). Мезозойските наслаги в района са поделени на: *Радомирска свита* (тънкопластови, ядчести варовици с тъмносив цвят, прослоени на места с мергели и аргилити с ладинска възраст); *Трънска свита* (карн-норски варовици, рядко слабо доломитни); *Нешковска свита* (алевритови мергели с прослойки от варовити пясъчници. Възрастта ѝ е кимериджка) и *Костелска свита* (алтернация от пясъчници, гравелити, конгломерати, алевролити, аргилити и мергели с кимериджка възраст) (Загорчев, Русева, 1993).

Неозойският разрез в Бобовдолския басейн започва с дебелопластовите пясъчници, които прекождат в гравелити и конгломерати с единични прослойки от аргилити, въглища, варовици и туфозни пясъчници на *Логодашката свита* и пясъчниците, алевролитите и аргилитите на *Алевролитово-пясъчникова задруга*, върху които залягат въгленосните наслаги с олигоцен-миоценска възраст. Те са поделени от Каменов (Загорчев, Русева, 1993) на 5 задруги: *Конгломератно - пясъчникова задруга*. Изградена е от полигенни конгломерати с пясъчлива до гравийна спойка, които се проследяват от полимиктови пестроцветни пясъчници, като общата ѝ дебелина достига до 250 m. *Битумолитна задруга*. Включва тънкослойни аргилити и мергели с прослойки от пясъчници. На места имат ивичест строеж, обусловен от наличието на органично вещество. Възрастта ѝ по данни на Чернявска (1970) е средноолигоценска. Дебелината на задругата варира от 0 до 50 m. *Пъстра подвъглищна задруга*. Дебелината ѝ варира от 350 до 500 m, а възрастта е определена от Чернявска (1970) за средно олигоценска. Седиментите, които я изграждат са пъстра алтернация от конгломерати, пясъчници, алевролити. *Въгленосна задруга*. Долната граница на задругата се маркира от появата на първите въглищни чернилки и черни глини. Задругата е представена от пясъчници, пясъчливи глини, тънкослойни алевролити, аргилити и въглищни пластове с дебелина до 100 m. Установяват се 7-8 въглищни пласта, които от долу на горе са: Поднадежда, Надежда, Двойния, поделен на Поморавия и Константинов, Гребикал, IV, V и VI. Дебелината им варира от 1.2 до 3.8 m, а на последните два до 10-12 m. Възрастта на задругата е определена като късноолигоценска. *Задруга на тънкослойните аргилити и глинести мергели*. Изградена е от тънкослойни аргилити, които в горните нива се проследяват от тънки пясъчливи прослойки. Според Чернявска (1970) тези седименти са късноолигоценски по възраст, като горната им част вероятно е с долноолигоценска възраст. Дебелината на задругата на места достига до 500-750 m (Загорчев, Русева, 1993). Върху въгленосните наслаги в южната част на басейна залягат скалите на *Джерманската свита* (меотски алевролити с прослойки и лещи от пясъчници, конгломерати и глини) и *Бараковска свита* (конгломерати, брекчоконгломерати и пясъчници с понтска възраст) (Маринова, 1993). Кватернерните образувания са представени преди всичко от пролувий и алувий (Маринова, 1993).

Тектонският строеж на басейна е свързан с късноалпийските тектонски движения. Основна е ролята на ССЗ-ЮЮИ разломи от Струмската (Краищидната) система. В резултат на късноалпийските и неотектонски движения се образува Бобовдолският грабен, който е запълнен с разгледаните по-горе палеогенски седименти. В резултат на неотектонските движения те са нагънати от синклинални и антиклинални гънки като Чеганската, Второполска, Бабинска, Софийската.

Материал и методика на изследване

За нуждите на настоящото изследване са опробвани промишлените въглищни пластове Двоен, Надежда и IV. Взети са 48 браздови пластови проби.

За извършване на необходимите изследвания пробите са квартувани и съкратени до количество около 1 грам. В последствие пробите са опепелени, като за целта са поставени в пещ и нагreti първоначално до 500°C за период от 30 min, след което температурата в пещта е увеличена до 815°C за 2 часа. Главните елементи, изграждащи пепелта на въглищата са определени чрез силикатен анализ, съгласно стандарт БДС-ISO 11535-2002. За целта пепелта е приведена в разтворено състояние чрез третиране с азотна киселина, след което полученият разтвор (0.1-250 ml) е анализиран на спектрален анализатор ICP-VISTA-MPX SIMULTANEOUS CCD. Количественото определяне на съответните оксиди е направено със стандартни вещества.

Данните от анализите са подложени на многомерна статистическа обработка, в резултат на която е получена корелационна матрица, използвана както за самостоятелна интерпретация, така и за вход към клъстер-анализа.

Резултати и обсъждане

Присъствие и разпределение на пепелообразуващите елементи

Съдържанието на оксидите на пепелообразуващите елементи в пепелта на въглищата и въглищните аргилити е показано в таблица 1. Прави впечатление сравнително високата концентрация на SiO₂, Al₂O₃ и TiO₂. Това е белег за засилено постъпление на теригенен материал. Явно в торфеното блато се е осъществявало и грунтового подхранване, тъй като в бобовдолските въглища е сравнително високо съдържанието на CaO, MgO, Fe₂O₃ и SO₃ (табл. 1). Оксидите на останалите пепелообразуващи елементи са със сравнително ниска концентрация. Това се отнася особено за Na₂O и P₂O₅ (табл.1). Съдържанието на Na и P, всъщност е под 0.5% (табл. 2), което би трябвало да определи тези елементи като примеси (Юдович, 1978).

В таблица 2 е показано съдържанието на пепелообразуващите елементи във въглищата и пепелта на въглищата и въглищните аргилити.

Силиций. Елементът и неговият оксид е в по-високо съдържание в пепелта на въглищните глини, което заедно

с високата положителна стойност на коефициента на корелация с пепелта (табл. 1-2) определят преобладаващ неорганичен афинитет. Положителна корелация на Si с пепелното съдържание се установява и в други въглища (Beaton et al., 1991; Querol et al., 1996; Warwick et al., 1997; Crowley et al., 1997; Spears, Zheng, 1999; Liu et al., 2001 и др.).

Таблица 1
Съдържание на оксидите в пепелта на въглища и въглищни аргилити

Оксиди	Средно съдържание (wt, %) в пепелта на:		Коефициент на корелация с пепелта
	въглища	въглищни аргилити	
SiO ₂	47.5	55.0	0.88
Fe ₂ O ₃	8.7	8.4	0.09
TiO ₂	0.95	1.0	0.29
Al ₂ O ₃	25.0	29.0	0.59
MnO	0.2	0.1	-0.90
CaO	7.4	2.0	-0.98
MgO	3.0	1.2	-0.63
Na ₂ O	0.4	0.4	0.17
K ₂ O	1.5	2.0	0.61
P ₂ O ₅	0.06	0.07	0.25
SO ₃	5.6	1.1	-0.96
A^d	33.16		

Таблица 2
Съдържание на елементите във въглища и въглищни аргилити

Елемент	Средно съдържание в пепелта (wt, %) на:		Кларк за глини ¹ (wt,%)	Средно съдържани е (wt, %) във въглища	Средно за света ² (wt, %)
	въглища	въглищни и аргилити			
Si	22.18	25.69	26.9	7.34	2.8
Fe	6.09	5.88	4.72	2.02	1.0
Ti	0.57	0.60	0.46	0.19	0.05
Al	13.25	15.37	8.0	4.39	1.0
Mn	0.15	0.076	0.085	0.05	0.01 ³
Ca	5.28	1.43	0.94	1.75	1.01
Mg	1.80	0.72	0.60	0.60	0.02
Na	0.30	0.30	0.96	0.10	0.02
K	1.24	1.66	2.66	0.41	0.01
P	0.03	0.013	0.07	0.01	0.013 ³
S	2.24	0.44	0.24	0.74	н.д.

1 – по Turikian and Wederpohl (1961); 2 – по Valkovic (1983); 3 – по Юдович и др. (1985); н.д. – няма данни

Присъствието на елемента е обусловено от постъпление на теригенен материал в торфеното блато. Преобладаваща е минералната му форма, свързана предимно с глинести минерали, кварц и други теригенни силикати. Високият корелационен коефициент с пепелта предполага отсъствие или минимално количество на органична форма на Si. Съдържанието му в пепелта на въглищата и малко по-ниско, а във въглищните аргилити – близко до кларка за глини, докато концентрацията му във въглищата е по-висока от определената средна за света (табл. 2). Това показва значително подхранване на торфеното блато с теригенен материал.

Алуминий. Концентрацията на елемента в пепелта на въглищата и въглищните аргилити е значително по-висока от кларка за глини, а тази във въглищата – от средните стойности, изчислени от Valkovic (1983) (табл. 2). Съдържанието на оксида му във въглищните аргилити е по-високо от това във въглищата, което заедно с положителната корелация с пепелното съдържание (табл. 1), свидетелства за преобладаваща минерална форма на присъствие, свързана предимно с глинестите минерали. Редица автори също установяват положителна корелация на Al с пепелното съдържание (Beaton et al., 1991; Querol et al., 1996; Crowley et al., 1997; Spears, Zheng, 1999; Liu et al., 2001). Стойността на коефициента на корелация с пепелта обаче не е особено висока и вероятно част от Al е свързан с органичното вещество под формата на комплексни елементоорганични съединения.

Титан. Постъплението на елемента в торфеното блато е свързано обикновено с теригенния материал, като той се явява обикновено или в състава на глинестите минерали или като акцесорни минерали (рутил, титаномagnetит). Съдържанието на оксида в пепелта на изследваните въглища и въглищни аргилити обаче е почти идентично (табл. 1), което заедно с ниската стойност на коефициента на корелация с пепелта (табл. 1) предполага значително присъствие на органична форма. И въпреки, че за неорганичен афинитет на Ti се съобщава от редица автори (Смирнов, 1969; Beaton et al., 1991; Querol et al., 1997b,c, 2001b), изследванията на Ескенази (1972) доказват органична форма на елемента, която в някои въглища е преобладаваща. Съдържанието на Ti е надкларково както във въглищата, така и в пепелта на въглищата и въглищните аргилити (табл. 2), което се обуславя от повишеното постъпление на теригенен материал в торфеното блато.

Желязо. Въпреки, че концентрацията на елемента е по-ниска от тази в много въглища (напр. Софийските – Кортенски, 1986), все пак и в изследваните тя надвишава средните стойности, изчислени от Valkovic (1983) (табл. 2), което е резултат и от поне в отделни етапи грунтово подхранване. В пепелта на въглищата и въглищните глини съдържанието на Fe е по-високо от кларковите стойности за глините (табл. 2). Същевременно количеството на оксида в пепелта на въглищата и въглищните скали е идентично, а коефициентът на корелация с пепелта е под статистически значимата стойност, което определя смесен афинитет на елемента в бобовдолските въглища. За смесен афинитет на Fe данни привеждат Beaton et al. (1991), Querol et al. (1997c), но редица автори (Ward et al., 1999; Karayigit et al., 2000a; 2000b; Querol et al., 2001b) свързват присъствието на елемента изцяло с пирита. Вероятно част от минералната форма на Fe е свързана с пирита и въобще със сулфидите, но е възможно и присъствието му в карбонати и сулфати, за каквито за бобовдолските въглища съобщават Vassilev et al. (1994). Органичната форма на елемента обикновено е биогенна и като комплексни елементоорганични съединения (Войткевич и др., 1983).

Калций. Затова, че грунтово подхранване от триаските варовици на Радомирската и Трънската свити не е било особено активно свидетелства и не особено високото

съдържание на Са. То надвишава, но незначително, средните стойности за въглищата по Valkovic (1983) и в пепелта на въглищата и въглищните скали – кларка за глини (табл. 2). Същевременно количеството на СаО във въглищната пепел е 3.7 пъти по-голямо от това в пепелта на въглищните аргилити (табл. 1). Коефициентът на корелация с пепелта е не само отрицателен, но и изключително висок (-0,98) (табл. 1) и това определя и значително преобладаващ органичен афинитет на елемента. За органичен афинитет на елемента привеждат данни Crowley et al. (1997) и Liu et al. (2001). За алкалоземните елементи типична сорбционна органична форма са хуматите и фулватите (Войткевич и др., 1983), като е възможна и биогенна форма. Вероятно част от Са е свързан с калцита и другите карбонатни минерали, а и със сулфатите, тъй като коефициентът на корелация със сярата е положителен.

Магнезий. Концентрацията на елемента в пепелта на въглищата и въглищните аргилити надвишава кларка за глини (табл. 2), но данните за средно за света са нереално ниски и несъпоставими с тези на Са. Количеството на MgO във въглищната пепел е 2.5 пъти по-голямо от това в пепелта на въглищните аргилити. Макар и отрицателен, коефициентът на корелация с пепелта не е с особено висока стойност и макар органичният афинитет на елемента да е преобладаващ, то вероятно е не малък дялът на минералната форма на присъствие, свързана предимно с карбонатните минерали. Органичен афинитет на Mg в редица въглища установяват Gluskotter et al. (1977), Miller and Given (1978), Querol et al. (1996). Подобно на Са, органичната форма на Mg може да бъде биогенна и като хумати и фулвати (Войткевич и др., 1983).

Манган. Количеството на MnO във въглищната пепел е 2 пъти по-високо от това в пепелта на въглищните аргилити (табл. 1), а коефициентът на корелация е със стойност – 0.9 (табл. 1) и това се определя от преобладаващия органичен афинитет на Mn. Концентрацията на елемента в пепелта на въглищните аргилити е малко по-ниска от кларка за глини (табл. 2), което също се дължи на високият органичен афинитет на елемента. За органичен афинитет на Mn съобщават и Минчев, Ескенази (1961), Beaton et al. (1991), Eskenazi (1996), Querol et al. (1997b,c), Crowley et al. (1997) и др. Средното съдържание на елемента във въглищата и тяхната пепел е по-високо съответно от кларка по Юдович и др. (1985) и от кларка за глини (табл. 2). Органичната форма на Mn е като комплексни елементо-органични съединения (Войткевич и др., 1983), а минералната е свързана с карбонатните минерали.

Натрий. Присъствието на елемента във въглищата е свързано с грунтово подхранване. Това обуславя и подкларковото съдържание на Na в пепелта на въглищата и въглищните скали (табл. 2). Трябва да се отбележи, че във въглищата концентрацията на елемента е по-висока от средната за света. Причина за много високи съдържания на Na според Kessler et al. (1967), може да бъде морска трансгресия и това също обяснява малкото количество на елемента в бобовдолските въглища. Съдържанието на Na₂O в пепелта на въглищата и въглищните глини е еднакво, а коефициентът на корелация с пепелта е със стойност по-ниска от статистически значимата (табл. 1) и

това определя смесен афинитет на елемента. За смесен афинитет на Na съобщават и Beaton et al. (1993), а Querol et al. (2001a) установяват от 40 до 98% органичен афинитет на елемента в различни въглища. Органичната форма на натрия може да бъде биогенна и сорбционна (хумати и фулвати) (Войткевич и др., 1983), а минералната е свързана предимно с глинестите минерали.

Калий. Количеството на K₂O във въглищната пепел е по-ниско от това в пепелта на въглищните аргилити и коефициентът на корелация с пепелта е положителен със стойност 0,61 (табл. 1). Това определя преобладаващ неорганичен афинитет на K. Подобни са и данните в литературата (Beaton et al., 1991; Warwick et al., 1997; Crowley et al., 1997; Spears, Zheng, 1999; Liu et al., 2001), като Querol et al. (2001a) определят едва от 8 до 16% органичен афинитет на K в някои американски въглища. Минералната форма на елемента, която е преобладаваща, е свързана предимно с глинестите минерали, докато органичната може да бъде както биогенна, така и сорбционна като хумати и фулвати (Войткевич и др., 1983). Концентрацията на K в пепелта на въглищата и въглищните аргилити е подкларкова, а във въглищата е по-висока от средната за света по Valkovic (1983) (табл. 2). Това се дължи на по-слабо грунтово подхранване.

Фосфор. Съдържанието на елемента е околнокларково за въглищата, а в пепелта на въглищата и въглищните аргилити е по-ниско от кларка за глини (табл. 1). Това е обусловено от посоченото по-горе вероятно по-слабо грунтово подхранване. Количеството на P₂O₅ в пепелта от въглищните аргилити е малко по-голямо от това във въглищната пепел (табл. 1). Коефициентът на корелация с пепелта е положителен, но близък до минималната статистически значима стойност (табл. 1). Това определя преобладаващ органичен афинитет, при значително участие на органична форма на присъствие. Warwick et al. (1997), Crowley et al. (1997) също установяват положителна корелация с пепелното съдържание, а Querol et al. (1996) и Dill, Wehner (1999) – връзка на елемента с различни минерали. По данни на Querol et al. (2000a), неорганичният афинитет на P в някои американски въглища е от 65 до 85%. Минералната форма на елемента е свързана и със собствени минерали, каквито се установяват в бобовдолските въглища от Vassilev et al. (1994), така и с глинестите минерали. Типична за P е биогенна органична форма, а високата му валентност предполага сорбционната му форма да е като хелати (Войткевич и др., 1983).

Сяра. Корелационният коефициент на S е с много висока отрицателна стойност и количеството на оксида ѝ е 5 пъти по-малко в пепелта на въглищните аргилити в сравнение с въглищната пепел (табл. 1). Това определя преобладаващ органичен афинитет на елемента, какъвто е установен и в редица други въглища (Beaton et al., 1991; Querol et al., 1996; 1997a; Crowley et al., 1997). При изследване на афинитета на S в някои американски въглища Querol et al. (2001a) определят, че той е на 65 до 98% органичен. Характерна органична форма на присъствие е както биогенната, така и сорбционната и то най-вече като хелати (Войткевич и др., 1983). Минералната форма на елемента е свързана предимно със сулфиди и в по-малка степен със

сулфати. Концентрацията на S в изследваните въглища не е висока – под 1%, а в пепелта им и в тази на въглищните аргилити е от 2 до 9 пъти по-висока от кларка за глини (табл. 2).

Асоциации пепелобразуващи елементи

С клъстер анализ са обособени две асоциации пепелобразуващи елементи.

Si-Al-Ti-K асоциация. Участват елементи с преобладаващ неорганичен афинитет. Това обуславя положителната корелация с пепелното съдържание. Те изграждат глинестите минерали, обикновено постъпващи с теригенния материал в блатото, но освен това могат да се срещат и като други теригенни минерали – кварц, рутил, титаномагнетит, корунд и акцесорни силикати. Органичната форма на елементите от асоциацията е в незначително количество.

Ca-S-Mg-Mn асоциация. Тук попадат елементи с преобладаващ органичен афинитет. Това, както и биогенната форма на присъствие обуславят включването им в една асоциация. Връзката се засилва и от сходна минерална форма за някои от елементите – карбонатна (Ca, Mn и Mg) и сулфатна (S, Ca и Mg). Сорбционната органична форма е разнообразна – хумати и фулвати за Ca и Mg, комплексни съединения за Mn и хелати за S.

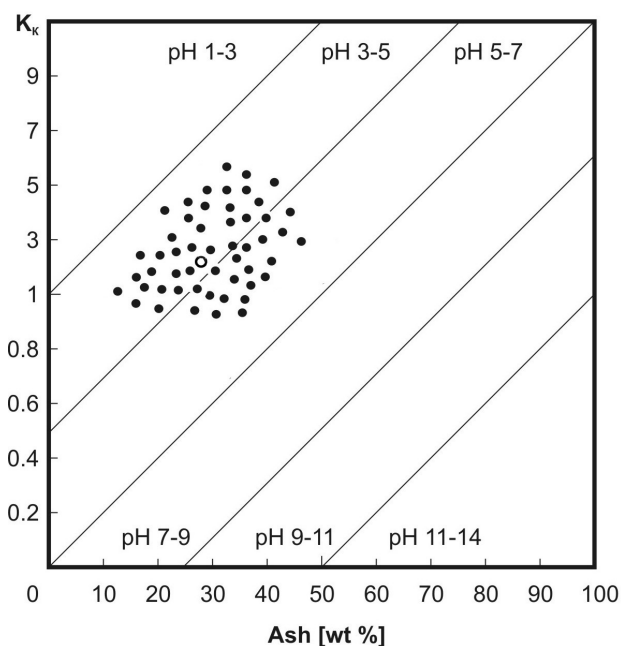
Извън тези асоциации остават елементите със смесен (Fe и Na) или незначително преобладаващ неорганичен (P) афинитет.

Киселинност на средата в торфеното блато

Киселинността на средата в древното торфено блато е определена чрез химичния състав на въглищната пепел на диаграмата на киселинността по Кортенски (1986). За основа на построяването ѝ са приети схващанията на Штах и др. (1978), Юдович (1978) и др., че с постъпление на минерални вещества (респ. увеличаване на пепелното съдържание на въглищата) намалява киселинността на средата в древното блато поради намаляване на количеството на хуминовите киселини и тяхното неутрализиране. Като се приема тази теза на абцисата на диаграмата се нанася пепелното съдържание. От друга страна според Нестеров (1964), Кизильштейн (1973) повишеното съдържание на SiO_2 и Al_2O_3 във въглищната пепел е признак за по-кисела среда, а по-големи количества Fe_2O_3 , CaO и MgO – за по-алкална среда в торфеното блато. На ординатата на диаграмата се нанася коефициент на киселинност на минералната част на въглищата (K_k), който се определя като следното съотношение:

$$K_k = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}$$

В числителя освен SiO_2 и Al_2O_3 са включени SO_3 и P_2O_5 , тъй като и тези елементи са анионогенни и имат киселинни свойства, както към знаменателя се прибавя съдържанието на оксидите на алкалните пепелобразуващи елементи (Na и K) и на мангана. От диаграмата на киселинността се вижда, че pH варира в широки граници – от 3.5 до 6.0 (фиг. 1) през отделните етапи от развитието на торфеното блато. Средната стойност е около 4.8.



- стойности за отделна проба
- осреднена стойност за басейна

$$K_k = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}$$

Фиг. 1. Диаграма на киселинността на средата в древноторфено блато (по Кортенски, 1986)

Подхранване на древното торфено блато

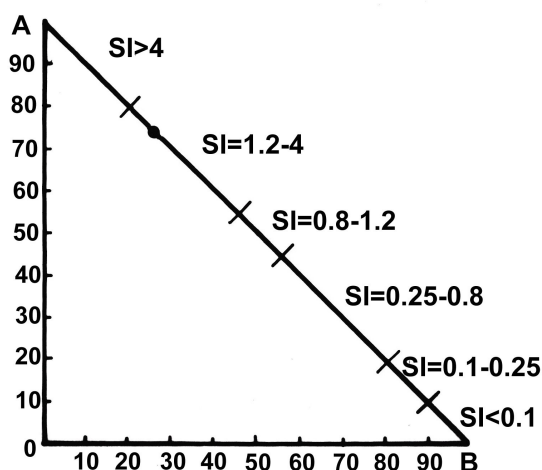
Според Кортенски и Сотиров (2003) за определянето на типа на подхранване може да се използва химичния състав на въглищната пепел. Обикновено Si, Al и Ti постъпват в торфеното блато с теригенен материал. Ca, Mg, Fe, S, Mn, Na, K и P се пренасят предимно в разтворено състояние от грунтовете води. Повишеното съдържание във въглищата на първите 3 елемента означава, че постъплението на теригенен материал е преобладаващо. Обратното, високата концентрация на Ca, Mg, Fe, S, Mn, K, Na и P може да се използва като белег за преобладаващо грунтово подхранване или наличие на парализни условия. Това дава възможност чрез съотношението на оксидите на двете групи елементи във въглищната пепел да се определи индекс на подхранване на торфеното блато, който да бъде една от характеристиките му по време на торфогенеза. Индексът на подхранване може да се изчисли чрез следната формула:

$$SI = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{MnO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5}$$

За бобовдолските въглища изчисленият индекс на подхранване SI е 2,77. Той попада в отделения от Кортенски, Сотиров (2003) пети тип по подхранване. Той се обособява в интервала на SI от 1.2 до 4 (фиг. 2).

За този тип е характерно, че преобладава подхранване с теригенен материал чрез повърхностни води, а грунтово подхранване е слабо до незначително. Сумата $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{MnO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ е от 20 до

45% и е резултат предимно от грунтово подхранване, като част от тези елементи могат да постъпват с теригенния материал. Възможно е в бреговата ивица да присъстват и карбонатни скали, а ако такива не се установяват, то е възможно торфеното блато да е подлагано на въздействието на морска трансгресия. Торфеното блато е лимнично, възможно и паралично-лимнично (Кортенски, Сотиров, 2003). В случая за Бобовдолския басейн в бреговата ивица присъстват карбонатните наслаги на Радомирската и Трънската свити и явно грунтовото подхранване се е осъществявало от запад, където се разкриват те. Както е известно басейнът е лимничен, което се обвързва с типа подхранване. Резултатът потвърждава казаното по-горе за преобладаващо подхранване на торфеното блато с теригенен материал.



Фиг. 2. Диаграма за определяне на индекса на подхранване (SI) на торфеното блато. Точката на диаграмата е стойността на SI за изследваните въглища. $A=SiO_2+Al_2O_3+TiO_2$, %; $B=CaO+MgO+Fe_2O_3+SO_3+K_2O+Na_2O+MnO+P_2O_5$, %.

Заклучение

Определеното съдържание на главните елементи във въглищната пепел показва, че пепелообразуващи елементи са Si, Al, Fe, Ca, S, Mg, Ti и K, тъй като техните концентрации надвишават 0.5%. С надкларкови концентрации в пепелта на въглищата и въглищните аргилити са Fe, Ti, Al, Mn, Ca, Mg и особено S. Количествата на Na, K и особено на P са много малки, а на Si е близко до кларка. Всички елементи са със съдържания, по-високи от определените за въглищата средни в света. Изключение прави P, чиято концентрация е близка до кларка. Преобладаващ органичен афинитет проявяват Ca, S, Mn и Mg, докато Si, Al, K, P и Ti са привързани предимно към неорганичното вещество на въглищата. Желязото и натрият са със смесен афинитет. Елементите са групирани в две асоциации: Si-Al-Ti-K и Ca-S-Mg-Mn, обусловени от сходния афинитет на елементите и сходна минерална и органична форма на присъствие. Установените средна стойност на pH около 4.8 и индекс на подхранване на торфеното блато (SI) 2.77 определят преобладаващо подхранване с теригенен материал от повърхностни води и по-слабо грунтово подхранване, характерни за междинен тип блато.

Благодарности. Настоящото изследване е финансирано от Министерството на образованието и науката, Фонд "Научни изследвания" по проект "ВУ 03/06".

Литература

- Войткевич, Г. В., Л. Я. Кизильштейн, Ю. И. Холодков. 1983. *Роль органического вещества в концентрации металов в земной коре.* М., Недра, 154 с.
- Вълчева, С. 1990. Петрология и геохимия на въглищните басейни в България. Петроложка характеристика на въглища от Бобовдолския басейн. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.* 79, 1, 55-70.
- Ескенази, Г. 1972. Некоторые аспекты геохимии титана в процессе углеобразования. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 65, 1, 177-199.
- Загорчев, И., М. Русева. 1993. *Обяснителна записка към геоложка карта на България М 1:100000, к.п. Крива Паланка и Кюстендил.* С., 75 с.
- Здравков, А., Й. Кортенски. 2004. Петрография и условия на образуване на въглища от Бобовдолския басейн. – *Год. МГУ*, 47, 1, 101-108.
- Кизильштейн, Л. Я. 1973. Геохимические индикаторы условий древнего торфонакопления. – *Химия твердого топлива*, 4, 42-49.
- Константинова, В. 1956. Петрографска характеристика на въглищата от Бобв дол. – *Год. Управл. геол. проучв., Отд. А*, 6, 281-317.
- Константинова, В. 1964. Петрогенетична характеристика на старотерциерните въглищни басейни в Югозападна България. – *Изв. НИГИ*, 3, 311-326.
- Кортенски, Й. 1986. Определяне на минералите във въглищата от Софийския басейн чрез резултатите от силикатния анализ. – *Год. ВМГИ*, 32, 2, 179-191.
- Кортенски, Й., А. Сотиров. 2003. Определяне на индексите на въглищния фацис в Свогенския антрацитен басейн, България. – *Год. МГУ*, 46, 1, 123-126.
- Марков, Х., В. Донева, С. Нановска, Ц. Колева, Х. Димитрова, Д. Равелов. 1972. Изследване влиянието на микропетрографските елементи върху склонността на въглищата от ДМ "Бобов дол" към samozапалване. – *Тр. НИПКИ "Минпроект"*, 11, 182-200.
- Маркова, К., Й. Кортенски. 1999. Автоокислителни процеси във въглища от рудник "Бабино", Бобовдолски басейн. – *Год. МГУ*, 42, 1, 63-66.
- Минчев, Д. 1961. Въглеобразователни фази и въгленосни провинции. – *Год. СУ, БГГФ*, 54, 2, 319-345.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1961. Германий и други редки елементи в пепелта на Чукуровските въглища. – *Год. СУ, БГГФ*, 54, 2, 83 - 109.
- Нестеров, В. Н. 1964. Состав золы клареновых углей как показатель геохимических условий угленакопления. – *Литол. и пол. ископ.*, 5, 79-87.
- Пешева, П. 1963. Петрографска характеристика на въглищата от Бобовдолския басейн във връзка с определяне на скланността им към samozапалване. – *Год. МГИ*, 8, 2, 547-558.
- Пешева, Пр. 1971. Зависимост между карбонатността и петрографския състав на въглищата от Бобовдолския басейн. – *Год. ВМГИ*, 13, 2, 183-198.
- Русчев, Д., К. Маркова и Л. Бойчева. 1975. Върху окислението и инхибирането на някои български твърди горива. III Съобщение. Отнасяне на кафявите въглища. – *Год. ВХТИ*, 22, 1, 39-48.

- Смирнов, В. И. 1969. Формы присутствия элементы-примесий в бурых углях Беганского месторождения. – *Изв. ВУЗ, Геол. и разв.*, 12, 9, 72-75.
- Чернявска, С. 1970. Спорополенови зони в някои старотерциерни въгленосни седименти в България. – *Изв. ГИ БАН, Стр. и литол.*, 19, 79-100.
- Шах, Э., М. Т. Маковски, М. Тейхмюллер, Г. Тейлор, Д. Чандра, Р. Тейхмюллер. 1978. *Петрология углей*. М., Мир, 554 с.
- Юдович, Я. Е. 1978. *Геохимия ископаемых углей*. М. Недра, 264 с.
- Юдович, Я. Е., М. П. Кетрис, А. Б. Мерц. 1985. *Элементы-примеси в ископаемых углях*. М., Наука, 239 с.
- Alastuey, A., A. Jimenez, F. Plana, X. Querol, I. Suarez-Ruiz. 2001. Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain. – *Int. J. Coal Geol.*, 45, 247-265.
- Beaton, A. P., F. Goodarzi, J. Potter. 1991. The petrography, mineralogy and geochemistry of a Paleocene lignite from southern Saskatchewan, Canada. – *Int. J. Coal Geol.*, 17, 117-148.
- Beaton, A. P., W. Kalkreuth, D. MacNeil. 1993. The geology, petrology and geochemistry of coal seams from the St. Rose and Chimney Corner coalfields, Cape Breton, Nova Scotia, Canada. – *Int. J. Coal Geol.*, 24, 47-73.
- Crowley, S. S., P. D. Warwick, L. F. Roppert, J. Pontolillo. 1997. The origin and distribution of HAPs elements in relation to maceral composition of the A1 lignite bed (Paleocene, Calvert Bruff Formation, Wilcox Group), Calvert mine area, east-central Texas. – *Int. J. Coal Geol.*, 34, 327-343.
- Dill, H. E., H. Wehner. 1999. The depositional environment and mineralogical and chemical compositions of high ash brown coal resting on early Tertiary saprock (Schirmding Coal Basin, SE Germany). – *Int. J. Coal Geol.*, 39, 301-329.
- Eskenazy, G. 1996. Factors controlling the accumulation of trace elements in coal. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 89, 1, 219-236.
- Gluskoter, H., R. Ruch, W. Miller, R. Cahill, G. Dreher, J. Kuhn. 1977. Trace elements in coal: occurrence and distribution. – *III State Geol. Surv., Circ.* 499, 155 p.
- Karayigit, A. I., D. A. Spears, C. A. Booth. 2000a. Distribution of environmental sensitive trace elements in the Eocene Sorgun coals, Turkey. – *Int. J. Coal Geol.*, 42, 297-314.
- Karayigit, A. I., D. A. Spears, C. A. Booth. 2000b. Antimony and arsenic anomalies in the coal seams from the Golker coal field, Gediz, Turkey. – *Int. J. Coal Geol.*, 44, 1-17.
- Kessler, M.F., O. Malan, F. Valeska. 1967. Beziehungen der Alkalimetallener Stratigraphie und Flözidentifizierung der paralischen Kohlen becken. – *Glückauf Forschungsh.*, 28, 149-154.
- Liu, D., Q. Yang, D. Tang, X. Kang, W. Huang. 2001. Geochemistry of sulphur and elements in coals from the Antaibao surface mine, Pingshoo, Shanxi Province, China. – *Int. J. Coal Geol.*, 46, 51-64.
- Markova, K., S. Valceva. 1983. Oxidation of some Bulgarian coals. Influence of low-temperature oxidation on the microhardness and reflectivity of some brown coals. – *Fuel*, 62, 8, 942-945.
- Markova, K., J. Kortenski, D. Sumnaliev, G. Shopov, D. Thzvetkova. 2007. Sulphur in Chukurovo and Beli Breg Basins coals. – *J. Univ. Chem. Techn. Metall.*, 42, 1, 21-28.
- Miller, R. N., P. H. Given. 1987. The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. III. Trace elements in four lignites and general discussion of all data from this study. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1843-1853.
- Querol, X., L. Cabrera, W. Pickel, A. Lopez Soler, H. W. Hagemann, J. L. Fernandez Turiel. 1996. Geological controls on the coal quality of the Mequinenza subbituminous coal deposit, northeast Spain. – *Int. J. Coal Geol.*, 29, 57-91.
- Querol, X., M. K. G., Whateley, J. L. Fernandez Turiel, E., Tunçali. 1997a. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Bey pazary lignite, central Anatolia, Turkey. – *Int. J. Coal Geol.*, 33, 255-271.
- Querol, X., A. Alastuey, A. Lopez Soler, F. Plana, J. L. Fernandez Turiel, R. Zeng, W. Xu, X. Zhuang, B. Spiro. 1997b. Geological control on the mineral matter and trace elements of coals from the Fuxin basin, Liaoning Province, northeast China. – *Int. J. Coal Geol.*, 34, 89-109.
- Querol, X., A. Alastuey, A. Lopez Soler, F. Plana. 1997c. A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. – *Envir. Sci. & Technology*, 31, 9, 2527-2533.
- Querol, X., Z. Kalka, Z. Weiss, R.B. Finkelman, A. Alastuey, R. Juan, A. Lopes-Soler, F. Plana, A. Kolker, S. R. N. Chenery. 2001a. Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples. – *Fuel*, 80, 83-96.
- Querol, X., A. Alastuey, X. Zhuang, J. C. Hower, A. Lopez Soler, F. Plana, R. Zeng. 2001b. Petrology, mineralogy and geochemistry of the Permian and Triassic coals in the Leping area, Jiangxi Province, Southeast China. – *Int. J. Coal Geol.*, 48, 23-45.
- Spears, D. A., Y. Zheng. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. – *Int. J. Coal Geol.*, 38, 161-179.
- Turekian, K. K., K. H. Wedepohl. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. – *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 72, 2, 181-263.
- Valkovic, V. 1983. *Trace Elements in Coal*. CRC Press, Inc., Raton, Fla., 1, 210 p.
- Vassilev, S., M. Yossifova, C. Vassileva. 1994. Mineralogy and geochemistry of Bobov Dol coals, Bulgaria. – *Int. J. Coal Geol.*, 26, 185-213.
- Ward, C. R. 1980. Mode of occurrence of trace elements in some Australian coals. – *Int. J. Coal Geol.*, 2, 77-98.
- Ward, C. R., D. A. Spears, C. A. Booth, I. Staton, L. W. Gubra. 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. – *Int. J. Coal Geol.*, 40, 281-308.
- Warwick, P. D., S. S. Crowley, L. F. Roppert, J. Pontolillo. 1997. Petrography and geochemistry of selected lignite beds in the Gibbons Creek mine (Manning Formation, Jackson Group, Pliocene) of east-central Texas. – *Int. J. Coal Geol.*, 34, 307-326.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми", ГПФ