

КАРБОНАТНО МИНЕРАЛООБРАЗУВАНЕ В ТРАКИЙСКИ ЗЕМЕН НАСИП ОТ ЮГОИЗТОЧНА БЪЛГАРИЯ

Иван Димитров, Маринела Панайотова, Борис Вълчев, Димка Синьовска

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; idim68@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Сред неогенските и кватернерни седименти и в почвите на Тракийската низина се срещат значителни по обем и разнообразни по своята минералогия и текстура карбонатни минерални акумулации. Възрастта на карбонатните тела до този момент не е известна и засега не може да се установи скоростта, с която се натрупват карбонатните минерали. Скоростта на формиране на карбонатите се влияе силно от климатичните изменения. Наличието на антични, средновековни и съвременни земно-насипни съоръжения в Тракия дава възможност за определяне на средните темпове на нарастване на карбонатната кора. Една тракийска земно-насипна могила в землището на село Строино, Елховско съдържа добре развита карбонатна минерализация. Карбонатните минерали са преобладаващо калцит и доломит. Тексурата на карбонатите е предимно нодулна, но локално преминава в жилна и пластова. В могилата е добре развита окислително-редукционната зоналност и петнистата текстура, указващи локална мобилизация, миграция и вторичното утаяване на карбонати, контролирани от геохимичните бариери. Наличието на значително количество новообразувани карбонати доказва, че широко разпространените в областта карбонатни почви съдържат минерали, формирани в обстановката на съвременната климатична тенденция и че е възможно да се установи скоростта на карбонатообразуването от най-ново време, чрез моделиране на карбонатното равновесие в археологически обекти с известна възраст.

CARBONATE MINERALIZATION IN A THRACIAN EARTH MOUND FROM SOUTHEAST BULGARIA

Ivan Dimitrov, Marinela Panayotova, Boris Valchev, Dimka Siniovska
University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; idim68@abv.bg

ABSTRACT. Significant volumes of various in mineralogy and composition carbonate accumulations (calcretes) are deposited in the Neogene and Quaternary sediments and in the soils of the Thracian plane. The age of the carbonate minerals and of the bodies they form is unknown, which impedes finding the rate of carbonate deposition. The rate of carbonate deposition is affected by the amount of precipitation and the annual temperatures. The existence of antique, medieval and modern earth mounds in Thrace gives us the opportunity to find the average rate of carbonate accumulation. A Thracian earth mound in the lands of the village Stroino near Elhovo contains well developed carbonate mineralization. The predominant carbonate minerals are calcite and dolomite. The texture of the carbonates is mainly nodular but veins and beds are also present. In the mound oxidation-reduction zonality and spots are well developed, indicating for local mobilization, migration and re-precipitation of carbonates controlled by geochemical barriers. The existence of significant amount of newly formed carbonate minerals proves that the abundant carbonate soils in the regions contain new minerals, deposited in accordance with the modern climatic tendency. It appears possible to find the rate of carbonate deposition by modeling the carbonate equilibrium in archeological structures of known ages.

Въведение

След почвите и сред подстилащите ги кватернерни и неогенски седименти на Тракийската низина е развита обилна карбонатна минерализация. Главните карбонатни минерали са калцит и доломит. Степента на уплътняване (литификация) и текстурно-структурните типове карбонатни отложения са разнообразни (напр. Рекалова и др., 2010, под печат). Възрастта на зараждане на карбонатната кора и скоростта, с която карбонатните минерали се отлагат към настоящия момент са неизвестни. Карбонатите се отлагат в различни геохимични обстановки (Димитров и др., 2010, под печат), като някои от по-големите тела са включени сред пясъци и глини с неогенска възраст. Формирането на тези тела е тясно свързано с хидрогеоложкия режим и геомофоложката характеристика на района. Почти всички карбонатни тела, включени сред неогенските пясъци имат

слабо-проницаема глинеста подложка. Други по-тънки, но площно много добре представени тела се срещат непосредствено под органичния почвен слой в обширните заравнени билни части с неогенска пясъчливо-глинеца подложка. Карбонатните минерали са в процес на непрекъснато разтваряне и образуване, поради което се смята, че изотопните методи за датиране на кората не са много надеждни (Budd et al., 2002). Наличието на карбонатни пластовете или лещи на различни стратиграфски нива в разреза допълнително затруднява датирането.

При теренните изследвания в Ямболско-Елховския район бе установено, че в някои археологически обекти се срещат новформиранни карбонатни минерализации. Особен интерес в този смисъл представляват тракийските могили, тъй като те са изградени от почва, събрана в непосредствена близост до могилата, и са построени чрез

ръчно насипване на малки товари, при което първоначалният материал се размесва и хомогенизира. В тази публикация се описва карбонатната минерализация в една такава могила, разположена северно от шосето Бояново-Борисово, югоизточно от град Ямбол (фиг. 1). Могилата е "разрязана" (фиг. 2) и в последствие практически разрушена при археологическа дейност. Установяването на скоростта на локалната миграция и преразпределение на карбонат в съседните домени на древния насип е основната цел на изследването, която ще бъде постигната чрез комплексни изследвания и моделиране.



Фиг. 1. Местоположение на изследвания обект

Изследванията, изложени в тази работа, са проведени през юни и юли на 2010 г. върху малък запазен остатък от древния насип. Изкопните работи са извършени през период от 2-3 години преди това от неизвестни археолози. В настоящата работа се дават само начални сведения за обекта на изследване.

Текстурни и структурни видове карбонати

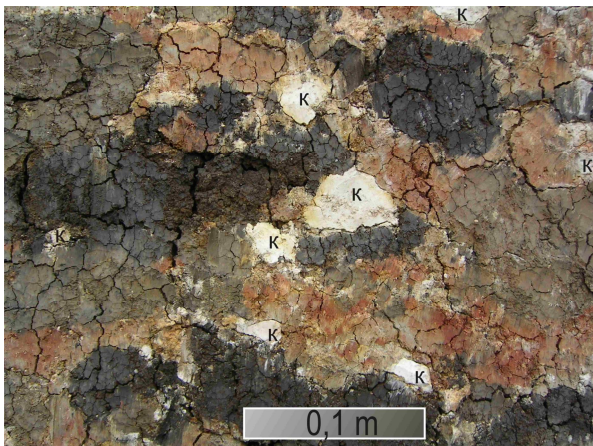
Във вертикален разрез се наблюдава ивичеста и петниста текстура, които локално преминават една в друга (фиг. 2; фиг. 3; фиг. 4). Текстурата се определя от контрастния цвят на материала. Наблюдават се яркочервени, оранжеви, кафяви, жълтеникави, сиви, сиво-зелени, зелени и черни петна и ивици. Новообразуваните нодули и ивици, изградени изцяло от калцит-доломитова смес, са снежно бели твърди и крехки или прашести - те шумят интензивно в киселина, независимо от високото съдържание на доломит в тях.

Текстурата и минералния състав на тези ивици и нодули изключва те да са внесени в насипа от строителите му. Сред рохкавия материал на насипа се намират и многобройни калцитни друзи (фиг. 5). Тези друзи също са изкристализирали в могилата след построяването ѝ. От химичните анализи (таблицы 1 и 2), теренното опробване с киселина и консистенцията на материала личи, че първичният материал за построяването на могилата е бил карбонатен. Понастоящем средният състав на насипа е мергелен. Всички цветове гами шумят в 10% разтвор на солна киселина, като черните и червените петна също са карбонатни. Материалът за насипа е получен от плитки изкопи в съседство със строежа, при което в насипа са смесени всички нива на почвата от непосредствената околност. Тъй като в района под органичния слой има доста дебела карбонатна кора от педогенен характер (почвите се характеризират като карбонатни черноземи), то тази кора е включена в насипа.

Наличието на масивни карбонатни нодули и слоеве указва за вторична химична диференциация на първичния насип под действието на поровите води.



Фиг. 2. Разсечената тракийска могила с видими проучвателни канали; вдясно на fotografia се наблюдава дърво, около което бе запазена частта от стария насип, изследвана в тази работа



Фиг. 3. Петниста текстура в прясно вертикално сечение на могилата; с буквата К са означени нодули от прашест карбонат – агрегат от калцит и доломит; различията в цвета на петната се дължат отчасти на първичния състав на домените и отчасти на окислително-редукционни процеси



Фиг. 4. Ивичеста текстура във вертикално сечение на могилата; ивиците се дължат на оцветяване, причинено от присъствието на различни окислително-редукционни форми на желязото и мангана; откосът е пронизан от коренищата на стар дъб (ширината на разкритието е около 0.4 m)



Фиг. 5. Калцитни друзи, развити сред рохкавия материал на могилата

Геохимично и минераложко изследване

Визуално по цвета и чрез опробване с разредена солна киселина, вертикалното сечение на изследваното разкритие беше разделено на четири сравнително хомогенни, разположени една над друга хоризонтални зони (А, Б, В и Г) и на няколко подзони (А1, А2, В1, В2 и В3) (фиг. 6). Зоните бяха опробвани браздово, при което бе събран материал за гранулометричен, карбонатен, рентгено-флуорисцентен и диференциално-термичен анализ. Основната цел на тези анализи беше да бъде потвърдено вторичното разслояване на материала в насипа.

Таблица 1. Данни от анализи за общото карбонатно съдържание и съдържание на органичен въглерод и хумусно вещество, изпълнени в лабораторията на Геологическия институт при БАН

| Проба № | Карбонатно съд., % | С орг., % | Хумусно в-во, % |
|----------|--------------------|-----------|-----------------|
| А1 | 29.2 | 1.27 | 2.19 |
| А2 | 30.97 | 1.11 | 1.91 |
| А3 | 25.66 | 1.36 | 2.34 |
| А - общо | 28.61 | 1.25 | 2.15 |
| Б1 | 51.33 | 0.45 | 0.78 |
| Б2 | 68.14 | 0.3 | 0.52 |
| Б3 | 44.25 | 0.36 | 0.62 |
| Б - общо | 54.6 | 0.37 | 0.64 |
| В1 | 7.97 | 0.75 | 1.29 |
| В2 | 17.7 | 0.45 | 0.78 |
| В3 | 17.7 | 0.7 | 1.21 |
| В - общо | 14.5 | 0.63 | 1.1 |
| Г1 | 43.36 | 0.24 | 0.41 |
| Г2 | 39.82 | 0.27 | 0.47 |
| Г3 | 37.17 | 0.31 | 0.53 |
| Г - общо | 40.1 | 0.27 | 0.47 |

При анализите на общо карбонатно съдържание (таблица 1) бе установено, че в разкритието се наблюдава ясно различие в състава на четирите изследвани зони. Най-високо е карбонатното съдържание във втората зона (Б) - общо 54% калцит и доломит. В тази зона се наблюдават и значителни по обем карбонатни конкреции и ивици (напр. фиг. 6, домени 2 и 4). Карбонатното съдържание е най-ниско в зона В, където материалът е по-тъмно оцветен. Съвсем логично, най-високо е съдържанието на органичен въглерод (таблица 1) в най-горния почвен слой, а в дълбочина то намалява.

Рентгенофлуорисцентният анализ (таблица 2) потвърди резултатите от карбонатното разпадане. Най-високо е съдържанието на Са и Mg в слоевете Б и Г, което се корелира с високо количество карбонат, установено при карбонатното разпадане. За тези два слоя е значителна и загубата от налягане. Поради различната физическа природа на методите, пълно съвпадение между резултата от карбонатното разпадане и от рентгено-флуорисцентния анализ не може да се очаква.

Термичните анализите бяха изпълнени и интерпретирани от П. Петрова в Геохимичната лаборатория на Геологическия институт при БАН. Използван е дериватограф D-1500-C с фотографска регистрация при чувствителност на TG – 200 mg, чувствителност на DTA и DTG – 0.1 mV и температурен обхват на изследването 20-1000 °C.

Таблица 2. Рентгено-флуоресцентни анализи на обобщени проби от четирите нива А, Б, В и Г

| Проба | SiO ₂ % | TiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₃ % | MnO% |
|-------|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| А | 48.8 | 0.53 | 11.74 | 3.58 | 0.12 |
| Б | 34.91 | 0.32 | 8.06 | 2 | 0.06 |
| В | 56.36 | 0.6 | 13.34 | 4.57 | 0.14 |
| Г | 44.14 | 0.42 | 10.08 | 2.86 | 0.09 |
| | MgO% | CaO% | Na ₂ O% | K ₂ O% | LoI при 1000°C, % |
| А | 2.67 | 12.35 | 0.05 | 1.07 | 19.07 |
| Б | 1.97 | 24.34 | 0.01 | 0.75 | 27.56 |
| В | 3.06 | 8.13 | 0 | 1.07 | 12.71 |
| Г | 2.43 | 17.23 | 0 | 0.87 | 21.86 |

Резултатите от комбинирания анализ на карбонатното разпадане, рентгено-флуоресцентния анализ и термичния анализ се интерпретират както следва:

Слой А съдържа: алумосиликатни минерали – 68% включително и глинести минерали (сметит, илит и каолинов минерал); Fe-съдържащ калцит – 14 %; доломит – 13%; нискотемпературно органично вещество (ОВ) с температура на горене до 320°C – 2% и други железни съединения около 1%. *Слой Б съдържа:* Алумосиликатни минерали около 46%; калцит – 32%; доломит – 21%; нискотемпературно ОВ – 1%. *Слой В съдържа:* Алумосиликатни минерали – 83%; калцит – 21%; доломит – 3%; нискотемпературно ОВ – 1.2% и неспецифицирани железни съединения – около 2%. *Слой Г съдържа:* алумосиликатни минерали – 61%; калцит – 25%; доломит – 12%; нискотемпературно ОВ – 1%.

Показател за киселинност и окислително-редукционни условия

Анализиран са и окислително редукционните процеси чрез картиране на киселинността и окислително-редукционния потенциал на контрастно оцветени домени. В разкритието бяха анализирани 6 хоризонтални зони (А1, А2, Б, В1, В2 и В3) в 4 вертикални профила, прокарани отгоре надолу през разкритието. Всеки профил съдържа: №1 – черен органичен слой с коренища – зона А1; №2 – кафяв слой под чернозема – зона А2; №3 – сивобял карбонатен слой – зона Б; №4 – червено-кафяв до червен глинест слой – зона В1; №5 – черен слой, видимо с малко глина от вместващите го червени слоеве – зона В2; №6 – червено-кафяв слой под черния слой с доста глина и карбонат – зона В3.

Измерването на показателя на киселинност – рН беше извършено във водно-почвена паста с рН-метър за почви произведен от HI 99121. Определянето на окислително-редукционния потенциал (Еh) беше извършено във водно-почвена паста с преносим мултифункционален WTW апарат и SenTix® ORP електрод. Двата показателя бяха определени в полеви условия, като количеството на използвания материал и вода бе еднакво за всички проби. Пробите се вземаха от вътрешността на съответния слой, с цел избягване на изветрелия контакт на разкритието. Времето от вземането на пробата до края на измерването бе 10 мин. Получените резултати са представени на фигура 7.

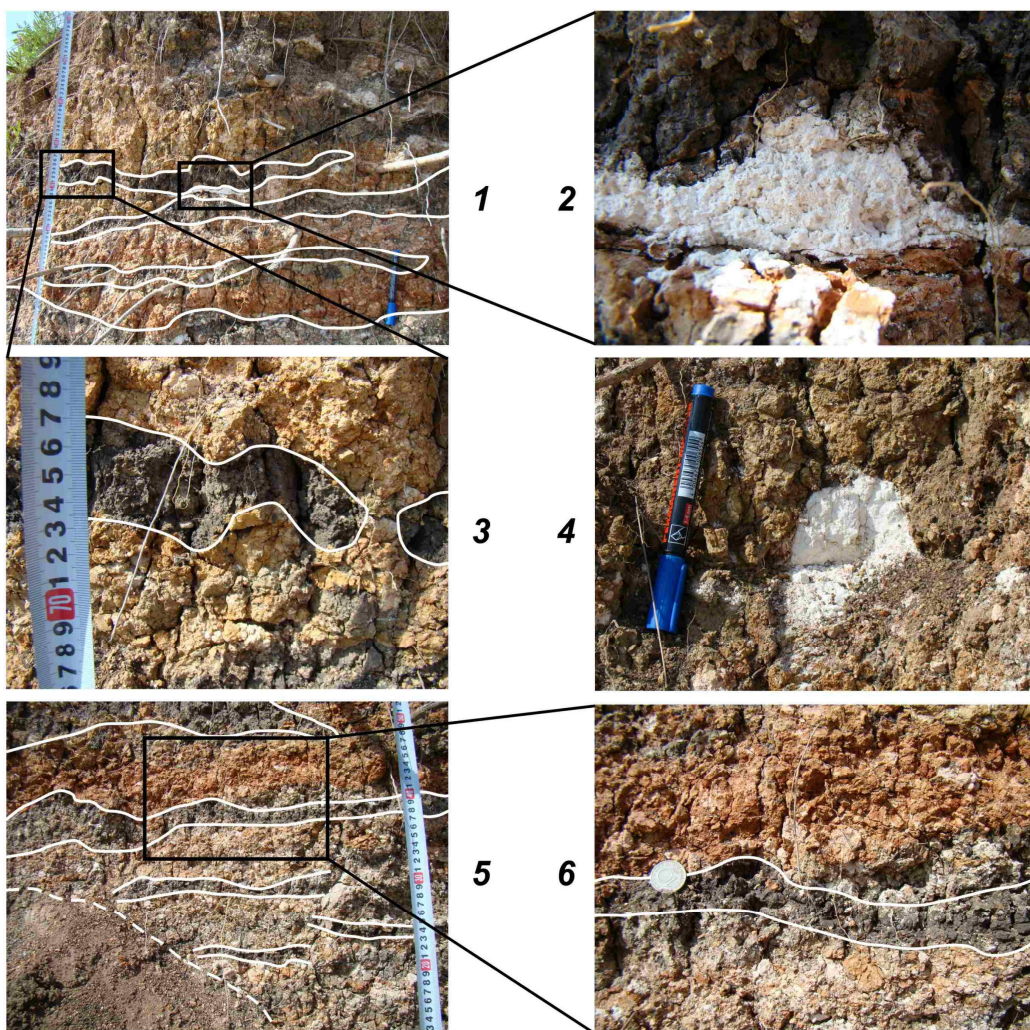
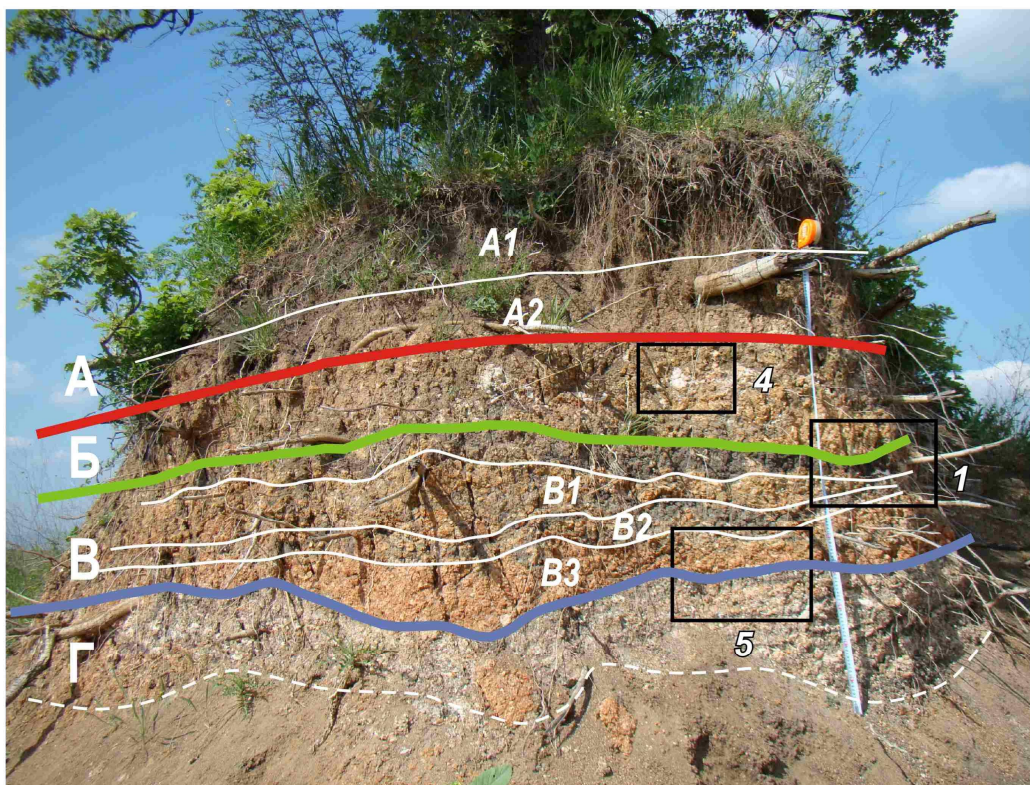
Наблюдаваните близки рН стойности, определени в проби от зони А1 и А2 се обясняват с факта, че материалът в тези зони не се различава съществено по съдържанието на карбонат (табл. 1). Най-общо, в зона А1 съдържанието на органично вещество е по-високо и неговото окисление очаквано води до по-ниски Еh стойности, в сравнение с измерените в зона А2. В слой Б има най-много карбонати (табл. 1) и това обяснява измерените най-високи рН стойности.

Измерените най-високи Еh стойности изискват по-нататъшни изследвания, като калциевият карбонат принципно се формира при ниски Еh стойности (под 0 mV) (Yanagasava, Matsumara, 2006) Най-вероятно, поради голямото количество на карбонатите и глините в изследваните 2 червени слоя (В1 и В3) и вмествания в тях черен слой (В2), измерените рН и Еh стойности не се различават съществено (най-общо различията са в рамките на 0.2 рН единици и 10-15 mV за профили III и IV).

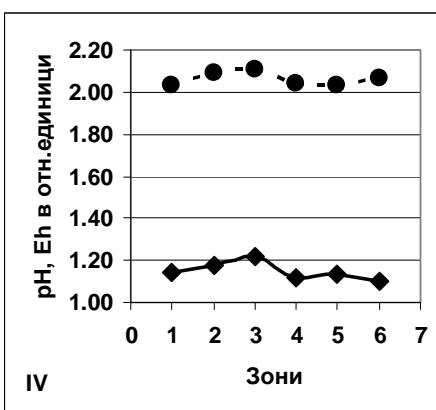
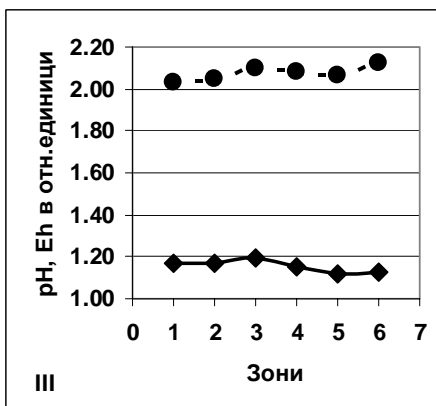
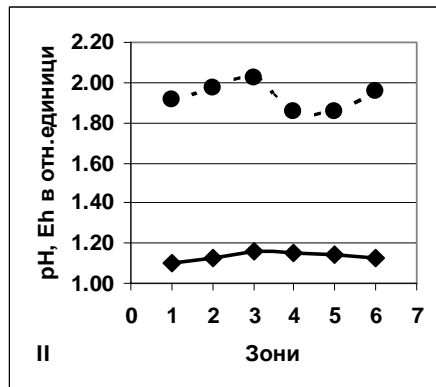
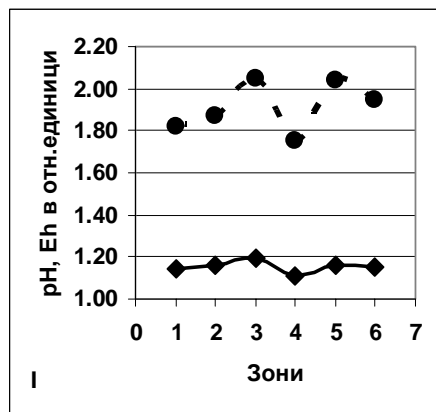
По-значими различия се наблюдават в профили I и II, където видимо глината и карбонатите са по-малко и разликата в оцветяването е значителна. Наличието на минимума и максимуми в кривите (фиг. 7) говори за промяна на окислително-редукционните условия, т.е. за наличие на окислително-редукционни бариери. Като се има предвид съставът на хоризонталните нива (табл. 1-2), измерените стойности на рН и Еh, както и съответните диаграми на Пурбе, може да се предположи, че бариерите са свързани основно с промяна на окислителното състояние на Fe и Mn. Сравняването на получените данни с диаграмата на Пурбе за системата Fe-PO₄-CO₃-S (напр. Lemos et al. 2007) навежда на мисълта, че вероятно основната окислително-редукционна бариера е свързана с прехода Fe(OH)₂⁺ → Fe(OH)_{3,s} → FeO(OH) → Fe₂O₃.

Локалното наситено черно оцветяване, наличието на значими концентрации на Mn в слой В (табл. 2) и измерените рН и Еh стойности не изключват също така преход Mn₃O_{4,s} (червено кафяв) → Mn₂O_{3,s} (тъмно-кафяв до черен).

Вероятно формираните железни хидроксида и основни оксиди улесняват утаяването на CaCO₃, като възможните механизми са: локално повишаване на рН на средата, което е необходимо за утаяване на калцит (>8.5) (<http://reefkeeping.com/issues/2004-11/rhf/index.php>);



Фиг. 6. Общ вид на опробваното разкритие с очертани върху фотографията зони и подзони; с правоъгълници и цифри са маркирани характерни текстури



Фиг. 7. Измерени "in situ" стойности на pH и Eh на водно-почвени пасти, приготвени с материал от 6 различни по оцветяване хоризонтални зони: ●-●-●- Eh – в относителни единици = $Eh / 207$, където $Eh = 207$ mV отговаря на условия, в които не се благоприятства нито окисление, нито редукция; ◆-◆-◆- pH в относителни единици = $pH / 7$, където $pH = 7$ отговаря на неутрална среда; I, II, III и IV – изследвани вертикални профили

адсорбция на калциевите йони върху хидроксидите и основните оксиди, като така се затруднява придвижването на калция през тях и се улеснява надминаването на произведението на разтворимост на калцита, като в резултат се достига до утаяване на калцит; наличието в средата на Fe^{2+} йони в ниски концентрации, когато тези йони играят роля на центрове на начална кристализация на $CaCO_3$ (Zeppenfeld, 2003). От своя страна, утаяването на $CaCO_3$ допринася за намалението на pH на средата и това би могло да бъде обяснение за измереното намаление на pH при прехода от сивобелия карбонатен слой към червенокафявия слой под него.

Дискусия и заключение

Тъй като в зоните, богати на карбонат, преобладават еднородните прашести нодули и ивици, то установените различия в карбонатното съдържание на тези зони могат да се обяснят с локална миграция на карбонати след построяването на могилата. Основните новообразувани карбонатни минерали в могилата са калцит и доломит. Наблюдава се локално развита глинеста подложка разположена под карбонатните ивици. Анализът на окислително-редукционните условия в могилата показва, че най-вероятно интензивното оцветяване се дължи на форми на желязото и мангана.

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

Литература

- Димитров, И., Д. Съчков, Б. Вълчев, К. Василева. 2010. Геохимична характеристика на калкрети от Тунджанското понижение, Югоизточна България. – *Спис. Бълг. геол. д-во*, 71 (под печат).
- Колева-Рекалова, Е., И. Димитров, Е. Анастасова. 2010. Седиментоложка характеристика на калкрети от ЮИ България. – *Год. МГУ*, 53, св. I, *Геол. и геофиз.* (под печат).
- 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.
- Lemos, V. P., M. L. da Costa, R. L. Lemos, M. S. G. de Faria. 2007. Vivianite and siderite in lateritic iron crust: an example of bioreduction. – *Quimica Nova*, 30, 1, 36-40.
- Yanagasava, N., T. Matsumara. 2006. Analysis of the electrolytic precipitation rate of calcite. – *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 101, 319-323.
- Zeppenfeld, K. 2003. Experimental study of the influence of some divalent and trivalent metal cations on nucleation and growth of $CaCO_3$. – *Chemie der Erde, Geochemistry*, 63, 3, 264-280.

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