

БЕРИЛИЙ, СКАНДИЙ, ИТРИЙ И ИТЕРБИЙ В БЪЛГАРСКИ ВЪГЛИЩА

Йордан Кортенски

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700, България
E-mail: jordan_kortenski@hotmail.com

Антон Сотиров

Istitut für Geowissenschaften
Montanuniversität, A-8700
Леобен, Австрия
E-mail: sotirov_anton@hotmail.com

РЕЗЮМЕ

Въглища с различен ранг (от лигнити до антрацити) от 14 български басейна и находища са изследвани за присъствието на Be, Sc, Y и Yb. Концентрацията на всички елементи е по-висока от кларка само във въглищата и тяхната пепел от София, отчасти и Самоков. Съдържанието им във въглищата и тяхната пепел от Марица Запад, Бели бряг, Станянци, Ораново, Катрище, Сухострел и Балканбас е подкларково. В останалите басейни концентрацията само на някои елементи е надкларково. Това се отнася и до въглищните скали с изключение на Yb в Самоков, Катрище и Балканбас. Корелационните коефициенти между съдържанието на елементите пепелта са сходни за Марица Запад, Бели бряг, София, Карлово, Самоков, Ораново и Перник (отрицателни) и Катрище и Сухострел (положителни). За останалите въглища тези коефициенти са различни. Отрицателните корелационни коефициенти са най-високи (от -0,7 до -0,8) за Be (Марица Запад и София), Y (Кюстендил) and Yb (Карлово). Be, Sc, Y, Yb се корелират много често помежду си. В изследваните въглища са установени асоциациите Sc-Y (София, Марица Запад, Бели бряг), Y-Yb-Be (Перник, Своге, Кюстендил), Be-Sc (Самоков, Сухострел), Yb-Be (Ораново, София), Be-Sc-Yb-Y (Карлово). Be, Sc, Y, Yb асоциират и с Ge, Ga, Zr, P3E, Al, Si, понякога с Ca, Mg, S. Факторите, определящи присъствието и концентрирането на изследваните елементи в български въглища са: 1) присъствието в скалите от подхранващата провинция и 2) киселинността на средата в древните торфени блатата, от която зависи фиксирането на елементите като металоорганични съединения или в глинестите минерали. Напукаността на въглищните пластове и постъпването и състава на минерални разтвори, от които да се отлагат епигенетични минерали в пукнатините не оказват влияние върху присъствието на изучаваните елементи.

Ключови думи: въглища, берилий, скандий, итрий, итербий, елементи-примеси, афинитет на елементите.

ВЪВЕДЕНИЕ

За съдържанието и разпределението на берилий, скандий, итрий и итербий са изследвани въглищата и въглищните скали от 14 български басейна и находища. Въглищата са с различна възраст и ранг. Изследвани са лигнити от осем неогенски басейна и находища - Софийски, Белобрежки, Западномаришки, Карловски, Самоковски, Кюстендилски, Габровица и Катрище. Кафявите въглища са миоценски от Ораново и палеогенски от Пернишкия басейн, а черните - еоценски от Сухострел и ценомански от Балканбас. Антрацити са взети от Свогенския карбонски басейн. Въпросът за разпределението на тези елементи във въглища от други български басейни е разглеждан в работите на Ескенази (1965), Eskenazy (1970, 1978, 1987a,b, 1995).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Изследвани са 770 проби от въглища и въглищни скали. Те са опепелени при температура от 800^o C. Пепелта е анализирана чрез неутронно-активационен и ICP-MS анализи. Получените резултати са обработени статистически, като са определени коефициентите на корелация между елементите и пепелното съдържание.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Берилий. Съдържанието на Be във въглищната пепел от София, Карлово, Кюстендил и Габровица е по-високо от

1,4 до 7,9 пъти от кларка на Юдович и др. (1985) (табл. 1). Във въглищата от същите басейни, както и тези от Самоков и Своге, концентрацията на елемента също надвишава кларковата (табл. 1). Тя също така е по-висока и от интервала на съдържание, определен от Swaine (1990). В останалите басейни количеството на Be е по-малко от кларковото, както във въглищата, така и в тяхната пепел (табл. 1). Това се отнася особено за белобрежките, орановските и сухострелските въглища, в които съдържанието на Be е значително под кларка и под долната граница на интервала на средния ранг по Swaine (1990). Околкларкова е концентрацията на Be в западномаришките лигнити. За повечето басейни концентрацията на Be в пепелта на въглищните скали е по-ниско от това във въглищната пепел, но е по-високо от кларка (табл. 1, 2). Подкларково е количеството само в западномаришките, белобрежките, станянските и орановските въглищни глини. Като цяло концентрацията на Be е висока и във въглищата и във въглищните скали от Карлово, Габровица и Кюстендил, което може да се свърже с по-високо съдържание на елемента в скалите от подхранващата провинция.

Редица автори привеждат данни за афинитета на (Табл. 3). Eskenazy (1970) публикува данни за връзката на Be с органичните киселини. В повечето от изследваните въглища Be има отрицателен коефициент на корелация с пепелта, като концентрацията му намалява с увеличаване на пепелността. Само във въглищата от Катрище и Сухострел този коефициент е положителен и количеството на Be нараства с увеличаване на пепелното съдържание

(фиг. 1). В балканските черни въглища корелационният коефициент с пепелта е със стойност под статистически значимата, а съдържанието на елемента варира в тесни граници при различна пепелност (фиг. 1). Ве присъства предимно в нископепелните въглища. Той има

положителен коефициент на корелация със S (+0.57), Ca и Mg (+0.45) и негативен със Si и Al в софийските лигнити (Kortenski and Sotirov, 2002). Вероятно по-голяма част от Ве е свързан със сулфидите и/или сулфатите.

Таблица 1. Средно съдържание на елементите във въглищната пепел

Басейни	Брой на пробите	Съдържание в пепелта на:				Съдържание във въглищата на:			
		Ве, ppm	Sc, ppm	Y, ppm	Yb, ppm	Ве, ppm	Sc, ppm	Y, ppm	Yb, ppm
Западномаришки	38	11,1	4,6	10,1	н.д.	2,0	0,81	1,8	н.д.
Бели Бряг	38	2,0	1,0	0,87	н.д.	0,4	0,2	0,2	н.д.
Станянци	39	7,7	н.д.	н.д.	н.д.	1,3	н.д.	н.д.	н.д.
Софийски	59	15,0	42,2	80,1	5,0	4,3	19,4	17,4	2,2
Самоковски	31	8,4	26,0	31,0	1,6	2,9	9,1	10,8	0,6
Карловски	23	54,7	8,0	43,5	6,6	11,0	1,6	8,8	1,3
Габровица	40	86,6	4,1	4,1	5,2	32,6	1,5	1,5	2,0
Кюстендилски	39	37,9	15,2	21,2	3,2	11,5	4,6	6,4	1,0
Орановски	61	3,27	н.д.	0,73	1,82	0,3	н.д.	0,1	0,2
Катрище	22	5,1	н.д.	0	0	1,5	н.д.	0	0
Пернишки	35	7,6	18,7	24,1	2,5	1,8	4,5	5,9	0,6
Сухострел	17	4,1	6,8	н.д.	н.д.	1,2	2,0	н.д.	н.д.
Балкански	58	5,8	4,8	8,3	6,0	1,6	1,2	2,1	1,5
Свогенски	90	7,0	22,8	3,0	6,5	2,9	9,3	1,2	2,7
Кларк за лигнити и кафяви въглища ¹		11,0	15,0	37,0	5,0	2,4	2,0	7,0	0,9
Кларк за черни въглища и антрацити ¹		21,0	20,0	47,0	7,0	2,1	3,0	6,0	0,8
Среден ранг за съдържание във въглища ²						1,5-2	1-10	2-50	0,3-3

1 - по Юдович и др. (1985); 2 - по Swaine (1990); н.д. - няма данни.

Количеството на Ве във въглищата не зависи от съдържанието му в растителните останки, което е едва 0,1 ppm (Bowen, 1966). Киселинността на средата вероятно не играе решаваща роля за фиксирането на Ве, тъй като в басейните, където елементът е с най-висока концентрация тя варира в широки граници (София -3,5-7; Карлово - 3,5-6,5; Габровица - 5-7,5; - Kortenski, 1992; Кортенски и др., 1997). Напукаността и състава на епигенетичните минерализирани разтвори явно също не оказва съществено влияние върху концентрацията на Ве, тъй като тя е ниска в силно напуканите и с епигенетична минерализация свогенски антрацити, балкански и сухострелски черни въглища и пернишките кафяви въглища. Главната причина за високата концентрация на елемента е присъствието му в оградните скали. Например за Софийския басейн е установена зависимост между съдържанието на Ве и концентрацията му (13,2 ppm) в андезитите от Витошкия плутон, които изграждат бреговата ивица от юг (Кортенски, 1986).

Таблица 2. Средно съдържание на елементите в пепелта на въглищните глин и аргилити

Басейни	Брой на пробите	Ве ppm	Sc ppm	Y ppm	Yb ppm
Западномаришки	9	1,6	2,0	6,5	н.д.
Бели Бряг	8	1,1	0,4	0,5	н.д.
Станянци	10	2,0	н.д.	н.д.	н.д.
Софийски	19	7,5	33,5	41,5	3,8
Карловски	9	13,2	4,3	17,3	1,1
Самоковски	10	6,2	24,0	23,0	1,5
Габровица	8	71,7	6,0	5,5	5,6
Кюстендилски	9	14,6	14,8	9,2	1,3
Орановски	19	0	н.д.	0	0
Катрище	10	10,2	н.д.	3,2	7,1
Пернишки	9	4,1	15,8	16,9	1,8
Сухострел	8	10,1	8,6	н.д.	н.д.
Балкански	31	6,0	16,5	6,5	4,0
Свогенски	21	5,7	26,8	7,7	4,4
Кларк за глин ¹		4,0	13,0	26,0	2,6

1 - по Turikian and Wederpohl (1961); н.д. - няма данни.

Таблица 3. Литературни данни за афинитета на Ве, Sc, Y и Yb

Елемент	Литературни данни за афинитета на елементите		
	Органичен	Смесен	Неорганичен
Be	Юровский (1960); Смирнов (1968); Gluskoter et al. (1977); Kuhn et al. (1980); Perrek and Bardhan (1985); Miller and Given (1987); Querol et al. (1992, 1997a); Warwick et al. (1997).	Kojima and Kurusawa (1986); Querol et al. (1996).	Минчев и Ескенази (1972); Beaton et al. (1991); Querol et al. (1997b).
Sc	Минчев и Ескенази (1965); Юдович и Шасткевич (1965); Смирнов (1966); Parrek and Bardhan (1985)	Юровский (1960); Kojima and Kurusawa (1986); Beaton et al. (1991); Warwick et al. (1997); Crowley et al. (1997).	Pippiringos (1966), Минчев, Ескенази (1972), Ескенази, Минчева (1994); Querol et al. (1997a,b)
Y	Gluskoter et al. (1977); Минчев и Ескенази (1965, 1972); Ескенази и Минчева (1983, 1994); Юдович и др. (1985); Miller and Given (1987); Querol et al. (1997a).	Kojima and Kurusawa (1986), Crowley et al. (1997), Warwick et al. (1997).	Юровский (1960); Pippiringos (1966); Spears, Martinez-Tarazona (1993); Querol et al., (1996; 1997b).
Yb	Ершов (1961); Miller and Given (1987); Eskenazy (1995).	Querol et al. (1992); Crowley et al. (1997); Warwick et al. (1997).	Beaton et al. (1991); Querol et al. (1997a,b); Ескенази, Минчева (1994).

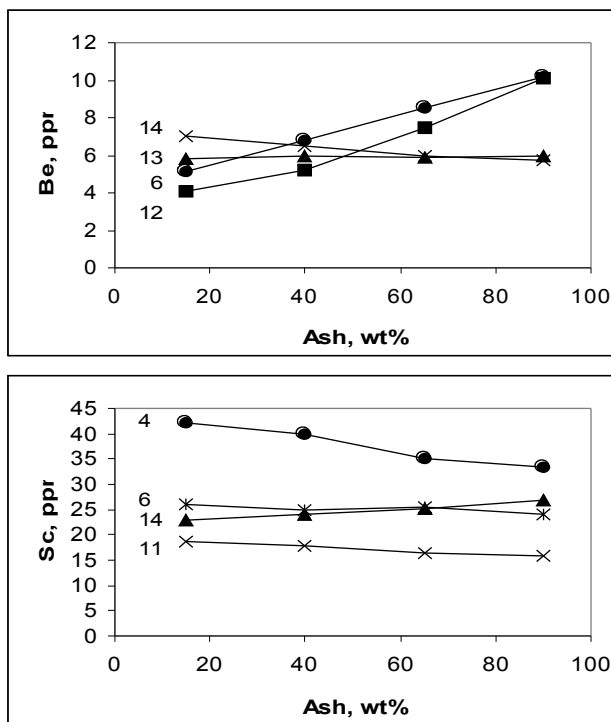
Скандий. За някои от изследваните въглища няма данни за присъствието на този елемент. В пепелта на повечето въглища концентрацията на Sc е по-ниска от кларка (особено в белобрежките лигнити) (табл. 1). Близо 3 пъти надкларково е съдържанието в пепелта на софийските лигнити, докато в тази от Самоков, Перник и Своге незначително надвишава кларка. Околокларково е количеството на Sc в пепелта от кюстендилските въглища (табл. 1). Във въглищата количеството на Sc в София, Своге, Самоков, Кюстендил и Перник е по-голямо от кларка, но само това в софийските лигнити е над максималното по Swaine (1990) (табл. 1). Съдържанието на Sc в пепелта на въглищните скали е надкларково за София, Самоков, Кюстендил, Перник, Балканбас и Своге (табл. 2).

За разлика от Be, при Sc в много повече въглища коефициентът на корелация с пепелта е положителен (Габровица, Сухострел, Балкан, Своге) и под статистически значимия (Самоков и Кюстендил). Отрицателните коефициенти на корелация с пепелта не са с особено високи стойности. Това, както и положителната корелация с алумосиликатната част на неорганичното вещество дава основание да се предположи, че дори и в нископепелните въглища значителна част от количеството на Sc е свързано с неорганичното вещество. Във въглищата, в които отрицателният коефициент на корелация с пепелта (западномаришки, белобрежки, карловски) е с по-висока стойност се наблюдава намаляване на концентрацията с нарастване на пепелното съдържание (фиг. 1). За тях може да се приеме, че преобладава органичният афинитет на Sc. В повечето въглища (и особено тези, в които корелационният коефициент с пепелта е положителен) е преобладаващ неорганичният или смесеният афинитет на елемента. С увеличаване на пепелността концентрацията на Sc не се променя значително или нараства (фиг. 1). Данни за афинитета Sc са приведени от редица автори (табл. 3). Querol et al. (1997a,b) установяват положителна корелация на елемента със сярата и алумосиликатната част на пепелта.

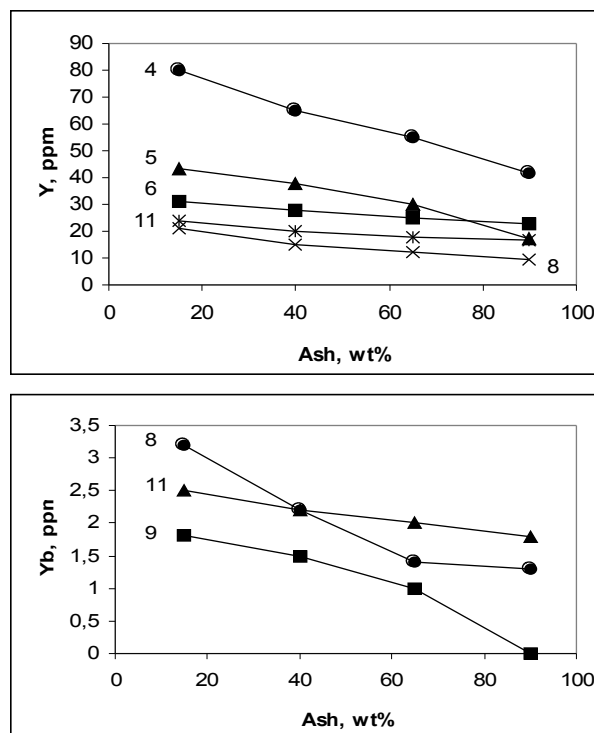
Количеството на Sc в растителните останки е незначително - 0,008 ppm (Bowen, 1966) и не оказва влияние върху съдържанието на елемента във въглищата. От значение е присъствието на Sc в скалите от бреговата ивица на древното торфено блато. По-високо е

съдържанието на елемента както във въглищата, така и във въглищните скали от София, Самоков, Перник и Своге, а минимално в Марица Запад и Бели бряг. Това се определя от концентрацията на Sc в околните скали. Юдович и др. (1985) свързват концентрации над 50 ppm с по-висок органичен афинитет. Високото съдържание (но под 50 ppm) на елемента е най-вече във въглища, в които преобладава неорганичният му афинитет. Киселинността на средата в торфените блата на Софийския, Самоковския, Пернишкия и Свогенския басейн, която се движела в широки граници (Kortenski, 1992), е била оптимална за свързване на Sc с глинестите минерали. По-високата от кларка концентрация в пернишките и свогенските въглища е възможно да се дължи и на силната им напуканост и епигенетичната карбонатна минерализация. Юровский (1960) установява, че Sc често участва в състава и на карбонатни минерали.

Итрий. За станянските и сухострелските въглища няма данни за съдържанието на Y, а в тези от Катрище не е установен (табл. 1). Концентрацията на елемента в повечето от изследваните въглищни пепели е ниска. Само в пепелта на софийските и карловските лигнити съдържанието на Y е надкларково. Във въглищата е надкларково количеството на елемента в тези от София, Самоков и Карлово, а в останалите е подкларково (табл. 1). Под долната граница на интервала на съдържание, определен от Swaine (1990) е концентрацията на Y във въглищата от Марица Запад, Бели бряг, Габровица, Ораново и Своге. В останалите въглища количеството на елемента попада в границите на този интервал (табл. 1). Само в пепелта на въглищните глинени от Софийския басейн съдържанието на Y е надкларково. Във въглищните скали от повечето басейни концентрацията на елемента е много по-ниска от кларка (с изключение на Карловски и Самоковски басейн), като в Ораново не е установен Y (табл. 3). Установява се, че количеството на елемента е по-голямо във въглищата и въглищните скали от Софийски, Карловски и Самоковски басейн, което може да се дължи на по-значително присъствие на Y в скалите от подхранващата провинция.



Фигура 1. Разпределение на средното съдържание на Be и Sc в зависимост от пепелното съдържание. 4-София; 6-Самоков; 11 – Перник; 12 - Сухострел; 13 - Балкан; 14 - Своге



Фигура 2. Разпределение на средното съдържание на Y и Yb в зависимост от пепелното съдържание. 4 - София; 5 - Карлово; 6 - Самоков; 8 - Кюстендил; 9 - Ораново; 11 – Перник

Литературни данни за преобладаващ афинитет на Y са изложени в таблица 3. От изследваните въглища само в тези от Габровица, Катрище и Своге Y е с положителен коефициент на корелация с пепелта, докато в останалите въглища тези коефициенти са отрицателни. Особено високи са стойностите на отрицателните коефициенти с пепелното съдържание за кюстендилските, орановските, карловските и софийските въглища. При тях количеството на Y значително намалява с нарастване на пепелността (фиг. 2). При останалите въглища с отрицателен корелационен коефициент концентрацията на Y намалява по-слабо с нарастване на пепелното съдържание. Във въглищата от Габровица, Катрище и Своге количеството на елемента нараства значително с увеличаване на пепелта.

Съдържанието на Y в растителните останки е незначително - 0,03 ppm (Bowen, 1966), така че в концентрирането на елемента във въглищата то не оказва влияние. От значение е количеството на Y в скалите от подхранващата провинция. Условието в торфените блато са били не особено благоприятни за фиксирането на елемента, тъй като концентрацията му в повечето въглища е ниска. Изключения правят Софийския, Карловския и отчасти Самоковския басейн. В торфените блато за тези басейни киселинността на средата е варираща в широки граници - от 3,5 до 6,5-7 (Kortenski, 1992). Напукаността на въглищните пластове и епигенетичната минерализация също не оказват влияние върху концентрацията на Y във въглищата. Типичен пример са най-силно напуканите и минерализирани въглища от Балканския и Свогенския басейн, в които съдържанието на елемента е от 8 до 12 пъти по-ниско от кларковото (табл. 1).

Итербий. За въглищата от четири басейна няма данни за присъствието на Yb, а в тези от Катрище елементът не е установен. Само във въглищната пепел от Карловския басейн концентрацията на Yb е надкларкова. Околокларкови са съдържанията на елемента в пепелта на въглищата от София, Габровица, Балкан и Своге (табл. 1). В тези пет басейна е надкларково количеството на Yb и във въглищата (табл. 1). С изключение на въглищата от Ораново и Катрище концентрацията на елемента е в интервала на средния ранг на съдържание във въглищата по Swaine (1990). В пепелта на въглищните скали от почти същите басейн (София, Балкан, Своге и Габровица) концентрацията на Yb е по-висока от кларка (табл. 2). Най-висока е тя във въглищните глинени от Катрище, докато при въглищата елементът не се установява (табл. 1, 2).

Във въглищата от Катрище коефициентът на корелация с пепелта е с висока положителна стойност. Съдържанието на Yb нараства с увеличаване на пепелта. Явно е, че в тези въглища Yb е свързан почти изцяло с неорганичното вещество и по-специално с глинестите минерали. С изключение на въглищата от Габровица, в останалите въглища, където е установен елемента, той има отрицателен коефициент на корелация с пепелното съдържание. Когато този коефициент е с висока отрицателна стойност (Карлово, Кюстендил и Ораново), се наблюдава значително намаляване на количеството на Yb с нарастване на пепелното съдържание (фиг. 2). При въглищата от Самоков и Габровица коефициентите на корелация с пепелта са със стойности под статистически значимата, а концентрацията на елемента се променя незначително при различно пепелно съдържание (фиг. 6).

Данни за афинитета на Yb се привеждат от редица автори (Табл. 3).

Невисоката концентрация на Yb в изследваните въглища може да се дължи на ниското му съдържание в скалите от подхранващата провинция и на неподходящата среда в торфените блата за неговото фиксиране. Скалите от бреговата ивица на Софийския басейн съдържат от 0,7 до 1,5 ppm Yb (Кортенски, 1986).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Само в софийските лигнити и четирите елемента с надкларкова концентрация във въглищата и тяхната пепел, а в самоковските лигнити изключение прави Sc. Подкларкови са концентрациите на елементите във въглищата от Марица Запад, Бели бряг, Станянци, Ораново, Катрище, Сухострел и Балканския басейн. В останалите въглища някои елементи са с подкларкови, а други с надкларкови концентрации. Почти същото е валидно и за въглищните скали с някои различия за Yb (Самоков, Катрище, Балкан). Четирите елемента са със сходни коефициенти на корелация с пепелното съдържание във въглищата от Марица Запад, Бели бряг, София, Карлово, Самоков, Ораново и Перник (отрицателни) и Катрище и Сухострел (положителни). В останалите въглища се наблюдават известни различия в корелацията на елементите с пепелността. Най-високи са отрицателните корелационни коефициенти с пепелта със стойност от -0,7 до -0,8 за Be (Марица Запад и София), Y (Кюстендил) и Yb (Карлово). За тях със сигурност може да се твърди, че са с преобладаващ органичен афинитет. В много от останалите въглища е възможна проява на органичен афинитет за всички елементи, поради отрицателната корелация с пепелното съдържание (с корелационни коефициенти над -0,5) (Карлово, Ораново, Марица Запад, София). За четирите елемента е възможен и неорганичен или смесен афинитет. Неорганичният афинитет може да се приеме със сигурност за всички елементи във въглищата от Катрище и Сухострел, за Sc в черните балкански въглища и Y в свогенските антрацити, тъй като корелационните коефициенти с пепелното съдържание са положителни със стойност над +0,6. Четирите елемента често асоциират помежду си. Най-често срещаните асоциации са Sc-Y (София, Марица Запад, Бели бряг), Y-Yb-Be (Перник, Своге, Кюстендил), Be-Sc (Самоков, Сухострел), Yb-Be (Ораново, София) Be-Yb-Sc-Y (Карлово). В някои от басейните те не асоциират. Освен помежду си те участвуват в асоциация с Ge, Ga, Zr, PЗЕ, Al, Si, рядко и само някои от тях - с Ca, Mg и S.

Съдържанието на елементите в растителните останки е незначително (Bowen, 1966). Основен източник са скалите от подхранващата провинция, а концентратор на елементите са глинестите минерали, а при подходяща среда и органичното вещество на въглищата. Напукаността и епигенетичната минерализация не оказват съществено влияние върху присъствието и концентрацията на изследваните елементи.

ЛИТЕРАТУРА

- Войткевич, Г. В., Л. Я. Кизильштейн, Ю. И. Холодков. 1983. *Роль органического вещества в концентрации металов в земной коре*. М., Недра, 154 с.
- Ескенази, Г. 1965. Редки земи и скандий в гагатните въглища от Плевенско. – *Год. Софийския университет, Геол.-геогр. фак.*, 71, 1, 235-240.
- Ескенази, Г., Е. Минчева. 1983. Елементи-примеси в углях Бургаского бассейна. – *Год. Софийския университет, Геол.-геогр. фак.*, 77, 1, 176-189.
- Ескенази, Г., Е. Минчева. 1994. Геохимическая характеристика углей Елхоского бассейна. – *Год. Софийския университет*, 84, 1, 65-84.
- Кортенски, Й. 1986. Елементи-примеси в пепелта от въглища от Софийския плиоценски басейн. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 47, 2, 165-172.
- Кортенски, Й. 1998. Разпределение на никела и кобалта в български въглища. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 59, 1, 75-82.
- Кортенски, Й., К. Попов, К. Йорданов. 1997. Петрографски и геохимични особености на лигнитите от находище "Габровица" и връзката му със Софийската провинция. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 58, 3.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1965. Елементи-примеси във въглищните басейни на България. Германей и други елементи-примеси във въглищата от Пчеларовското находище, Източни Родопи. – *Год. Софийския университет, Геол.-геогр. фак.*, 58, 1, 245-262.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1972. Елементи-примеси във въглищните басейни на България. Елементи-примеси във въглищата от басейна Марица Изток. – *Год. Софийския университет*, 64, 1, 263-291.
- Юдович, Я. Е. 1978. *Геохимия ископаемых углей*. М., Недра, 264 с.
- Юдович, Я. Е., Ю. Г. Шасткевич. 1966. Зольность углей и содержания в них редких элементов. – *Изв. вузов геол. и разв.*, 9, 68-76.
- Юдович, Я. Е., М. П. Кетрис, А. Б. Мерц. 1985. *Элементы-примеси в ископаемых углях*. М., Наука, 239 с.
- Юровский, А. З. 1968. *Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых*. М., Недра, 215 с.
- 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.
- Bowen, H. L. 1966. *Trace Elements in Biogeochemistry*. N.Y. Acad. Press, London, 235 p.
- 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.
- Eskenazy, G. 1970. Adsorption of beryllium on peat and coals. – *Fuel*, 43, 1, 61-67.
- Eskenazy, G. 1978. Rare-earth elements in some coals basins of Bulgaria. – *Geologica Balc.*, 8, 2, 81-88.

- Eskenazy, G. 1987a. Rare-earth elements and ytrium in lithotypes of Bulgarian coals. – *Org. Geochemistry*, 11, 2, 83-89.
- Eskenazy, G. 1987b. Rare-earth elements in a sampled coal from the Pirin deposit, Bulgaria. – *Int. J. Coal Geol.*, 7, 301-314
- Eskenazy, G. 1995. Geochemistry of rare-earth elements in Bulgarian coals. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 88, 1, 39-65.
- 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.
- Goodarzi, F., E. Van der Flier -Keller. 1988. Distribution of major, minor and trace elements in Hat Creek Deposit No 2, British Columbia, Canada. – *Chem. Geol.*, 70, 313-333.
- Goodarzi, F., E. Van der Flier-Keller. 1989. Organic petrology and geochemistry of intermontane coals from British Columbia, III. The Blakburn open cast mine in Tulameen, British Columbia. – *Chem. Geol.*, 75, 227-274.
- Goodarzi, F., D. J. Swaine. 1993. Chalcophile elements in western Canadian coals. – *Int. J. Coal Geol.*, 24, 281–292.
- Kortenski, J. 1992. Carbonate minerals in Bulgarian coals with different degrees of coalification. – *Int. J. Coal Geol.*, 20, 225-242.
- Kortenski, J., A. Sotirov. 2002. Geochemistry of the Neogene lignite from the Sofia basin, Bulgaria. – *Int. J. Coal Geol.*, 52, 63-82.
- Kojima, T., T. Furusawa. 1986. Behavior of elements in coal ash with sink-float separation of coal and organic affinity of the elements. – *Nenryo Kyokai-Shi*, 65, 143-149.
- Kuhn J. K., F. L. Fiene, R. A. Cahill, H. J. Gluskoter, N. F. Shimp. 1980. Abundance of trace and minor elements in organic and mineral fractions of coal. – *Environ. Geol. Notes*, 88, 1-67.
- Miller, R. N., Given, P. H. 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.
- Parrek, H. S., B. Bardhan. 1985. Trace elements and their variation alongseam profiles of the Middle and Upper Barakar Formations (Lower Permian) in the East Bokaro coal field, district Hazaribagh, Bihar, India. – *Int.J. Coal Geol.*, 5, 281-314.
- Pipiringos, G. N. 1966. Oringin of elements associated with uranium in the Cave Hills area Harding County South Dakota. - U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, 476-B, 75 pp.
- Querol, X., J. L. Fernandez Turiel, A. Lopez Soler, M. E. Duran. 1992. Trace elements in high-S subbituminous coals from the Teruel Mining District, northeast Spain. – *Applied Geochem.*, 7, 6, 547-563.
- Querol, X., Cabrera, L.I., Pickel, W., Lopez Soler, A., Hagemann, H. W., Fernandez Turiel, J.L. 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. Tuncali. 1997a. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Bepazary 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 and 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.
- Spears, D. A., M. R. Martinez-Tarazona. 1993. Geochemical and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England. – *Int. J. Coal Geol.*, 22, 1-20.
- Swaine, D. J. 1990. *Trace Elements in Coal*. London, Butterworths, 290 p.
- 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.
- 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

BERYLLIUM, SCANDIUM, YTTRIUM AND YTTERBIUM IN SOME BULGARIAN COALS

Jordan Kortenski

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria
E-mail: jordan_kortenski@hotmail.com

Anton Sotirov

Istitut für Geowissenschaften
Montanuniversität, A-8700
Leoben, Austria
E-mail: sotirov_anton@hotmail.com

ABSTRACT

The occurrence of Be, Sc, Y and Yb in the coals of different rank (ranging from lignite to anthracite) from fourteen Bulgarian basins and deposits were investigated. The concentrations of all elements in the coal and coal ash were higher than the Clarke values from the Sofia Basins and partly from the Karlovo Basin only. The element content in the coal and coal ash from the Maritza-West, Belibreg, Stanyantzy, Oranovo, Katriste, Suhostrel and Balkan basins were lower than the Clarke. In other coals the concentrations of some elements only were high than the Clarke values. These relations were applied and to the coal shale (with exception of Yb from Samokov, Katriste and Balkan Basin). The correlation coefficients between element concentration and ash content were identical in the coal from Maritza-West, Belibreg, Sofia, Karlovo, Samokov, Oranovo and Pernik (negative coefficients) and Katriste and Suhostrel (positive coefficient). For the other coals the correlation between element and ash content was different. The negative correlation coefficients with ash was highest (from -0.7 to -0.8) for Be (Maritza West and Sofia), Y (Kyustendil) and Yb (Karlovo). Beryllium, Sc, Y, Yb were correlated very often. The associations Sc-Y (Sofia, Maritza West, Belibreg), Y-Yb-Be (Pernik, Svoge, Kyustendil), Be-Sc (Samokov, Suhostrel), Yb-Be (Oranovo, Sofia), Be-Sc-Yb-Y (Karlovo) were established in the investigated coals. Beryllium, Sc, Y, Yb were associated with Ge, Ga, Zr, REE, Al, Si, sometimes with Ca, Mg, S also. The occurrence and concentrations of the investigated elements in Bulgarian coals were depend on some factors: 1) occurrence in the rocks from the peat bog feeding province and 2) the pH values in the ancient peat bogs, which control the fixation of elements in the metal-organic compounds or clay minerals. The degree of fissuring of the coal seams and the presence and composition of mineral waters, which precipitate infiltrational minerals into the fissures of the coal beds were not influenced of the occurrence of the studied elements.

Key words: beryllium, scandium, yttrium, ytterbium, coal, occurrence of elements, factors for accumulation.

Introduction

The concentration and distribution of beryllium, scandium, yttrium and ytterbium in the coal and coal shale from 14 Bulgarian basins and deposits were investigated. The coal age and rank were different. The lignite from eight Neogene basins and deposits (the Sofia, Beli Breg, Maritza-West, Karlovo, Samokov, Kyustendil basins, Gabrovitza and Katrishte deposits) were studied. The studied sub-bituminous coal was from the Oranovo-Simitli Basin with Miocene age and Pernik Basin with Paleogene age. The bituminous coal was from the Suhostrel deposit with Eocene age and Balkan Basin with Cenomanian age. The studied anthracite was from the Svoge Carboniferous Basin. Data for the concentration and distribution of these elements in other Bulgarian coals were published by Ескенази (1965), Eskenazy (1970, 1978, 1987a,b, 1995).

METHODS

Seven hundred and seventy coal and coal shale samples were studied. All samples were ashed at 800°C and analyzed using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) analysis. The results were examined statistically and the correlation coefficients between the ash content and the element concentration were determined.

RESULTS AND DISCUSSION

Beryllium. The Be concentration in the coal ash from the Sofia, Karlovo, Kyustendil basins and Gabrovitza deposit is

higher (1.4-7.9 times) than the Clarke values after Юдович и др. (1985) (Table 1). The Be content in the coal from the same basins and the Samokov and Svoge basins is higher than the Clarke values and world-wide averages from Swaine (1990) also (Table 1). The concentration of Be in the coals and coal ashes from the other basins is lower of the Clarke values (Table 1). The Be content is very below the Clark and the world-wide averages from Swaine (1990) in the coal from Beli Breg, Oranovo, Balkan and Suhostrel. The Be concentration in the Maritza-West lignite is about the Clarke values. The concentration of the Be in the coal shale ashes is less than its concentration in the coal ashes, but it is higher than the Clark (Table 2). The Be concentration is lower than the Clark only in the Maritza-West, Beli Breg, Stanyantzi and Oranovo coal shale ashes. Probably the Be concentration in the rock formations from the waterside line of the ancient peat bogs is high because the element content in the coal and coal shale from the Karlovo, Gabrovitza and Kyustendil is higher than the Clarke values.

Many authors report data for beryllium affinity (Table 3). Eskenazy (1970) published data for the Be connection with the organic acids. The Be has negative coefficient of correlation with the ash content in the most studied coals. Its concentration decreases, when the ash content increases, with an exemption of the Katrishte and Suhostrel coal (Fig. 1). The correlation coefficient of the element with the ash content in the Balkan bituminous coal is below the statistical mean value and the concentration of the element varies in short interval (Fig. 1). Beryllium presents mainly into the low-ash coals. It has positive coefficients of correlation with the S (+0.57), Ca and Mg (+0.45) and negative coefficient with the Si and Al in the Sofia lignite (Kortenski and Sotirov, 2002). Probably one part of Be amount is connected with the sulfides and/or sulphates.

Table 1. Average content of the elements in the coal ash

Basins	Number of the samples	Content in the coal ash of:				Content in the coal of:			
		Be, ppm	Sc, ppm	Y, ppm	Yb, ppm	Be, ppm	Sc, ppm	Y, ppm	Yb, ppm
Maritza-West	38	11.1	4.6	10.1	n.d.	2.0	0.8	1.8	n.d.
Beli Breg	38	2.0	1.0	0.9	n.d.	0.4	0.2	0.2	n.d.
Stanyantzi	39	7.7	n.d.	n.d.	n.d.	1.3	n.d.	n.d.	n.d.
Sofia	59	15.0	42.2	80.1	5.0	4.3	19.4	17.4	2.2
Karlovo	23	54.7	8.0	43.5	6.6	11.0	1.6	8.8	1.3
Samokov	31	8.4	26.0	31.0	1.6	2.9	9.1	10.8	0.6
Gabrovitza	40	86.6	4.1	4.1	5.2	32.6	1.5	1.5	2.0
Kyustendil	39	37.9	15.2	21.2	3.2	11.5	4.6	6.4	1.0
Oranovo	61	3.3	n.d.	0.7	1.8	0.3	n.d.	0.1	0.2
Katrishte	22	5.1	n.d.	n.d.	n.d.	1.5	n.d.	n.d.	n.d.
Pernik	35	7.6	18.7	24.1	2.5	1.8	4.5	5.9	0.6
Suhostrel	17	4.1	6.8	n.d.	n.d.	1.2	2.0	n.d.	n.d.
Balkan	58	5.8	4.8	8.3	6.0	1.6	1.2	2.1	1.5
Svoге	90	7.0	22.8	3.0	6.5	2.9	9.3	1.2	2.7
Clark for lignite and sub-bituminous coal ¹		11.0	15.0	37.0	5.0	2.4	2.0	7.0	0.9
Clark for bituminous coal and anthracite ¹		21.0	20.0	47.0	7.0	2.1	3.0	6.0	0.8
World-wide averages ²						1.5-2	1-10	2-50	0.3-3

1 – after Юдович и др. (1985); 2 - after Swaine (1990); nd – no data.

Table 2. Average content of the element in the coal shale ashes

Basins	Number samples	Be ppm	Sc ppm	Y ppm	Yb ppm
Maritza-West	9	1.6	2.0	6.5	n.d.
Beli Breg	8	1.1	0.4	0.5	n.d.
Stanyantzi	10	2.0	n.d.	n.d.	n.d.
Sofia	19	7.5	33.5	41.5	3.8
Karlovo	9	13.2	4.3	17.3	1.1
Samokov	10	6.2	24.0	23.0	1.5
Gabrovitza	8	71.7	6.0	5.5	5.6
Kyustendil	9	14.6	14.8	9.2	1.3
Oranovo	19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Katrishte	10	10.2	n.d.	3.2	7.1
Pernik	9	4.1	15.8	16.9	1.8
Suhostrel	8	10.1	8.6	n.d.	n.d.
Balkan	31	6.0	16.5	6.5	4.0
Svoге	21	5.7	26.8	7.7	4.4
Clark for shales by (Turekian and Wedepohl, 1961)		4.0	13.0	26.0	2.6

n.d.-no data

Probably Be in the coal is not connected with the plants, because it is only 0.1 ppm into them (Bowen, 1966). The acidity of the environment probably had not been important factor for the Be accumulation. Basins with high Be content in the coal had different acidity (Sofia 3.5-7; Karlovo 3.5-6.5; Gabrovitza 5-7.5) (Kortenski, 1992; Kortenski et al., 1997). The fissures and the epigenetic mineral solutions obviously had not influenced on the accumulation and concentration of Be, because the Be concentration is low in the high-fissured and mineralized Svoге anthracites, Balkan and Suhostrel bituminous coal and the Pernik sub-bituminous coal. Probably, the main reason for the high concentration of the element had

been the presence of the Be in the rocks around the basins. For example the relationship between the Be concentration in Sofia lignite and the Cr concentration in the rocks from the waterside line (Vitosha pluton) is established. The Cr content in the andesites from Vitosha pluton is 13.2 ppm (Kortenski, 1986).

Scandium. The concentration of Sc in the most of the studied coals is lower than the Clark by Юдович и др. (1985) (Table 1). The Sc concentration is about 3 times higher than the Clark in the ash of the Sofia lignite and it is little higher than the Clark in the ash from the Samokov, Pernik and Svoге coal. The Sc

is approximately to the Clark value in the ash of the Kyustendil lignite (Table 1). The Sc concentration is higher than the Clark by Юдович и др. (1985) in the coal of the Sofia, Svoge, Samokov, Kyustendil and Pernik basins. Only the Sofia lignite contains Sc more than the maximum level of the interval by Swaine (1990) (Table 1). The scandium concentration in the coal shale ashes from the Sofia, Samokov, Kyustendil, Pernik, Balkan and Svoge basins is higher than the Clark (Table 2).

The Sc has positive coefficient of correlation with the ash content in the coals from Gabrovitza, Suhostrel, Balkan and Svoge basins. The element concentration increases with ash content increasing (Fig. 1). The Sc has positive correlation with

the aluminum-silicate part of the inorganic matter in the Sofia lignite (Kortenski, Sotirov, 2000). The Sc has negative correlation with the coal ash from the West-Maritza, Beli Breg, Sofia, Pernik and Karlovo basins and Figure 1 shows that with the increasing of the ash content; the Sc concentration is decreasing. The correlation coefficient with the ash is lower than the statistical mean value in the coal from Samokov and Kyustendil. The Sc concentration nearly not changes many with the ash contents change (Fig. 1). Many authors report data for affinity of the Sc (Table 3). Querol et al. (1997a,b) established positive correlation of the element with the sulphur and the aluminum-silicate content of the coal.

Table 3. Reference data of the Be, Sc, Y and Yb affinities

Element	Reference data of the element affinities		
	Organic	Intermediate	Inorganic
Be	Юровский (1960); Смирнов (1968); Gluskoter et al. (1977); Kuhn et al. (1980); Perrek and Bardhan (1985); Miller and Given (1987); Querol et al. (1992, 1997a); Warwick et al. (1997).	Kojima and Kurusawa (1986); Querol et al. (1996).	Минчев и Ескенази (1972); Beaton et al. (1991); Querol et al. (1997b).
Sc	Минчев и Ескенази (1965); Юдович и Шасткевич (1965); Смирнов (1966); Parrek and Bardhan (1985)	Юровский (1960); Kojima and Kurusawa (1986); Beaton et al. (1991); Warwick et al. (1997); Crowley et al. (1997).	Pippiringos (1966), Минчев и Ескенази (1972), Ескенази и Минчева (1994); Querol et al. (1997a,b)
Y	Gluskoter et al. (1977); Минчев и Ескенази (1965, 1972); Ескенази и Минчева (1983, 1994); Юдович и др. (1985); Miller and Given (1987); Querol et al. (1997a).	Kojima and Kurusawa (1986), Crowley et al. (1997), Warwick et al. (1997).	Юровский (1960); Pippiringos (1966); Spears, Martinez-Tarazona (1993); Querol et al., (1996); Querol et al. (1997b).
Yb	Ершов (1961); Miller and Given (1987); Eskenary (1995).	Querol et al. (1992); Crowley et al. (1997); Warwick et al. (1997).	Beaton et al. (1991); Ескенази и Минчева (1994); Querol et al. (1997a,b).

The concentration of the Sc in the plants is 0.008 ppm (Bowen, 1966) and it is not important for the accumulation of the element in the coal. But the presence of the element in the rock formations, which build the coal basin waterside, is important. The concentration of the element is higher in the coal and coal ashes from Sofia, Samokov, Pernik and Svoge basins, but it is not so high in the coal from the Maritza-West and Beli Breg basins. It depends from the Sc concentration in the rock formations. Юдович и др. (1985) suggest that if the concentration of the Sc is higher than 50 ppm the element has organic affinity. It has mainly inorganic affinity when the Sc concentration is high, but less than 50 ppm. The environmental acidity of the peat bogs of the Sofia, Samokov, Pernik and Svoge basins had been very different (Kortenski, 1992), but the acidity had been optimal for connection of the Sc with the clay minerals. Юровский (1960) was established that Sc frequently presents in the carbonate minerals. The higher Sc concentration in the Pernik and Svoge coals probably is a result of the high fissuring and presence of the epigenetic carbonate mineralization.

Yttrium. The concentration of the element in the most of the studied coal is low. Only the ash from the Sofia and Karlovo lignite contains Y higher than the Clark value (Table 1). The concentration of Y is below the interval determined by Swaine (1990) in the coal from Maritza-West, Beli Breg, Gabrovitza, Oranovo and Svoge. The concentration of the element in all other coals is into that interval (Table 1). The concentration of the element in the coal shale is much lower than the Clark with an exemption of the Karlovo and Samokov basins (Table 2). It is established that the concentration of the element is high in

the coal and the coal shale from the Sofia, Karlovo and Samokov basins, which is probably a result of the presence of Y in the rock formations around the basin.

The reference data for prevailing affinities of Y is shows by Table 3. The Y has positive coefficient of correlation with the ash content only in the coal from Gabrovitza, Svoge and Katrishte, but it has negative coefficient in all other coals. The concentration of Y significantly decreases, when the ash content increases in the coal from Kyustendil, Oranovo, Karlovo and Sofia (Fig. 2). The Y concentration decreases insignificantly, when the ash content increases in all other coals with negative correlation between Y and ash content. The Y content increases when the ash content increases in the coal from Gabrovitza, Katrishte and Svoge.

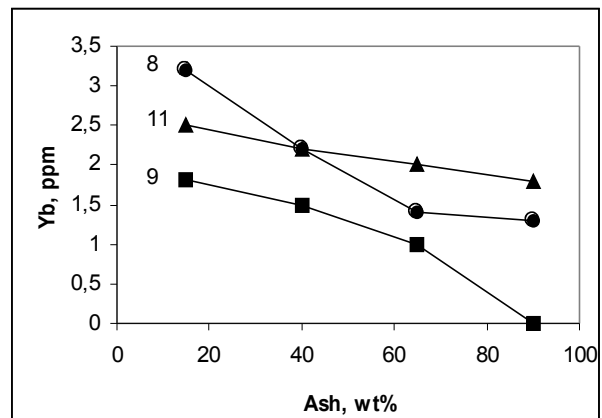
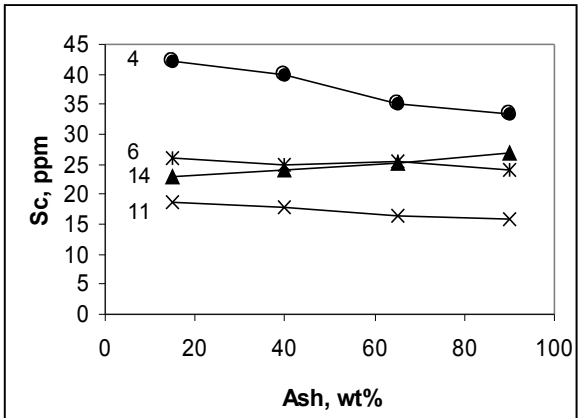
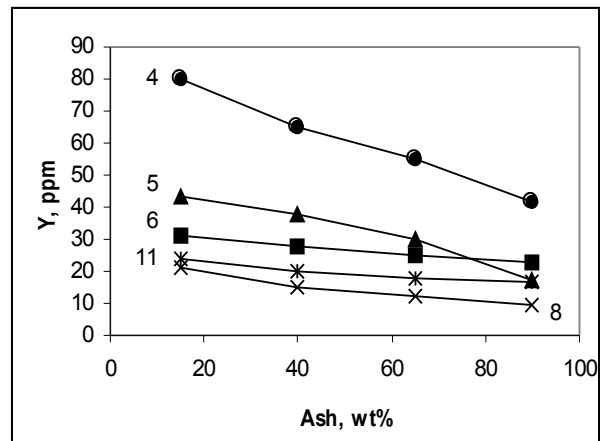
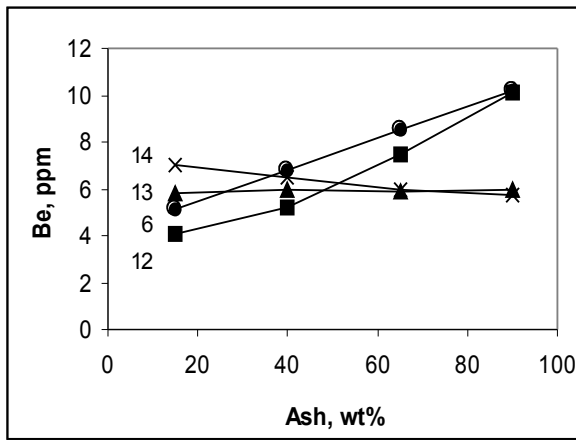


Figure 1. Distribution of average Be and Sc content versus ash content:
4-Sofia; 6-Samokov; 11-Pernik; 12-Suhostrel; 13-Balkan; 14-Svoqe.

Figure 2. Distribution of average Y and Yb content versus ash content:
4-Sofia; 5-Karlovo; 6-Samokov; 8-Kyustendil; 9-Oranovo; 11-Pernik

The yttrium concentration in the plants is insignificant, about 0.03 ppm (Bowen 1966) and it had not been important factor for the concentration of the element in the coal. The presence of the element in the rock formations, around the basin had been important. The conditions of the peat bogs had not been appropriate for the accumulation of the element. The acidity of the peat bogs for studied basins had been between 3.5 and 7 (Kortenski, 1992). The fissuring and the epigenetic mineralization had not influenced on the Y accumulation also. For an example the coal seams from the Balkan and Svoqe basins have high fissuring and epigenetic mineralization, but the concentration of the Y is 8-12 times lower than the Clark (Table 1).

Ytterbium. The concentration of the element is higher than the Clark only in the coal ash from Karlovo. It is about the Clark in the ashes from the Sofia, Gabrovitza, Balkan and Svoqe basins (Table 1). The concentration of the element is into the interval of the average rank by Swaine (1990) with an exemption of the Oranovo and Katrishte coal. Some coal shale ashes (from the above-mentioned four basins - Sofia, Balkan, Svoqe and Gabrovitza) contain more Yb than the Clark (Table 2). The content of Yb is higher from the Clarke values in the coal shale from the Katrishte deposit, but the element is not established in the coal from that deposit (Table 1, 2).

The coefficient of correlation of the Yb concentration with the ash content in the Katrishte coal has high positive value. The Yb concentration increases, when the ash content increases. Probably the Yb into that coal has inorganic affinity and it is connected mainly with the clay minerals. The Yb has negative correlation coefficient with the ash content for all studied coals with an exemption of the coal from the Katrishte and Gabrovitza. The concentration of the Yb decreases significantly with the increasing of the ash content, especially in the coal with high negative coefficient of correlation (Karlovo, Oranovo and Kyustendil) (Fig. 2). The correlation coefficients between the element and the ash content have values below the statistical mean value and the concentration of the element changes insignificantly with the changing of the ash content in the coal from Samokov and Gabrovitza. The reference data for prevailing affinities of Yb is shows by Table 3.

The concentration of the Yb is low in the studied coals. The major probable reason is the low content of the element in the rock formations from ancient waterside line or inappropriate conditions for Yb accumulation in the ancient peat bogs. For example the rocks from waterside line of Sofia basin contain from 0.7 to 1.5 ppm Yb (Кортенски, 1986).

CONCLUSIONS

Berilium, Sc, Y, Yb concentrations are higher than the Clarke values in the Sofia lignite and coal ash. This is valid and for the Karlovo coal (with exception of Sc). The contents of the four studied elements are below that the Clark and the interval of World-wide averages by Swaine (1990) in the coals from the Maritza-West, Beli Breg, Stanyantzy, Oranovo, Katrishte, Suhostrel and Balkan. The concentrations of the four elements are higher or lower than the Clark in the other coal. The same is valid for the coal shale, with an exemption of Yb concentration in the Samokov, Katrishte and Balkan coal shale.

The elements have similar coefficients of correlation with the ash content in the coal from Maritza-West, Beli Breg, Sofia, Karlovo, Samokov, Oranovo and Pernik (negative) and Katrishte and Suhostrel (positive), but the coefficients are different for all other coals. The negative correlation coefficients are highest (from -0.7 to -0.8) for the Be (Maritza-West and Sofia), for the Y (Kyustendil) and for the Yb (Karlovo). The organic affinity of these elements is high. The elements, which have negative correlation coefficients with the ash content, are with prevailing organic affinity. All studied elements show the inorganic affinity in the coal from Katrishte, Suhostrel and Gabrovitza (with exception of Be), Sc has inorganic affinity in the Balkan and Svoje coal and Y – in the Svoje, because its correlation coefficients with the ash content are positive. Be (in Balkan coal), Sc (in Samokov and Kyustendil coal) and Yb (in Samokov and Gabrovitza coal) has the intermediate affinity, because its correlation coefficients with the ash content are below the statistical mean value (positive or negative).

The four elements frequently associate between one with another. The frequently established associations are Sc-Y (Sofia, Maritza-West, Beli Breg), Y-Yb-Be (Pernik, Svoje, Kyustendil), Be-Sc (Samokov, Suhostrel), Yb-Be (Oranovo, Sofia) and Be-Yb-Sc-Y (Karlovo). The elements frequently associate with Ge, Ga, Zn, Al, and Si and sometimes with Ca, Mg and S.

The presence of the elements in the plants is insignificant. Probably the rock formations from the ancient waterside line of the basins had been the main source of the Be, Sc, Y and Y. The clay minerals and sometimes the organic matter had been the main concentrator of the elements, when the conditions had been appropriate. The fissures and the epigenetic mineralization had not been much important for the presence and the accumulation of the studied elements.

REFERENCES

- Beaton, A., 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., W. Kalkreuth, D. MacNeil. 1993. The geology, petrology and geochemistry of coal seams from the St. Rose and Chimney Corner coal fields, Cape Breton, Nova Scotia, Canada. - *Int. J. Coal Geol.*, 24, 47-73.
- Bowen, H. 1966. *Trace Elements in Biogeochemistry*. N.Y. Acad. Press, London, 235 pp.
- Crowley, S., P. Warwick, L. 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,
- Eskenazy, G. 1970. Adsorption of beryllium on peat and coals. - *Fuel*, 43, 1, 61-67.
- Eskenazy, G. 1978. Rare-earth elements in some coal basins of Bulgaria. - *Geologica Balk.*, 8, 2, 81-88.
- Eskenazy, G. 1987a. Rare-earth elements and yttrium in lithotypes of Bulgarian coals. - *Org. Geochemistry*, 11, 2, 83-89.
- Eskenazy, G. 1987b. Rare-earth elements in a sampled coal from the Pirin deposit, Bulgaria. - *Int. J. Coal Geol.*, 7, 301-314.
- Eskenazy, G. 1995. Geochemistry of rare-earth elements in Bulgarian coals. - *Ann. Sof. Univ., Geol.-Geogr. Fak.*, 88, 1, 39-65.
- Eskenazy, G. 1996. Factors controlling the accumulation of trace elements in coal. - *Ann. Sof. Univ., Geol.-Geogr. Fak.*, 89, 1, 219-236.
- Gluskoter, H., R. Ruch, W. Miller, R. Cahill, G. Dreher, J. Kuhn. 1977. Trace elements in coal: occurrence and distribution. - *Ill State Geol. Surv., Circ.* 499, 155 pp.
- Goodarzi, F., E. Van der Flier -Keller. 1988. Distribution of major, minor and trace elements in Hat Creek Deposit No 2, British Columbia, Canada. - *Chem. Geol.*, 70, 313-333.
- Goodarzi, F., E. Van der Flier-Keller. 1989. Organic petrology and geochemistry of intermontane coals from British Columbia, III. The Blackburn open cast mine in Tulameen, British Columbia. - *Chem. Geol.*, 75, 227-274.
- Goodarzi, F., D. Swaine. 1993. Chalcophile elements in Western Canadian coals. - *Int. J. Coal Geol.*, 24, 281 -292.
- Kortenski, J. 1992. Carbonate minerals in Bulgarian coals with different degrees of coalification. - *Int. J. Coal Geol.*, 20, 225-242.
- Kortenski, J., A. Sotirov. 2002. Geochemistry of the Neogene lignite from the Sofia basin, Bulgaria. - *Int. J. Coal Geol.*, 52, 63-82.
- Kojima, T., T. Furusawa. 1986. Behavior of elements in coal ash with sink-float separation of coal and organic affinity of the elements. - *Nenryo Kyokai-Shi*, 65, 143-149.
- Kuhn, J., F. Fiene, R. Cahill, H. Gluskoter, N. Shimp. 1980. Abundance of trace and minor elements in organic and mineral fractions of coal. - *Environ. Geol. Notes*, 88, 1-67.
- Miller, R., P. Given. 1987. The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. Trace elements in four lignites and general discussion of all data from this study. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1843-1853.
- Parrek H., B. Bardhan. 1985. Trace elements and their variation along seam profiles of the Middle and Upper Barakar Formations (Lower Permian) in the East Bokaro coal field, district Hazaribagh, Bihar, India. - *Int. J. Coal Geol.*, 5, 281-314.
- Pippiringos, G. 1966. Origin of elements associated with uranium in the Cave Hills area Harding County South Dakota. - *U. S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 476-B, 75 pp.
- Querol, X., J. Fernandez-Turiel, A. Lopez-Soler, M. Duran. 1992. Trace elements in high-S subbituminous coals from the Teruel Mining District, northeast Spain. - *Applied Geochem.*, 7, 6, 547-563.
- 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. Whateley, J. Fernandez-Turiel, E. Tuncali. 1997a. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazary lignite, central Anatolia, Turkey. - *Int. J. Coal Geol.*, 33, 255-271.
- Querol, X., A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, J. 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.
- Spears, D., M. Martinez-Tarazona. 1993. Geochemical and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England. - *Int. J. Coal Geol.*, 22, 1-20.
- Swaine, D. 1990. *Trace Elements in Coal*. - London, Butterworths, 290 pp.
- Turekian, K., K. Wedepohl. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. - *Bull. Geol. Soc. of Amer.*, 72, 2, 181-263.
- Warwick, P., S. Crowley, L. 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.
- Войткевич, Г.В., Л.Я. Кизильштейн и Ю.И. Холодков. 1983. *Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре*. М., Недра, 154с.
- Ескенази, Г. 1965. Редки земи и скандий в гагатните въглища от Плевенско. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 71, 1, 235-240.
- Ескенази, Г., Е. Минчева. 1983. Елементи-примеси в углях Бургаского бассейна. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 77, 1, 176-189.
- Ескенази, Г., Е. Минчева. 1994. Геохимическая характеристика углей Елхоского бассейна. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 84, 1, 65-84.
- Ершов, В.М. 1961. Редкоземельные элементы в углях Кизеловского каменноугольного бассейна. - *Геохимия*, 3, 274-275.
- Кортенски, Й. 1986. Елементи-примеси в пепелта от въглища от Софийския плиоценски басейн. - *Сп. БГД*, 47, 2, 165-172.
- Кортенски, Й. 1998. Разпределение на никела и кобалта в български въглища. - *Сп. БГД*, 59, 1, 75-82.
- Кортенски, Й., К. Попов, К. Йорданов. 1997. Петрографски и геохимични особености на лигнитите от находище "Габровица" и връзката му със Софийската провинция. - *Сп. БГД*, 58, 3,
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1965. Елементи-примеси във въглищните басейни на България. Германия и други елементи-примеси във въглищата от Пчеларовското находище. - *Източни Родопи*. - *Год. СУ, ГГФ*, 58, 1, 245-262.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1972. Елементи-примеси във въглищните басейни на България. Елементи-примеси във въглищата от басейна Марица Изток. - *Год. СУ, ГГФ*, 64, 1, 263-291.
- Смирнов, В.И. 1969. Формы присутствия элементов-примесей в бурых углях Беганского месторождения. - *Изв. ВУЗ, Геол. и разв.*, 12, 9, 72-75.
- Юдович, Я.Е. 1978. *Геохимия ископаемых углей*. М. Недра, 264 с.
- Юдович, Я.Е., Ю.Г. Шасткевич. 1966. Зольность углей и содержания в них редких элементов. - *Изв. вузов геол. и разв.*, 9, 68-76.
- Юдович, Я.Е., М.П. Кетрис, А.Б. Мерц. 1985. *Елементы-примеси в ископаемых углях*. М., Наука, 239 с.
- Юровский, А.З. 1968. *Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых*. М., Недра, 215 с.