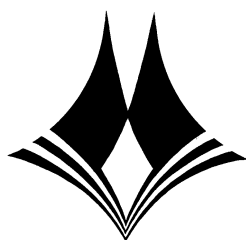


ГОДИШНИК
НА
МИННО-ГЕОЛОЖКИЯ УНИВЕРСИТЕТ
“СВ. ИВАН РИЛСКИ” – СОФИЯ

Том **52**
Свитък I: Геология и геофизика

ANNUAL
OF
UNIVERSITY OF MINING AND GEOLOGY
“ST. IVAN RILSKI” – SOFIA

Volume **52**
Part I: Geology and Geophysics



Издателска къща “Св. Иван Рилски”
Publishing House “St. Ivan Rilski”
София, 2009
Sofia, 2009

ISSN 1312-1820

РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ

доц. д-р Венцислав Иванов – главен редактор
доц. д-р Страшимир Страшимиров – зам. главен редактор
доц. д-р Руслан И. Костов – председател на редакционен съвет
проф. д-р Кръстю Дерменджиев – председател на редакционен съвет
доц. д-р Вяра Пожидаева – председател на редакционен съвет
доц. д-р Десислава Костова – председател на редакционен съвет
гл. ас. Теодора Христова – секретар

РЕДАКЦИОНЕН СЪВЕТ на Свитък I: Геология и геофизика

доц. д-р Руслан И. Костов – председател
проф. д-р Димитър Синьовски
проф. д-р Ради Радичев
доц. д-р Любомир Геров
доц. д-р Павел Пенчев
доц. д-р Страшимир Страшимиров

СЪДЪРЖАНИЕ

Раздел 1 – Геология, минералогия и полезни изкопаеми

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Айданлийски, Г. Палеотранспортни направления при формирането на скалите на Петроханската теригенна група в част от Западна Стара планина | 7 |
| Айданлийски, Г., Р. Паздеров. Особенности на магнитната тежка минерална фракция от долнотриаските континентални отложения в част от Западна Стара планина | 13 |
| Бакърджиев, С. Геостатистически модели на еднородните зони (домейни) в рудните находища | 19 |
| Балинов, В., М. Дончева, Е. Занева-Добранова. Геоложки предпоставки за идентифициране на перспективни водоносни структури за съхраняване на природен газ и CO ₂ в Североизточна България | 25 |
| Василева, М., И. Нишков, И. Григорова, Б. Денев. Изследване на възможностите за оползотворяване на манганови технологични отпадъци | 31 |
| Вацев, М. Д. Относно плиоценските червеноцветни конгломерати от североизточната част на Пернишкия басейн (Югозападна България) | 37 |
| Вълчев, Б., Д. Синьовски. Черепишките скали – един естествен ансамбъл от морфоложки забележителности в северната част на Искърския пролом | 43 |
| Димитров, И. Съображения за суперпозицията на мраморите в Огняновското стъпало, Пазарджишко | 49 |
| Димитров, И., М. Панайотова, Е. Колева-Рекалова, Е. Анастасова. Начални геохимични и физикохимични наблюдения на засегнати от калкретизация райони в Източно-тракийската низина | 55 |
| Кортенски, Й. Германий, галий и цирконий в български въглища | 61 |
| Мерачев, Д. Т. Въглищен метан – стари идеи, нови технологии за извличане | 69 |
| Михайлова, И. Изследване на фазовия състав и структурата на пещни металургични шлаки от производството на мед | 73 |
| Михайлова, И. Изследване на фазовия състав и структурата на конверторни металургични шлаки от производството на мед | 79 |
| Паздеров, Р., М. Петров, Г. Рабаджиев. Риолитите от България като строително-конструктивен, декоративно-облицовъчен и монументален материал | 85 |
| Сечкаръов, Н., В. Велев. Нови данни от Западночерноморската периферия: някои изводи за българската петролна геология | 93 |
| Синьовски, Д. С., И. Димитров. Геоложкият феномен “Сечения камък” по руслото на р. Фишера в Сакар планина | 99 |
| Страшимиров, С., С. Добрев, С. Приставова, М. Василева. Рудна минерализация и петрографски особености на златосъдържащото рудопроявление Доброселец (участък Могилите), Сакарски руден район | 103 |
| Altuhov, A. A., E. V. Gladchenkov. Thermochemical processing of diamonds | 111 |
| Kostov, R. I. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy of nephrite (from Neolithic artefacts from SW Bulgaria) | 115 |
| Labus, K. Hydrochemical model of CO ₂ injection into the Lower Badenian aquifer within the Upper Silesian Coal basin (Czech Republic) | 121 |
| Stoykov, S. Comparative petrology, geochemistry, Sr and Nd isotope characteristics and ore generation potential of the Late Cretaceous igneous rocks in the northern part of the Panagyurishte Ore Region, Srednogorie Magmatic Zone | 127 |
| Stoykov, S. Geology, petrography and geochemistry of the Oligocene acid volcanites outcropping west of Smolyan (Central Rhodopes) and their application as building and decoration material | 133 |

Раздел 2 – Геофизика, хидрогеология, сондиране и добив на нефт и газ и геоекология

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Борисова, Д., Х. Николов, Б. Банушев. Лабораторни и полеви измервания на магмени, седиментни и метаморфни скали за попълване на бази данни при дистанционни наблюдения на Земята | 137 |
| Бояджиев, М. М., Г. Стойчева. Нова технология за подгряване на пилотен газ в автоматичните газорегулаторни станции (АГРС) | 141 |
| Герев, Л., Л. Георгиев. Оценка на методите за изследване на сорбционните процеси във въглищни пластове | 145 |
| Димовски, С. Изследване на специфичното електрическо съпротивление на скалите чрез съставяне на еквивалентни електрически схеми | 149 |
| Златев, Г. Инженерногеоложки проблеми и решения в пътната инфраструктура | 155 |
| Стоянов, Н. Т. Прогнозиране на възможната миграция на радионуклиди през льосовия комплекс в района на АЕЦ “Козлодуй” | 159 |
| Стоянов, Н. Т., А. В. Лаков. Оценка на опасността от суфозия и слягане на основите на хотел “Марица” в град Пловдив при отводняване на строителен изкоп | 165 |
| Georgiev, P., S. Groudev. Biological precipitation of heavy metals in the clay horizon of a cinnamon soil during its bioremediation | 171 |
| Kancheva, R., D. Borisova, G. Georgiev. In-situ surveys supporting space observations | 176 |
| Nikolova, N., A. Damianova, I. Penev, I. Sivriev, L. Georgiev. In-situ application of the mineral sorbent clinopilolite as permeable barrier to radioactivity in river waters | 181 |
| Ranguelov, B., St. Scheer, G. Mardirossian. Tsunami investigations – vulnerability and risk assessment to the Bulgarian Black Sea coast | 184 |
| Todorov, I., M. H. Harizanov, S. Stoykov. Drilling technology and usage of polymer drilling fluids for mineral exploration diamond core drilling applications in the Chelopech Cu-Au deposit (Bulgaria) | 189 |

Varia

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Иванов, Ж., Д. Димов, Я. Герджиков, С. Саров, Н. Георгиев. Бележки върху работите на И. Димитров “Suprastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria” и “Infrastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria – discussion” | 194 |
| Димитров, И. Бележки върху работите на И. Димитров “Suprastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria” и “Infrastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria – discussion” – отговор | 199 |
| Костов, Р. И. Международна конференция “Геоархеология и археоминералогия” (София, 2008) | 205 |

CONTENTS

Part 1 – Geology, Mineralogy and Mineral Deposits

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ajdanlijsky, G. Paleotransport directions during the sedimentation of the Petrohan Group in part of Western Stara Planina | 7 |
| Ajdanlijsky, G., R. Pazderov. Characteristics of the magnetic heavy mineral fraction from the Lower Triassic continental beds in part of Western Stara Planina | 13 |
| Bakardjiev, S. Geostatistical models of domains zones in an economic ore deposits | 19 |
| Balinov, V., M. Doncheva, E. Zaneva-Dobranova. Geological preconditions for identifying of perspective aquifer structures for natural gas and CO ₂ storage in North-Eastern Bulgaria | 25 |
| Vassileva, M., I. Nishkov, I. Grigorova, B. Denev. On the possibility of utilization of technological manganese waste | 31 |
| Vatsev, M. D. About the Pliocene red conglomerates from the northeastern part of the Pernik Basin (South-West Bulgarian) | 37 |
| Valchev, B., D. Sinnyovsky. The Cherepish Rocks – a natural assemblage of morphological landmarks in the Northern part of the Iskar Gorge | 43 |
| Dimitrov, I. Considerations for the superposition of the marbles in the Ognianovo Graben, Pazardjik District | 49 |
| Dimitrov, I., M. Panayotova, E. Koleva-Rekalova, E. Anastasova. Initial geochemical and physicochemical studies of regions affected by calcretization in the East Thracian Plane | 55 |
| Kortenski, J. Germanium, gallium and zirconium in Bulgarian coals | 61 |
| Merachev, D. T. Coal bed methane – old ideas, new technologies for production | 69 |
| Mihailova, I. Investigation of the phase composition and the structure of metallurgical smelter copper slags | 73 |
| Mihailova, I. Investigation of the phase composition and the structure of metallurgical converter copper slags | 79 |
| Pazderov, R., M. Petrov, G. Rabadjiev. Bulgarian rhyolites as a building-constructive, decorative facing and monumental material | 85 |
| Sechkariov, N, V. Velev. New data from the West Black Sea periphery: some conclusions about Bulgarian oil geology | 93 |
| Sinnyovsky, D., I. Dimitrov. Geological phenomenon “Broken Stone” along the Fishera riverbed in the Sakar Mountain | 99 |
| Strashimirov, S., S. Dovrev, S. Pristavova, M. Vassileva. Ore mineralization and petrological features of the Au-bearing ore occurrence Dobroseletz (sector Mogilite), Sakar Ore Region | 103 |
| Altuhov, A. A., E. V. Gladchenkov. Thermochemical processing of diamonds | 111 |
| Kostov, R. I. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy of nephrite (from Neolithic artefacts from SW Bulgaria) | 115 |
| Labus, K. Hydrochemical model of CO ₂ injection into the Lower Badenian aquifer within the Upper Silesian Coal basin (Czech Republic) | 121 |
| Stoykov, S. Comparative petrology, geochemistry, Sr and Nd isotope characteristics and ore generation potential of the Late Cretaceous igneous rocks in the northern part of the Panagyurishte Ore Region, Srednogorie Magmatic Zone | 127 |
| Stoykov, S. Geology, petrography and geochemistry of the Oligocene acid volcanites outcropping west of Smolyan (Central Rhodopes) and their application as building and decoration material | 133 |

Part 2 – Geophysics, Hydrogeology, Drilling and Oil and Gas Production and Geoecology

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Borisova, D., H. Nikolov, B. Banushev. In-situ and ex-situ measurements of igneous, sedimentary and metamorphic rocks for Earth observation data base complement | 137 |
| Boyadjiev, M. M., G. Stoicheva. New technologies for pilot gas warming-up in natural gas regulation stations | 141 |
| Gerov, L., L. Georgiev. Evaluation of methods for the study of sorbtion processes in coal seams | 145 |
| Dimovski, S. Studying rocks specific electrical resistance by designing equivalent electrical circuits | 149 |
| Zlatev, G. Engineering problems and solutions concerning road infrastructure | 155 |
| Stoyanov, N. T. Prognostication of mass-transport of radionuclides in the loess complex in the region of NPS “Kozlodui” | 159 |
| Stoyanov, N. T., A. V. Lakov. Hazard of settlement and soil piping under the foundation of the “Maritsa” hotel in Plovdiv related to dewatering the excavation pit | 165 |
| Georgiev, P., S. Groudev. Biological precipitation of heavy metals in the clay horizon of a cinnamon soil during its bioremediation | 171 |
| Kancheva, R., D. Borisova, G. Georgiev. In-situ surveys supporting space observations | 176 |
| Nikolova, N., A. Damianova, I. Penev, I. Sivriev, L. Georgiev. In-situ application of the mineral sorbent clinopilolite as permeable barrier to radioactivity in river waters | 181 |
| Rangelov, B., St. Scheer, G. Mardirossian. Tsunami investigations – vulnerability and risk assessment to the Bulgarian Black Sea coast | 184 |
| Todorov, I., M. H. Harizanov, S. Stoykov. Drilling technology and usage of polymer drilling fluids for mineral exploration diamond core drilling applications in the Chelopech Cu-Au deposit (Bulgaria) | 189 |

Varia

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Ivanov, Zh., D. Dimov, Ya. Gerdjikov, S. Sarov, N. Georgiev. Notes on the publications of I. Dimitrov “Suprastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria” and “Infrastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria – discussion” | 194 |
| Dimitrov, I. Notes on the publications of I. Dimitrov “Suprastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria” and “Infrastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria – discussion” – reply | 199 |
| Kostov, R. I. International Conference “Geoarchaeology and Archaeomineralogy” (Sofia, 2008) | 205 |

ПАЛЕОТРАНСПОРТНИ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИ ФОРМИРАНЕТО НА ПЕТРОХАНСКАТА ТЕРИГЕННА ГРУПА В ЧАСТ ОТ ЗАПАДНА СТАРА ПЛАНИНА

Георги Айданлийски

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; ajdansky@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. На основата на данни за ориентировката на текстурите-индикатори на посоката на седиментен палеотранспорт – мезомащабна (плоскопаралелна и мулдовидна) и дребномащабна коса слоевост, знаците на течение, псефитни късове в тела с имбрикационна текстура и реактивационни и неерозивни вътрешноканалови повърхности, е направен анализ на палеотранспортния модел при формиране на Петроханската теригенна група в част от Западна Стара планина. За да се осигури приложимост на информацията за посоката на седиментен палеотранспорт в архитектурно-елементния и стратиграфски анализ, особено внимание е отделено както на привързването им в стратиграфския профил, така и на типът, вътрешният строеж и мащабът на литофациалната или архитектурно-елементна единица, в която е направено измерването. Детайлното полево изучаване и измерване на ориентацията на ограничителни повърхности е предхождано от предварителна интерпретация на тяхната природа, произход и роля в архитектурно-елементова подялба на разкритието. Основна тежест при определяне на доминиращата посока на седиментен палеотранспорт (респективно на регионалния наклон на полевоседиментационната повърхност) имат данните от литофациеси Str, Gtr и Sh, както и тези от измервания на имбрикационните текстури. Предвид характера на генериране на литофациеси Sp и Sr ползването им за подобни цели е съобразено с типът на алувиалните архитектурни елементите, в чиито състав участват, както и с позицията им вътре в тези елементи. Резултатите от анализа на останалите типове индикатори са използвани основно за установяване на локални палеотранспортни обстановки, предимно при идентифицирането на конкретни архитектурни елементи. Данните от еоличните литофациеси са анализирани отделно и са използвани главно при изясняване на процесите и обстановките на седиментация. Въз основа на получените резултати са направени изводи за палеогеографското развитие на района през изучаваната част от раннотриаската епоха.

PALEOTRANSPORT DIRECTIONS DURING THE SEDIMENTATION OF THE PETROHAN TERRIGENOUS GROUP IN PART OF WESTERN STARA PLANINA MOUNTAIN

George Ajdanlijsky

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; ajdansky@mgu.bg

ABSTRACT. On the base of data about the orientation of the structure-indicators of the direction of the sedimentary paleotransport – mesoscale (planar and trough) and small-scale cross-bedding, flute casts, psephitic fragments inside beds with imbrications structure and reactivation and non-erosional intra-channel surfaces, analysis of the paleotransport model during the formation of the Petrohan Terrigenous Group in part of Western Stara Planina Mountain was done. To be ensured, the applicability of the information about the direction of sedimentary paleotransport in architectural-element and stratigraphical analysis, special attention was paid on their location in stratigraphical profile, as well as the type, inner structure and scale of the lithofacial and the architectural-element units, in which the measurement was done. The detail field study and documentation of the orientation of the bounding surfaces is realized after preliminary interpretation of their nature, genesis and role in architectural-element subdivision of the studied outcrop. Most important in determination of the dominated direction of the sedimentary paleotransport (respectively the regional direction of the slope of paleosedimentation) are the data obtained from lithofacieses Str, Gtr and Sh, as well as those from the measurement of imbrications structures. Because of the character of the genesis of lithofacieses Sp and Sr their use is considered with the type of the fluvial architectural elements, in which they take part, as well as with their position inside of these elements. The results of the analysis of the rest types of paleotransport indicators were used mainly for determination of local paleotransport settings, mainly in identification of concrete architectural elements. The data obtained from aeolian lithofacieses is analysed separately and are used mainly in clarification of the processes and settings of sedimentation. On the base of the obtained results, conclusion about the paleogeographical development of the region during the studied part of the Lower Triassic age were done.

Въведение

Изучаването на текстурите-индикатори на посоката на седиментен палеотранспорт е съществен елемент от съвременния архитектурно-елементов и басейнов анализ. От една страна събраната чрез него информация предоставя така необходимата 3D-визия за седиментната архитектура в изучаваните разкрития (Miall, 1996). Наред с това, ори-

ентацията на текстурите-индикатори на посоката на седиментен палеотранспорт спомагат за детайлизиране на вътрешната геометрия на седиментните тела. От друга страна тази информация спомага за изясняване на направлението на акумулационните процеси вътре в седиментния басейн, за посоката на миграция на седиментните тела.

До момента у нас почти липсват специализирани изследвания, свързани с изучаване на посоката и спецификите на седиментен палеотранспорт на триаски последователности. Опит в тази посока е работата на Тронков (1974) за района на Белоградчишката единица. Настоящото изследване представлява част от по-мощно изследване на Петроханската теригенна група (ПТГ) в обхвата на Берковската единица – Западна Стара планина.

Материал и методи

Изследването се базира на литофациално документиране и архитектурно-елементова интерпретация на 34 броя разрези, разработени в разкритията на Петроханската теригенна група в обсега на Берковската единица, Западна Стара планина (фиг. 1). Литофациалната идентификация и архитектурната интерпретация се базира на схемата предложена от Miall (1996) адаптирана към особеностите на конкретните разрези. Като част от тази документация е извършено описание и измерване на текстурите-индикатори на седиментен палеотранспорт.

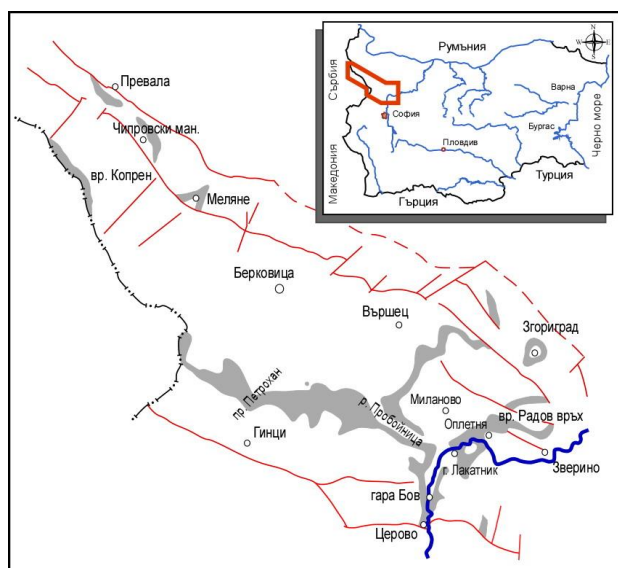
Проведеният анализ на посоката на седиментен палеотранспорт се базира на мащабното измерване на: (i) страната и наклона на мезомащабна плоскопаралелна и мулдовидна коса слоестост (литофациеси Sp – алувиален пясъчник, плоскопаралелно косослоестост, и Str – алувиален пясъчник, мулдовидно косослоестост); (ii) ориентацията на знаците на течение по долнището и горнището на пластове (ямки от водовъртежи, следи на обтичане и влачване); (iii) страната и наклонът на алувиална дребномащабна коса слоестост от всички видове (литофациеси Sr) развити върху елементи DA (проградационни макроформи) и SB (псамитнодоминирани макроформи) в долната и средната част на каналови комплекси, както и върху елемент SG (отложения от седиментни гравитационни потоци); (iv) посоката на гребените на асиметрични ребра; (v) страната и наклона на плоската повърхност и дългата ос на псефитни късове в тела с имбрикационна текстура и (vi) страната и наклона на реактивационни и неерозионни вътрешноканалови повърхности. Извършена е обратна ротация на данните от теренните измервания на всички типове текстуриндикатори до възстановяване на първоначално положение на основните пластове повърхнини.

За да се осигури приложимост на събраната при теренните проучвания информация за посоката на седиментен палеотранспорт в архитектурно-елементния и стратиграфски анализ, особено внимание при измерването на текстурите-индикатори на палеотеченията бе отделено както на точното им привързване в стратиграфския профил, така и на типа, вътрешния строеж и мащаба на литофациалната или архитектурно-елементна единица, в която е направено измерването. Детайлното теренно изучаване и измерване на ориентацията на ограничителни повърхнини бе предхождано от предварителна интерпретация на тяхната природа, произход и роля в архитектурно-елементова подялба на разкритието.

Основна тежест при определяне на доминиращата посока на седиментен палеотранспорт (респективно на регионалния наклон на полеоседиментационната повърхност) е отредена на данните от измерванията на страната и наклона на косата слоестост в литофациеси Str, Gtr (алуви-

ални псефитни скали, мулдовидно косослоести) и Sh (алувиален пясъчник, хоризонтално слоест), както и данните от измервания на имбрикационните текстури. Предвид спецификите на характера на генериране на литофациеси Sp и Sr ползването им за подобни цели е съобразено с типа на алувиалните архитектурни елементи, в чиито състав участват, както и с позицията им вътре в тези елементи. Резултатите от анализа на останалите типове индикатори са използвани основно за установяване на локални палеотранспортни обстановки, идентифициране на конкретни архитектурни елементи и не се коментират в настоящия раздел.

Данните от еоличните литофациеси (Stre – еоличен пясъчник, мулдовидно косослоест, Spe – еоличен пясъчник, плоскопаралелно косослоест, Sre – еоличен пясъчник, дребномащабно косослоест от всички типове) са анализирани отделно от алувиалните.



Фиг. 1. Схема на разпространение на разкритията на Петроханската теригенна група в изследвания район

Стратиграфското привързване на данните се базира на предложената от Айданлийски (2005) циклостратиграфска подялба на ПТГ, в която, въз основа на литоложки и литофациални данни, поделва в разрезите на групата от изучения район три алоциклични регионални единици, наречени мезоцикли – долен (MC-0), среден (MC-1) и горен (MC-2). Средният мезоцикъл, от своя страна, е поделен на два субмезоцикъла – долен (MC-1/1) и среден (MC-1/2), а горният на три субмезоцикъла – съответно долен (MC-2/1), среден (MC-2/2) и горен (MC-2/3), отговарящи на отделните фази от развитието на мезоциклиците. Така отделените цикличностратиграфски граници и единици – мезо- и субмезоцикли, в много отношения отговарят на характеристиките на секвентностратиграфските граници и единици използвани в изцяло алувиалните последователности.

Резултати от изследването Мезоцикъл MC-0

Данните за палеотранспортните направления от най-ниския в стратиграфско отношение мезоцикъл (MC-0) са най-оскъдни. По-често се среща би- и полимодалното разпределение на данните, но се установява и едномодалното и близко до едномодално разпределение.

Средните вектори на доминиращата посока на алувиален седиментен палеотранспорт показват една доста фрагментарна картина на палеотранспортните посоки, но, като цяло, регионалният наклон на палеоседиментационната повърхност е бил на С-СИ (фиг. 2а). Само в пет от изучените разрези тя е на изток.

Очертават се и някои особености, проявени само в този мезоцикъл. По оста с. Церово - с. Миланово - с. Згориград се обособява една добре изразена дренажна система (флувиална палеосистема) ограничена от запад вероятно от локален, субмеридионално ориентиран вододел, разположен непосредствено на запад от Милановското плато. Източните крайнини на тази палеодолина са по-трудно проследими, но събраните данни указват за възможно наличие на издигнати участъци, представляващи локален вододел (респективно източна крайнина на палеодолината) в района между с. Зверино и с. Лакатник. Бързо изменящата се локална ориентация на палеотранспортния вектор е указание за наличие на изявен, унаследен от триаса релеф, който е предопределял морфологията на речната долина. В подкрепа на подобна интерпретация са и данните от дебелината на седиментите от МС-0, които показват значително удебеляване именно по оста на тази предполагаемата флувиална палеодолина.

Интерес представляват данните от разрези при с. Згориград, в които отделни, предимно грубозърнести, тела показват постепенно изменение на азимута на страната на косата слоестост от основата към горнището, който ротира до 90° – белег, присъщ за акреционните по произход алувиални отложения.

Оскъдните данни от разположените в западната част на изследваната област разрези не позволяват детайлна интерпретация. Може само да се предположи, че в района западно от гр. Вършец (т.е. западно от описания по-горе предполагаем субмеридионален вододел) е съществувала друга обособена, но по-широка флувиална палеодолина, чиято ос е ориентирана в посока ЮЮЗ-ССИ.

Мезоцикъл МС-1

Субмезоцикъл МС-1/1

За субмезоцикъл МС-1/1, както и за всички последващи мезо- и субмезоцикли е характерна генерална ориентация на седиментния палеотранспорт на И-ЮИ (Фиг. 2б). Едномодално разпределение на данните от литофациес Str се установява в част от разрези от района на рида Козница, по-голямата част от разрези от района на долината на р. Пробойница, както и за част от разрези от района на Искърския пролом. За всички тях е характерна средна до ниска дисперсия и близка ориентация на данните от измерванията в литофациеси Str и Sp. В средната част на долината на р. Пробойница това е свързано с преобладаващо проградационното нарастване на серия от елементи GB (псефитнодоминирани потокови макроформи) от най-долната част на МС-1/1, както и на разположените над тях елементи DA, най-долният от които изцяло изграден от литофациес Sp. Преобладаването в строежа на елементарните алувиални цикли (ЕАЦ) от МС-1/1 на предимно проградационно нарастващи елементи DA и SB е обусловила подобна картина на палеотеченията и в разрези при с. Оплетня. Ориентацията на измерените вътре в тези

елементи второ- и треторангови нискозърни ограничителни повърхнини почти напълно съвпада с ориентацията на слоестостта в литофациеси Sp и Str. Вероятно подобна е и причината за еднаквата ориентация на слоестостта в литофациеси Sp и Str в разрези от средната част на рида Козница (района на вр. Тодорини кукли), в които се наблюдават тела, изградени от литофациеси Sp и Str или изцяло от литофациес Sp, често обогатени на псефитна фракция.

Подобна е и картината в част от разрези от Искърския пролом, където ниските нива на дисперсия се свързват с недебели тела от елемент SB или LS (слоести псамитнодоминирани покрови), покриващи маломощни тела от елемент SG. При тях еднонасочеността на индикаторите на седиментен палеотранспорт вероятно е свързана с действието на потоци по относително стръмен, разположен сравнително близко до издигнатата, подложена на ерозия през МС-1/1 площ от палеозойски скали участък от седиментния басейн. Поради това изведената от направените измервания посока на седиментен палеотранспорт може да се използва и при реконструкция на особеностите на локалния палеорелеф.

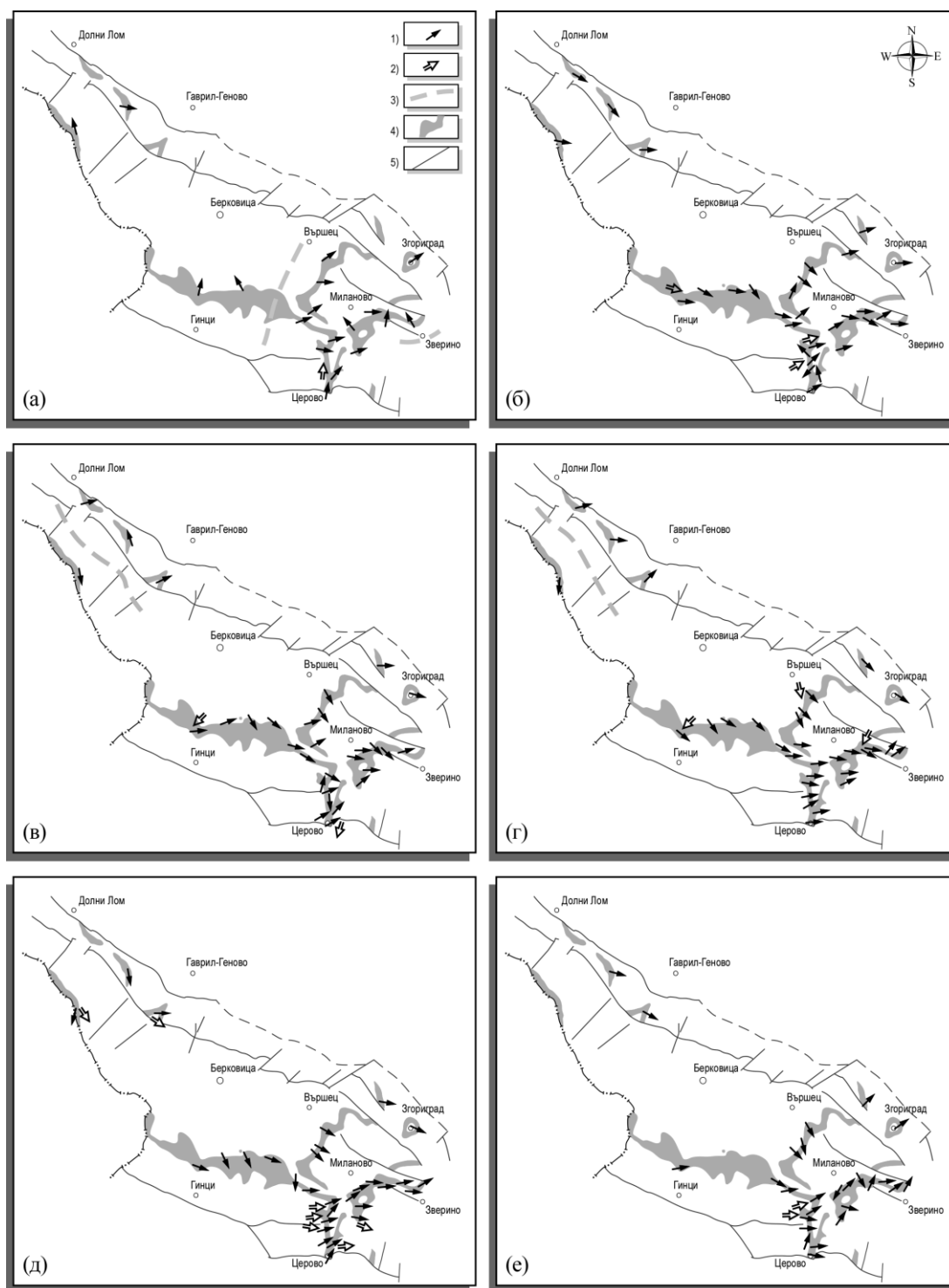
Полимодално разпределение и значима дисперсия на данните показват разрези от района на вр. Копрен, Петрохан, средната част на Искърското дефиле и разрези от североизточната част Врачанския Балкан. В последните присъстват единици, изградени от литофациеси Sp и Str, в които, от основата към горнището, азимутът на страната на косата слоестост постепенно ротира до над 60° и предполага възможен латерално-акреционен произход на тези тела. В подкрепа на това може да се отбележи почти перпендикулярната ориентация на средния вектор на измерванията в литофациес Sp спрямо тези от литофациес Str. Разпределението на данните от измерванията на ориентацията на косата слоестост в останалите разрези е предимно бимодално и с умерена до слаба дисперсия.

Общата картина на палеотранспортните направления в МС-1/1 (фиг. 2б) показва една генерална преориентация на седиментния палеотранспорт на И-ЮИ. Изключение от това правило правят само два района – разрези от Искърския пролом между с. Церово и р. Пробойница, тези разположени непосредствено северно от р. Пробойница, както и най-южният разрез от ивицата с. Лакатник-Зверино. Данните от последните три разрези показват преобладаващо североизточна посока на палеотранспорт, която е почти напречна на общата ориентация на палеопотоците.

Въпреки, че на пръв поглед данните от алувиалните литофациеси от разрези в южната част Искърския пролом показват твърде хаотичен рисунок, и тук генерално направление на речния седиментен транспорт е било на север. И в двата случая тази преобладаващо северна ориентация на палеотранспорт вероятно се дължи на наличие на разчленен релеф, особеностите в морфологията, на който е бил водещият фактор за оформянето на локалната алувиална мрежа тук. Измерванията, направени в еоличните литофациеси от района на прохода Петрохан и южната част на Искърския пролом показват, че през време на МС-1/1 еоличният седиментен палеотранспорт е бил насочен преобладаващо на изток. Стойностите на азимутите на страната на косата слоестост в литофациес Sp са в гра-

ниците на $58^{\circ}-80^{\circ}$, докато тези в литофациес Stre показват по-значима дисперсия (в диапазона $1^{\circ}-185^{\circ}$). Изчисленият

среден вектор показва една преобладаващо източна насоченост на еоличен палеотранспорт.



Фиг. 2. Диаграми на средната ориентация на палеотранспортните направления, определена на основа на измервания на косата слоестост, във всеки от изследваните разрези през време на отделените мезо- и субмезоцикли: а – МС-0; б – МС-1/1; в – МС-1/2; г – МС-2/1; д – МС-2/2; е – МС-2/3; условни знаци: 1 – средна посока на алувиален седиментен палеотранспорт; 2 – средна посока на еоличен седиментен палеотранспорт; 3 – положение на предполагаем палеовододел, 4 – площно разпространение на разкритията на ПТГ в изследвания район, 5 – разломи от съвременния структурен план

Субмезоцикъл МС-1/2

В някои отношения конфигурацията на палеотранспортните направления в субмезоцикъл МС-1/2 (фиг. 2в) повтаря тази, от субмезоцикъл МС-1/1: (i) – генералната ориентировка на алувиалния палеотранспорт в по-голямата част

от изследваната площ остава на изток; (ii) – запазва се значението на локалните особености на палеорелефа на юг от р. Пробойница и в долната част на долината ѝ, както и южно от с. Лакатник, предизвикващ С-СИ ориентация на палеопотоците в тези разрези; (iii) – напълно се запазва

картината на палеотеченията в разрезите от западния и северен ръб на Милановското плато, в района на рида Котля, Згориградско, както и в разрезите от Искърския пролом северно от гара Лакатник. Наред с това са налице и някои отлики, като например: данните от разрезите от района между с.с. Превала и Меляне показват насочен предимно на С-СИ седиментен палеотранспорт (въпреки малкия брой измервания, резултатите от разположения на юг от тях район около вр. Копрен указват за предимно ЮИ посока на палеопотоците в тази част на седиментния басейн; подобна конфигурация предполага наличието на своеобразен локален "вододел"); нарушава се еднообразната ориентация на посоката на палеотеченията в разрезите от рида Козница, но се запазва общата за района източна ориентация на алувиален палеотранспорт.

Като цяло данните от разрезите в западната част на района, тези от района на р. Пробойница, както от СЗ ръб на Милановското плато показват предимно едно- и бимодално разпределение и средна до ниска дисперсия на данните за палеотеченията. Обратно на тях разрезите от района на Искърския пролом, този при с. Згориград, както и ЮЗ ръб на Милановското плато и прохода Петрохан се характеризират с полимодално разпределение и висока дисперсия на данните. Освен в района на Искърския пролом, палеопотокови индикации за латерално-акреционно нарастване на седиментни тела (отклонение над 60° на посоката на нарастване на литофациес Sp от локалната посока на палеотранспорт и от това на литофациес Str в същото тяло) има и в разрезите от рида Козница. Във всички тях се наблюдава добре изразено бимодално разпределение на данните от литофациес Sp, при което една от модите е ориентирана почти перпендикулярно на локалната посока на седиментен палеотранспорт. Измерванията в еоличните отложения от това страти-графско ниво (литофациес Stre) в района на с. Церово и прохода Петрохан показват една радикална (спрямо субмезоцикъл MC-1/1) промяна на посоката на еоличен седиментен транспорт – от преобладаващо източен към Ю-ЮЗ.

Мезоцикъл MC-2

Субмезоцикъл MC-2/1

С началото на последният мезоцикъл MC-2 на Петроханската теригенна група (субмезоцикъл MC-2/1) се свързва края на влиянието на унаследеният от Палеозоя релеф върху картината на палеотеченията в ЮИ част на изследвания район. Именно през MC-2/1 посоката на палеотранспорт в разрезите от Искърския пролом между с. Церово и р. Пробойница, както и тази от долното течение на р. Пробойница, западния ръб на Милановското плато и с. Лакатник стават еднакви с тази в цялата изследвана област. Това е етапът с най-еднообразната картина на седиментен палеотранспорт (фиг. 2г). За централната част на изследваната площ посоката на палеотранспорт е на ЮИ, докато в източната ѝ част той е предимно на изток (с малки отклонения на СИ в най-източните разрезии). Единствено в най-западните разрезии се запазва конфигурацията, характерна за горната част на мезоцикъл MC-1, при която се обособяват две почти перпендикулярни направления на палеотеченията. За разлика от MC-1/2 обаче, посоката на седиментен палеотранспорт в северната група разрезии е главно в направление И-СИ. Подобно на MC-1/2 и в този субмезоцикъл основна група разрезии, показващи едномо-

дално разпределение и умерена дисперсия на стойностите на азимутите на страната на слоестостта в литофациеси Sp и Str, заема приблизително централната част на изследваната площ – източните разрезии от рида Козница, разрезите в южния склон на долината на р. Пробойница, този от района на гара Лакатник и с. Лакатник. Значителен е и броят на разрезите с бимодално разпределение и умерена до значима дисперсия на данните. Това са главно разрезии от долината на р. Пробойница, разрезите от западния ръб на Милановското плато, както и повечето от разрезите от Искърския пролом. Установява се тенденция на нарастване на дисперсията на данните в източна посока. За най-западните разрезии е характерно би- и полимодално разпределение и умерена до голяма дисперсия на данните. Полимодално разпределение на данните за палеотеченията се наблюдава и в крайните източни участъци на изследваната площ.

Характерно за субмезоцикъл MC-2/1 е, че почти всички изследвани разрезии показват идентичност в типа на разпределение и ориентация на данните от измерванията в литофациеси Str и Sp. Липсва и характерното за елемент LA (латерално-акреционни макроформи) отклоняване на поне една от модите на повече от 60° от средното за съответния разрез направление на палеотранспорт. Измервания в еолични литофациеси показват средно направление на еоличният палеотранспорт (както в литофациес Stre, така и в литофациес Spe) в ЮИ посока и повтаря това от субмезоцикъл MC-1/2.

Субмезоцикъл MC-2/2

За субмезоцикъл MC-2/2 е характерно нарушаването на относително еднообразния рисунък на палеопотоците наложил се в началото на мезоцикъл MC-2. Като цяло се запазва предимно източното направление на седиментния палеотранспорт, но, за разлика от MC-2/1, в западната част на изследваната площ се губи противопоставянето на двете групи ориентировки на палеопотоците (фиг. 2д). Въпреки някои вариации (например в най-западната част на площта, в част от разрезите по рида Козница и в единични разрезии от района на р. Пробойница и Искърския пролом) картината остава относително еднообразна. Измерванията от най-западните части – в района на Чипровския манастир, с. Меляне, вр. Копрен-LXI и прохода Петрохан) показват предимно полимодално разпределение и много високи нива на дисперсия на данните както в литофациес Str, така и в литофациес Sp, което не дава основание за наличие на латерално-акреционни форми.

В останалата част на изследваната област се наблюдава предимно бимодално разпределение и умерена дисперсия на данните от измерванията на мезомащабната коса слоестост. Полимодалност се установява едва в крайните източни части – в района на гара Бов и северно от гара Елисейна. Отново в източната част на площта се установява типичното за алувиални последователности съдържащи елемент LA значимо (над 60°) отклонение на ориентацията на палеотранспорта в литофациес Sp от доминиращата локална такава в разреза. Нередки са и случаите на едновременно или последователно развитие на елементи DA и LA, което е формирало бимодална картина на разпределението на данните, както в литофациес Str, така и на тези от литофациес Sp. Особен интерес представляват данните

от западния ръб на Милановското плато и от южния склон на р. Пробойница, където, като цяло се наблюдава близко до едномодалното разпределение. Всъщност, всеки един от разрезите на субмезоцикъл МС-2/2 в този район може да бъде поделен на две части: *долна* – с по-високи стойности на дисперсия и бимодално разпределение на данните; и *горна* – с относително ниски стойности на дисперсия и едномодално разпределение на данните. Границата между тези две части се маркира от известно огрубяване на литофациесите, повишаване количеството на фелдшпати в скалите над нея и има формата на слабо огъната надолу повърхност. Тези разрези попадат условно на една линия с ориентация ЮЗ-СИ.

Най-многобройните измервания (като общ брой и като брой разрези, в които са направени) на еолични текстури – индикатори на седиментен палеотранспорт са направени в скалите от субмезоцикъл МС-2/2. За разлика от доминиращата в предходните два субмезоцикъла (МС-1/2 и МС-2/1) ЮЮЗ посока на еоличен палеотранспорт, в този се възстановява характерното за МС-1/1 източно направление на ветровия транспорт (фиг. 2в-д).

Субмезоцикъл МС-2/3

Данните, свързани с ориентацията на палеотранспортните потоци в субмезоцикъл МС-2/3, са твърде неравномерно разпределени по площ. От една страна това се дължи на недостатъчната разкритост на този интервал предимно в западната част на изучавана площ. От друга, поради особеностите на строежа на елементарните алувиални цикли в този субмезоцикъл, тук липсват достатъчно (като мощност и честота на срещане) и добре разкрити руслови отложения, които да позволят набиране на данни за палеотранспортните направления. Най-разпространения модел на разпределение на данните е бимодалният. Полимодално разпределение се наблюдава само в централната част на района – главно по западния ръб на Милановското плато (фиг. 2е). Едномодално разпределение показват данните от най-северната и най-източната част на площта. Дисперсията на данните е умерена и слабо се повишава в източните части. Налице са множество указания за широко разпространение на елемент LA в изследваната площ. Наред с това, в редица разрези, получените от изучаването на палеотранспортните направления данни указват за равностойно или дори доминиращо развитие на елемент DA. Най-значими са промените в картината на палеотранспортните направления в крайните източни райони на площта и най-вече в разрезите от ивицата между с.с. Лакатник и Зверино, в която в два съседни разреза могат да се наблюдават перпендикулярно до противоположни ориентирани средни направления на палеопотоците (фиг. 2е). Именно тук, за първи път след МС-0, в най-североизточните части на изучаваната площ се възстановява североизточното направление на седиментен палеотранспорт. Еолични литофациеси са устано-

вени в района непосредствено северно от гара Лакатник. Измерванията са основно в едромасщабни серии от литофациеси Sp и Stre. Резултатите сочат преобладаващо насочен на изток палеотранспорт на седиментните материали. Подобно на субмезоцикъл МС-2/2, и тук посоката на еоличен палеотранспорт съвпада с локалната посока на алувиален транспорт.

Условия за провеждане на по-масщабни измервания на страната и наклонът на плоската повърхност и на ориентировката на дългата ос на плоски псефитни късове в тела с имбрикационна текстура са налице единствено в скалите на субмезоцикли МС-1/1 и МС-2/1. Прави впечатление, че и двете изследвани стратиграфски нива, показват предимно високи нива на дисперсия на данните. Изведените средни посоки на палеотранспорт напълно повтарят резултатите, получени от страната и наклона на мезомасщабна плоскопаралелна и мулдовидна коса слоестост (литофациеси Sp и Str). Взимайки в предвид това, както и затрудненията при теренната работа, които съпътстват този анализ в изследвана площ, може да се направи извода, че той е неподходящ за последваща детайлизация.

Заклучение

Резултатите от настоящото изследване свидетелстват за постепенно формиране на един обширен (нефрагментиран) раннотриаски седиментационен басейн в СЗ България. Изследваната площ, в която постепенно се налага насочен на изток седиментен палеотранспорт, най-вероятно, е била разположена в сравнително периферната част на този басейн. Вътре в него се установява заварен от триаса и достатъчно контрастно изявен на места палеорелеф, който е оказвал локално влияние на типа, мащаба на утайконатрупването, на морфологията на седиментните тела и на регионалните и локални особености на посоката на седиментен палеотранспорт.

Литература

- Айданлийски, Г. 2005. *Фациеси, обстановки на седиментация и стратиграфия на Петроханска теригенна група в част от Западна Стара планина*. – Автореферат на дисертация, С., МГУ, 55 с.
- Тронков, Д. 1974. Посоката на теченията по измервания на косата слоестост в червеноцветния теригенен комплекс (долен триас) от Белоградчишкия антиклинорий (северозападна България). – *Изв. Геол. инст., Сер. Стратигр. и литол.*, 23, 25-30.
- Miall, A. D. 1996. *The Geology of Fluvial Deposits. Sedimentary Facies, Basin Analysis and Petroleum Geology*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 582 p.

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

ОСОБЕНОСТИ НА МАГНИТНАТА ТЕЖКА МИНЕРАЛНА ФРАКЦИЯ ОТ ДОЛНОТРИАСКИТЕ КОНТИНЕНТАЛНИ ОТЛОЖЕНИЯ В ЧАСТ ОТ ЗАПАДНА СТАРА ПЛАНИНА

Георги Айданлийски, Радостин Паздеров

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

РЕЗЮМЕ. На основата на циклостратиграфска подялба на Петроханската теригенна група (долен триас) от района за Западна Стара планина е изучена и характеризирана магнитната тежка минерална фракция в нейните кластичните континентални скали. Представени са хомогенни и полифазни детритни зърна, изградени основно от минерали от магнетит-хромитовата група (магнетит, титаномагнетит и улвюшпинел), илменит, хематит и пиротин. Присъстват още силикатни (оливинови) зърна с включен в тях титаномагнетит, вюстит и магхемит. При анализът на данните е приложена предложена от Grigsby (1990) класификационна диаграма съгласно която детритни Fe-Ti оксидни зърна се разделят на три групи – хомогенни магнетитови, магнетит-улвюшпинелови и магнетит-илменитови. Съотношението на тези три групи зърна позволява идентифицирането на възможната подхранваща палеопровинция като площ, позиция и строеж. Въз основа на получените резултати са направени палеогеографски изводи за развитието на изучаваният район през част от раннотриаската епоха.

CHARACTERISTICS OF THE MAGNETIC HEAVY MINERAL FRACTION FROM THE LOWER TRIASSIC CONTINENTAL BEDS IN PART OF WESTERN STARA PLANINA

George Ajdanlijsky, Radostin Pazderov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; ajdansky@mgu.bg, rpazderov@abv.bg

ABSTRACT. On the base of cyclostratigraphic subdivision of the Petrohan Terrigenous Group (Lower Triassic) it is characterized the magnetic heavy mineral fraction of its clastic continental beds. It is presented homogeneous and polyphasic detrital grains, built up mainly by minerals from magnetite-chromite group (magnetite, titanomagnetite and ulvospinel), ilmenite, hematite and pyrrhotite. Silicate (olivine) grains are found that include titanomagnetite, wustite and maghemite. During the analysis of the data it was applied the classification diagram of Grigsby (1990) according which the detrital Fe-Ti oxides grains are subdivided into three groups – homogeneous magnetite, magnetite-ulvospinel and magnetite-ilmenite ones. The ration between these groups of detrital magnetic grains permits the identification as area, position and composition of the possible paleo-source area. On the base of the obtained data it was done paleogeographical conclusions about the development of the studied area during part of the Lower Triassic time.

Въведение

Сведенията за систематични изследвания на тежката минерална фракция в скалите на Петроханската теригенна група у нас са оскъдни. Опит в тази насока прави Гноевая (1962), която изучава "бунтзандщайна" в част от Берковската и Белоградчишката единица, а получените резултати използва за стратиграфски цели. Настоящото изследване представлява част от по-мощно стратиграфско и литофациално изследване на континенталните кластични скали на Петроханската теригенна група (ПТГ) в обхвата на Берковската единица – Западна Стара планина.

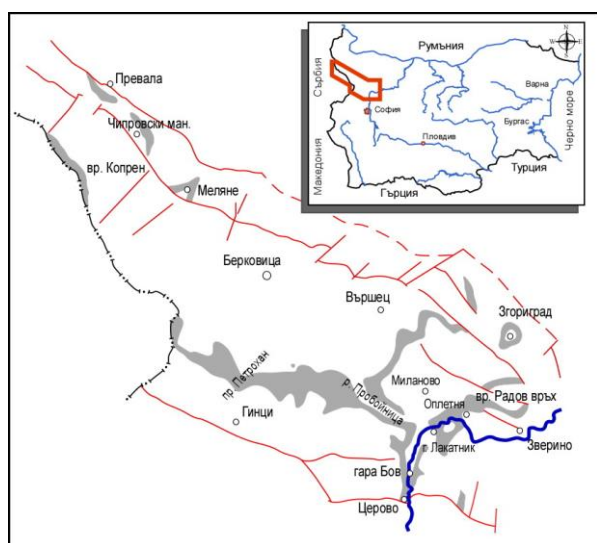
Материал и методи

За целите на изследването са изучени и опробвани 34 броя разрези на ПТГ от района на Берковската единица (фиг. 1). Взети са общо 114 броя. Привързването на пробите се базира на предложената от Айданлийски (2005) циклостратиграфска подялба на ПТГ, в която, въз основа на литоложки и литофациални данни, поделва в разрезите на ПТГ от изучения район три алоциклични (алогенетични)

регионални единици, наречени мезоцикли (МС) – долен (МС-0), среден (МС-1) и горен (МС-2). Средният мезоцикъл, от своя страна, е поделен на два субмезоцикъла – долен (МС-1/1) и среден (МС-1/2), а горният на три субмезоцикъла – съответно долен (МС-2/1), среден (МС-2/2) и горен (МС-2/3), отговарящи на отделните фази от развитието на мезоциклите. В много отношения отделените цикличностратиграфски граници и единици – мезо- и субмезоцикли, отговарят на характеристиките на секвентностратиграфски граници и единици, прилагани в изцяло алувиалните последователности.

Опробвани са глинести-, гравийни- и чакълести пясъчници от руслови отложения предимно от долната част на мезо- и субмезоциклите. Добиването на тежка минерална фракция е реализирано от проби с изходно тегло 8-10 kg по схемата описана от Кирязова и Илиев (1974). След дезинтеграция до достатъчно пълно разкриване на мономинерални зърна и набогатяване посредством промиване с вода е добит концентрат от тежки минерали (*шлех* съглас-

но Бакалов, 1977). Така получената шлихова проба е разделяна на едра и дребна фракция. От дребната шлихова фракция е отстранена леката минерална фракция, а в тежката са отделени магнитна (МФ), електромагнитна (ЕМФ) и неелектро-магнитна (НЕМФ) тежка минерална фракции. Първоначално магнитната тежка минерална фракция е изучена под бинокулярен стереомикроскоп "Carl Zeiss" Jena. След спояване в таблетки и полиране, същата е изучена и под микроскоп за отразена светлина AMPLIVAL (VEB "Carl Zeiss" Jena) с фотоприставка и на сканиращ електронен микроскоп JEOL JMS 35 CF с рентгенов микроанализатор Tracor TN-2000 (EDS-метод при режим: 20 keV, 2×10^{-9} A). Процентното присъствие на минералите във пробите е определено визуално при ползване на AGI Data Sheet 15.1-2 (Dutro et al., 1989).



Фиг. 1. Схема на разпространение на разкритията на Петроханската теригенна група в изследвания район

При изучаването на детритни Fe-Ti оксидни зърна е приложена класификационната диаграма на Grigsby (1990), която, на основата на техния състав и строеж ги поделва на: хомогенни магнетитови, магнетит-улвюшпинелови и магнетит-илменитови, позволява генетично обвързване на детритния материал с вероятните му източници сред магмените и метаморфните скали. Поради твърде незначи-

телните съдържания на магнитна тежка минерална фракция в пробите от Искърския пролом в интервала между с. Церово и мах. Царина (Искърски пролом), те не са включени в настоящия анализ.

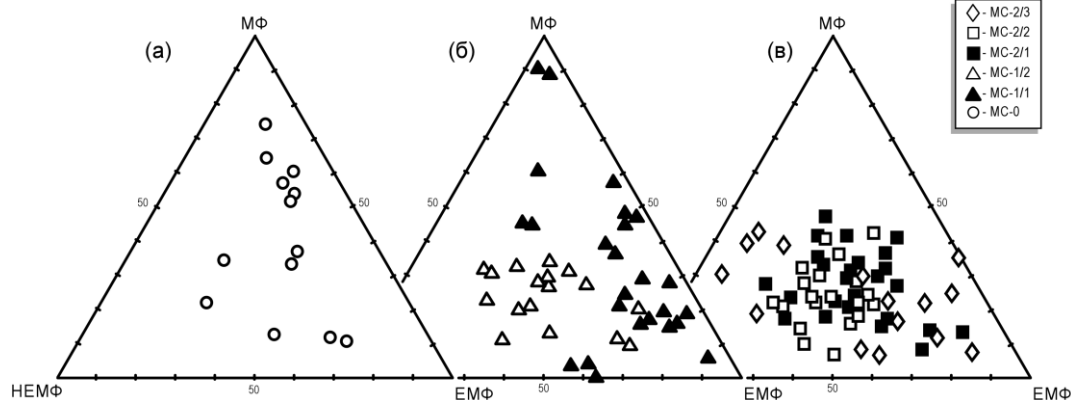
Резултати от изследването

Общи данни

Относителният дял на магнитната тежка минерална фракция в изследваните проби варира в отделените мезо- и субмезоцикли – както в стратиграфския разрез, така и по площ вътре в тях (фиг. 1). Най-ниски съдържания на магнитна тежка минерална фракция в скалите от мезоцикъл МС-0 – от порядъка на 12-15%, показват пробите от южната част на Искърския пролом, а най-високи (средно над 50%) – тези от района на рида Козница и от западния ръб на Врачанска Стара планина. Междинно положение между тези две групи заемат пробите от най-западната част на площта, от северната част на Искърския пролом и от района на с. Згориград.

Количеството на магнитната тежка минерална фракция на шлиха в скалите от субмезоцикъл МС-1/1 се мени също в широки граници (фиг. 2б). Отчетливо се обособяват четири групи проби: (i) такива, в които тя почти напълно доминира – проби от района на с. Згориград и западно от него; (ii) проби, показващи относително високи съдържания на магнитна тежка минерална фракция – предимно от западния ръб на Врачанска Стара планина и в част от долината на р. Пробойница (мах. Губислав); (iii) проби, в които магнитна тежка минерална фракция почти напълно отсъства – проби от разрезите в Искърския пролом в интервала северно от гара Бов и южно от р. Пробойница.

Като цяло, делът на магнитната тежка минерална фракция в пробите от скалите на субмезоцикъл МС-1/2 намалява (фиг. 2б). От началото на мезоцикъл МС-2 се наблюдава едно относително уеднаквяване на съотношението МФ-ЕМФ-НЕМФ във всички проби от района, като при това повечето от пробите показват невисоко (под 50%) съдържание на магнитна тежка минерална фракция (фиг. 2в).



Фиг. 2. Диаграми на съотношението между магнитната (МФ), електромагнитната (ЕМФ) и неелектромагнитната (НЕМФ) тежка минерална фракции в изкуствения шлих от скалите от мезоцикли: а – МС-0; б – МС-1; в – МС-2 (в об.%)

Минералогия

В изучените проби магнитната тежка минерална фракция е представена от хомогенни и полифазни детритни зърна,

изградени основно от минерали на магнетит-хромитовата група (магнетит, титаномангнетит и улвюшпинел), илменит, хематит и пиротин. Срещат се още и силикатни (оливино-

ви) зърна с включен в тях титаномагнетит, вюстит и магхемит. Най-широко застъпени са хомогенните зърна от магнетит. По форма те варират от ръбести до много добре заоблени и дори загладени зърна. Рядко в тях присъстват дребни сулфидни или силикатни включения. Хомогенните зърна могат да бъдат свежи (непроменени) или променени. При последните, най-често от периферията навътре, а също и от пукнатини или пори навътре към зърното, е развит подобен на мрежа ореол от тънки ламели хематит, ориентирани паралелно на кристалографски равнини {111} (фиг. 3а).

Полифазните зърна се разделят на две основни групи: (i) зърна от магнетит-илменитови срастъци, представени от фини до дебели ламели от илменит, често развити в три направления, паралелни на {111} равнини на магнетита (фиг. 3б), или композитен тип зърна, представляващи отсмесвания на анхедрален до евхедрален илменит в магнетит, без ясна структурна ориентировка; и (ii) зърна, представляващи "облакоподобни" отсмесвания на улвюшпинел ($\text{Fe}_{2.90}\text{Ti}_{0.01}\text{Al}_{0.09}\text{O}_{4.00}$) в магнетит (фиг. 3е).

Ограничен брой проби съдържат (фиг. 3в) или са доминирани (фиг. 3г) от силикатни зърна, изградени предимно от фаялит ($\text{Fe}_{1.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ca}_{0.01}\text{Si}_{1.02}\text{O}_{0.98}$)₄ и железист форстерит, в които са включени скелетни (най-често кръстоподобни по форма) кристали от титаномагнетит (фиг. 3в – лява част), по-рядко вюстит (фиг. 3ж) или изометрични включения от магхемит. В няколко от пробите – от района на вр. Копрен, Чипровския манастир и средната част на долината на р. Пробойница, се установява присъствието на зърна от детритен фаялит с включени в него скелетни кристали на минерали от магнетитовата и хематитовата групи.

В няколко проби от скалите на субмезоцикъл МС-2/1 присъстват магнетитови зърна, в които се съдържат незаоблени зърна от теригенен кварц с прораствания от сулфиди (главно пирит) (фиг. 3д). В тях магнетитът служи за основна маса (матрикс), в която са включени зърната от детритния кварц, докато пиритът изгражда лентовидни и пръстеновидни агрегати с неправилна форма, понякога обвиващи кварцовите зърна. Пиритинът е представен под формата на единични, предимно свежи, ръбести зърна, като присъства в пробите, в които се установяват и оливин-магнетитови зърна.

Площна и стратиграфска характеристика

Въпреки разнообразието в съставът на магнитната тежка минерална фракция от скалите на субмезоцикъл МС-0 (фиг. 4а), ясно се оформят две основни групи обединяващи:

(i) проби, в които преобладават зърна с магнетит-улвюшпинелови отсмесвания. Това са главно проби от района на Искърския пролом (в интервала между с. Церово и гара Лакатник), както и такива от разрезите от средната част на долината на р. Пробойница и от най-западната част на района (вр. Копрен и Чипровски ма-

настир). В последните напълно отсъстват зърна съдържащи илменит;

(ii) проби, доминирани от хомогенни магнетитови зърна, съдържащи и такива с илменит-магнетитови срастъци. Те са характерни за разрезите от района на рида Козница, западната част на Врачанска Стара планина и разрезите в района около с. Оплетня в Искърския пролом.

Междинно положение между тези две групи заемат пробите от разреза северно от гара Лакатник и този южно от с. Згориград.

В пробите преобладават незаоблените до слабо заоблени зърна. Промени по повърхността на зърната не са установени.

Голямо е разнообразието от съотношения между трите типа детритни Fe-Ti оксидни зърна и в скалите от субмезоцикъл МС-1/1. Въпреки това, могат се обособят няколко относително еднородни групи (фиг. 4б) от:

(1) проби, изградени изключително само от хомогенни магнетитови зърна. Към тази група принадлежат пробите от разрезите на ПТГ в участъка между прохода Петрохан (включително) и р. Пробойница, от южния склон на долината на р. Пробойница, и от околностите на мах. Буците в Искърския пролом. Всички те лежат на една слабо огъната на север линия с азимут около 100°. Зърната са свежи, незаоблени до слабо заоблени;

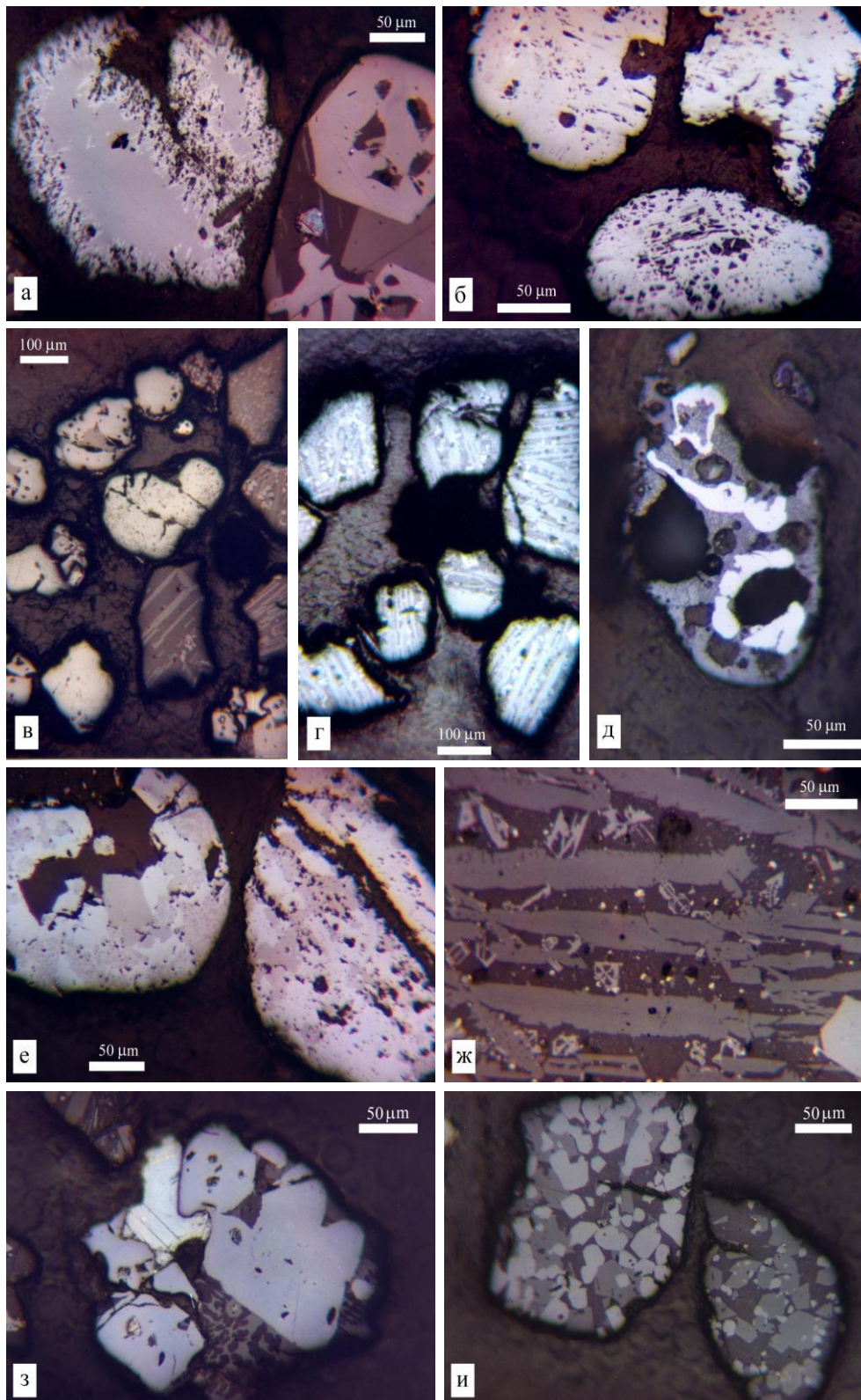
(2) проби, в които преобладават зърната от хомогенен магнетит, но в по-голямата си част те са силно загладени до заоблени и в значителна степен хематитизирани. Такива са пробите от района на вр. Копрен и с. Меляне;

(3) проби, съставени от почти еднакви количества зърна от хомогенен магнетит и такива с отсмесвания на улвюшпинел в магнетит. Загладени са само зърната от хомогенен магнетит, докато улвюшпинел-магнетитовите са предимно ръбести. Към тази група принадлежат пробите от района на Искърския пролом, в интервала между гара Лакатник и Радов връх;

(4) проби, в които доминират магнетит-улвюшпинеловите зърна. Подобно на пробите от втората група и тук се наблюдават предимно заоблени и с окислена периферия зърна. Към групата принадлежат пробите от района южно от с. Превала и Чипровски манастир;

(5) проби с относително еднакво количество хомогенни магнетитови и илменит-магнетитови детритни зърна. Подобно на третата група и тук загладени са предимно хомогенните зърна, докато полифазните са предимно ръбести до слабо заоблени. Част от монофазните зърна са с окислена периферия. Групата включва пробите от западния и северен ръб на Милановското плато и тези от района на с. Згориград.

В това стратиграфско ниво незаоблени зърна от детритен оливин и фаялит, с включени скелетни кристали от магнетит, се установяват само в пробите от долината на р. Пробойница от първа група и във всички проби на последната група.

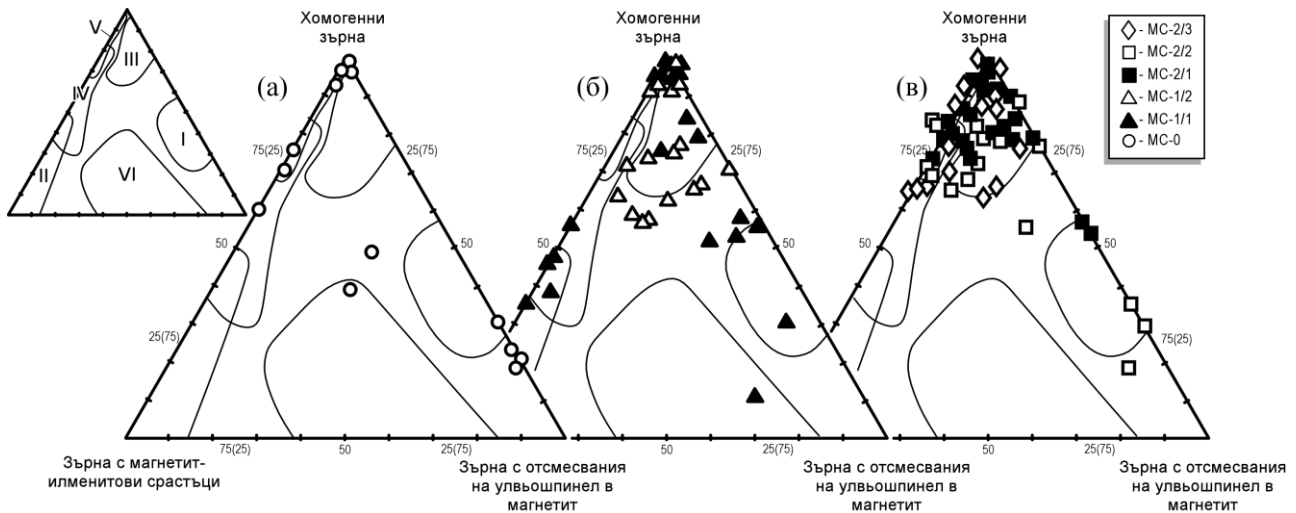


Фиг. 3. Състав и строеж на детритните зърна от магнитната тежка минерална фракция на скалите на ПТГ от Западна Стара планина: а – повърхностна промяна на магнетит (сиво) в хематит (бяло), като хематитът е развит във вид на тънки ламели, успоредни на $\{111\}$ (вляво), и скелетни кристали от титаномagnetит във форстерит-фаялитова маса (вдясно) (западен ръб на Милановското плато, МС-1/1); б – отсмесване на тънки ламели от илменит (сиво) в магнетит (бяло) по три направления, паралелни на $\{111\}$ (северно от с. Оплетня, МС-2,3); в – хетерогенна проба, съдържаща: (i) свежи, ръбести зърна от фаялит с изометрични включения от магнетит; (ii) слабо заоблени композитен-тип магнетитови зърна; (iii) добре заоблени, слабо променени по периферията (хематитизирани) хомогенни магнетитови зърна (с. Згориград, МС-2/1); г – свежи, ръбести зърна от фаялит с изометрични включения от магхемит (ЮЗ от гара Лакатник, МС-1/1); д – добре заоблено зърно от магнетит с включени в него зърна от слабо заоблен теригенен кварц и сулфиди; тъмните петна в зърното са отпечатък от по-едри зърна детритен кварц, отронени при подготовка на препарата (с. Меляне, МС-2/1); е – магнетит (светлосиво) с “облакоподобни” отсмесвания от улвощпинел (сиворозово) (северно от гара Лакатник, МС-2/2); ж – скелетни кристали вюстит (светлосиво) във фаялитова основна маса (сиво-кафявосиво), с дребни изометрични включения от сулфиди (жълто) (мах. Губислав, средна част на долината на р. Пробойница, МС-0); з – композиционно зърно, изградено основно от магнетит (сиво), фаялит (тъмно сиво) и основна маса (тъмнокафяво); в горния си десен ъгъл зърното съдържа борнит (аналогично на ж); и – изометрични вюститови (светлосиво) и фаялитови (тъмносиво) кристали сред тъмнокафява основна маса; вюститовите кристали в лявото детритно зърно са по-едри от тези в дясното (аналогично на ж)

В други проби – например тези от района на Искърския пролом, в интервала между гара Лакатник и връх Радов, се наблюдава смесване на белези на описаните по-горе групи.

В пробите от субмезоцикъл МС-1/2 се наблюдава едно общо за целия район повишаване дела на хомогенните магнетитови зърна. Заедно с това нараства и делът на заоблените окислени зърна предимно в северната половина на района. Формират се две групи:

- (i) проби, изцяло съставени от хомогенни зърна и с пониска степен на заобленост на зърната. Към тази група принадлежат пробите от рида Козница и част от разрезите от долината на р. Пробойница;
- (ii) проби, в които хомогенните зърна доминират над останалите две групи и средната загладеност на зърната е висока. Част от зърната са с окислена (хематитизирана) повърхност. В тази група попадат всички останали проби от МС-1/2. Тук, както и в пробите от мезоцикъл МС-2, не е установено присъствие на оливин-магнетитови детритни зърна.



Фиг. 4. Съотношение на трите основни типа детритен магнетит (по класификацията на Grigsby, 1990) от скалите на мезоцикли: а – МС-0; б – МС-1; в – МС-2. Полета на диаграмата, характеризирани източника на детритен магнетит: I – метаморфозирани базични и ултрабазични комплекси; II – кисели вулканити; III – средни вулканити; IV – базични вулканити; V – кисели плутонити; VI – базични плутонити

Съставът на пробите от долната част на мезоцикъл МС-2 (субмезоцикъл МС-2/1) е аналогичен с този от субмезоцикъл МС-1/2. Преобладават хомогенните и заоблени зърна магнетит (фиг. 4в). Изключение правят само част от пробите от западната част на площта – от района на с. Превала и Чипровски манастир, в които наравно са представени хомогенните и полифазните (съдържащи улвюшпинел) зърна.

Идентична е картината и при пробите от субмезоцикъл МС-2/2, с тази разлика, че към групата на пробите съдържащи детритен магнетит с отсмесвания от улвюшпинел зърна принадлежат тези от Чипровски манастир, с. Меляне и вр. Копрен.

Въпреки твърде ниския добив на магнитна тежка минерална фракция от скалите на субмезоцикъл МС-2/3, може да се отбележи, че в пробите от целия изследван район преобладават хомогенните магнетитови зърна. Всички типове зърна са силно заоблени и с развитие на променителни продукти по периферията им.

Дискусия и изводи

Събраната нова информация за минераложката, площна и стратиграфска характеристика на магнитната тежка минерална фракция от скалите на ПТГ позволява някои из-

води за особеностите на раннотриаската континентална седиментогенеза в изследвания район.

Значителните разлики в количеството на магнитната тежка минерална фракция от скалите на най-долния мезоцикъл (МС-0) са свързани с характера на скалите от подложката на Петроханската теригенна група, които те покриват в района. Вероятно, това е причината по-високи стойности на магнитна тежка минерална фракция да се установяват в районите, където групата покрива горнопалеозойски диорити и гранодиорити (Старопланински гранодиорит-гранитов комплекс) и диоритови порфирити (Старопланинска Са-алкална формация).

Обособяването на две минераложки специфични групи при пробите от скалите на мезоцикъл МС-0 вероятно се дължи на наличието на два различни източника на детритен магнетит. За първата група, вероятно, това са били метаморфозирани базични скали с докамбрийска и долнопалеозойска възраст, които Петроханската теригенна група покрива в района на Искърския пролом и долината на р. Пробойница. Магнитната тежка минерална фракция от втората група може да се свърже с горнопалеозойските гранодиорити и диорити от Старопланинският гранодиорит-гранитов комплекс и Старопланинската Са-алкална формация, изграждащи подложката на групата в района западно от р. Пробойница и на изток от долината р. Искър.

Както при пробите от мезоцикъл МС-0, така и при тези от покриващия го субмезоцикъл МС-1/1, обособяването на няколко групи, всяка от тях със специфично съотношение между трите тежки шлихови фракции, се свързва със съществуването на достатъчно изразен релеф, развит предимно в ЮИ част на изследвания район, който е формирал различаващи се една от друга подхранващи с детритен материал провинции.

От друга страна наличието на заоблени и окислени материали в пробите от скалите на субмезоцикъл МС-1/1 е белег за възможна реседиментация на детритен магнетит от по-стари седиментни скали. Такъв е например случаят с пробите от северозападната част на изследваната площ, където скалите на Петроханската теригенна група лежат върху дебела серия от теригенни горнопалеозойски скали.

Както в пробите от субмезоцикъл МС-1/1, така и в тези от мезоцикъл МС-0, оливин-магнетитовите зърна имат локално разпространение и, вероятно, са свързани с ограничени по размери и разпространение "точкови" източници на детритен материал. При тяхното установяване трябва да се имат в предвид и данните за локалното направление на алувиален седиментен транспорт (виж Айданлийски, 2009). На тази основа може да се предположи, че източникът на оливин-магнетитовите зърна от пробите от средната част на долината на р. Пробойница (за скалите от МС-0 – мах. Врабците и мах. Губислав) и на тези от МС-1/1 отново от разрезите в същата долина е един и същи и се е намирал в района непосредствено южно от западния ѝ край.

Съобразно полетата от класификационната диаграма на Grigsby (1990), в които попадат съответните проби от групите, може да се заключи, че и през време на субмезоцикъл МС-1/1 продължава да е налице една разнообразна и сегментирана подхранваща с тежки минерали палеопровинция. Например: (i) пробите от разрезите от първата група попадат изцяло в полето на киселите интрузиви. Подобни скали (горнопалеозойски гранодиорити и гранит порфири) изграждат обширни площи от подложката на Петроханската теригенна група, както в района на тези разрези, така и западно от него; (ii) част от данните от пробите от СИ част на изследваната площ попадат в полето на киселите вулканити. Подобни по състав скали с пермска възраст участват в подложката на групата в този район. Нали-

чието на предимно незаоблени зърна е признак за относително кратък транспорт и близко подхранване.

Като цяло може да се отбележи, че по отношение на магнитната тежка минерална фракция, времето на формиране на скалите на първите два мезоцикъла на ПТГ – МС-0 и МС-1, е етап на значимо влияние на локални фактори при формирането на характеристиката на фракцията по площ. Другият съществен етап в нейното развитие е уеднаквяването на шлиховата характеристика на скалите от мезоцикъл МС-2, което се свързва със заличаване (покриване със седименти) на съществувалия през време на МС-0 и МС-1 палеорелеф в ЮИ част на района и формиране на една обширна алувиална равнина с общ (единен) източник на подхранване със седиментен материал.

Литература

- Айданлийски, Г. 2005. *Фациеси, обстановки на седиментация и стратиграфия на Петроханска теригенна група в част от Западна Стара планина*. – Автореферат на дисертация. С., Минно-геоложки университет, 55 с.
- Айданлийски, Г. 2009. Палеотранспортни направления при формирането на скалите на Петроханската теригенна група в част от Западна Стара планина. – *Год. МГУ, 52, Св. I, Геология и геофизика*, 7-12.
- Бакалов, П. Г. 1977. Изчисляване на количествени съдържания по данни от масовите изследвания на шлихи. – *Сп. Бъlg. геол. д-во*, 38, 3, 284-297.
- Гноевая, Н. 1965. Минерало-петрографска характеристика на триаса в северозападна България. – *Изв. Геол. инст.*, 14, 293-323.
- Кирязова, Л., З. Илиев. 1974. *Шлихово-минералогичен анализ*. С., Изд. Софийски университет, 188 с.
- Dutro, J. T., R. V. Dietrich, R. M. Foose. 1989. *AGI Data Sheets: for Geology in the Field, Laboratory, and Office*. 3rd Ed. Amer. Geol. Inst., 217 p.
- Grigsby, J. 1990. Detrital magnetite as a provenance indicator. – *J. Sed. Res.*, 60, 6, 940-951.

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

ГЕОСТАТИСТИЧЕСКИ МОДЕЛИ НА ЕДНОРОДНИТЕ ЗОНИ (ДОМЕЙНИ) В РУДНИТЕ НАХОДИЩА

Светлозар Бакърджиев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; zarcobak@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Геостатистическите модели на запас-съдържание на рудни находища се основават на оценката на техните запаси. Съдържанията се дефинират като отношение на масата извлекания компонент към масата на рудата. Развитие на този проблем може да се търси в глобален или регионален порядък. Този проблем са за пръв път решени от Ласки (1950). Той предлага, че се поучава линейна зависимост между логаритъма от запасите в тонове и съдържанието на полезен компонент. Този модел има ограничено приложение в практиката. В тази статия се предлага модел, в който първоначалната концентрация не се ограничава от най-високите концентрации измерени в рудата. Вероятностното разпределение на получените еднородни зони (домейни) се апроксимира с т.нар. Устойчивото разпределение. Допълнителните оценки на параметрите на Устойчивото разпределение дава коректността на оценките на запасите на полезни изкопаеми. Геостатистическите експерименти са реализирани в практиката на едно реално златно-медно находище. Практическите аспекти на тази методология се дискутират.

GEOSTATISTICAL MODELS OF DOMAINS ZONES IN AN ECONOMIC ORE DEPOSITS

Svetlozar Bakurjiev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; zarcobak@mgu.bg

ABSTRACT. Geostatistical models of ore grade and tonnage for economic ore deposits has provided a basis for ore reserve estimation. The grade is defined as the ratio of mass of mineral extracted to the mass of the ore. Evolution can be made either on a global or a regional basic. This problem was carried out of Lasky (1950). He proposed that a linear relation is obtained if the logarithm of tonnage of ore with grade above a specified value plotted against grade. This model have limited appliance into practice. In this article proposed a model but with the further concentration limited to the highest-grade ores. The probability distribution of obtained tonnage versus grade (domains zones) approximated to Stable distribution. The additionally estimated parameters of the Stable distribution give correctness of ore reserve estimation. Geostatistical experiments putting into practice in a real gold-copper ore deposit. The practical aspects of this methodology are discussed.

Въведение

Рудните тела притежават вътрешна нееднородност в състава, строежа и свойствата си. Детайлността на изучаването на тази нееднородност зависи от геометрията и гъстотата на проучвателната мрежа. Като част от геоложките системи, рудните системи се разглеждат като едни от най-сложните, които са изградени от множество условно еднородни елементи. В този аспект, под структура на обекта се разбира начина на организация на съставлящите го елементи, чрез който се определя закона на вътрешния строеж на изследваната система. Задачата при геологопроучвателния процес се свежда до изучаване нееднородността на рудните тела, анизотропията и структурата им, които са основните характеристики на природната променливост на находищата. Това е необходимо при избора на оптимална методика на проучване.

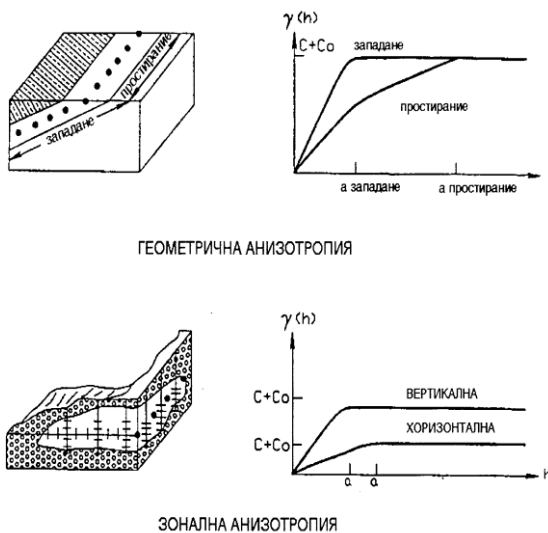
В геологопроучвателната практика са известни две основни проучвателни стратегии:

- Обектът на проучвателните работи (обектът на оценка) – фактическата или предполагаемата

зона на разпространение на полезното изкопаемо, се характеризира с относителна еднородност основните показатели, което предполага еднаква ефективност на геологопроучвателните работи в различните части на обекта;

- Методът на еднородните обекти, известен в англоезичната литература като "Exploration play method" се основава на хипотезата, че обектът може да се разделя на редица относително еднородни части (домейни) и глобалната оценка е сума от оценката на отделните части или домейни.

Очевидно е, че първият метод е близък с т.нар. "класически" метод на проучване, а втория метод е продукт и дължи своето развитие от прилагането на геостатистическите методи в геологопроучвателната практика. Типична връзка между геостатистическата методология, представена чрез вариограмите и основните видове анизотропия е представена на фиг. 1.



Фиг. 1. Връзка между анизотропия на находищата е поведението на вариограмите

1. Освен чрез вариограмният анализ, геостатистическата методология включва и формализма наречен "Кригинг", който трябва да се "нагоди" към:
2. Създаването на гореспоменатите еднородни обекти – домейни;
3. Най-добра оценка на параметрите на домейните, в контекста на геологопроучвателната задача.

В тази статия се дават сведения за базовите методи и тяхното развитие в контекста на клъстеризацията и геостатистическата оценка на домейните.

Закон на Ласки

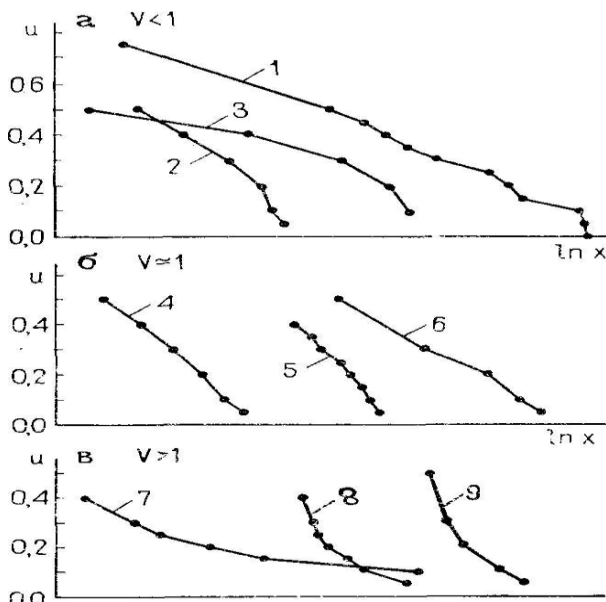
Една от най-често анализирани зависимости е между съдържанието на полезна компонента и теглото на ресурса – в посока от по-богатите към по-бедните на полезен компонент минерален ресурс. Американският геолог С. Ласки е един от първите учени, успял да изведе математически закон, с който прогнозира запасите от рудните находища. Анализирайки производствените отчети на няколко медно-порфирни находища, Ласки извежда следното уравнение:

$$U/G = K_1 - K_2 \log \text{cumulative } (X), \quad (1)$$

където X е натрупаното количество добита руда плюс оставащите запаси; U/G е средното съдържание на метал; K_1 и K_2 са константни величини, специфични за всяко находище. K_2 винаги е с отрицателен знак, заради отрицателната зависимост между теглото и полезното съдържание. Обикновено тази зависимост графично се представя на полулогаритмична графика, (съдържанието се отчита по логаритмичната абсиса, а теглото по алгебричната ордината) като намаляваща права линия.

По-късно Томас Ловин (Agtherberg, 1982) доказва, че законът на Ласки е валиден само за определен тип находища и минни региони, и не може да се използва като коректен инструмент за оценка на по-големи находища с различно разпределение на полезната компонента. Ловин

предлага още няколко алтернативни типа на зависимостта съдържание/тегло: нормалнологаритмични за находища с високо съдържание на полезна компонента, близо до Кларковото съдържание (желязна, алуминиева, титанова руда); бимодална и мултимодална за по-рядко разпространените елементи (злато; сребро; живак). Четирите алтернативни разпределения съдържание/тегло са показани на фиг. 2.



Фиг. 2. Основни зависимости между запас-съдържание в зависимост от коефициента на корелация (V) (Марголин, 1974)

В много практически ситуации, пробите с които се разполага за оценка на блок не са разположени по равномерна мрежа. Размера на пробите и ориентацията не са константа, и броят и относителната позиция на пробите използвани за изчисляване на всеки блок се изменят от блок към блок. Пресмятането на блок W , може да бъде много сложно и отнемащо време ако всяка проба в околностите на блока е разглеждана индивидуално. Практическото решение се заключава в групиране на пробите в блокове $W_i (i = 1, 2, \dots, n)$ в съседство на W и пресмятане μ_W като средно тегло на средното x_i на всички проби в W_i .

За изчисляване кригинг оценката на μ_W трябва да сме в състояние да изчислим дисперсията на x_i и μ_W . По-долу в текста ще бъде показано как тези величини могат да бъдат изчислени когато е игнорирана позицията на пробите в блока W_i . Считаме, че пробите са случайно разпределени в W_i ; кригинг с такова предположение се нарича случаен кригинг (Journel, 2002).

Изчисляване на $\bar{\gamma}$ и $\bar{\sigma}$

Използват се следните означения:

W - блок който ще бъде оценяван

n - брой блокове използвани за оценка на W .
 W_i - i -ят блок използван за изчисляване на W ($i=1,2,\dots,n$).
 w - размер на единична проба (приема се, че всички проби имат еднакъв размер w).
 q_i - брой проби с размер w в блок W_i .
 x_{ij} - стойност на j -та проба с размер w в блок W_i ($j=1,2,\dots,q_i$).
 x_i - средна стойност на x_i в W_i
 $x_i = \frac{1}{q_i} \sum_{j=1}^{q_i} x_{ij}$
 w_{ij} - support на x_{ij}
 w_i - support на x_i (w_i е обединение на всички w_{ij})
 $w_i = \{w_{i1}; w_{i2}; \dots; w_{iq_i}\}$
 μ_W - неизвестна стойност на блока W
 μ_K - кригинг оценка на μ_W

Кригинг оценката е:

$$\mu_K = \sum_{i=1}^n b_i x_i$$

където b_i членовете удовлетворяват кригинг системата от уравнения. Тази система е функция на:

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}(w_i; w_i) & \quad \text{за } i=1,2,\dots,n \\ \bar{\gamma}(w_i; w_j) & \quad \text{за } i=1,2,\dots,n; j=1,2,\dots,n; i \neq j \\ \bar{\gamma}(w_i; W) & \quad \text{за } i=1,2,\dots,n \end{aligned}$$

Ако позицията на пробите q_i с размер w в W_i е неизвестна, не могат да се пресметнат тези стойности на $\bar{\gamma}$. Обаче, могат да бъдат изчислени очакваните стойности на $\bar{\gamma}$ когато пробите q_i заемат всички възможни позиции в W_i случайно. Тези очаквани стойности ще бъдат използвани в кригинг системата от уравнения. От дефиницията на $\bar{\gamma}$, очакваната стойност на $\bar{\gamma}(w_i; W)$, когато пробите w_{ij} са случайно разпределени в W_i , е:

$$E[\bar{\gamma}(w_i; W)] = \bar{\gamma}(W; W) \quad \text{за } i=1,2,\dots,n.$$

Също, очакваната стойност на $\bar{\gamma}(w_i; w_j)$ когато пробите w_{ik} са случайно разпределени в W_i и w_{jk} са случайно разпределени в W_j , е за $i \neq j$:

$$E[\bar{\gamma}(w_i; w_j)] = \bar{\gamma}(W_i; W_j) \quad \text{за } i \neq j.$$

Освен това:

$$\bar{\gamma}(w_i; w_j) = \frac{1}{q_i} \left(\sum_{j=1}^{q_i} \bar{\gamma}(w_{ij}; w_{ij}) + 2 \sum_{k=j+1}^{q_i} \sum_{j=1}^{q_i-1} \bar{\gamma}(w_{ij}; w_{ik}) \right)$$

След като всички проби w_{ij} имат еднакъв размер w , имаме:

$$\bar{\gamma}(w_{ij}; w_{ij}) = \bar{\gamma}(w; w) \quad \text{за всички } ij$$

Очакваната стойност на $\bar{\gamma}(w_{ij}; w_{ik})$ за $i \neq k$ където w_{ij} и w_{ik} вземат всички възможни позиции в W_i е:

$$E[\bar{\gamma}(w_{ij}; w_{ik})] = \frac{W_i \bar{\gamma}(W_i; W_i) - w \bar{\gamma}(w; w)}{W_i - w}$$

за $i \neq k$

Използването на случайният кригинг е оправдано само ако размера на блоковете W_i е много по голям от размера на пробата w (Chiles et al., 1999). Тогава горното уравнение може да бъде записано:

$$E[\bar{\gamma}(w_{ij}; w_{ik})] \cong \bar{\gamma}(W_i; W_i) \quad \text{за } i \neq k$$

$$E[\bar{\gamma}(w_i; w_i)] = \frac{1}{q_i} \bar{\gamma}(w; w) + \frac{q_i - 1}{q_i} \bar{\gamma}(W_i; W_i).$$

Последното уравнение ще е валидно, ако заместим $\bar{\gamma}$ с $\bar{\sigma}$.

Очакваната стойност на $\bar{\gamma}(w_i; w_i)$ може да бъде записана така:

$$E[\bar{\gamma}(w_i; w_i)] = \bar{\gamma}(W_i; W_i) + \frac{1}{q_i} [\bar{\gamma}(w; w) - \bar{\gamma}(W_i; W_i)].$$

Знае се, че дисперсията на проба w в блок W_i е:

$$\sigma^2(w \text{ в } W_i) = \bar{\gamma}(W_i; W_i) - \bar{\gamma}(w; w).$$

Освен това, ако разгледаме пробите q_i с размер w случайно разпределени в W_i , грешката направена при изчисляване стойността на W_i , посредством средната стойност x_i на q_i проби, е:

$$\sigma_E^2(w_i \text{ в } W_i) = \sigma^2(w_i \text{ в } W_i) = \frac{1}{q_i} (w \text{ в } W_i).$$

Може да запишем:

$$E[\bar{\gamma}(w_i; w_i)] = \bar{\gamma}(W_i; W_i) - (err. W_i).$$

Ако използваме ковариограма:

$$E[\bar{\sigma}(w_i; w_i)] = \bar{\sigma}(W_i; W_i) + \sigma^2(w_i \text{ в } W_i).$$

Това уравнение може да бъде прочетено по следния начин:

Дисперсията на w_i в Ω е равна на дисперсията на W_i в Ω плюс дисперсията на w_i в W_i .

Регуляризираната полувариограма от проби с поддръжка w_i е:

$$\gamma_{w_i}(h) = \bar{\gamma}(w_i; w_{i+h}) - \bar{\gamma}(w_i; w_i).$$

Очакваната стойност на полувариограмата, където пробите q_i от w_i са разположени случайно в W_i , е:

$$E[\gamma_{w_i}(h)] = \bar{\gamma}(W_i; W_{i+h}) - \bar{\gamma}(W_i; W_i) + \text{error}W_i).$$

Пресмятане на домейна $x(z_0)$ по заръчани точка z_0

На всяка точка $z_i (i=1, \dots, n)$ знаем стойността на $x(z_i)$ и може да изчислим стойността на $m(z_i)$. Стойностите на определяните drift и residual на точковите данни са изчислени с използването на следните уравнения:

$$\begin{aligned} \hat{M} &= P \hat{A} \\ \hat{R} &= X - \hat{M} \end{aligned}$$

Очакваната стойност на остатъка $r(z_0)$ може да е 0. Авто-ковариационната матрица на остатъка R на всички точкови данни е S . Вектора на ковариация между остатъка $r(z_0)$ и остатъка R е $S(z_0)$. За пресмятане остатъка на z_0 , е използвана линейна комбинация от очакваните остатъци \hat{R} , теглата са получени от кригинг уравненията със известно средно:

$$\hat{r}(z_0) = S'(z_0)S^{-1} \hat{R}$$

Стойността на $x(z)$ на $z = z_0$ е получена с универсалната оценка:

$$\hat{x}(z_0) = \hat{m}(z_0) + \hat{r}(z_0)$$

Пресмятане на блоковете

Разглеждаме блок W чиято средна стойност μ_W искаме да изчислим. Ако $\hat{m}(W)$ е пресметната средна стойност на $m(z)$ в W , а $\hat{r}(W)$ изчислената средна стойност на $r(z)$, използваме следните оценки:

$$\hat{\mu}_W = \hat{m}(W) + \hat{r}(W).$$

$\hat{m}(W)$ е получено чрез интегриране на $\hat{m}(z)$ в W :

$$\hat{m}(W) = \frac{1}{W} \int_{z \text{ in } W} \hat{m}(z) dz.$$

Знаем, че :

$$\hat{m}(z) = P(z) \hat{A}$$

\hat{A} е независима от z , оттук:

$$\hat{m}(W) = \frac{1}{W} \left(\int_{z \text{ in } W} P(z) dz \right) \hat{A}.$$

$\hat{r}(W)$ е пресметната чрез кригинга. Ако $S(W)$ е вектор на ковариация между точковите проби z_i и блок W , може да запишем:

$$S(W) = \frac{1}{W} \int_{z \text{ in } W} S(z) dz.$$

оттук :

$$\hat{r}(W) = S'(W)S^{-1} \hat{R}$$

Случаен кригинг на медно-златно находище

Медната мина (Бакърджиев и др., 2004) е масивен пластов сулфиден залеж. Рудното тяло може да бъде разделено на блокове (домейни) със сравнително постоянна посока и наклон, и вътре в тези участъци изчислителният проблем може да бъде като двумерен. Сондажите разположени по неравномерна мрежа, пресичат цялата ширина на рудното тяло. За всеки сондаж е дадена стойност, която е равна на средната стойност на рудата на сечението между долната и висящата стени. Средната плътност на опробване е около 6 сондажа на 1000 m². За целите на планирането се изисква средната стойност да бъде изчислена за всеки блок с размери 15x15 m вътре в пределите на рудното тяло. Този изчислителен проблем най-добре е разрешен с използването на случаен кригинг. По-долу е описана използваната процедура.

Първо, рудното тяло е разделено на участъци със сравнително постоянни посока и наклон. Нека Ω е такъв участък. Тогава Ω се разделя на блокове с размер 15x15 m, и за всеки блок W_i , средната стойност x_i от всички сондажи които блока съдържа е изчислена. Нека w_i е тегло на x_i в W_i . Стойностите x_i са разположени по равномерна но непълна мрежа: някои блокове не съдържат сондажи.

Регуляризираната полувариограма $\gamma^*(h)$ на стойностите x_i може лесно да бъде изчислена. Математическият модел е :

$$\gamma^*(h) = 0,05 + 0,009(1 - e^{-h/8})$$

където h е премерено в единици от 15 метра. Този модел допуска ефект на включенията $N=0,05$.

Зависимостите между дисперсиите в площите, може да бъде изчислена използвайки стойностите x_i . Две стойности са особено важни: очакваната дисперсия на w_i

в Ω , която е $E[\sigma^2(w_i \text{ в } \Omega)] = 0,14$, и очакваната дисперсия на w_i в W_i . Последната дисперсия е грешката на пресмятането на блокове с размер 15x15 метра когато те са пресметнати по средната стойност на пробите които съдържат. Би трябвало да е равна на ефекта на включенията на полувариограмата. Посредством линейни екстраполации получаваме $E[\sigma^2(w_i \text{ в } W_i)] = 0,05$.

За пресмятане на блок W , може да вземем предвид средните стойности на сондажите вътре в W (ако ги има) и средните стойности на сондажите в блоковете обкръжаващи W . Ако n е броя сондажи които са ангажирани за стойност W , кригинг оценката на W е:

$$\mu_K = \sum_{i=1}^n b_i x_i$$

с дисперсия:

$$\sigma_K^2 = \bar{\sigma}(W; W) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_i b_j \sigma(w_i; w_j) - 2 \sum_{i=1}^n b_i \bar{\sigma}(w_i; W).$$

$\bar{\sigma}(W; W)$ е дисперсията на W в Ω . Тя може да бъде пресметната използвайки зависимостите между дисперсиите:

$$\bar{\sigma}(W; W) = E[\sigma^2(w_i \text{ в } \Omega)] - E[\sigma^2(w_i \text{ в } W_i)] = 0,09$$

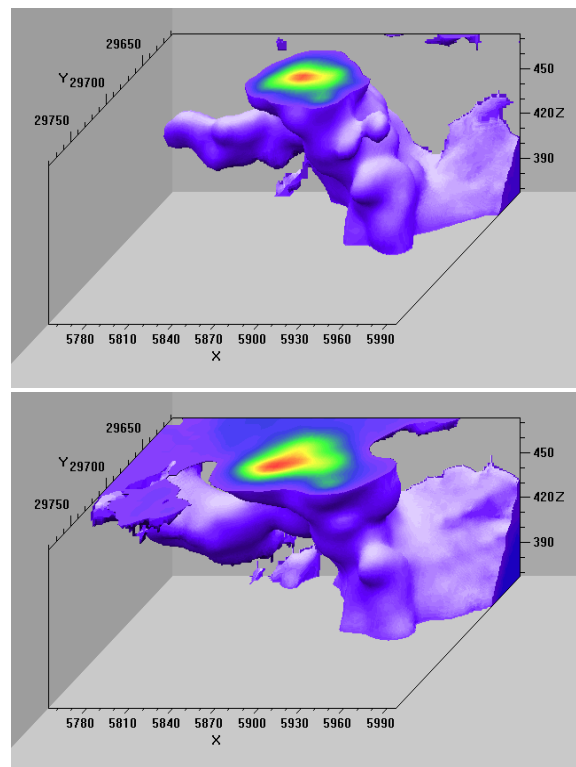
$\bar{\sigma}(w_i; w_i)$ дисперсията на w_i в Ω :

$$E[\bar{\sigma}(w_i; w_i)] = E[\sigma^2(w_i \text{ в } \Omega)] = 0,14.$$

Ако $i \neq j$, $\bar{\sigma}(w_i; w_j)$ е ковариацията между w_i и w_j . Тя може да бъде пресметната от полувариограмата $\gamma(h)$ (Lantuejoul, 2002) и съответния модел, който е представен на фиг. 3.

Интерпретация на резултатите

Показаните на фиг. 3 резултати показват, че има известно "разширяване" на геостатистическия модел, в зависимост от избора на размера на домейните. Разликата в тоталните запаси, пресметнати по двата размера на домейните, е повече от 25%, което е твърде съществено при планирането на добива, след проведеното експлоатационно проучване. В по-голямата си част проблемът при геостатистическата обработка се свежда до избора на начина на опробване – взема се проба на всеки линеен метър от прокараните подземни сондажи. Това довежда до изключителна силна "кълстеризация" по протежение на сондажите. В тази връзка, в рудника са правени опити за съставяне на т.нар. "композици", като за удачен се е смятало обединение между 3-5 m, но не е известно да е получен устойчив резултат. Във всички случаи е очевидно, че промени в общата конфигурация на модела не се наблюдават. Това се дължи на устойчивия характер на вариограмните модели.



Фиг. 3 Тримерни "домейн"-модел на находището; моделът в горната част на фигурата е построен по домейни с размери 10x10x10, а моделът отдолу е по домейни 15x15x15; за двата модела са ползвани общо 4 кълстера

Заклучение

Има две практически трудности в прилагането на кригинг формализма за обработка на неравномерно разположени в пространството огромно количество проби – над 5000. Първо, избор на математическа функция за представяне на тренда. Това е проблем срещан във всички анализи на тренд повърхнина. Второ и по важно, ковариограмата на остатъка трябва да бъде максимално точно пресметната. Има редица трудности в изпълняването на това пресмятане, някои от които са посочени в тази статия. От различните методи които са предложени, най-ефикасният е базиран на представата за обща ковариация и коректната ѝ оценка, която е най-добре представена в Goovaerts (1997) и Journel & Huijbregts (1978).

Предлаганата методика има устойчив характер и практически е инвариантна спрямо начина и пространственото разположение на пробите – сравни двете геометризации, които са показани на фиг. 3. Ползването на методиката, заедно с ползването на формализма на обединяването на пробите в т.нар. "композици", е също перспективно направление, въпреки очакванията за по-силен изглаждащ ефект върху геостатистическите модели.

Литература

Бакърджиев, С., К. Русков, А. Аризанов. 2004. Устойчив, негаусов геостатистически модел на масивно медно-златно находище. – Год. МГУ "Св. Иван Рилски", 47, св. 1, 15-19.

- Марголин, А. 1974. *Оценка запасов минерального сырья – математические методы*. М., Недра.
- Agterberg, F. P. 1982. Recent developments in geomathematics. – *Geo-Processing*, 2, 1-32.
- Chiles, J.-P., P. Delfiner. 1999. *Geostatistics: Modeling Spatial Uncertainty*. Wiley & Sons.
- Goovaerts, P. 1997. *Geostatistics for Natural Resources Estimation*. Oxford University Press.
- Journel, A. 2002. Combining knowledge from diverse sources: an alternative to traditional data independence hypotheses. – *Math. Geol.*, 34, 5.
- Journel, A. G., C. Huijbregts. 1978. *Mining Geostatistics*. Academic Press.
- Lantuejoul, C. 2002 *Geostatistical Simulation: Models and Algorithms*. Springer-Verlag

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

ГЕОЛОЖКИ ПРЕДПОСТАВКИ ЗА ИДЕНТИФИЦИРАНЕ НА ПЕРСПЕКТИВНИ ВОДОНОСНИ СТРУКТУРИ ЗА СЪХРАНЯВАНЕ НА ПРИРОДЕН ГАЗ И CO₂ В СЕВЕРОИЗТОЧНА БЪЛГАРИЯ

Васил Балинов, Мариана Дончева, Ефросима Занева-Добранова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; geoenergy@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Разработените от авторите в предшествващи изследвания методични подходи при идентифициране на перспективни водоносни структури за съхраняване на природен газ и CO₂ са приложени за част от Североизточната България. Те са базирани на основните изисквания за пригодност на геоложките обекти и са обвързани с конкретни геоложки предпоставки, осигуряващи тези изисквания: литоложки, структурно-тектонски, сеизмотектонски, хидрогеоложки, петрофизични, термобарични и др.

Във фанерозойския разрез от изследваната територия се разглеждат дефинираните за Северна България регионални резервоарни системи. Те се характеризират със специфични литоложки особености и развитие и представляват интерес от гледна точка на съхраняване на природен газ и CO₂. Структурно-тектонските условия на Мизийската платформа (Варненската моноклинала, Северобългарския свод, Александрийската депресия) и Долнокамчийското понижение обуславят присъствието на различни типове геоложки структури. Към тях са привързани различни типове природни капани, част от които отговарят на изискванията за съхраняване на природен газ и CO₂. Сеизмичната и неотектонската обстановка е разнообразна (основно ниска до средна и рядко повишена), което обуславя различната земетръсна активност и поведение на разломните нарушения в неотектонското развитие на територията. Твърде разнообразни са хидрогеоложките условия в дефинираните природни резервоарни системи, което влияе съществено върху избора на перспективни обекти. Например, природният резервоар, свързан с горноюрско-долнокредния проницаем комплекс, въпреки високия капацитивен и филтрационен потенциал, съдържа пресни води с активен хидродинамичен режим, което го прави непригоден за съхраняване на природен газ и CO₂. Дефинираните резервоарни системи се характеризират с твърде разнообразен строеж и петрофизични показатели на колекторните и изолиращите задруги, което влияе върху пригодността на природните капани за съхраняване на природен газ и CO₂. Термобаричните условия на резервоарните системи и природните капани също влияят съществено върху пригодността на геоложките структури. На базата на анализа на геоложките условия и свързаните с тях критериални показатели във фанерозойския разрез на изследваната територия са установени перспективни за съхраняване на природен газ и CO₂ водоносни структури, привързани към девонски, триаски, средноюрски и палеогенски резервоарни системи.

GEOLOGICAL PRECONDITIONS FOR IDENTIFYING OF PERSPECTIVE AQUIFER STRUCTURES FOR NATURAL GAS AND CO₂ STORAGE IN NORTH-EASTERN BULGARIA

Vassil Balinov, Mariana Doncheva, Efrossima Zaneva-Dobranova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; geoenergy@mgu.bg

ABSTRACT. The methodical approaches for identifying of perspective aquifer structures for natural gas and CO₂ storage indicated by the authors in previous works are applied for a part of North-Eastern Bulgaria. They are based on the main requirements for the suitability of the geological sites and are connected to concrete geological preconditions ensuring the: lithologic, structural-tectonic, seismotectonic, hydrogeological, petrophysical, thermobaric and other requirements.

The regional reservoir systems defined for Northern Bulgaria are examined in the Phanerozoic section of the studied territory. They are characterized by specific lithological features and development and are of great interest for the natural gas and CO₂ storage. The structural-tectonic conditions in the Moesian Platform (the Varna Monocline, the North Bulgarian Uplift and the Alexandria Depression) and the Dolna Kamchia Depression determine the presence of different types of geological structures. Different types of natural traps are bounded to them. Some of these traps correspond to the requirements for natural gas and CO₂ storage. The seismic and neotectonic situation is variable (basically low to middle and in rare cases higher), which determines different earthquake activity and behavior of the fault breaks in the neotectonic development of the territory. The hydrogeological conditions in the defined natural reservoir systems are too variable and this greatly influences the choice of perspective sites. For example, the natural reservoir connected to the Upper Jurassic – Lower Cretaceous permeable complex, in spite of its high capacity and filtration potential, contains fresh water with active hydrodynamic regime and this fact makes it unsuitable for natural gas and CO₂ storage. The defined reservoir systems are characterized by too different structure and petrophysical properties of the reservoir and sealing formations and this influences the suitability of the natural traps natural gas and CO₂ storage. The thermobarical conditions of the reservoir systems and the natural traps also greatly influence the suitability of the geological structures. Perspective aquifer structures for natural gas and CO₂ storage, connected to Devonian, Triassic, Middle Jurassic and Paleogene reservoir systems, are registered on the basis of the geological conditions' analysis and the criteria parameters in the Phanerozoic section of the studied territory.

Въведение

Разработените от авторите в предшествващи изследвания методични подходи при идентифициране на перспективни водоносни структури за съхраняване на природен газ и CO₂ (Балинов и др., 2007; 2008а; 2008б) са приложени за част от Североизточна България (Северобългарски свод, Александрийска депресия, Варненска

моноклинала и Долнокамчийско понижение). Те са базирани на основните изисквания за пригодност на геоложките обекти и са обвързани с конкретните геоложки предпоставки: литоложки, структурно-тектонски, сеизмотектонски, литолого-физични (петрофизични), хидрогеоложки и термобарични.

Литоложките и петрофизичните предпоставки обуславят присъствието в седиментните разрези на проницаеми (колекторни) и труднопроницаеми (изолиращи) скали (задруги, комплекси). При определени взаимоотношения помежду им и благоприятни петрофизични качества те формират различни типове природни резервоари. От гледна точка на съхраняването на природен газ и CO₂ интерес представляват резервоарните системи в дълбочинния интервал 500-2500 m. Той съответства на изискванията за минималната дълбочина на обектите за съхраняване на CO₂ (около 800 m), препоръчителната максимална дълбочина (2500 m) и на световния опит относно оптималния интервал за съхраняване на природен газ (500-1500 m). По-специално внимание е отделено на резервоарните системи, съдържащи води с повишена минерализация, които не представляват интерес за битови и други цели.

Ролята на структурно-тектонските предпоставки е свързана с формирането на различни типове локални структури и природни капани, които при благоприятно съчетание на други фактори, представляват интерес като локални обекти за съхраняване на природен газ и CO₂.

Сеизмотектонските предпоставки имат непосредствено отношение както към избора на перспективни структури, така и към проблемите на геоложкия риск, свързани с възможното нарушаване на целостта на изградените вече хранилища на природен газ и CO₂ в резултат на неотектонското развитие на териториите, в които са разположени локалните обекти.

Хидрогеоложките предпоставки са свързани с хидрохимичните показатели на водите, които определят пригодността им за различни цели и свидетелстват по косвен път за техния режим, както и с хидродинамичните показатели, които имат важна роля при избора на перспективни структури и условията на съхраняване на природен газ и CO₂.

Термобаричните предпоставки имат отношение основно към условията на съхраняване на CO₂. В съответствие с регламентираните изисквания (Metz et al., 2005; Chadwick et al., 2007) CO₂ трябва да се намира в надкритични условия ($p_{кр}=71.9 \text{ bar}$, $t_{кр}=34.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Такива условия съществуват на дълбочини над 800 m. Термобаричните условия са пряко свързани също така с количествата на съхранявания природен газ и CO₂ в локалните структури и се разглеждат при прогнозните им оценки.

Анализ и оценка на геоложките предпоставки Природни резервоарни системи

Резервоарните системи се разглеждат на фона на дефинираните във фанерозойския разрез от Северна България преобладаващо проницаеми и труднопроницаеми регионални комплекси (РПК и РТК): девон-карбонски РПК, пермски РТК, долнотриаски РПК, долнотриаски РТК, среднотриаски РПК, горнотриаско-средноюрски РТК, горноюрско-долнокреден РПК, долнокреден РТК (Балинов, 1975; Калинко, 1976; Боков, Чемберски, 1987). Те формират четири регионални природни резервоара (РПР), свързани с едноименните

РПК: девон-карбонски, долнотриаски, среднотриаски и горноюрско-долнокреден. В Североизточна България те се характеризират с редица специфични особености относно тяхното развитие, стратиграфски обхват, строеж и литолого-физични показатели. Те се намират на различна дълбочина поради разнообразните тектонски условия. Значителните хиатуси в седиментния разрез понякога са причина за отсъствието на някои проницаеми и труднопроницаеми комплекси. Поради това част от отделените природни резервоари не присъстват в отделни участъци от изучаваната територия, а други имат разнороден стратиграфски обхват.

В палеогенския разрез на Североизточна България са отделени преобладаващо проницаеми и труднопроницаеми литолого-физични тела (ЛФТ), с които са свързани резервоарни системи от горнопалеоценско-еоценския и олигоценския разрез (Балинов, 1975; Дешев, 1976).

В *палеозойския разрез* интерес представлява природният резервоар, свързан с девон-карбонския проницаем комплекс. Той е развит в североизточната част на Северобългарския свод, на дълбочина от 800 до 1000 m. Представен е от разнообразни карбонатни скали, обособени в няколко задруги. Широко разпространение имат доломитната задруга (ДЗ) и задругата на ивичестите варовици (ЗИВ). С ограничено разпространение са задругата на интракластичните и грудкови варовици (ЗИГВ) и задругата на органогенните варовици (ЗОВ – долен карбон). На места размивът на палеозойските наслаги е значителен, в резултат на което присъства само доломитната задруга (ДЗ). Карбонатните скали са представени от микро-дребнозърнести, интракластични и грудкови варовици, доломити и доломитизирани варовици. Общата дебелина на проницаемия комплекс е над 280 m. Колекторите са от смесен – порно-каверново-пукнатинен тип. Те се характеризират с ниски вместимостни и благоприятни филтрационни показатели. Широкото развитие на макро- и микропукнатини създава хидродинамична връзка по целия разрез на комплекса, а на места и с отгорележащите юрски теригенни скали.

Средноюрската труднопроницаема задруга изпълнява ролята на покривка. В тясна ивица от североизточната част на Толбухинско-Ветринския блок към нея се приобщават преобладаващо труднопроницаемите долнопермски седименти. Покривката е изградена от аргилити, неваровити, различно алевритови, в незакономерно редуване с глинести алевролити. Сред тях се съдържат прослойки и пластове от пясъчници. Те са дребно- до среднозърнести, в различна степен споени. Дебелината на преобладаващо труднопроницаемия комплекс варира в границите от 70 до 270 m. Изолиращите му качества са променливи, поради присъствието на проницаеми пясъчникови пластове, което на места е значително.

В *мезозойския разрез* интерес представляват природните резервоари, свързани с долнотриаските, среднотриаските и средноюрските проницаеми седименти.

Долнотриаският проницаем комплекс представлява интерес в западната част на Северобългарското издигане, южната част на Александрийската депресия и южната част на Варненската моноклинала. Разположен е на дълбочина около 1700 m. Представен е от Червеноцветната пясъчничова задруга (ЧПЗ). Изграден е от разноцветни и разнозърнести пясъчници с чести прослойки от алевролити и аргилити. Дебелината му в западната част на Северобългарското издигане достига 260 m, а в южната част на Варненската моноклинала - 100 m. Колекторите са от порен тип и се характеризират с благоприятни вместиимости и филтрационни свойства (III клас) (Балинов и др., 1977). Към проницаемия комплекс в южната част на Варненската моноклинала се приобщават и вулканогенно-теригенни наслаги на долнопермския комплекс, които в този участък съдържа проницаеми пясъчничови пластове.

Ролята на покривка изпълнява долнотриаският труднопроницаем комплекс, развит в западната част на Северобългарското издигане. Изграден е основно от аргилити. Те са разноцветни, неравномерно алевритови и неваровити. Като тънки прослойки присъстват фино- до дребнозърнести алевролити и пясъчници, неваровити. Дебелината му се изменя от 219 до 411 m. Труднопроницаемият комплекс има сравнително еднороден литоложки строеж. По данни от лабораторни изследвания скалите притежават относително благоприятни изолиращи качества (класове D и E) (Йорданов и др., 1985). В южната част на Варненската моноклинала ролята на покривка изпълнява средноюрската труднопроницаема задруга. Тя има сложен строеж поради съдържащите се в нея разновъзрастни и разнородни по литоложки състав наслаги. В разреза присъстват аргилити, чисти до слабо глинести афанитови варовици и аргилити, неваровити до варовити, слабо алевритови, на места прехождащи в мергели. Общата дебелина рядко превишава 100 m. Изолиращите качества на задругата са променливи поради присъствието на места в разреза на проницаеми пластове.

Среднотриаският проницаем комплекс представлява интерес в западната част на Северобългарското издигане и южната част на Александрийската депресия, където е разположен на дълбочина около 1200 m. Представен е от карбонатни наслаги – варовици и доломити. Варовиците са микро- до дребнокристалинни, отчасти оолитни, отчасти псевдобрекчовидни. Доломитите са микрокристалинни. Срещат се и много тънки прослойки или включения от анхидрит. Варовиците заемат по-голямата част от разреза. Дебелината на комплекса варира от 145 до 455 m. На места към него се приобщават проницаемите наслаги от основата на средноюрския преобладаващо труднопроницаем комплекс, които разширяват неговия обем и стратиграфски обхват. Колекторите притежават променливи вместиимости и филтрационни свойства. Те са в значителна степен напукани. Откритата им вместиимост варира от единици до 16%. Те са от пукнатинен или порно-пукнатинен тип. По филтрационни свойства са отнесени към класовете от III до V.

Средноюрската труднопроницаема задруга, чиято дебелина достига 105 m, изпълнява ролята на покривка. Представена е от аргилити, които са прослоени от

алевролити и пясъчници. Алевролитите са пясъчливи и варовити. Пясъчниците са дребно- до среднозърнести, кварцови, неваровити. На места разрезът е представен основно от алевролити.

В обхвата на средноюрската труднопроницаема задруга се съдържат проницаеми пясъчничови тела, които участват във формирането на резервоарни системи със зонално и локално развитие. Те заемат различни части на разреза. Присъстващите в долната и горната част пясъчничови тела контактират на отделни места с долулежания среднотриаски проницаем комплекс и разположения отгоре горноюрско-долнокреден комплекс и формират единни резервоарни системи.

В средната част на разреза проницаемостта на пясъчничово тяло формира природен резервоар със зонално развитие. То е разположено на дълбочина около 1100 m. Изградено е от пясъчници в редуване с алевролити и аргилити. Дебелината му достига 48 m. Вместиимостните му свойства са променливи. Откритата порестост варира от 10 до 25%, средно 17%. Проницаемостта се изменя от 1 до 4000 md. Покривката е изградена от незакономерно редуване на аргилити, глинести алевролити и глинени. Дебелината ѝ варира от 27 до 70 m.

В *терциерния разрез* интерес представляват палеогенските и олигоценските проницаеми седименти от Варненската моноклинала и Долнокамчийското понижение. Те формират сложни по строеж резервоарни системи, което се предопределя от незакономерното редуване на проницаеми (пясъци, пясъчници, конгломерати, варовици) и труднопроницаеми (глини, глинести алевролити, мергели, аргилити и др.) пластове и прослойки с различни дебелини, площна неиздържаност (поради изклонване или фашиално заместване) и сложни пространствени взаимоотношения. Дебелините на проницаемите тела се изменят в широки граници – от единици до няколко десетки метри, като нарастват в южната част на Долнокамчийското понижение. Те се характеризират с твърде разнообразни колекторни показатели (I-V клас).

Преобладаващо проницаемите и преобладаващо труднопроницаемите литолого-физични тела (задруги), изграждат резервоарни системи от пластов и комбиниран (пластово-масивен) тип (Дешев, 1976). В олигоценските седименти присъстват резервоари предимно от литоложки тип, свързани със зони на изклонване на пясъчниковите хоризонти. Посочените особености в строежа на резервоарните системи обуславят присъствието на "литоложки прозорци", чрез които се осъществява хидравлична връзка между етажно разположените системи и подсистеми. В отделни райони проницаемите карбонатни седименти на палеоцена контактират с горнокредни пясъчливо-карбонатни скали, образувайки единен природен резервоар. Към такъв резервоар е привързано газовото находище "Галата". С природен резервоар от литоложки ограничения тип е свързана газовата акумулация край с. Старо Оряхово.

Структурно-тектонски предпоставки

На основата на сеизмичните проучвания и сондирането в изучаваната територия от Североизточна България са

отделени около 25 локални структури (Боков, Чемберски, 1987). Те са привързани към различни стратиграфски комплекси – девонски, пермски, триаски, горноюрско-валанжински, долнокреден, горнокреден и палеогенски (горноеоценски и олигоценски). Значителна част от тях са с неизяснен дълбочинен строеж.

В резултат на проведените от авторите допълнителни изследвания (реинтерпретация на сеизмични разрези, структурно-тектонски построения и др.) са установени нови, по-широкообхватни структури, а част от регистрираните са потвърдени. Изборът на перспективни за съхраняване на природен газ и CO₂ структури е направен въз основа на анализа на структурните планове по различни стратиграфски нива, съпоставени с картите на природните резервоари.

В палеозойския и мезозойския разрез, в участъците на присъствие на перспективните природни резервоари, локалните позитивни структури са добре изразени върху структурния план по долнището на средноюрския комплекс. В палеогенския разрез от Варненската моноклинала и Долнокамчийското понижение присъствието на такива структури е добре изразено върху структурния план по горнището на средноеоценските седименти.

Отделените седем перспективни структури са разположени в различни участъци на Северобългарския свод, южната част на Долнокамчийското понижение и южната част на Варненската моноклинала. В някои от тях присъстват повече от един потенциално перспективни природни капани.

Сеизмотектонски предпоставки

Тяхната роля е пряко свързана с поведението на разломните нарушения в тектонската еволюция на Североизточна България. В резултат на старокимерските тектонски движения по тях са обособени различни по големина и дивелация тектонски блокове (Боков, Чемберски, 1987). Разгледаните структури, формирани в палеозойския и долната част на мезозойския разрез, са усложнени от допълнителни разломно-разседни нарушения. В юрско-кредния и палеогенския разрез голяма част от тези нарушения са погребани. Данните от тектонското напукване и физичната анизотропия на различните типове скали в диапазона ранна креда-късен палеоцен свидетелстват за устойчива тенденция на ротация на осите на компресия в тектонското поле на Североизточна България (Shanov, 1990). Те са добра основа за идентифициране на тектонски нарушения с характеристики на съвременни активни разломи и оценка на възможното им въздействие върху локалните структури.

На базата на сеизмотектонски изследвания в Североизточна България се отделят три зони с повишена потенциална сеизмичност: Горнооряховска, Шуменска и Калиакренска (Костадинов и др., 1992). Те се характеризират със силна нарушеност на земната кора, като част от разломните дислокации са с неотектонска активност. Налице са също така зони с повишени тангенциални напрежения, по които могат да възникнат нови разломи, генериращи огнища на земетресения. В

тези сеизмични зони попада по-голямата част от изучаваната територия, с изключение на североизточните участъци от Северобългарския свод.

Хидрогеоложки предпоставки

В изучаваната територия от Североизточна България интерес представляват девонският, триаският, средноюрският и палеогенските водоносни комплекси, тясно свързани с развитието на отделените перспективни природни резервоари.

Девонският водоносен комплекс в централната и източната част на Северобългарския свод, който е изграден от карбонатни скали, е свързан с едноименните резервоарни системи. Водите са с минерализация от 2 до 30 g/l. Те са напорни, пукнатинно-карстови. Приведените към прясна вода пиезометрични нива закономерно се изменят от + 54.8 m до +16.5 m. Водите са слабообилни, хлоридно-натриев тип. Коефициентът на филтрация е нисък (около 10⁻² m/d).

Долно- и среднотриаските водоносни комплекси от западната част на Северобългарския свод и Александрийската депресия имат близка хидродинамична характеристика. Пясъчниците (долен триас) и варовиците и доломитите (среден триас) имат ниска хидропроводимост (от 0.3 до 5.6 d cm/cP). Дебитите се изменят в границите от 2.4 до 50 m³/d. Пиезометричните нива са от -30 до -47 m. По химичен състав долнотриаските води са солени, минерализирани (от 30 до 65 g/l). Водите са хлор-калциев тип. Високо е съдържанието на стронций, желязо, бром, йод, метаборна киселина и амоний, което е доказателство за добра закритост на водоносните тела. В среднотриаския комплекс има добре изразена вертикална хидрохимична зоналност (минерализацията нараства от 21 до 77 g/l).

Средноюрският комплекс съдържа водоносни хоризонти в западната част на Северобългарския свод и Александрийската депресия, а във Варненската моноклинала той е труднопроницаем (водоупор). Водоносни са пясъчниците, от които са получени протоци с променливи дебита – от 3.4 до 47 m³/d. Пиезометричните нива са от - 4.8 до 52 m. По химичен състав водите в долната част на средноюрския комплекс са минерализирани – от 15.9 до 26.3 g/l. Те са от хлор-калциев и хлор-магнезиев тип. Съдържат микрокомпонентите йод, бром, бор, амоний и др., което е доказателство за закритост на водоносните пластове. В горната част на комплекса водите са с близки параметри до тези от горноюрско-долнокредния карбонатен комплекс, поради хидродинамичната връзка между тях.

Водоносните тела и хоризонти в еоценския разрез на Долнокамчийското понижение са интересни от гледна точка на техните капацитивни и продуктивни възможности. Изграждащите ги теригенни и теригенно-карбонатни скали имат относително добра проводимост. Ориентировъчните стойности са в границите от 5-10 до 30-40 m²/d. Отсъстват представителни данни за пиезометричните нива. Очакваните стойности при условия на водонапорен режим са от порядъка на десетки метри над морското равнище. По химичен състав водите са солени, с обща

минерализация от 8-10 до 40-50 g/l. Главни компоненти са хлоридите на натрия. Сулфатредукционни процеси обуславят много ниско съдържание на сульфати и относително повишено съдържание на бикарбонати. Високо е съдържанието на йод (от 10-12 до 35-50 mg/l) и бром (до 50-60 mg/l). Водите се характеризират с повишена до висока температура. Според дълбочината на залягане на водоносните тела и въздействието на конвективен пренос на топлина от по-дълбоките нива, пластовите температури на водите се изменят в границите от 30 до 65°C. Високата и относително устойчива във времето минерализация в южните и централните части на понижението е доказателство за добра изолираност на водоносните тела и структурите от атмосферно-инфилтрационния водообмен.

В долните нива на олигоценския разрез са идентифицирани малки по обем водоносни тела, вместиени в доминиращите в разреза глинести седименти.

Долноеоценският водоносен хоризонт във Варненската моноклинала се характеризира с относително високи вместиимостни и филтрационни характеристики на изграждащите го теригенни и карбонатни скали. В целия си обхват водоносният хоризонт е в режим на активен водообмен и инфилтрационно атмосферно подхранване. Това обуславя ниска минерализация на водите и понижено присъствие на хлоридни компоненти. В обхвата на южната част на Авренското стъпало водоносните хоризонти не са засегнати от разломно-разседни дислокации и имат надеждни горни и долни водоупори.

Олигоценските водоносни тела от Варненската моноклинала са привързани към локално развити проницаеми тела и са с добра хидрогеоложка закритост.

Основни резултати

На базата на анализа и оценката на геоложките условия за съхраняване на природен газ и CO₂ във водоносни формации в райони от Североизточна България (Варненската моноклинала, Долнокамчийското понижение, Северобългарския свод и Александрийската депресия), са идентифицирани перспективни водоносни структури, които представляват потенциални хранилища на природен газ и CO₂. Те са привързани към различни стратиграфски нива – от девона до горния еоцен. Дълбочината им варира в граници от 500 до 1700 m.

Локалните структури и свързаните с тях природни капани са от различен тип – структурни (антиклинални или брахиантиклинални) или литоложки ограничени. По предварителни оценки те отговарят на изискванията за съхраняване на природен газ и/или CO₂ във водоносни структури. В границите на идентифицираните перспективни структури в редица случаи са дефинирани повече от един природни капани, с различна стратиграфска привързаност.

Колекторните задруги, с които са свързани перспективните природни капани, са изградени от теригенни или карбонатни скали. Теригенните колектори са от порен тип. По прогнозни оценки техните количествени

показатели са в границите на основните критериални изисквания. Значителната литоложка изменчивост определя вариациите на вместиимостните и филтрационните им свойства. Порестостта е в границите от 5 до 30%, като преобладаващите стойности са между 15 и 20%. Проницаемостта се изменя от няколко единици до няколко стотици милидарси. Ефективната дебелина на колекторните задруги в отделните природни капани е от 10 до 70 m. Прогнозният капацитет варира в широки граници – от няколко десетки до няколко стотици млн. t, по отношение на CO₂ и от няколко стотици млн. m³ до няколко млрд. m³, по отношение на природния газ.

Карбонатните колектори, с които са свързани част от перспективните природни капани, са от смесен тип, най-често порно-каверново-пукнатинен. Те се характеризират с ниски вместиимостни показатели (пукнатинно-каверновата вместиимост не превишава 1%) и с благоприятни филтрационни качества. Поради значителната дебелина на карбонатните колекторни задруги прогнозният капацитет на природните капани достига няколко стотици млн. t по отношение на CO₂. Тези структури не се препоръчват за съхраняване на природен газ.

В палеозойския разрез са отделени две перспективни структури, разположени в североизточната част на Северобългарския свод. Те са свързани със средно- и горнодевонските карбонатни колектори.

В мезозойския разрез са идентифицирани две перспективни структури. Едната се намира в южната част на Варненската моноклинала и е свързана с перм-триаските кластични проницаеми седименти. Другата обхваща участъци от западната част на Северобългарския свод и южната част на Александрийската депресия. В нея са установени три природни капана, свързани с кластичните и карбонатните долнотриаски, среднотриаски и средноюрски колекторни задруги.

В терциерния разрез са отделени три перспективни структури. Едната се намира в южната част на Варненската моноклинала и в нея кластичните колектори са с долноеоценска възраст. Другите две са разположени в южната част на Долнокамчийското понижение. В тях колекторите са представени от пясъчниците и варовиците на средноеоценско-горнокредните седименти и от пясъчниците на горния еоцен.

Перспективните водоносни структури в палеозойския и мезозойския разрез се препоръчват основно за съхраняване на CO₂, а тези от терциерния разрез – за съхраняване на природен газ.

За всяка една от перспективните водоносни структури и свързаните с тях природни капани са оценени основните прогнозни показатели на потенциалните хранилища на природен газ и CO₂.

Литература

Балинов, В. 1975. *Филтрационни и вместиимостни свойства на естествените проницаеми среди и закономерности в тяхното изменение и*

- разпространение в мезо-каинозойските отложения от Северна България. Автореф. докт. дис., С., ВМГИ.
- Балинов, В., Р. Венева, Е. Дешев. 1977. Оценяваща схема и литолого-физична характеристика на поровите колектори в Северна България. – *Нефтена и въглищна геология*, 6, 41-52.
- Балинов, В., М. Дончева, Е. Занева-Добранова. 2007. Геоложки предпоставки за съхраняване на природен газ във водоносни структури в палеогенския разрез от Варненската моноклинала и Долнокамчийското понижение (принципи и методични подходи). – *Год. МГУ*, 50, св. 1, *Геология и геофизика*, 9-14.
- Балинов, В., Е. Занева-Добранова, М. Дончева. 2008а. Геоложки предпоставки, принципи и критерии при идентифицирането на перспективни геоложки структури за подземно съхраняване на въглероден диоксид (CO₂) в България. – *Год. МГУ*, 51, св. 1, *Геология и геофизика*, 10-15.
- Балинов, В., М. Дончева, Е. Занева-Добранова. 2008б. Методични подходи при идентифициране на перспективни водоносни структури за съхраняване на въглероден диоксид. – *Научно-техническа конференция с международно участие "Нефтегазоносна перспективност на Балканско-Черноморския регион"*, Варна, 172-180.
- Боков, П., Х. Чемберски (ред.). 1987. *Геоложки предпоставки за нефтегазоносността на Североизточна България*. С., Техника, 332 с.
- Дешев, Е. 1976. *Колектори и флуидоупори в отложенията на палеогена от Североизточна България, във връзка с тяхната нефтегазоносна перспективност*. Дисертация. С., ВМГИ.
- Йорданов, Й., В. Балинов, Е. Дешев, И. Сапунджиева. 1985. О методике количественной оценки изолирующих свойств труднопроницаемых пород. – *Неф. и въгл. геол.*, 21, 34-41.
- Калинко, М. (ред.). 1976. *Геология и нефтегазоносность Северной Болгарии*. М., Недра, 242 с.
- Костадинов, Я., С. Шанов, Ю. Карагюлева. 1992. Сейсмотектоническое прогнозирование и районирование Северо-Восточной Болгарии. – *Geologica Balcanica*, 22, 1, 83-104.
- Chadwick, A., R. Arts, C. Bernstone, F. May, S. Thibean, P. Zweigel (Eds.). 2007. *Best practice for the storage of CO₂ in saline aquifers*. – Observations and guidelines from the SACS and CO₂ STORE projects.
- Metz, B., O. Davidson, H. Coninek, M. Loos, L. Meyer (Eds.) 2005. *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, New York.
- Shanov, S. 1990. Tectonic stress fields in Northeast Bulgaria. – *Geologica Balcanica*, 20, 4, 37-47.

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

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА МАНГАНОВИ ТЕХНОЛОГИЧНИ ОТПАДЪЦИ

Маргарита Василева, Иван Нишков, Ирена Григорова, Божидар Денев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; marvas@mgu.bg; iniskov@gmail.com

РЕЗЮМЕ. През продължителния период на експлоатация на мангановорудно находище в Босна и Херцеговина, са натрупани значителни количества технологични отпадъци, получени при преработката на манганова руда. В настоящата работа се привеждат данни от извършените зърнометрични, химични и минераложки изследвания на технологичните отпадъци от дейността на различните инсталации на обогатителната фабрика, с цел изясняване възможностите за тяхното оползотворяване, като потенциална суровина за производството на манганов концентрат. Получените резултати могат да бъдат използвани при разработването на технология за производство на манганов концентрат от стари отпадни продукти.

ON THE POSSIBILITY OF UTILIZATION OF TECHNOLOGICAL MANGANESE WASTE

Margarita Vassileva, Ivan Nishkov, Irena Grigорова, Bojidar Denev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; marvas@mgu.bg; iniskov@gmail.com

ABSTRACT. During the long period of exploitation of manganese ore deposit in Federation Bosnia and Herzegovina are accumulated considerable quantities technological waste from mineral processing. Granulometric, chemical and mineralogical analyses of the technological waste from different installation on the dressing plant has been performed. This study has purpose to explain the opportunities for manganese waste utilization as potential material for production of manganese concentrate. The obtained data could be using for development of technology for manganese concentrate production from technological waste.

Въведение

През продължителния период на експлоатация на мангановорудно находище в Босна и Херцеговина, са депонирани значителни количества технологични отпадъци, получени при преработката на манганова руда. Мангановорудното находище е от стратиформен (SEDEX) тип и е локализирано сред среднотриаски, вулканогенно-седиментни наслаги (Palinkaš et al., 2008). Рудните тела имат лещовидна форма, и се проследяват с туфити и глинести седименти. Рудните минерали са представени главно от пиролузит, "псиломелан", манганит, хематит, гьотит, браунит, пирит и марказит (Palinkaš et al., 2008). Промислен добив на манганова руда от находището е извършван от 1959 г.

Добиваната руда е била подлагана на промивно обогатяване, като годишното производство на манганов концентрат със съдържание на Mn 35.0% за периода 1959-1973 г. е било от порядъка на 15000-20000 t. През 1973 г. е изградена фабрика за обогатяване чрез промиване на добиваната руда, с производителност 30000 t годишно манганов концентрат, като са направени и спомагателни обекти – отпадъкохранилище и езеро за технологична вода. Този обект, наречен "Стара сепарация" е бил в експлоатация до 1990 г.

През 1981 г. е започнало изграждането на нова обогатителна фабрика, т.нар. "Италианска инсталация", която включва промиване, класиране, обогатяване на промития и класиран продукт в тежка среда, обезводняване и пречистване на отпадъчните води. Инсталацията е била в експлоатация до 1993 година. В настоящия момент, в обогатителната фабрика се извършва реконструкция на технологичната линия за промиване и класиране на мангановата руда. Проучват се възможностите за обогатяване на промитата руда чрез гравитационни методи, с оглед последващо производство на манганов концентрат.

Значителни количества манганови технологични отпадъци са натрупани при дейността на различните инсталации на обогатителната фабрика. Обект на настоящата работа са извършените зърнометрични, химични и минераложки изследвания на технологичните отпадъци, депонирани в отпадъкохранилището на обогатителната фабрика, с цел изясняване възможностите за тяхното оползотворяване, като потенциална суровина за производството на манганов концентрат. Получените резултати могат да бъдат използвани при разработването на технология за производство на манганов концентрат от стари отпадни продукти.

Материал и методика

Изследвани са представителни проби от технологични отпадъци, натрупани през различните периоди на експлоатация на “Стара сепарация” (1973-1980 г.; 1980-1990 г.) и “Италианска инсталация” (1981-1993 г.), подбрани от отпадъкохранилището на обогатителната фабрика. За изучаване на отпадните продукти, са проведени зърнометрични и химични анализи и минераложки изследвания на съответните фракции. Зърнометричният анализ е извършен по комбинирана методика за мокър и сух ситов анализ, като са използвани сита с размер: 0.1 mm; 0.25 mm; 0.4 mm; 1.6 mm; 6 mm и 13 mm. Първоначално чрез мокър ситов анализ е отделяна фракцията “-0.4 mm”. Фракциите “-1.6+0.4 mm”, “-6+1.6 mm”, “-13+6 mm” и “+13 mm” са получени чрез сух ситов анализ. При използването на сита 0.1 mm и 0.25 mm е приложена методика за мокър ситов анализ. Извършени са химични анализи, за определяне химичния състав на получените фракции и съдържанието на манган в тях. Химичните изследвания са направени с помощта на AES-ICP анализ, в ЦНИЛ “Геохимия”, МГУ “Св. Иван Рилски”.

За изучаване минералния състав на технологичните отпадъци, са проведени минераграфски изследвания в отразена светлина под микроскоп на 9 броя слоеви в епоксидна смола полирани препарати – брикети. Препаратите са изготвени от отпадъци от “Стара сепарация” (1980-1990 г. и 1973-1980 г.) и от отпадък от “Италианска инсталация”, съответно от фракции +0.25 mm, -0.25+0.1 mm и -0.1 mm (проби В 2.1; В 2.2; В 2.3; В 3.1; В 3.2; В 3.3; В 9.1; В 9.2; В 9.3). Рудната микроскопия е извършена с поляризационни микроскопи ПОЛАМ-311 и NU-2. Проведени са дифрактометрични рентгенови анализи, за диагностика на минералните фази, присъстващи в отпадъците. Регистрирани са 3 броя дифрактограми на отпадъци от “Стара сепарация” и “Италианска инсталация” – проби В 2.1; В 3.1 и В 9.1 (фракции “+0.25 mm”). Рентгеноструктурните анализи са направени с помощта на дифрактометър TUR-M62, CuK α лъчение, Ni филтър, в Националния музей “Земята и хората”. Извършени са единични количествени рентгено-спектрални микроанализи, за изучаване химизма на отделни минерали, с помощта на сканиращ електронен микроскоп JEOL-JSM 35-CF с микроанализатор Ttacor Northern TN 2000, в Евротест-Контрол, АД.

Резултати от изследванията

Зърнометрични и химични анализи

Резултатите от извършените зърнометрични и химични анализи на представителни проби от технологични отпадъци, депонирани при дейността на обогатителната фабрика през различни периоди, са представени в табл. 1. Получените данни показват, че съдържанието на манган в почти всички отпадъци е високо. Вероятно процесът на дезинтеграция в “Стара сепарация” и “Италианска инсталация” не е бил достатъчно ефективен в продължение на експлоатационния период, което е довело до значителни загуби на мангансъдържащи фази и съответно на метал в технологичните отпадъци. През различните експлоатационни периоди (1973-1980 г. и 1980-1990 г.) “Стара сепарация” е работила с една и съща ефективност на разделяне, поради което добивите на

класите “+0.25 mm”, “-0.25+0.1 mm” и “-0.1 mm”, както и съдържанията на манган в тези три фракции на отпадъците от двата периода, показват много близки стойности (табл. 1).

При сравняване на химичния състав на технологичните отпадъци от “Стара сепарация” и “Италианска инсталация” се вижда, че отпадъците имат сравнително близки съдържания на манган. Съществени различия се установяват обаче, при съпоставката на добива за отделните фракции. Добивът на класа “+0.25 mm” в отпадъка от “Италианска инсталация” е 62.91%, докато добивът на същата класа в отпадъците от “Стара сепарация” е 10.42-10.74%. Фината фракция “-0.1 mm” в отпадъка от “Италианска инсталация” е 25.60%, а в този от “Стара сепарация” е над два пъти повече (55.30 - 58.48%). Получените данни показват, че със “Стара сепарация” в миналото е получаван по-чист концентрат, т.е. концентрат с по-високо съдържание на манган, в сравнение с “Италианската инсталация”, в резултат на по-дългото време на промиване и по-ефективното разделяне на мангановите фази от глинестите минерали, присъстващи в рудата. Анализът на резултатите от проведените зърнометрични и химични изследвания (табл. 1) показва, че технологичните отпадъци от “Стара сепарация” (1980-1990 г. и 1973-1980 г.), както и тези от “Италианската инсталация”, след отстраняването на фината фракция “-0.1 mm”, имат сравнително високи съдържания на манган – съответно: 30.19-33.03%; 33.36-34.85% и 27.9-28.86% и представляват интерес, като потенциална суровина, от която с прилагането на подходяща технология е възможен добив на манганов концентрат. Повишени съдържания на манган (27.55-31.99%) се установяват и в ръчния отпадък от “Стара сепарация”, след отделянето на най-едрата “+13 mm” и най-фината “-0.1 mm” фракции.

Рентгеноструктурни анализи

Данните от проведените дифрактометрични рентгеноструктурни анализи на 3 броя проби – фракция “+0.25 mm” от технологични отпадъци от “Стара сепарация” (1980-1990 г. и 1973-1980 г.) и от “Италианската инсталация” (обр. В 2.1, В 3.1 и В 9.1) показват, че изследваните отпадъци имат сходен минерален състав. В анализираниите 3 проби от отпадни продукти, мангановорудните фази са представени предимно от криптомелан, рентгеноаморфни Mn хидроксида (“вад”), романешит, бирнесит и тодорokit? Не се изключва възможността за присъствие и на вернадит. Терминът “вад” се използва като название за макроскопски землести или прашести, нехомогенни, финодисперсни до рентгеноаморфни Mn хидроксида (Костов, 1993; Post, 1999). В регистрираните дифрактограми се наблюдават уширени рефлексии при около 7.2-7.3 Å, 2.44-2.45 Å и около 1.410 Å, които според литературните източници са с диагностично значение за филоманганата бирнесит (Brown et al., 1971; Frenzel, 1980). Последните два рефлекса са характерни и за мангановорудния минерал вернадит – природен аналог на синтетичната фаза δ -MnO $_2$, разглеждан от някои изследователи като дефектна, структурно неподредена разновидност на бирнесит (Post, 1999; Grangeon et al., 2008).

Таблица 1

Зърнометрични и химични анализи на манганови технологични отпадъци

| Класа (mm) Обр.№ | Добив (%) | "Стара сепарация" от 1980-1990 г. | |
|------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| | | Компоненти (%) | |
| +0.25 Обр. В 2.1 | 10.42 | Al ₂ O ₃ - 7.28; BaO - 0.13; CaO - 1.51; Fe ₂ O ₃ - 8.96; K ₂ O - 2.64; MgO - 1.75; MnO - 38.94; Mn - 30.19; Na ₂ O - 0.07; P ₂ O ₅ - 0.31; P - 0.04; SO ₃ - 0.72; SiO ₂ - 26.38; TiO ₂ - 0.25; З.Н. - 11.73; Влага - 3.29 | |
| -0.25+0.1 Обр. В 2.2 | 34.28 | Al ₂ O ₃ - 7.54; BaO - 0.18; CaO - 1.54; Fe ₂ O ₃ - 8.89; K ₂ O - 2.38; MgO - 1.33; MnO - 42.96; Mn - 33.03; Na ₂ O - 0.05; P ₂ O ₅ - 0.27; P - 0.12; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 21.38; TiO ₂ - 0.21; З.Н. - 12.52; Влага - 3.14 | |
| -0.1 Обр. В 2.3 | 55.30 | Al ₂ O ₃ - 8.41; BaO - 0.12; CaO - 1.66; Fe ₂ O ₃ - 9.25; K ₂ O - 2.43; MgO - 1.65; MnO - 30.98; Mn - 24.02; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.23; P - 0.1; SO ₃ - 0.57; SiO ₂ - 34.04; TiO ₂ - 0.32; З.Н. - 9.76; Влага - 2.2 | |
| Всичко | 100.00 | Al ₂ O ₃ - 7.99; BaO - 0.14; CaO - 1.60; Fe ₂ O ₃ - 9.10; K ₂ O - 2.44; MgO - 1.56; MnO - 35.92; Mn - 27.75; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.25; P - 0.1; SO ₃ - 0.52; SiO ₂ - 28.90; TiO ₂ - 0.28; З.Н. - 10.91; Влага - 2.65 | |
| | | Mn в класа "+0.1 mm" - 32.57 % | |
| "Стара сепарация" от 1973-1980 г. | | | |
| | | Компоненти (%) | |
| +0.25 Обр. В 3.1 | 10.74 | Al ₂ O ₃ - 7.39; BaO - 0.14; CaO - 1.35; Fe ₂ O ₃ - 7.87; K ₂ O - 2.49; MgO - 1.54; MnO - 43.03; Mn - 33.36; Na ₂ O - 0.05; P ₂ O ₅ - 0.21; P - 0.09; SO ₃ - 0.67; SiO ₂ - 22.54; TiO ₂ - 0.22; З.Н. - 12.43; Влага - 3.99 | |
| -0.25+0.1 Обр. В 3.2 | 30.08 | Al ₂ O ₃ - 6.93; BaO - 0.19; CaO - 1.46; Fe ₂ O ₃ - 8.39; K ₂ O - 2.06; MgO - 1.12; MnO - 44.96; Mn - 34.85; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.26; P - 0.11; SO ₃ - 0.52; SiO ₂ - 22.51; TiO ₂ - 0.19; З.Н. - 12.35; Влага - 3.53 | |
| -0.1 Обр. В 3.3 | 58.48 | Al ₂ O ₃ - 9.32; BaO - 0.11; CaO - 1.27; Fe ₂ O ₃ - 9.88; K ₂ O - 2.56; MgO - 1.72; MnO - 26.47; Mn - 20.52; Na ₂ O - 0.07; P ₂ O ₅ - 0.26; P - 0.11; SO ₃ < 0.03; SiO ₂ - 39.89; TiO ₂ - 0.4; З.Н. - 8.91; Влага - 2.71 | |
| Всичко | 100.00 | Al ₂ O ₃ - 8.33; BaO - 0.14; CaO - 1.33; Fe ₂ O ₃ - 9.15; K ₂ O - 2.38; MgO - 1.51; MnO - 33.62; Mn - 26.07; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.25; P - 0.11; SO ₃ - 0.25; SiO ₂ - 32.52; TiO ₂ - 0.31; З.Н. - 10.26; Влага - 3.08 | |
| | | Mn в класа "+0.1 mm" - 34.5 % | |
| "Италианска инсталация" | | | |
| | | Компоненти (%) | |
| +0.25 Обр. В 9.1 | 62.91 | Al ₂ O ₃ - 7.68; BaO - 0.18; CaO - 1.13; Fe ₂ O ₃ - 8.49; K ₂ O - 2.83; MgO - 1.54; MnO - 37.23; Mn - 28.86; Na ₂ O - 0.27; P ₂ O ₅ - 0.22; P - 0.1; SO ₃ - 0.47; SiO ₂ - 28.86; TiO ₂ - 0.24; З.Н. - 10.96; Влага - 2.63 | |
| -0.25+0.1 Обр. В 9.2 | 11.49 | Al ₂ O ₃ - 6.98; BaO - 0.2; CaO - 1.17; Fe ₂ O ₃ - 9.64; K ₂ O - 2.56; MgO - 1.41; MnO - 35.99; Mn - 27.9; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.28; P - 0.12; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 29.96; TiO ₂ - 0.24; З.Н. - 10.78; Влага - 2.98 | |
| -0.1 Обр. В 9.3 | 25.60 | Al ₂ O ₃ - 9.09; BaO - 0.11; CaO - 1.08; Fe ₂ O ₃ - 9.56; K ₂ O - 2.72; MgO - 1.75; MnO - 20.98; Mn - 16.26; Na ₂ O - 0.07; P ₂ O ₅ - 0.24; P - 0.1; SO ₃ - 0.19; SiO ₂ - 44.08; TiO ₂ - 0.39; З.Н. - 9.29; Влага - 3.64 | |
| Всичко | 100.00 | Al ₂ O ₃ - 7.96; BaO - 0.16; CaO - 1.12; Fe ₂ O ₃ - 8.90; K ₂ O - 2.77; MgO - 1.58; MnO - 32.93; Mn - 25.52; Na ₂ O - 0.19; P ₂ O ₅ - 0.23; P - 0.1; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 32.88; TiO ₂ - 0.28; З.Н. - 10.51; Влага - 2.93 | |
| | | Mn в класа "+0.1 mm" - 28.7 % | |
| Ръчен отпадък от "Стара сепарация" | | | |
| | | Компоненти (%) | |
| +13 Обр. В 4.1 | 1.1 | Al ₂ O ₃ - 6.47; BaO - 1.79; CaO - 1.89; Fe ₂ O ₃ - 11.04; K ₂ O - 2.72; MgO - 2.24; MnO - 27.98; Mn - 21.69; Na ₂ O - 0.07; P ₂ O ₅ - 0.35; P - 0.15; SO ₃ - 1.24; SiO ₂ - 32.72; TiO ₂ - 0.24; З.Н. - 10.47; Влага - 6.01 | |
| -13+6 Обр. В 4.2 | 13.03 | Al ₂ O ₃ - 6.82; BaO - 0.19; CaO - 1.94; Fe ₂ O ₃ - 10.68; K ₂ O - 2.57; MgO - 1.68; MnO - 35.54; Mn - 27.55; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.27; P - 0.12; SO ₃ - 0.41; SiO ₂ - 29.09; TiO ₂ - 0.25; З.Н. - 10.79; Влага - 4.55 | |
| -6+1.6 Обр. В 4.3 | 22.58 | Al ₂ O ₃ - 7.04; BaO - 0.16; CaO - 1.77; Fe ₂ O ₃ - 7.58; K ₂ O - 2.6; MgO - 1.71; MnO - 38.76; Mn - 30.05; Na ₂ O - 0.06; P ₂ O ₅ - 0.21; P - 0.09; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 27.92; TiO ₂ - 0.25; З.Н. - 11.02; Влага - 4.57 | |
| -1.6+0.4 Обр. В 4.4 | 16.54 | Al ₂ O ₃ - 7.52; BaO - 0.2; CaO - 1.47; Fe ₂ O ₃ - 8.63; K ₂ O - 2.43; MgO - 1.47; MnO - 40.23; Mn - 31.19; Na ₂ O - 0.11; P ₂ O ₅ - 0.24; P - 0.1; SO ₃ - 0.44; SiO ₂ - 25.93; TiO ₂ - 0.24; З.Н. - 11.07; Влага - 4.96 | |
| -0.4 Обр. В 4.5 | 46.75 | Al ₂ O ₃ - 13.76; BaO - 0.06; CaO - 0.96; Fe ₂ O ₃ - 9.63; K ₂ O - 3.51; MgO - 2.29; MnO - 8.93; Mn - 4.7; Na ₂ O - 0.47; P ₂ O ₅ - 0.26; P - 0.11; SO ₃ - 0.35; SiO ₂ - 52.76; TiO ₂ - 0.58; З.Н. - 6.11; Влага - 1.77 | |
| Всичко | 100 | Al ₂ O ₃ - 10.23; BaO - 0.14; CaO - 1.36; Fe ₂ O ₃ - 9.15; K ₂ O - 2.99; MgO - 1.94; MnO - 24.52; Mn - 17.97; Na ₂ O - 0.26; P ₂ O ₅ - 0.25; P - 0.11; SO ₃ - 0.39; SiO ₂ - 39.41; TiO ₂ - 0.40; З.Н. - 8.70; Влага - 3.34 | |
| | | Mn в класа "+0.4 mm" - 29.62 % | |

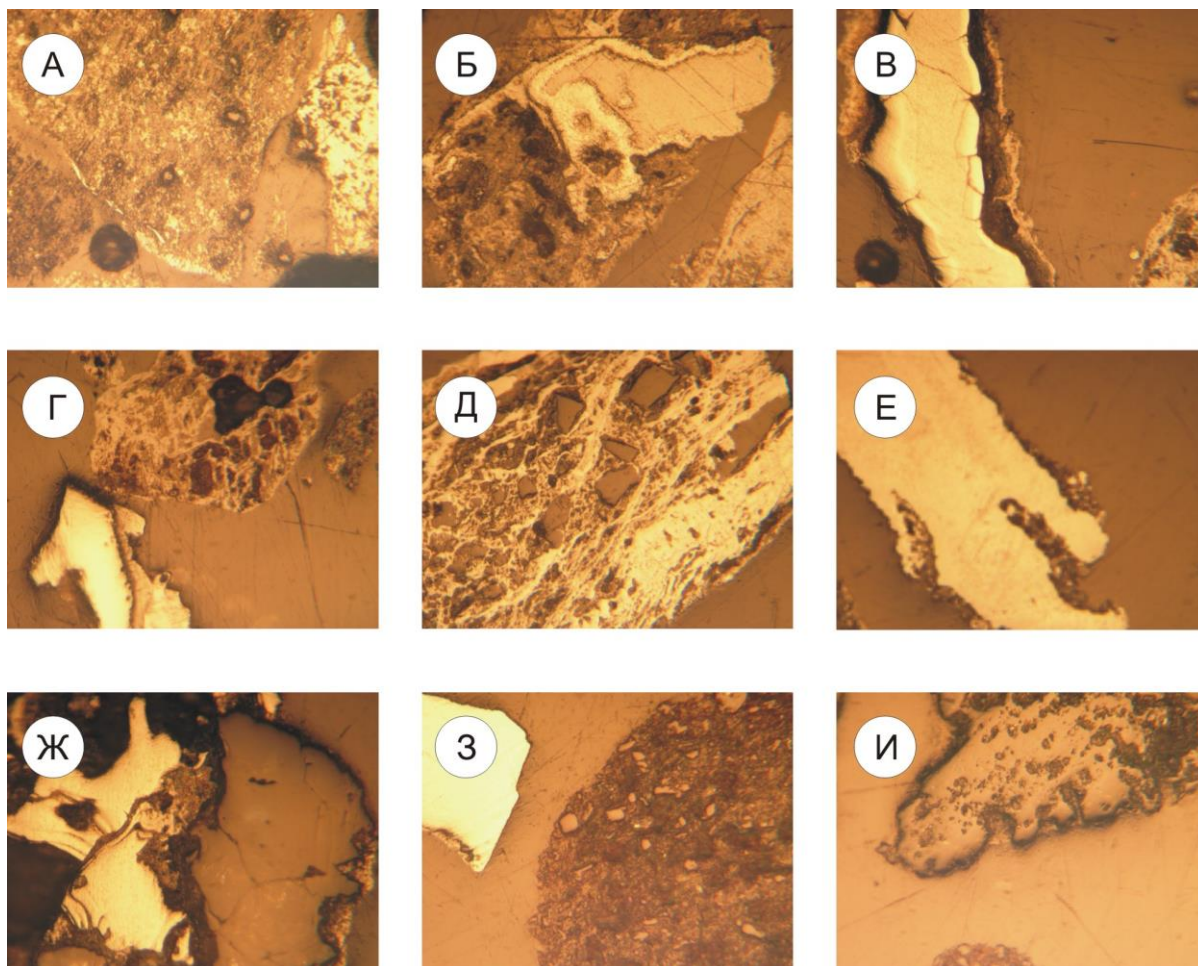
Според други автори (Чухров и др., 1978; 1978а; 1989; Chukhrov et al., 1980), вернадитът представлява самостоятелен минерален вид със структура, различна от бирнеситовата. Във всички анализирани проби се установява наличие на хематит и високо съдържание на кварц, както и на глинести минерали – предимно илит, порядко монтморилонит или в някои случаи каолинит. Установява се присъствие и на известно количество карбонати - доломит и родохрозит. Дифрактограма на

фракция "+0.25 mm" от манганови технологични отпадъци от "Стара сепарация" от 1973-1980 г. (обр. В.3.1) е представена на фиг. 1.

Микроскопски изследвания

а) Технологични отпадъци от стара сепарация от 1980-1990 г.

В микроскопския препарат, изготвен от фракция +0.25 mm (обр. В 2.1) се установяват следните компоненти:



Фиг. 2. Микроскопски фотографии на препарати - брикети от манганови технологични отпадъци (отразена светлина, успоредни николи, размер на видното поле 530 μm): а) бирнесит, нехомогенни агрегати с фини включения от кварц (тъмносив, с висок релеф); б) криптомелан (жълтобял), в основна маса от микропорести манганови хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад"); в) удължен фрагмент от криптомелан (жълтобял), с пукнатини на дехидратация; г) хематит (сив) с микропорест строеж (в долния ляв ъгъл на кадъра фрагмент от криптомелан – жълтобял); д) криптомелан (жълтобял), с правоъгълни и ъгловати включения от кварц (тъмносив); е) криптомелан (жълтобял), удължена частица с финовлакнест строеж; ж) срастък на романешит (жълтобял) с напукан кварцов агрегат (тъмносив); з) рентгеноаморфни манганови хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад") – нехомогенни, микропорести агрегати, с множество фини включения от кварц (тъмносив, с висок релеф), а в горния ляв ъгъл на кадъра – фрагмент от криптомелан (жълтобял); и) ксеноморфен, нееднороден кварц (тъмносив, с висок релеф), с назъбени, неправилни очертания

силно анизотропни, вероятно от тодорокит? Хематитът се среща под формата на микропорести агрегати със сив цвят, с яркочервени вътрешни рефлексии (фиг. 2г). Големината на неговите частици достига над 300 μm . Много често хематитът образува фини включения в Мп хидроксида с ниско отражение. Кварцът е застъпен в значително количество, под формата на свободни частици и във вид на включения. Свободният кварц образува ксеноморфни зърна, с големина достигаща над 300 μm , като е установено единично зърно, с по-големи размери. Някои от кварцовите индивиди са еднородни, а друга част са пигментирани от прашест хематит. В изследвания препарат се наблюдават и частици от глинести минерали, с големина до около 300-400 μm . В отразена светлина глинестите минерали са сиви, с бели вътрешни рефлексии. В някои случаи, глинестите минерали са оцветени от хематитови включения. Микроскопските изследвания показват, че в препаратите-брикети, изготвени от фракция - 0.25+0.1 mm (обр. В 3.2) и фракция - 0.1 mm (обр. В 3.3) присъстват същите компоненти, както в обр. В 3.1. В аншлифа от обр. В 3.2 е установено и наличие на хипидиоморфни, ромбодрични индивиди от карбонатна фаза.

е) Технологични отпадъци от "Италианската инсталация"

В микроскопия препарат, изготвен от фракция +0.25 mm (обр. В 9.1) се наблюдават следните по-важни компоненти: криптомелан, романешит, нехомогенни Мп хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад"), недиагностицирани Мп оксиди и хидроксида, Fe оксиди и др. Криптомеланът образува отделни фрагменти с ъгловата или удължена морфология, на места с големина над 300 μm , като е наблюдавана единична по-голяма частица. В отразена светлина криптомеланът е жълтобял, с финовлакнест строеж (фиг. 2д, е) или криптокристален, с пукнатини на дехидратация. В редки случаи в криптомелана се установяват включения от кварц (фиг. 2д). Романешитът се среща под формата на частици с криптокристален строеж, или образува коломорфни, финовичести агрегати с жълтобял цвят, изотропни до слабо анизотропни. Наблюдавани са срастъци на минерала с напукани агрегати от кварц (фиг. 2ж). В препарата се установяват нехомогенни, микропорести агрегати от Мп хидроксида с ниска твърдост и отражение ("вад"), на места с големина над 300 μm . В отразена

светлина те имат тъмносив цвят. Описваните агрегати често са пигментирани от фини включения от хематит и гьотит. В тях присъстват и многобройни включения от кварц, с големина на зърната до около 50 μm (фиг. 2з). В изследвания препарат, се наблюдават плочести агрегати от минерал със сив цвят, анизотропен, с червени вътрешни рефлексии. Fe оксиди и хидроксида са представени от хематит и гьотит. Хематитът се среща във вид на отделни микропорести частици със сивобял цвят и червени вътрешни рефлексии, с големина до около 300-400 μm . Най-често присъства под формата на фини включения в основна маса от Mn хидроксида с ниска твърдост и отражение. Гьотитът образува удължени, коломорфни, микропорести агрегати със сив цвят и ръждивокафяви вътрешни рефлексии. Кварцът е главният неруден минерал и е представен в значително количество. Наблюдавани са единични удължени кварцови индивиди, както и микропорести кварцови агрегати с по-големи размери, надвишаващи 300 μm . В повечето случаи кварцовите зърна са ксеноморфни, с назъбени очертания (фиг. 2и). Някои от кварцовите зърна са пигментирани от микронни хематитови включения. В други случаи, в кварца присъстват включения от Mn хидроксида или глинести минерали. В изследвания препарат се срещат самостоятелни, удължени частици от глинести минерали, в отразена светлина със сив цвят и безцветни до бели вътрешни рефлексии. Големината на глинестите агрегати в някои случаи е над 300 μm . В тях на места присъстват фини включения от кварц. В микроскопските препарати - брикети, изготвени от фракция $-0.25+0.1 \text{ mm}$ (обр. В 9.2) и фракция -0.1 mm (обр. В 9.3), се установява наличие на същите минерални фази, както в обр. В. 9. 1. В аншлифа от обр. В 9.2 присъстват и карбонати, а в аншлифа от обр. В 9.3 – единично зърно от пирит, с големина около 100 μm . В последния препарат, преобладаващите в количествено отношение мангановорудни фази, са представени от нехомогенни, рентгеноаморфни манганови хидроксида (“вад”).

Изводи

Резултатите от проведените изследвания върху минералния състав на технологичните отпадъци показват, че мангановорудните минерали са представени главно от криптомелан, рентгеноаморфни Mn хидроксида (“вад”), романешитов тип фаза, бирнесит, тодорокит(?), вернадит(?) и други недиагностицирани мангансъдържащи фази. Мангановите оксиди и хидроксида в повечето случаи са нееднородни и образуват фини смеси както помежду си, така също и с Fe оксиди и хидроксида, глинести минерали и кварц. Поради ограничения обем на извършените изследвания и характерните особености на Mn хидроксида, образуващи криптокристални до финодисперсни, нехомогенни, често рентгеноаморфни агрегати, данните за мангановорудните минерали имат предварителен характер. Минералните фази, носители на Fe в отпадъците, са представени предимно от хематит и по-рядко от гьотит. В значително количество в технологичните отпадъци присъстват нерудни минерали – главно кварц и глинести минерали (илит, монтморилонит, каолинит), които обуславят и повишените съдържания на SiO_2 . Предимно с глинести минерали са свързани повишените концентрации на Al_2O_3 в изследваните отпадни продукти. Кварцът и глинестите минерали се

срещат във вид на по-големи, свободни, самостоятелни частици или като фини включения в основна маса от Mn хидроксида. В сравнително по-малко количество в отпадъците са застъпени карбонатни минерали (доломит, родохрозит) и в незначително количество – сулфиди (пирит). С най-висока степен на достоверност са диагностицирани и описани присъстващите в отпадъците минерални фази криптомелан, “вад”, хематит, гьотит, кварц, илит, монтморилонит, каолинит, доломит и пирит.

Резултатите от извършените зърнометрични и химични анализи показват, че след отстраняването на фината фракция “ -0.1 mm ”, мангановите технологични отпадъци от “Стара сепарация” (1980-1990 г.; 1973-1980 г.), както и тези от “Италианска инсталация”, се характеризират със сравнително високи съдържания на манган (съответно: 30.19-33.03%; 33.36-34.85% и 27.9-28.86%) и представляват интерес като потенциална суровина, от която с прилагането на съответни технологии е възможен добива на манганов концентрат. Повишени съдържания на манган (27.55-31.99%) се установяват и в ръчния отпадък от “Стара сепарация”, след отделянето на най-едрата “ $+13 \text{ mm}$ ” и най-фината “ -0.1 mm ” фракции. Данните от проведените зърнометрични, химични и минераложки изследвания на отпадни продукти, депонирани при преработката на манганова руда, дават основание да се приеме, че те биха могли да бъдат оползотворени за производството на манганов концентрат, с прилагането на подходящи технологии.

Литература

- Костов, И. 1993. *Минералогия*. С., Техника, 734 с.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, Е. С. Рудницкая, В. В. Березовская, А. В. Сивцов. 1978. О вернадите. – *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 6, 5-19.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, Е. С. Рудницкая, А. В. Сивцов. 1978а. К характеристике бернесита. – *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 9, 67-76.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, В. А. Дриц. 1989. *Гипергенные окислы марганца*. М., Наука, 208 с.
- Brown, F. H., A. Pabst, D. L. Sawyer. 1971. Birnessite on colemantite at Boron, California. – *Amer. Mineral.*, 56, 1057-1064.
- Chukhrov, F. V., A. I. Gorshkov, E. S. Rudnitskaya, V. V. Beresovskaya, A. V. Sivtsov. 1980. Manganese minerals in clays: a review. – *Clays Clay Minerals*, 28, 5, 346-354.
- Frenzel, G. 1980. The manganese ore minerals. – In: *Geology and Geochemistry of Manganese* (Eds. Varentsov, I. M., Gy Grasselly), Akademiai Kiado, Budapest, 25-157.
- Grangeon, S., B. Lanson, M. Lanson, A. Manceau. 2008. Crystal structure of Ni-sorbed synthetic vernadite: a powder X-ray diffraction study. – *Mineral. Mag.*, 72, 6, 1279-1291.
- Palinkaš, L., S. B. Šoštarić, S. S. Palinkaš. 2008. Metallogeny of the Northwestern and Central Dinarides and Southern Tisia. – *Ore Geology Reviews*, 34, 501-520.
- Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. – *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 96, 3447-3454.

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

ОТНОСНО ПЛИОЦЕНСКИТЕ ЧЕРВЕНОЦВЕТНИ КОНГЛОМЕРАТИ ОТ СЕВЕРОИЗТОЧНАТА ЧАСТ НА ПЕРНИШКИЯ БАСЕЙН (ЮГОЗАПАДНА БЪЛГАРИЯ)

Милорад Д. Вацев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; vatsev@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Конгломератите и редуващите се с тях пясъчници от североизточната част на Пернишкия въгленосен басейн, разкрити в южния склон на Люлин планина, означавани като Люлински конгломерати, са разчленени. Отделена е нова свита – Райловска, представена от последователност от виоленовочервени и розови полилитокластични конгломерати, съдържащи слоеве от пясъчници. Седиментните от свитата имат най-вероятно плиоценска възраст и лежат с ъглов дискорданс върху слабо деформиратите светло жълтокафяви и светло сиви пясъчници и конгломерати от подвъгленосната задруга, имаща горноолигоценска възраст.

ABOUT THE PLIOCENE RED CONGLOMERATES FROM THE NORTHEASTERN PART OF THE PERNIK BASIN (SOUTH-WEST BULGARIA)

Milorad D. Vatshev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; vatsev@mgu.bg

ABSTRACT. Conglomerates and associated sandstones, developed in the northeastern part of the Pernik Oligocene Basin and present in the southwestern part of the Ljulin mountain, called Ljulin conglomerate, are dismembered. The Railovo Formation is a new one, and is composed of red conglomerate and sandstone. They are polyolithoclastic and polymineral in composition. The Formation is most probably of a Pliocene age and covers inconformity weakly deformed yellow-brown sandstones and conglomerates of the undercoal-burning formation of an Oligocene age.

Въведение

За конгломератите представени в североизточната част на Пернишкия олигоцен-ранномиоценски басейн (ПБ) (Каменов, 1964; Загорчев и др., 1994; и др.) и същевременно във високата част на югозападния склон на Люлин планина, данни са изложени от редица чуждестрани и български специалисти (Hochtetter, 1872; Dimitrov, 1893; Oesteeich, 1924; Penck, 1925; Ст. Бончев, 1898; 1924; Ванков, 1906; Радев 1928; и др.). Пълен преглед на тези материали е изложен в работата на В. Радев (1928), озаглавена "Люлинският конгломерат по чужди и свои наблюдения". Авторът, още в първото изречение от въведението посочва: "Върху естеството на люлинския конгломерат са изказани вече повече мнения, но тъй като тези мнения не се съвпадат по всички точки, то трябва да приемем, че истината относително тях е още недостатъчно уяснена, и че следователно са необходими разисквания". Това становище важи с пълна сила и сега, но за това ще стане дума по-долу.

Конгломерати в североизточната част на ПБ са нанесени на съставената от Лазар Ванков "Геологическа карта на Пернишко-Мошинския горнотерциерен басейн", отпечатана през 1906 г. За работата по тази геоложка карта, обхващаща и съседните с басейна местности Ванков (1899) посочва "тая карта ще приложиме по-сетне към една специална по геологическото устройство на

басейна статия". Картата е отпечатана (Ванков, 1906), но пояснителен геоложки текст и по-късно не е отпечатан. Посочените конгломерати са означени на картата като "екзотичен конгломерат". Това наименование е използвано и площното им разпространение е показано на геоложките карти и разрези в работите на Г. Коняров (1932; 1941). Екзотичния конгломерат е разположен в основата на терциерните седименти от ПБ, площно е представен главно в североизточната и по-слабо в източната част на басейна. Тези конгломерати на приложния геоложки разрез имат значителен наклон към центъра на басейна и са разположени в основата на седиментните скали от басейна.

Тези конгломерати заедно с други такива от североизточната част на ПБ, Люлин и Витоша, по-късно са получили площното наименование Люлински конгломерат (ЛК) (Радев, 1928). Относно естеството и определението на термина "люлински конгломерат", авторът изказва следното становище: "Известно е, че конгломератът, за който става тука дума, има разпространение и извън границите на Люлин, по Витоша и пр., и по тази причина думата "люлински" се употребява тук като обобщителна; на първо време под думата "люлински конгломерат" ще разбираме всички онези наслаги, които имат, или на пръв поглед ни се струва, че имат, онзи характер, петрографичен и пр., който притежава конгломератът, намиращ се в границите на Люлин". Посочено е, че става

дума за конгломератите, които лежат върху или се допират латерално до горнокредните вулкански, вулканогено-седиментни и седиментни скали, изграждащи Люлин планина и съседните северозападни части на Витоша планина, където югоизточно от Владайския пролом са разкрити и сиенити, и монзонити от Витошкия плутон. Разглежданият район обхваща части от наличните тук основни геоложки единици: Люлинският хорстов блок, разположен между ПБ и Софийския неогенски грабенен седиментен басейн, Витошката хорст-антиклинала и Пернишкият грабенен седиментен басейн, разположен югозападно от тях. Геоложкият строеж на района е отразен в един обобщен и достатъчно пълен вид на геоложката карта в М 1:100000 и в обяснителната записка към нея (Загорчев и др., 1994; и др.).

Обект на изследванията са червеноцветните конгломерати от североизточната част на ПБ, представени във високата част на южния склон на Люлин планина. Целта на настоящата работа е да се изложат нови данни и изяснят пространствено-времените съотношения на плиоценските червеноцветни конгломерати и въпроси относно тяхната стратиграфия и строеж. При досегашните изследвания тези конгломерати не са разграничавани от ЛК и е необходимо да се изяснят становищата относно последните.

Петрографски особености и пространствено-временни съотношения на ЛК

Петрографска характеристика. От петрографската характеристика и обобщенията относно ЛК, направени от В. Радев (1926) става ясно, че това са полилитокластични конгломерати, съдържащи късове от горнокредни андезити и техните туфи, гнайси, червени долнотриаски пясъчници и пермски конгломерати, кварцити, кварц и витошки сиенити. По размер на късовете това са разнокъсови конгломерати, съдържащи на места валуни и блокове, предимно от сиенити и андезити. Основната маса е глинесто-песъчлива и гравийно-песъчлива, като запълва празнините между късовете, а циментът е глинест или глинесто карбонатен, но в работата не се прави разлика между основна маса и цимент. Относно подхранващата провинция се посочва, че вероятно това е района от източната част на Витоша планина, където са представени тези видове скали. Взема се отношение по този въпрос и относно становищата на предишни изследователи. Отбелязано е, че сортировката на конгломератите е неравномерно проявена и е незначителна или слаба за конгломератите, съдържащи блокове и по-ясно проявена за псефитовите конгломерати и гравелити. Изказано е становище, че тя е такава каквато е присъща на пролувиални и речни отложения.

Площна определеност. Когато става дума за това, според В. Радев (1928), това са конгломератите от района на Люлин планина, включително и при р. Суходолска, Княжево, Бояна, Владая, имащи посочените петрографски особености. В настоящата работа се разглежда част от ЛК, представена и разкриваща се в югозападния склон, непосредствено при и под билото на планината и, попадаща същевременно в североизточна част на ПБ. По-конкретно, това са разкритията в прибилните части на югозападния склон на Източен Люлин, западно от западната вилна част на с. Владая, продължаващи и

североизточно от с. Голямо Бучино, а също така и в този склон на Западен Люлин, североизточно от с. Люлин.

Относно публикуваните материали и обобщението направено от В. Радев (1928) за ЛК при Владайския пролом, Източен и Западен Люлин, трябва да се посочи, че не е направено нужното по-пълно разграничаване на конгломератите по техните литоложки различия и техните пространствено-временни съотношения и такива съотношения с олигоцен-ронномiocенските въгленосни седименти от ПБ.

За пространствено-времените съотношения на ЛК или на "екзотичния терциерен конгломерат" представен в посочения район, могат да се посочат определени еднотипни схващания, групирани както следва по-долу.

1. *ЛК вероятно(?) подложка на седиментите от ПБ.* Такова схващане е изказано от Ст. Бончев (1924) посочвайки, че седиментите от ЛК се редуват с "червени лиски", подобни на такива, представени в участъка на с. Алдомировци и означавани като "газовски", но данни за възрастта на тези лиски няма; вероятно розови горнокредни варовити аргилити и мергели(?). В. Радев (1928) посочва, че никъде в ПБ не е виждал лиски и не приема това становище, което е по-различно от изложеното в по-стара публикация на Ст. Бончев (1898).

2. *ЛК са по-стари от въгленосните седименти от ПБ.*

Становището, че ЛК в южната част на Люлин е "огънат и изправен, и че той тук се крие с южните си покрайнини под по-младите наслаги от котловината" – това е становището на В. Радев (1928, с. 150). Според Г. Коняров (1932, с. 32), комплексът от "шарените глинени и пясъчници" лежи под въгленосните седименти, а екзотичният конгломерат е разположен под него, т.е. в основата на седиментите от ПБ.

Такова становище, че ЛК лежи в основата на олигоценските седименти от ПБ, е възприето и при издигането на наименованието ЛК в официална литостратиграфска единица – Люлинска свита (Иванов, 1993, с. 199-200). Но в настоящия момент все още липсва една по-пълна обосновка и описание на единицата.

3. *ЛК потъва към централната част на ПБ и латерално се замества с преход от седиментите, изпълващи басейна.* Това виждане е отразено в работите на Ст. Бончев (1898). То се споделя и от автора на настоящата статия, но за тази част от конгломератите, лежащи под червеноцветните конгломерати, отделени като Ралевска свита по-долу в настоящата работа. При това положение отдолу лежащите жълтокафяви конгломерати, редуващи се с пясъчници, ще се отнесат като латерален еквивалент на "шарените глинени и пясъчници" (Коняров, 1932; 1941) или съответно към подвъгленосната моласоидна задруга (Каменов, 1964).

4. *Наличие на покривка от плиоценски червеноцветни конгломератни върху ЛК и седиментите от ПБ.* Първи неотчетливи сведения за някаква(?) покривка от блокове пясък и чакъли в Люлин планина, отбелязва К. Oestereich (1924). Той посочва, че върху основната скала ("мелафир")

при билото на Люлин планина, лежи блоков пясък (Blocksand), т.е., посочва се наличието на покривка от по-слабо споени конгломерато-пясъчливи материали, съдържащи и блокове. Вероятно в тази и в посочената по-долу публикация, става дума за нарушените и дезинтегрирани от свлачища и от повърхностни изветрителни процеси, слабо циментирани червеноцветни конгломерати и пясъчници, разглеждани тук и покриващи седиментите от ПБ и горнокредните вулкански и вулканогено-седиментни скали от планината.

A. Penck (1925) посочва наличието на нециментиран добре, изветрял и дезинтегриран, неустойчив псефитово-песъчлив материал (чакъл), който образува една повърхностна покривка на южния склон на Люлин планина. Наличието на подобен материал той отбелязва и върху олигоценските седименти от ПБ на вододелното било между Софийската и Пернишката котловина; на билото северно от с. Мазарачево.

Както бе посочено по-горе, обект на изследване в настоящата работа, са червеноцветните плиоценски конгломерати, представени в североизточната част на ПБ. Досега те не са разграничавани от олигоцен-ранно-миоценските седименти, изпълващи басейна и общо са разглеждани като ЛК.

Стратиграфия на червеноцветните плиоценски седименти

Относно тази покривка от виолетово-червени, розови и червено жълтокафяви конгломерати, пясъчливи конгломерати и гравийни пясъчници, лежащи несъгласно с ъглов дискорданс, бяха насочени изследванията, отразени тук. Обаче, трябва да се посочи наличието на широкоплощни и интензивно проявени свлачищни процеси по южния склон на Люлин планина, които обхващат олигоцен-ранномиоценските седименти от ПБ и тяхната червеноцветна плиоценска покривка, а на места северозападно от с. Люлин и горнокредните вулкани и туфии, представени в борда на ПБ. Тези разнообразни блокови, циркусовидни и повърхностни, широкоплощно проявени свличания са затруднявали значително геоложките изследвания. Паралелно със свличането са проявени нарушаване, дезинтегриране и разтичане на свлечените, глинесто-песъчливи терциерни седименти. Проявено е също и значително преотлагане и смесване на места на песъчливо-глинести материали от свлечената и нарушена червеноцветната плиоценска покривка и от такива от светло жълтокафявите и свитло сивите олигоценски седименти от ПБ. Паралелното разположение на места на слоеве с дебелина от няколко сантиметра от такива разноцветни преотложени материали, придава погрешно впечатление за латерален преход. Преотлагането на виолетовочервените глинесто-песъчливи материали е характерно проявено по плоските части на склона, непосредствено до коренните разкрития и свлечените материали – примерно в местността Поляните, източно от с. Голямо Бучино, северно от с. Драгичево, както и североизточно от с. Люлин. Всички тези процеси и явления привидно силно разширяват площта на тяхното развитие, но същевременно неестествено нарушават, маскират и изкривяват представите за истинските

пространствено-времеви съотношения между олигоценската подложка и плиоценската покривка. Поради тези процеси, червеноцветните конгломерати могат да се наблюдават в тяхното първично положение и техните пълни разрези, само в отделни участъци. Въпросът за плиоценската възраст на червеноцветните конгломерати се разглежда по-долу.

Райловска конгломератна свита

Наименование и типова находище. Наименованието на свитата идва от връх Райловско Градище, южно от който на плоското било и при местността Ушите в южна посока, се намира типовото находище и холостратотиповият разрез. Те са разположени непосредствено над кошарите, североизточно от с. Люлин (частта на старото с. Райлово).

Общи сведения. Плиоценските червеноцветни седименти са развити във високата част на южния склон на Люлин планина. Обаче в преобладаващата част са обхванати и преместени от значителни сложни, стъпаловидни свлачища, разположени едно до друго и проявени нееднократно. При това на място са запазени само седиментите от горната част на малките била, разположени между съседните свлачищата. Разглежданите седиментни скали са представени от виолетовочервени, розови и червено жълтокафяви конгломерати, пясъчливи конгломерати, брекчоконгломерати и разнозърнести пясъчници между тях.

Относително най-пълен и ненарушен разрез на тези седименти се разкрива, североизточно от с. Люлин на билото при местността Ушите и връх Райловско Градище. Тук в овразите и дола над кошарите, са относително добре разкрити светло жълтокафяви пясъчници, глинести пясъчници и разнокъсови конгломерати, съдържащи и валуни. Късовете на тези конгломерати, включително и кварцовите са относително по-добре (слабо и умерено) заоблени, основната им маса е песъчлива и гравийнопесъчлива. Тези конгломерати и пясъчници са относително добре циментирани, а циментът е глинестокarbonатен и глинест. Техните пластове са стръмни, вертикални и частично наклонени на север, т.е. обърнати. Така, че между тях и покриващите ги червеноцветни почти хоризонтални конгломерати, е налице ъглов дискорданс. Това са седиментни скали от подвъгленосната или наричана още моласова задруга. В горната част на посочения разрез в билната терасова заравненост, червените и червенокафявите песъчливи конгломерати са покрити от светлосиви и сивозелени вероятно плейстоцен-холоценски, глинести пясъци и неспоени гравелити и брекчоконгломерати.

Холостратотипов разрез. Сравнително най-пълен разрез се установява на билото при местността Ушите (малките върхове), където е и чупката на високоволтовия далекопровод, североизточно от с. Люлин. Проследява се от овразите в горната част на дола северно от кошарите по изкопа на пътя при висичините Ушите и по плоската част на билото до южния стръмен отстъп на връх Райловско Градище.

Описание на холостротиповия разрез. Покривка. Кватернер – плейстоцен-холоценски седименти (№7): 7. Светло сиви и светло жълтокафяви слабо сортирани глинести пясъци, гравийни едро-среднозърнести пясъци, съдържащи лещовидни слоеве от нециментирани разнокъсови, предимно средно-дребнокъсови брекчоконгломерати, преобладаващи в пясъчливи такива; размивна горна и долна граница – 5-20 m.

Райловска конгломератна свита (№2-6): 6. Светло червено-жълтокафяви и розови разнокъсови, съдържащи валуни и малки блокове, полилитокластични, често пясъчливи конгломерати със слабо обработени късове, съдържащи лещовидни слоеве от червени и жълтокафяви разнокъсови и дребно-среднозърнести глинести, слабо спонжни пясъчници – 40 m. 5. Виолетовочервени, розови и червено-жълтокафяви конгломерати и брекчоконгломерати, съдържащи лещовидни слоеве от гравийни слабо сортирани едро-среднозърнести и средно-дребнозърнести глинести, слабо циментирани пясъчници – 30 m. 4. Пакет от червени средно-дребнокъсови, полилитокластични конгломерати и едро-среднозърнести и средно-дребнозърнести глинести пясъчници с глинест и глинесто-карбонатен (калцитов) цимент и пясъчни слоеве, съдържащи калцитови калкрети – 6-8 m. 3. Червени и виолетово червени разнокъсови, предимно полилитокластични, едро-среднокъсови конгломерати и пясъчливи конгломерати с гравийно-пясъчлива основна маса с хематитоглинест и глинесто-карбонатен цимент, съдържащи лещовидни слоеве от розови слабо глинести едро-среднозърнести и хематитоглинести средно-дребнозърнести виолетовочервени пясъчници – 25 m. 2. Виолетово червени хематитоглинести предимно дребнозърнести пясъчници, идващи като подложка и латерално фашиален заместител на част от отгоре лежащите конгломерати, обхванати са от свлачищни процеси – 6-8 m; размивна граница.

Подложка (№1). 1. Подвъгленосна моласоидна задруга, представена от светло жълтокафяви едро до дребнозърнести пясъчници, редуващи се или съдържащи издржани слоеве от едро-среднокъсови конгломерати с умерено заоблени късове, съдържащи валуни и единични малки блокове, имащи гравийнопесъчлива основна маса и глинестокарбонатен цимент – над 60 m; конгломератите и пясъчниците от тази задруга в склона под кошарите до селото, са покрити от преотложени виолетовочервени пясъчливи материали, съдържащи слоеве от жълтокафяви такива материали и гравелити.

Разпространение. Червеноцветните конгломерати от Райловската свита са представени във високата част на южния склон на Източен и Западен Люлин във височинния интервал между 900 и 1100 m. Но както бе изтъкнато, те самостоятелно или заедно със седиментите от тяхната подложка в склона, са обхванати от значителни, широкоплощно проявени свлачищни процеси и при това находищата съществено са нарушени, а долната граница на Райловската свита, е нарушена и препокрита. Основното находище в Западен Люлин, където седиментите са първично запазени, е посоченото типова находище. Скалите от югоизточната част на това находище са свлечени, преотложени и смесени със

седиментите от подложката (подвъгленосната задруга) в участъка чак до с. Голямо Бучино. Малко находище има на плоската част на ръба на западното вододелно било на р. Крива, разположено северозападно от селото и югозападно от връх Клинчовица.

В Източен Люлин, находището е разположено непосредствено южно от билната част с проявен отстъп. Обхваща от изток на запад, площта от горната част на склона от източния вододел на водосборния район на р. Драгичевска, на запад до горната част на източния стръмен склон на р. Голямобучинска, разположена при и над пътя. Тук общо южната и западната граница на находището е приблизително в участъка на свлачищните отстъпи при и над Драгичевското свлачищно езеро и кошарите, а на запад при и над пътя при високоволтовия далекопровод. За да може да се получи по-добра представа за свитата се посочва допълнителен разрез. Той се намира в участъка, северно от високоволтовия далекопровод и кошарите над горната североизточна махала на с. Голямо Бучино. Проследява се по пътя по склона от разклонението и пресичането му с далекопровода в североизточна посока до каптажа преди върха с кота 1201.7 m.

В малка площ разглежданите седименти са представени и на вододелното било между Пернишката и Софийската котловина, северно от с. Мазарачево. Тук също са проявени свлачищни процеси и преотлагане на дезинтегрирани материали. Към тази свита трябва да се отнесат според нас и червеноцветните конгломерати и пясъчници при телевизионната кула при Копитото от северозападната част на планината Витоша. Тук те лежат върху горнокредни вулканити. Дебелината на свитата е 100-150 m, но е трудна за определяне, поради размивния неравен характер на долната граница на свитата, неясната слоестост, слабата устойчивост и свличането на изграждащите свитата конгломерати и пясъчници.

Граници. Долната граница на Райловската свита е размивна и тя лежи с ъглов дискорданс върху нагънати олигоценски седименти от ПБ. Единствено при типовия разрез при връх Райлово Градище, червеноцветните конгломерати и пясъчници на свитата са покрити най-вероятно от кватернерни – холоцен-плейстоценски, глинести пясъци и нециментирани псефитови гравийно-пясъчливи материали. Границата между тях е литоложка, вероятно със слабо проявен размив. Вкаменелости, с които да се дакаже възрастта на покриващите седименти в този твърде малък по площ участък, не са установени.

Възраст. В разглежданите червеноцветни конгломерати и пясъчници от Райловската свита вкаменелости пряко не са установени. Зъби от плиоценска бозайникова фауна – *Deinotherium giganteum* Каур, (Николов, 1985), са установени най-вероятно като преотложени, според нас, сред по-стари от съвременните кватернерни алувиални отложения южно от с. Богданов дол. Нециментирани или слабо циментирани пясъци-пясъчници и конгломерати, алувиални по генезис, тяхното площно развитие и тяхната морфология, дават основание тези седименти да се разглеждат като кватернерни, но по-стари от съвременните. Обаче, те са описани като Батановска

свита, имаща меот-плиоценска, но по-вероятно горноплиоценска възраст (Angelova, Matova, 1993). Освен наличието на тези преотложени седименти и бозайникова фауна, основание за разглеждането на червеноцветните конгломерати от Райловската свита като плиоценски, са данните за плиоценската възраст на червеноцветни конгломератни задруги в другите басейни от Югозападна България: Средненска свита от Гоцеделчевския басейн (Вацев, Петкова, 1996), горната част на Калиманска свита от Санданския грабен (Kojumdjieva et al., 1982; и др.) и от обобщителните работи за неогенските грабенови басейни от Югозападна България (Вацев, 1999; Цанков и др., 2005).

Отличителни черти. Райловската свита е изградена от виолетовочервени и червено-жълтокафяви разнокъсови конгломерати, брекчоконгломерати и разнозърнести слабо сортирани глинести и хематитоглинести пясъчници. Конгломератите са полилитокластични, съдържащи късове от горнокредни вулканити, а също и такива от гнайси, кварцити, червени здрави пясъчници, сиенити, пегматити и различно оцветен или бял кварц. Късовете са незначително и слабо обработени. Основната маса е гравийно-песъчлива или глинесто-песъчлива, но на места по площ и в разрез, тя нараства и има преход в едрозърнести пясъчници, съдържащи псефитови късове. Пясъчниците са разнозърнести, едро-среднозърнести и средно-дребнозърнести с променлив полимиктов до граувако-полимиктов състав и хематитоглинест, глинест и по-рядко глинесто-карбонатен (калцитов) цимент. Те както и конгломератите са слабо сортирани.

По генезис това са пролувиални и алувиални отложения, но се установяват сред тях и тънки слоеве от делувиални глинести алевролити и дребнозърнести глинести пясъчници. Сред едро-среднозърнените пясъчници с калцитов цимент са представени в редки случаи и варовити (калцитови) калкрети.

Заклучение

При проведените изследвания на седиментите от ПБ, бяха установени и проследени определени различия в литологията и стратиграфската позиция сред конгломератите и асоцииращите с тях пясъчници от североизточната част на басейна, означавани в миналото като екзотичен конгломерат (Ванков, 1906), по-късно като Люлински конгломерат (Радев, 1928), а след това – Люлинска свита (Иванов, 1993).

Литоложките различия, различията в цвета и тектонската деформираност и такива относно пространствено-времевите съотношения на последователностите и характера на границите между тях, дават обосновано основание за тяхното разчленяване. Въз основа на такава комплексна обосновка, червеноцветните конгломерати, покриващи с ъглов дискорданс жълтокафявите конгломерати и пясъчници от пълнежа на ПБ, са отделени и описани като Райловска свита. Границите на свитата са размивни. Възрастта на разглежданите червеноцветни седименти е най-вероятно плиоценска, изхождайки от наличието на преотложена бозайникова фауна и етапността в развитието на седиментацията на червеноцветните скали в регионален

план. Такъв тип червеноцветни конгломерати, свързани с тектонските и климатичните изменения, са развити и в други басейни от Югозападна България и в съседните страни. Формирането на тези червеноцветни едрокластични седименти, маркира нов етап през плиоцена в развитието на ПБ и другите съседни басейни. В предварителен вид може да се посочи, че аналогични червеноцветни конгломерати и асоцииращи с тях пясъчници, са установени от автора и в Бобовдолския грабенов басейн. Обаче, те ще са обект на друга работа. Образуването на тези седименти, представени и в прибордовата част на грабена, маркират прояви на тектонска активизация, определила издигането на съседните оградни хорстови блокове и понижение в рамките на ПБ и другите грабенови басейни от Югозападна България. Паралелно с това червеният цвят на скалите свидетелства и за климатични изменения.

Разглежданите седименти от Райловската свита, са били развити вероятно и в централните части на ПБ, но при формирането на съвременната речна мрежа и релеф, са били размити. При това част от седиментогенния материал и съдържащите се останки от гръбначна фауна, са били и частично преотложени в по-стари от съвременните речни корита. Такъв е най-вероятно случаят с жълтокафявите, имащи на места и червен оттенък, кластични алувиални по генезис седименти, разкрити в южната част на с. Богданов дол. Според нас това са най-вероятно по-стари от съвременните алувиални кватернерни седименти. Сегашната изученост на Люлинските конгломерати и другите конгломерати от североизточната част на ПБ при с. Владая и Витоша, които в миналото не са разграничавани ясно в стратиграфски аспект и не се разглеждат тук, предопределя необходимостта в бъдеще от нови изследвания, анализи и обобщения.

Изследванията са финансирани от МОН, фонд "Научни изследвания" – проект 03/06.

Литература

- Бончев, Ст. 1898. Принос към въпроса имало ли е на Балканския полуостров ледници. – *Год. Бълг. природозн. д-во*, 2, Зр 42-49.
- Бончев, Ст. 1924. По въпроса за заледяването на Витоша през дилувиума. – *Год. Соф. унив., Физ.-мат. фак.*, 20, 3, *Минерал. и геол.*, 29-32.
- Ванков, Л. 1900. Геологическо ограничение на Владайско-Мошино-Пернишкия терциерен басейн. – *Год. Бълг. природозн. д-во*, 3, 2, 103-109.
- Ванков, Л. 1906. Геологическа карта на Пернишко-Мошинския горнотерциерен басейн. – *Издание на Министерството на търг. и землед. (Дирекция на мините)*.
- Вацев, М. 1999. Регионални цикли на утайконатрупване в неогенските грабенови басейни от Югозападните Родопи в България. – *Год. МГУ*, 42, *Св. I, Геология*, 21-34.
- Вацев, М., А. Петкова. 1996. Нови данни за стратиграфията на неогена от Гоцеделчевския басейн (ЮЗ България). – *Год. МГУ*, 41, *Св. I, Геология*, 13-20.
- Загорчев, И., Р. Маринова, Д. Чунев и др. 1994. *Обяснителна записка към геоложката карта на*

- България М 1: 100000. Картен лист Перник. КГМР, Геол. и геофиз. АД, С., 1-89.
- Иванов, М. 1993. Люлинска свита. – В: *Речник на българските официални литостратиграфски единици*. С., Изд. БАН, 199-200.
- Каменов, Б. 1964. Върху стратиграфията и въглеността на палеогена от Пернишкия басейн. – *Изв. Геол. инст.*, 1, 233-245.
- Коняров, Г. 1932. Пернишки въглищен басейн. – В: *Кафявите въглища в България*. Перник, 5-77.
- Коняров, Г. 1941. Геология и петрография на Пернишкия въглищен басейн. – В: *50 год. Мину Перник*, Перник, 43-105.
- Николов, И. 1985. Каталог на находищата на терциерни бозайници в България. – *Палеонт., стратигр. и литол.*, 21, 43-62.
- Радев, В. 1928. Люлинският конгломерат по чужди и свои наблюдения. – *Тр. Бълг. природоизпит. д-во*, 13, 141-172.
- Цанков, Ц., Н. Спасов, К. Стоянов. 2005. *Неогенско-кватернерна палеогеография и геодинамика на Средна струма*. Благоевград, Унив. издателство "Неофит Рилски", 122 с.
- Angelova, D., M. Matova. 1993. Neogene deposits of the Pernik depression. – *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, 46, 12, 69-72.
- Dimitrov, L. 1893. Beiträge zur geologischen und petrographischen Kenntniss des Vitoša-Gebietes in Bulgarien. – *Denkschr. Akad. Wiss., Wien*, 2, 60, 477-530.
- Hochstetter, F. von 1872. Die geologischen Verhältnisse des östlichen Theiles der Europäischen Türkei. Zweite Abth. Die central-Türkei u das Vitos-Gebiet. – *Jahrb. Geol. Reichsanst. Wien*, 22, 4, 332-388
- Oestereich, K. 1924. Beobachtungen über Rumpfflachen und Erosionns-stadien im Iskergebiet. – В: *Зборник радова Ј. Цвијуhy*. Београд, 87-119.
- Penck, A. 1925. Geologische und geomorphologische Probleme in Bulgarien. – *Der Geologe*, 38, 850-874.

Препоръчана за публикуване от
Редакционен съвет, ГПФ

ЧЕРЕПИШКИТЕ СКАЛИ – ЕДИН ЕСТЕСТВЕН АНСАМБЪЛ ОТ МОРФОЛОЖКИ ЗАБЕЛЕЖИТЕЛНОСТИ В СЕВЕРНАТА ЧАСТ НА ИСКЪРСКИЯ ПРОЛОМ

Борис Вълчев, Димитър Синьовски

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700; b_valchev@mgu.bg, sinsky@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Геоложкият феномен "Черепишки скали", намиращ се в северната част на Искърския пролом и представляващ неговата "северна врата", е развит сред масивните варовици на Черепишката свита. Според експертната оценка по разработената научна методика за оценяване на геоложки феномени той попада в групата на обектите с национално значение. Въпреки това той не фигурира в регистъра и кадастъра на геоложките феномени в Република България. В настоящата статия се описват отделни скални фигури изграждащи неповторимия ансамбъл от морфоложки забележителности в района на гара Черепиш. Предложени са имена за най-характерните форми.

Ключови думи: геоложки феномени, регистър и кадастър, Искърски пролом, морфоложки забележителности.

THE CHEREPISH ROCKS – A NATURAL ASSEMBLAGE OF MORPHOLOGICAL LANDMARKS IN THE NORTHERN PART OF THE ISKAR GORGE

Boris Valchev, Dimitar Sinnyovsky

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; b_valchev@mgu.bg, sinsky@mgu.bg

ABSTRACT. The geological phenomenon "Cherepish Rocks" is situated at the Northern part of the Iskar Defile Gorge and it represents its "Northern Gate". It is developed amongst the massive limestones of the Cherepish Formation. According to the expert appraisal based on scientific methods, it is referred to the phenomena with national value. Despite this fact the "Cherepish Rocks" are not included in the register and cadastre of the geological phenomena of Republic of Bulgaria. The present article aims to give descriptions of single rock forms composing the unique assemblage of morphological landmarks around the Cherepish Station area and to propose names for the most characteristic amongst them.

Key words: geological phenomena, register and cadastre, Iskar Gorge, morphological landmarks.

Увод

Черепишките скали, редом с Черепишкия манастир, са един от символите на северната част на Искърския пролом. Дълбоко врязаният сред Черепишките варовици карстов каньон на река Искър се приема за "северната врата" на Искърския пролом към неговата старопланинска част (табл. I, фиг. 2). Въпреки известността си обаче, тези скали не са защитена природна забележителност и не са включени в регистъра и кадастъра на геоложките феномени в Република България. Те не са описани също така и като отделен геотоп в разработения в рамките на Регистъра национален геопарк Искърски пролом. Черепишките скали са описани като геоложки феномен от Синьовски и Вълчев (2004). В рамките на работата по Договор ВУ-ОХН 304/07 с Фонд "Научни изследвания" и по проект на НИС на МГУ "Св. Иван Рилски", съгласно изработената научна методика за оценка на геоложките феномени в България (Синьовски и др., 2002), скалите са подложени на експертна оценка (Синьовски и др., 2008), според която попадат в групата на геоложките феномени с национално значение.

Черепишките скали са били обект на редица геоложки проучвания. За първи път са споменати и фигурирани (табл. I, фиг. 1) в записките на унгарския етнограф Феликс

Каниц, по време на пътуването му през българските земи през 1871 година (Каниц, 1995). Наричани са "капротински варовици" ("Caprotinenkalk" – Toula, 1878), "черепишки варовици" (Бончев, 1910) и "Черепишки комплекс" (Йолкичев, 1960). По-късно горните им нива са характеризирани като "Врачанска свита" (Николов и др., 1972), "Брестнишка свита" (Bakalova et al., 1976; Сапунов, 1977; Nikolov, 1983) или "Сливнишка свита" (Антонов и др., 1990; Цанков и др., 1995). Подробна дискусия по проблемите на номенклатурата на единиците дава Антонов (2004). В същата работа се предлага използването на наименованието Черепишка свита като най-старото валидно име. В настоящата статия се описват отделни скални фигури, попадащи в забележителния природен ансамбъл от морфоложки забележителности в района на гара Черепиш.

Характеристика на Черепишките варовици

Черепишките варовици, респективно Черепишка свита (хроностратиграфски обхват Титон-Барем), са светлосиви, сиви или бежови, а при изветряне – сивобели или бели на цвят. Представени са от следните литоложки разновидности: органогенни, хемогенни, кластични и криптогенни варовици (табл. I, фиг. 3-5). Съдържат останки

от пахиодонти (дигераси в титонската част и реквиени в кредната), бриозои, корали и други фосили от съвсем плиткоморски бентосни организми. Интерпретирани са като карбонатна рифова постройка (Антонов, 2004). Скалите са дебелопластови до масивни, като слоестостта се различава много трудно и на много малко места. Най-ясно потъващите на североизток пластове могат да се наблюдават във високите части по левия склон на долината на река Искър на изток от гара Черепиш (табл. I, фиг. 6). В старата кариера на десния склон на долината слоестостта може да се проследи по редките прослойки от целочерупчести варовици или по разпределението на биодетритуса.

Черепишките варовици са изключително чисти, поради което от дълги години се използват за производство на вар.

Описание на морфоложките забележителности

Малка част от скалните композиции в района около Черепишкия манастир са добили популярност и носят характерни наименования. Най-известни сред тях са многобройните пещерни отвори наричани *“Шишманови дупки”*. Други популярни форми са *“Прометей”*, *“Афродита”*, *“Христо Ботев”*, *“Орела”*, *“Софроний Врачански”*, *“Баба Илийца и Четника”* (Синьовски, Вълчев, 2004). При едно по-детайлно вглеждане наблюдателят би могъл да различи множество фигури с най-разнообразна форма и размери – скални пирамиди, скални гъби, скални венци и такива, наподобяващи човешки глави или тела на животни. Повечето от тях не са описвани досега и настоящата статия има за цел да запълни тази празнина, предлагайки наименования за скалните форми.

Скалният ансамбъл *“Костенурките”* се намира в основата на скалния венец *“Веждата”* на около 500 метра (по права линия) западно от параклиса *“Свети Константин”* в Рашов дол. Състои се от две фигури. По-голямата е дълга над 20 m и висока над 10 m. Може да бъде оприличена на глава на костенурка с отворена уста (табл. II, фиг. 1). По-малката фигура е дълга около 15 m и висока 3-4 m. Наподобява тяло на костенурка с ясно обособена глава и туловище (табл. II, фиг. 2). Намирайки се високо над пътеката, пресичаща *“Веждата”*, и двете фигури от ансамбъла са недостъпни.

Останалите морфоложки забележителности, описани в настоящата статия, се намират от западната страна на най-ясно изразения скален гребен простиращ се на север и изток от гара Черепиш.

В склона непосредствено на север и изток от гарата, наред с високите над 30 m пирамидални форми, привличащи погледа отдалече (табл. II, фиг. 3-7), могат да бъдат различени многобройни по-малки фигури с форма на колона, пирамида или гъба, които все още нямат имена. Сред тях, непосредствено на север от гарата, се открояват скална колона, наподобяваща замислен мъж, която би могла да бъде наричана *“Мислителят”* (табл. III, фиг. 1), скална гъба, която би могла да бъде оприличена на жабешка глава и наричана *“Жабата”* (табл. III, фиг. 4), група от две малки пирамиди и гъба, които приличат на

полегнал лъв (табл. III, фиг. 5), композиция, която спокойно може да бъде наричана *“Лъвът”*.

На североизток от гара Черепиш се наблюдават две скални колони със сходна форма (табл. III, фиг. 2), израстващи от обща основа, които приличат на двама братя. Не би било трудно да се предположи, че те биха били популярни под името *“Братята”*. В близост до тях е разположена още една интересна скална композиция – група от 6 скални пирамиди с различна височина, приличащи на група хора, вървящи бавно по пътя. Едно много подходящо наименование би било *“Семейството”*. На няколко метра южно от тях се извисява единична скална колона, заострена в горната си част (табл. III, фиг. 3), наподобяваща самотен мъж, която би могла да бъде наречена *“Самотникът”*.

В склона непосредствено южно от тунела при гара Черепиш могат да бъдат различени две интересни фигури – скална гъба с масивно стебло и сферична гугла (табл. III, фиг. 6) и скална пирамида, наподобяваща глава на животно (табл. III, фиг. 8). Двете фигури са сравнително лесно достъпни и могат да бъдат наблюдавани отблизо, а за непредубедения посетител техните имена биха били *“Гъбата”* и *“Звярът”*.

Заклучение

Черепишките варовици оформят един забележителен ансамбъл от форми, издигащ се над дълбокия карстов каньон на река Искър в района на гара Черепиш. Описаните в настоящата статия морфоложки забележителности в рамките на геоложкия феномен *“Черепишки скали”* биха били полезни като основа при едно бъдещо по-детайлно изучаване на морфологията и генезиса им. От направеното морфоложко описание и експертна оценка се налага изводът, че Черепишките скали са геотоп с естетическа стойност. Въпреки сравнително ниската научна и изследователска стойност, скалите притежават висока образователна стойност като обект на ежегодни студентски практики. Те имат и висока историческа стойност за българската геология, тъй като са били обект на първите изследователи на нашите земи, както геолози така и етнографи. Наличието на един от най-старите български манастири в района засилва тяхната духовна, религиозна, етнографска и идентичностна стойност. Местоположението им в района на първия национален геопарк е предпоставка за развиване на бъдеща туристическа дейност и популяризиране на геоложките феномени заедно с историческото минало на района.

Предложените в настоящата публикация имена на отделни скални фигури от цялостния ансамбъл от морфоложки забележителности биха подпомогнали популяризирането на Черепишките скали, което се обвързва по естествен път с близостта на разположения в десния бряг на река Искър Черепишки манастир, както и съществуващата база на МГУ *“Св. Иван Рилски”* в с. Люти брод и ежегодно провежданите учебни студентски практики в района. Всички тези предимства позволяват този геоложки феномен да бъде предложен за включване в Регистъра и кадастъра на геоложките феномени на Република България.

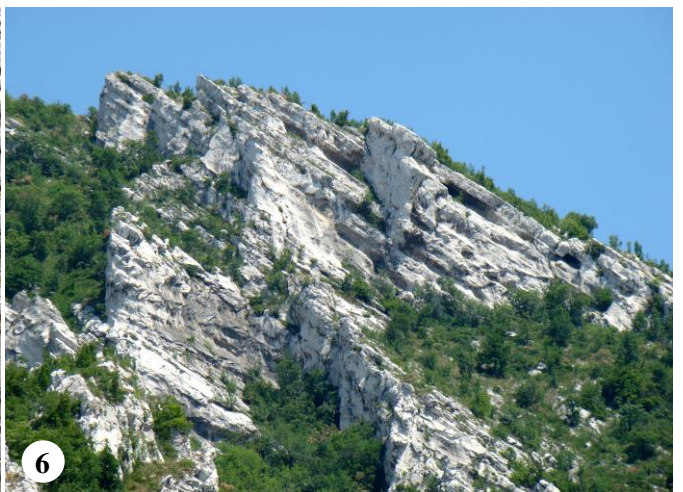
Благодарности. Настоящата публикация е във връзка с работата по Договор ВУ-ОХН 304/07 с Фонд "Научни изследвания" (МОН).

Литература

- Антонов, М. 2004. Маршрут II. Черепиш-Лютиброд. – В: Синьовски, Д. (ред.), *Геоложки маршрути в северната част на Искърския пролом. Гид за геоложки практики*. С., МОН, Център КСОУВО, Изд. "В. Недков", 26-39.
- Антонов, М., Т. Ковачева, С. Джуранов. 1990. Нови данни за разпространението и възрастта на Мраморенската свита при Черепишкия манастир. – *Год. ВМГИ, 36, 1, Геол.*, 9-14.
- Антонов, М., Д. Синьовски, В. Желев. 2004. Общи данни за геологията на района. – В: Синьовски, Д. (ред.), *Геоложки маршрути в северната част на Искърския пролом. Гид за геоложки практики*. С., МОН, Център КСОУВО, Изд. "В. Недков", 4-12.
- Бончев, С. 1910. Главните линии от геологическия строеж (направа) на Западна Стара планина. – *Тр. Бълг. природоизп. д-во, 4, 1-59*.
- Йолкичев, Н. 1960. Бележки върху възрастта на варовиците в околностите на Черепишкия манастир. – *Год. СУ "Св. Кл. Охридски", Геол.-геогр. фак., 2, Геол.*, 273-276.
- Каниц, Ф. 1995. *Дунавска България и Балканът*. С., Изд. къща "Борина", 319 с.
- Николов, Т., Б. Монов, П. Митов, К. Петков. 1972. Литостратиграфия на Врачанската ургонска група. – *Сп. Бълг. геол. д-во, 33, 3, 337-348*.
- Сапунов, И. 1977. Обект №4 Вратцата. – В: Николов, Т., И. Сапунов (ред). *Международный симпозиум по границе юра/мел в Болгарии. Путеводитель экскурсий*. КБГА, Болг. комисия по стратиграфии., С., Соф. университет, 51-55.
- Синьовски, Д., Б. Вълчев. 2004. XI. Черепишки скали. – В: Синьовски, Д. (ред.). *Геоложки маршрути в северната част на Искърския пролом. Гид за геоложки практики*. С., МОН, Център КСОУВО, Изд. "В. Недков", 118-126.
- Синьовски, Д., В. Желев, М. Антонов, С. Джуранов, З. Илиев, Д. Вангелов, Г. Айданлийски, П. Петров, Х. Василев. 2002. Метод за оценка на геоложки феномени. – *II Международна конференция SGEM, Варна, 25-33*.
- Синьовски, Д., В. Рангеловска, М. Толев, Г. Начев, Е. Танев, С. Шахалиев, С. Цветанова, П. Поманова, М. Цветанов. 2008. Геоложките феномени в северната част на Искърския пролом. – *Год. МГУ, 51, Св. I, Геол. и геофиз.*, 54-61.
- Цанков, Ц., К. Аладжова-Хрисчева, С. Янев, И. Хайдутков, И. Сапунов, П. Чумаченко, Л. Недялкова, В. Ангелов. 1995. *Обяснителна записка към геоложка карта на България М 1:100000, к. л. Враца*. С., ЕТ "Аверс", 102 с.
- Bakalova, D., L. Dodekova, T. Kovacheva, I. Sapunov, 1976. New data on the stratigraphy of the Brestnica Formation (N. W. Bulgaria). – *Compt. Rend. Bulg. Acad. Sci.*, 29, 9, 1322-1324.
- Nikolov, T. 1983. Arrêt J1-9: Coupe de Groupe urgonien de Vraca. – In: *Ivanov, Z., T. Nikolov (Eds.). Guide de l'excursion réun. extraord. Soc. géol. France en Bulgarie*, 41-43.
- Toula, F. 1878. Geologische Untersuchungen im westlichen Theile des Balkan und in den angrenzenden Gebieten. 6. Ein geologisches Profil von Vraca an den Iskar und durch Iskar-Schluchten nach Sofia. – *Sitzungsber. Akad. Wiss., Wien, Math.-Naturwiss. Cl., Abt. 1, 77, 247-317*.

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

Таблица I



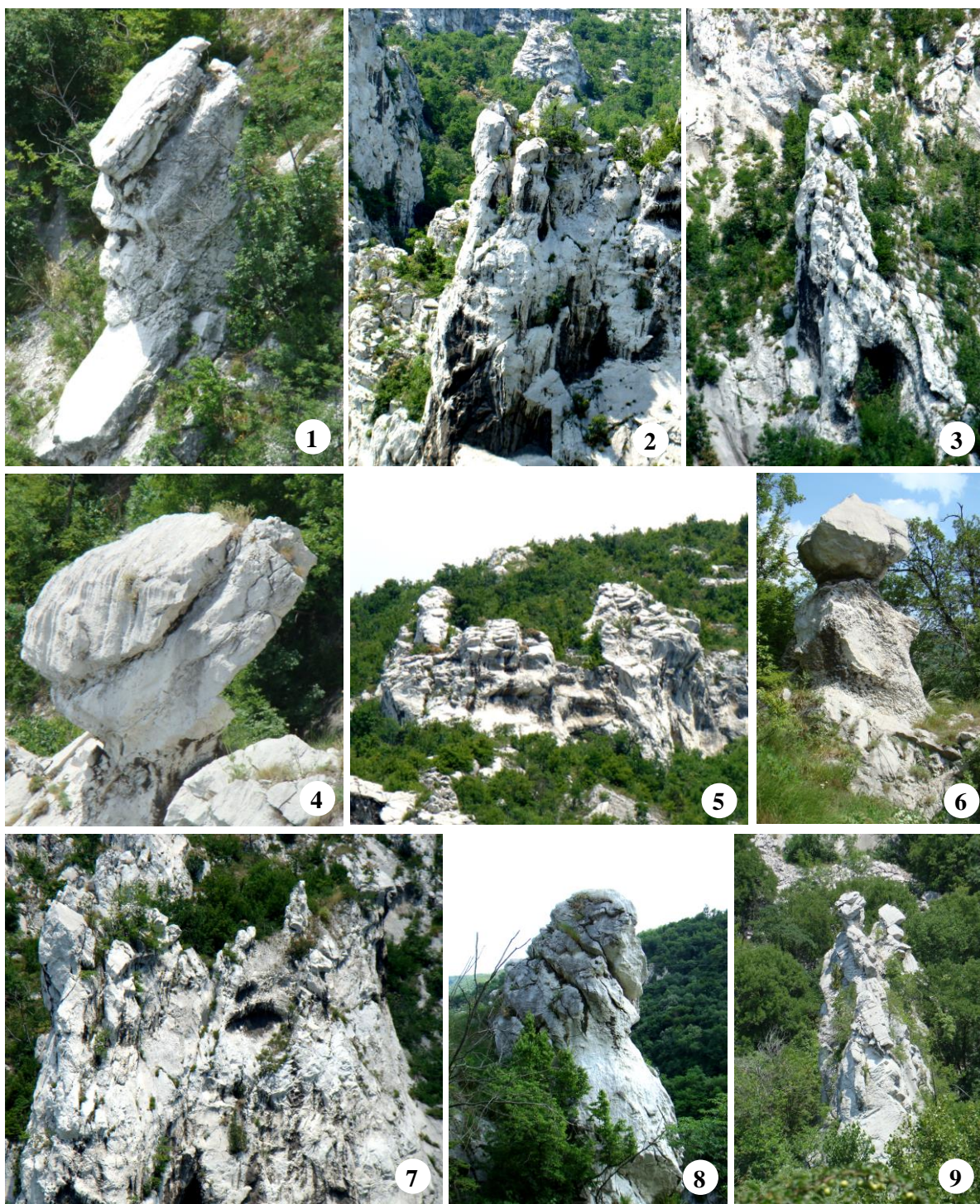
1 – акварел на Черепишките скали от Феликс Каниц, направен по време на пътешествието му по българските земи през 1871 година; 2 – поглед към Черепишките скали от римския път южно от с. Лютиброд; 3 – органиогенни варовици на Черепишката свита с многобройни прерези от пахиодонти при Св. Атанас; 4 – фрагмент от същия органиогенен варовик; 5 – кластичен варовик в старата кариера южно от гара Черепиш; 6 – ясно изразена слоестост в най-горните части на левия склон на река Искър източно от гара Черепиш

Таблица II



1-2 – скален ансамбъл “Костенурките”, западно от параклиса “Св. Константин” в Рашов дол, поглед от изток;
3-7 – скални пирамиди с височина над 30 m в района на гара Черепиш, поглед от югозапад

Таблица III



1 – “Мислителят”, северно от гара Черепиш, поглед от изток; 2 – “Братята”, североизточно от гара Черепиш, поглед от юг; 3 – “Самотникът”, североизточно от гара Черепиш, поглед от юг; 4 – “Жабата”, северно от гара Черепиш, поглед от изток; 5 – “Лъвът”, североизточно от гара Черепиш, поглед от шосето под варницата; 6 – “Гъбата”, южно от тунела при гара Черепиш, поглед от северозапад; 7 – “Семейството”, североизточно от гара Черепиш, поглед от юг; 8 – “Звярът”, южно от тунела при гара Черепиш, поглед от северозапад; 9 – “Баба Илийца и Четника”, южно от тунела при гара Черепиш, поглед от северозапад

СЪОБРАЖЕНИЯ ЗА СУПЕРПОЗИЦИЯТА НА МРАМОРИТЕ В ОГНЯНОВСКОТО СЪПАЛО, ПАЗАРДЖИШКО

Иван Димитров

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

РЕЗЮМЕ. Разпознаването на нормален или преобърнат пласторед е първата стъпка при стратиграфските изследвания. Във високо-метаморфните скали първичните седиментни структури са заличени, поради което изясняването на суперпозицията е твърде трудно. За метаморфитите в Родопския масив обикновено се приема, без доказателства, че суперпозицията е нормална, тоест че не е налице преобръщане на пласторедата в значителен мащаб. От друга страна се наблюдават голям брой гънки със субхоризонтални или наклонени осови повърхнини, което указва, че поне в мащаба на наблюдение на тези гънки пласторедът е преобърнат. Освен използването на седиментни структури са възможни и други методи за анализ на суперпозицията, които са базирани главно на фациален анализ на протолита. Докато структурата на индивидуалните пластове може да бъде лесно заличена, то фациалната последователност на седиментоотлагане има значително по-голяма съхраняемост. В Огняновското съпало, разположено в северната периферия на Централните Родопи, се разкриват най-горните нива на корбонатния комплекс, известен като Добростанска свита. В този комплекс бяха извършени детайлни изследвания, които указват за преход от юг на север на плажова, лагунна и рифова обстановка, съответстващи на класическия фациален преход на Уилсън. Тъй като фациалното подмладяване съвпада със структурното подмладяване в района на изследване, то пласторедата се приема за нормален.

CONSIDERATIONS FOR THE SUPERPOSITION OF THE MARBLES IN THE OGNIANOVO GRABEN, PAZARDJIK DISTRICT

Ivan Dimitrov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; idim68@abv.bg

ABSTRACT. The recognition of normal or inverted stratification is the first step of the stratigraphic study. In the high-grade metamorphic rocks, the primary sedimentary structures are destroyed, and for this reason clarification of the superposition is difficult to achieve. For the metamorphic rocks of the Rhodope massif, it is accepted, usually without evidence, that the superposition is normal. That is, there is not overturning of the stratification at a significant scale. On the other hand, many recumbent folds are visible, which shows, that at least in the scale of observation the stratification is overturned. In addition, to the use of sedimentary structures, there are other ways to study the superposition, which are based on the facies analysis of the protolith. While the structure of the individual bed can be easily destroyed, the facies succession shows better preservation potential. In the Ognianovo Graben, located at the northern margin of the Central Rhodope the upper levels of the carbonate Dobrostan Formation are exposed. Detailed studies have been performed in these rocks, which indicate for a beach, lagunal and reefal facies transition from south to north, corresponding to the classical Wilson's carbonate facies succession. Because the younging estimated by facies corresponds to the structural younging the superposition is interpreted as normal.

Увод

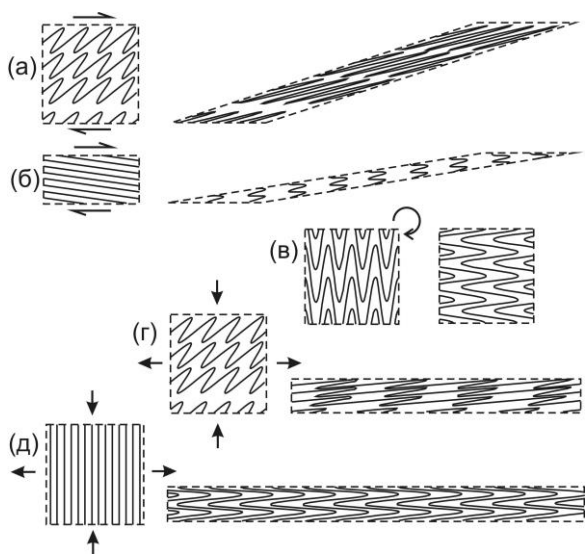
Въпреки че не липсват детайлни стратиграфски и механо-стратиграфски модели на метаморфните терени в България, проблемът за суперпозицията в метаморфните скали е дискутиран твърде малко. Основният обем от геоложка информация за високотемпературните скали на Родопите е събран през средата на миналия век, чрез детайлна картировка, проведена под ръководството на съветски инструктори (Г. М. Сластушенский, Л. С. Семенов, В. И. Славин, Н. Ф. Соловев и др.). Цялостно обобщение на резултатите от картировката за Източните Родопи е публикувано първо от Р. Иванов с помощта на А. Ватцнауер и К. Смуликовски (Иванов, 1961). В по-голям детайл резултатите от съветските картировки, допълнени с лични данни, са систематизирани от Д. Кожухаров и публикувани във вид на литостратиграфска схема (напр. Кожухаров, 1968; Kozoukharov et al., 1974; Кожухаров, 1984). В основата на тази схема стои допускането, че суперпозицията на метаморфитите е нормална. Ако допускането за нормална суперпозиция е необосновано, то и стратиграфската схема не може да се приеме за

обоснована. От друга страна, даже и при нарушена суперпозиция, ако картирането правилно отразява пространственото положение на картируеми скални типове, то геоложката карта на Кожухаров, която стои в основата на стратиграфската схема на Родопите, не губи значението си. Не случайно, въпреки лансирането на механо-стратиграфски модели и почти пълното отричане на литостратиграфския подход, геоложката карта на Централните Родопи, напр. картен лист К-35-74-В (Чепеларе), твърде много прилича на старата литостратиграфска карта.

Проблемът със суперпозицията виси също и над тектонската навлачна схема на Родопите (напр. Burg, et. al. 1996), защото към настоящия момент се приема, че суперпозицията е нормална и в навлачните пластини (напр. Иванов и др., 1984а; 1984б; Dimov et al., 2000). Само че досега не е дискутиран въпроса дали навлачните пластини (ако има такива) са образувани от големи лежащи гънки с нарушена суперпозиция или представляват покрови с нормална, но повтаряща се суперпозиция. Факт е, че скалите в Родопите са включени

в сложна гънковата интерференция. “Решетъчният” строеж на Родопите, обособен от “кръстосано нагъване” (cross folding) описано от Р. Иванов (1961), представя само последния и най-прост интерференционен рисунок, който е наложен върху по-стари и вероятно твърде мащабни деформации. Един от основните проблеми при интерпретирането на геоложкия строеж на Родопите е, че се наблюдават много гънки със субхоризонтални осови повърхнини. Повечето автори не обръщат внимание на тези гънки, въпреки че субхоризонталната осова повърхнина означава, че пласторедата е преобърнат поне в локалния мащаб на наблюдение.

Родопите не са единствения масив, където се наблюдават такива гънки. В действителност, те се наблюдават във всички стари и многократно деформирани масиви. Почти винаги тези гънки са нагънати от по-късни изправени гънки. В лежащите гънки литоложката ивичестост е приведена до паралелизъм с метаморфната фолиация – процес, наречен *транспозиция*. Поради транспозицията, съществуването на гънката става видно само в шарнира, където се наблюдава непосредствено завъртане на пластове и където е възможно да се види как високометаморфната фолиация или нискометаморфния кливаж разсичат литоложката ивичестост. Механизмите на формиране на лежащите гънки са най-разнообразни (фиг. 1). В повечето случаи, се допуска, че лежащите гънки са били изправени и са ротиращи впоследствие или са срязани или сплескани в обстановка на просто или чисто срязване.



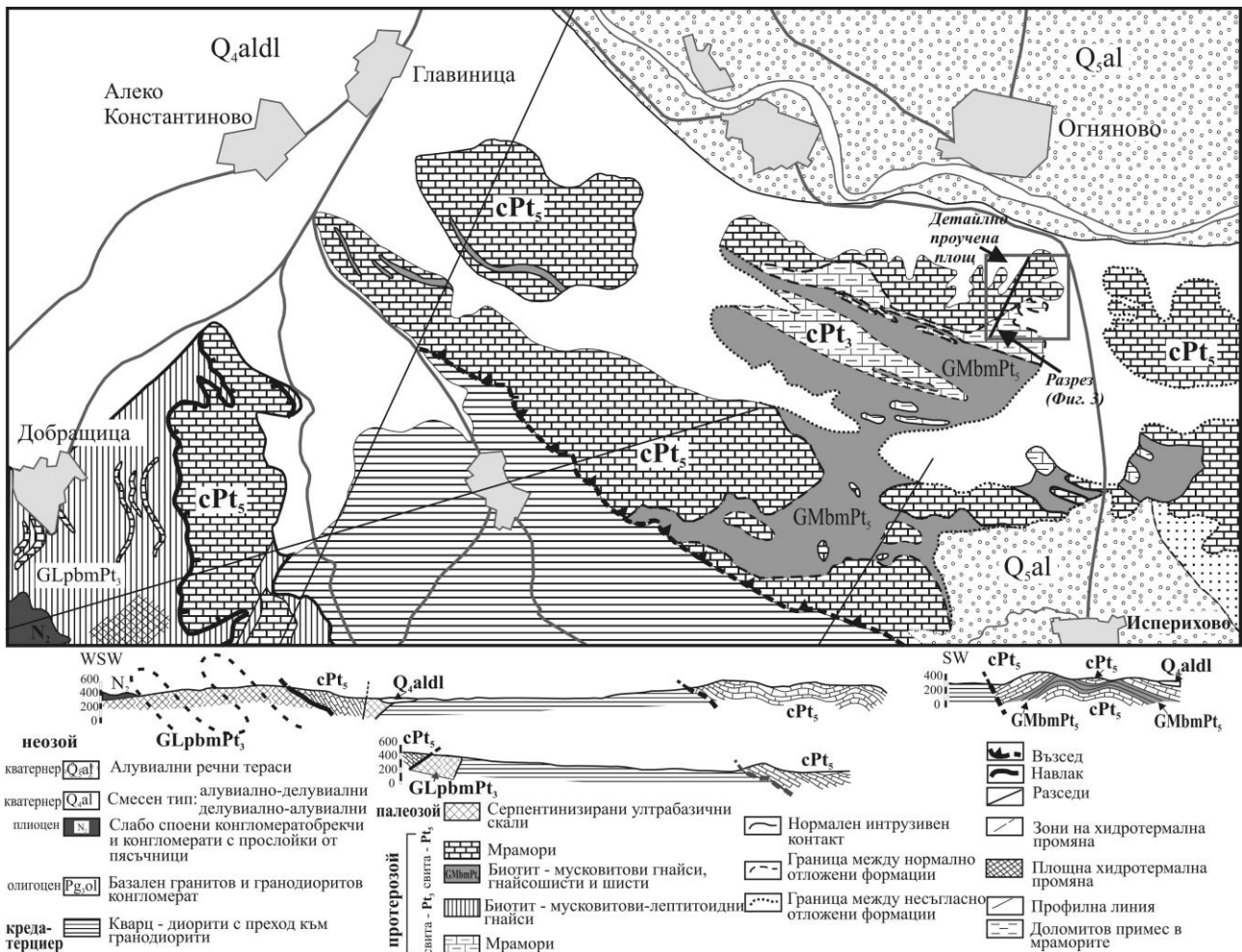
Фиг. 1. Механизми на формиране на лежащи гънки: а) чрез срязване на изправени или наклонени гънки; б) чрез изкорубване, съпътстващо процеса на срязване; в) чрез ротация на изправени или наклонени гънки; г) чрез хомогенна деформация, предизвикана от вертикална компресия, наложена върху наклонени гънки; д) чрез изкорубване, предизвикано от вертикална компресия наложена върху стръмно потъващи планарни елементи; моделите са взаимствани от Ez (2000)

Въпреки многообразието на механизми, водещи до лежащи гънки, в някои публикации “а priori” (предварително) се приема, че преобладаващият механизъм на формиране на такива гънки е *просто срязване по навлачни повърхности*. При подобно срязване посоката на тектонски транспорт пак “а priori” се приема за паралелна на шарнирите на гънките, като се допуска, че при навличането е извършено преместване на материал на “десетки или стотици километри”. Това, разбира се, не е задължително.

В повечето случаи авторите, които правят подобни допускания, смесват *посока на тектонски транспорт* с *посока на разтягане*, а двете понятие съвсем не са синоними. В повечето случаи посоката на тектонски транспорт е перпендикулярна на шарнирите на гънките, докато локалната посока на разтягане може да е паралелна на шарнирите на гънките. Следва да се упомене, че само при един строго специфичен и доста рядък тип гънки, наречени *ножични гънки*, посоката на срязване, съответстваща на максималния тектонски транспорт, е наистина паралелна на шарнирите на гънките. Съществуването на тези гънки обаче трябва да се докаже, а не да се приеме като даденост без наличието на необходимите данни.

При анализа на тектонския транспорт, освен че трябва да се установи типа на гънките, е задължително да се докаже, чрез независими маркери за преместване, че наистина съществува значителен транспорт в латерална посока. Твърде възможно е лежащите гънки да са формирани съгласно механизмите, показани на фигура 1 (в, г, д), тоест, без участието или с незначителното участие на просто срязване. В тези случаи в локален мащаб ще се наблюдава срязване, съответстващо на флексурни или пасивни премествания в бедрата на гънките, но то няма да съответства на значително латерално преместване. Формиране на лежащи гънки чрез „сплескване“ на по-ранни изправени гънки е доказано за някои добре изучени метаморфни масиви (напр. de Roo, van Staal, 1994). Сплескването не предполага големи диференциални движения на навлачни покрови. Както може да се заключи от фигура 1, изясняването на суперпозицията е задължително при анализа на терени с лежащи гънки.

В тази работа са предложени геоложки наблюдения върху структурата и състава на мраморите от Добростанската свита, разкриващи се в Бесепарските ридове, югоизточно от град Пазарджик. Съвсем детайлно е проведено геолошко проучване в мрамори непосредствено южно от село Огняново (фиг. 2). При проучването е обособен полигон, условно наименован “Огняново 2”, от който са взети проби за 60 химически анализа на макрокомпоненти, 15 микроскопски препарати, анализи на физикомеханичните свойства и др. В областта на полигона са анализирани 12 дълбоки сондажа.



Фиг. 2. Геоложка карта на северния ръб на Родопите, между с. Огняново и с. Добращица, модифицирана по Кацков и др. (1964)

Геоложка обстановка

Мраморите от Бесепарските ридове се разкриват в негативна тектонска форма, удължена в посока СЗ-ЮИ – Огняновско “стъпало”. Тази структура отразява стъпаловидно пропадане на север на родопските метаморфити по разломи, които са грубо паралелни на периферията на Родопския масив. От север границата на депресията е маркирана от разлом, чиято неотектонска активност се подчертава от наличието на наносни конуси. От юг контактът на мраморите с магмените скали на Капитандимитриевския плутон е възседен (фиг. 2). В Огняновското стъпало се разкриват средните и горните нива на Добростанската свита, а на юг в Родопите в района на Кричим на същите хипсометрични нива се разкрива долното ниво и подложката на Добростанската свита.

Стратиграфска позиция на мраморите

В изследваната област докамбрийските метаморфити са отнасяни към “протерозойския комплекс” (Вергилов и др. 1963), към “горния (пъстър Родопски) комплекс” (Kozhukharov et al., 1974) и към “Родопската надгрупа” (Kozhukharov, 1988). Литостратиграфският обхват и на трите единици е идентичен. В изследваната област се разкриват само горните нива на Добростанската свита, която се разполага върху Луковишката свита.

Добростанската мраморна свита е въведена от Кожухаров (1984) с пълен профил в Централните Родопи. Типовият разрез се намира на к. л. Чепеларе югоизточно от Асеновград. Съгласно Кожухаров и др. (1992) скалите на Добростанската свита се проследяват по северните склонове на Централните и Западните Родопи между Кричим и Белово и по Бесепарските хълмове. Във всички разкрития контактите и с околните скали са тектонски. Само в района на Белово горната граница на свитата е нормална-конкордантна с покриващата я Белещенска свита.

В типова област Добростанската свита се състои от три задруги, изградени от различни по състав мрамори. Към долната задруга се отнасят сивобелите до сиви и нечисти мрамори, преобладаващи в по-високите стратиграфски нива в доломитни мрамори между Кричим и Жребичко, по Бесепарските хълмове и на запад до към Малко Белово. В тези разкрития мраморите съдържат различни по дебелина прослойки от амфиболити, разнообразни слюдени шисти, кианит-гранатови шисти, калкошисти и мусковитови гнайси. Дебелината на тази задруга достига до около 500 m.

Към средната задруга се отнасят предимно бели и сивобели дребно- до среднозърнести калцитни мрамори с масивна текстура и с прослойки от доломитни мрамори в областта на Еленския връх, между селата Радилово и

Добращица, южно от с. Ветрен дол и северно от вр. Ветровата воденица.

Горната задруга се установява само по долината на р. Марица в Белово, където е представена от сиви и сивобели до бели доломитни мрамори с отделни прослойки с графит, кварц и слюда.

Общата дебелина на Добростанската свита трудно се оценява, поради разкриващи се нееднакви части от профила в несвързани помежду си разкрития, но тя не превишава 1000-1200 m.

В типовата област е установено наличие на рифейски микрофитофосили в богатите на органично вещество мраморни прослойки от Добростанската свита (Кожухаров, Тимофеев, 1989). В изследваната област детайлното разпределение на мраморите е картирано от Кацков и др. (1964).

Структура на мраморите

Кожухаров и др. (1992) считат, че в района на Бесепарските височини са запазени реликти от голяма синклинала. Действително мраморите там се разполагат по-ниско от техните аналози от северните ръбове на Родопския масив, само че съществуването на подобна синклинала не може нито да се потвърди, нито да се отхвърли. Факт е, че в Огняновското стъпало мраморите потъват преобладаващо на север с различни наклони, като се откроява тенденция към по-стръмни наклони в най-северната част на структурата. Съхраняването на мраморите може да се обясни изцяло с разломна неотектоника, без да е необходимо за тази цел да се дефинира синклинала.

Мраморите са претърпели многократен метаморфизъм и деформации. Регионално геоложките корелации подсказват, че върху тези скали със сигурност са наложени варийски деформации и поне две фази на алпийска деформация. За по-стари деформации, например такива с каледонска и кадомска възраст, може да се предположи без да е налице директен доказателствен материал. Съвременният структурен план на метаморфитите е алпийски, като геометрията на геоложките домени в него се контролира от последните алпийски нагъвания и от разломите от северния борд на Родопския масив. Вътре в алпийските гънки обаче са запазени реликти от по-стари деформационни събития.

Микроскопският анализ дава основание да се смята, че мраморите са претърпели поне две метаморфни събития, като първото събитие е високотемпературен метаморфизъм в амфиболитов фацис, а второто най-вероятно е било свързано с динамометаморфизъм в температурния интервал на зеленошистния фацис, известен в българската литература за Родопите като *диафтореза*. През време на второто събитие едрите калцитни зърна са фрагментирани, като е формирана по-късна фолиация, наложена върху ранната високометаморфна микроструктура. Фрагментацията на калцитните зърна по време на диафторезата е много интензивна. Под микроскоп не се забелязват типичните за минерала доломит кристалографски форми и

двойникуване. Това наблюдение влиза в явно противоречие с факта, че химическите анализи на същите образци показват високо съдържание на магнезий. Налага се убеждението, че част от магнезия е включен в минерала магнезиев калцит, а не в доломит.

Основният проникващ структурен елемент в мраморите е метаморфното нашистяване, формирано в условията на амфиболитов фацис на метаморфизъм. Паралелно на плоскостите на нашистяване някои от калцитните зърна са деформирани кристал-пластично или са раздробени така, че се формират подчертани зони на отделност, по които кохезията между минералите е понижена. За района южно от с. Огняново нашистяването има посока, изменяща се между 70° и 110° и наклон на север, вариращ между 30° и 88°. Средната посока на шистозността може да се приеме за 90°. Основна причина за вариацията в посоката на шистозността е наличието на късни отворени гънки с осови повърхнини, ориентирани приблизително С-Ю (ефектът е аналогичен на "решетъчното" нагъване на Р. Иванов, 1963).

В полигона "Огняново 2" се забелязват значителни текстурни вариации. В северната част на детайлно проучената площ литоложка изменчивост не се забелязва. В най-южната част на площта се забелязва литоложка изменчивост, подчертана от графитни зони, окварцяване, съпътствано от слюда, оранжеви железоокисни импрегнации и доломитни отсмесвания. Тази литоложка изменчивост се съпътства от отделност и селективно релефно изветряне. Литоложката изменчивост в южната част на площта говори за тънко до средно дебели пластове.

Проучваната площ заема северното бедро на голяма гънка с ориентация на осовата повърхнина И-З. Тази гънка е усложнена от по-късни отворени гънки с ориентация на осовите повърхнини С-Ю. В резултат на интерференцията между тези гънки се формират куполовидни подувания и басейни с периклинално потъване на шарнирите. Сред мраморите се наблюдава ранна гънка, която пренагъва споменатите две гънкови генерации. Шарнирът на тази гънка потъва стръмно на изток, а бедрата и са приведени до паралелизъм с метаморфната фолиация. Тази ранна гънка също е формирана след метаморфизма, понеже нагъва нашистяването. Възможно е в мраморите да присъстват и други по-стари гънки, но поради еднородността на масива те не се забелязват.

В обхвата на проучваната площ бяха закартирани три големи разлома, от които единият е с ориентация север-юг, другите два с ориентация изток-запад. Няма доказателства за значително разместване по тези разломи. Малките разломи са с посоки И-З, СИ-ЮЗ и С-Ю. Първите две групи разломи потъват на север. Разломите с посока С-Ю са вертикални. В разломните повърхности се наблюдава брекчиране, глиняване и окаряване. Най-разпространени са малките разломи с посока И-З. Те в повечето случаи са паралелни на метаморфната фолиация. Преместването по тях е преобладаващо отседно, като често се маркира от тектонски огледала.

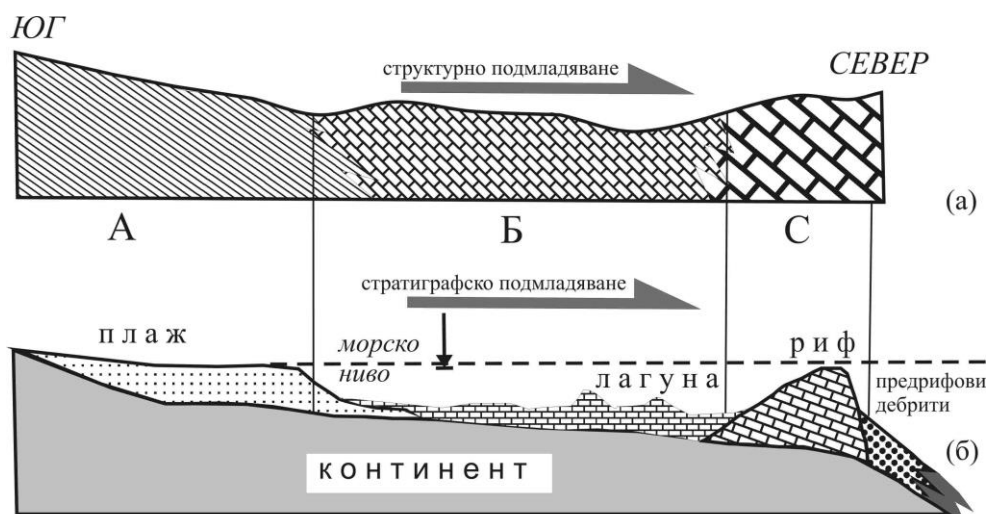
Палеофациална интерпретация на карбонатите от "Огняново 2"

Геоложкото картиране в съчетание със структурни, петрографски и химични изследвания, позволи да се изясни палеофациалния строеж на карбонатите от "Огняново 2". Основните наблюдения, които са използвани за палеофациалната интерпретация, са резюмирани на фигура 3. Те се състоят в следното:

1. От юг на север в изследвата площ мраморите стават по-масивни. В южната част на площта се разпознава първична пластовост, докато в северната част такава не се разпознава;
2. От юг на север намалява съдържанието на магнезий в скалата. Очертава се палеофациална граница, която практически разделя магнезиеви от калцитни мрамори. Южно от тази граница карбонатите са имали състав на доломити, но

при последващи процеси на метаморфизъм и вероятно дедоломитизация скалата е обогатена на магнезиев калцит;

3. От юг на север намалява съдържанието на сяра в скалата, което се отчита от химическите анализи и от теренните наблюдения;
4. Пластовете в южната част на площта, които са по-богати на магнезий, са по-богати и на сяра;
5. В южна посока се увеличава количеството на гнайси и шисти, като се установява преход към долните нива на Доброостанската свита и евентуално извън проучваната площ към нейната силикатна подложка.



| ЛИТОЛОЖКА АСОЦИАЦИЯ | | СТРУКТУРА | ПАЛЕОФАЦИАЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА | ПАЛЕОСТРУКТУРА |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| А | Алтернация на мрамори и шисти и калкошисти | Ясно изразена пластовост - тънко или средно дебели пластовете. | Крайбрежна равнина или плаж със смесена карбонатно - силикатна, теригенна седиментация. | Алтернация на добре обособени карбонатни и силикатни пластовете или пластовете с подчертани различия в едрината на теригенните зърна. Градация на дебелините, отразяваща седиментни цикли. |
| Б | Мрамори богати на магнезий, сероводород и органичен въглерод (графит). | Карбонатите са тънко до средно пластови. Пластовостта е подчертана от графитни ивици и тънки силикатни междупластия. | Лагунни варовици в съчетание с евапорити - гипс, доломит и др. | Евапоритни пластовете с локално развити масивни биохерми. |
| С | Масивни, чисти мрамори. | Не се забелязва пластовост. | Рифови варовици. | Масивни карбонати без пластовост. |

(с)

Фиг. 3. Палеофациална интерпретация на карбонатите от проучваната площ по схематичен разрез, ориентиран от юг на север: а – геоложки разрез през Огняново 2; линията на разреза е показана на фиг. 2; б – фациална схема, отразяваща протолитите на литоложките разновидности от изследваната част на Доброостанската свита; в – таблица с основните корелационни компоненти на протолитите и на наблюдаваните днес метаморфни разновидности

Комбинацията от магнезий, сяра и тънкопластова формация може да се интерпретира като лагунна обстановка, а липсата на пластовост – като рифова обстановка (напр. Wilson, 1975; James, 1984; Burchette,

Wright, 1992). Трите обстановки – А плажова – Б лагунна – С рифова, са подредени от юг на север в съгласие с общата регионална суперпозиция на родопските метаморфити.

Изводи

Горепосаните наблюдения указват за съвпадение на посоката на структурно подмладяване и посоката на фациално (стратиграфско) подмладяване в "Огняново 2". Съвпадението на двете направления означава, че площта "Огняново 2" се намира в северното бедро на антиклинална гънка и че суперпозицията е нормална. Мащабът на наблюдение е макроскопски, следователно може да се очаква, че суперпозицията е нормална за метаморфитите от площта, показана на фигура 2.

Благодарности. Финансова подкрепа за написването на тази публикация са получени от Националния фонд за Научни изследвания по проект НЗ15/17. Архивни геоложки материали за района южно от с. Огняново ми бяха предоставени от ръководството на "Огняново К" АД.

Литература

- Вергилов, В., Д. Кожухаров, И. Боянов, Б. Маврудчиев, Е. Кожухарова. 1963. Бележки върху допалеозойските метаморфни комплекси в Родопския масив. – *Изв. Геол. инст.*, 12, 187-211.
- Иванов, Р. 1961. Стратиграфия и структура на кристалина в Източните Родопи. – *Тр. върху геол. на България, серия Геохимия и полезни изкопаеми*, 2, 69-119.
- Иванов, Ж., С. Московски, К. Колчева, Д. Димов, Л. Клайн. 1984а. Геологическо строение Централных Родоп. I. Литостратиграфическое разчленение и особенности разреза метаморфических пород в северных частях Централных Родоп. – *Geologica Balc.*, 14, 3-42.
- Иванов, Ж., С. Московски, Д. Димов, К. Колчева, Л. Клайн. 1984б. Геологическое строение Централных Родоп, II. Структурные последовательности в синметаморфической эволюции Централнородопской метаморфической группой. – *Geologica Balc.*, 14, 3-42.
- Кацков, Н., В. Сиртакова, В. Стоева, Ж. Динева, Г. Шилияфов, А. Радкова. 1964. *Доклад върху геологията на северните части на Родопите между гр. Пещера и с. Кричим. Геолошко картиране в М1:25000, извършено през 1963 година.* Национален геофонд, IV-218.
- Кожухаров, Д. 1968. *Стратиграфия на докамбийските метаморфни комплекси в Централните Родопи.*

- Автореферат на дисертация за придобиване на научната степен "кгмн". С., Соф. университет, 14 с.
- Кожухаров, Д. 1984. Литостратиграфия докамбийских метаморфических пород Родопской супергруппы в Централных Родобах. – *Geologica Balcanica*, 14, 1, 43-92.
- Кожухаров, Д., Б. Тимофеев. 1989. Микрофитофосильные данные о докамбийском возрасте Родопской супергруппы (Ситовская и Асеновградская группы) в Централных и Западных Родобах. – *Geologica Balcanica*, 19, 1.
- Кожухаров, Д., Р. Димитрова, Н. Кацков. 1992. *Обяснителна записка към геоложка карта на България М1:100000, картен лист Пазарджик.* КГМР.
- Burchette, T. P., V. P. Wright. 1992. Carbonate ramp depositional systems. – *Sedimentary Geology*, 79, 3-57.
- Burg, J.-R., L.-E. Ricou, Z. Ivanov, I. Godfriaux, D. Dimov, L. Kлайн. 1996. Syn-metamorphic nappe complex in the Rhodope Massif. Structure and kinematics. – *Terra Nova*, 8, 6, 6-15.
- Dimov, D., S. Dobrev, Z. Ivanov, B. Kolkovski, S. Sarov. 2000. Structure, alpine evolution and mineralization of the central Rhodope area (South Bulgaria). – In: *Geodynamic Evolution of the Alpine Balkan Carpatian – Dinaride Province. ABCD-GEODE Workshop, Borovets, Bulgaria. Guide to Excursion*, 1-50.
- Ez, V. 2000. When shearing is a cause of folding. – *Earth-Science Reviews*, 51, 155-172.
- James, N. P. 1984. Reefs. – In: R.G. Walker (Ed.). *Facies Models. Geosci. Can., Repr. Ser.*, 1, 229-244.
- Kozoukharov, D., E. Kozoukharova, V. Vergilov, I. Zagorchev. 1974. On the lithostratigraphic grouping of the Precambrian in Bulgaria. – In: *PICG. Precambrian des zones mobiles del'Europe (Ed. V. Zoubek). Conf. Liblice 1972*, 233-240.
- Kozhoukharov, D., E. Kozhoukharova, D. Papanikolaou. 1988. Precambrian in the Rhodope massif. – In: *Zoubek, V. (Ed.). Precambrian in Younger Fold Belts.* Wiley & Sons, Chichester, 723-778.
- Wilson, J. L. 1975. *Carbonate Facies in Geologic History.* Springer-Verlag, New York, 471 p.

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

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

Иван Димитров¹, Маринела Панайотова¹, Елена Колева-Рекалова², Ева Анастасова¹

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

²Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София; e_koleva@geology.bas.bg

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

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

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

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

²Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia; e_koleva@geology.bas.bg

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

Увод

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

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

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

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

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

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

Геоморфоложка позиция на калкрета

При предварителната дребномащабна картировка на район с площ 1870 km², ограничен от Светиилийските височини, река Тунджа, Сакар планина и р. Сазлийка бе установено, че калкретната кора се среща повсеместно. Плътността, текстурата и дебелината на калкрета варират според локалната геоморфоложка ситуация. В повечето случаи плътният калкрет формира дисковидни тела, разположени върху по-високите части на релефа. В оводнените понижения на релефа, калкретът липсва.

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

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

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

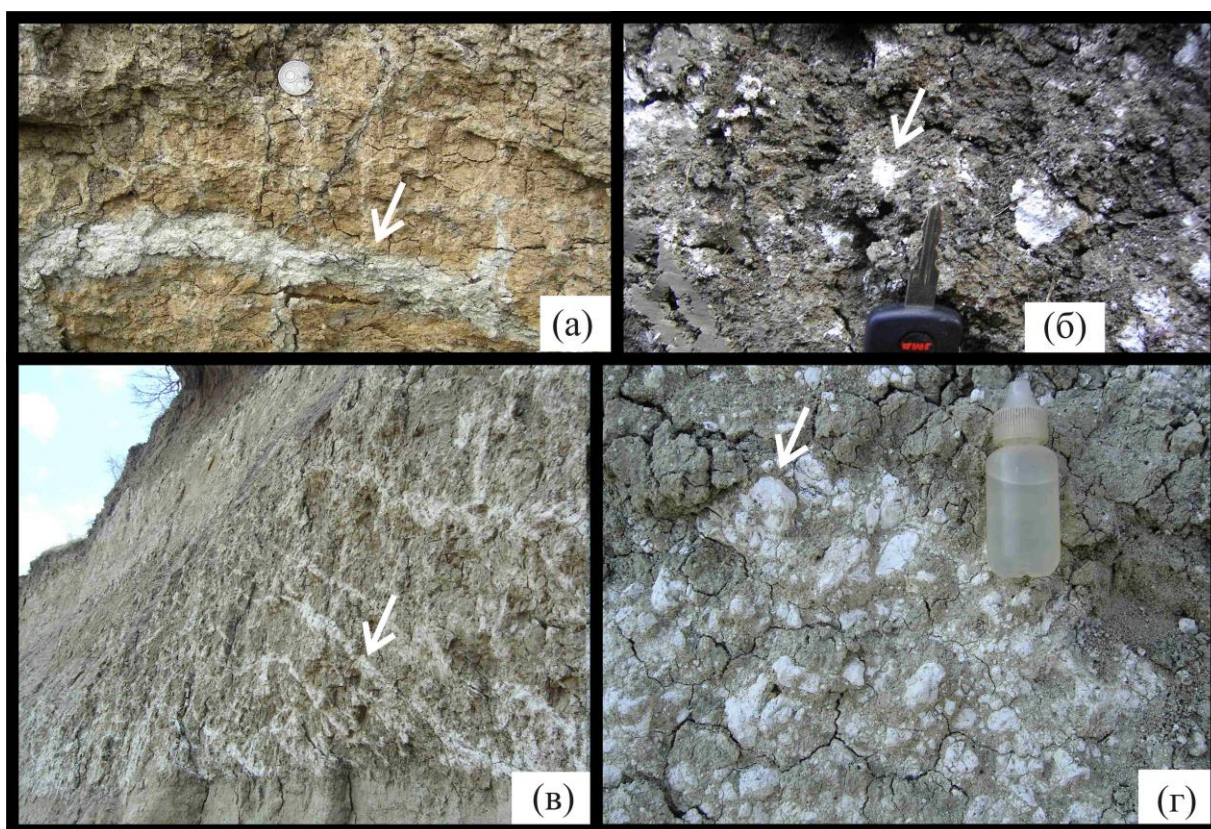


Фиг. 1. Палеопочви в пясъчна кариера от землището на с. Тенево. На fotografiaта са показани три почвени хоризонта, всеки от които има в долната си част карбонатна кора

Структурни и текстурни особености на почвените карбонати

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Хидрохимична и физикохимична характеристика на подпочвените води

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

Интегралните хидрохимични параметри на водите (рН, Δ рН, специфична електропроводимост – χ) са определени на място с помощта на преносим рН-метър HI 99121, кондуктометър HI 993310 и комбиниран тестер HI 98204. Макрокомпонентите са определяни по стандартни химични аналитични методи: Ca^{2+} и Mg^{2+} – чрез комплексонометрия, HCO_3^- – чрез протонетрия (на място), Cl^- – чрез аргентометрия, SO_4^{2-} – по турбидиметричен метод, Na^+ + K^+ – чрез пламъкова фотометрия.

Дъждовни води

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

Таблица 1. Параметри на дъждовна вода

| Място на пробовземане | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------------|------|------|-----|------|-------|-------|-------|
| t, °C | 17 | 16 | 16 | 14.5 | 23.5 | 23.5 | 23.5 |
| рН _{20°C} | 7.20 | 7.07 | 6.3 | 6.7 | 6.20 | 5.86 | 5.97 |
| Δ рН _{20°C} | - | - | - | - | -0.96 | -1.07 | -0.84 |
| χ _{20°C} µS/cm | 23 | 17 | 18 | 19 | 33 | 24 | 30 |
| HCO_3^- mg/L | - | - | - | - | 15.3 | 12.2 | 12.2 |
| SO_4^{2-} mg/L | - | - | - | - | 14 | 11 | 13 |
| Cl ⁻ mg/L | - | - | - | - | 5.5 | 9.1 | 5.5 |
| Ca^{2+} mg/L | - | - | - | - | 8.2 | 8.2 | 6.0 |
| Mg^{2+} mg/L | - | - | - | - | 3.0 | 2.2 | 4.0 |
| Na^+ + K^+ mg/L | - | - | - | - | <0.2 | <0.2 | <0.2 |

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

Класификационна характеристика на някои от водите: 5 – Сулфатно-хидрогенкарбонатно-хлоридно-калциево-магнезиев тип вода – агресивна спрямо CaCO_3 , агресивна спрямо CaCO_3 . MgCO_3 ; 6 – Хлоридно-сулфатно-хидрогенкарбонатно-калциево-магнезиев тип вода – агресивна спрямо CaCO_3 , агресивна спрямо CaCO_3 . MgCO_3 ; 7 – Сулфатно-хидрогенкарбонатно-хлоридно-магнезиево-калциево тип вода – агресивна спрямо CaCO_3 , агресивна спрямо CaCO_3 . MgCO_3

Плитки подземни води

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

Таблица 2

Параметри на плитки подземни води

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

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

Класификационна характеристика на водите: 1 и 2 - Сулфатно-хидрогенкарбонатно-калциево-магнезиев тип вода – преситена спрямо CaCO₃, агресивна спрямо CaSO₄.2H₂O; 3 и 4 - Сулфатно-калциев тип вода – преситена спрямо CaCO₃, агресивна спрямо CaSO₄.2H₂O; 5 Сулфатно-калциево-магнезиев тип вода – преситена спрямо CaCO₃, преситена спрямо CaCO₃.

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

Дълбоки подземни води в контакт със скали

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

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

който по ΔpH индекса би могло да се направи погрешен извод за насищането на водата спрямо калцит. Вероятно агресивността на водата в този случай би могла да се свърже с много високата концентрация на нитратните йони – от порядъка на 175 mg/L. Като най-вероятна причина за завишените концентрации на NO₃⁻ може да се посочи активното торене в района.

Таблица 3

Параметри на дълбоки подземни води в контакт със скали

| Място на пробо вземане | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| t, °C | 14.5 | 16 | 14.6 | 14 | 15.7 | 15.8 | 13.4 |
| pH _{20°C} | 7.50 | 7.56 | 7.45 | 7.30 | 7.73 | 7.33 | 7.74 |
| ΔpH _{20°C} | +0.12 | +0.22 | +0.26 | -0.15 | +0.1 | +0.24 | +0.15 |
| χ _{20°C} μS/cm | 2504 | 895 | 389 | 2272 | 788 | 2042 | 1390 |
| HCO ₃ ⁻ mg/L | 366 | 400 | 397 | 389 | 457 | 533 | 546 |
| SO ₄ ²⁻ mg/L | 1200 | 116 | 50 | 286 | 30 | 286 | 192 |
| Cl ⁻ mg/L | 42 | 58 | 6 | 100 | 9 | 88 | 44 |
| Ca ²⁺ mg/L | 324 | 198 | 149 | 304 | 106 | 209 | 127 |
| Mg ²⁺ mg/L | 74 | 5 | 12 | 25 | 35 | 31 | 23 |
| Na ⁺ +K ⁺ mg/L | 235 | 5 | 10 | 51 | 37 | 136 | 130 |

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

Класификационна характеристика на водите: 1 – Сулфатно-калциево-натриев тип вода – преситена спрямо CaCO₃; 2 Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциев тип вода – в равновесие с CaCO₃.MgCO₃, преситена спрямо CaCO₃; 3 Хидрогенкарбонатно-калциев тип вода – в равновесие с CaCO₃.MgCO₃, преситена спрямо CaCO₃; 4 – Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциев тип вода – преситена спрямо CaCO₃; 5 – Хидрогенкарбонатно-калциево-магнезиев тип вода – преситена спрямо CaCO₃; 6 – Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциево-натриев тип вода – преситена спрямо CaCO₃; 7 Хидрогенкарбонатно-сулфатно-калциево-натриев тип вода – преситена спрямо CaCO₃.

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

Язовирна вода сред калкрет

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

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

Киселинност на почвите

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

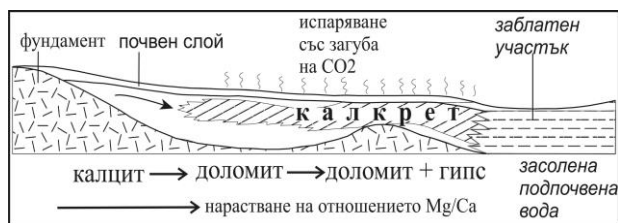
Таблица 4

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

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

Заключение

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



Фиг. 3. Обобщен геохимичен профил на калкретизираните терени

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

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

Литература

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

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

ГЕРМАНИЙ, ГАЛИЙ И ЦИРКОНИЙ В БЪЛГАРСКИ ВЪГЛИЩА

Йордан Кортенски

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

РЕЗЮМЕ. Изследвано е присъствието на Ge, Ga и Zr във въглища с различна степен на въглефикация (от лигнити до антрацити) от 13 български басейни и находища. Концентрацията на Ge във въглищата и тяхната пепел е по-висока от кларковата само в Карловския басейн, докато тази на Ga е надкларкова само в самоковските и кюстендилските и сухострелските въглища. Количеството на Zr е подкларково във всички изследвани въглища, с изключение на габровишките лигнити. Във въглищните скали само концентрацията на Ge в софийските и на Zr в габровишките лигнити е надкларкова. Особено е ниско съдържанието на Ga във въглищните глини от Белобрежия, Станянския и Карловския басейн. Във въглищните скали от останалите басейни концентрацията на Ga е по-висока от кларковата. Афинитетът на Ge е преобладаващо органичен във всички изследвани въглища с изключение на сухострелските. Органичен афинитет Ga проявява само в самоковските лигнити, смесен в белобрежките, станянските, софийските, карловските, кюстендилските, сухострелските и свогенските въглища, а в останалите преобладава неорганичният му афинитет. В повечето въглища е преобладаващ органичният афинитет на Zr. В западномарийските, габровишките, свогенските и балканските въглища преобладава неорганичният афинитет, докато в белобрежките и пернишките Zr е със смесен афинитет. Присъствието и концентрацията на трите изследвани елемента в български въглища зависи от два основни фактора: 1) присъствието в скалите от подхранващата за торфените блата провинция и 2) стойността на pH в древните торфени блата, която контролира фиксирането на елементите като елементо-органични съединения или в глинестите минерали. Степента на напуканост на въглищните пластове, както присъствието и състава на инфилтрационни минерали не оказва влияние върху присъствието на изследваните елементи.

Ключови думи: германий, галий, цирконий, въглища, присъствие на елементи примеси, фактори за отлагане

GERMANIUM, GALLIUM AND ZIRCONIUM IN BULGARIAN COALS

Jordan Kortenski

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia

ABSTRACT. The occurrence of Ge, Ga and Zr in the coals of different rank (ranging from lignite to anthracite) from thirteen Bulgarian basins and deposits were investigated. The concentration of Ge in the coal and coal ash was higher than the Clarke values of the Karlovo Basin only and the content of Ga was higher than the Clarke in the coal from the Samokov and Kyustendil only. The contents of the three elements in all other coal and coal ash were lower than the Clarke values. In the coal shale concentrations of Ge in the Sofia lignites and Zr in the Gabrovica lignite only were higher from the Clarke values. The Ga content in was very low in the coal shale from the Belibreg, Stanyanci and Karlovo basin. In the other coal shale the Ga concentration was higher from the Clarke values. The affinity of Ge was mainly organic in the all coals with exception of Stanyanci lignite. The gallium affinity was mainly organic in the Samokov lignite only, mixed in the Belibreg, Stanyanci, Sofia, Karlovo, Kyustendil, Svoge and Suhostrel coals, and mainly inorganic in the Maritza-West, Gabrovica, Oranovo, Pernik and Balkan coals. In the most coals the zirconium affinity was mainly organic. In the coal from Maritza-West, Gabrovica, Svoge and Balkan the affinity of Zr was mainly inorganic and in the Belibreg and Pernik coals was mixed. The occurrence and concentrations of the investigated elements in Bulgarian coals were depend on two 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: germanium, gallium, zirconium, coal, occurrence of the trace elements, factors for accumulation

Въведение

За съдържанието и разпределението на германий, галий и цирконий са изследвани въглищата и въглищните скали от 13 български басейна и находища. Въглищата са с различна възраст и ранг. Изследвани са лигнити от седем неогенски басейна и находища – Софийски, Белобрежки, Западномарийски, Карловски, Самоковски, Кюстендилски и Габровица. 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 Minčev & Eskenszi (1963), Ескенази (1969) и Eskenazy (1967; 1987).

Материал и методика на изследване

Изследвани са 819 проби от въглища и въглищни скали. Те са опепелени при температура от 800°C. Пепелта е

анализирана чрез полуколичествен спектрален и ICP-MS анализи. Получените резултати са обработени статистически, като са определени коефициентите на корелация между елементите и пепелното съдържание.

Резултати и дискусия

Германий. Съдържанието на Ge в пепелта на изследваните въглища не е високо и надвишава незначително кларка само във въглищната пепел от Карловския басейн, а е околочларково в пепелта на софийските лигнити (табл. 1). Много по-ниска (6,5 до 9 пъти) от кларка е концентрацията на елемента в пепелта на габровишките лигнити, сухострелските черни въглища и свогенските антрацити (табл. 1).

Таблица 1

Средно съдържание на Ge, Ga, Zr във въглищната пепел от български басейни

| Басейни | Брой на пробите | Средно съдържание (ppm) в пепелта на: | | |
|-------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|------|-------|
| | | Ge | Ga | Zr |
| Западномаришки | 51 | 2,2 | 6,6 | 14,4 |
| Белобрежки | 91 | 2,8 | 6,5 | 21,3 |
| Станянци | 38 | 2,2 | 2,1 | н.д. |
| Софийски | 89 | 10,3 | 27,5 | 54,0 |
| Самоковски | 31 | 4,2 | 32,5 | 67,5 |
| Карловски | 23 | 14,2 | 2,0 | 56,4 |
| Габровица | 46 | 1,7 | 11,1 | 144,4 |
| Кюстендилски | 39 | 2,3 | 35,1 | 81,2 |
| Орановски | 61 | 3,4 | 8,4 | 14,2 |
| Пернишки | 35 | 7,0 | 24,3 | 113,6 |
| Сухострел | 42 | 2,7 | 30,0 | 28,0 |
| Балкански | 33 | 8,3 | 13,3 | 15,0 |
| Свогенски | 90 | 2,0 | 18,0 | 40,0 |
| Кларк за лигнити и кафяви въглища ¹ | | 11 | 29 | 190 |
| Кларк за черни въглища и антрацити ¹ | | 18 | 36 | 230 |

1 – по Ketris, Yudovich (2009); н.д. – няма данни

Аналогична е ситуацията спрямо кларка по Ketris, Yudovich (2009) и при самите въглища (табл. 2). Съдържанията на елемента в изследваните въглища попадат в интервала по Swaine (1990), като са по-близки до долната му граница, като изключение правят западномаришките и орановските въглища (табл. 2). Концентрацията на Ge във всички въглища е много по-ниска от средното за света по Valkovic (1983) (табл. 2). Количеството на Ge е надкларково само в пепелта на въглищните глини от Софийския (табл. 3). Особено ниско е съдържанието на елемента във въглищните скали от Западномаришкия, Карловския, Самоковския, Кюстендилския и Орановския басейн (табл. 3). Околочларковата концентрация в софийските лигнити и надкларковата във въглищни глини е типичен пример за ролята на органичното вещество като концентратор на Ge, тъй като съдържанието му скалите от бреговата ивица е много ниско и само в андезитите от Витошкия плутон е 1,0 ppm.

Таблица 2

Средно съдържание на Ge, Ga, Zr в български въглища

| Басейни | Брой на пробите | Средно съдържание (ppm) във въглищата на: | | |
|---------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------|------|-------|
| | | Ge | Ga | Zr |
| Западномаришки | 51 | 0,4 | 1,2 | 2,5 |
| Белобрежки | 91 | 0,9 | 2,2 | 7,1 |
| Станянци | 38 | 0,8 | 0,8 | н.д. |
| Софийски | 89 | 1,9 | 5,0 | 18,5 |
| Самоковски | 31 | 0,8 | 9,0 | 19,3 |
| Карловски | 23 | 2,9 | 0,4 | 11,5 |
| Габровица | 46 | 0,5 | 3,2 | 41,3 |
| Кюстендилски | 39 | 0,8 | 11,7 | 27,1 |
| Орановски | 61 | 0,3 | 0,7 | 1,2 |
| Пернишки | 35 | 1,7 | 5,9 | 27,7 |
| Сухострел | 42 | 0,8 | 8,4 | 7,8 |
| Балкански | 33 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
| Свогенски | 90 | 0,8 | 7,2 | 1,6 |
| Кларк за лигнити и кафяви въглища ¹ | | 2,0 | 5,5 | 35 |
| Кларк за черни въглища и антрацити ¹ | | 2,4 | 6,0 | 36 |
| Средно за света ² | | 5 | н.д. | 30 |
| Интервал на съдържание във въглищата ³ | | 0,5-50 | 1-20 | 5-200 |

1 – по Ketris, Yudovich (2009); 2 – по Valkovic (1983); 3 – по Swaine (1990); н.д. – няма данни

Таблица 3

Средно съдържание на Ge, Ga, Zr в пепелта на въглищните глини и аргилити

| Басейни | Брой на пробите | Ge ppm | Ga ppm | Zr ppm |
|---------------------------------------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|
| Западномаришки | 9 | 0,3 | 16,2 | 40,3 |
| Белобрежки | 8 | 0,8 | 5,8 | 22,5 |
| Станянци | 10 | 2,0 | 2,0 | н.д. |
| Софийски | 19 | 3,8 | 29,5 | 32,0 |
| Самоковски | 9 | 0,1 | 22,5 | 37,6 |
| Карловски | 10 | 0,3 | 2,1 | 50,0 |
| Габровица | 12 | 1,5 | 15,7 | 202,4 |
| Кюстендилски | 9 | 0,2 | 38,0 | 22,3 |
| Орановски | 19 | 0,0 | 30,3 | 0,0 |
| Пернишки | 9 | 0,8 | 32,9 | 107,7 |
| Сухострел | 8 | 1,0 | 31,0 | 10,0 |
| Балкански | 7 | 2,0 | 20,0 | 30,0 |
| Свогенски | 21 | 0,8 | 19,1 | 45,1 |
| Кларкови съдържания за въглищни глини и аргилити ¹ | | 3,0 | 14 | 140 |

1 – по Ketris, Yudovich (2009); н.д. – няма данни

Коефициентите на корелация между концентрацията на Ge и пепелното съдържание са отрицателни за всички въглища, като само в станянските и габровишките стойността им е под статистически значимата (табл. 4). В

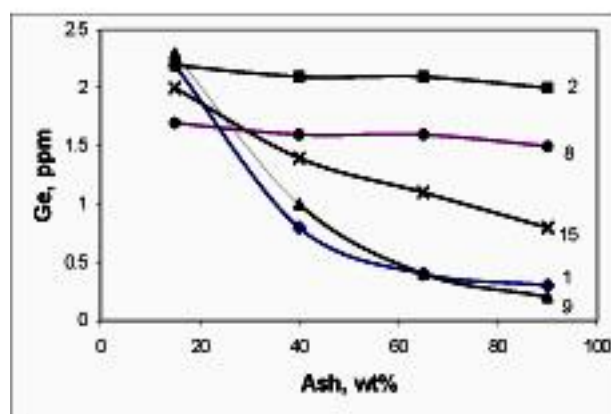
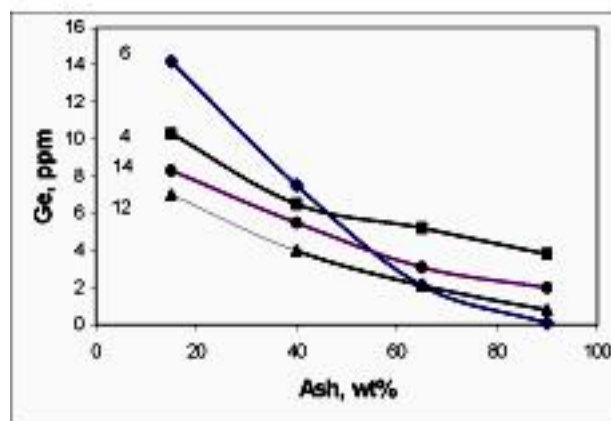
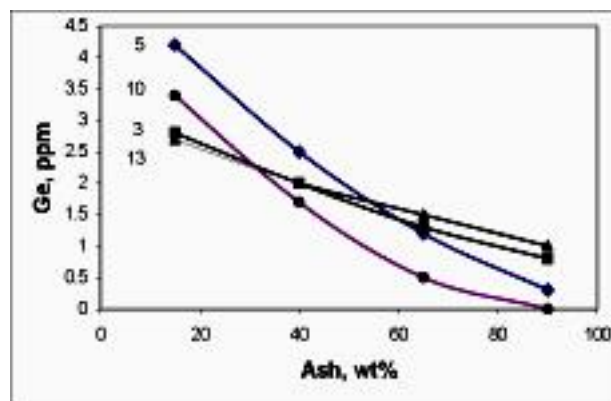
станянските и габровишките въглища количеството на елемента остава почти постоянно при различна пепелност, а в останалите рязко намалява с нарастване на пепелното съдържание (фиг. 1). Във всички въглища Ge проявява висок органичен афинитет, а само в станянските и габровишките – смесен. Редица автори съобщават за висок органичен афинитет на Ge (Otte, 1953; Минчев, Ескенази, 1961; 1972; Gluskoter et al., 1977; Miller, Given, 1978; 1987; Kuhn et al., 1980; Harvey et al., 1983; Ескенази, Минчева, 1983; 1994; Parrek, Bardhan, 1985; Querol et al., 1997a, Ward et al., 1999). Querol et al. (2001a) установява от 53 до 98% органичен афинитет в някои американски въглища. Не малко са данните за смесен афинитет на Ge (Nichols, Loring, 1962; Ward, 1980; Querol et al., 1996; Crowley et al., 1997; Warwick et al., 1997), а Querol et al. (1997b) привеждат данни за положителна корелация с алумосиликатната съставка на въглищната пепел или със сярата, респективно пирита.

Таблица 4

Корелационни коефициенти между съдържанието на Ge, Ga, Zr и пепелното съдържание

| Басейни | Гранична стойност на r_0 | Ge-пепел | Ga-пепел | Zr-пепел |
|----------------|----------------------------|----------|----------|----------|
| Западномаришки | $\pm 0,28$ | -0,75 | +0,58 | +0,52 |
| Белобрежки | $\pm 0,20$ | -0,65 | -0,18 | +0,10 |
| Станянци | $\pm 0,32$ | -0,02 | -0,01 | н.д. |
| Софийски | $\pm 0,22$ | -0,52 | +0,05 | -0,49 |
| Самоковски | $\pm 0,35$ | -0,91 | -0,36 | -0,38 |
| Карловски | $\pm 0,41$ | -0,72 | +0,05 | -0,48 |
| Габровица | $\pm 0,25$ | -0,31 | +0,36 | +0,46 |
| Кюстендилски | $\pm 0,32$ | -0,98 | +0,06 | -0,75 |
| Орановски | $\pm 0,25$ | -0,61 | +0,68 | -0,57 |
| Пернишки | $\pm 0,33$ | -0,70 | +0,46 | -0,18 |
| Сухострел | $\pm 0,29$ | -0,56 | +0,02 | -0,76 |
| Балкански | $\pm 0,36$ | -0,65 | +0,51 | +0,61 |
| Свогенски | $\pm 0,21$ | -0,69 | +0,18 | +0,29 |

Биогенната органична форма на Ge едва ли е възможна, тъй като съдържанието му в растенията според Bowen (1966) е едва 0,05 ppm. Сорбционната форма на елемента е като комплексни хумати (хелати) при въглища от нисък ранг и германий-органични съединения при въглища с висок ранг (Юдович и др., 1985). Наблюдава се обогатяване на витрена с Ge, което се дължи способността за комплексобразуване на дериваните на лигнина (Юдович, Кетрис, 2002). Yudovich (2003) и Юдович, Кетрис (2004b) отбелязват, че елементът може да бъде физически сорбиран от органичното вещество или да образува хумати, фулвати и хелати. Минералната форма на Ge е свързана предимно със силикатите, в които според Юдович, Кетрис (2002) той замества Si йони, а това обяснява и положителната корелация на Ge с алумосиликатната съставка на пепелта, установена от Querol et al. (1997b). Юдович, Кетрис (2002) смятат, че епигенетичното обогатяване на въглищата с Ge се дължи на сулфидната минерализация.



Фиг. 1. Разпределение на средното съдържание на Ge в зависимост от пепелното съдържание: 1 – Западномаришки басейн; 2 – Белобрежки басейн; 3 – Станянски басейн; 4 – Софийски басейн; 5 – Самоковски басейн; 6 – Карловски басейн; 8 – Габровица; 9 – Кюстендилски басейн; 10 – Орановоски басейн; 12 – Пернишки басейн; 13 – Сухострел; 14 – Балканбас; 15 – Свогенски басейн

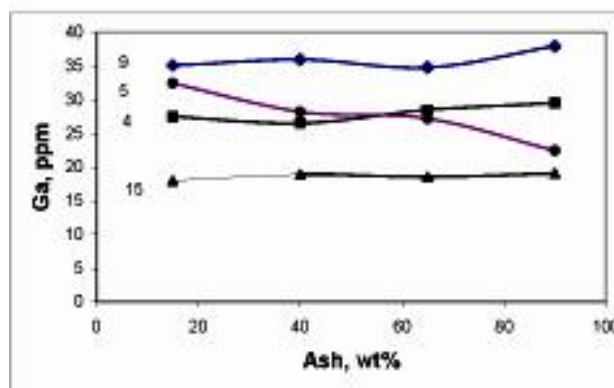
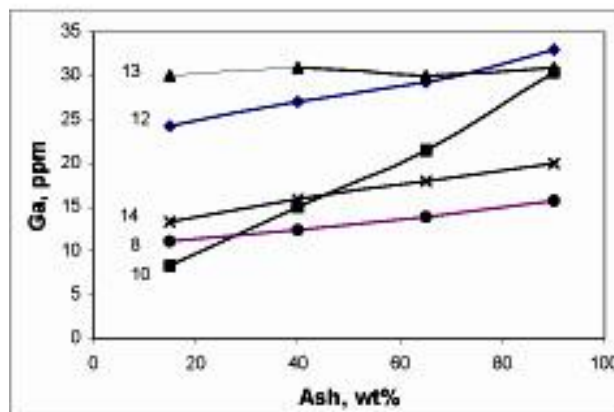
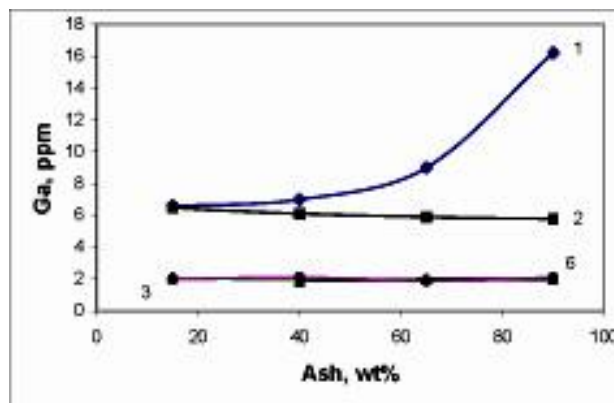
Както е казано по-горе, изходната растителност не е източник на Ge в торфеното блато. Основен източник са скалите от подхранващата провинция, но в бреговата ивица на изследваните басейни явно няма големи натрупвания и съдържанието на елемента в изследваните въглища не е високо. Юдович и Кетрис (2002) отбелязват, че киселинността на средата оказва влияние върху заместването на метоксилните групи и чрез това върху концентрацията на Ge, тъй като в обикновените хуминови киселини с елемента встъпват в реакция само 7% от функционалните групи. Явно на малкото количество на Ge, което е постъпвало в торфените блатата на повечето от

изследваните басейни е било достатъчно и този ограничен брой функционални групи за свързването му с органичното вещество. В торфените блатата на двата басейна (Софийски и Карловски), в които е надкларково съдържанието на елемента, рН на средата варира в широки граници до неутрална. Неутралната и слабоалкалната среда според Юдович и Кетрис (2002) е по-благоприятна за свързването на Ge с органичното вещество и това, обуславя по-високите концентрации в тези въглища. В изследваните въглища епигенетичната минерализация едва ли е изиграла съществена роля на натрупването на Ge, тъй като във въглищата с по-голяма напуканост съдържанието на елемента е ниско. По-високо е то в балканските въглища, но е значително подкларково.

Галий. Съдържанието на Ga е превишава незначително кларка по Ketriss, Yudovich (2009) само в пепелта на кюстендилските и самоковските въглища, докато в останалите е подкларково (табл. 1). Особено ниска (около 14,5 пъти под кларка) е концентрацията на елемента в станяанските и карловските лигнити. Във въглищата съдържанието на Ga е надкларково в кюстендилските, самоковските, пернишките, сухострелските и свогенските (табл. 2). Данните за количеството на елемента в изследваните въглища попадат в интервала на съдържание по Swaine (1990) с изключение на станяанските, карловските и орановските лигнити, в които концентрацията е по-ниска от този интервал (табл. 2).

Концентрацията на Ga във въглищните скали от почти всички изследвани басейни и находища е надкларкова (табл. 3). Изключение правят само белобрежките, станяанските и карловските глини, съдържанието на Ga, в които е от 2,4 до 7 пъти по-ниско от кларка. В подхранващата провинция на Станяанския, Белобрежкия и Карловския басейн количеството на елемента явно е незначително и затова и във въглищата и във въглищните скали то също е минимално. Това е свързано с по-голямото участие на карбонатни скали в строежа на бреговата ивица, особено на първите два басейна. За Орановския басейн, отчасти и за Западномаришкия басейн може да се каже, че условията в торфеното блато за фиксиране на елемента явно са били неблагоприятни, тъй като за разлика от въглищните скали, съдържанието му във въглищата е много ниско. Обратното може да се каже за самоковските въглища, в които концентрацията на Ga е много по-висока от тази във въглищните скали.

Само в лигнитите от Самоковския басейн концентрацията на Ga намалява с нарастване на пепелността и се установява отрицателен коефициент на корелация с пепелта (табл. 4). В тези лигнити Ga проявява по-висок органичен афинитет, за какъвто в други въглища съобщават и Ote (1953), Минчев, Ескенази (1963), Parrek, Bardhan (1985), Miler, Given (1987), Ward et al. (1999), a Querol et al. (2001a) установяват 53% органичен афинитет във въглища от Илинойс (САЩ). Във въглищата от Марица-запад, Ораново, Габровица, Перник и Балканбас елементът проявява предимно неорганичен афинитет, тъй като коефициентите на корелация с пепелта са положителни и особено при първите два басейна са с висока стойност (табл. 4). Съдържанието на Ga нараства с увеличаване на пепелността (фиг. 2).



Фиг. 2. Разпределение на средното съдържание на Ga в зависимост от пепелното съдържание: 1 – Западномаришки басейн; 2 – Белобрежки басейн; 3 – Станяански басейн; 4 – Софийски басейн; 5 – Самоковски басейн ; 6 – Карловски басейн; 8 – Габровица; 9 – Кюстендилски басейн; 10 – Орановоски басейн; 12 – Пернишки басейн; 13 – Сухострел; 14 – Балканбас; 15 – Свогенски басейн

Данни за преобладаващ неорганичен афинитет или силна корелация с алумосиликатната част на неорганичното вещество са публикувани в много работи (Ескенази, Минчева, 1994; Querol et al., 1996, 1997a,b, 2001b; Crowley et al., 1997; Warwick et al., 1997; Karayigit et al., 2000, 2001; Alastuey et al., 2001), a Querol et al. (2001a) установяват от 57 до 83% неорганичен афинитет в някои въглища. В останалите изследвани въглища Ga проявява смесен афинитет, тъй като коефициентите на корелация с пепелта са положителни (София, Самоков, Своге, Кюстендил, Сухострел) или отрицателни (Беби бряг, Станянци), но със

стойност под статистически значимата (табл. 4), а съдържанието на елемента остава почти постоянно при различна пепелност. Nichols, Loring (1962), Pipiringos (1966), Kuhn et al. (1980) също съобщават за смесен афинитет на Ga. Eskenazy (1967) установява, че Ga адсорбира от органичното вещество почти в еднаква степен при pH от 3 до 7. Юдович и др. (1983) предполагат, че с намаляване на киселинността на средата сорбционната форма на елемента поради нестабилността си преминава в минерална. Съдържанието на Ga в растенията е символично – 0,05ppm (Bowen, 1966), поради което едва ли е възможно присъствието на биогенна форма на елемента. Сорбционната форма е свързана със сложните хумати - хелати (Юдович и др., 1985), а Ескенази (1969) установява, че Ga образува комплексни съединения с аминокиселини. Минералната форма на елемента е свързана почти изцяло с глинестите минерали. Юдович и др. (1985) съобщават за участието му в някои зеолити (натролит). Част от Ga може да бъде примес в сулфиди (Юдович, Кетрис, 2002).

Делът на изходната растителност като източник на Ga е незначителен, така че основен източник са скалите от подхранващата провинция. Въглищата от басейни, в подхранващата провинция на които карбонатните скали са преобладаващи (Западномаришки, Белобрешки, Станянски, Карловски, Габровица) концентрират минимални количества Ga (табл. 1). Установеният от Eskenazy (1967) твърде широк интервал на pH, в който Ga се адсорбира от органичното вещество, както и това, че при различва киселинност се отлагат глинестите минерали показва, че pH на средата не оказва съществено влияние върху концентрацията на елемента във въглищата. Връзката на Ga предимно с глинестите минерали изключва възможността епигенетичните минерализации да са фактор за натрупването му във въглищата.

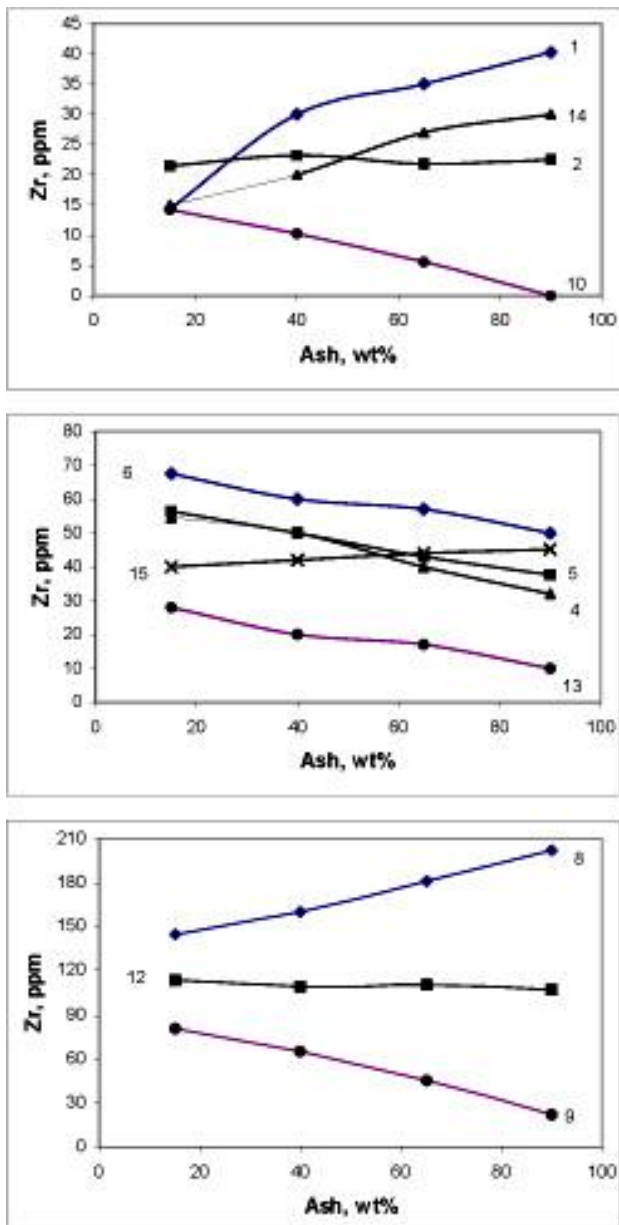
Цирконий. Съдържанието на Zr в пепелта на всички изследвани въглища е значително подкларково (табл. 1). Във въглищата елементът е с надкларково съдържание и над средното за света по Valkovic (1983) само в габровишките лигнити (табл. 2). Количеството на Zr в повечето въглища попада в интервала на съдържание по Swaine (1990). Изключение правят западномаришките, орановските, балканските и свогенските въглища, в които концентрацията на елемента е по-ниска от този интервал (табл. 2).

Вероятно съдържанието на Zr е ниско в скалите от подхранващата провинция на почти всички басейни, тъй като и в пепелта на въглищните скали количествата на елемента са подкларкови (табл. 3). Изключение прави само находище Габровица, в което концентрацията на Zr е надкларкова и във въглищните скали (около 1.4 пъти над кларка) и във въглищата (табл. 1, 2, 3).

В повечето от изследваните въглища коефициентите на корелация между концентрацията на Zr и пепелното съдържание са отрицателни, а със стойност над

статистически значимата са в тези от Софийски, Карловски, Самоковски, Кюстендилски, Орановски басейн и Сухострел (табл. 4). Наблюдава се намаляване на количеството на Zr с нарастване на пепелността (фиг. 3 - 9). В тези въглища елементът проявява преобладаващ органичен афинитет. С положителна и статистически значима стойност са корелационните коефициенти на Zr с пепелта в западномаришките, габровишките, балканските и свогенските въглища (табл. 4), а съдържанието на елемента нараства с увеличаване на пепелността (фиг. 3 - 1,12). Афинитетът на Zr в тези въглища е преобладаващо неорганичен. Само в белобрешките и пернишките въглища корелационните коефициенти са със стойности под статистически значимите (табл. 4) и явно Zr е със смесен афинитет. Концентрацията му се променя незначително при нарастване на пепелното съдържание (фиг. 3 - 2). Данни за преобладаващ органичен афинитет на Zr привеждат Otte (1953), Ward (1980), Spears-Tarazona (1993), Querol et al. (1997a). Многобройни са работите, в които се съобщава за преобладаващ неорганичен афинитет в редица въглища (Минчев, Ескенази, 1972; Ескенази, Минчева, 1983, 1994; Querol et al., 1992, 1996; Crowley et al., 1997; Dill, Wehner, 1999; Karayigit et al., 2000, 2001). Положителна корелация с висока стойност с алумосиликатната съставка на минералното вещество установяват Querol et al. (1997b, 2001b) и Alastuey et al. (2001). Querol et al. (2001a) определят от 10 до 40% органичен афинитет на Zr в някои американски въглища. Привеждат се данни и за смесен афинитет на елемента (Смирнов, 1969; Kojima, Kurusawa, 1986; Warwick et al., 1997).

Юдович, Кетрис (2002) предполагат, че Zr може да присъства във въглищата под биогенна форма. Относителният дял на тази форма обаче едва ли е голям, тъй като съдържанието на елемента в растенията е 0,64 ppm (Bowen, 1966). Юдович и др. (1985) въз основа на обобщаване на редица работи съобщават за комплексни елементоорганични съединения на Zr при ниски стойности на pH. Минералната форма на елемента е свързана изключително с циркона, който е предимно теригенен. Finkelman (1980) счита, че част от циркона е сингенетичен и е финодисперсно включен в органичното вещество. Според Юдович и Кетрис (2002) много от случаите на обогатяване на по-нископепелни въглища с Zr се дължи не на преобладаване на органичната му форма, а на сингенетичния циркон. Възможно е и в изследваните въглища отрицателните коефициенти на корелация на Zr с пепелта да се дължи на сингенетичен циркон, но минералът не е установен при минераложките изследвания. Съдържанията на Zr във всички изследвани въглища са подкларкови и е възможно голяма част от количеството му да е свързано с органичното вещество, особено за басейни с ниски стойности на pH в торфените блата (Кюстендил, Сухострел). Със сигурност положителната корелация на Zr с пепелното съдържание е свързана с преобладаваща минерална форма – теригенен циркон.



Фиг. 3. Разпределение на средното съдържание на Zr в зависимост от пепелното съдържание: 1 – Западномаришки басейн; 2 – Белобрещки басейн; 3 – Станянски басейн; 4 – Софийски басейн; 5 – Самоковски басейн; 6 – Карловски басейн; 8 – Габровица; 9 – Кюстендилски басейн; 10 – Орановски басейн; 12 – Пернишки басейн; 13 – Сухострел; 14 – Балканбас; 15 – Свогенски басейн

Основен източник на Zr са скалите от бреговата ивица на торфените блата. Много високата концентрация на елемента в апалачките въглища Hower et al. (1999) свързват с вулканската пепел. Най-високи стойности има съдържанието на Zr в тези въглища на контакта с тончайновите прослойки, от които, според авторите, елементът се излужва и пренася във въглищата. Юдович и Кетрис (2002) също отбелязват вулканската пепел като възможен източник на Zr. Така например, в скалите от Витошкия плутон съдържанието на Zr е 150 ppm (Алексиев, 1960), докато в останалите скали от бреговата ивица на Софийския басейн присъствието на елемента е символично, тъй като само в долнотриаските наслаги количествено му достига до 6 ppm (Кортенски, 1989а).

Съдържанието на Zr в софийските въглища и въглищни скали е значително подкларково, тъй като подхранването от Витошкия плутон явно е било слабо. Както е отбелязано по-горе във всички изследвани въглища и въглищни скали концентрацията на елемента е подкларкова, което явно е свързано с не особено високи съдържания и в скалите от подхранващата провинция. Изключение вероятно прави само Габровица, тъй като във въглищните скали от това находище се установяват надкларкови (около 1,4 пъти) количества Zr. По-слабо киселата среда в торфеното блато обаче не е била благоприятна за свързване на елемента с органичното вещество и той е по-слабо концентриран във въглищата. В торфените блата с по-кисела среда (Сухострел, Ораново) Zr явно е образувал комплексни елементо-органични съединения, тъй като са високи отрицателните стойности на корелационните коефициенти с пепелта. Съдържанията на елемента в тези въглища обаче, са много ниски и явно присъствието му в скалите от подхранващата провинция е незначително. Епигенетичната минерализация едва ли е фактор за постъпление на Zr в изследваните въглища, тъй като в такива силно напукани и минерализирани въглища като свогенските и балканските, концентрацията на елемента е много по-ниска от кларка. Освен това, епигенетичната минерализация в изследваните въглища е предимно сулфидна и карбонатна и не може да бъде носител на Zr.

Заклучение

Само в карловските лигнити и тяхната пепел се установява надкларкова концентрация на Ge, а във въглищата от Самоковския и Кюстендилския басейн надкларково е съдържанието на Ga. В останалите въглищата и тяхната пепел количеството на трите елемента е подкларково. Във въглищните скали концентрацията на Ge само в софийските и на Zr само в габровишките лигнити е надкларкова. Особено е ниско съдържанието на Ga във въглищните глинни от Белобрещкия, Станянския и Карловския басейн. Във въглищните скали от останалите басейни концентрацията на Ga е по-висока от кларковата. Германият е с органичен афинитет във всички изследвани въглища, като с най-висока стойност е отрицателната корелация с пепелта в Кюстендилския и Самоковския басейн. Само в станянските лигнити Ge е със смесен афинитет. Галият проявява смесен афинитет във въглищата от Белобрещкия, Станянския, Софийския, Карловския, Кюстендилския, Свогенския басейн и Сухострел, предимно органичен само в Самоковските лигнити, а в останалите въглища е с предимно неорганичен афинитет. В западномаришките, габровишките, балканските и свогенските въглища Zr е с преобладаващ неорганичен афинитет, в белобрещките и пернишките – със смесен, а в останалите с преобладаващ органичен афинитет.

Съдържанието на елементите в растителните останки е незначително. Основен източник са скалите от подхранващата провинция. Концентратор на Ga и Zr са предимно глинестите минерали, а на Ge – органичното вещество на въглищата. Напукаността и епигенетичната минерализация не оказват съществено влияние върху присъствието и концентрацията на изследваните елементи.

Литература

- Алексиев, Б. 1960. Геохимия на редките и разсеяни елементи във Витошкия плутон. – *Тр. геол. България, сер. Геохимия и пол. изк.*, 1, 3-64.
- Войткевич, Г. В., Л. Я. Кизильштейн, Ю. И. Холодков. 1983. *Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре*. М., Недра, 154 с.
- Ескенази, Г. 1969. О геохимии галия в процессе углеобразования. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 61, 1, 321-348.
- Ескенази, Г., Е. Минчева. 1983. Элементы-примеси в углях Бургасского бассейна. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 77, 1, 176-189.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1961. Германий и други редки елементи в пепелта на Чукуровските въглища. – *Год. СУ, БГГФ*, 54, 2, 83-109.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1963. Германий и други микрокомпоненти в пепелта на Белоградчишките въглища. – *Сп. БГД*, 24, 3, 299-306.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1972. Элементы-примеси във въглищните басейни на България. Элементы-примеси във въглищата от басейна Марица Изток. – *Год. СУ, ГГФ*, 64, 1, 263-291.
- Смирнов, В. И. 1969. Формы присутствия элементы-примесей в бурых углях Беганского месторождения. – *Изв. ВУЗ, Геол. и разв.*, 12, 9, 72-75.
- Юдович, Я. Е., М. П. Кетрис, А. Б. Мерц. 1985. *Элементы-примеси в ископаемых углях*. М., Наука, 239 с.
- Юдович, Я. Е., М. П. Кетрис. 2002. *Неорганическое вещество углей*. Екатеринбург, УрО РАН, 421 с.
- Юдович, Я. Э., М. П. Кетрис. 2004. *Германий в углях*. Сыктывкар, Коми науч. центр, 216 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. – *Intern. J. Coal Geol.*, 45, 247-265.
- Bowen, H. L. 1966. *Trace Elements in Biogeochemistry*. New York, Academic 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. – *Intern. 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 (Schirnding Coal Basin, SE Germany). – *Intern. J. Coal Geol.*, 39, 301-329.
- Eskenazy, G. 1967. Adsorption of gallium on peat and humic acids. – *Fuel*, 46, 187-191.
- Eskenazy, G. 1987. Zirconium and hafnium in Bulgarian coals. – *Fuel*, 66, 10, 1652-1657.
- Finkelman, R.B. 1980. *Modes of Occurrence of Trace Elements in Coal*. Unpubl. Ph.D. Thesis, Univ. Maryland, 301 p.
- 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 p.
- Harvey, R. D., R. A. Cahill, C. L. Chou, J. D. Steele. 1983. Mineral matter and trace elements in the Herrin Springfield coals, Illinois Basin coal field. – *Ill. State Geol. Surv. Contract/Grant Rept.*, 1983-1984.
- Hower, J. C., L. F. Ruppert, C. F. Eble. 1999. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay Coal bed, Eastern Kentucky. – *Intern. J. Coal Geol.*, 39, 141-153.
- Karayigit, A. I., D. A. Spears, C. A. Booth. 2000. Distribution of environmental sensitive trace elements in the Eocene Sorgun coals, Turkey. – *Intern. J. Coal Geol.*, 42, 297-314.
- Karayigit, A., R. H. Gayer, F. E. Ortac, S. Goldshmit. 2000. Trace elements in the Lower Pliocene fossiliferous Kangal lignites, Sivas, Turkey. – *Intern. J. Coal Geol.*, 47, 79-89.
- Ketris, M. P., Ya. E. Yudovich. 2009. Estimations of clarkes for Carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals. – *Intern. J. Coal Geol.*, 78, 2, 135-148.
- 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., P. H. Given. 1978. A geochemical study of the inorganic constituents in some low-rank coals. – *Tech. Rept. 1, U.S Dept. Energy, D.C. Rept. FE-2494-TR-1*.
- 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.
- Minčev, D., G. Eskenszi. 1963. Germanium in den Gagatkohlen des bezirks Pleven. – *Докл. БАН*, 16, 3, 537-540.
- Nichols, G. D., D. H. Loring. 1962. The geochemistry of some British Carboniferous sediments. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 181-223.
- Otte, M. U. 1953. Trace elements in some German coals. – *Chem. Erde*, 16, 239-294.
- Parrek, H. S., B. Bardhan. 1985. Trace elements and their variation alongmseam profiles of the Middle and Upper Barakar Formations (Lower Permian) in the East Bokaro coal field, district Hazaribagh, Bihar, India. – *Intern. J. Coal Geol.*, 5, 281-314.
- Pipiringos, G. N. 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 p.
- 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., L. I. 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. – *Intern. 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 Beypazary lignite, central Anatolia, Turkey. – *Intern. 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. – *Intern. J. Coal Geol.*, 34, 89-109.
- 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 fractimation 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. – *Intern. J. Coal Geol.*, 48, 23-45.
- Spears, D. A., M. R. Martinez-Tarazona. 1993. Geochemical and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England. – *Intern. J. Coal Geol.*, 22, 1-20.
- Swaine, D. J. 1990. *Trace Elements in Coal*. London, Butterworths, 290 p.
- Valkovic, V. 1983. *Trace elements in coal*. CRC Press, Inc., Raton, Fla., 1, 210 p.
- Ward, C. R. 1980. Mode of occurrence of trace elements in some Australian coals. – *Intern. 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. – *Intern. 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. – *Intern. J. Coal Geol.*, 34, 307-326.
- Yudovich, Ya. E. 2003. Notes on the marginal enrichment of germanium in coal beds. – *Intern. J. Coal Geol.*, 56, 223-232.

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

ВЪГЛИЩЕН МЕТАН – ТЕХНОЛОГИИ ЗА ИЗВЛИЧАНЕ

Димитър Т. Мерачев

"Овергаз Инк." АД, 1407 София; dimitar_merachev@overgas.bg

РЕЗЮМЕ. Един от методите за осигуряване на горива от нетрадиционен източник, добиващ все повече популярност, е CBM (coal bed methane – метан от въглищни пластове). Методът намира приложение във въглищни пластове, залягащи на по-голяма дълбочина, където минната технология за добиването им е трудно приложима. За извличането на въглищен метан се използват различни технологии, като целта на всяка една от тях е повишаване на проникваемостта въглищния пласт. Изборът на подходяща технология следва да бъде съобразен с геоложкия строеж на басейна и петрофизичните параметри на въглищния пласт. Комбинираното използване на различните технологии осигурява високи дебита от газ за сравнително дълъг период от време.

COAL BED METHANE – TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION

Dimitar T. Merachev

"Overgas Inc.", 1407 Sofia; dimitar_merachev@overgas.bg

ABSTRACT. One of the methods for fuel production from unconventional sources is coalbed methane (CBM). This method finds application in deep buried non-mineable coal seams. There are different technologies for coalbed methane production and the purpose of each one of them is to increase the permeability of coal seams. The choice of different technology must be suitable with geological structure of the basin and petrophysical parameters of coal seam. Combined application of different technologies will ensure high volumes of methane for a long time.

В световен мащаб все повече средства се инвестират в добива на горива от нетрадиционни източници. Към нетрадиционните източници се отнасят: газохидратите, остатъчните запаси от нефт в находищата, метанът от въглищните пластове, битумолитите, водоразтвореният газ. За някои от тези източници се инвестират средства за създаване на технология за добив, други вече намират приложение и задоволяват част от потребностите на гориво. Особено внимание се обръща на добива на сорбиран метан от въглищните пластове.

При изучаването на метановия потенциал на въглищните басейни е нужно изясняване на тектонските условия и площната издръжаност на въглищните пластове. Необходимо е изясняването на хидрогеоложките условия с цел изучаване на зоните с повишена минерализация на подземните води. Тези зони са индикатор за изолирана хидродинамична система, в която количествата сорбиран газ са с високо съдържание.

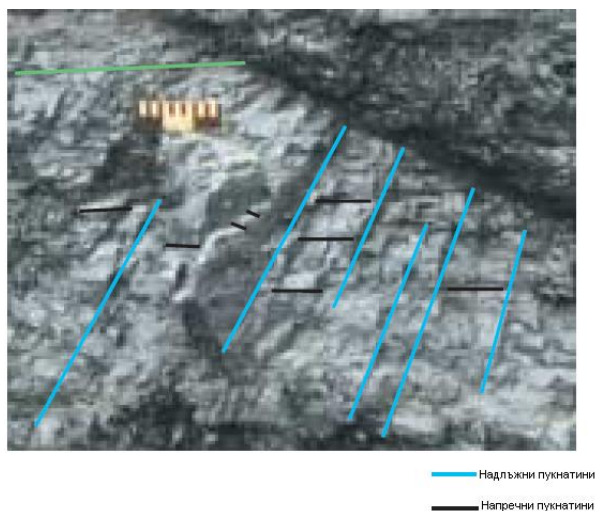
За изучаването на въглищните пластове е нужно да се изяснят следните условия (Mavor, Nelson, 1997), а именно:

- фиксиране на изолирана хидродинамична система;
- високо газосъдържание на въглищния пласт;

- оценка на водния ресурс;
- оценка на площта, следваща да бъде дренирана (т.е. количеството вода, което следва да се добие за извличане на метановия ресурс);
- изясняване на физичните параметри на пластове (проницаемост, пукнатинна вместимост);
- сорбционна способност на пластове, съгласно сорбционната крива на Лангмур;
- пепелност, ранг, тип и дълбочина на залягане на въглищата.

Газосъдържанието във въглищните пластове варира в различни граници и е функция от състава на въглищата, дълбочината на залягане, историята на геоложко развитие на басейна и миграцията на газа. Счита се, че въглищата, богати на витринит и липтинит, могат да генерират големи количества газ. Битуминозните въглища са основна цел при търсенето на въглищен метан. Движението на флуидите във въглищните пластове се контролира от процеса на дифузия.

За разлика от традиционните резервоари въглищните пластове играят ролята на генериращи, изолиращи и вместващи скали. Въглищните резервоари са представени единствено под формата на пластове, съдържащи ортогонални пукнатини, които с надлъжна и/или напречна ориентация спрямо напластяването (фиг. 1).



Фиг. 1. Разпределение на пукнатините във въглищен пласт

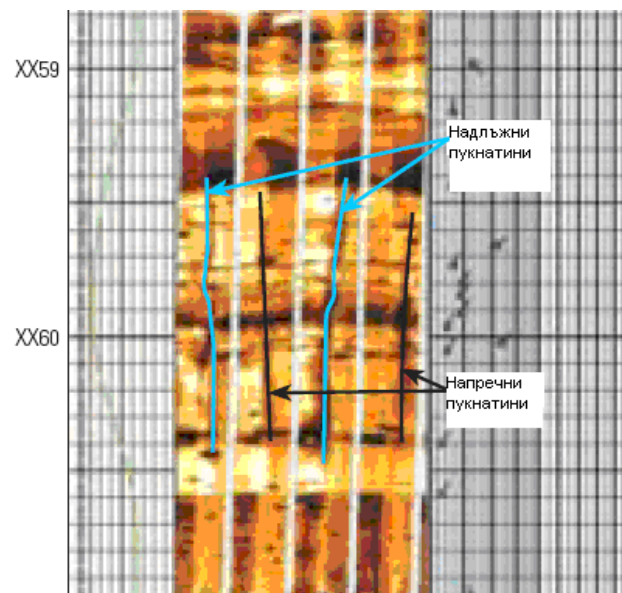
Метанът във въглищните пластовете съществува в две състояния – свободно и сорбирано. Той е продукт на естествената въглефикация. Генерирането му протича под влияние на термобаричните условия в земните недра и се изразява в преобразуване на въглищното вещество на молекулно ниво. В резултат на тази трансформация се отделя метан, който се натрупва в пластовете или мигрира във вместващите скали-колектори. Част от газа е физически свързан с органичното вещество, а друга е под формата на свободен газ в пукнатините и порите. С увеличаване на дълбочината на залегане на въглищните пластовете нараства температурата и съответно доминираща роля имат геохимичните процеси.

В процеса на изучаване на възможностите на въглищните пластовете за отдаване на сорбиран метан е нужно използването на редица методи – геоложки, сондажни, геофизични и лабораторни. Необходима е интерпретация на комплекса от изследвания, които да включват характеристични параметри на въглищния пласт, като: дебелина; площна издържаност; структурно положение; газосъдържание; налягане; проницаемост.

При изучаването на въглищните басейни е необходимо провеждането на 3D сеизмични проувания. Поради тяхната висока разрешаваща способност (в рамките на 1 m) могат да бъдат получени данни за микротектониката на басейна, което е от особено важно значение за извличането на въглищен метан.

При прокарването на сондажи е необходимо прилагането на подходящ комплекс от каротажни изследвания, които да бъде съобразен с изискванията при изучаване на въглищни пластовете. Най-широко приложение намира сравнително новият метод наречен Микрофокусираща сканираща система (FMI – Fullbore Formation Micro-Imager) (Тенчов, 2005; Schlumberger, 2003).

Методът дава възможност да се идентифицират надлъжните и напречните пукнатини (фиг. 2), наклоните и простирането на пластовете.



Фиг. 2. Геофизичен метод FMI при изучаване на въглищни пластовете

Ядровото сондиране е задължителен елемент в процеса на изучаване на метановия потенциал на въглищните пластовете и особено с насочеността си за изучаване в лабораторни условия на параметрите за подбор на подходящи технологии за извличане на метан (Jenkins et al., 2007). Тези параметри са следните:

- газосъдържание на въглищните пластовете;
- стойности на сорбионната крива на Лангмюр;
- време за адсорбция на реагента;
- време за десорбция на реагента;
- влажност на въглищния пласт;
- пепелно съдържание на въглищния пласт;
- порестост на въглищния пласт;
- проницаемост въглищния пласт.

Съществуват няколко технологии за извличане на метана от въглищните пластовете: чрез дрениране на въглищните пластовете; чрез нагнетяване на CO₂; чрез нагнетяване на N₂.

Тези технологии за извличане на метана от въглищните пластовете са насочени към "физически" свързания газ. За освобождаването на този газ са правени серия от изследвания в различни типове въглищни басейни.

При прилагането на всека една от тези технологии се цели да се увеличи проницаемостта на въглищните пластовете. Поради факта, че въглищата имат много малка проницаемост, икономически целесъобразното извличане на въглищният метан може да бъде реализирано в напукани зони, характеризиращи се по-висока проницаемост. Поради ниската проницаемост хидравличната интервенция върху пластовете е задължителен процес за ефективен добив. Световният опит показва, че съществено влияние върху метаноотдаването оказва също така последователното нагнетяване на различни реагенти.

За момента най-широко приложение намира *технологията на дрениране* на въглищните пластовете. При нейното прилагане се прокарват сондажи, чиято цел е снижаване на пластовото налягане до критични стойности.

Това предизвиква десорбиране на въглищния газ. Тестовите, свързани с приложението на този тип технология, се наричат – FALL OF TEST (или тест при спадане на налягането). Голяма част от сондажите, предназначени за добив на въглищен метан, добиват значително количество вода и малки обеми от газ. В даден етап от време на добива обемите вода намаляват за сметка на увеличения обем добит газ. Газът, които се отделя, е разтворен във водата и следва да се сепарира. При използването на този тип технология не се наблюдава стабилизация на добитите количества. Първоначално следва да се извлече голямо количество вода за да започне метаноотдаване. Обикновено за да започне метаноотдаване от един въглищен пласт с проницаемост около 5 mD и дебит на вода под 1l/sec е необходимо дрениране в продължение на 1 година. След започване на метаноотдаването сравнително бързо се реализира висок добив, който спада във времето.

При прилагането на *технологите с нагнетяване на азот или въглероден диоксид* се цели увеличаване на метаноотдаването. След нагнетяването на реагента стартира процес на адсорбция във въглищния пласт. По предварително изучени в лабораторни условия проби са определени стойности на параметрите на сорбционна метаноемкост, време за адсорбция и десорбция. Счита се, че времето необходимо за адсорбция на реагента и десорбция на газа е около 1 месец. Разликата между двете технологии, свързани с нагнетяване на различните реагенти, се изразява в продуцираните количества газ. При използването на азот се реализират високи дебита, но за кратък период от време. При нагнетяването на въглероден диоксид се постигат по-малки дебита, които остават фиксирани за по дълъг период от време.

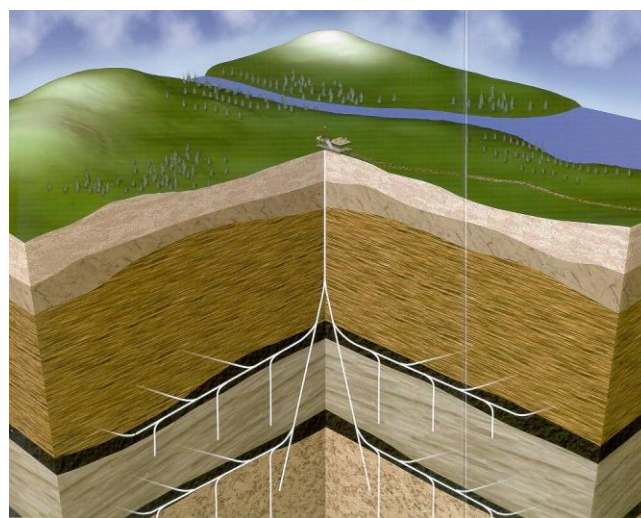
В зависимост от технологията, която следва да бъде избрана за извличане на въглищен метан, следва да се прокарат различни типове сондажи. В последните години все по голяма популярност придобиват хоризонталните сондажи. При тях се просондирват серия от хоризонтални участъци във въглищния пласт (фиг. 3). По този начин се покрива максимално въглищния пласт, осигурява се по-голяма площ за дрениране и се спестяват средства, тъй-като сондажната площадка е само една. При прокарането на хоризонталните участъци се използва т.нар. “небалансирано сондиране”, т.е. налягането на промивната течност не бива да превишава пластовото налягане. По този начин се предпазва пластът от навлизане на флуид в пукнатинната система на резервоара. Сондажи с хоризонтални участъци намират приложение при използването на технологията на дрениране на въглищните пластове.

При прилагането на технологиите, свързани с нагнетяването на реагенти, се използват вертикални сондажни изработки. Те се разполагат в равномерна квадратна мрежа като в центъра се намира нагнетателният сондаж. Чрез симулационни модели, съобразени с физичните параметри на въглищния пласт, се определя зоната на проникване на реагента и по този начин се фиксира разстоянието между отделните сондажи. Така се избягва проникване на реагента в някои от добивните сондажи. След като реагентът бъде

адсорбиран започва процес на десорбция на метана. Негативите при използването на технологии, свързани с нагнетяването на реагент посредством един нагнетателен сондаж и няколко добивни в съседство, са свързани с високата капиталоемкост на този процес. Нужно е изграждането на няколко сондажни площадки. Всеки един от добивните сондажи следва да се свърже с тръборпровод до сепараторна станция. Нагнетателните сондажи се оборудват със сложна и скъпоструваща апаратура.

Използването на комбиниран подход при технологиите за извличане на метан от въглищните пластове може да гарантира високи дебита за по-дълъг период от време. Ако например се използва технология за дрениране на въглищния пласт посредством хоризонтални сондажни изработки и паралелно с това в някои от хоризонталните участъци се нагнетява реагент, то могат да се достигнат високи дебита от газ, които с помощта на реагента ще се задържат за по-дълго време.

След прокарането на сондажите следва да се направи интервенция на пласта с цел повишаване на неговата проницаемост. В последно време широка популярност добива пулсовата перфорация, която с помощта на ултразвук повишава напукаността и съответно проницаемостта на пласта.



Фиг. 3. Схема с разположение на хоризонталните участъци в отделни въглищни пластове

Въглищният метан е ресурс, който следва да бъде оползотворен и неговото извличане в последните години предизвиква все по голям интерес. Използването на различни видове технологии за извличане може да осигури и различни дебита от газ за различни периоди от време. Комбинираното използване на технологията за дрениране на въглищния пласт с тези, свързани с нагнетяване на реагенти, може да осигури висок и стабилен добив във времето. Фактът, че въглищните пластове усвояват добре (сорбират) въглеродния диоксид, дава съществено предимство на прилагането на тези технологии, поради нарастващото безпокойство от парниковия ефект, предизвикан от главоломно растящите вредни емисии в атмосферата, в това число и въглероден диоксид.

Литература

Тенчов, Г. 2005. *Содажна геофизика за нефт и газ*. С., Херон Прес, 223 с.

Jenkins, C., D. Fryeder, J. Smith, G. Starley. 2007. Coalbed methane. – In: *Lake, L. W. (Editor-in-Chief). Petroleum Engineering Handbook. Vol. VI.*

Schlumberger. 2003. *Oil Field Review*.

Mavor, M., C. Nelson. 1997. *Coalbed Reservoir Gas-in-Place Analysis*. Gas Research Institute, Chicago.

Препоръчана за публикуване от
Редакционен съвет, ГПФ

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ФАЗОВИЯ СЪСТАВ И СТРУКТУРАТА НА ПЕЩНИ МЕТАЛУРГИЧНИ ШЛАКИ ОТ ПРОИЗВОДСТВОТО НА МЕД

Ирена Михайлова

Химико-технологичен и металургичен университет, 1756 София; irena@uctm.edu

РЕЗЮМЕ. В представеното изследване е установен актуалният (2006 - 2009 г) химичен състав, фазов състав и микроструктура на образци от медни шлаки от топилна пещ. За изследването на медните шлаки са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), Electron Probe Micro Analysis (EPMA), светлинна микроскопия в отразена светлина. Шлаките се характеризират с висока кристализационна способност. Минералната асоциация, характерна за изследваните образци включва фаялит, магнетит, медно-сулфидни включения и силикатно стъкло. Химичният състав на кристалните фази е променлив и сложен, поради включването на редица компоненти като изоморфни примеси. Установени и илюстрирани са характерни микроструктури на изследваните образци от медни шлаки. Законодателството, свързано с опазване на околната среда, изисква съхраняване на ландшафта и нарастване на преработката и оползотворяването на отпадъците. Това, както и амбицията да се намали използването на природни суровини води до повишен интерес към използване на алтернативни материали. Изследването на минералния състав и структурата на медните шлаки е от значение за комплексното им оползотворяване и опазване на околната среда.

INVESTIGATION OF THE PHASE COMPOSITION AND THE STRUCTURE OF METALLURGICAL SMELTER COPPER SLAGS

Irena Mihailova

University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia; irena@uctm.edu

ABSTRACT. In the presented article the actual (2006-2009) chemical, phase composition and microstructure of the metallurgical smelter copper slags have been investigated. A mineralogical characterization of flash smelting slags, using chemical analyses, X-ray diffraction (XRD), reflected light microscopy, Electron Probe Micro Analysis (EPMA), was made. The crystallization ability of the studied samples is high. The investigated samples consist of fayalite, magnetite, chalcocite and silicate glass as the composition of the mineral association. The chemical compositions of the recognized crystalline phases are variable and complex, because some components are included as isomorphous impurities. The microstructures of the investigated metallurgical smelter copper slags are presented. Environmental legislation, like stricter regulations for landfills and increasing recycling and utilization of secondary materials, as well as an ambition to decrease the use of natural materials, have increased the interest for the use of alternative materials. The mineralogical composition and morphology of solidified copper slags are of interest for complex slag utilization and for environment.

Въведение

Началото на интензивни минераложки изследвания на техногенни обекти в областта на металургията, енергетиката и промишлеността (силикатна и химическа) в България е поставено през 1960 г. (Маврудчиев, 2005). Тези обекти продължават да са актуални и днес. В резултат на индустриалното развитие на България през последните десетилетия са натрупани огромни количества твърди отпадъци. Те се вписват в геоморфологията на страната, влияят върху екологията на жизнената среда. За правилното оценяване на твърдите отпадъци като замърсители на околната среда те трябва да бъдат характеризирани детайлно в химико-минераложко отношение. Някои от тези отпадъци поради огромните си количества представляват интерес и като алтернативни източници за замяна на редица природни суровини поради тяхната невъзобновяемост. Най-често, когато се обсъжда въпросът за оползотворяването на промишлените отпадъци се търсят възможности за влагането им главно в синтеза на редица силикатни материали, като едни от многотонажните производства (Бабачев, 1980; Бояджиева, Иванов, 1982).

Голямо значение имат, когато става дума за правилното им оползотворяване, химичният състав и микроструктурата на неорганичните твърди отпадъци. Освен това невъзобновяемостта на природните ресурси от полезни изкопаеми налага да се търсят алтернативни източници и на допълнителни желязосъдържащи суровини. Редица промишлени отпадъци, като пиритни угарки от производството на сярна киселина, пещни и конверторни шлаки от цветната металургия, някои пепели от ТЕЦ, и др. съдържат повишени количества желязо. За решаване на въпроса за оползотворяването на тези отпадъци като допълнителни вторични източници за добив на желязо много важно е да се знаят вида на желязосъдържащите минерали и структурните им отношения с другите фази в твърдите отпадъци (Ставракева, 2000).

Изследването на шлаките, получаващи се при производството на цветни метали, е от особено значение за разширяване на суровината база, за повишаване извличането на полезните елементи, за комплексно оползотворяване на суровините и опазване на околната среда. Така например по актуални данни само от

производството на мед годишно в глобален мащаб се получават 19 милиона тона пещна шлака и 7 тона конверторна.

Химичният и минералният състав на шлаките варира в известни граници в зависимост от изходната суровина и металургичния процес. От Иванов и др. (1967; 1990) са проведени системни изследвания върху фазовия състав и структурата на медни шлаки в периода 1966 -1990 г. Главните минерални фази, установени в медните шлаки са фаялит и магнетит, но са установени и редица други кристални фази – сулфидни агрегати със сложен и променлив състав, свободна мед, остатъчно силикатно стъкло. Механичните загуби на мед в медните шлаки се обуславят преди всичко от наличието на частици свободна мед и сулфиди. Установени са изключително разнообразни микроструктури, но обща характерна особеност за всички типове шлаки е доминиращата скелетна форма на растеж на кристалите. Структурните изследвания свидетелстват за силно изразена микрохетерогенност на шлаковата стопилка.

Каква е ситуацията в България днес? От една страна от досегашната експлоатация са се натрупали на табана значителни количества отпадни шлаки, чието оползотворяване би имало екологичен и икономически ефект. От друга страна в резултат на разработена технология медните шлаки, получавани понастоящем се подлагат на повторно флотирание за извличане на медта от тях. За целта огнетечната шлака се охлажда в ями, при което медта остава в състояние, при което може да се извлича повторно. От тях се получават меден концентрат и фаялитов отпадък. Изследването на тези шлаки е от значение за оптимизиране на преработката им, за повишаване на степента на извличане на полезните компоненти и за приложение на отпадъка, получен след флотацията им.

Експериментални методи

За изследването на образци от шлаките са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), Electron Probe Micro Analysis (EPMA) , светлинна микроскопия в отразена светлина. РФА е проведен с апарат "Philips" с Cu-анод на рентгеновата тръба. Изследванията в отразена светлина са проведени с микроскоп Laboval-Pol-U на фирмата "Carl Zeiss" Jena. EPMA са извършени на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 35 CF с рентгенов микроанализатор TRACOR NORTHERN TN-2000, чрез енергийно дисперсивна система. Използвани са еталони на фирмата JEOL. В колона (елементи) на таблиците, в които са представени резултатите от EPMA са представени елементите, които са заложили като еталони при съответния анализ и са регистрирани в изследваната проба. Апаратурата не отчита количеството кислород, затова в колоните (wt.%) сумите са под 100%. Остатъкът до 100% се дължи преимуществено на съдържанието на кислород. Колоната (atom.%) представя установените количества, преизчислени в атомни % до сума 100%.

Резултати и дискусия

Представените резултати обобщават експериментални изследвания, проведени през периода 2006-2009 г. На таблица 1 е представен обобщен химичен състав за изследваните образци от шлака от топилна пещ.

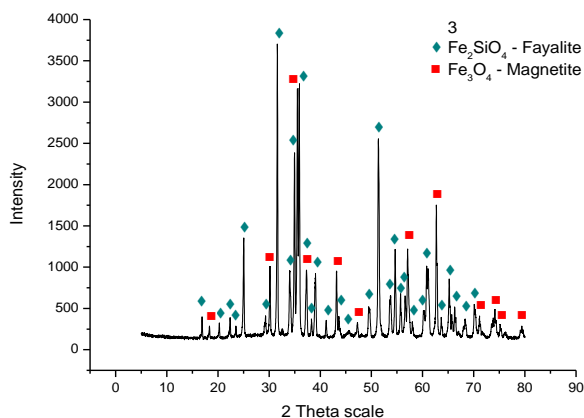
Таблица 1

Химичен състав на образци от шлака от топилна пещ

| компонент | количество, wt. % |
|--------------------------------|-------------------|
| Cu | 1.21 – 1.33 |
| Fe | 40.05 – 47.00 |
| Pb | 0.050 – 0.074 |
| Zn | 0.25 – 0.52 |
| Ni | 0.001 – 0.003 |
| Co | 0.007 – 0.010 |
| As | 0.026 – 0.086 |
| Sb | 0.009 – 0.023 |
| Bi | 0.014 – 0.033 |
| Mo | 0.11 – 0.13 |
| Cd | 0.004 – 0.013 |
| S | 1.24 – 1.78 |
| SiO ₂ | 26.67 – 27.23 |
| CaO | 0.40 – 1.91 |
| MgO | 0.03 – 0.61 |
| Al ₂ O ₃ | 3.34 – 4.04 |

Фазовият състав на образците е определен въз основа на резултатите от рентгенофазов анализ (РФА). Задачата на приложения рентгенофазов анализ е идентификация на кристалните фази по техните рентгенодифракционни данни. Интерпретацията на данните от РФА е проведена чрез сравнение на експерименталните данни с еталонни от базата данни PCDPFWIN v. 2.2. на JCPDS – International Centre for Diffraction Data.

Рентгенограмите са близки помежду си и въз основа на сравнението им със съответни еталонни данни за магнетит и фаялит категорично може да се потвърди присъствието на тези кристални фази в изследваните образци. Забелязва се, че степента на кристалинност на образците е сравнително близка, но има различие в интензитета на дифракционните максимуми на гореспомнатите две кристални фази. Основните различия в рентгенограмите са свързани с различни количествени фазови съотношения. Забелязва се и нарастване на интензитета на отделни дифракционни максимуми на фаялита в някои образци, което обаче не зависи от количеството на съответната фаза в образеца, а вероятно е свързано със структуриране на образеца в частност с формата на фаялитовите кристали. С помощта на компютърна програма за фазова идентификация – Match е определено количественото съотношение между фаялита и магнетита в образците от шлаки. Получените резултати за медната шлака от топилна пещ за масовото отношение фаялит:магнетит са в рамките от 77:23 до 88:12. Във всички изследвани образци доминиращата кристална фаза е фаялит. Типична рентгенограма на образец от пещна шлака е представена на фиг. 1.



Фиг. 1. Рентгенодифракционни данни на образец от шлака от топилна пещ

При анализ на рентгенодифракционните данни се установява, че стойностите на междуплоскостните разстояния (d), съответстващи на фаялит са много близки до еталона за чиста фаза железен силикат – фаялит Fe_2SiO_4 (PDF 34-178). Това е валидно за всички изследвани образци. Те не се различават чувствително помежду си, в най-висока степен съответствуват на този еталон, както показват резултатите от проведената идентификация на кристалните фази с компютърна програма Match. Това може да се счита за доказателство в подкрепа на твърдението, че въпреки че фаялитът се образува в сложна многокомпонентна система и е възможно да включва в структурата си и други компоненти като изоморфни примеси то тези примеси не са в значително количество. В противен случай това щеше да се отрази на параметрите на елементарната клетка на кристалната решетка и респективно на междуплоскостните му разстояния. Това е валидно и за магнетита. Най-близки до експерименталните му рентгенодифракционни данни са следните еталони за железен оксид – магнетит Fe_3O_4 : PDF 75-0033 и PDF 87-246. В еталона PDF 75-0033 съдържанието на желязо в формулата на магнетита отговаря на стехиометричното т.е. 3, а за PDF 87-246 то е 2.90 и съответната формула е $\text{Fe}_{2.90}\text{O}_4$. Тези резултати могат да се свържат както с повишено съдържание на Fe^{3+} в сравнение със стехиометричното, така и с наличието на изоморфни примеси в шпинелната кристална решетка.

След като установените на рентгенограмите дифракционни максимуми се отнесат към горепосочените фази – фаялит и магнетит, остават пикове с незначителен интензитет при следните стойности на 2θ : 27.50; 29.74; 30.73; 42.20; 42.70; 43.10, 44.73; 89.75. Тези дифракционни максимуми са свързани с присъстващите в шлаките от топилна пещ сулфидни фази на медта и желязото. По тях не може достоверно да се регистрира присъствието на допълнителни кристални фази. Това е разбираемо като се има в предвид границата на чувствителност на метода – да се установяват кристални фази присъстващи в количество над 5% в изследваните проби, както и сложността на рентгенодифракционната картина и вероятното припокриването на пикове.

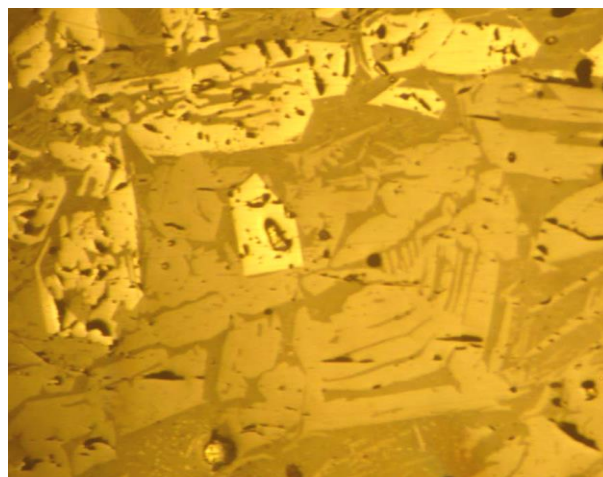
За изследване на микроструктурата на образците са проведени наблюдения в отразена светлина. Характерни микроструктури на образци от шлаки от топилна пещ са представени на фиг. 2-10. Резултатите от микроскопските наблюдения са в съответствие с резултатите от РФА и потвърждават присъствието на фаялит и магнетит като основни кристални фази в образците. Освен тях се установяват сулфидни включения и силикатна стъклофаза, а в някои от образците и частици метална мед.

Фаялитът е доминиращата кристална фаза във всички образци и е представен от удължени предимно призматични (плочести) кристали. По посока на удължението си големите фаялитови кристали достигат 1-2 mm и могат да се забележат в полираните образци и с просто око. Характерни са скелетни форми на кристалите, но се установяват и напълно изградени идиоморфни кристали. В образци, които са взети от течната шлака (с лъжица) се забелязва еднообразна предпочитана ориентировка на фаялитовите кристали, перпендикулярно на охладената повърхност. На снимките е по-светъл от стъклофазата. При растежа си фаялитовите кристали захващат сулфидните капки, характерни са и включения от стъклофазата. Освен като едри кристали фаялитът е включен и в стъкловидната обща маса като фини дендрити – фаялит втора генерация. Влиза в разнообразни структурни взаимоотношения с магнетита, които говорят за последователна или едновременна кристализация. Химичен състав на фаялитов кристал от шлаката, определен посредством EPMA е представен в таблица 2.

Таблица 2. Химичен състав на фаялит от пещна шлака

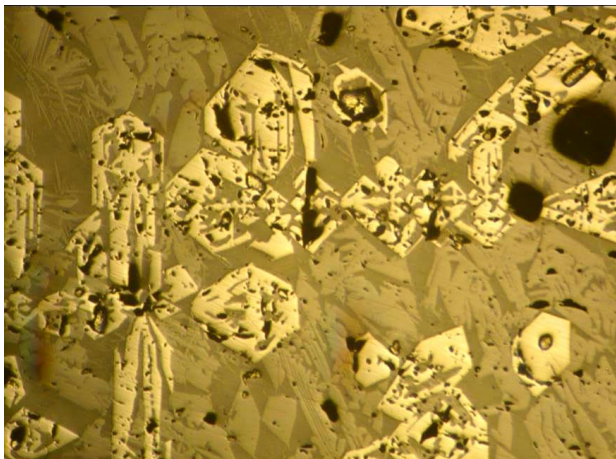
| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| Mg | 0.82 | 2.28 |
| Al | 0.31 | 0.77 |
| Si | 14.69 | 34.90 |
| Ca | 0.29 | 0.48 |
| S | 0.05 | 0.11 |
| Fe | 50.98 | 60.54 |
| Cu | 0.19 | 0.20 |
| Zn | 0.72 | 0.73 |
| Σ | 68.05 | 100.01 |

$\text{Fe}_{1.82} \text{Mg}_{0.07} \text{Ca}_{0.01} \text{Zn}_{0.02} \text{Si}_{1.05} \text{S}_{0.03} \text{Al}_{0.02} \text{O}_4$

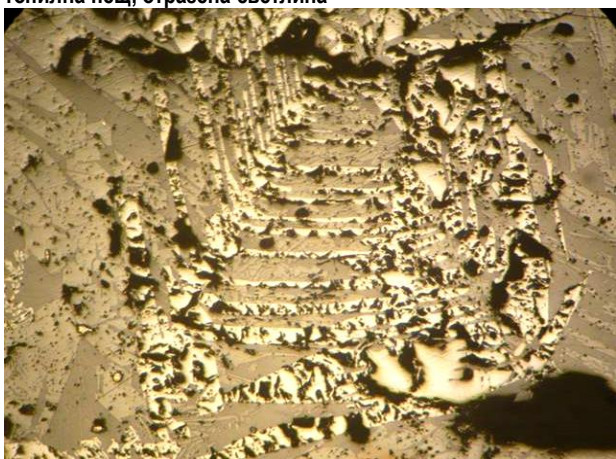


Фиг. 2. Фаялит – призматичен скелетен кристал в образец от пещна шлака. Отразена светлина

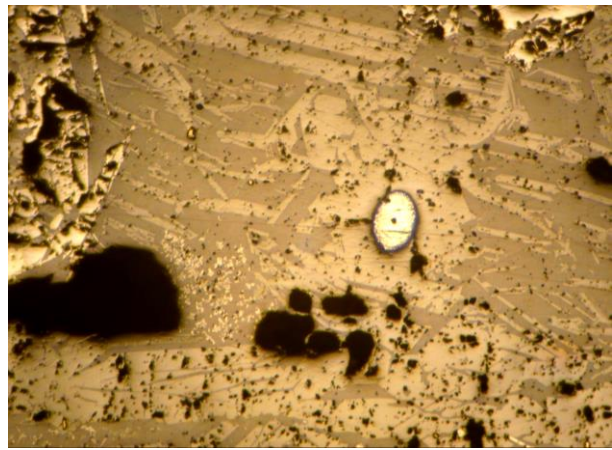
Магнетитът присъства под разнообразни кристални форми. В някои образци се наблюдава следния преход от граничната повърхност на шлаките към вътрешността им: от скелетни и дендритни форми към напълно изградени обемни кристали с идиоморфни кубични, тетраедрични и други форми. Характерни са изометрични непълно изградени магнетитовите кристали, които при бързата си кристализация са захванали части от стопилката. Друга структурна особеност е свързана с неравномерното му разпределение в обема на образеца. Могат да се отделят области, в които се натрупват магнетитовите кристали.



Фиг. 3. Характерна микроструктура на образец от шлака от топилна пещ; отразена светлина

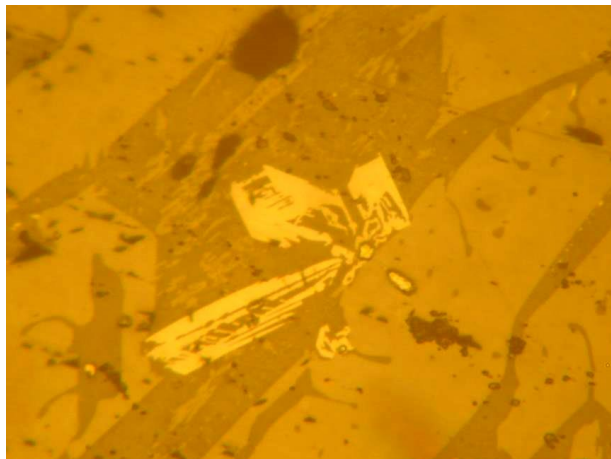


Фиг. 4. Магнетит – скелетен кристал в образец от пещна шлака; отразена светлина

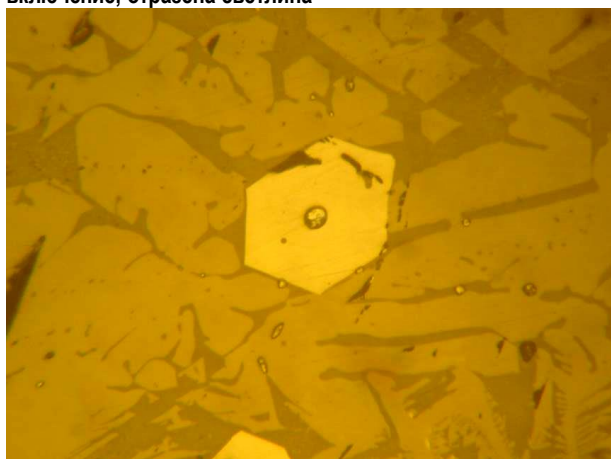


Фиг. 5. Сулфидно включение в образец от пещна шлака; отразена светлина

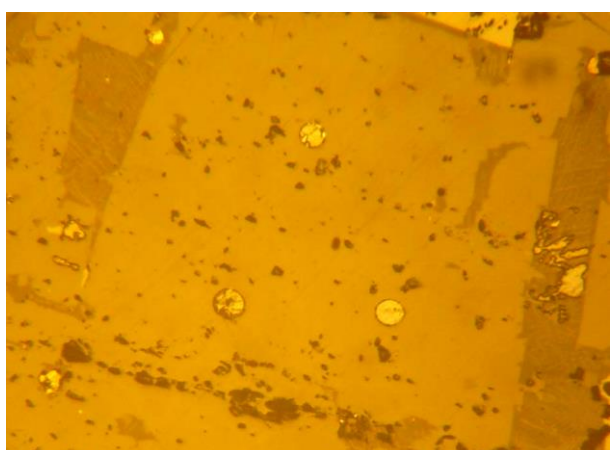
Други зони са изградени преимуществено от фаялит. Забелязва се тенденция за асоцииране на магнетитовите кристали и сулфидните включения. “Фаялитовите зони” обикновено са много по-бедни на сулфидни включения. В редица случаи сулфидните включения служат за кристалizacionни центрове, около които нараства магнетит, т.е. сулфидните капки провокират кристализацията на магнетит. Съдейки по фазовите взаимоотношения в аншлифите, фаялитът обикновено кристализира след магнетита от първа генерация.



Фиг. 6. Кристализация на магнетит около сулфидно включение; отразена светлина



Фиг. 7. Идиоморфен магнетитов кристал обхващащ сулфидно включение в маса от стъкло и фаялит; отразена светлина



Фиг. 8. Идиоморфен фаялит с включения от сулфиди и стъкло в образец от пещна шлака; отразена светлина

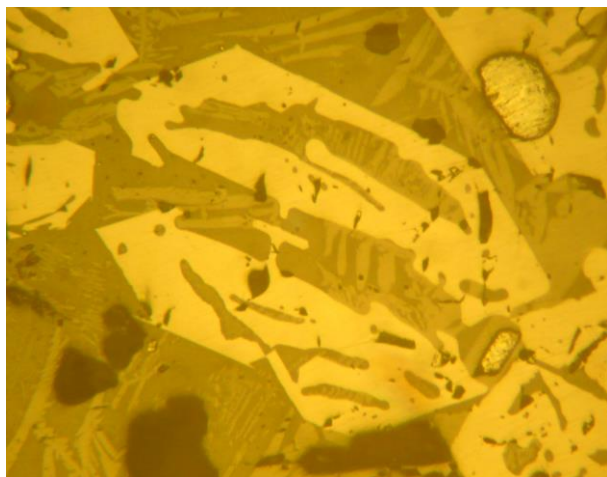
В края на кристализационния процес в междините на вече образуваните кристали допълнително кристализират дендрити от фаялит и магнетит – втора генерация, а вместващата ги стопилка затвърдява като аморфна фаза. Химичният състав на магнетит от пещна шлака, определен с EPMA е представен в таблица 3.

Таблица 3
Химичен състав на магнетит от пещна шлака

| Елементи | wt.% | atom.% |
|----------|-------|--------|
| Mg | 0.19 | 0.58 |
| Al | 2.24 | 6.20 |
| Si | 0.55 | 1.46 |
| Ca | 0.06 | 0.12 |
| S | 0.10 | 0.24 |
| Fe | 67.46 | 90.11 |
| Cu | 0.60 | 0.24 |
| Zn | 0.62 | 0.71 |
| Pb | 0.91 | 0.33 |
| Σ | 72.73 | 99.99 |

$Fe_{2.79}Al_{0.20}Mg_{0.02}Zn_{0.02}Cu_{0.007}Pb_{0.01}Si_{0.05}O_4S_{0.007}$

Както показват данните, представени в табл. 2 и 3 фаялитовата и магнетитовата фаза имат сложен състав и включват Al, Mg, Ca, Zn, Cu, Pb и др. като изоморфни примеси. В един образец, а и дори в различните зони на един и същ кристал съдържанията на примесите се променят. По тази причина съдържаща се под тази форма мед, която е от особен интерес е трудно да се оцени количествено. При анализите са регистрирани и фаялитови и магнетитови кристали, които не съдържат мед.



Фиг. 9. Взаимни прораствания между шлаковите минерали; отразена светлина

Основната форма, под която се включва мед в шлаките са сулфидни фази. Сулфидните включения са закръглени с различни форми и размери и както бе коментирано по-горе са привързани към магнетитовите зони. Сулфидните капки в образците са специфични и разнообразни – установяват се сулфидни включения, които по цвета и отражателната си способност наподобяват на халкоцит. Има образци, в които сулфидните включения изглеждат преимуществено от един и същи тип, въпреки че разгледани при по-големи увеличения проявяват известна нехомогенност. В други от образците се наблюдава

изключително разнообразие в сулфидните фази. В някои сулфидни капки могат да се отделят по различия в цвета и оттенъка до четири-пет фази. Сулфидните включения, с които основно са свързани т.нар. механични загуби на мед в пещната шлака са с променлив състав, който често не съответствува на стехиометрията на известните кристални фази в системите Cu-S и Cu-Fe-S. В табл. 4-7 са представени състави на сулфидни фази, установени с EPMA. Съдържанието на мед обикновено надвишава 70 wt.%. Типично е регистрирането на желязо, арсен и антимон. Те присъстват като примеси в медните сулфиди или изграждат собствени фази.

Таблица 4
Химичен състав на сулфидни включения (халкоцит) в образец от шлака

| Елементи | Включение 1 | | Включение 2 | |
|----------|-------------|--------|-------------|--------|
| | wt.% | atom.% | wt.% | atom.% |
| S | 20.58 | 33.90 | 17.97 | 30.57 |
| Fe | 6.68 | 6.29 | 1.42 | 1.38 |
| Cu | 72.61 | 59.81 | 77.90 | 66.27 |
| As | - | - | 2.47 | 1.79 |
| Σ | 99.87 | 100.00 | 99.76 | 100.01 |

Формула за включение 1: $Cu_{1.77}Fe_{0.19}S$;

Формула за включение 2: $Cu_{2.05}Fe_{0.05}S_{0.94}As_{0.06}$

Таблица 5
Химичен състав на сулфидно включение в образец от шлака

| Елементи | wt.% | atom.% |
|----------|-------|--------|
| S | 27.26 | 42.52 |
| Fe | 18.78 | 16.56 |
| Cu | 51.81 | 39.97 |
| As | 1.46 | 0.96 |
| Σ | 99.31 | 100.01 |

Формула: $Cu_{0.92}Fe_{0.38}S_{0.98}As_{0.02}$

Таблица 6
Химичен състав на зона (арсенидна фаза - домейкит) в сулфидно включение в образец от шлака

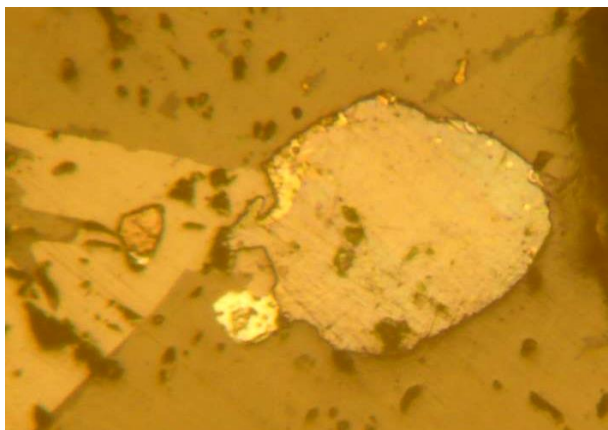
| Елементи | wt.% | atom.% |
|----------|-------|--------|
| S | 0.21 | 0.44 |
| Fe | 1.43 | 1.71 |
| Cu | 70.00 | 73.31 |
| As | 26.43 | 23.62 |
| Sb | 1.68 | 0.92 |
| Σ | 99.54 | 100.00 |

Формула: $Cu_{2.93}Fe_{0.07}As_{0.95}Sb_{0.04}S_{0.02}$

Таблица 7
Химичен състав на зона в сулфидно включение в образец от шлака

| Елементи | wt.% | atom.% |
|----------|-------|--------|
| S | 13.05 | 23.38 |
| Fe | 3.23 | 3.31 |
| Cu | 72.12 | 64.63 |
| As | 11.01 | 8.42 |
| Sb | 0.56 | 0.26 |
| Σ | 99.97 | 100.00 |

Формула: $Cu_{2.02}Fe_{0.10}S_{0.73}As_{0.26}Sb_{0.01}$



Фиг. 10. Нехомогенно (полифазно) сулфидно включение; отразена светлина

Частици метална мед могат да бъдат забелязани само в някои от образците, включени в сулфидните включения или като самостоятелни образувания в стъклофазата или кристалните фази. Те асоциират с полифазните сулфидни включения и са значително по-малки от тях. Малките размери на тези включения възпрепятстват разкриването им при смилането на шлаката и поради това те не могат да се отделят при флотацията.

Стъклофазата се образува от остатъчната стопилка след образуването на кристалните фази и ги споява в относително плътна обща маса. На таблица 8 е представен химичен състав на стъклофаза в шлака от топилна пещ. Както може да се очаква стъклофазата е със сложен химичен състав доминиран от оксидите на силиция и желязото. Тя се обогатява на компоненти, които не се включват или се включват ограничено в състава на кристалните фази. В обема на образците присъстват пори. Те са закръглени с неправилни форми неравномерно разпределени.

Таблица 8
Химичен състав на стъклофаза от пещна шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| Na | 2.00 | 4.61 |
| Mg | 0.24 | 0.52 |
| Al | 5.50 | 10.82 |
| Si | 23.47 | 44.51 |
| S | 0.56 | 0.93 |
| K | 3.61 | 4.92 |
| Ca | 3.82 | 5.07 |
| Fe | 28.72 | 27.23 |
| Cu | 0.83 | 0.69 |
| Zn | 0.87 | 0.71 |
| Σ | 69.62 | 100.01 |

От проведеното изследване се потвърждава, че т.нар. скелетно-паралелна структура, описана от Иванов и др. (1967) е характерна за медните шлаки. Тя се характеризира с подчертана скелетна форма на растеж на фаялитовите плочести кристали, ориентирани на групи паралелно или субпаралелно един на друг. Пространството между тях е запълнено със скелетен магнетит, сулфидни капчици и силикатно стъкло. Почти мономинералният фазов състав на изследваните медни шлаки и монотонната им дребнозърнеста структура,

получени спонтанно, без специален режим на кристализация, дават основание на цитираните автори да считат, че след обезмедяване, те ще са подходящ материал за получаване на лети шлакови изделия. От тях биха могли да се получат материали главно за пътното строителство, като павета, бордюрни блокчета и настилни плочи.

Заклучение

В резултат на проведените изследвания бе установен актуалният (2006-2009 г.) химичен състав, фазов състав и микроструктура на образци от медни шлаки. Шлаките се характеризират с висока кристализационна способност, но включват и остатъчно силикатно стъкло. Основните кристални фази, характерни за медни шлаки са фаялит и магнетит като фаялитът преобладава. Всички шлакови фази са със сложен и променлив състав. В съставите на фаялита и магнетита, установени с EPMA, се включват освен основните им компоненти и Al, Mg, Zn, Cu, Pb като изоморфни примеси. Сулфидните включения, с които основно са свързани загубите на мед в пещната шлака, са с променлив състав, който не съответства на стехиометрията на известните кристални фази в системите Cu-S и Cu-Fe-S. Стъклофазата в образците е нехомогенна, има най-сложен химичен състав и включва освен оксиди на Fe и Si и алкални, алкалоземни и др. оксиди. Тя се обогатява на компоненти, които не се включват в състава на кристалните фази. Прави впечатление, че установените съдържания на Cu в стъклофазата, фаялита и магнетита, макар и променливи, достигат до относително високи стойности. При прилаганата в момента технологична схема, тази Cu, не може да бъде извлечена, така че проблемът за намаляване на загубите на мед в шлаките остава актуален.

Литература

- Бабачев, Г., С. Петров. 1980. *Използуване на металургични шлаки*. С., Техника.
- Бояджиева, Х., И. Иванов. 1982. Използуване на фаялитовия отпадък от медодобивното производство за получаване на специални цименти. – *Строителни материали и силикатна промишленост*, 9-10, 9-11.
- Иванов, И., П. Бакърджиев, И. Грозданов. 1967. Фазов състав и структура на отпадъчни медни шлаки от МДК "Г. Дамянов" – Пирдоп. – *Рудодобив и металургия*, 9, 13-17.
- Иванов, И., К. Геновски, Т. Геновска, П. Бакърджиев. 1990. Състав и микроструктура на медни шлаки, получени в пещ за топене в летищо състояние. – *Металургия*, 1, 7-9.
- Маврудчиев, Б. 2005. *Страници от календара на българската геология (1828-2005) "80 години Българско геологическо дружество"*. С., Българско геологическо дружество.
- Ставракева, Д. 2000. Промислените отпадъци – алтернативни минерални суровини. – *Геология и минерални ресурси*, 9, 7-13.

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

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ФАЗОВИЯ СЪСТАВ И СТРУКТУРАТА НА КОНВЕРТОРНИ МЕТАЛУРГИЧНИ ШЛАКИ ОТ ПРОИЗВОДСТВОТО НА МЕД

Ирена Михайлова

Химико-технологичен и металургичен университет, 1756 София; irena@uctm.edu

РЕЗЮМЕ. В представеното изследване е установен актуалният (2006 - 2009 г.) химичен състав, фазов състав и микроструктура на образци от конверторни медни шлаки. За минераложко изследване на медните шлаки са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), Electron Probe Micro Analysis (EPMA), светлинна микроскопия в отразена светлина. Минералната асоциация, характерна за изследваните образци включва фаялит, магнетит, метална мед, медно-сулфидни включения и силикатно стъкло. Освен близки до халкоцит Cu_2S , каквито са съставите на типичните сулфидни включения в образците се установява и изключително разнообразие от медно-железни сулфидни фази. Типични примеси в мед съдържащите включения са Pb, Zn, As, Sb, но в някои от установените фази тези елементи присъстват като основни компоненти. Установени и илюстрирани са характерни микроструктури на изследваните образци от медни шлаки.

INVESTIGATION OF THE PHASE COMPOSITION AND THE STRUCTURE OF METALLURGICAL CONVERTER COPPER SLAGS

Irena Mihailova

University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia; irena@uctm.edu

ABSTRACT. In the presented article the actual (2006-2009) chemical and phase composition and microstructure of the metallurgical converter copper slags have been examined. A mineralogical characterization of converter slags, using chemical analyses, X-ray diffraction (XRD), reflected light microscopy, Electron probe Micro Analysis (EPMA), was made. The mineral composition for the investigated samples included fayalite, magnetite, metallic copper, copper-containing sulfide and silicate glass. The composition of the typical sulfide is similar to the stoichiometry of chalcocite. In the studied samples wide variety of copper- and iron-containing sulfide phases can also be observed. The typical isomorphous impurities in copper containing phases are Pb, Zn, As and Sb but in the observed phases these elements attended as base compositions. The microstructures for the studied samples are established and illustrated.

Въведение

Конверторните шлаки не се третират като отпадък, защото съдържат високи количества мед (3-7%). Те представляват обект на интерес и изследвания, свързани с т.нар. загуби на мед т.е. какви са формите, под които се съдържа медта – вид на мед-съдържащите фази и структурните им взаимоотношения. Тези изследвания са предпоставка за създаване на технология, която да се обезпечи най-пълно извличане на полезните компоненти. Понастоящем шлаката от конвертори се смила, смесва с пещната и се подлага на флотация за извличане на медта.

Иванов и др. (1966, 1967), Kirov & Ivanov (1968) провеждат първите изследвания върху фазовия състав и структурата на българските конверторни медни шлаки. От Иванов и др. (1966) е предложено конверторните шлаки да се разделят условно на три основни типа: шлаки с прост евтектоиден състав и структура; шлаки с високо съдържание на Fe_2O_3 и усложнен минерален състав; шлаки с високо съдържание на SiO_2 и голямо количество стъкловидна фаза. Главни шлакообразуващи минерали и за трите вида шлаки са магнетит и фаялит. Освен това

всички съдържат стъкло, капковидни полиминерални сулфидни включения с изменчив състав и свободна мед. В някои шлаки са установени хематит Fe_2O_3 и силикоферит $16FeO.4Fe_2O_3.3SiO_2$. Структурните различия в изследваните шлаки се определят от вариациите в химичния състав.

През 1967 година от Иванов и др. в катедрата по "Металургия на цветните и редки метали" при ВХТИ, София (понастоящем ХТМУ), са проведени изследвания върху някои физико-химични свойства на конверторни шлаки. Изследвано е влиянието на химичния състав и температурата върху повърхностното напрежение и плътността на синтетични шлаки, близки по състав на реалните заводски шлаки в медодобивното производство. Във връзка с това изследване теоретичен интерес представлява изучаването на фазовия състав на твърдите шлаки. Синтезирани са осем шлаки, в които са установени следните минерали: фаялит, магнетит-херцинит (смесени кристали), вюстит, силикоферит и стъкло. Фаялитът е основен минерал за всички образци, неговото количество силно варира и достига до 80%. Вариациите в химичния

състав се отразяват предимно на количествените съотношения на минералите, не предизвиквайки чувствителни качествени промени.

Изследванията върху състава и преработката на конверторните шлаки в глобален мащаб не са загубили своята актуалност и продължават и понастоящем (Rao, Nayak, 1992; Li, Rankin, 1994; Simeonov et al. 1995; Degterov, Pelton, 1999; Roghani et al., 2000; Gorai et al., 2003; Carranza et al., 2009; Rudnik et al., 2009).

Експериментални методи

За изследването на образци от шлаките са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), Electron Probe Micro Analysis (EPMA), светлинна микроскопия в отразена светлина. РФА е проведен с апарат "Philips" с Cu-анод на рентгеновата тръба. EPMA са извършени на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 35 CF с рентгенов микроанализатор TRACOR NORTHERN TN-2000, чрез енергийно дисперсивна система. Използвани са еталони на фирмата JEOL. Данните за химичния състав получени с EPMA са представени с таблици, в които са представени установените елементи и съответно количествата им като wt. % или atom. %. Сумата на количествата в wt. % е под 100 % като недостигът е свързан най-вече с кислорода в образците, който не се регистрира от апаратурата. Регистрираните елементи в atom. % са преизчислени към сума 100 %. Изследванията в отразена светлина са проведени с микроскоп Laboval-Pol-U на фирмата "Carl Zeiss" Jena.

Резултати и дискусия

Представените резултати обобщават експериментални изследвания, проведени през периода 2006-2009 година. На таблица 1 е представен обобщен резултат за химичния състав на образци от шлака от конвертори.

Таблица 1
Химичен състав на образци от шлака от конвертори

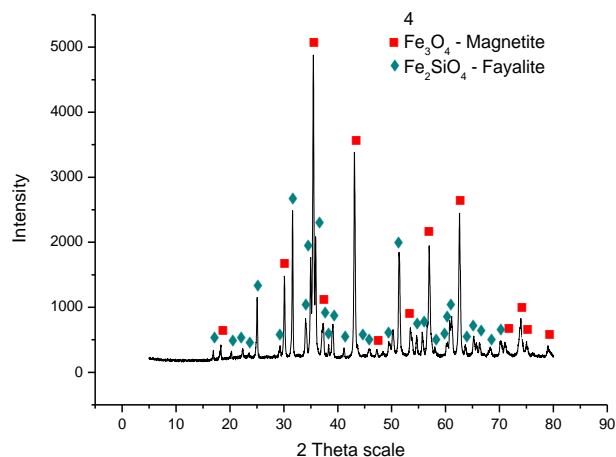
| компонент | количество, wt. % |
|--------------------------------|-------------------|
| Cu | 3.20-6.70 |
| Fe | 46.10-54.54 |
| Pb | 0.31-0.50 |
| Zn | 0.42-0.61 |
| Ni | 0.043-0.053 |
| Co | 0.028-0.039 |
| As | 0.018-0.070 |
| Sb | 0.014-0.027 |
| Bi | 0.019-0.033 |
| Mo | 0.023-0.025 |
| Cd | 0.006 |
| S | 0.30-0.61 |
| SiO ₂ | 19.84-24.49 |
| CaO | 0.22-0.34 |
| MgO | 0.17-0.37 |
| Al ₂ O ₃ | 0.94-1.27 |

Трябва да се има в предвид, че реалният химичен състав е по-сложен и в зависимост от използваните рудни концентрати и други компоненти на шихтата е възможно

присъствието на редица други компоненти, между които и ценни елементи като Ag, Au, Se и др.

Фазовият състав на образците е определен въз основа на резултатите от Рентгенофазов анализ (РФА). Задачата на приложението рентгенофазов анализ е идентификация на кристалните фази по техните рентгенодифракционни данни. Интерпретацията на данните от РФА е проведена чрез сравнение на експерименталните данни с еталонни от базата данни PCDPFWIN v. 2.2. на JCPDS – International Centre for Diffraction Data.

Основните кристални фази, определени по рентгенограмите на образците от конверторни медни шлаки са фаялит и магнетит. Тези кристални фази са определящи и за пещните медни шлаки, но има различие в интензитета на дифракционните максимуми на двете фази. В образците от медна шлака от топилна пещ доминира фаялит, а в образците медна шлака от конвертори пиковите на магнетита са с по-висок интензитет. С помощта на компютърна програма за фазова идентификация – Match е определено количественото съотношение между фаялита и магнетита в шлаките конвертори – фаялит : магнетит, което варира между 62:38 и 58:42 в различните образци. На фиг. 1 са представени типични рентгенодифракционни данни на шлака конвертор.



Фиг. 1. Рентгенодифракционни данни на образец от шлака от конвертори

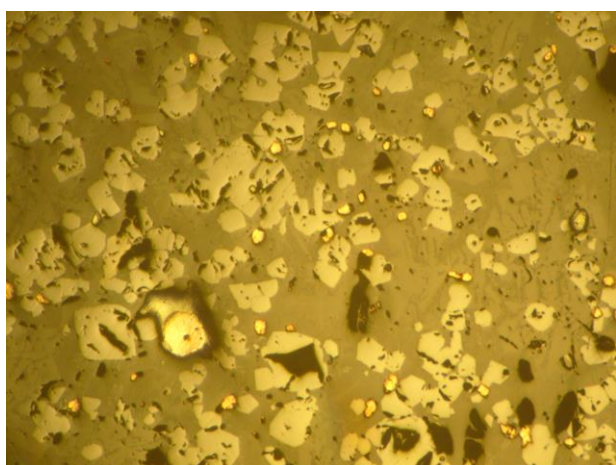
При анализ на рентгенодифракционните данни се установява, че стойностите на междуплоскостните разстояния (d), съответстващи на фаялита от конверторните шлаки са много близки до еталона за чиста фаза железен силикат – фаялит Fe₂SiO₄ (PDF 34-178). На същия еталон съответстват и експерименталните данни за фаялита от пещните шлаки. Най-високата степен на съответствие на еталона се определя от проведеното сравнение с базата данни PCDPFWIN v. 2.2. на JCPDS – International Centre for Diffraction Data от компютърна програма Match с цел идентификация на кристалните фази. Това се счита за доказателство в подкрепа на твърдението, че въпреки че фаялитът се образува в сложна многокомпонентна система и е възможно да включва в структурата си и други компоненти като

изоморфни примеси то тези примеси не са в значително количество. В противен случай това щеше да се отрази на параметрите на елементарната клетка на кристалната решетка и респективно на междуплоскостните му разстояния.

Най-близки до експерименталните рентгено-дифракционни данни на магнетита са следните еталони за железен оксид, магнетит Fe_3O_4 : PDF 86-1360 и PDF 86-1335. В посочените еталони съдържанието на желязо е по-ниско от 3 и съответните формули са $Fe_{2.945}O_4$ и $Fe_{2.887}O_4$. Тази тенденция се отбелязва и при изследването на магнетита от пещните шлаки, но за магнетита от конверторните шлаки се проявява още по-ясно.

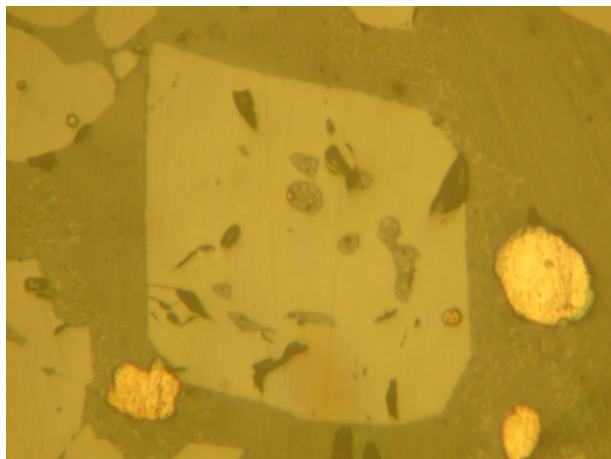
Тези резултати могат да се свържат както със повишено съдържание на Fe^{3+} в сравнение със стехиометричното, така и с наличието на изоморфни примеси в шпинелната кристална решетка. С наличието на допълнителни кристални фази в изследваните образци от конверторни шлаки са свързани, проявените на рентгенограмите дифракционни максимуми при следните стойности на 2θ : 29.60; 36.20; 42.20 и др. Тези кристални фази не могат да бъдат идентифицирани достоверно по рентгенодифракционните данни в предвид на полифазните образци, които дават сложна дифракционна картина и вероятността за припокриване на пикове на различните кристални фази. За регистриране и охарактеризиране на тези фази се разчита основно на данните от EPMA.

Светлинната микроскопия в отразена светлина проведена върху полирани препарати – аншлифи показва, че присъстват следните основни фази: фаялит, магнетит, стъклофаза, сулфидни и медни включения. Характерни микроструктури за конверторните шлаки са представени на фиг. 2-8. Фаялитовите кристали обикновено са призматични непълно изградени и близки по отражателна способност до стъклофазата. Освен като големи кристали фаялитът присъства и под форма на фини дендрити в стъклофазата.



Фиг. 2. Изометрични магнетитови кристали (светло сини), медни (най-светли) и сулфидни капки в обща маса от фаялит и силикатно стъкло; отразена светлина

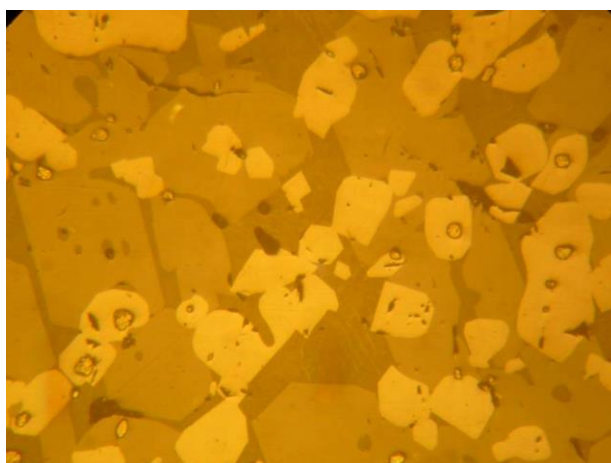
За магнетита също са характерни непълно изградени кристали, които при образуването си са захванали части от стопилката, от която на по-късен етап се образува фаялит (фиг. 3-6).



Фиг. 3. Магнетит с включения от силикатно стъкло. Основната маса – стъклофаза и включенията в магнетита са изпълнени с фини дендрити; отразена светлина

От наблюдаваните фазови взаимоотношения в аншлифите се налага впечатлението за микро-хетерогенност на образците, вследствие на бърза и неравновесна кристализация. Типични особености са образуването на магнетит около сулфидните капки. След това около изометричните идиоморфни прерези на магнетитови кристали се формира фаялит. Остатъчната стопилка затвърдява като стъклофаза, от която в последният етап на кристализацията кристализират като дендрити основните фази – фаялит и магнетит.

Както показват резултатите от изследване на състава на фазите с EPMA фаялитът и магнетитът показват променлив състав по отношение на изоморфните примеси, което се отнася и за съдържанието на мед. Експериментално установен състав на магнетитова фаза е представен в таблица 2.



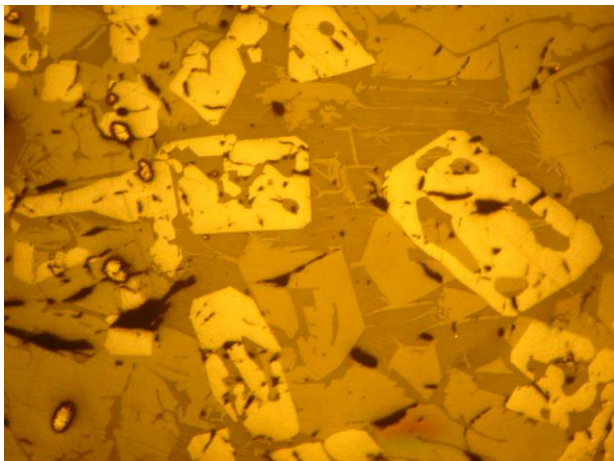
Фиг. 4. Магнетит (светла фаза) образуван около сулфидни капки; хипидиоморфни фаялитови кристали обхващат магнетита (тъмната фаза е силикатното стъкло); отразена светлина

Таблица 2

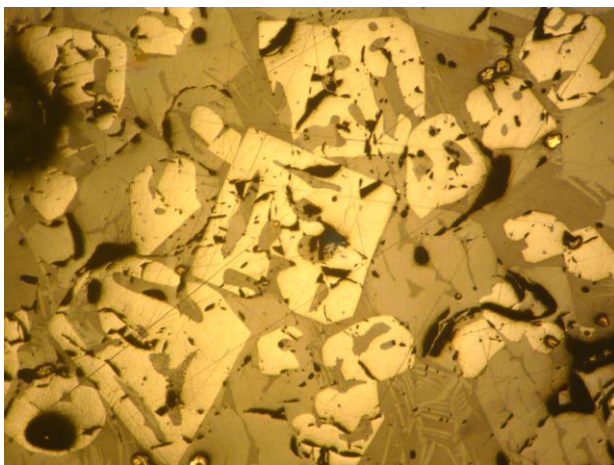
Химичен състав на магнетит в образец от конверторна шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| Si | 0.36 | 0.98 |
| Fe | 72.21 | 97.26 |
| Cu | 0.33 | 0.39 |
| Zn | 1.18 | 1.37 |
| Σ | 74.08 | 100 |

Формула: $Fe_{2.92}Zn_{0.04}Cu_{0.01}Si_{0.03}O_4$



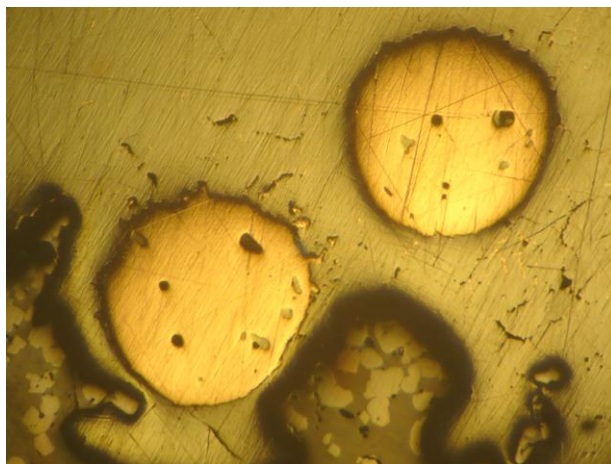
Фиг. 5. Непълно изградени магнетитови (светли) и фаялитови (тъмни) кристали в стъкловидна обща маса (фаялитът навлиза и кристализира в празнините на магнетитовите кристали); отразена светлина



Фиг. 6. Характерна микроструктура на образец от конверторна шлака – магнетитови кристали (светли) и фаялитови кристали (тъмни) в стъкловидна обща маса; отразена светлина

Сулфидните включения са големи до няколко mm в сечение, имат неправилни форми и са неравномерно разпределени. Често в тях са включени големи сферични медни капки (фиг. 7). По-малки по размер медни включения са друга характерна фаза в образците. В таблица 3 са представени химични състави определени с EPMA за медни включения.

Както се илюстрира и от горепосочените данни за медните включения са характерни примеси от As, Sb, Pb, Zn и Fe.



Фиг. 7. Медни капки в голямо халкоцитово включение; отразена светлина

Таблица 3

Химичен състав на медни включения от конверторна шлака

| Елементи | медно включение 1 | | медно включение 2 | |
|----------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| | wt. % | атом. % | wt. % | атом. % |
| Si | 0.27 | 0.62 | - | - |
| S | 0.06 | 0.12 | - | - |
| Fe | 1.10 | 1.28 | - | - |
| Cu | 93.23 | 95.03 | 93.41 | 94.91 |
| As | 3.12 | 2.71 | 4.29 | 3.72 |
| Sb | - | - | 1.03 | 0.55 |
| Pb | 0.76 | 0.24 | - | - |
| Σ | 98.54 | 100 | 99.44 | 100.01 |

Сулфидните включения от своя страна се характеризират с изключително разнообразие и често образуват полифазни агрегати. Целта на проведените EPMA анализи е да се хвърли светлина върху състава на сулфидните фази, които не могат да бъдат еднозначно определени с другите приложени методи. Резултатите от анализите показват, че сулфидните включения често са със сложен състав и различните зони в едно включение се различават по количествените съотношения на компонентите си. Наблюдават се микровключения т.е. фаза включена в по-голямо сулфидно включение, както и решетъчни структури, подобни на разпад на твърд разтвор. Използваните наименования на минерали и опитът данните да бъдат представени под форма на формули са по-скоро уподобяване и търсене на аналогия с известни и разпространени сулфидни и др. фази по количествата на основните компоненти. Тези наименования и предложените формули не са единствено възможните. Най-характерни са фази със състав близък до Cu_2S и съответстващи по оптичните си характеристики на халкоцит. Такива по състав са обикновено най-големите включения с медни капки във вътрешността си. Освен тях обаче в редица образци от конверторни шлаки се установяват и редица други сулфидни и арсенидни фази, които често не отговарят на стехиометрията на известни кристални фази. Експериментално установени състави на медни сулфиди в образци от конверторни шлаки са представени в таблици 4 и 5. Формулите им са представени за сравнение със състава на халкоцита – Cu_2S .

Таблица 4

Химичен състав на сулфидно включение (халкоцит) в образец от шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| S | 18.73 | 31.55 |
| Fe | 0.21 | 0.20 |
| Cu | 81.06 | 68.25 |
| Σ | 100 | 100 |

Формула: $\text{Cu}_{2.16}\text{Fe}_{0.01}\text{S}$

Таблица 5

Химичен състав на сулфидно включение от конверторна шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| S | 15.88 | 27.59 |
| Fe | 0.33 | 0.33 |
| Cu | 81.14 | 70.48 |
| As | 2.16 | 1.60 |
| Σ | 99.51 | 100 |

Формула: $\text{Cu}_{2.42}\text{Fe}_{0.01}\text{S}_{0.95}\text{As}_{0.05}$

Следващите таблици (6 и 7) представят съставите на фази от конверторните шлаки в системата Cu-Fe-S. Борнитът е типична фаза в медния щейн и затова съставите са сравнени с него, въпреки че очевидно се отклоняват от стехиометрията му.

Таблица 6

Химичен състав на сулфидно включение в образец от шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| S | 21.32 | 34.92 |
| Fe | 9.66 | 9.04 |
| Cu | 67.66 | 55.40 |
| As | 0.90 | 0.63 |
| Σ | 99.54 | 99.99 |

Формула: $\text{Cu}_{6.35}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_4$

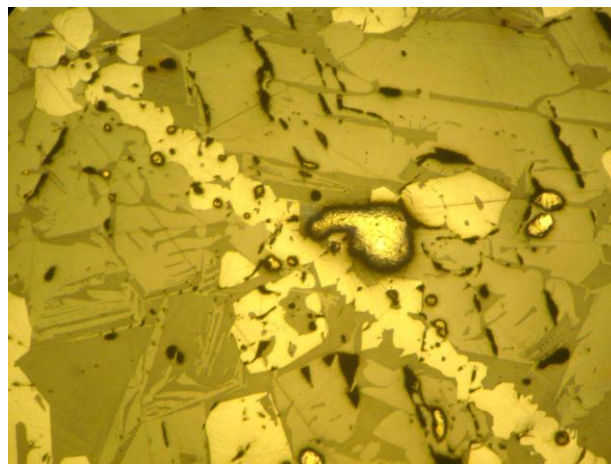
Таблица 7

Химичен състав на сулфидно включение в образец от шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|--------|---------|
| S | 23.45 | 37.53 |
| Fe | 9.25 | 8.46 |
| Cu | 67.49 | 54.01 |
| Ni | 0.00 | 0.00 |
| As | 0.00 | 0.00 |
| Σ | 100.19 | 100.00 |

Формула: $\text{Cu}_{5.76}\text{Fe}_{0.90}\text{S}_4$

Дори в един и същи образец понякога се установяват множество специфични сулфидни фази, в които елементите типични като примеси в медните сулфиди образуват фази, в които влизат като основни компоненти като представеният в таблица 8 състав на оловно меден сулфид. Освен сулфиди, са установени и арсениди – в таблица 9 е представен състав на железно-арсенидна фаза, която е част от полифазно сулфидно включение. Обща черта на сулфидните фази е нестехиометричният им и сложен състав. Дори в едно и също минерално зърно се установяват вариации в състава на фазите – в съотношението на компонентите, които ги изграждат.



Фиг. 8. Медни и медносулфидни включения в конверторна шлака. На микрофотографията включенията са светли със закръглена форма и плътен контур; отразена светлина

Таблица 8

Химичен състав на сулфидно включение в образец от конверторна шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| S | 17.02 | 47.67 |
| Fe | 1.60 | 2.56 |
| Cu | 15.28 | 21.40 |
| As | 0.00 | 0.00 |
| Sb | 0.00 | 0.00 |
| Pb | 65.51 | 28.37 |
| Σ | 99.41 | 100 |

Формула: $\text{Pb}_{2.98}\text{Cu}_{2.25}\text{S}_5$

Таблица 9

Химичен състав на арсенидно включение в образец от конверторна шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| S | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 23.13 | 28.58 |
| Cu | 4.24 | 4.58 |
| Ni | 2.01 | 2.36 |
| As | 69.86 | 64.47 |
| Σ | 99.24 | 99.99 |

Формула: $\text{Fe}_{0.89}\text{Ni}_{0.07}\text{Cu}_{0.14}\text{As}_2$

Аморфната фаза в някои от образците трудно се отличава по отражателната си способност от фаялита. При големи микроскопски увеличения (200-540x) се вижда, че вместила много фини дендрити, от фаялит и магнетит. Съставите на аморфната маса са представени в таблици 10, 11 и 12 илюстрират липса на хомогенност.

Таблица 10

Химичен състав на силикатна фаза в образец от шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| Si | 10.44 | 25.10 |
| Ca | 0.27 | 0.45 |
| Fe | 60.05 | 72.18 |
| Cu | 0.00 | 0.00 |
| Zn | 1.28 | 1.32 |
| As | 1.06 | 0.95 |
| Σ | 73.10 | 100.00 |

Таблица 11

Химичен състав на основна маса в конверторна шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| Al | 0.70 | 1.68 |
| Si | 17.68 | 41.06 |
| Ca | 0.23 | 0.38 |
| S | 0.19 | 0.39 |
| Fe | 43.42 | 50.43 |
| Cu | 4.82 | 4.90 |
| Zn | 1.13 | 1.13 |
| Pb | 0.08 | 0.02 |
| Σ | 68.25 | 99.99 |

Таблица 12

Химичен състав на основна маса в конверторна шлака

| Елементи | wt. % | atom. % |
|----------|-------|---------|
| Al | 0.97 | 2.15 |
| Si | 22.42 | 48.12 |
| Ca | 0.07 | 0.11 |
| S | 0.16 | 0.31 |
| Fe | 45.33 | 48.65 |
| Cu | 0.38 | 0.36 |
| Zn | 0.33 | 0.30 |
| Σ | 69.66 | 100 |

Съставът на силикатното стъкло е променлив в доста широки граници и се установява възможността съдържанието на мед да достига значителни стойности, съизмерими с общото съдържание мед в шлаките.

Заклучение

В резултат на проведените изследвания е установен актуалният химичен състав, фазов състав и микроструктура на образци от медни шлаки от конвертори. Фазовият състав на изследваните образци от шлака от конвертори се определя основно от фаялит, магнетит, халкоцит и метална мед. Съставът на фазите в образците е променлив и нестехиометричен и варира не само между отделните образци, но дори на микроиво в рамките на една изследвана проба и на едно минерално зърно. Анализите на силикатни (фаялит, стъклофаза) и оксидни фази (магнетит) са във връзка с присъствието на изоморфни примеси в състава им и респективно с оценка на количеството Cu, което може да влезе в състава им. В оксидните и силикатни фази количеството на Cu, според проведените анализи варира от 0 до около 0.4%, но са установени участъци в стъклофазата с многократно по-високи съдържания ~5%. При използваната понастоящем флотация за преработка на шлаките, медта в силикатните и оксидни фази не се извлича.

Заклучението за изменчивост и нестехиометрия на шлаковите фази е валидно в още по-голяма степен, когато става въпрос за сулфидните фази. Спецификата на отделните образци от конверторна шлака се изяснява най-вече във вида на присъстващите сулфиди. Освен близки до халкоцит Cu_2S , каквито са съставите на типичните сулфидни включения в образците се установява и изключително разнообразие от медно-железни сулфидни фази. Типични примеси в мед съдържащите включения са As, Sb, Fe, Zn, Pb, но в някои от анализите тези елементи

присъстват като основни компоненти. Установени са арсенидни фази, както и фази с присъствие на Ni.

Установени са характерни структурни взаимоотношения на главните минерали – фаялит, магнетит, мед, сулфидни фази, които са отражение на хода на кристализация. Структурните изследвания потвърждават изводите за силно изразена микрохетерогенност на шлаковата стопилка. Минераложките изследвания на конверторните шлаки са предпоставка за за оптимизиране на технологията за преработване на шлаките с цел по-пълно и комплексно извличане на полезните компоненти.

Литература

- Иванов И., П. Бакърджиев, И. Грозданов. 1966. Минералого-петрографска характеристика на медни конверторни шлаки. – *Рудодобив и металургия*, 3, 11-16.
- Иванов, И., П. Бакърджиев, И. Грозданов. 1967. Върху фазовия състав на синтетични конверторни шлаки от медодобивното производство. – *Год. ВХТИ, София*, 14, 4, 131-145.
- Carranza, F., R. Romero, A. Mazuelos, N. Iglesias, O. Forcata. 2009. Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests. – *Hydrometallurgy*, 97, 1-2, 39-45.
- Gorai, B., R. K. Jana, Premchand. 2003. Characteristics and utilisation of copper slag – a review. – *Resources, Conservation and Recycling*, 39, 4, 299-313.
- Degterov, S. A., A. D. Pelton. 1999. A thermodynamic database for copper smelting and converting. – *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30, 4, 661-669.
- Kirov, G. N., I. Ivanov. 1968. Crystal morphology of fayalite from copper converter slags. – *Kristall u. Technik*, 3, 4, 637-642.
- Li, H., W. J. Rankin. 1994. Thermodynamics and phase relations of the Fe-O-S-Si₂(sat) system at 1200°C and the effect of copper. – *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25, 1, 79-89.
- Rao, G. V., Nayak. 1992. Flotation of copper from converter slags. – *Journal of Mine, Metal & Fuels*, 40, 3-4, 131.
- Roghani, G., Y. Takeda, K. Itagaki. 2000. Phase equilibrium and minor element distribution between FeO x -SiO₂-MgO-based slag and Cu₂S-FeS matte at 1573 K under high partial pressures of SO₂. – *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31, 4, 705-712.
- Rudnik, E., L. Burzyńska, W. Gumowska. 2009. Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag. – *Minerals Engineering*, 22, 1, 88-95.
- Simeonov, S. R., R. Sridhar, J. M. Toguri. 1995. Sulfide capacities of fayalite-base slags. – *Metallurgical Transactions B*, 26, 2, 325-324.

РИОЛИТИТЕ ОТ БЪЛГАРИЯ КАТО СТРОИТЕЛНО-КОНСТРУКТИВЕН, ДЕКОРАТИВНО-ОБЛИЦОВЪЧЕН И МОНУМЕНТАЛЕН МАТЕРИАЛ

Радостин Паздеров¹, Михаил Петров², Георги Рабаджиев¹

¹Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; rpazderov@abv.bg, georgi.rabadjiev@gmail.com

²"Омикрон" АД", 1527 София, ул. Искър №63а; omicron@ybobg.com

РЕЗЮМЕ. Терциерните вулкани, в частност риолитите, имат широко площно разпространение в Родопската област. В западните части на Източните и Западните Родопи те са представени от голям брой единични риолитови тела, но основно участват в изграждането на няколко големи покроя – Джебелско-Устински, Крумовградски, Брацигово-Доспатски, Смолянски и Местенски. В Западна България палеогенските ефузивни заемат ограничени площни ареали в Трънското Краище, в Руенската магмотектонска зона (Кюстендилско). Основната част от промишлено значимите кариери за риолити, използвани за строителни изделия и като скално-облицовъчен материал са съсредоточени в Брацигово-Доспатския вулкански масив, в Смоленския и Джебел-Устински покроя. В Западна България, единственото находище на декоративни риолити се разполага в южната част на вулканско тяло, отнасящо се към Стайчовско-Знеполския блок.

BULGARIAN RHYOLITES AS A BUILDING-CONSTRUCTIVE, DECORATIVE FACING AND MONUMENTAL MATERIAL

Radostin Pazderov¹, Mikhail Petrov², Georgi Rabadjiev¹

¹University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; rpazderov@abv.bg, georgi.rabadjiev@gmail.com

²"Omikron" JSC, Iskar Str. N63a, 1527 Sofia; omicron@ybobg.com

ABSTRACT. The Tertiary volcanites, and rhyolites in particular, are widespread in the Rhodopes. In the Western Rhodopes and in the Western part of the Eastern Rhodopes they are represented by a number of single rhyolite bodies, but mainly they are building several big flows – Djebel-Ustino; Krumovgrad, Bratsigovo-Dospat, Smolyan and the Mesta ones. In Western Bulgaria the Paleogene effusives are occupying limited areas in the Trun Kraishite and the Ruen magmo-tectonic zone (Kyustendil area). The main part of the rhyolite quarries of economic value are developed for building and decorative facing materials. They are concentrated in the Bratsigovo-Dospat volcano massif and in the Smolyan and Djebel-Ustino flow. In Western Bulgaria the only deposit of economic value for decorative rhyolites is situated in the Southern part of a volcano body, which belongs to the Staychovo-Znepole block.

Въведение

На територията на България, най-голямо площно разпространение терциерните кисели вулкани имат в Родопската област. Риолитите и техните разновидности са съсредоточени в западните части на Източните и Западните Родопи. Те изграждат няколко големи покроя Джебелско-Устински, Крумовградски, Брацигово-Доспатски, Смолянски и Местенски. С висока степен на изученост и обект на детайлни изследвания от страна на редица автори са терциерните екструзивни и ефузивни лави в Брацигово-Доспатската структура (Иванов, 1963; 1972; Иванов, Стоянова, 1966; Горанов, Боянов, 1968; Бояджиев, 1971; Стефанов и др., 1974; Димитрова и др. 1975; Бахнева и др, 1978; Божков и др., 1978; Марчев, 1985; Янев, Й. 1990; Димовски и др., 2003; Harkovska, 2004 и др.). В този вулкански масив са съсредоточени и основната част от промишлено значимите кариери за риолити, използвани за строителни изделия и като скално-облицовъчен материал. В Западна България, палеогенските риолитови ефузивни са с ограничени площни ареали – в Трънското Краище и в Руенската

магмотектонска зона (Кюстендилско). Други места на територията на България, където се отбелязва наличието на кварцпорфири и техни туфи, нееднозначно възприемани като палеотипни разновидности на риолитите, са обширни площи, северно от Сливен, като най-големите разкрития са в местността "Сините камъни". По-подробно описания на тези вулкани се дават от Попов и Цанева (1967) и Кънчев (1995), които въз основа на минералого-петрографски изследвания установяват няколко фациални разновидности: кварцпорфири, гранит порфири и гранофири. Възрастово са отнесени към перма.

Кратки исторически сведения, във връзка с използването на риолитовите скални материали в строителството

Риолитите не са традиционен строителен материал за нашата страна каквито са гранитите, пясъчниците, варовиците, мраморите и др. Безспорно е, че риолитовите скални материали във вид на ломен, цепен и дялан камък

за изграждане на зидове и външни стени на сгради, подпорни стени, мостове и др. съоръжения са използвани у нас още от дълбока древност.

Използването на риолитите като строителен материал у нас бележи началото си през средата на 19 век. Първите конструктивни строителни изделия от този материал са плочите, добивани в района на Смолян. Те са били обработвани, като им е била придавана квадратна форма чрез очукване на място. Тези плочи са били предназначени за покриването на около десетина черкви в Средните Родопи, за строежа на които, през 1834-1836 г. е бил издаден специален султански ферман. Тогава, това се е считало за модерен елемент от общия строеж на черквата. Впоследствие, по-заможните жители на този край започват да заменят сламените покриви на къщите с риолитови плочи от тогавашната кариера "Тикларницата", в местността "Караманджа", намираща се на север от Смолян (тогава гр. Пашмакли).

След Освобождението от турско робство, по-точно след 1886 г., започват усилен строежи на обществени сгради и изграждане на пътища с трошено-каменна настилка, баластови призми на ж.п. линии и др. За целите на това строителство, в Югоизточна България, са разработвани кариери в риолитовите находища в Хасковско – Свиленградския район, както и кариери в Пещерски, Пазарджишки и Брациговски райони за нуждите на тогавашната Пловдивска област.

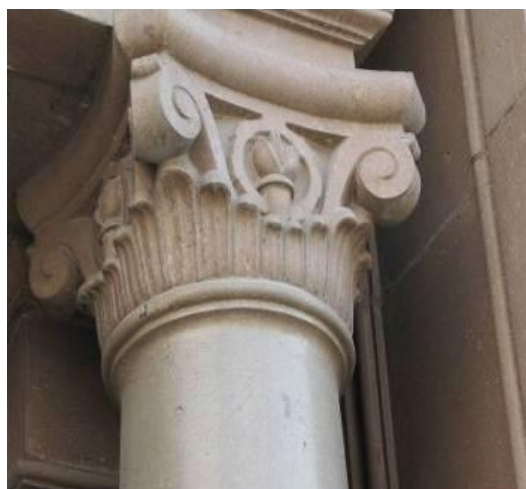
През 30-те години на миналия век, от кариерите в района на Пещера и Брацигово са произвеждани павеа и добиван ломен камък за пътни настилки и зидан строеж. Най-мащабното разработване на кариерите от тези райони е свързано с използването на риолитите като конструктивно-строителен материал и архитектурно-декоративен елемент. Така например, с риолитови скални изделия от кариера "Жребичко" са изработени облицовките на част от панаирните палати на Мострениния панаир в гр. Пловдив.

Строително-конструктивни изделия от риолити са широко използвани при изграждането на новия център на София и при построяването на обществено-правителствените сгради през периода 1952-1956 г. Риолитовите скални изделия (риолитови плочи до 20 см) от кариерите от Пещерския, Пазарджишкия и Брациговски райони са използвани за дебелостенните облицовки на цоклите на външните стени на сгради в централната част на столицата. – хотел "Балкан", Централния универсален магазин, Министерския съвет, Президентството и други сгради (фиг. 1). Освен това, в тези сгради, във фасадната им част са използвани редица архитектурно-строителни елементи като колони (фиг. 2а, б), подprozоречни елементи, елементи от сводове на врати и прозорци (фиг. 3а, б) и др.

Във фасадите на тези сгради са използвани декоративни елементи от риолит, обикновено с кръгова форма и характерните за времето сюжети (фиг. 4, 5, 6).



Фиг. 1. Дебелостенни облицовки на външните стени и цоклите на сгради в централната част на столицата, Министерския съвет



Фиг. 2а, б. Колоната с капител от риолит като архитектурно-строителен елемент, Президентство, София



Фиг. 3а, б. Елементи от сводове на прозорци и подпрозоречни елементи от риолит

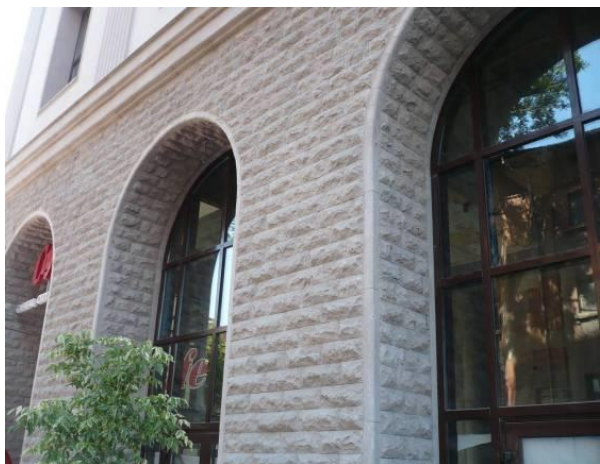
Фиг. 5 и 6. Декоративни сюжетни елементи, изработени от риолит

Използването на материала от риолитовите находища за целите на сградостроителството, се е оказало целесъобразно и сравнително икономично решение при тогавашните следвоенни години. Друг пример на мащабно използване на риолита като строителен материал, от находищата от Пещерския, Пазарджишкия и Брациговски райони, е изграждането на Баташкия водосилов път и др. хидросъоръжения в района. През 70-те години на миналия век се разработва кариера “Лешниковци”, от която например са произведени плочи за облицовка на фасадата на хотел “Рила” в столицата. Този материал не се подава на полировка, но се шлифова до степен “средно шлифоване” и благодарение на високата си декоративност, дължаща се на цветовия рисунък и ивичеста текстура, се явява едно оригинално архитектурно решение.



Фиг. 4. Елементи на националната символиката, изработени от риолит

Към настоящия момент се отбелязва известно възраждане при добива и използването на риолитови скални материали, предназначени най-вече за производството на облицовъчни плочи с рязана основа и обрязана правоъгълна или трапецовидна форма, с груба лицева фактура (обикновено цепена – тип “скала”). Освен това се произвеждат обрязани квадратни и правоъгълни плочи с фактура на лицевата страна шлифована, както и стъпала, плинтове, плотове и др. подобни изделия. Такив тип изделия, от риолитов материал на находища от Брациговския район, са ползвани и при съвременното строителство – примерно сградата на “Кепитъл сити център” в Пловдив (фиг. 7).



Фиг. 7. Аркообразните колони на “Кепитъл сити център” в Пловдив

Ползването на риолитите като **монументален материал** е едно изключение за този вид скали и се отнася само за т.нар. “обсидианов” тип риолит от находището при с. Левочево, Смолянско. Този вид материал, отличаващ се с много високи декоративни качества, е използван много подходящо като блоков материал за направата на паметниците на Д. Петров в с. Проглед и на Отец Паисий в гр. Банско.

Местоположение и кратки сведения за най-важните находища на риолит, добиван като скално-облицовъчен материал

Находища “Казаните 1, 2”, Пазарджишко. Намират се на 6 km южно от с. Дебращица и на около 15 km западно от гр. Пещера. Олигоценските риолити от находищата са масивни, с характерното сферично изветряне, с флуидална текстура, дребно- до среднопорфирни, с хиалинна основна маса. Цветът им е розов до сиворозов. Главни скалообразуващи минерали са калиев фелдшпат, кварц, биотит и амфибол, а второстепенни – циркон, апатит и руден минерал. Характерно за находище “Казаните 2”, че е локализирано в рамките на огромно срутище от риолитови блокове с размери от 2-3m³ до над 10 m³. Материалите от двете находища са окачествени като годни добив на блокове скални и за производство на камък ломен и цепен за сгради и съоръжения. Независимо от невисокия обемен рандеман, количеството материал, извън него е предвидено да бъде използвано за производство на разнокаменни изделия.

Находище “Жребичко”. Разполага се на около 7 km североизточно от Брацигово, южно от Пазарджик. Риолитите от находището са масивни, плътни, дребно- до среднопорфирни, с петнист изглед, сиви до белезникаворозови. Порфирната генерация е представена от плагиоклаз, кварц, санидин и биотит, а като второстепенен минерал се отбелязва амфибол. Характерна за риолитите е призматичната напуканост и сферичното изветряне, довело до оформянето на големи по размери силно заоблени блокове. В отделни участъци в основата на разреза, риолитите са набогатени на вулканско стъкло, което им придава смолисточерен цвят. При проучването през 1984-1985 г. са определени два

декоративни типа риолити: сиви и розови, за които се предполага съответно приабонска и олигоценска възраст.

Находище “Лешниковци”(Знеполе). Намира се в Западна България, Трънското Краище. Заема южната част на вулканско тяло, отнасящо се към Стайчовско-Знеполския блок. Риолитите от находището са левкократни, сивобелезникави на цвят. Практически интерес, като скално-облицовъчен материал, представляват жълтовичестите разновидности на риолитите, поради високите си декоративни качества. Те са дребно- до финозърнести, с масивна и ивичеста порфирна структура. Порфирната генерация (около 15%) е представена плагиоклаз, калиев фелдшпат, кварц и биотит.

Риолити при с. Левочево, Смолянско. Представени са от игнимбритоподобен тип риолити (“обсидианов” тип), сивозелени до сивочерни на цвят. Текстурата им е флуидална, от субпаралелно ориентирани витрокласти с черен до сивозелен цвят. Основната маса е изградена от вулканско стъкло и микрозърнест агрегат от кварц и калиев фелдшпат. Притежават много добра полируемост и високи стойности на якостните показатели.

Находища “Витина” (“Витина 1, 2 и 3”). В района на с. Витина, Рудоземско, от началото на миналия век, с малки прекъсвания във времето, се е извършвал кариерен добив на риолити - ръчно с кирки и клинове са произвеждани плочи от риолити за покривен материал, облицовки и настилки. В резултат на това е възникнало обширно кариерно поле, като в неговия обхват има доста малки, средно големи и големи кариерни гнезда. В централната част на полето е оформена кариера с доста големи размери – находище “Витина”. В непосредствена близост до него са проучени три нови находища – “Витина 1” “Витина 2” и “Витина 3”. Полезно изкопаемо се явяват естествено наплочените риолити (игнимбритов тип). Те се считат за част (вероятно отделен разлив) от масивните риолити (игнимбрити), с които започва и завършва разреза на Витинския вулкански покров. Макроскопски текстурата на риолитите е масивна, а структурата порфирна, тъй като се наблюдава голямо количество, доста едри порфири от калиев фелдшпат и кварц. Основната маса е изградена от вулканско стъкло. Наплочените риолити от находищата са отнесени основно към два декоративни типа: В1 – сивобежевокафяви с виолетов отенък и В2 – сивобежевокафяви с розов отенък. Двата декоративни типа, преходатт едни в други с междинни цветови съчетания. Фактурата на лицевата повърхност заедно с цвета и текстурата им допълва в много голяма степен тяхната декоративност. Риолитовите материали от тези находища са окачествени като годни за добив на плочи цепени за външни и вътрешни облицовки с необработена лицева повърхност и за изграждане на външни стени без и с мазилка на сгради и съоръжения, за огради и настилки на временни пътища.. От риолитовото находище “Витина”, Рудоземско се произвеждат и обрязани павета с размери 4x4x4 и 5x5x5 cm.

Находищата при с. Устрен и с. Рогозче. Риолитите са били ползвани като материал за изработване на бордюри и павета до преди 20-на години.

Основни понятия и определения, отнасящи се до скалните материали като суровина за строителството

В съвременното строителство се използва значителен асортимент от строителни материали и изделия. Това налага и по-точното определяне на терминологията, използвана при скалните материали, прилагани в строителната практика.

Скални материали се наричат тези, които са добити от скалния масив чрез различни технически въздействия (механични, взривни, термични и др.). Следователно скалните материали са продукт на техногенно въздействие и отделянето им от тяхното естествено състояние в земния масив т.е. не са резултат на природни разрушителни и акумулационни процеси. Използването на скалните материали за строителството е свързано с прилагането на технологичните операции **преработка** и **обработка**, при което се получават съответно **скални строителни материали** и **скални строителни изделия**.

Скалният строителен материал се получава при процеса на преработка, което означава, че изходният материал (суровина) е подложен на частично или пълно разрушаване (нарушаване на неговата цялост), чрез различни механични процеси – трошене, пресяване, смилане и др. В този аспект е необходимо да се отбележи, че почти не съществува възможността скалният материал да бъде използван за строителни цели без определено техногенно въздействие и/или технологична преработка. Скалният строителен материал се използва за различни цели: добавъчен материал за бетони, за пътно строителство, при производството на цимент, вар, като ломен камък за зидове и т.н. В съответствие с предназначението, към скалния материал се предявяват качествени изисквания, отнасящи се до определени физико-механичните показатели.

Скалното строително изделие се получава чрез обработка на подходящ за целта скален материал (предимно блокове или плочени масиви) и има завършен вид, предназначен за директно използване (вграждане) в даден строителен обект. В технологията на материалите, под обработка се разбира изменението на формата на изходната суровина чрез частично целенасочено разрушаване на нейната цялост, с цел получаване на полуфабрикат или готово изделие. В този смисъл, обработката на скалния материал включва: рязане на скалния блок на плочи или други заготовки, тяхното обрязване и придаване на лицевите им повърности на необходимата фактура (степен на обработка). Според предназначението си скалните строителни изделия биват **конструктивни скални изделия** и **архитектурно-строителни изделия**.

Конструктивните скални изделия имат предназначението да понасят основно натоварвания на строителната конструкция. Към тях се отнасят: павета, бордюри, външни стълбищни стъпала, плочи за настилка и др. За тези изделия се изискват определени минимални стойности на основни физико-механични показатели като:

якост на натиск, износоустойчивост, мразоустойчивост и др. Свойства като цвят, рисунък, структурно-текстурни особености и др. се явяват второстепенни.

Архитектурно-строителните скални изделия са много разнообразни като предназначение и конструктивна форма – балюстради, колони, капители, масивни стълбищни елементи, плочи за облицовки, плотове, фризове и др. При тези изделия външната форма и декоративните качества са задължителни архитектурни елементи, а някои от тях са подложени и на различни по големина натоварвания и др. външни въздействия (колони, капители, масивни стълбищни елементи и др.).

Риолитите като монументален материал

Освен основното им предназначение като суровина за строителството, някои скални материали се използват и за монументални изделия (скулптурни фигури, барелефи и др.). За тази цел скалните материали трябва да притежават необходимата блоковост като обем и монолитност, лесно да се обработват чрез ударни въздействия (с шило, длето, чук), да притежават определени декоративни качества и да са устойчиви на атмосферните въздействия.

Кариери за риолити, използвани за строителни изделия и като скално-облицовъчен материал

В периода от 1952 г. до наши дни са разработвани с различно времетраене и прекъсвания във времето около 22 кариери за риолити, които са групирани по териториално генетичен признак както следва:

Биотитови риолити

Хасковско – Свиленградски район:

- ✓ находище “Лозен”, Свиленград;
- ✓ кариера при с. Брягово, Хасковско;
- ✓ находище “Махалото”, “Карлъшка 1, 2” в района на Кенан Гашня, Хасковско.

Пещерски район:

- ✓ кариери “Топлика 1, 2”;
- ✓ кариера “Гарванова Скала”;
- ✓ кариера “Тошков чарк”.

Пазарджишки район:

- ✓ находища “Казаните 1, 2” и “Ламбов зимник” при с. Дебращица.

Девинско-Смолянски район:

- ✓ кариера при гр. Смолян;
- ✓ кариера при Доспат, Девинско;
- ✓ “Хисарско дере”, Девинско – Доспат-Тешъл.

Амфибол-биотитови риолити

Брациговски район:

- ✓ кариери “Брацигово 1, 2, 3”;
- ✓ находище “Жребичко”.

Трънски район:

- ✓ находище “Лешниковци” при с. Знеполе.

Игнимбритов (“обсидианов” тип) риолити*

Смолянско-Рудоземски район:

- ✓ кариера при с. Левочево, Смолянско;
- ✓ находища “Витина” (“Витина 1, 2 и 3”, Рудоземско).

*Забележка: от този тип риолити има проявления в района на с. Орехово, което не се експлоатира.

Физико-механични показатели (ФМП) на риолитовите скални материали от различните находища (кариери)

Обобщени данни за физико-механичните показатели на риолитовите материали по райони са дадени в таблица 1 (Мирчева, Везнев, 1969; Петров, 1994). Определянето на

ФМП за по-голямата част от окачествените като скално-облицовъчни материали риолити са извършени в периода 1954-1966 г., а за по-малка част – през 1961-1980 г. и през 2003-2005 г.

Таблица 1

Обобщени стойности на основните физикомеханични показатели на риолитите от находища в България

| Район, брой кариери | Стойност на показателя | Обемна маса, kg/cm ³ | Плътност kg/cm ³ | Обем на порите, % | Водопопиваемост, % | Коефициент на насищане | Якост на натиск, МПа | | | Коефициент на мразоустойчивост | Износване по Девал, % |
|----------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | | | | | | | във възд. сухо състояние | във водонапито състояние | след 25-кратно замразяване | | |
| Хасковско-Свиленградски, 5 | min | 1850 | 2450 | 5.70 | 1.88 | 0.58 | 69 | 42 | 52 | 0.73 | - |
| | max | 2480 | 2670 | 24.50 | 9.70 | 1.00 | 108 | 101 | 90 | 0.91 | - |
| Пещерски, 4 | min | 2370 | 2590 | 4.61 | 1.06 | 0.58 | 50 | 46 | 48 | 0.76 | - |
| | max | 2480 | 2680 | 9.20 | 3.57 | 1.00 | 94 | 75 | 73 | 0.94 | - |
| Пазарджишки, 4 | min | 2420 | 2600 | 5.78 | 2.15 | 0.73 | 127 | 97 | 97 | 0.77 | - |
| | max | 2450 | 2620 | 7.65 | 2.32 | 0.91 | 175 | 143 | 130 | 0.85 | - |
| Девинско-Смолянски, 3 | min | 2210 | 2570 | 5.30 | 5.17 | 0.46 | 70 | 51 | 49 | 0.70 | - |
| | max | 2510 | 2650 | 14.00 | 9.65 | 0.82 | 113 | 140 | - | - | - |
| Брациговски, 4 | min | 2380 | 2580 | 3.30 | 0.93 | 0.44 | 44 | 41 | 40 | 0.73 | 5.55 |
| | max | 2500 | 2640 | 9.04 | 2.42 | 1.50 | 165 | 137 | 137 | 0.90 | 7.30 |
| Трънски, 1 | средно | 2470 | 2510 | 1.59 | 0.54 | 0.84 | 206 | 214 | 112 | >1.0 | 5.80 |
| Смолянски, 1 | средно | 2300 | 2650 | 14.90 | 4.88 | 0.92 | 46 | 43 | 42 | 0.69 | 7.10 |

Забележка: Минималните и максималните стойности за отделните показатели се отнасят общо за групата кариери.

Въз основа на направената съпоставка на конкретните данни за отделните кариери и находища и техните обобщени стойности се налагат следните изводи:

1. Обемната маса на риолитите е в границите 2200-2500 kg/m³, като единствено за риолитите от с. Брягово показателят е под тези стойности – 1850 kg/m³. Това се дължи на високата порестост на материала, която е около 24.50%.

2. Плътността на риолитите варира в тесни граници – в рамките на 2450 до 2680 kg/m³.

3. Порестта на риолитите, с изключение на тези от кариерата при с. Брягово е в граници 1-10%. С значително по-високи стойности на този показател се характеризират материалите от кариера “Лозен”, Свиленградско (19.50%) и находище “Лешниковци”, Трънско (14.90%).

4. Стойностите на показателя водопопиваемост до постоянна маса, за различните находища на риолити се изменя от 0.54% до 5.57%, като за материала от кариерата при с. Брягово достига до 9.70%. Риолитите от кариера “Хисарско дере”, Тешъл, независимо от сравнително ниската си порестост (5.30%) показват доста високи стойности за водопопиваемостта – средно около 9.65%.

5. Коефициентът на насищане на риолитите с вода е в границите от 0.44 до 1.50 и е в правопрпорционална зависимост с показателя водопопиваемост. В случая, количеството вода, с която се насищат риолитите се обуславя както от степента на тяхната водопопиваемост, така и от физико-химичните процеси, свързани с частичната хидратация на вулканско стъкло.

6. Якостните показатели на риолитите, при проучването и изследването на материалите от различните находища са

определяни във въздушно сухо и във водонапито състояние, както и след 25-кратно замразяване. Като правило риолитите нямат високи якостни показатели. Това се обуславя от една страна от техния химичен и минерален състав, а от друга – от структурно-текстурните им особености. Според якостите на натиск във въздушно сухо и във водонапито състояние риолитите от нашите находища могат да бъдат обособени в три групи:

а. риолитите от района на Смолян, при с. Левочево, които показват най-високи якостни показатели – 200 МПа и 214 МПа, съответно във въздушно сухо и във водонапито състояние;

б. риолитите със стойности на показателя в границите 100-175 МПа. Това са материалите от Брациговския район с изключение на тези от находище “Жребичко”, риолитите от Пазарджишкия район и при Смолян, както и тези от Тешъл – “Хисарско дере” от Девинско-Смолянския район;

в. към третата група се отнасят риолитите от всички останали кариери и находища, от които тези материали се използват като скално-облицовъчни материали. Якостите на натиск във въздушно сухо и във водонапито състояние са в границите от 41 до 100 МПа.

7. Якостта на натиск след 25-кратно замразяване и размразяване варира от 42 до 137 МПа, което предопределя и ниската мразоустойчивост на тези материали – в границите 0.69-1.00. С най-ниски стойности на показателя коефициент на мразоустойчивост се характеризират риолитите от находище “Лешниковци”.

8. Износоустойчивостта (съпротивлението на износване) е определяна по метода на Девал. Обобщени са данните за кариерните риолитови материали от Брациговския, Трънския и Смолянския райони (табл. 1). Стойностите на

показателя износване по Девал варира в границите от 2.65% (риолитите от кариерата при Смолян) до 7.30% за кариерите при Брацигово.

В заключение, относно физико-механичните свойства на риолитите от нашите находища, може да се отбележи, че с изключение на риолитите от Смолянския район, останалите риолитови материали се оценяват като със задоволителни показатели.

Декоративни свойства на риолитите

Като правило риолитите са със среден клас на декоративност, която се определя главно от преобладаващия рисунък и цвят. Последният, за различните находища варира в различни нюанси на бледорозово, кафяво, сивобежово, жълто, светлосиво до почти бяло. Това оцветяване се отнася за всички видове риолити от нашите находища, с изключение на тези от "Лешниковци", Трънско и тези от Смолянския район.

В находище "Лешниковци", с високи декоративни качества са оценени жълтовичестите разновидности на риолитите. Игнимбритоподобния ("обсидианов") тип сивозелени до сивочерни на цвят риолити при с. Левочево, притежават висока степен на полируемост и на такава повърхност имат дребнопорфирен изглед с ясно изразена флуидална текстура от субпаралелно ориентирани витрокласти. Това придава на тези материали много висока степен на декоративност.

Сведения за технологията на добива, преработката и обработката на риолитовите скални материали

Добивът на риолитови материали от скалния масив трябва да се разглежда в два аспекта: добив на скален материал за преработка и добив на скален материал за обработка и получаване на строителни изделия.

Добивът на риолитов скален материал за преработка се осъществява като се прилага метода на пробиване на взривни дупки (със сонда или пробивен чук) и целенасочено управляемо взривяване. По този начин се получават скалните строителни материали като ломен камък за основи на сгради, едър добавъчен материал за бетони, чакъл за настилка на пътища с треторазрядно значение (за долни пластове, категория на движение мого леко, леко и средно).

Добивът на риолитов скален материал за обработка и получаване на скални изделия зависи от желаната конструктивна форма на изделията. Така например, при производството на неоформени плочи и плочи обрязани с квадратна или правоъгълна форма, от ненарушената скална маса се добиват плочести масиви. Обикновено се прилага ръчно отцепване с използване на клинове. Тази технология се предпочита, когато риолитовият масив е с по-висока степен на напуканост, като преобладаващи са систематичните пукнатини, съвпадащи с естествената напуканост на риолитите. При по-здравите, масивен тип риолити, със систематично напукване, перпендикулярно на

посоката на разпространение на напукаността на скалите, може да се прилага методи на взривяване в режим на минимално взривно въздействие. В тези случаи, рискът от допълнително напукване и на разрушаване на скалния масив е минимален, тъй като плочите, получавани като строително изделие са със сравнително малки размери – до 40x60 cm и дебелина от 2 до 4 cm. Тези плочи се използват предимно за настилка или за облицовка на външни цокли на сгради. По-рядко те се полагат като покривен елемент при църкви и еднофамилни къщи (главно в Родопите). По-гореописаните технологии се добиват от риолитовия масив и сравнително мало- и средногабаритни блокове, от които чрез ръчно цепене и дялане (с шило, длето и чук) се произвеждат конструктивни скални изделия като улични и градински бордюри, масивни стъпала на стълбища и др.

През 50-те и 60-те години на миналия век е добиван материал и са произвеждани голямо количество павета (размери 9x9x9 и 9x9x18 cm), които обаче поради ниската си износоустойчивост са използвани за шосейни пътища с малка интензивност на движение, както и за парковото и улично строителство. Понастоящем, търсенето на павета на павета е значително, особено за малкия типоразмер (5x5x5 cm), използвани в парковото строителство за алеи. Това е наложило в голяма степен и механизирването на тяхното производство – използват се ударни ексцентрикови или хидравлични цепачни машини.

В заключение, относно технологията на добива на риолитови материали и тяхната обработка за получаване на конструктивни строителни и архитектурно-строителни изделия, могат да се направят следните обобщения.

1. Риолитите от нашите находища се характеризират с ясно изразена напуканост и систематична, перпендикулярна на нея напуканост, което предопределя и близката до паралелепипед форма на добитите отцепени блокове и с максимален обем до 3 m³. С изключение на добива на риолити от находище "Лешниковци", за останалите находища не е целесъобразно използването на въжени резачки с димантоносни втулки, тъй като риолитовите масиви са със сравнително висока степен на напуканост, рандеманът на скални блокове е нисък, което в крайна сметка води до неоправдано висока себестойност на добитите скални блокове.

2. Блоковете се поддават на рязане чрез гатери с ножове с диамантени сегменти, както и с едноразмерни и ортогонални резачки с диамантени сегменти.

3. Точната обработка на изделията по форма лесно се осъществява чрез рязане, фрезозане и ударни въздействия – цепене и ръчно дялане с шило, длето и чук.

4. Различната степен на фактурна обработка на лицевите повърхности може да се постигне с ударни операции (цепене, дялане, бучардисване и др.) и шлифоване Риолитите, поради структурно-текстурните си особености, не се полират и от тях преимуществено се добиват плочи цепени за външни и вътрешни облицовки с необработена лицева повърхност. Изключение са игнимбритовия ("обсидианов") тип риолити от района на с.

Левочево, Смолянско. Същите се характеризират със висока степен на полируемост.

Заклучение

В статията се дават сведения за риолитите като строителен, архитектурен и монументален материал. Представени са накратко промишлено значимите находища и кариери на риолити на територията на България и са обобщени данните за основните физико-механичните показатели, към които се предявяват изисквания при окачествяването на тези материали като годни за скално-облицовъчен материал и използването им за строителни изделия. Разгледана е накратко и технологията на добива, преработката и обработката на риолитовите скални материали.

Риолитовите скални материали бележат своето възраждане като строително-конструктивен и декоративно-облицовъчен материал през 50-те години на миналия век. Понастоящем те имат широко приложение и като архитектурно-строителни изделия с опростени, "облекчени" форми, постигнати при съвременната механизирани обработка на материала. Те разнообразяват асортимента на другите, използвани с такова предназначение, магмени скали.

Литература

- Бахнева, Д., П. Ножаров, Н. Стефанов, Н. Кръстев. 1978. Вулканоструктури, магнитно поле и магнитни свойства на риолитите от северната периферия на Брацигово-Доспатската структура. – *Сб. доклади от научна конференция "25 години Висш Минно-геоложки институт"*, 2, ГППИ, ГМП, 131-140.
- Божков, И., Е. Плотников, М. Райнова. 1978. Относно развитието на гърловинни фазиеси сред риолитите от Брацигово-Доспатската депресия. – *Сп. БГД*, 3, 344-348.

- Горанов, А., И. Боянов. 1968. Младопалеогенски магматити. – В: *Стратиграфия на България*. С., 341-355.
- Димовски, С., Р. Радичев, 2003. Магнитни свойства на риолитите в Родопския масив. – *Год. МГУ*, 46, Св. I, *Геология и геофизика*, 367-374.
- Иванов, Р. 1963. Магматизмът в Източнородопското палеогенско понижение. II. Петрохимическо развитие и провинциални особености. – *Труд. геол. България, Сер. Геохим., минер. и петрогр.*, 4, 297-323.
- Иванов, Р. 1972. Вулкано-тектонски структури в Боровишкото понижение. – *Изв. Геол. инст., Сер. Геохимия, минер. и петрогр.*, 21, 193-210.
- Иванов, Р., Ц. Стоянова. 1966. Разсеяни елементи в Източнородопските вулкански серии. – *Труд. геол. Бълг., Сер. Геохим., минер. и петрогр.*, 6, 83-102.
- Кънчев, И. 1995. *Обяснителна записка към Геоложката карта на България М 1:100 000, к.л. Сливен*. С.
- Марчев, П. 1985. *Петрология на палеогенските вулкани в района на селата Безводно и Русалско, Кърджалийско*. Автореферат на дисертация. С., Софийски университет, 26 с.
- Мирчева, Н. И., Н. Д. Везнев. 1969. *Каменните кариерни материали в България*. С., Техника, 261 с.
- Петров, Б. 1994. *Естествени декоративнооблицовъчни скали в България*. С., АХП при ГФ на СБХ, 314 с.
- Стефанов Н., Д. Бахнева, С. Чернявска. 1974. Върху литостратиграфията и възрастта на терциерните седименти и вулканитите в южната част на Централните Родопи. – *Изв. Геол. инст., Сер. Страт. и литол.*, 23, 91-104.
- Янев, Й. 1990. *Киселият вулканизъм на Боровишката калдера и неговата рамка*. Хабилизацияен труд. С., Геологически институт, БАН, 170 с.
- Harkovska, A. 2004. Paleogene volcanoclastics from Western Bulgaria – a review and problems. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 65, 1-3, 77-78.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Минералогия и петрография", ГПФ

НОВИ ДАННИ ОТ ЗАПАДНОЧЕРНОМОРСКАТА ПЕРИФЕРИЯ: НЯКОИ ИЗВОДИ ЗА БЪЛГАРСКАТА ПЕТРОЛНА ГЕОЛОГИЯ

Никола Сечкаръев¹, Венелин Велев²

¹"Овергаз Инк." АД, 1407 София; Nikola_Sechkariev@Overgas.bg

²Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; Geoenergy@mail.mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Западночерноморската периферия и особено частта и попадаща в границите на българската акватория бе в полезрението на наши и чужди геолози през последните две десетилетия. Безспорни са доказателствата за нефтогазоносния потенциал на разглежданата площ, но същевременно не са малко и незадоволителните резултати от последните години, които не доведоха до откриването на нови промишлени акумулации от въглеводороди. Тези два прости извода налагат задълбочен анализ на проведените до момента изследвания и изграждане на нова концепция за по-нататъшните търсещо-проучвателни работи за нефт и газ. В настоящият материал се прилагат данни от последните геофизични и сондажни работи в българският сектор от Западночерноморския басейн. С отчитане на всички негативни резултати се предлага площно ограничен стратиграфски диапазон, включващ в себе си някои различни по генезис перспективни в нефтогазоносно отношение обекти.

NEW DATA FROM THE WEST BLACK SEA PERIPHERY: SOME CONCLUSIONS ABOUT BULGARIAN OIL GEOLOGY

Nikola Sechkariev¹, Venelin Velev²

¹Overgas Inc. Ltd, 1407 Sofia, Nikola_Sechkariev@Overgas.bg

²University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; Geoenergy@mail.mgu.bg

ABSTRACT. The West Black Sea periphery and especially its part located on the Bulgarian aquatory was of interest for our and foreign geologists during the last two decades. Undoubtedly there are evidences concerning oil and gas potential in the inspected area, but also there are disappointing results from the last years, that did not lead to the discovery of new industrial hydrocarbon accumulations. These two simple conclusions impose a deep analysis for the studies at the moment and presentation of a new concept for further on searching and prospecting activities for oil and gas. Applied data in this context are presented from latest geophysical and exploration works in the Bulgarian sector of the West Black Sea Basin. Regarding all the negative results, a limited area stratigraphy section including different in genesis and perspectiveness oil and gas potential objects is suggested.

Последните големи геоложки рекапитулации по западната част на Черно море (Туголесов и др., 1985; Монахов и др., 1990; Robinson, 1997) представляват добре известни и широкообхватни панорами на черноморската акватория и прилежащите суши. Те отразяват възгледите на мултидисциплинирани екипи от експерти, които със своя авторитет наложиха и днес съществуващият геоложки модел. Към неговата система от представи, понятия и термини се придържат повечето съвременни изследователи.

През последната четвърт на миналия век и в най-ново време българската морска акватория се проучва от различни, главно чуждестранни компании на основата на лицензионна и концесионна договорена основа (този етап е маркиран с откритието на едно газово находище "Галата"). Добиваната от компаниите-оператори геоложка информация постепенно става известна и на българските специалисти. Предвид големите размери на прогнозните въглеводородни ресурси, а същевременно сравнително ограничения обем доказани запаси, основателно

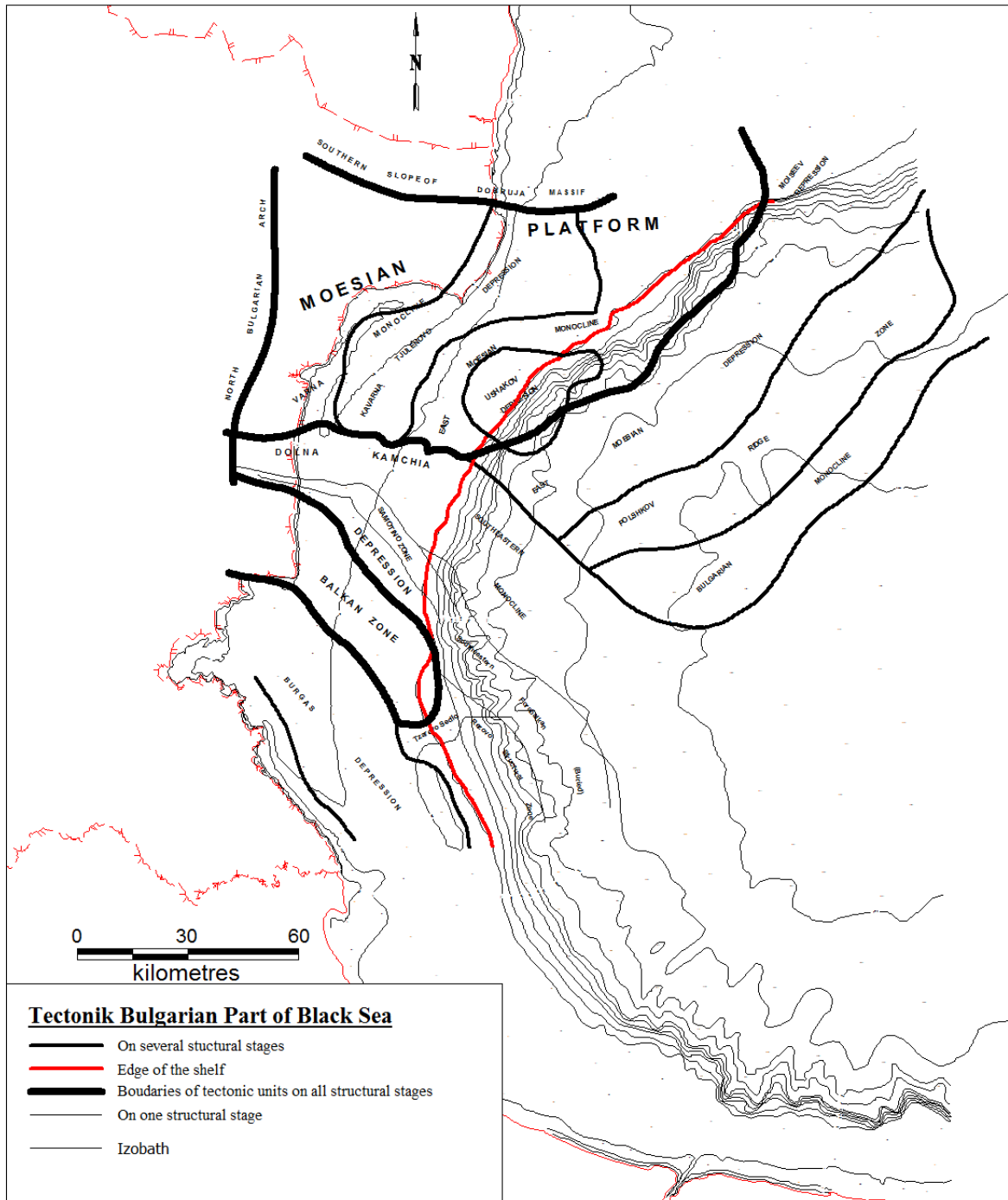
възникват някои съмнения относно ефективността на провеждания комплекс от проучвателни работи. Не става ясно и как новите данни от лицензионните блокове променят общите представи за строежа и развитието на тази голяма част от територията на България. Възможно е, вече натрупаните разнородни изследвания да са достатъчен мотив за някаква ревизия на възгледите, залегнали в стратегиите за търсене и проучване на периферния сегмент от големия Западночерноморски нефтогазоносен басейн (ЗЧНГБ). Следващите бележки целят да привлекат вниманието на заинтересованите специалисти към посочените по-горе теми.

Ниво на регионална изученост

Към края на миналия век повечето от съществените строежни особености на интересната за българските геолози част от ЗЧНГБ (Наместников и др., 1981) бяха отчетливо изяснени. В неговата сухоземна част, проучена и с голям брой сондажи, са обявени главните структурни етажи – палеозойски, триаски и юрско-кватернерен. По отразяващи сеизмични граници в последната секвенция в

рамките на сравнително тесния северобългарски шелф са различени няколко навлизащи от запад разломно обособени тектонски единици, обобщени от Варненската моноклинала и Източномизийската хомоклинала (двата района се разделят от Калиакренската дислокационна зона). Протяжната зона на Южномизийска периплатформена област тук се представя от Долнокамчийската депресия, прилягаща до Близнашката флексурно-разломна зона. На изток от шелфа, под

съвременния континентален склон и подножие, отдавна са околтурени Източномизийската депресия и крупната валлообразна структура на Полшков (фиг. 1). На юг в акваторията са проследени гънковите структури на Източните Балканиди – (предбалкански и старопланински) и на горнокредната вулканско дъгова система (Източно Средногорие – с посторогенната Бургаска депресия – и Западни Понтиди).

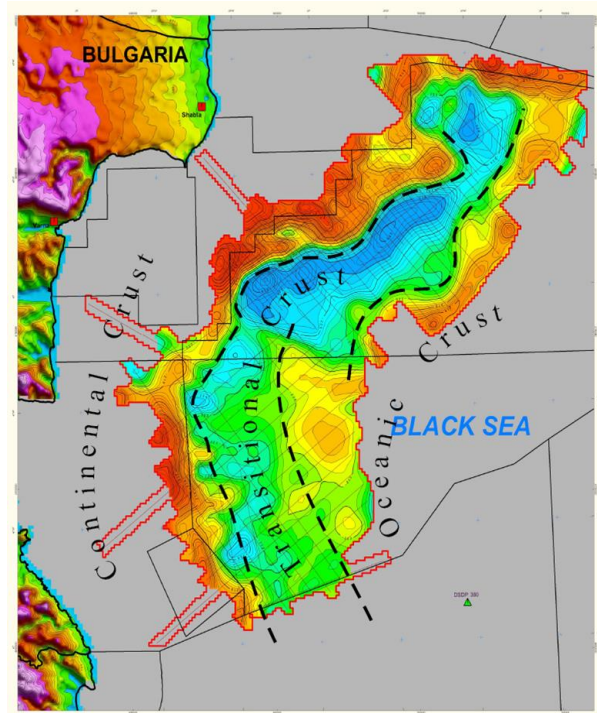


Фиг. 1. Тектонска и батиметрична карта на българския сектор от Черно море (по данни на Боков,1987; Vintage Petroleum и Overgas Inc.)

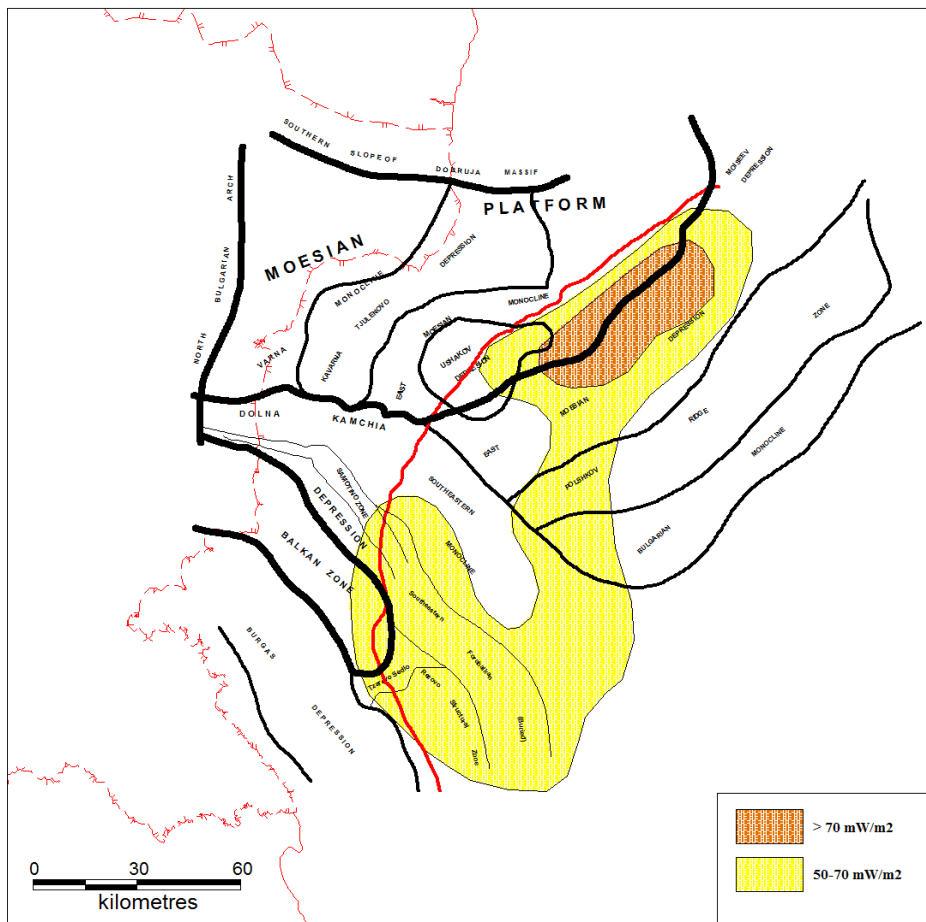
В сухоземното и шелфовото басейново пространство (пределно наситено със сеизмопрофилни трасета и сондажи) бяха закартирани и проверени много локални структури. Повечето се оказаха промишлено непродуктивни, с изключение на сложния хорст между с. Камен бряг и нос Шабла, вместил известното от 1951 г. Тюленовско находище.

В дълбоководието, където се следят добре сеизмичните граници над горнокредния репер, са описани десетина локални структури, които остават все още сондажно непроучени.

В обсега на района най-интересните за петролната геология геофизични полета бяха закартирани и задоволително изучени. Картата на гравитационното поле (редукция Буге) обособява до 7 степени на градация. Зоната на западночерноморския максимум, с висша интензивност (океански тип кора), се разполага фронтално на изток от българския бряг, което се потвърждава от реинтерпретацията на фирмата "Vintage Petroleum" (фиг. 2). Схемата за структурата на магнитното поле показва няколко крупни елемента (зони), имащи ССИ ориентация. Картата на съвременното топлинно поле, оперираща с три градации на показателите, за сега уверено отделя зоната с най-високи показатели ($50-70 \text{ mWt/m}^2$) в част от континенталния склон и подножие (фиг. 3).



Фиг. 2. Карта на гравитационното поле маркиращо прехода между океански и континентален тип кора (по данни на Vintage Petroleum)



Фиг. 3. Карта с позиция на ареалите с повишени стойности на топлинния поток (по данни на Велев, 2008; Vintage Petroleum и Overgas Inc.)

Разбираемо е, все пак, че този познавателен етап премина в историята без прецизна типологична характеристика на повечето от структурните елементи и граници, при ограничено или колебливо прилагане на сеизмостратиграфския инструментариум в практиката. Същото се отнася и за различните видове процеси в природните резервоарни системи, отнесени към времето и механизмите, контролиращи образуването на самите въглеводородни залежи.

Принос на новите оператори

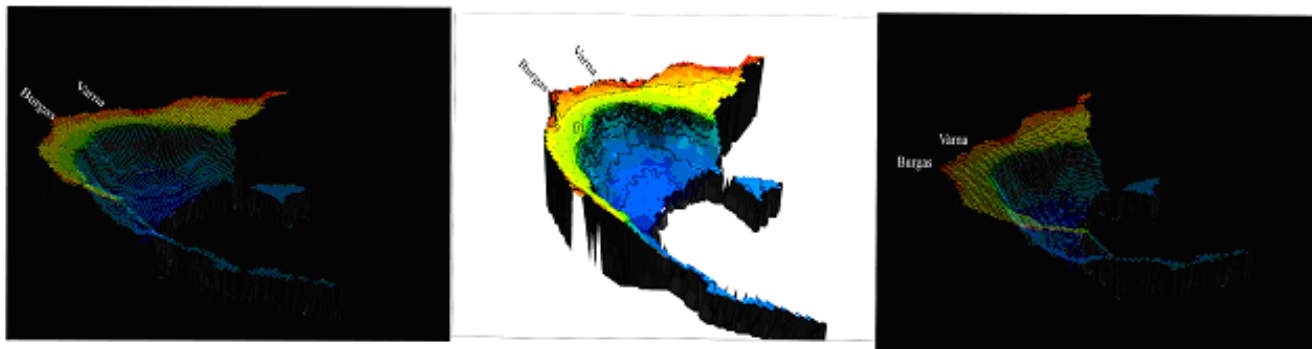
От 1991 г. във Варненската, Долнокамчийската и Бургаската нефтогазоносна област (НГО) на Западночерноморския басейн започнаха търсецо-проучвателни работи няколко чуждестранни компании. С положителни крайни резултати се отличиха опериралата върху северния български шелф до 1998 г. "Техасо Exploration Offshore Bulgaria", която в съдружие с "Enterprise Oil Exploration Ltd" и "OMV" сполучиха да открият газовия залеж "Галата" (1993). Този успех е резултат на добре изяснена секвентна стратиграфия, информативна сеизмична мрежа и детайлно разработена интерпретация на получените профили. От 1998 г. правата на оператора се поемат от "Petresco Sarl". Още преди това започва допълване и уточняване на данни по геохимията на ОБ за широк стратиграфски набор от седименти: палеозойски ("Техасо"), ранно-средноюрски ("OMV") и по-млади чрез модерни пиролитично-хроматографски методи. Като добре работеща в южната част от българската акватория се отличиха и опериралата до 2005 г. компания "Vintage Petroleum" която остави значителен по обем сеизмичен материал.

В дълбоката част на областта навлизат почти едновременно австрийската компания "OMV" (северната част) и щатската "Vintage Petroleum" (южна част). В този голям по площ ареал (около 15000 km²) компаниите прокарват повече от 4000 lin. km нови 2D сеизмични профили и покриват в северната част 600 km² с 3D сеизмично картиране. Чрез серията построени карти (по време и конверсирани в дълбочинни такива) е изяснен в значителни детайли структурата и историята на седиментното запълване на ЗЧНГБ, най-вече в неговата неозойска част. Еоценското време се характеризира с редуване на дистални дънни фанове и склонови канално-фанови системи. Олигоценските утайки пък са представени главно от дистални турбидити. Миоценските наслаги са резултат на разнообразни масотранспортни процеси, стимулирани от мащабното понижение на

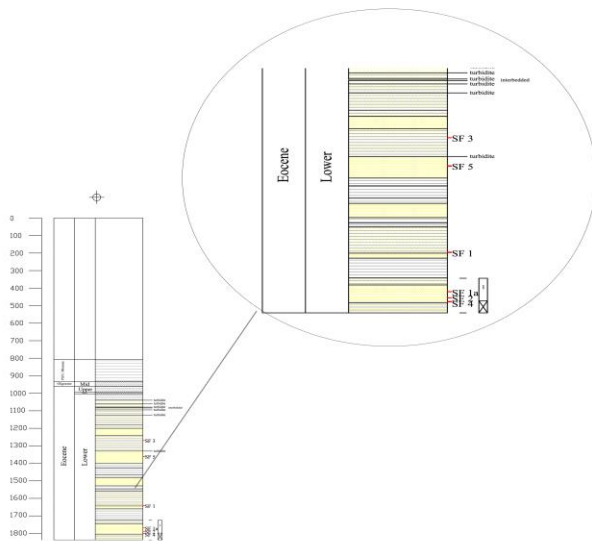
морското ниво към края на епохата. В северната част "OMV" установява наличието на поне 6 различни вида перспективни обекти, разпределени в широк стратиграфски диапазон: от юра до миоцен (воден стълб над 1400 m). Големите надежди се свързваха с миоценско акумулативно тяло, несъгласно покрито от плиоцен-кватернерни материали. Сеизмичните 3D изследвания обаче не потвърждават прогнозираните размери и качества на обекта. Популация от маломощни склонови фанове в олигоценската серия и канално-делтовата система на Палео-Камчия също не удовлетворяват критериите за промишлена перспективност. Компанията оцени като перспективна зона структурите на вала Полшков, където се набелязват възможни капани от различен вид и възраст. По-различно изглежда южната част – периметър на доскоро опериралата тук компания "Vintage Petroleum". В пределите на континенталния склон и неговото подножие компанията установява повече от 7 перспективни обекта, привързани към широк стратиграфски диапазон: долен еоцен – миоцен, при воден стълб от 700 до 1500 m (фиг. 4).

Интерес тук биха представлявали склонови фанове с горноеоценска-долноолигоценска възраст, представени от турбидитни пясъчници. При прецизно боравене с интерпретационни инструменти и умело прилагане на секвентния анализ е възможно доказването на антиклинални тела с неизяснен засега генезис. Позицията на палеосклона през средния еоцен до ранния олигоцен възможно е благоприятствал протичането на свлачищни процеси (slumps) и образуването на отделни напречно разположени със ССЗ-ЮЮИ направление тела с издържана форма. Значително пониженото морско ниво и образуването на палеоканьони и турбидитни седименти с миоценска възраст, обогатени с псамитни интервали, се потвърждава и чрез проведените геофизични изследвания (Fullbore Formation Micro Imager FMI) в някои сондажи (фиг. 5).

Като определени приноси към стратиграфията и историята на региона може да се считат категоричните дефиниции на несъгласията в края на миоцена (месиний LST), в края на аквитана (горнище на майкопския фациес), в края на еоцена (приабонско) и т.н., които дефинират секвентните граници. От друга страна, поне засега, не се потвърждават вижданията на операторите за разпределението на кластиката в Западночерноморската окрайнина през олигоцен-миоценския хрон.



Фиг. 4. Батиметричен 3D модел на българския сектор от Черно море (по данни на Overgas Inc.)



Фиг. 5. Сондаж Ропотамо – (SF – Sand Facies) зони, отбити на база (FMI)

В олигоценския век вносът от запад е идентифициран – Прото-Камчия, но теригенният материал най-вероятно се задържа в границите на Долнокамчийската депресия. По данни от украинските геолози в северната част на ЗЧ басейн кластичните хоризонти са два, но с отдалечаване от хранващата провинция те губят хомогенност. В контурите на вала Полшков е вероятно да съществуват вече изолирани дистални тела на кластични литотипи. Подобри приемници на въгледороди може да се окажат резервоарите от терциерните акумулативни тела върху склоновете на вала Полшков и зоната на структурния шарнир (тяхното хранване може да идва от повече източници). Мезозойските потенциални колектори в структурата на вала вероятно ще бъдат на дълбочина по-голяма от 5000 m, където тяхното качество става проблематично. Повече внимание заслужават дисталните части (челната зона) на Дунавския фан в най-североизточната част на българската акватория, които за сега са със слаба степен на изученост.

В мио-плиоценско време няма голям вносител на кластика от страна на мизийската суша, тъй като водите на Палео-Дунав се улавят от изолирани малки басейни-езера, като Дакийски басейн (Gillet et al., 2007). Добре е известно, че и Палео-Камчия не дренира цяла Северна България, каквито са вижданията на консултиралите ОМВ геолози. По тези причини акумулативните тела по склоновете на Западночерноморския басейн са малки. Все пак би трябвало контурните басейнови течения да са сортирали и разпределили седиментния материал в съответствие със законите на хидравликата и гравитацията. По склоновете на Резовската структурна зона и подножието на континенталния склон сеизмичните профили доказват миоценски канални комплекси с вероятно кластично съдържание.

Всички споменати природни резервоари имат възможност да бъдат хранени с въгледородите, генерирани от обогатени с ОВ седименти с еоценска,

олигоценска и миоценска възраст. Преобразуваността (“зрялостта” или въглефикацията) на техния кероген в обхвата на шелфа е оценен по емпирични данни (от отразяващата способност на витринита). За дълбоководните части на басейна компаниите са осигурили многовариантни компютърни модели, които могат да бъдат тарирани съобразно конкретни данни от сондажите върху континенталния склон.

Интегриране на наличната информация

Тектонско районизиране. Чрез някои тематични приноси на операторите става възможно трасирането на северната граница на Долнокамчийското понижение в зоната на континенталния склон и подножие. Тук тя се рисува чрез бърза градиентна промяна в стойностите на гравитационното поле. Природата на този вид преход вече е тълкуван от наши геофизици като резултат от относително разместване на блокове (Дачев, 1988). Приеманата трактовка дава основание за обвързка на това тясно пространство, имащо З-И ориентация, с известната Близнашка флексурно-разломна дислокация. Следимата тектонска граница, следователно, все по-уверено се очертава като независима от посоката на балканидните гънкови структури и вероятно е свързана с развитието на Западночерноморската мегадепресия.

Подобна заслуга на операторите се вижда и в по-точното различаване на ареалите със земна кора от океански и преходен тип. Това районизиране предоставя информацията, необходима за достоверно ретроспективно палеогеотермично моделиране в зоната на континенталния склон и подножие. При обвързка на наличните данни от различните геофизични източници с позицията на структурния шарнир се вижда, че съвременните високи стойности на топлинния поток са характерни за голяма част от зоната на континенталния склон и подножие, където попада изпълнената с дебели утайки Източноизточномизийска депресия и силно дислоцираната зона на структурния шарнир. Логично е да се очаква, че в миналото тези показания са били съществено по-високи, довеждайки геоложката среда до хипергеотермичен режим. Според (Robert, 1985) в басейните с подобен режим, развити върху зони на екстензия, геотермичните градиенти варират в диапазон от 50 до 100 °/1 lin. km.

Генерационни процеси

В своята съвкупност наличните геоложки, геофизични и геохимични данни очертават Източноизточномизийската депресия, като една от основните кухни или вани на процесите, водещи до образуването на нефт и газ в българския сектор на басейна. С най-голям резерв от ОВ в тази кухня разполагат седиментите от “майкопския фашиес” (главно олигоцен) с дебелина между 1 и 2 km (средна концентрация на ОВ 1% тегл.). Преобладаващата част от това органично вещество изглежда образувано и погребано в “евксинска среда”. В подобни условия елементния състав на майкопския кероген е много обогатен на азот и на сяра (Saint-Germes et al., 2002). Такъв тип керогенова макромолекула е термично лабилна, разгражда се при сравнително ниски пластови температури, а резултиращата гама продукти се характеризира с малко количество “ранен нефт” и

доминиращ обем от газообразни въглеродороди. Тази особеност на майкопската серия е вече била забелязана от руски изследователи (Баженова и др., 2000). В нашите виждания образуването на ранен нефт в олигоценските майчини скали е завършил още преди края на миоцена. След "месинския кризис" олигоценският потенциал се реализира чрез генерирането на газообразни продукти.

Време и механизъм на образуване на залежите

С оглед на значимото за региона неотектонско структуриране няма съмнение, че и двете промишлени находища в българския сектор – Тюленово и Галата, са акумулирани в сравнително ново време (терциерно и по-ново време). Нефтената фаза на Тюленовското находище е транспортирана от зоната на нефтогенерация към вътрешния шелф с помощта на експилираните от уплътняващите се олигоценски скали седиментни води. В условията на елизионен режим от един кубичен километър олигоценска глина се отделят до 100000 m³ седиментационна вода. Течните въглеродороди от малките капани в рамките на структурния шарнир и външния шелф са били изместени от газовите фази и акумулирани в най-високите блокове от Тюленово-Шабленската тектонска зона.

Изводи

Северната (Варненска) и южната (Бургаска) части от българския сегмент на ЗЧНГБ демонстрират категорично различни тектонски стилове, които са в основата си близки или далечни аналози на моделите за пасивна и активна континентална крайнина. Редица обстоятелства, свързани с физикогеографията и геодинамиката на региона (басейновото пространство и неговата рамка от деформиращи се пояси – главно Карпати, Балканиди, Понтиди) правят обаче тези аналози достатъчно непълни и специфични.

При благоприятни геохимични и геотермични предпоставки за Варненската област нейните възможности за формиране на средни и големи по запаси залежи остават недостатъчно изяснени поради ограничени по размери, известни до сега традиционни (по вид) капани в изявените структурни и акумулативни форми. Възможните изключения се виждат в зоната на вала Полшков (под континенталното подножие) и челният лоб на дунавския фан, разположени под дебел воден стълб и мощна седиментна покривка. Като алтернативна стратегия може да се предложи и възможността за формиране на капиларно екранирани залежи в хидрофобизирани опесъчени хоризонти на олигоцен и миоцена в прилягаща и налягаща позиция в зоната на континенталния склон и външен шелф (Велев, 2008а; 2008б).

В Долнокамчийската нефтогазоносна област антиклиналните структури на погребания Предбалкан съдържат кластични хоризонти, свързани със синорогенната Двойнишка свита, която обаче е с ниско съдържание на подходящо ОВ. Заслужава да се извърши реинтерпретация на събраната от дисталната част на депресията геофизична информация с оглед на по-

достоверно картиране на олигоценско-миоценските акумулативни тела, свързани с вноса на материал от Палео-Камчия.

В Бургаската област и особено в частта и на Резовската структурна зона и подножието на склона е необходимо извършването на детайлен секвентно стратиграфски анализ с цел определяне на системните трактове и точно картиране на представляващия интерес широк стратиграфски диапазон: долен еоцен – миоцен. Оконтурването на подхранващите палеоканали (миоценска и олигоценска възраст) и предполагаемите турбидитни тела в основата на континенталния склон налагат допълнителни обеми геофизични изследвания с цел тяхното доказване и определяне посоката на запълване.

Субекваториалното продължение на Бургаската грабен-синклинала (депресия) също има нужда от внимателна реинтерпретация на отдавна налична информация, засягаща разпространението на изучената по суша горноеоценска въгленосна формация и нейните възможни съотношения със структурите на средноюрския фундамент и на съседната Източна Стара планина.

Литература

- Баженова, О. К., Н. П. Фадеева, М. Л. Сент-Жермес, А. А. Тихомирова. 2003. *Условия осадконакопления в восточном океане Паратетис в олигоцене - раннем миоцене*.
- Боков, П., Х. Чемберски (ред.). 1987. *Геоложки предпоставки за нефтогазоносността на СИ България*. С., Техника, 322 с.
- Велев, В. 2008а. Черно море: дълбоководна геология и плитководна ресурсна стратегия. – *Геология и минерални ресурси*, 3, 21-26.
- Велев, В. 2008б. Варненската петролна хиперсистема на Западночерноморския нефтогазоносен басейн. – *Геология и минерални ресурси*, 5, 23-28.
- Монахов, И. Б., А. А. Шиманский, Д. А. Туголесов, В. П. Чайцкий (ред.). 1990. *Геология и нефтогазоносность западной части Черного моря*. С., Техника, 184 с.
- Gillet, H., G. Lericolais, J.-P. Rehault. 2007. Messinian event in the Black Sea: Evidence of a Messinian erosional surface. – *Marine Geology*.
- Robert, P. 1985. Histoire geothermique et diagenese organique. – *Bull. Centres Rech. Explor.-Production Elf-Aquitaine, Pau. Mem.* 8, 345.
- Robinson, A. G. (Ed). 1997. *Regional and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region*. AAPG Memoir 68, Tulsa, Oklahoma, 390 p.
- Saint-Germes, M., E. Baudin, O. Bazhenova. 2002. Origine et processus de preservation de la matiere organique amorphe dans la serie de Maykope (Oligocene-Miocene inferiore) de Precaucase et de L'Azerbaijan. – *Bull. Soc. Geol. France*, 173, 5, 423-436.

Препоръчана за публикуване от Редакционна съвет, ГПФ

ГЕОЛОЖКИЯТ ФЕНОМЕН "СЕЧЕН КАМЪК" ПО РУСЛОТО НА Р. ФИШЕРА В САКАР ПЛАНИНА

Димитър Синьовски, Иван Димитров

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; sinsky@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Местността "Сечен камък" е разположена в долината на р. Фишера южно от с. Радовец в Сакар планина. Наименувана е на разсечен от водите на реката скален масив. Предмет на настоящата статия е един забележителен геоложки феномен, развит сред метаморфозирани гранодиорити с предполагаема палеозойска или докамбрийска възраст, известни като "Лесовски гнайс-гранити". Вследствие на съвременната ерозионна дейност на реката около 1 km от старото речно корито е изолирано при проникването на водите през един от завоите на реката. При врязването на новото русло в коренните скали е образуван красив водопад, а старият меандър на реката се оводнява само при пролетните валежи. Метагранодиоритите се характеризират с ясна метаморфна фолиация, която в регионален мащаб описва куполовидна структура удължена в изток-западна посока. Интензивността на метаморфното нашистяване е неравномерна. Локално нашистяването е от филонитен тип, като се характеризира с повишено съдържание на бяла метаморфна слюда и по интензивно деформиране на магматичните минерали. В областите, където фолиацията потъва стръмно, по-слабо деформираните участъци образуват позитивни релефни форми – скални пирамиди с височина до 10-15 m. Руслото на р. Фишера следва слаби филонитни зони и разломи с две направления. Долината е V-образна и е дълбока средно 70-80 m. „Сеченият камък“ представлява тясно ждрело развито в пакет от амфиболити, включени сред метагранитите като ксенолит. Петрографските изследвания показват, че нашистяването в амфиболитите е по-старо от това в метагранита. Съгласно разработената методика за оценка на геоложки феномени в България "Сечен камък" сред обектите с национална значимост.

GEOLOGICAL PHENOMENON "BROKEN STONE" ALONG THE FISHERA RIVERBED IN THE SAKAR MOUNTAIN

Dimitar Sinnyovsky, Ivan Dimitrov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; sinsky@mgu.bg

ABSTRACT. The "Broken Stone" area is situated in the Fishera River valley south of Radovets Village in the Sakar Mountain. It is named after the rock massif cut in two by the river. The subject of the present paper is a remarkable geological phenomenon developed in the metamorphosed granodiorites of supposed Paleozoic or Precambrian age, known as "Lessovo gneiss-granite". Due to the present erosional activity of the river about 1 km of the old riverbed is isolated by the penetration of the stream across one of the meanders of the river. During the incision of the new riverbed in the native rock a beautiful waterfall is formed and the old meander is flooded only during the spring rains. The metagranodiorites are characterized by clear metamorphic foliation outlining in regional scale an east-west elongated dome-like structure. The foliation intensity is irregular. Local foliation is of phylonite type characterized by enhanced content of white metamorphic mica and intensive deformation of the igneous minerals. In the areas with steep foliation the less deformed parts of the rock form positive relief formations – 10-15 m high rock pinnacles. The riverbed of Fishera River follows weak phylonite zones and faults of two directions. The V-like valley is 70-80 m deep. The "Broken Stone" is a narrow gorge incised in a packet of amphibolites included in the metagranite as a xenolith. The petrographic investigation shows that the foliation in the amphibolites is older than the one in the metagranite. According to the methodology for estimation of geological phenomena in Bulgaria the "Broken Stone" falls among the geosites of national importance.

Въведение

Местността "Сечен камък" се намира в Сакар планина по долината на р. Фишера южно от с. Радовец, Хасковска област (фиг. 1). Местността се характеризира със сравнително еднообразен нископланински релеф, характерен за южните склонове на планината. Геоложкият строеж на района също е доста еднообразен. Долината на р. Фишера е развита в метаморфозирани гранити и гранодиорити с предполагаема палеозойска или докамбрийска възраст, известни като "Лесовски гнайс-гранити". Тези скали се характеризират с подчертана метаморфна фолиация, която в регионален мащаб описва куполовидна структура, удължена в изток-западна посока. Сред тях е оформен един интересен геоложки феномен,

развит вследствие на съвременната ерозионна дейност на реката – старо речно корито, изолирано при проникването на водите през един от завоите на реката. Поради голямата денивелация между двете точки на байпаса се е образувало врязване на новото русло в коренните скали и осушаване на стария меандър на реката.

Това геолошко образуване попада в класа на геоморфоложките феномени и макар да не е необикновено явление, се отличава с изразителни черти и може да се счита като добър пример в своя клас. Съгласно възприетата методика за оценка на геотопи на географски принцип, Сеченият камък се отнася към феномените с национално значение, не само поради представителните признаци за своя клас, но и поради отсъствието на такъв

вид феномени в Регистъра и кадастъра на геоложките феномени в България.



Фиг. 1. Местоположение на геоложкия феномен „Сечен камък“ по руслото на р. Фишера в източната част на Хасковска област между селата Радовец, Студена и Сладун

Кратки данни за геоложкия строеж на района

Районът е изграден изцяло от метаморфозирани гранити и гранодиорити с предполагаема палеозойска или докамбрийска възраст. Тези скали са описани за пръв път като самостоятелна единица от Боянов и др. (1965) под името „Лесовски гнайс-гранити“. Кожухарова и Кожухаров (1973) отделят внимание на петрографското описание на тези скали. Микроструктурата им е анализирана от позицията на тяхната метаморфна преработка.



Фиг. 2. Сателитна снимка на речното корито на р. Фишера в района на Сечения камък, южно от с. Радовец, Хасковска област; стрелката сочи мястото на байпаса, който свързва две различни хипсометрични нива на старото речно корито

Лесовските гнайс-гранити са съществен елемент от строежа на южните склонове на Сакар планина. Те изграждат две големи и няколко по-малки тела с обща

площ над 370 km² между Симеоновград и с. Лесово (Боянов и др., 1965; Кожухаров и др., 1968; 1995).

По-късно гнайс-гранитите, заедно с дайковия комплекс, са обединени в т. нар. „Лесовски ортометаморфен комплекс“ (Каменов и др., 1986). Това по-ново изследване на Лесовските гнайс-гранити има петрохимичен характер. Новите данни в него са свързани с детайлизацията на съществуващите в Лесовските гнайс-гранити фащиални разновидности. Разграничени са метакварцдиорити, метагранодиорити, метагранити, аплити и дайкови скали както чрез оптична микроскопия, така и чрез значителен брой химически анализи. Изведените различия в състава на фащиалните разновидности е дало основание на авторите да предложат названието „Лесовски ортометаморфен комплекс“. В публикацията е засегнат и проблемът за възрастта на Лесовските гнайс-гранити, като са цитирани непубликувани Ka/Ar изотопни изследвания, които са групирани около Юрска възраст. Този резултат е обяснен с проява на едновъзрастно тектономагматично събитие в района.

Кожухаров и др. (1993, 1995) не приемат обединяването на гнайс-гранитите с дайковия комплекс и ги отнасят към въведения от тях „комплекс на гнайс-гранити“.



Фиг. 3. Началото на байпаса на завоя на речното корито на р. Фишера: 1 – посока на старото русло. 2 – посока на байпаса

При определянето на относителното ниво на ерозионния срез на Лесовските гнайс-гранити се налага сравнението с близко разположения Сакарски батолит, който е включен във формацията на Южнобългарските гранитоиди (Димитров, 1999; Dimitrov, 1999; Dimitrov, Ivanova, 1999). На първо място, хипсометричното ниво на разкриване на Лесовските гнайс-гранити е по-ниско от това на Сакарския батолит, който изгражда високите части на планината Сакар. Върху Лесовските гнайс-гранити са запазени "шапки" от гнайси в района на Присадец и на върха Бей тепе между селата Радовец и Студена. В контактите с тези "шапки", както и в централните части на купола югоизточно от Радовец, фолиацията S в гнайс-гранитите запада полегато. Тези наблюдения подсказват, че ерозионният срез е засегнал теменните части на интрузивното тяло.



Фиг. 4. Сеченият камък е тясно скално ждрело, изсечено в пакет от амфиболити, включени като ксенолит сред Лесовските гнайс-гранити

Характеристика на геотопа

В този район досега не са описвани други геоложки феномени. В гранитоидите, където фолиацията потъва стръмно, по-слабо деформираните участъци образуват позитивни релефни форми, наподобяващи скални пирамиди с височина до 10-15 m. Те се срещат на територията на целия район, където се разкриват Лесовските гнайс-гранити, но не представляват особен интерес като природни забележителности



Фиг. 5. Старото речно корито на р. Фишера с дължина около 1 km се оводнява само през сезона на пролетните валежи

При Сечения камък, освен скалните пирамиди, има добре изразено старо речно корито ("старица"), оформено сред гранитоидите (фиг. 2, 5). Обикновено подобни геоморфоложки феномени се образуват в равнините, където течението на реките е забавено и те образуват широки меандри. Долината на р. Фишера не може да бъде отнесена към този тип. Тя е V-образна и е със средна дълбочина приблизително 70-80 m. Оформена е сред

нископланински релеф, за който не е характерно образуването на подобен тип меандри (фиг. 2).

Сеченият камък представлява тясно ждрело развито в пакет от амфиболити, включени сред метагранитите като ксенолит (фиг. 3, 4). Петрографските изследвания показват, че нашия камък в амфиболитите е по-старо от това в метагранитите. Вследствие на съвременната ерозионна дейност на реката около 1 km от старото речно корито (фиг. 5) е изолирано при проникването на водите през един от завоите на реката (фиг. 2, 3). То се залива само по време на пролетните валежи, а през лятото се запазват само отделни вирчета в по-дълбоките участъци на руслото. Зигзагообразната форма на новото русло подсказва за тектонски, вероятно сеизмогенен произход на байпаса, при което водите все още не са успели да загладят неговите очертания (фиг. 2).

При връзването на новото русло в коренните скали се е образувал красив водопад вследствие денивелацията между двете ниви на старото русло, между които е осъществен байпасът (фиг. 6).



Фиг. 6. Новото русло на р. Фишера е издълбано от буйните пролетни води под формата на тясно ждрело с височина 7-8 m и ширина 2-3 m

Най-тясната част на ждрелото е широка 2-3 m и достига 7-8 m дълбочина (фиг. 4, 6). По принцип скоростта на повърхностна ерозия в кристалинните кварц-фелдшпатови скали е доста малка, от порядъка на няколко милиметра за година. Вероятно в началото вдълбаването в грусиралата част на гранитоидите е била по-висока, но средната дълбочина на пролома предполага, че времето за оформянето на ерозионния срез е от порядъка на десетки хиляди години. Това обяснява факта, че старият меандър все още не е напълно изолиран и поема част от водите на реката през дъждовните периоди.

Заклучение

Според разработената методика за оценка на геоложките феномени (Синьовски и др., 2002) описаната природна забележителност се нарежда сред геоложките феномени с национална значимост. По принцип геоложният феномен "Сечен камък" спада към категорията на феномените с научна стойност. Красотата на околния ландшафт обаче превръща това място в удобна дестинация за отдих. Неговата отдалеченост от съседните населени места осигурява спокойствие и уединение сред природните дадености на една от най-екзотичните планини в България – Сакар планина. Достъпът към него се осъществява лесно по черен път, отклоняващ се вляво от асфалтираното шосе малко преди с. Сладун.

Като препоръчителни мерки за защита и популяризиране на геоложкия феномен могат да се изтъкнат следните мероприятия: маркиране на геотопа с информационни табели по шосето за с. Сладун; поставяне на табели с кратка информация за развитието на геоложките процеси довели до образуването на байпаса на самото място, разработване на геопътека по старото речно корито и разработване на сайт на кметството в с. Радовец.

При наличие на по-сериозни инвестиции съществуват добри перспективи районът да бъде разработен като обект за отдих и туризъм. Това би могло да се осъществи чрез развиване на пътната инфраструктура и разработване на бизнес-програма за осигуряване на хотелски места в съседните населени места или на самото място, където е разположен геоложният феномен. Ангажирането с тези мероприятия би осигурило работни места за местното население.

Благодарности. Настоящата публикация е резултат от работата по Договор ВУ-ОХН-304/07 с Фонд "Научни изследвания" (Министерство на образованието и науката).

Литература

- Боянов И., Д. Кожухаров, С. Савов. 1965. Геоложки строеж на южния склон на Сакар планина между селата Радовец и Костур. – *Сп. БГД*, 26, 2, 121-134.
- Димитров, И. 1999. Критерии за произхода на деформациите в киселите интрузивни скали на примера на гнайс-гранитите от южен Сакар. – *Юбилейна научна конференция "Половин век системно и кондиционно геолошко картиране в България"*. НИИ "Геология и геофизика" ЕАД, Сборник резюмета, 39-41.
- Каменов, Б., В. Вергилов, И. Генов, И. Вергилов, С. Савов, Х. Дабовски, Л. Ивчинова. 1986. Геоложки строеж и петрографски особености на Лесовския ортометаморфен комплекс. – *Странджанско-Сакарски сборник*, 4, 8, 336-345.
- Кожухарова, Е., Д. Кожухаров. 1973. Стратиграфия и петрология на докамбийските метаморфни скали от Сакар планина. – *Изв. Геол. инст., Сер. Геохимия, минералогия и петрография*, 22, 193-213.
- Кожухаров, Д., И. Боянов, С. Савов. 1968. Геология на областта между с. Клокотница и гр. Марица, Хасковско. – В: *Юбилейен геологически сборник*. С., БАН, 37-50.
- Кожухаров, Д., И. Боянов, Г. Шилияфов, Е. Кожухарова, А. Горанов. 1993. *Геоложка карта на България в мащаб 1:100000, к.л. Свиленград*. С., КГМР, Геол. и геоф. АД.
- Кожухаров, Д., И. Боянов, Е. Кожухарова, А. Горанов, С. Савов, Г. Шилияфов. 1995. *Обяснителна записка към геоложката карта на България в мащаб 1:100000, к.л. Свиленград*. С., ЕТ "Аверс", 67 с.
- Синьовски, Д., В. Желев, М. Антонов, С. Джуранов, З. Илиев, Д. Вангелов, Г. Айданлийски, П. Петров, Х. Василев. 2002. Метод за оценка на геоложки феномени. – *II Международна конференция SGEM, Варна*, 25-33.
- Dimitrov, I. 1999. Internal structure of the meta-granitoids in the Sakar region, Southeastern Bulgaria. – *Geologica Balcanica*, 29, 1-2, 11-124.
- Dimitrov, I., N. Ivanova. 1999. Strain determination using three generally non-orthogonal sections of an ellipsoidal object. – *Compt. Rend. Acad. bulg. Sci.*, 53, 1, 62-64.

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

РУДНА МИНЕРАЛИЗАЦИЯ И ПЕТРОГРАФСКИ ОСОБЕНОСТИ НА ЗЛАТОСЪДЪРЖАЩОТО РУДОПРОЯВЛЕНИЕ ДОБРОСЕЛЕЦ (УЧАСТЪК МОГИЛИТЕ), САКАРСКИ РУДЕН РАЙОН

Страшимир Страшимиров, Сергей Добрев, Стефка Приставова, Маргарита Василева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; sbs@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Приведени са данни за геоложкия строеж, вместващите скали и по-важните структурни особености на златосъдържащо рудопроявление Доброселец, като вниманието е насочено към участък Могилите, за който до момента не са извършвани по-подробни изследвания. В работата се предлага нова информация за петрографската характеристика и хидротермалните изменения, наложени върху вместващите скали. Определен е характера на рудната минерализация, като са описани особеностите на установените минерали. Описани са някои редки за страната минерални фази (ескимоит), както и за първи път в страната се дават сведения за минерала уреит. На базата на изследване на флуидни включения в двойнополирани пластинки от кварц, са направени предположения за температурния режим на развитие на хидротермалната система в рудопроявлението и то е характеризирано като типичен представител на нискосульфидния епитермален тип златни минерализации.

ORE MINERALISATION AND PETROLOGICAL FEATURES OF THE Au-BEARING ORE OCCURRENCE DOBROSELETZ (SECTOR MOGILITE), SAKAR ORE REGION

Strashimir Strashimirov, Sergey Dobrev, Stefka Pristavova, Margarita Vassileva

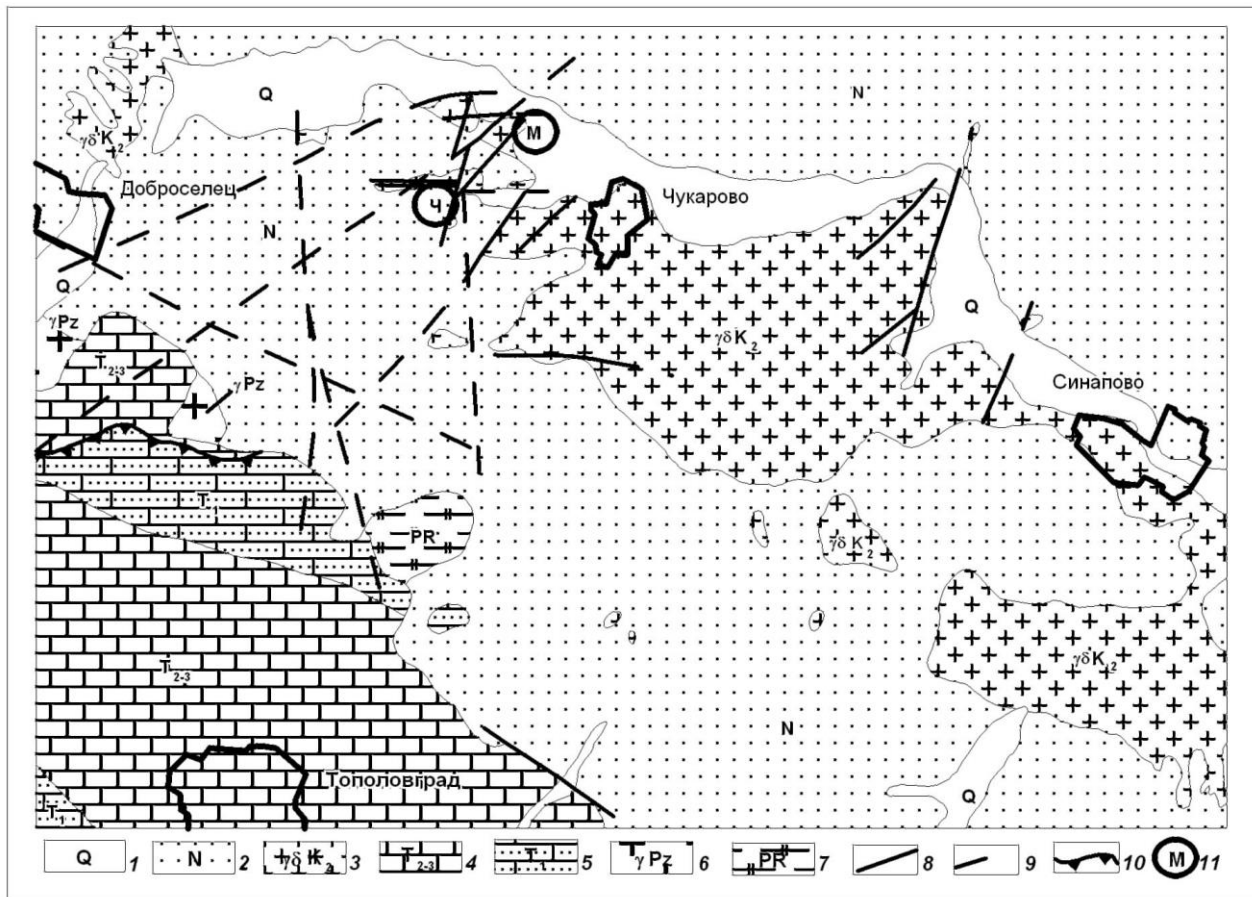
University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; sbs@mgu.bg

ABSTRACT. Data about the geological structure, host rocks and the most important tectonic features of Au-bearing ore mineralization Dobroseletz are provided and the attention is focused on Mogilite sector where no any detail investigations are done till now. The paper includes a new information about the petrological characteristics and hydrothermal alterations of the host rocks. It is determined the type of ore mineralization and features of observed ore minerals are described. Some rare for the country ore minerals are described (eskimoite) and for the first time are provided information about the presence of oureite. Suggestions about the temperature regime of development of the hydrothermal system in this ore occurrence are done on the basis of fluid inclusions studies of quartz and it is characterized as typical representative of the low sulphidation epithermal gold mineralizations.

Въведение

Рудопроявление Доброселец е първото златорудно проявление в Сакарската област, открито през 1987 г. при прокарването на сондажни работи от бившото ДСО "Редки метали". Рудопроявлението включва участъците "Чаира" и "Могилите", които са проучвани в миналото от същата фирма с ядрови сондажи (Занев и др., 1995, непубл.), а през 1996 г. са извършени наземни геофизични изследвания и са прокарани канали от фирмата "Rio Tinto Plc.". През последните години в района на рудопроявлението допълнителни сондажни работи са проведени от фирмата "Ей Ес Джи Кеймбридж – България", ЕАД.

Предмет на настоящата работа са резултатите от извършените изследвания за определяне на петрографските особености и хидротермалните промени на вместващите скали, веществения състав на рудната минерализация и температурния режим на нейното отлагане в рудопроявление Доброселец, участък "Могилите", който не е бил обект на по-детайлно минераложко изучаване досега. Публикуваните в литературата данни за злато-сулфидната минерализация в рудопроявлението са сравнително ограничени и се отнасят за участък "Чаира" (Стоев и др., 1989; Петрова, 1995).



Фиг. 1. Геоложка карта на района на рудопроявление Доброселец: 1 – алувиални отложения; 2 – глини, глинести пясъчници, пясъкливи варовици; 3 – гранити до гранодиорити; 4 – доломити, доломитни варовици, мраморизирани варовици; 5 – мусковитови шисти, гранат-слюдени шисти, мраморизирани варовици; 6 – равномернозърнести биотитови гранити; 7 – биотитови и двуслюдени гнайси и шисти; 8 – установени разломи; 9 – предполагаеми разломи; 10 – навлак; 11 – местоположение на участъците, М – “Могилите”, Ч – “Чаира”

Геоложки строеж на района на рудопроявлението

Златното рудопроявление Доброселец е разположено на 10 km североизточно от Тополовград, между селата Доброселец и Чукарово (фиг. 1). Рудопроявлението попада в пределите на Сакар-Странджанската зона и е локализирано в Гранитово-Чукаровския плутон, граничещ на юг с Тополовградската синклинала, а на север – с Манастирските височини, в южната приразломна зона на Манастирския грабен. В геоложкото развитие на областта могат да се отделят три главни етапа: къснокамбрийско-палеозойски, мезозойски и неозойски. През първия етап са се формирали гнайси, кристалинни шисти, гранити и амфиболити, които се разкриват предимно на юг от разглеждания район. В мезозоя е формирана дебела (>2000 m) серия от теригенен (T₁) и доломито-карбонатен (T₂₋₃) триас в югозападната част на района. През късната креда по Воденско-Каменоречката разломна зона се внедрява Гранитово-Чукаровския гранитоиден плутон. Описаните дотук скали в голяма степен са покрити от неогенските, предимно алувиално-пролувиални отложения на Елховско-Ямболския басейн – глинести пясъчници, пясъци, глини и пясъкливи варовици, като в подчинено количество са застъпени конгломерати и гравелити. Кватернерът в района е представен от елувий, делувий, пролувий и алувий. Гранитово-Чукаровският плутон се разкрива между селата Овчи кладенец, Каменна река,

Чукарово и Гранитово. Плутонът е с дължина 35 km, широчина 5-6 km и обща площ около 200 km². Съставен е предимно от гранити до гранодиорити, кварцмонодиорити и др. с горнокредна възраст (Вергилов, Стойчева, 1968; Петрова, 1995; Скендеров и др., 1994; Скендеров, 1996; 1997; Милев и др., 2007).

В структурно отношение районът се характеризира с блоково-мозаечен строеж. Установени са разломни нарушения с разнообразна посока и от различен порядък – субмеридионални, субекваториални, североизточни и северозападни, пресичащи се на места. Тези нарушения са контролирали и хидротермалната дейност. Рудната минерализация е локализирана в силно хидротермално променени до кварц-слюдени, зонални, биотитови плагиогранити, пегматоидни монодиорити и амфибол-биотитови гранити.

Орудяването в участък “Чаира” е засебено в четири минерализирани зони, привързани към разломи със североизточна посока (20-40°), изградени от интензивно променени гранитоиди, кварцови жили и жилки и жилково-впръслечна злато-сулфидна минерализация. Дебелината на отделните минерализирани зони варира от 6 до 113 m. Общото количество на прогнозните ресурси от злато възлиза на 9.5 t (Милев и др., 2007). Макроскопски рудата е с преобладаващо пиритен състав, с впръслечна,

жилково-впръслена или жилковидна текстура, със съдържание на рудни минерали от порядъка на 5-6%. Рудните минерали са представени главно от пирит, а като второстепенни и редки фази са застъпени тетраедрит-тенантит, халкопирит, галенит, сфалерит, самородно злато, халкостибит, енаргит, борнит, оловни сулфосоли (джерсонит, бурнонит, фюлепит, цинкенил), айкинит, тетрадимит, телуриди (калаверит, хесит?), стибнит и арсенопирит (Петрова, 1995).

Участък "Могилите" се разполага на 1 km северозападно от с. Чукарово, Ямболско. В геоложкия строеж преобладават гранитоиди, в които се наблюдават кварцови жили и жилки и окварцени участъци. Установени са разломни нарушения с разседен и възседен характер, разместващи ореолите от хидротермално променени вместващи скали и рудните тела (Милев и др., 2007).

Материал и методика

Изследванията са извършени върху 30 броя образци от сондажна ядка и от повърхностни разкрития в рудопроявление Доброселец, участък "Могилите". Направени са 4 броя дифрактограми за диагностика на минерални фази в хидротермално променени скали. Рентгеноструктурните дифрактометрични анализи са реализирани в лабораторията "РСА и ДТА" на "Евротест – Контрол", ЕАД, с апаратура "Система D 500 Siemens" при 40 KV/30 mA.

За изучаване химизма на рудните минерали са проведени количествени рентгеноспектрални микроанализи, с помощта на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 35 CF, с рентгенов микроанализатор Tracor Northern TN-2000, в лабораторията на "Евротест – Контрол", ЕАД. Анализите са извършени с приставка EDEX, като стандарти са използвани чисти метали и природни съединения. Проведени са минерал-термометрични изследвания върху 11 броя двойнополирани пластинки от кварц, съпътстващ рудната минерализация, с минералтермометрична масичка Chaixmesa, при стъпка на нагриване 10°C/min.

Петрографски и минераложки изследвания

Петрографски особености на вместващите скали

Скалите, вместващи изследваната рудна минерализация са представени от едрозърнести биотитови гранити, засегнати с различна интензивност от хидротермални промени. Те са сиви на цвят, едро- до среднозърнести, с масивна текстура. Слабо засегнатите от хидротермални промени гранити се характеризират с гранитова, на места пойкилитна (монзонитова) и мирмекитова структура. Магматичната минерална асоциация е представена от плагиоклаз (олигоклаз) (до 30%), К-фелдшпат (микроклин) (до 25%), биотит (до 5%), кварц (до 35%), циркон и апатит. Наложените (кварц-серицитов тип) хидротермални промени в тях са проявени повсеместно и неравномерно по интензивност, съпровождат се с интензивни крехки деформации и образуват асоциация от кварц (три генерации), бяла слюда (серицит-мусковит), хлорит, рутил, желязо-титанови продукти, епидот, карбонат и рудни

минерали. Тези скали са описани като кварц-слюдени метасоматити, в които са отделени две парагенези – ранна (кварц-серицитова) и наложена (кварц-карбонат-опалова) (Бахнева и др., 1988; Стоев и др., 1989).

Бялата слюда е представена от финолюспести агрегати, които частично или напълно заместват фелдшпатите (фиг. 2а) в скалата, или в асоциация с хлорит хомоосно променят първичния мафит – биотита. При този процес се образуват дребнозърнест рутил до финоиглест сагенил и "повлекла" от Fe-Ti продукти.

Кварцът от хидротермалната асоциация е представен от три генерации, които морфоложки в образците се разграничават както следва: 1) първата е силно импрегнирала скалата и се наблюдава като мономинерални разнозърнести сегрегации от бистри, със заливовидни очертания зърна и агрегати, и най-вероятно асоциира с интензивното образуване на бялата слюда; 2) втората генерация има локално развитие по линейно издържани зони, изградени основно от кварц, малко дребнолюспеста бяла слюда (серицит) и рудни минерали. Кварцът е разнозърнест – от едро- до дребнопризматичен, на места с мозаичен характер по контакти на отделни зърна. Серицитовите продукти са фино впръснати и са разположени в кварцовите интерстиции (фиг. 2b-c). Рудните минерали в тези зони са отделни изометрични зърна с вариращи размери – от 0.3 до 1.0 mm, като повечето от тях са заместени от кафявочервеникави агрегати от желязни хидроксици; 3) кварцът от третата генерация е халцедонов тип и се установява в неиздържани жилки.

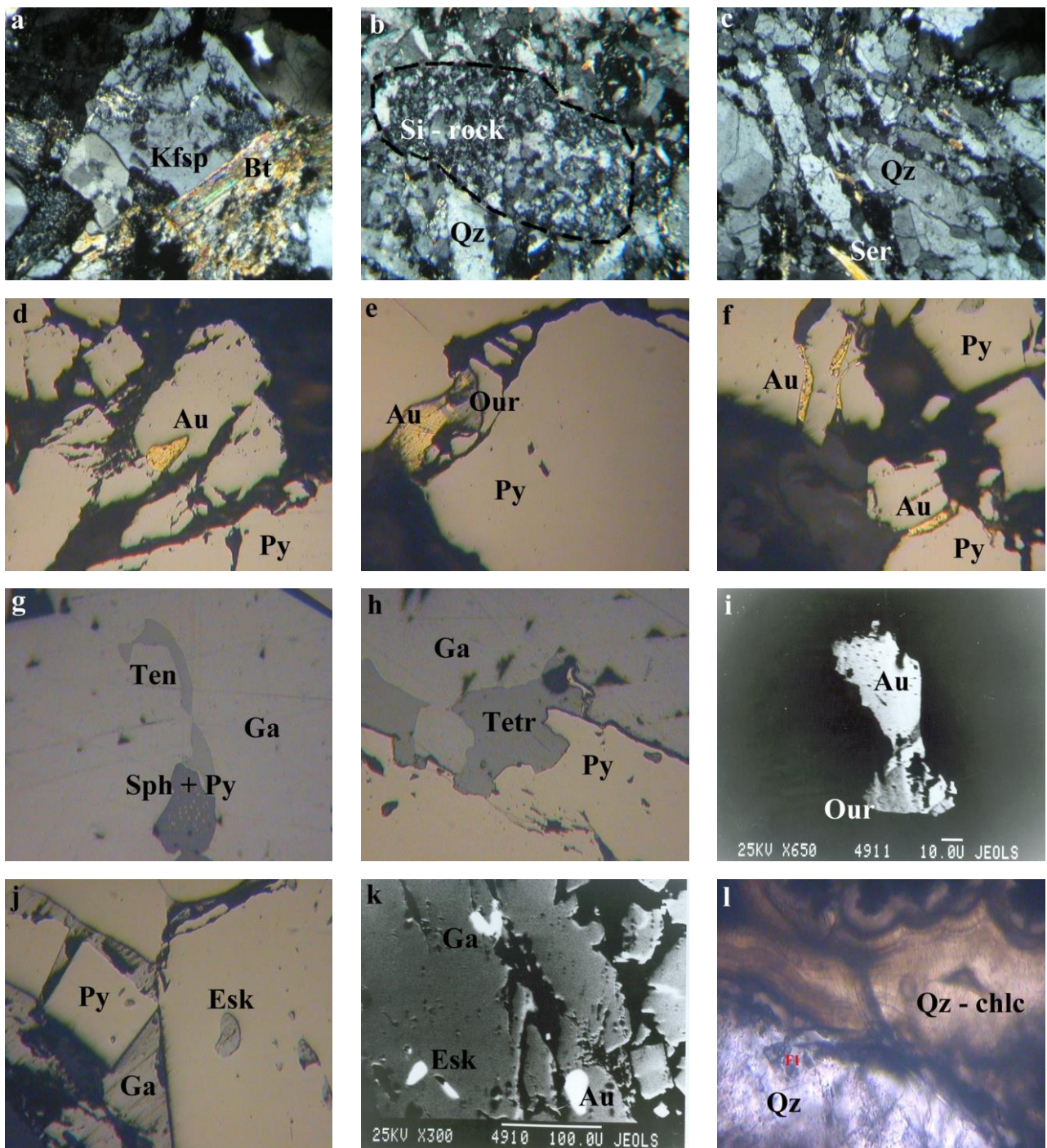
Особеностите на кварца в участък "Могилите", са твърде сходни с наблюдаваните в участък "Чаира", където също са установени три генерации на минерала (Петрова, 1995).

Хидротермално променените гранити повсеместно са процепени от фини, мрежовидно развити карбонатни жилки, с които асоциират дребнозърнест епидот, хлорит и дребнозърнест руден минерал.

Рудна минерализация в участък "Могилите"

В резултат на проведените микроскопски изследвания на полирани препарати от участък "Могилите", са установени следните рудни минерали: пирит, халкопирит, сфалерит, галенит, самородно злато, електрум, ковелин, халкозин, тенантит, тетраедрит, ескимоит, урейит и желязни оксиди и хидроксици.

Пиритът се среща в най-голямо количество във всички изследвани препарати. Макроскопски е представен от фини впръслени или масивни агрегати. При микроскопските наблюдения се установяват идиоморфни индивиди, в някои случаи частично или напълно заместени от желязни променителни продукти. Заместването е характерно само за образците от приповърхностната част на рудопроявлението и не се наблюдава в образци от по-голяма дълбочина. Най-често пиритът асоциира с галенит и по-рядко със сфалерит.



Фиг. 2. Микрофотографии на вместващи скали, рудни минерали и кварц от рудопроявление Доброселец, участък "Могилите": a, b, c, l – проходяща светлина, (N +); d, e, f, g, h, j – отразена светлина; i, k – СЕМ (размер на видното поле: a, c – 1470 μm ; b – 1070 μm ; d, e, f, g, h, j – 320 μm); a – К-фелдшпат (Kfsp), петнесто заместен от глинести минерали и мусковитизиран биотит (Bt); b – класт от силно окварцена скала (Si-rock) сред хидротермален кварц (Qz); c – хидротермален кварц с призматичен хабитус (Qz) и финолюспест серицит (Ser); d – включение от самородно злато с капковидна форма (Au) сред пирит (Py); e – пластинкообразно включение от самородно злато (Au) и уреит (Our) сред пирит (Py); f – самородно злато (Au), отложено по пукнатини в пирит (Py); g – удължени включения от тенантит (Ten) сред галенит (Ga). В долната част на кадъра – включение от сфалерит (Sph) с впръслещи от пирит (Py); h – тетраедрит (Tetr), отложен по стената на пиритов агрегат (Py), в асоциация с галенит (Ga); i – включения от самородно злато (Au) и уреит (Our) сред пирит (Py) – обратно отразени електрони, режим COMPO, размер на маркера - 10 μm ; j – идиоморфни кристали от пирит (Py), споени от по-късен галенит (Ga), сред пирита вдясно – малки заоблени включения от ескимоит (Esk); k – включения от ескимоит (Esk), самородно злато (Au) и галенит (Ga) сред пирит (Py), обратно отразени електрони, режим COMPO, размер на маркера 100 μm ; l – халцедоновиден (Qz-chlc) и кристален кварц (Qz), в кристалния кварц се наблюдава едно двуфазно включение (F1) с неправилна морфология

Характерна за пирита е появата на **самородно злато**, срещащо се като включения с разнообразна морфология сред него. Асоциацията на пирит и самородно злато е

установена в сондажни образци от дълбочина 154.00 m. Наблюдавани са над 15 включения от самородно злато, по-характерните от които са показани на фиг. 2d,e,f.

Срещат се както капковидни или пластинчати златинки (фиг. 2d-e), така и удължени индивиди, развити по пукнатини в пирит (фиг. 2f). Размерите на златинките са твърде фини, като най-голямата наблюдавана златинка достига до около 50 μm по дългата ос (фиг. 2d). При направените количествени микросондови анализи на злато (Табл. 1), се установяват сравнително ниски съдържания на Ag, вариращи от 2.24 до 13.01 тегл.%. Като елементи примеси присъстват Fe и Cu, като вторият елемент е с устойчиво присъствие във всичките анализирани проби. Проведените анализи в централната и в периферна част на златинка с по-големи размери, не показват значителни различия в съдържанията на Ag (център – 2.43 тегл.%, периферия – 2.24 тегл.%).

Освен с пирит, самородното злато е установено в асоциация с галенит, в препарат от сондажен образец, от дълбочина 100.00 m. Количествените микросондови анализи на злато, асоцииращо с галенит, показват чувствително по-високи съдържания на Ag (23.22 тегл.%), което дава основание то да бъде определено като електрум. В него също се установява наличие на примесен елемент Cu, със съдържание 0.61 тегл.%.

На този етап от изследванията е трудно да се направи заключение дали се касае за две генерации злато – първата образувана заедно с пирита, а втората (електрум) асоциираща с галенит-сфалерит и пирит. От проведените няколко анализа може да се направи предположението, че като цяло самородното злато се характеризира с висока пробност.

Описваното самородно злато показва твърде близки характеристики до наблюдаваното в участък “Чаира”, където Петрова (1995) установява същите елементи примеси – Ag, Fe и Cu в подобни концентрации. За разлика от посочения участък, при настоящите изследвания се регистрира електрум, но отсъства калаверит.

Галенитът има сравнително по-широко разпространение от сфалерита. Двата минерала обикновено се срещат в асоциация, приблизително в равни количества, но освен това галенит се наблюдава често съвместно с пирит, при отсъствие на сфалерит. Галенитът е образуван по-късно от пирита и сфалерита. Често се установява под формата на фини жилки, отложени по стените на пиритни кристалчета или на места кородира сфалерит. В някои от препаратите сред галенита се наблюдават включения от тенантит и тетраедрит. В единичен случай, минералът асоциира с електрум. Проведените качествени микросондови анализи показват

отсъствие на елементи-примеси и химизъм на минерала, близък до теоретичния.

Сфалеритът се среща под формата на неправилни агрегати, кородирани от галенит. Характерно за него е наличието на емулсия от халкопирит, която е резултат на епигенетно отлагане.

Халкопиритът е представен в твърде оскъдно количество в изследваните препарати. Установява се предимно като емулсия сред сфалерит и в единични случаи във вид на малки, добре заоблени зърна сред галенит. В по-горните нива на рудопроявлението, количеството на минерала е било по-значително, тъй-като в образци от тях, се наблюдава наличие на халкозин и ковелин.

Халкозинът и ковелинът се срещат съвместно, като вторични медни сулфиди, развити вероятно по халкопирит. Сред тях се наблюдават реликти от минерала галенит, който е присъствал във вид на включения в халкопирита. Халкозин и ковелин са наблюдавани само в два от изследваните препарати.

В асоциация с галенит и сфалерит са установени минерали от редицата **тенантит-тетраедрит**. При направените количествени рентгеноспектрални анализи (Табл. 2) по-често се установява **тенантит**. Той се среща под формата на малки, заоблени включения в галенит (фиг. 2g), често отложени на контакта му с пирит. Включенията са с неправилни очертания, понякога с удължена морфология.

Данните от проведените количествени микросондови анализи показват, че **тенантитът** се характеризира със сравнително ниски съдържания на Sb, Zn и Fe, ниски концентрации на Ag (0.40 тегл.%) и повишени съдържания на Cd (2.97 тегл.%). Анализираният **тетраедрит** (фиг. 2h) се отличава с повишени съдържания на Ag (3.69 тегл.%), Zn (6.39 тегл.%) и Te (4.27 тегл.%), и в сравнение с тенантита показва по-ниски концентрации на Cd (1.46 тегл.%). Фазата може да бъде номинирана като цинков тетраедрит.

При настоящите изследвания бяха установени и два твърде редки минерали от системата Ag-Pb-Bi – урейит и ескимоит. Данни за находки на урейит в страната ни, отсъстват в литературата, а ескимоит е диагностициран досега в България, единствено в полиметалното находище Ардино, Централни Родопи (Бонев, 1991).

Таблица 1

Количествени рентгеноспектрални микроанализи на самородно злато в асоциация с пирит (анализи №1, 2, 3, 4) и на електрум, в асоциация с галенит и сфалерит (анализ №5).

| Анализ № | Минерална асоциация | Елементи (тегл.%) | | | | |
|---------------|----------------------------------|-------------------|-------|------|------|----------|
| | | Ag | Au | Fe | Cu | Σ |
| 1 (център) | самородно злато + пирит | 2.43 | 95.37 | 1.16 | 0.84 | 99.80 |
| 2 (периферия) | същата златинка | 2.24 | 95.31 | 1.40 | 0.62 | 99.57 |
| 3 | удължена златинка в пирит | 12.59 | 86.28 | - | 0.76 | 99.63 |
| 4 | самородно злато + пирит + урейит | 13.01 | 86.54 | - | 0.31 | 99.86 |
| 5 | електрум + галенит + сфалерит | 23.22 | 75.46 | - | 0.61 | 99.29 |

Кристалохимични формули: 1. $\text{Au}_{0.90}\text{Ag}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Cu}_{0.02}$; 2. $\text{Au}_{0.90}\text{Ag}_{0.04}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.02}$; 3. $\text{Au}_{0.77}\text{Ag}_{0.21}\text{Cu}_{0.02}$; 4. $\text{Au}_{0.78}\text{Ag}_{0.21}\text{Cu}_{0.01}$; 5. $\text{Au}_{0.63}\text{Ag}_{0.35}\text{Cu}_{0.02}$

Таблица 2

Количествени рентгеноспектрални микроанализи на тенантит (1), тетраедрит (2), ескимоит (3), уреит (5) от рудопроявление Доброселец (участък Могилите); ескимоит (4) и уреит (6) по Чвилева и др. (1988)

| Анализ № | Елементи (тегл. %) | | | | | | | | | | | |
|----------|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|--------|
| | Ag | Sb | Fe | Cu | Pb | Bi | Zn | As | Te | Cd | S | Σ |
| 1 | 0.40 | 3.13 | 2.50 | 46.37 | - | - | 2.19 | 18.14 | - | 2.97 | 24.32 | 100.02 |
| 2 | 3.69 | 29.19 | - | 35.01 | - | - | 6.39 | - | 4.27 | 1.46 | 19.58 | 99.59 |
| 3 | 10.60 | - | - | 0.73 | 31.52 | 40.38 | - | - | - | - | 16.38 | 99.61 |
| 4 | 10.62 | - | - | - | 29.12 | 44.07 | - | - | - | - | 16.22 | 100.03 |
| 5 | 14.07 | - | - | 0.58 | 26.17 | 42.77 | - | - | - | - | 16.02 | 99.61 |
| 6 | 12.95 | - | - | - | 29.87 | 41.16 | - | - | - | - | 16.02 | 100.00 |

Кристалохимични формули: 1. $(\text{Cu}_{11.35}\text{Ag}_{0.06}\text{Fe}_{0.70}\text{Zn}_{0.52}\text{Cd}_{0.11})_{13.04}(\text{As}_{3.77}\text{Sb}_{0.04})_{4.17}\text{S}_{11.80}$; 2. $(\text{Cu}_{10.11}\text{Ag}_{0.63}\text{Zn}_{1.80}\text{Cd}_{0.24})_{12.78}\text{Sb}_{4.40}(\text{S}_{11.21}\text{Te}_{0.61})_{11.82}$; 3. $\text{Ag}_{6.92}\text{Cu}_{0.81}\text{Pb}_{10.71}\text{Bi}_{13.60}\text{S}_{35.96}$; 4. $\text{Ag}_{7.00}\text{Pb}_{10.00}\text{Bi}_{15.00}\text{S}_{36.00}$; 5. $\text{Ag}_{3.36}\text{Cu}_{0.24}\text{Pb}_{3.26}\text{Bi}_{5.27}\text{S}_{12.87}$; 6. $\text{Ag}_{3.12}\text{Pb}_{3.75}\text{Bi}_{5.12}\text{S}_{13.00}$

Уреит (ourayite). Химичният състав на минерала според Makovicky and Karup-Møller (1984) съответства на формулата $\text{Ag}_3\text{Pb}_4\text{Bi}_5\text{S}_{13}$, а според Чвилева и др. (1988) – на $\text{Ag}_{25}\text{Pb}_{30}\text{Bi}_{41}\text{S}_{104}$. Според Костов (1993) съставът на минерала може да бъде представен с формулата $\text{Ag}_{12.5}\text{Pb}_{15}\text{Bi}_{20.5}\text{S}_{52}$. В изследваните препарати уреитът се наблюдава под формата на фини прорастания със самородно злато сред пирит (фиг. 2e). По отражение и цвят уреитът е твърде сходен с галенита. В сканиращ електронен микроскоп, в режим СОМРО, уреитът отчетливо се различава от самородното злато (фиг. 2i). Извършените количествени рентгеноспектрални микроанализи, показват много голямото сходство на химизма на изследваната фаза със състава на минерала, публикуван от Чвилева и др. (1988) (Табл. 2). Съдържанията на S са почти еднакви, твърде близки са и съдържанията на останалите елементи. В анализираната фаза се установяват незначителни концентрации на елемента Cu (около 0.5 тегл.%), който според Чвилева и др. (1988) представлява характерен примесен елемент за уреита.

Ескимоит (eskimoite). Ескимоитът ($\text{Ag}_7\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{15}\text{S}_{36}$) е много рядък минерал, твърде близък по състав до описания по-горе уреит. На фиг. 2j минералът е представен като заоблени включения в пирит и е почти неразличим от галенита. И двата минерала са бели на цвят, но ескимоитът се отличава със слабо забележима анизотропност. В сканиращ електронен микроскоп, режим СОМРО, двете фази (ескимоит и галенит) не се разграничават отчетливо (фиг. 2k), но проведените количествени рентгеноспектрални анализи, доказват различията в химичния състав на фазите. Резултатите от анализите на ескимоит, показват почти пълно сходство в съдържанията на Ag и S с публикуваните от Чвилева и др. (1988) данни за минерала, много близки са и съдържанията на Pb и Bi (Табл. 2). И тук като характерен елемент-примес присъства Cu, който според посочените по-горе автори, може да достигне до 0.6 тегл.%. В анализираната минерална фаза медта е около 0.7 тегл.%, т. е. с малко по-високо съдържание в сравнение с уреита.

Проблемът за класификацията на сулфосолните минерали от дълго време е обект на дискусии в минералогическата общност. В класификацията на Костов (1993) двата описани по-горе минерали са отнесени към павонит-рамдоритовата група. В работата на Möelo et al., (2008) се предлага нова систематика на сулфосолните минерали, като те са поделени на структурни семейства,

хомоложни серии, изотипни и хомеотипни серии, минерални видове и политипи. Според тази класификация, уреитът и ескимоитът попадат в лилианитовата хомоложна серия на оловните сулфосоли, базирани на широки 2D фрагменти от PbS/SnS архетип. По-специално ескимоитът се отнася към хейровскиитовата хомеотипна серия. Уреитът заедно с по-рядко срещания уреит-Р се обособяват в хомеотипна двойка. Разликата между двете фази се изразява в по-ниското съдържание на олово в уреит-Р (Makovicky, Karup-Møller, 1984), чиито състав съответства на формулата $\text{Ag}_{3.6}\text{Pb}_{2.8}\text{Bi}_{5.6}\text{S}_{13}$. Анализираната при настоящите изследвания фаза, по химизъм попада между уреита и уреит-Р. Малките размери на наблюдаваните включения не дават възможност за провеждане на рентгеноструктурни изследвания, с които би могло да се извърши по-прецизната диагностика на фазата, установена в рудопроявление Доброселец.

Минералотермометрични изследвания

За изследване на флуидните включения в кварца, от образците са изготвени 11 двойно полирани пластинки, включващи три различни разновидности кварц. В две от разновидностите се установяват твърде малко включения, подходящи за провеждане на минералотермометрични изследвания, а в третата (халцедоновиден кварц) не се наблюдават. Поради отсъствието на добре обособени и достатъчно прозрачни кварцови кристали, особеностите на включенията не са ясно изразени и е трудно да се определи еднозначно дали те са първични или вторични. Измерванията са провеждани главно върху аazonални флуидни включения, за които се предполага първичен произход, но независимо от това обстоятелство, резултатите от проведените изследвания в значителна степен имат предварителен характер.

Първата разновидност кварц е представена вероятно от метасоматични агрегати, образувани при хидротермалната промяна на вместващите скали. Срещат се обособени кварцови зърна със светлосив до белезникав цвят, в които се установяват единични газово-течни включения със сравнително голям и тъмен на цвят газ мехур. Измерените температури на хомогенизация в тези флуидни включения са относително високи – в диапазона 380-400°C, което наред с петрографските особености на образци от съседни интервали на сондажа, подсказва възможността за развитие на грайзеноподобен тип промяна. В подкрепа на това предположение е наличието на еднофазни твърди включения в кварца, които са

характерни за по-високотемпературните хидротермални промени.

Втората кварцова разновидност е представена от светлосив до бял на цвят жилин кварц, съпътстващ рудната минерализация. Основната част от измерванията са проведени именно върху тази разновидност. В жилния кварц, подходящите за минералотермометрични изследвания флуидни включения, също са твърде оскъдни. Обособяват се две области на хомогенизация на газово-течните включения. Първата обхваща интервала 265-220°C, като за повечето от измерените включения може да се предполага с по-голяма увереност първичен генезис. При температури близки до 260°C са наблюдавани явления на кипене (?) в сондажни образци от около 100 m под повърхността. По това време, може да се предполага, че е започнало масовото отлагане на сулфидите. Втората област обхваща интервала 175-150°C, като включенията показват по-скоро вторичен характер.

От изследваните образци не може еднозначно да се направи изводът, дали пиритът се съпътства от обособена, самостоятелна генерация кварц, или същият кварц придружава полиметалната минерализация и пирита. Измерените температури на хомогенизация на флуидни включения в кварц, непосредствено асоцииращ с пирит, са засебени в по-високотемпературната част на интервала 240-265°C, докато в образците с наличие на галенит и сфалерит, температурите на хомогенизация обикновено са по-ниски, в диапазона 230-220°C.

Третият тип кварц е от халцедонов тип и има коломорфна структура (фиг. 21). В него не се установяват включения, но може да се предположи, че той е отложен при най-ниски температури в минералообразователната система (вероятно под 150°C). Халцедоновидният кварц е характерен минерал за нискотемпературните епитермални минерализации, в които често придружава проявите на злато. На фиг. 21 са показани фрагменти от халцедоновиден кварц и контактите му с кристален кварц. На този етап на изследванията не могат да изпъкнат отчетливо измененията на температурата на образуване на минерализацията в дълбочина.

Заклучение

В резултат на проведените изследвания са установени следните по-важни особености на златосъдържащата минерализация в находище Доброселец (участък "Могилите"):

Орудяването е развито в линейно изтеглени зони с окварцяване, пресичащи хидротермално променени биотитови гранити от Гранитово-Чукаровския интрузив. Хидротермалната промяна, освен окварцяване, е представена и от кварц-мусковитов тип изменения (грайзенизация?), засягащи по-интензивно вместиращите скали, в по-дълбоките части на рудопроявлението.

Рудната минерализация включва пирит, халкопирит, сфалерит, галенит, самородно злато, електрум, ковелин, халкозин, тенантит, тетраедрит, ескимойт, урейит и железни оксиди и хидроксиди. Носители на злато в

рудопроявлението са самородното злато и електрума. Самородното злато има отчетливо по-широко разпространение и асоциира главно с пирит. Наблюдавани са разнообразни по морфология и размери златинки, най-често развити по пукнатини в пирита. Съдържанията на Ag в самородното злато са ниски (2.24 до 13.01 тегл.%), като елементи-примеси се установяват следи от Cu и Fe. Електрумът асоциира предимно с галенит. Съдържанието на Ag в него достига до 23.22 тегл.%. Възможно е отлагането на златото да е протекло в два различни стадия, като са образувани съответно самородно злато и електрум.

С количествени рентгеноспектрални анализи са получени данни за химизма на два редки минерала - урейит ($Ag_{3.36}Cu_{0.24}Pb_{3.26}Bi_{5.27}S_{12.87}$) и ескимойт ($Ag_{6.92}Cu_{0.81}Pb_{10.71}Bi_{13.60}S_{35.96}$), като урейитът представлява първа находка за страната. Двете минерални фази се наблюдават под формата на фини включения, асоцииращи с пирит и самородно злато.

Проведените минералотермометрични изследвания отчетливо определят два температурни диапазона на отлагане на минерализацията в участъка. Първият диапазон, вероятно е свързан с хидротермалната промяна от кварц-мусковитов тип (380-400°C), докато вторият диапазон е свързан с отлагането на по-късната пирит-полиметална минерализация. Пиритът се образува при 240-265°C, а галенитът и сфалеритът – при малко по-ниски температури (230-220°C).

В генетично отношение изследваната рудна минерализация най-вероятно се отнася към епитермалния нискосулфиден тип златосъдържащи орудявания, представители на които са известни главно в района на Източните Родопи, и в по-малка степен – в Сакарския руден район.

Благодарности: Изказваме нашата благодарност на фирмата "Ей Ес Джи Кеймбридж – България", ЕАД за предоставената възможност за провеждане на изследванията.

Литература

- Бахнева, Д., Л. Стоев, Д. Деков, С. Христов. 1988. Метасоматични изменения в антимонитовото рудопроявление Доброселец, Тополовградско. – *Год. ВМГИ*, 34, 1, 115-121.
- Бонев, И. К. 1991. Минералогия и геохимия на полиметалното находище Ардино. – *Геохим., минерал. и петрол.*, 27, 25-62.
- Вергилов, В., К. Стойчева. 1968. Петрология на Гранитовския плутон. – *Изв. Геол. инст. БАН, сер. Геох., минер. и петрогр.*, 17, 241-267.
- Занев, П., М. Велева, В. Запрянов. 1995. *Окончателен доклад на находище "Доброселец", Хасково.*, Нац. Геофонд, XI-96.
- Костов, И. 1993. *Минералогия.*, С., Техника, 734 с.
- Милев, В., Н. Обретенов, В. Георгиев, А. Аризанов, Д. Желев, И. Бонев, И. Балтов, В. Иванов. 2007. *Златните находища в България.* Земя-93, 208 с.

- Петрова, К. 1995. Минералогия на златорудно находище Доброселец. – *Геология и минерални ресурси*, 6-7, 18-22.
- Скендеров, Г. 1996. Алпийско тектоно-магмено развитие и металогения на Странджанската зона в България. – *Геология и минерални ресурси*, 5-6, 6-12.
- Скендеров, Г. 1997. Златорудният потенциал на България. – *Геология и минерални ресурси*, 5, 31-36.
- Скендеров, Г., С. Добрев, В. Костов, М. Узунова. 1994. Металогенни особености на района Полски Градец – Гранитово и перспективи за търсене на златни и волфрамови орудявания. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 55, 1, 121-131.
- Стоев, Л., Д. Деков, Л. Дедински. 1989. Золоторудная минерализация в районе села Доброселец, Тополовградского района. – *Докл. БАН*, 42, 6, 83-84.
- Чвилева, Т. Н., М. С. Безсмертная, Э. М. Спиридонов, А. С. Агроскин, Г. В. Папаян, Р. А. Виноградова, С. И. Лебедева, Е. Н. Завьялов, А. А. Филимонова, В. К. Петров, Л. П. Раутиан, О. Л. Свешникова. 1988. *Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете*. М., Недра, 504 с.
- Makovicky, E., S. Karup-Møller. 1984. Ourayite from Ivigtut, Greenland. – *Canad. Mineral.*, 22, 4, 565-575.
- Möelo, Y., E., Makovicky, N. Mozgova, J. Jambor, N. Cook, A. Pring, W. Paar, E. Nickel, S. Graeser, S. Karup-Møller, T. Balic-Žunic, W. Mummé, F. Vurro, D. Topa, L. Bindi, K. Bente, M. Schimizu. 2008. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. – *Eur. J. Mineral.*, 20, 7-46.

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

THERMOCHEMICAL PROCESSING OF DIAMONDS

A. A. Altuhov¹, E. V. Gladchenkov²

¹UralAlmazinvest inc., Ivan Franko Str. 4, 121108 Moscow, Russian Federation; uai-co@yandex.ru

²Moscow State Mines University, Lenin Avenue 6, Moscow 119991, Russian Federation; evgenozz@rambler.ru

ABSTRACT. Diamonds material is unique by characteristics. It has the record of high mechanical, heat physical, optical and electronic characteristics; it possesses high chemical stability. Diamond is gaining the first place among minerals according to hardness in the world. Mines get per annum hardly more than ten tons. Of that, only 25% can be used in jewelry. But the rest are used in industry due to its extremely high hardness. Diamonds are historically used as a cutting instrument. In recent times numerous quite new diamond instruments are used to make sensors and other précised instruments. Also it traditionally is used for details on electronic chips, processors and other devices. Its unique physical parameters provide efficient and stable capacity to work in micro-mechanic and electronic devices on base of critical conditions for working processes and external influencing factor. All that requires much improvement of existing and new and developing methods for processing diamonds. Constantly it enlarges the existing area for practical application. The study reviews the thermochemical production of diamonds.

ТЕРМОХИМИЧНО ПРОИЗВОДСТВО НА ДИАМАНТИ

А. А. Алтухов¹, Е. В. Гладченков²

¹Уралалмазинвест, ул. Иван Франко 4, 121108 Москва, Руска Федерация; uai-co@yandex.ru

²Московски държавен минен университет, пр. Ленин 6, 119991 Москва, Руска Федерация; evgenozz@rambler.ru

РЕЗЮМЕ. Диамантът е уникален по своите характеристики като материал. Той се отличава с високи механични, топлинни физични, оптични и електронни характеристики; той притежава висока химическа устойчивост. Диамантът е на първо място в света сред другите минерали по своята твърдост. Минитего добиват едва до няколко десетки тона годишно. От тях, около 25% може да се използва ювелирни цели. Но останалите се използват за индустриални цели поради изключително високата си твърдост. Исторически, диамантите са използвани като режещ инструмент. Напоследък много съвсем нови диамантени инструменти се използват за направа на сензори и други прецизни инструменти. Също така традиционно се използва в детайли за електронни чипове, процесори и други уреди. Неговите уникални физични параметри осигуряват ефикасна и стабилна работа в микро-механични и електронни уреди на основата на критичните условия на работния процес и външните влияния. Всичко това изисква доста подробности на съществуващите и нови методи за производство на диамант. Постоянно се разширява полето на неговата практическа приложимост. Разработката изследва термохимичното производство на диаманти.

Practical application of diamonds constantly enlarges and penetrates into human life. Mostly, science and technology absorb all newly developed processing technologies. An active part of that area are technologies for microelectronics. Remarkably broad science practice shows that diamonds (and new chemical materials on base on the diamonds structures) including elements detectors for optical and radiation sensors, such as elements detectors for micro-electro-mechanical systems (MEMS), are also successful for the development in the field of semiconductor integral microcircuits (IMS) improvement research and very good for discrete elements based on diamond plates. SVCH semiconductor, for an example (as a highly precious instrument for new electronic components) meets conditions for the most part of contemporary devices and other products for microelectronics, as well. There is no doubt that these materials cause the keenest interest all over the world for developments in the field of creation of micro-size supercomputers, based on diamonds multi chip modules technology. Now, in Russia and overseas, many producers put on the sale coolers for powerful

semiconductor instruments. Many types of research are released for putting on the sale precious diamond blades for microsurgery, as well as micro-instruments based on mono-crystalline diamond material.

At present, shaping high precious planar surfaces, including nano-size has many types of approach for undertaking the following technological operation: for example, lithography method, fixing hybrid and pellicle element for an integral microcircuits, etc. High quality surface layer semiconductor substrate influences upon structured perfection of the inflicted layer. Work capacity of the integral microcircuits IMS usually is of a very high importance. Dislocations and defects on a surface layer form from substrate and inherit its negative character, worsening the electro-physical features of the microcircuits. In this condition, undersurface material processing stands on the first plan and corrects inadmissibility the origin scratches, rifts, and microdefects in the main mass of the material. A removal of the surface layer material with shaping by reception nano-size is required, which makes

changes to surfaces with minimum amount of defects. This method appears to be progressing.

Realization of that scientific idea in concrete types of instruments is mainly defined on the technological possibilities. Thus, development of the technological problem is a priority problem to science and technology in the constructing instruments spheres. General technological solution for receiving new types of product from preprocessing as the described new type of material demands exact and specific technological approaches to such new material (Grigoriev et al., 1981; 1983; *Natural Diamonds...*, 1997; Pleskov, 2003; Mityagin et al.).



Fig. 1. Diamond substrate

Hardness of the surface is an important factor in technical approach as a feature of the product. It influences upon all processing characteristics, including machine's parameters: so as details, elements and nodes-wear capabilities for surfaces treatment and, also, toughness, stability etc.

Shaping surfaces of nano-size dimensions meets demands and raises interest for new methods in microelectronics. In most cases, it provides minimum importance of surfaces hardness (Ra) at a rate of not more than 10 nm, on all the 14 classes, based with height 0.08 mm (GOST; Russian Standards Register Number GOST2.309-73 – indications to hardness surfaces). To undertake the following, we need to optimize the technological operations (fixing element hybrid and nano-film surface integral microcircuits, etc.) and numerate its importance for operations. The quality of a surface layer substrate strongly influences upon its future capacity for work in an integral microcircuit.

The traditional way of processing hard frail mineral (including crystal) is by precise mechanical polishing abrasive, free and compounded with combined abrasive. Abrasive processing is a roughly mechanical way for polishing to remove the extra mass of diamonds. It usually occurs to be too rough for mechanical sharpness, especially with blowing particle of non-sized abrasive under quick rotation of the diamond disk on tool. As a result, the springy voltage problem arising occurs, scratching the processed material.

Usually it would wear quickly, because of the damaged in hardness space. In addition, diamonds have different

properties in various crystallographic directions. The hardness of the different planes of a diamond differ. And within each plane its importance very much depends on directions. In connection with the anisotropy of hardness and toughness of a diamond being under processing by abrasive mechanical way it is necessary to orientate the crystals so, that processing was produced toward the least hardness. But wear-out of the diamond instrument depends on their application to the most hard planes. Mechanical processing of diamonds surfaces no more satisfies the demands for necessity and importance in the microelectronics sphere. The mechanical method of processing only allows reaching on a maximum hardness 12-13 classes, that forms 100-50 nm.

Using such a diamond in electronics is an insufficiently structured perfection of the material. Big partition of the marriage diamonds are IMS processed diamonds, polished with processing the surfaces substrate. A more perspective way for mechanical processing of hard minerals and crystals is polishing in a mode of quasiplastic. Theoretical and experimental studies attested that in determined condition under mechanical influence frail hard material display plastic characteristic.

Mode of quasiplastic surface processing of frail minerals and materials makes it possible to provide such a parameter within special selection. The pressure and velocities of the moving instrument on the parallel surface must vary. The latter is subjected to mechanical influence. The first drawback of this way is because of the difficulty of the method's realization. The second is the comparatively high costal for the equipment (the machine module with CHPU), greater expenses and much processing time.

A quite new perspective method for processing diamonds is the thermochemical method. The essence of it is that at the temperature above 600°C in an atmosphere of hydrogen the carbon atoms begin to open in heated metal and then interact with hydrogen, forming gas methane, which abandons the total zone to the reactor. Metal in it plays the role of the catalyst. By this thermochemical method it is possible also to polish diamonds very precisely without an error. The processing abrasive, as thin power, acting on crystal, makes defects on it under the instrument. But the chemical nature of the processing method does not cause the material. The mechanical processing is effectively possible only on "soft" crystal directions of the diamond. This new method does not require a precise orientation of the crystal, nor of the polishing powder (Shamaev et al., 2002).

The thermochemical method for natural diamonds processing and for polycrystalline diamonds is the same. It becomes possible to process diamonds in combination with other methods since there are new technologies without "fall out" crystals. Turning diamond to cutting instrument on its "hard" direction brings two different crystals like twins. It makes possible to germinate diamonds to the varieties of "boart". This method also makes possible the manufacture of flat diamonds and twin crystals as "macles" (the crystals of the diamond correspond to the variety III on the genetic classification of diamond by Yu. L. Orlov, 1974).

The essence of the thermochemical method

At the temperature of the processing from 600 to 1300°C, diamonds do not react with hydrogen directly. But hydrogen reacts with the dissolved metal carbon rendering from a diamond, forming methane gas. Thereby, safety of the crystal can be reached by not being subjected to a hard processing

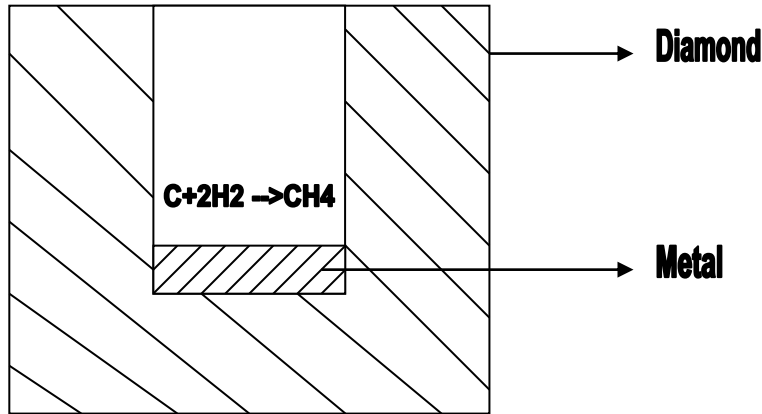


Fig. 2. Diamond-solution from carbon in metal and gas (CH₄)

Catalytic hydrolysis is hydrogen or organic gas joining the reaction. Realization of that means the reaction takes place on molecular hydrogen catalyst or donor to hydrogen (in our case, as catalyst emerges the metal from a group or alloy of metals as iron, nickel and cobalt). During processing diamonds are still under an instrument process the crystal surface takes its shape proceeding on the metal's surface. Diamond contacts are under minimum load with slowly revolving warmed instrumental disk. As it can be seen on Figure 3, the thermochemical installation is (in a simplified variant) not a very complicated equipment by design. The method can be recommended and adapted by others as a main method for contemporary diamond's processing.

An experimental equipment of the thermochemical method, composed by the only installation is shown on Figure 4. It is possible to slice diamonds (and other similar materials), as well as to perform holes of the complex stenciled forms in the material. It can be possible emboss the diamond, inflict on crystal signs, or drawings on its surface.

The technology was designed on the base of research of thermochemical polished diamond and of sharpening blade mono-crystal diamond instrument for eye microsurgery. Removing the waste mass of a diamond needs to take into account the dissolution of carbon diamond by simple metallic disk. All this allows using the thermochemical polishing method to bring precious high processed diamonds and rigid hard instruments.

area, but to a small laboratory with chemical requirements and unceasing regeneration diamond processing metal equipment. All that means that the method is close to a catalytic hydrolysis of carbon reaction on the diamond (Fig. 2).

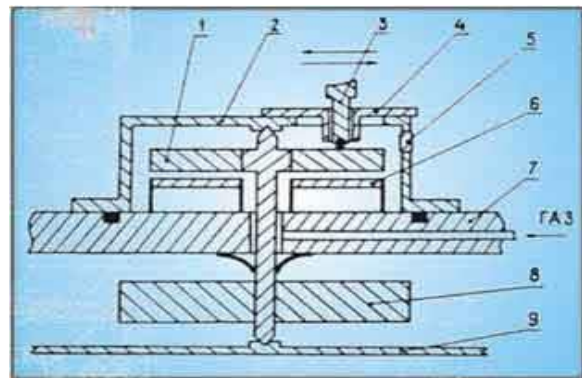


Рис. 2.

Fig. 3. A scheme for the thermochemical installation (<http://st-yak.narod.ru/index2-4-1.html>): 1 – diamond processing disk; 2 – cover; 3 – the holder with diamond; 4 – lid; 5 – observation window; 6 – heater; 7 – base; 8 – pulley; 9 – spring stress



Fig. 4. An experimental sample for the thermochemical method installation: processing diamond (modification PTC "URALALMAZINVEST")

The thermochemical way of processing makes real effects to the after processed diamonds hardness factors. The factor of removing wasted mass from the material is limited by the velocity by extraction of carbon from metal, which leads the processing. The velocity of processing forms before 0.3 mm per hour. Hardness in thermochemical polishing reaches Rz=6 nm for a monocrystal of a natural diamond. These factors suit the diamond for its application as a new, perspective material namely in the sphere of microelectronics.

References

GOST 2.309-73 ESKD. *The Indication to roughness of the surfaces*. IPK Publishers, Moscow (in Russian).

Grigoriev, A. P., S. H. Lifshic, P. P. Shamaev. 1981. Iron cutting diamond. – *Nauka i Zhizn*, 85-87 (in Russian).

Grigoriev, A. P., S. H. Lifshic, P. P. Shamaev. 1983. *Instrument for processing of diamond*. Author's Diploma N1056531 (in Russian).

Mityagin, A. Yu., A. A. Altuhov, A. B. Mityagina. *Technology and equipment for processing diamond material modern electronics*. Moscow, UralAlmazInvest (in Russian).

Natural Diamonds from Russia (Ed. V. B. Kvaskov). 1997. Moscow, Polyaron (in Russian).

Orlov, Yu. L. 1974. *Mineralogy of Diamond*. Moscow, Nauka, 224 p.

Pleskov, Yu. V. 2003. *Elektrokhimiya Almaza*. Moscow, 104 p. (in Russian)

Shamaev, P. P., A. S. Grigorieva, V. V. Botvin. 2002. About the thermochemical method processing of diamond with new position. – *Science and Technology in Yakutiya*, 1, 27-29 (in Russian).

Recommended for publication by the Editorial Board, FGP

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR) SPECTROSCOPY OF NEPHRITE (FROM NEOLITHIC ARTEFACTS FROM SW BULGARIA)

Ruslan I. Kostov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; rikostov@yahoo.com

ABSTRACT. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies are carried out in different regimes on five samples of nephrite $\square\text{Ca}_2(\text{Fe,Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ from Neolithic artefacts, found during archaeological excavations in prehistoric settlements in South-West Bulgaria – Galabnik, Bulgarchevo and Kovachevo. Three types of signals are identified in the EPR spectra of the studied samples of nephrite. The first one is a weak signal of Fe^{3+} (with a $g\sim 4.3$; in supposed tetrahedral sites in the structure), the second one is a strong and broad signal due to iron-bearing phases and/or $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ clusters (with $g\sim 2$) and the third one – a signal from Mn^{2+} (6-component signal at $g\sim 2$ with a wide of ~ 50 mT). The EPR spectroscopic data as well as the geochemical data are considered as useful for determination of groups of nephrite samples from one, two or more probable deposits (occurrences) on the territory of Southern Bulgaria or some other Balkan countries.

ЕЛЕКТРОНЕН ПАРАМАГНИТЕН РЕЗОНАНС (ЕПР-СПЕКТРОСКОПИЯ) НА НЕФРИТ (ОТ НЕОЛИТНИ АРТЕФАКТИ ОТ ЮГОЗАПАДНА БЪЛГАРИЯ)

Руслан И. Костов

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; rikostov@yahoo.com

РЕЗЮМЕ. Проведени са изследвания чрез електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) в различен режим на 5 проби нефрит $\square\text{Ca}_2(\text{Fe,Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (от неолитни артефакти, разкрити при археологически разкопки от праисторически селища в югозападна България – Гълъбник, Българчево и Ковачево). Три типа сигнали се установяват в ЕПР спектрите на изучените проби от нефрит. Първият е слаб сигнал от Fe^{3+} (с $g\sim 4.3$; във вероятно тетраедрични позиции в структурата), вторият е силен и широк сигнал, дължащ се на желязо-съдържащи фази и/или $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ кластери (с $g\sim 2$) и третият сигнал се дължи на Mn^{2+} (6-компонентен сигнал при $g\sim 2$ с ширина от ~ 50 mT). Данните от ЕПР спектроскопските изследвания, както и геохимичните такива, се приемат като полезни за определянето на групи нефрит от едно, две или повече възможни находища (проявления) на територията на южна България или някои съседни балкански страни.

Nephrite $\square\text{Ca}_2(\text{Fe,Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ is a Fe-Mg-bearing Ca-silicate mineral with double-chain structure in the group of amphiboles. It is a massive fine fibrous member with a composition in the tremolite $\square\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - ferroactinolite $\square\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ amphibole series. Usually nephrite has a tremolite to actinolite composition (for the structure, composition and elementary cell parameters, compare Hawthorne, 1981; Leake et al., 1997; Verkouteren, Wylie, 2000; Hawthorne, Oberti, 2007). It is recognized mainly with a pale green or dark green colour, but can also be white, yellowish or brownish depending of the presence or lack of isomorphic or phase impurities (Kostov, 2003). Some rare bluish black nephrites from the alkaline Murun Massif in the Russian Federation have been also described, with a composition in the richterite-arfvedsonite amphibole series (cited after Bakhtin et al., 1997).

Nephrite and jadeite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, another similar in colour, pale coloured greenish mineral from the group of pyroxenes) are frequently mistaken in general archaeological or popular articles, and the unified term "jade" has been introduced a long time ago, when no precise mineralogical determination has been used. Jadeite has hardness on the Mohs's scale 7-6.5,

and nephrite – 6-5.5. This gem material has been esteemed by a lot of prehistoric and ancient cultures because of the toughness of the mineral due to its internal structure. The mineral crystallizes in the monocline-prismatic class of the monoclinic system forming aggregates composed by fine interlocking fibers (Mallinson et al., 1980; Dorling, Zussman, 1985; Kovalenko et al., 1985).

The nephrite aggregates have a specific grain-like to fibrous fracture. Its specific gravity is in the range 2.9-3.1. Its luster is glassy to greasy. Nephrite is optical biaxial (negative) mineral, and the refractive indices are among 1.600-1.614 and 1.627-1.641. It posses a marked dichroism (the green colour becoming yellowish), masked by the fine fibres. According to structure, several types of nephrite aggregates can be distinguished – massive, spotted, layered, and with adopted from the serpentines black inclusions of oxide mineral phases. In most cases, the nephrite aggregate is not transparent, but translucent in thin slices. The genetic types of nephrite deposits have been described in numerous monographs and special papers in gemmology (see Ostrovskaya, 1981; Suturin, Zamaletdinov, 1984; Harlow, Sorensen, 2001; Kostov, 2003). They can be attributed mainly to two genetic types, related to

serpentinites and to carbonate rocks. In the first case nephrite associates with quartz-zoisite-albite and/or diopside-tremolite mineralization, and in the second case – with contact metasomatic zones in carbonate rocks (marbles).

Nephrite artefacts are known from prehistoric sites in Bulgaria since the Early Neolithic and they disappear at the end of the Chalcolithic period (Kostov et al., 2003; Kostov, Bakamska, 2004; Kostov, Genadieva, 2004; Kostov, 2005a; 2005b; 2007a; 2007b; Kostov, Lang, 2005; Kostov, Machev, 2007). The nephrite source is under discussion as no nephrite deposits (occurrences) have been reported on the Balkans. The wide distribution of this gemmological material and its use for prestigious and attractive artefacts (Nikolov, 2005) during the mentioned prehistoric periods gives the opportunity for searching of local sources on the territory of southern Bulgaria and neighbouring countries on the Balkans where there is a suitable for nephrite formation geological setting with a lot of serpentinized ultrabasic rocks outcrops. Because of their abundance, fine design and most early appearance in Europe and worldwide, the nephrite artefacts are related to a newly introduced prehistoric Balkan “nephrite culture” in analogy to the later in age Chinese “nephrite cultures” (Kostov, 2005b).

The chemical compositions of the nephrite artefacts from some of the Neolithic sites in Bulgaria are close (Kostov, 2007a; 2007b; N15-17). The high FeO content in some analyses will transfer the nephrite from the field of tremolite in the field of actinolite (Leake et al., 1997; for chemical analyses see Letnikov, Sekerin, 1983; Hung et al., 2006). For a more precise structural and chemical identification of some structural defects in nephrite, five samples are studied by electron paramagnetic resonance (EPR; or electron spin resonance in some publications, ESR) spectroscopy.

EPR spectra are recorded on a JEOL FA100 facility in the X-band (9.5 GHz; with standard conditions of the EPR spectra at a microwave power of 0.998 mW, modulation 100 kHz, time constant 4 and 8 minutes for different range of the corresponding magnetic field) at room temperature. The EPR spectra are recorded at different position of the magnetic field – 500 mT for eventual detection of broad signals and identification of the Fe³⁺ signal at g=4.3 and 100 mT for identification of electron-hole centers and trace elements in the g=2 region, where appears the 6-component signal of Mn²⁺.

For the EPR studies 5 samples of nephrite from artefacts were chosen, all of them found in prehistoric sites along the Struma River valley in South-West Bulgaria (previously analyzed by electron microprobe analyses; Kostov, 2007a; 2007b): one sample from Bulgarchevo (fragment of an axe from the south pit; B1, pale green, N870), two samples from Galabnik (fragments of small axes; G1 – pale green, N92/330; G2 – dark green, without number) and two samples from Kovachevo (fragments of small axe or wedge; K1 – pale green, N54499/2001; K2 – dark green, N46203/1999). The artefacts from Galabnik and Kovachevo are from the Early Neolithic and the sample from Bulgarchevo – probably from the Late Neolithic. For the EPR spectroscopy study a volume of 5-7 mm² material has been placed in a small quartz tube.

According to previous EPR studies in tremolite are identified paramagnetic centers Mn²⁺ (Bershov et al., 1966; Marfunin et

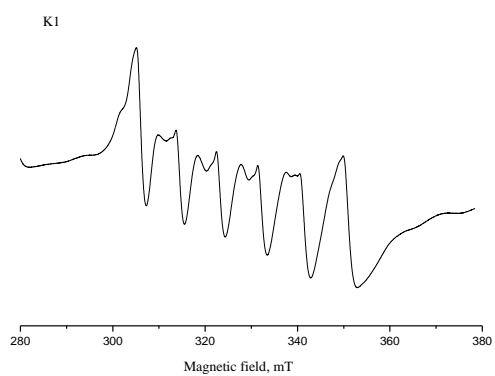
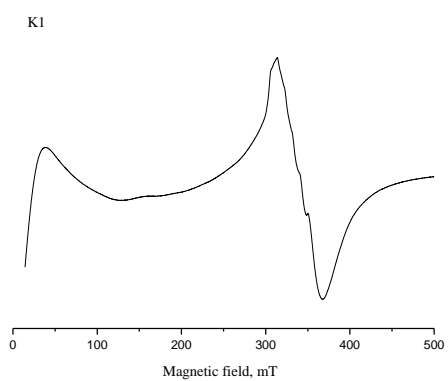
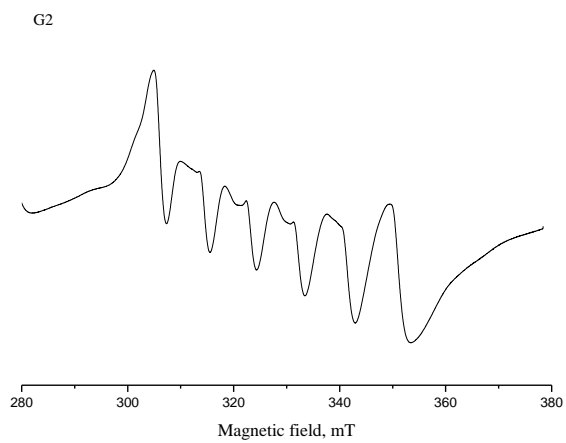
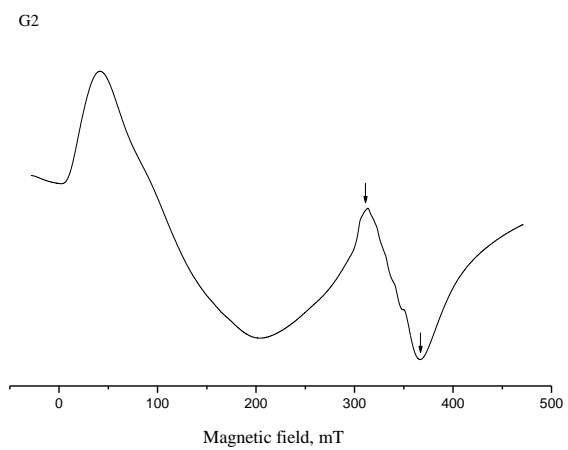
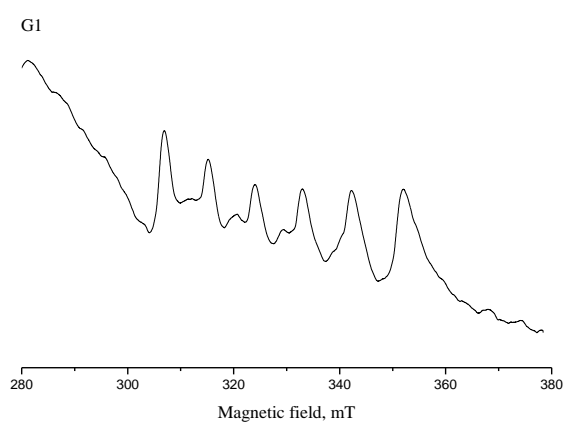
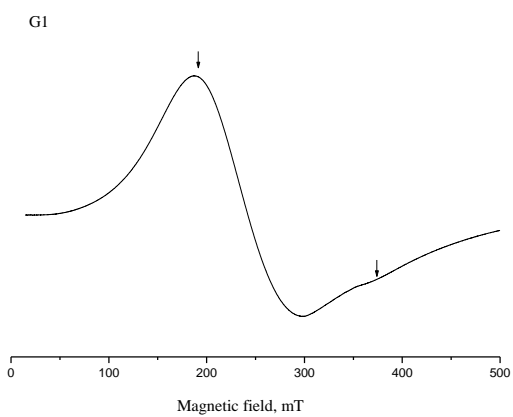
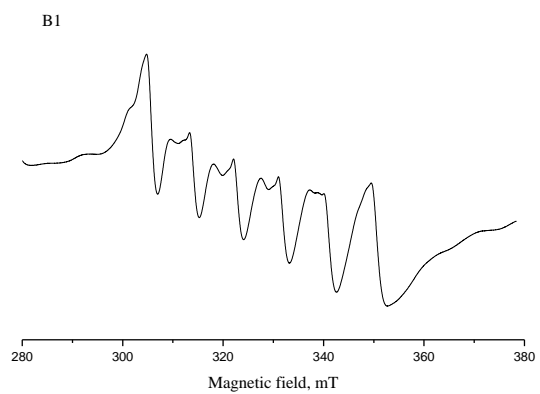
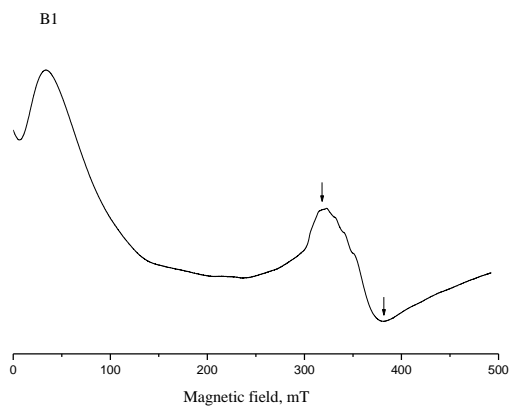
al., 1966; Manoogian, 1968; Golding et al., 1972; McGavin et al., 1982; Craighead Tennant et al., 2007; according to optical spectroscopy data – Bakhtin et al., 1979; Bakhtin, 1985), Fe³⁺ (McGavin et al., 1984; Craighead Tennant et al., 2007) and phosphorus-bearing groups (Bershov, 1970), and in actinolite – Mn²⁺ and Fe³⁺ (Gopal et al., 2004) (for reviews with data on tremolite-actinolite see Calas, 1988; Vassilikou-Dova, 1993). In the EPR spectra of amphibole also have been registered several other centers with a g-factor value about 2, all of them with a suggested hole nature (Matyash et al., 1980).

Three types of signals are identified in the EPR spectra of the studied samples of nephrite from Neolithic artefacts (Fig. 1). The first one is a weak signal of Fe³⁺ (with g~4.3; in tetrahedral sites in the structure), the second one – a strong and broad signal due to iron-bearing phases and/or Fe³⁺-Fe²⁺ clusters (with g~2 with a superimposed signal) and the third one – signal from Mn²⁺ (6-component signal at g~2 with a wide of ~50 mT). In sample G1 a very strong broad signal is detected (~100 mT; shifted to g~3) which is attributed most probably to numerous iron-bearing phase (this signal does not allow to identify other weaker signals from other paramagnetic centers).

Similar impurity centers are known in several minerals, as well as in natural glasses, including in perlitites from Bulgarian deposits (Kostov, Yanev, 1996). It is assumed, that the width of the signal at g~2 in the case with the iron clusters corresponds to their size (Calas, Petiau, 1983). A weak EPR signal from Fe³⁺ is detected in both samples from the Kovachevo site. Such signal has been registered without comment (Manoogian, 1968), but later it has been attributed to high-spin Fe³⁺ in unclear structural sites (McGavin et al., 1982). A signal from iron-bearing microphases or Fe³⁺-Fe²⁺ clusters is recorded in the spectra of all the samples with maximum intensity in the pale coloured sample from Kovachevo (K1).

The ion Mn²⁺ substitutes in the amphibole structure (with a tremolite to actinolite composition) both Ca²⁺ and Mg²⁺, with a specific EPR spectrum (⁵⁵Mn; spin 5/2; abundance 100%). The investigations in another band (Q; 94.1 GHz) display, that the well exposed six-component structure in the spectra is due to replacement in the structural position of Ca²⁺ by Mn²⁺ (McGavin et al., 1982; Craighead Tennant et al., 2007), and that is dominantly the position of the M₄ deformed polyhedron (Papike et al., 1969). In the studied samples Mn²⁺ has been registered in all the EPR spectra, even in those samples, where the element has not been detected by electron microprobe analysis. The arbitrary intensity of the EPR peaks corresponds to the manganese content – thus the EPR studies can be used for a quantitative or semiquantitative evaluation of the manganese impurity. It is in lower concentrations in the darker nephrite varieties (samples G2 and K2).

EPR data, especially for nephrite, are known published only for samples from New Zealand (Craighead Tennant et al., 2007) or for some sort of fibrous actinolite (Gopal et al., 2004). In both cases the EPR data are being correlated with data from other spectroscopic methods (the EPR spectra are similar to those, which are obtained from the Bulgarian samples).



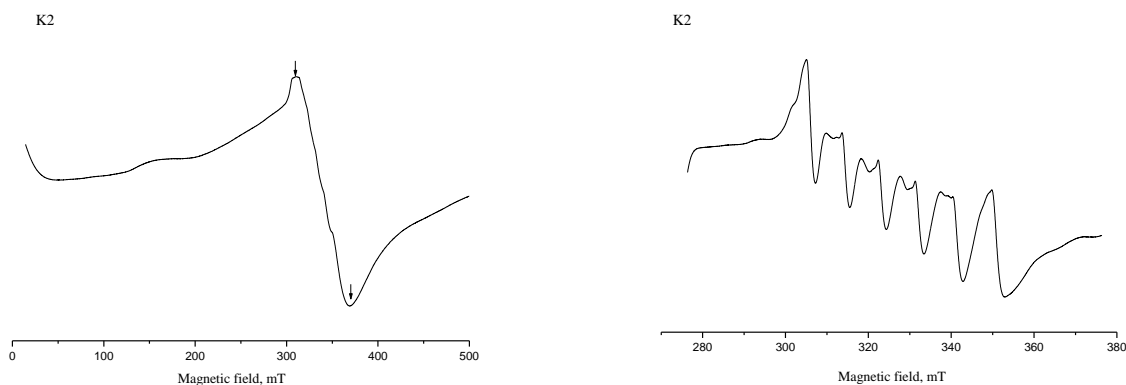


Fig. 1. ERP spectra of nephrite from Neolithic artefacts (left – width of the magnetic field 500 mT; right – width of the magnetic field 100 mT, the arrows show the range of the 6-component signal of Mn^{2+}): B1 – Bulgarchevo; G1 and G2 – Galabnik; K1 and K2 – Kovachevo (the same number of sample can be compared from their chemical analyses, Kostov, 2007b).

Attention has to be paid, during the EPR analyses of nephrite that the sample are not been contaminated with serpentine minerals (serpentine artefacts usually are close to nephrite artefacts in archaeological sites; Kostov, 2008), as according to EPR studies in antigorite one can be find the same impurities elements as Fe^{3+} (with g фактор ~ 4.3) and Mn^{2+} (six lines at $g \sim 2$; width 92.5 G) (Reddy et al., 2001).

According to Mössbauer spectroscopy data of pale green and dark green nephrites, it has been found that the spectra for tremolite and actinolite are practically identical, in both cases with two quadruple doublets from ions Fe^{2+} in two non-equivalent octahedral positions – the inner doublet of Fe^{2+} in M_2 sites, and the outer doublet correspondingly to Fe^{2+} in the M_1 and M_3 sites (Platonov et al., 1975; Sutorin, Zamaletdinov, 1984). According to some other data (Wilkins, 2003; Craighead Tennant et al., 2007) the inner doublet corresponds to Fe^{2+} in the M_4 sites.

The position of the iron ions is registered by Mössbauer spectroscopy (Burns, Greaves, 1971; Craighead Tennant et al., 2007; general data for the amphiboles compare in Matyash et al., 1980) and that of the Mn^{2+} (bands at 570 nm in the position of Ca^{2+} and at 620 nm in the position of Mg^{2+}), Cr^{3+} (690-700 nm) and Fe^{3+} (720-730 nm), rarely the center O- (450-500 nm) by X-ray luminescence data (together with thermoluminescence) of nephrites (Boroznovskaya et al., 2007). It has been stressed, that among the green nephrites of a serpentine origin the X-ray luminescence decreases in the presence of Fe^{2+} , and among the pale coloured nephrites from the carbonate rocks an intensive X-ray luminescence of Mn^{2+} and Cr^{3+} both is detected.

During the study of the optical spectra of nephrites from different deposits in general are obtained bands in the regions 21000-24000 cm^{-1} (from Fe^{2+} in octahedral sites), 14000-16000 cm^{-1} (with a significant importance for the intensity of the green colouration) or bands of charge transfer from transitions between iron ions of different charge in different octahedral sites Fe^{2+} (M_1) \rightarrow Fe^{3+} (M_2) (in charge for the bluish tint in some nephrites) and 10000-11000 cm^{-1} (from Fe^{2+} in octahedral sites in geometrically non-equivalent sites in the structure) (Platonov et al., 1975). The three-charge iron can be detected in the optical spectra by the charge transfer bands O^{2-}

\rightarrow Fe^{3+} with an increasing yellowish hue (for content over 1% Fe_2O_3), and the other important colouring agent – the ion Cr^{3+} has absorption bands with a complex nature about 14000-16000 and 22000-23000 cm^{-1} (Platonov et al., 1975). The colour of the studied nephrites from Russia and Kazakhstan varies in the region 507-576 nm, and the brightness – from 1.992 (dark gray) to 11.642% (white to a pale green colour), dominating being the samples in the range of the colour hue 545-565 nm and brightness 2.5-4% (Sutorin et al., 1980; Sutorin, Zamaletdinov, 1984). The mentioned data for nephrite correspond to amphiboles of a tremolite to actinolite composition (Bakhtin, 1985). The absorption band at 415 nm, which has been identified among the rare dark bluish nephrites, corresponds to an electron transfer of Mn^{2+} in an octahedral site (in the amphibole structure this is mostly the M_4 site) (Bakhtin et al., 1997). The absorption bands at 520, 560 and 800 nm in a manganese-bearing tremolite (hexagonite) are related to ions Mn^{3+} in an octahedral M_1 , M_2 and M_3 site (Bakhtin, 1985).

The data from the microprobe analysis of the nephrite samples and of the oxide inclusions in them, as well as the content of the trace elements according to spectroscopic data point out that at least two different mineral deposits (occurrences) can be suggested for their origin. The samples from the Kovachevo site can be placed in one group and the samples from the Galabnik and Bulgarchevo sites – in a second one. Visually spotted nephrite prehistoric implements from other sites in Bulgaria (for example from the Neolithic site Kurdjali or the Chalcolithic site at Varna II) have not been studied, and in this respect at least one additional unknown type of nephrite deposit (occurrence) has to be suggested for search on the territory of Bulgaria or on the territory of the near to the border southern Balkan countries.

Acknowledgements. The author is grateful to Prof. Dr. Sc. Nikola Yordanov (Institute of Catalyses, Bulgarian Academy of Sciences) for giving access to the EPR equipment, as well as to A. Bakamska (Historical Museum, Pernik), Dr. M. Grebska-Kulova and I. Kulov (Regional Historical Museum, Blagoevgrad) and E. Anastasova (National Archaeological Institute and Museum, Bulgarian Academy of Sciences) for the samples of nephrite artefacts.

References

- Bakhtin, A. I. 1976. Optical spectra of tremolite and actinolite. – *Crystallography*, 21, 5, 1036-1038 (in Russian).
- Bakhtin, A. I. 1985. *Rock-Forming Silicates: Optical Spectra, Crystal Chemistry, Colouration Tendencies and Typomorphism*. Kazan University, Kazan, 192 p. (in Russian)
- Bakhtin, A. I., O. E. Min'ko, V. M. Vinokurov. 1979. Optical spectra of ions Mn^{2+} in amphiboles. – In: *Spectroscopy of Minerals and Rocks*. Kazan University, Kazan, 3-7 (in Russian).
- Bakhtin, A. I., O. N. Lopatin, A. A. Konev. 1997. Nature of colour of Siberian nephrites. – *Izvestiya VUZ, Geologiya i Razvedka*, 6, 145-147 (in Russian).
- Bershov, L. V. 1970. EPR spectra and electronic composition of some phosphorus-bearing radicals. – *Theoretical and Experimental Chemistry*, 6, 3, 397-402 (in Russian).
- Bershov, L. V., A. S. Marfunin, R. I. Mineeva. 1966. Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in tremolite. – *Geochemistry*, 4, 464-466 (in Russian).
- Boroznovskaya, N. N., L. A. Zpyryanova, I. N. Golubitskaya, V. M. Klimkin. 2007. Luminescence and colour of nephrite as reflection of its internal composition. – In: *Crystal Chemistry and Crystal Morphology of Minerals*. Sankt Petersburg, 232-234.
- Burns, R. G., C. J. Greaves. 1971. Correlation of infrared and Mössbauer site population measurements of actinolites. – *Amer. Mineral.*, 56, 2010-2033.
- Calas, G. 1988. Electron paramagnetic resonance. – In: *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy*, 18, 513-571.
- Calas, G., J. Petiau. 1983. Structure of oxide glasses: spectroscopic studies of local order and crystallochemistry. Geochemical implications. – *Bull. Minéral.*, 106, 1-2, 33-55.
- Craighead Tennant, W., R. F. C. Claridge, C. A. McCammon, A. I. Smirnov, R. J. Beck. 2005. Structural studies of New Zealand pounamu using Mössbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance. – *J. Royal Society of New Zealand*, 35, 4, 385-398.
- Dorling, M., J. Zussman. 1985. An investigation of nephrite jade by electron microscopy. – *Miner. Mag.*, 49, 1, 31-36.
- Golding, R. M., R. H. Newman, A. D. Rae, W. C. Tennant. 1972. Single crystal ESR study of Mn^{2+} in natural tremolite. – *J. Chem. Phys.*, 57, 5, 1912-1918.
- Gopal, N. O., K. V. Narasimhulu, J. L. Rao. 2004. EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of actinolite mineral. – *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 11, 2441-2448.
- Harlow, G. E., S. S. Sorensen. 2001. Jade: occurrence and metasomatic origin. – *The Australian Gemmologist*, 21, 7-10.
- Hawthorne, F. C. 1981. Crystal chemistry of the amphiboles. – In: *Amphiboles and Other Hydrated Pyriboles – Mineralogy* (Ed. by D. R. Veblen). *Reviews in Mineralogy*, 9A, 1-102.
- Hawthorne, F. C., R. Oberti. 2007. Amphiboles: crystal chemistry. – In: *Amphiboles. Reviews in Mineralogy*, 67, 1-54.
- Hung, H.-C., Y. Iizuka, P. Bellwood. 2006. Taiwan jade in the context of Southeast Asian archaeology. – In: E. A. Bacus, I. C. Glover and V. C. Pigot (Eds.) *Uncovering Southeast Asia's Past*. The British Museum, London, National University Press, Singapore, 203-215.
- Kostov, R. I. 2003. *Precious Minerals: Testing, Distribution, Cutting, History and Application (Gemmology)*. Pensoft, Sofia-Moscow, X, 453 p. (in Bulgarian)
- Kostov, R. I. 2005a. Gemmological characteristics of the nephrite prehistoric (Neolithic and Chalcolithic) artefacts from the territory of Bulgaria. – *Ann. Sofia University, Faculty of Geology and Geography*, 97, Part 1, Geology, 55-75 (in Bulgarian with an English abstract).
- Kostov, R. I. 2005b. Gemmological significance of the prehistoric Balkan "nephrite culture" (cases from Bulgaria). – *Ann. University of Mining and Geology*, 48, Part 1, Geology and Geophysics, 91-94.
- Kostov, R. I. 2007a. *Archaeomineralogy of Neolithic and Chalcolithic Artefacts from Bulgaria and their Significance to Gemmology*. Publishing House "St. Ivan Rilski", Sofia, 126 p., I-VIII (in Bulgarian with an English summary).
- Kostov, R. I. 2007b. Chemical composition of nephrite Neolithic artefacts from Bulgaria in comparison to analyses from world deposits. – *Ann. University of Mining and Geology*, 50, Part 1, Geology and Geophysics, 55-60 (in Bulgarian with an English summary).
- Kostov, R. I. 2008. Mineralogical peculiarities of antigorite serpentinite as a raw material among the Neolithic and Chalcolithic artefacts on the territory of Bulgaria. – In: *The Varna Chalcolithic Necropolis and Problems of the Prehistory of South-East Europe* (Ed. by V. Slavchev). *Acta Musei Varnaensis*, 6, 61-70 (in Bulgarian with an English summary).
- Kostov, R. I., A. Bakamska. 2004. Nephrite artefacts from the Early Neolithic settlement Galabnic, district of Pernik. – *Geology and Mineral Resources*, 4, 38-43 (in Bulgarian with an English summary).
- Kostov, R. I., V. Genadieva. 2004. Nephrite-jade prehistoric artefacts from the region of Kyustendil. – *Mining and Geology*, 10, 35-37 (in Bulgarian with an English summary).
- Kostov, R. I., F. Lang. 2005. Nephrite artefacts from the Karanovo prehistoric site, Bulgaria. – *Geology and Mineral Resources*, 12, 9, 35-39.
- Kostov, R. I., Ph. Machev. 2008. Mineralogical and petrographic characteristics of nephrite and other stone artefacts from the Neolithic site Kovachevo in Southwest Bulgaria. – In: *National Conference "Prehistoric Studies in Bulgaria: New Challenges"* (Ed. by M. Gyurova). *Peshtera*, 26-29 April 2006, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 70-78 (in Bulgarian with an English summary).
- Kostov, R. I., Y. Yanev. 1996. EPR data on volcanic siliceous glasses from the Eastern Rhodopes (Bulgaria) and the Lipari Island (Italy). – *Appl. Magn. Resonance*, 10, 431-438.
- Kostov, R. I., V. Pelevina, V. S. Slavchev. 2003. Mineralogical and gemmological characteristics of the non-metallic jewellery objects from the Middle Chalcolithic necropolis Varna II. – *Geology and Mineral Resources*, 9, 23-26 (in Bulgarian with an English summary).
- Kovalenko, I. V., I. P. Khadji, V. S. Kovalenko, A. F. Svidirenko. 1985. Peculiarities of the microstructure and composition of nephrites of ultramafic origin. – *Zap. Vses. Mineral. Obsht.*, 114, 6, 707-712 (in Russian).
- Leake, B. E., A. R. Woolley, C. E. S. Arps, W. D. Birch, M. C. Gilbert, J. D. Grice, F. C. Hawthorne, A. Kato, H. J. Kisch, V. G. Krivovichev, K. Linthout, J. Laird, J. A. Mandarino, W. V. Maresch, E. H. Nickel, N. M. S. Rock, J. C.

- Schumacher, D. C. Smith, N. C. N. Stephenson, L. Ungaretti, E. J. W. Whittaker, G. Youzhi. 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. – *The Canadian Mineralogist*, 35, 219-246.
- Letnikov, F. A., A. N. Sekerin. 1983. Peculiarities of the composition and genesis of nephrites from the Sayan-Baikal mountain region. – In: *Mineralogy and Genesis of Coloured Stones in Eastern Siberia*. Nauka, Novosibirsk, 96-103 (in Russian).
- Mallinson, L. G., D. A. Jefferson, J. M. Thomas, J. L. Hutchinson. 1980. The internal structure of nephrite. – *Royal Soc. London Phil. Trans. A*, 295, 537-551.
- Manoogian, A. 1968. Intensity of allowed and forbidden electron spin resonance lines of Mn²⁺ in tremolite. – *Can. J. Physics*, 48, 1029-1033.
- Marfunin, A. S., L. V. Bershov, R. M. Mineeva. 1966. La résonance paramagnétique électronique de l'ion VO²⁺ dans le sphène et l'apophyllite et de l'ion Mn²⁺ dans la trémolite, l'apophyllite et la scheelite. – *Bull. Soc. Franç. Minér. Cristall.*, 89, 177-189.
- Matyash, I. V., A. M. Kalichenko, A. S. Litovchenko, V. P. Ivanitskiy, E. V. Pol'shin, A. I. Mel'nikov. 1980. *Radiospectroscopy of Micas and Amphiboles*. Naukova Dumka, Kiev, 188 p. (in Russian)
- McGavin, D. G., R. A. Palmer, W. C. Tennant, S. D. Devine. 1982. Use of ultrasonically modulated electron resonance to study s-state ions in mineral crystals: Mn²⁺, Fe³⁺ in tremolite. – *Physics and Chemistry of Minerals*, 8, 5, 200-205.
- Nikolov, V. 2005. Prestige and signs of prestige in the Neolithic society. – *Arheologiya (Archaeology)*, 1-4, 7-17 (in Bulgarian).
- Ostrovskaya, I. V. 1981. Tremolite. – In: *Minerals. T. III. Part 3*. Nauka, Moscow, 82 (in Russian).
- Papike, J. J., M. Ross, J. R. Clark. 1969. Crystal-chemical characteristics of clinoamphiboles based on five new structure refinements. – *Miner. Soc. Amer., Special Paper*, 2, 117-136.
- Platonov, A. N., V. N. Belichenko, L. V. Nikol'skaya, E. V. Pol'shin. 1975. About the colour of nephrites. – *Konstitutsiya i Svoistv Mineralov*, 9, 52-58 (in Russian).
- Poole, Ch. P., Jr., J. R. H. Farach, T. P. Bishop. 1978. Electron spin resonance of minerals. Part II. Silicates. – *Magn. Res. Rev.*, 4, 4, 225-289.
- Reddy, S. N., R. V. S. S. N. Ravikumar, B. J. Reddy, Y. P. Reddy, P. S. Rao. 2001. Spectroscopic investigations on Fe³⁺, Fe²⁺ and Mn²⁺ bearing antigorite mineral. – *N. Jb. Mineral. Mh.*, 6, 261-270.
- Suturin, N. A., P. S. Zamaletdinov. 1984. *Nephrites*. Nauka, Novosibirsk, 150 p. (in Russian)
- Suturin, N. A., P. S. Zamaletdinov, F. A. Letnikov, A. P. Sekerin, G. V. Burmakina, T. A. Suturina, A. N. Platonov, V. N. Belichenko, A. Ya. Vohmentsev. 1980. Mineralogy and genesis of nephrites in the USSR. – In: *Samotsveti (Gemstones)*. Nauka, Leningrad, 87-97 (in Russian).
- Vassilikou-Dova, A. B. 1993. EPR-determined site distribution of low concentrations of transition metal ions in minerals: review and predictions. – *Amer. Mineral.*, 78, 1-2, 49-55.
- Verkouteren, J. R., A. G. Wylie. 2000. The tremolite-actinolite-ferro-actinolite series: systematic relationships among cell parameters, composition, optical properties, and habit, and evidence of discontinuities. – *Amer. Mineral.*, 85, 1239-1354.
- Wilkins, C. J., W. Craighead Tennant, B. E. Willianson, C. A. McCammon. 2003. Spectroscopic and related evidence on the coloring and constitution of New Zealand jade. – *Amer. Mineral.*, 88, 8-9, 1336-1344.

Recommended for publication by
Chair of "Mineralogy and Petrography", FGP

HYDROCHEMICAL MODEL OF CO₂ INJECTION INTO THE LOWER BADENIAN AQUIFER WITHIN THE UPPER SILESIAN COAL BASIN (CZECH REPUBLIC)

Krzysztof Labus

Silesian University of Technology, Institute for Applied Geology, 44-100 Gliwice, 2 Akademicka St, Poland; krzysztof.labus@polsl.pl

ABSTRACT. The paper presents an example of the CO₂ storage dynamic behavior model for a potential host rock from the USCB – the Dębowiec Fm. sandstone. The modeling was performed assuming the formation pressure at the level of 70 bar. The zone of changes in the gas-water-rock system, for the assumed parameters and for a short injection time (100 days) does not exceed 60 m from the center of injection well. The main reaction that rules CO₂ trapping is albite dissolution, and dawsonite precipitation. Mineral-trapping capacity, for a period of 20000 years, calculated according to the results of modeling for the example rock, is close to 1.9 kgCO₂/m³, and the solubility trapping capacity equals to almost 1 kg CO₂/m³ of formation.

ХИДРОХИМИЧЕН МОДЕЛ НА СО₂ НАГНЕТЯВАНЕ В ДОЛНОБАДЕНСКАТА ВОДОНОСНА СТРУКТУРА НА ГОРНОСИЛЕЗИЙКИЯ ВЪГЛИЩЕН БАСЕЙН (РЕПУБЛИКА ЧЕХИЯ)

Кристоф Лабус

Силезийски Технологичен университет, Институт по приложна геология, 44-100, Гривице, 2 ул. Академическа, Полша; krzysztof.labus@polsl.pl

РЕЗЮМЕ. В статията се представя модел на динамичното поведение на СО₂ при подземното му съхраняване в потенциално вместващи скали от Горносилезийкия въглищен басейн – Дębowiec пясъчничова формация. Моделирането предвижда създаване на налягания от 70 бар. Зоната на въздействие върху системата газ-вода-скала, за относително кратко време за нагнетяване (100 дни) не превишава 60 м от центъра на нагнетателния сондаж. Основната реакция, която се осъществява в резултат на нагнетяването на СО₂ е разтваряне на албита и утаяването на даусонит. Минералното разтваряне, която се формира за период от 20000 години изчислено в резултат на моделиране върху експерименталния пласт, съставлява 1.9 kgCO₂/m³, а разтворителното съхраняване възлиза на около 1.0 kg CO₂/m³.

Introduction

According to the Directive of the European Parliament and of the Council on the geological storage of carbon dioxide – CO₂ storage is considered as a technology that will contribute to mitigating climate change. Stabilization of greenhouse gas concentrations in the atmosphere at a level preventing anthropogenic interference with the climate system is the main objective of the UN Framework Convention on Climate Change, which was approved by the Council. Article 4 of the Directive - Selection of storage sites-qualifies the Member States right to determine the areas from which storage sites may be selected in accordance to the requirements of this Directive. The suitability of a geological formation for use as a storage site shall be determined through an evaluation and assessment of the potential storage formation.

Perspective localities for CO₂ sequestration in Poland comprise mainly the oil and gas fields, coal seams, and saline aquifers within Mesozoic anticlinal structures of Central Poland. Results of numerous tests (White et al., 2005) prove however, the possibility of long-term binding of injected CO₂ also in the structures other than distinct anticlines. In this context, also the saline aquifers of Tertiary and of Carboniferous productive formation of the Upper Silesian Coal

Basin (USCB), on the borderland of Poland and Czech Republic (Fig. 1), are interesting as potential greenhouse gases repositories (Labus, 2008). This work gives an example of the storage dynamic behavior characterisation for a potential host rock from the USCB. The following issues are presented: reactive processes (the reactions of the injected CO₂ with the rock matrix); short and long-term simulations (to establish CO₂ impact and behaviour over decades and millennia including the rate of dissolution of CO₂ in water); changes in formation fluid (pore water) chemistry and subsequent reactions (e.g. pH change, mineral formation).

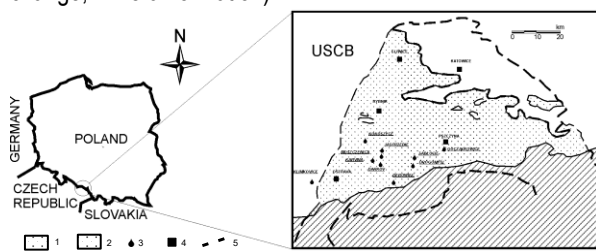


Fig. 1. The Upper Silesian Coal Basin – USCB (Labus, Grmela, 2003): 1 – Tertiary overburden; 2 – Carpathians; 3 – medicinal waters exploitation; 4 – towns; 5 – borders of the USCB

Hydrogeology

The main, primary hydrostructures of the area are the multiaquifer formations of: Quaternary, Tertiary and Carboniferous. Considering the carbon dioxide sequestration the latter two ones might be taken into account. The example of potential host rock presented in this paper belongs to the Tertiary coarse-grained sediments of Lower Badenian that fill deep depressions in the roof of Carboniferous formation and, considering the conditions of coal exploitation, form the most important hydrostructure within the Czech part of the Upper Silesian Coal Basin (Fig. 2).

Two hydrochemical environments were defined in this structure (Labus, Grmela, 2004). The environment I covers the western part of the Bludovice depression, NE slope of the Ostrava-Karvina Ridge and the Rychvald depression. Waters of the $\text{HCO}_3\text{-(SO}_4\text{-Cl) - Na(Ca-Mg)}$ type occur in the western part of the environment I, while waters of Cl-Na type are observed in its remaining part. Exclusively stagnant waters of the Cl-Na type represent the environment II – typical mainly for the Detmarovice depression (Labus, Grmela, 2004). The deepest parts of the Detmarovice depression reach 700 m below sea level, and up to 1100 m in case of the Bludovice depression. Maximal thicknesses of the analysed sediments reaches 268 m (Hufova, 1971).

Hydrochemical modeling – method

Simulations of water-rock-gas interactions were performed with use of the Geochemist's Workbench (GWB) 7.0.1. – geochemical software (Bethke, 2008). The GWB package was used for equilibrium, and kinetic modeling of gas-brine-water system. The reactions quality and progress were monitored and their effects on mineral sequestration capacity (CO_2 trapping in form of carbonates) were calculated. The kinetic transport modeling was carried out in order to evaluate changes in the hydrogeochemical environment of the formation, due to the injection and CO_2 storage. This enabled the assessment of volumes and amounts of mineral phase precipitating or being dissolved during the simulated reactions, and amounts of CO_2 sequestered. The model required the thermodynamic data for the reacting minerals, their abundance in the assemblage within the host rock (tab. 1), relative fraction of pore water and the information on its physic-chemical parameters (Table 2).

Composition of mineral assemblage was determined by means of planimetric analysis of thin sections, using Axioscope Zeiss Microscope (Fig. 3). Additional XRD analysis was performed on HZG-4 X-ray diffractometer, with the use of $\text{CuK}\alpha$ lamp in the following conditions: voltage 30kV, intensity 20 mA, angle range 2 theta 4-64°, step 0.02°. For determining the porosimetric properties of the examined rocks the Mercury Intrusion Porosimetry (Autopore 9220 Micrometrics Injection Porosimeter) was used. Reaction models required the input of the mineral specific surface areas – SSA. They were calculated assuming spherical grains of different diameters for sandstones and fine-grained rocks.

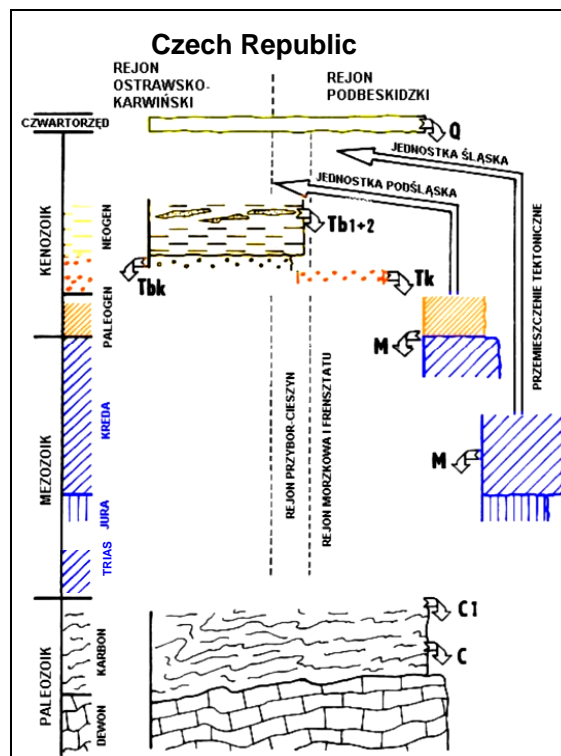


Fig. 2. Hydrostratigraphical profile of the Czech part of the USCBC (after Labus, Grmela, 2003): Q – Quaternary complex; T_b , T_{b1+2} – waters of Lower Badenian sandy horizons within clayey cover of the Carboniferous complex (Skawina Formation); T_{bk} – waters of sandy-gravel sediments of Lower Badenian (Dębowiec Formation); T_k – waters of sandy and sandstone aquifers of autochthonous Carpatian; M – fissure waters of the Subsilesian Nappes; C_1 – fissure and pore waters of Carboniferous; C – waters of fissure-fault system of upper Carboniferous and its basement. Arrows indicate the possibility of groundwater downward migration into the deeper aquifers

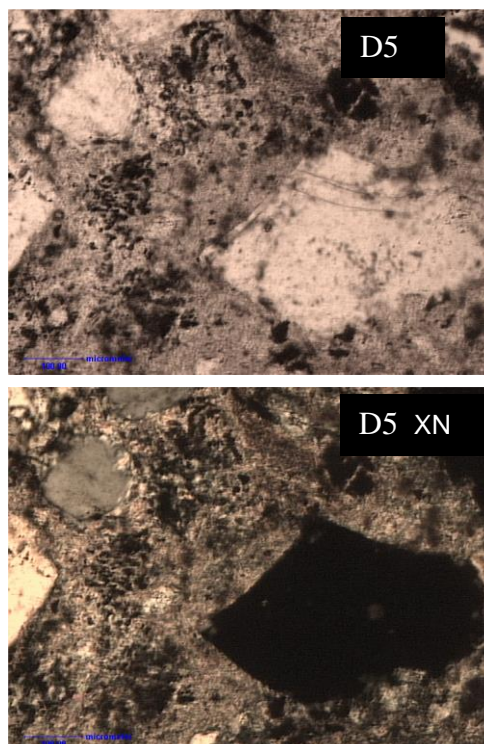


Fig. 3. Microscopic photos of rock sample thin section (symbol: XN – crossed Nicols); D5 – poorly sorted sandstone, highly porous; feldspar crystals deeply kaolinized; sericite-loamy-ferruginous matrix

Table 1

Composition of mineral assemblage, specific surface areas, kinetic rate parameters at 25°C (Palandri, Kharaka, 2004) and recalculated values for 30°C, considered in the model. Lower Badenian Dębowiec Fm.NP631 well.

| Mineral | [vol%] | SSA [cm ² /g] | Kinetic rate parameters | | |
|-----------------------------------------------|--------|-----------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| | | | k ₂₅ [mol/m ² s ⁻¹] | E _A [J · mol ⁻¹] | k ₃₀ [mol/m ² s ⁻¹] |
| Quartz | 75 | 2,27 | 1,02 · 10 ⁻¹⁴ | 87,6 | 1,83 · 10 ⁻¹⁴ |
| Albite | 2 | 6,95 | 9,12 · 10 ⁻¹³ | 69,8 | 1,45 · 10 ⁻¹² |
| K-feldspar | 8 | 7,11 | 3,89 · 10 ⁻¹³ | 38,0 | 5,01 · 10 ⁻¹³ |
| Muscovite | 5 | 105,98 | 2,82 · 10 ⁻¹⁴ | 22,0 | 3,26 · 10 ⁻¹⁴ |
| Illite | 3 | 108,75 | 8,91 · 10 ⁻¹⁶ | 14,0 | 9,78 · 10 ⁻¹⁶ |
| Kaolinite | 7 | 1156,49 | 1,00 · 10 ⁻¹³ | 22,2 | 1,16 · 10 ⁻¹³ |
| SSA- Specific surface areas of mineral grains | | | | | |

The modeling was performed assuming the formation pressure at the level of hydrostatic pressure of 70 bar. As the utilized software – GWB – requires the gas pressure input in form of fugacity - a measure of a chemical potential in the form of adjusted pressure. The appropriate value (tab. 1) was calculated using on-line calculator of The Duan Group: <http://www.geochem-model.org/models/co2/> (Duan et al., 2006).

Temperature values were estimated basing on the direct measurements and archival data (Karwasiecka, 1996, 2001). Analyses of the formation water were carried out using standard methods; they include also the results of *in situ* measurements, assuring the quality of interpretation. The chemical composition of the formation water in the aquifer – host rock for the purpose of the simulation was obtained by equilibration of the formation water with the minerals assemblage typical for the modeled environment.

Table 2

Initial composition of aquifer pore waters used in the computer simulation

| Parameter | Unit | Aquifer |
|-------------------------------|-------|---------|
| Porosity | - | 0,05 |
| f _{CO2} | bar | 47 |
| T | °C | 30 |
| Na ⁺ | mg/kg | 12270 |
| K ⁺ | mg/kg | 5,9 |
| Ca ²⁺ | mg/kg | 964 |
| Mg ²⁺ | mg/kg | 105,2 |
| Sr | mg/kg | - |
| HCO ₃ ⁻ | mg/kg | 38,1 |
| Cl ⁻ | mg/kg | 20910 |
| SO ₄ ²⁻ | mg/kg | 5,88 |
| SiO ₂ (aq) | mg/kg | 8,86 |
| Al ³⁺ | mg/kg | 0,004 |
| Fe ²⁺ | mg/kg | 0,7 |
| pH | - | 7,37 |
| TDS | mg/kg | 34311 |

The following kinetic dissolution/precipitation rate equation, simplified after Lasaga (1984) was used in the calculations:

$$r_k = A_s k_T \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (1)$$

where: r_k – reaction rate ([mol·s⁻¹]; dissolution – $r_k > 0$, precipitation – $r_k < 0$),

A_s – mineral's surface area [cm²],

k_T – rate constant [mol·cm⁻²·s⁻¹] at the temperature T

Q – activity product

K – equilibrium reaction for the dissolution reaction

According to the above equation a given mineral precipitates when it is supersaturated or dissolves when it is undersaturated at a rate proportional to its rate constant and the surface area.

Reactive transport model; trapping capacity

The X1t program (part of the GWB) was used to model reactive transport in radial dimension (Fig. 4). The transport calculation take into account the movement of groundwater and the transport of chemical species dissolved in it by advection, the movement of groundwater through the subsurface, hydrodynamic dispersion, the mechanical mixing within the groundwater flow, and molecular diffusion. The domain was designed in a manner enabling the simulation of the processes within the space situated around the CO₂ injection well. The model accounts for the nature of hydrochemical phenomena rather than for the real scale of their spatial range.

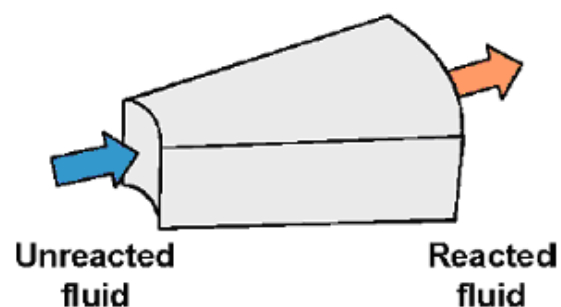
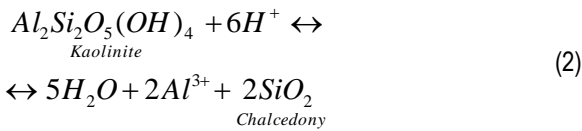


Fig. 4. Scheme of model domain

The following parameters were defined: injection well radius: 10 cm, outer radius of the domain: 100 m, height of a single cell: 5 cm, domain angle: 0.1 rad, number of cells: 10, diffusion coeff.: 10⁻⁶ cm²/s, injection pressure: 71 bar.

Modeling was performed in two stages. The first one was aimed at simulating the immediate changes in the aquifer and insulating rocks impacted by the beginning of CO₂ injection (100 days), the second – enabled assessment of long-term effects of sequestration – 20000 years (20 ka).

During the CO₂ injection into the sandstone of the Dębowiec Formation – hydrolysis of kaolinite leads to the production of chalcedony (Fig. 5):



The CO₂ fugacity reaches the value of 47 bar, and concentrations of CO₂ (aq) rise from: 0.00003 to 1.321M, and HCO₃⁻ from 0.0004 to 0.0026M. Pore fluid reaction drops from 7.37 to 3.44 pH. Increase of porosity amount to relative 4%.

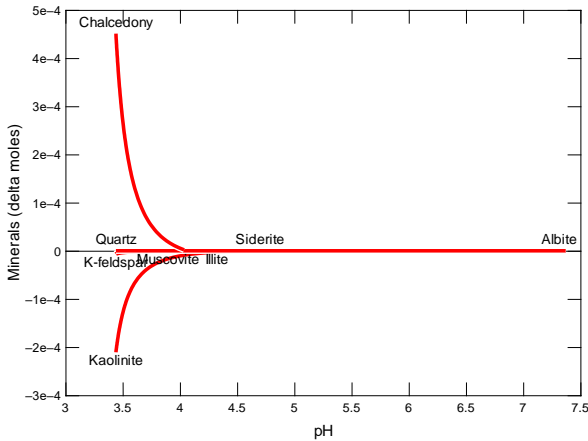
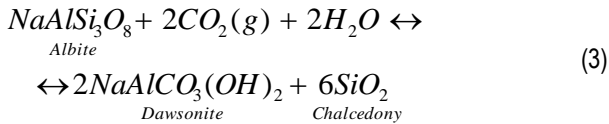
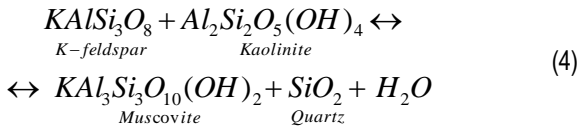


Fig. 5. Changes of minerals quantities as function of pH on the stage of the injection – D5 sample

Analysis of the hydrochemical processes, during the sequestration stage, within the different cells of the domain: 5, 15 and 25 m, is possible on the basis of the Figs. 6 and 7. In this stage, for the period of 20 ka, within the cells situated at 5 and 15 meters from the injection point, the main reaction that rules CO₂ trapping is albite (NaAlSi₃O₈) dissolution, and dawsonite precipitation:



In the zones more distant to the injection well (Fig. 6-7), the CO₂ mineral trapping is not registered. The main reaction that modifies the proportions between the rock matrix components is the dissolution of k-feldspar and kaolinite and chalcedony and muscovite precipitation.



The CO₂ fugacity reaches 17 bar after a stable decay. CO_{2(aq)} concentration drops to 0.48M, while HCO₃⁻ rises to 0.013M. The pH goes up to the value of 4.6, and the total porosity lowers slightly to 0.048.

The zone of changes in the gas-water-rock system, for the assumed parameters and for a short injection time does not exceed 60m from the center of injection well. During the sequestration stage the CO₂ fugacity – drops significantly to the value of about 10 bar within the distance of 5m from the injection well (Fig. 6). At the same time a drop of CO_{2(aq)} and HCO₃⁻ concentrations is noted. The pH, increases to the value of natural background, reached at the distance of 25 m from

the injection point (Fig. 6). Relative change in porosity does not exceed 4% (0.002).

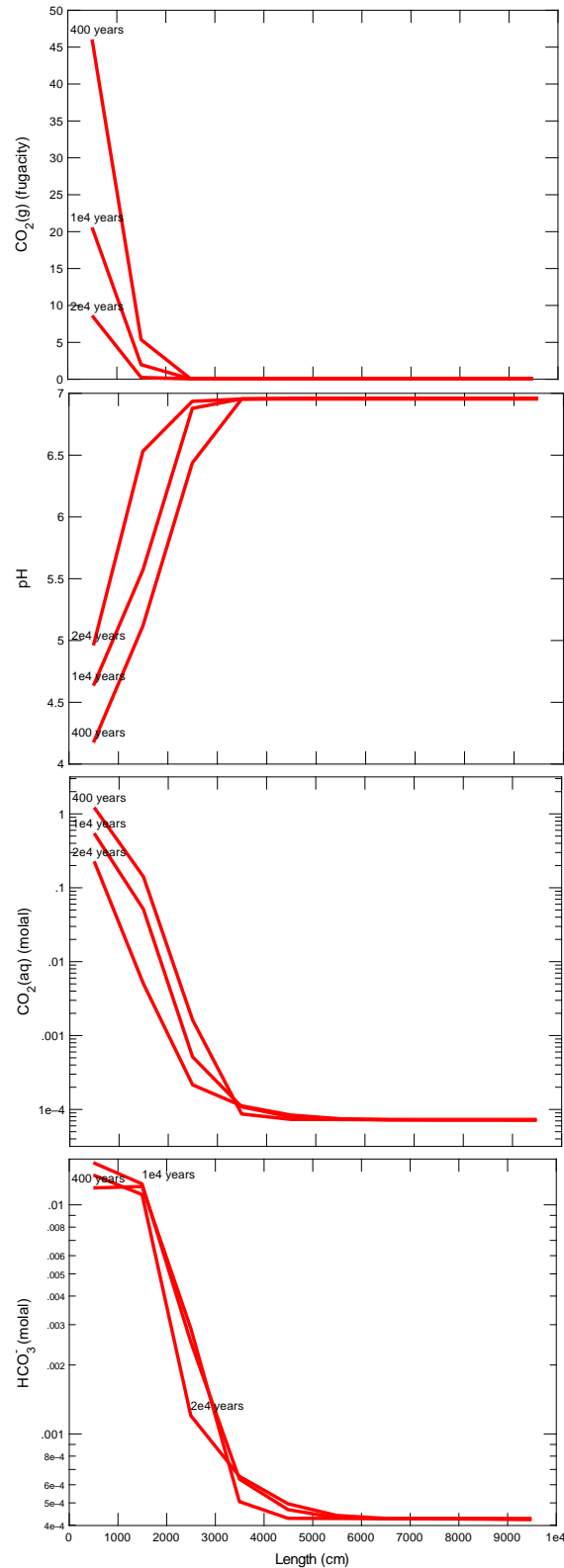


Fig. 6. Changes in: fCO₂, pH, concentrations of CO_{2(aq)} and HCO₃⁻, pH, after 0,4, 1,0, and 2ka as function of distance from the injection point

Mineral-trapping capacity was calculated basing on the quantity of newly precipitated dawsonite – Fig. 8. Its value, determined for the first cell – representing the injection point into the Dębowiec Fm. sandstone aquifer – is close to 1.9 kgCO₂/m³.

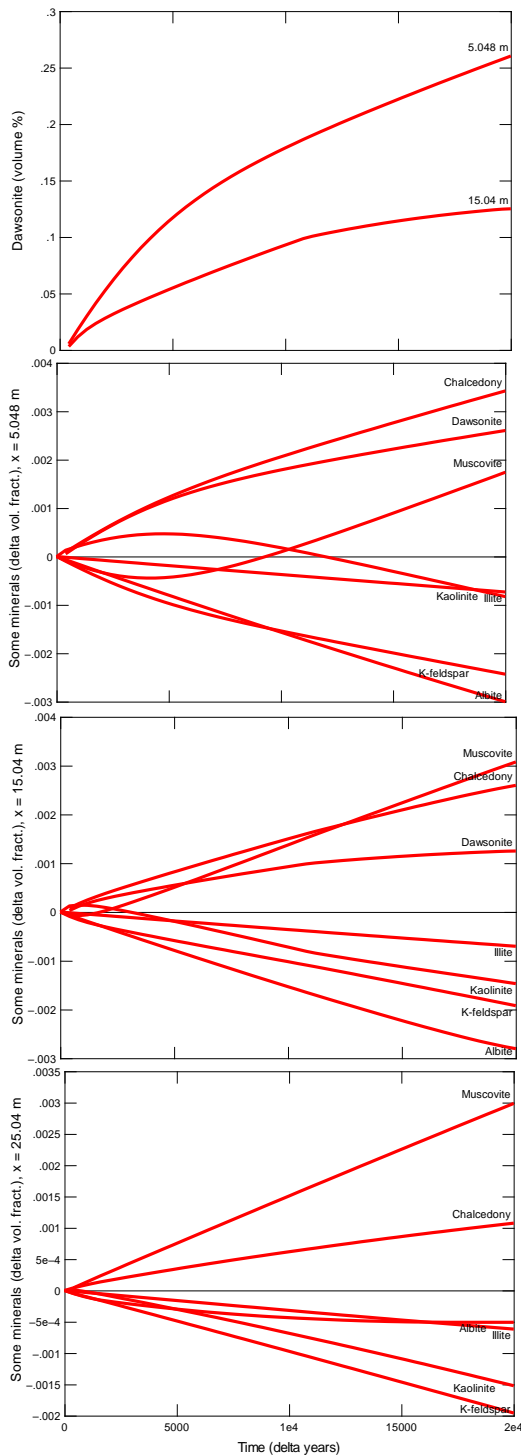


Fig. 7. Changes of minerals volume in the different domain cells: 5, 15 and 25 m from the injection point

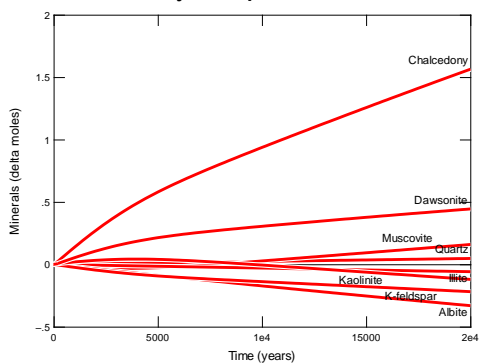


Fig. 8. Changes of minerals quantities in 20ka after the injection termination – D5 sample – the injection point

This value is approximately 2-3 times lower than the ones obtained in simulations regarding other geologic formations considered as perspective CO₂ repositories (eg. Xu et al., 2003; Labus, 2008). Solubility trapping capacity (calculated basing on simulated pore water chemistry) for the modeled formation equals to almost 1 kg CO₂/m³ (Table 3).

Table 3. Values of porosity, mineral and dissolution trapping capacity of analyzed formation

| | | |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| Porosity | n_p - primary - 0 ka | 0.050 |
| | n_f - final - 20 ka | 0.048 |
| Precipitating Minerals mol/UVR | Dawsonite | 0.445 |
| | Dolomite | - |
| | Siderite | - |
| Dissolution mol/UVR | Siderite | - |
| | Kalcite | - |
| CO ₂ Mineral trapping | mol/UVR | 0.445 |
| | kg/m ³ | 1.861 |
| CO ₂ Solubility trapping | as HCO ₃ ⁻ g/l | 28.7 |
| | kg CO ₂ /m ³ | 0.994 |
| SUM [kg CO ₂ /m ³] | | 2.855 |

References

- Bethke, C. M. 2008. *Geochemical and biogeochemical reaction modeling*. Cambridge University Press, Cambridge, 543 p.
- Duan, Z. H., R. Sun, C. Zhu, I. M. Chou. 2006. An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. – *Marine Chem.*, 98, 2-4, 131-139.
- Hufova, E. 1971. *Hydrogeologický průzkum vymitin OKR. Český Geologický Úřad*. Ostrava (unpublished).
- Karwasiecka, M. 1996. *Geothermal Atlas of the Upper Silesian Coal Basin*. PGI. Warsaw.
- Karwasiecka, M. 2001. The geothermal field of the Upper Silesian Coal Basin. – *Proc. Intern. Sci. Conference Geothermal Energy in Underground Mines. 21-23.XI.2001, Ustroń, Poland*, 41-49.
- Lasaga, A. C. 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. – *J. Geophys. Res.*, 89, 4009-4025.
- Labus, K., A. Grmela. 2003. Iodine-Bromide waters in the Upper Silesian Coal Basin – properties and perspectives for utilization. – *Proceedings VII IWA International Conference Diffuse Pollution and Basin Management, Dublin 17-22.08.2003*.
- Labus, K., A. Grmela. 2004. Lateralne zróżnicowanie chemizmu wód podziemnych w utworach formacji dębowieckiej czeskiej części Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. – *Gosp. Sur. Min.*, 20, 109-127.
- Labus, K., A. Grmela, N. Rapantova. 2008. Groundwater in the overburden of the Upper Silesian Coal Basin. – *W: Rapantova, N., Hrkal, Z. (Eds.). Proc. 10th International Mine Water Association Congress, Karlovy Vary, Czech Republic*. 285-288.
- Palndri, J. L., Y. K. Kharaka. 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for

application to geochemical modeling. – *US Geol. Surv. Open File Report 1068*, 1-64.

Xu, T., J. A. Apps, K. Pruess. 2003. Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂

disposal in deep arenaceous formations. – *J. Geophys. Res. 108 (B2)*, 2071-2084.

Recommended for publication by Editorial Board, FGP

COMPERATIVE PETROLOGY, GEOCHEMISTRY, Sr AND Nd ISOTOPE CHARACTERISTICS AND ORE GENETATION POTENTIAL OF THE LATE CRETACEOUS IGNEOUS ROCKS IN THE NORTHERN PART OF THE PANAGYURISHTE ORE REGION, SREDNOGORIE MAGMATIC ZONE

Stanislav Stoykov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; sstoykov@mgu.bg

ABSTRACT. The investigated Upper Cretaceous magmatic rocks are located in the region of the Chelopech Au-Cu epithermal deposit, the Zlatitsa pass and the Elatsite Cu-Au porphyry deposit. These igneous rocks are predominately of E-W orientation. They are mainly of andesitic, latitic and trachydacitic chemistry. They are of Turonian age according to radiogeochronological investigations of the dykes in the Elatzite deposit and the volcanics in the region of the Chelopech deposit. These magmatic rocks show similar petrographical, geochemical and isotopic composition and mineral chemistry. The main phenocrysts in the dykes and volcanics are represented by plagioclase and amphibole, rarely by quartz and biotite. The ground mass is microlitic. The trace element composition of these magmatic rocks is similar to those typical for the active continental margins (Andean type). Sr and Nd isotopic compositions suggest a mixed mantle and crustal source of the Turonian magma.

СРАВНИТЕЛНА ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ, Sr И Nd ИЗОТОПНА ХАРАКТЕРИСТИКА И РУДОНОСНА ПЕРСПЕКТИВНОСТ НА КЪСНОКРЕДНИТЕ МАГМЕНИ СКАЛИ ОТ СЕВЕРНАТА ЧАСТ НА ПАНАГЮРСКИЯ РУДЕН РАЙОН, СРЕДНОГОРСКА МАГМЕНА ЗОНА

Станислав Стойков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700; sstoykov@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Разглежданите горнокредни магмени скали се намират в района на находище Челопеч, Златишкия проход и находище Елаците. Тези скали са с преобладаващо И-З разпространение. Те са с андезитов, латиов до трахидацитов състав. Възрастта им е вероятно туронска предвид датиранияте дайкови скали в района на нах. Елаците и Челопешките вулканити, които са в непосредствена близост и с подобен петрографски, геохимичен и изотопен състав както и минерален химизъм. Дайките са порфирни по плагиоклаз и амфибол, рядко кварц и биотит. Основната маса е микролитова. Микрохимичният състав на изследваните дайки е подобен на този, характерен за активните континентални крайнини (Андиjsки тип). Съдържанието на Sr изотопи 0.7052 (коригирани за 90 млн. г.), а Nd изотопни отношения са 0.5124 (коригирани за 90 млн. г.).

Introduction

The aim of present investigation is to reconstruct the geological evolution of the Late Cretaceous Chelopech volcanic complex, dykes system eastern and north-eastern of it and the Elatzite subvolcanic bodies and porphyry dykes, and to identify the temporal relationships between its igneous products and other rock units and to outline the relation between magmatism and ore mineralization formation.

Geological setting and petrology of the investigated magmatic complex

The products of the Late Cretaceous Chelopech volcanic complex, dykes system eastern and north-eastern of it and the Elatzite subvolcanic bodies and porphyry dykes are located in the Central Srednogie volcanic-plutonic area, which forms part of the Srednogie tectonic zone (Dabovski et al., 2002; Fig. 1 and 2).

The basement of the igneous rocks consists of high-grade metamorphic rocks (two-mica migmatites with thin intercalations of amphibolites, amphibole-biotite and biotite gneisses), and low metamorphic phyllites and diabases of the Berkovitsa group (Early Paleozoic island-arc volcanic complex; Haydoutov, 2001). These units are in tectonic contact with each other, and to the North of Chelopech the phyllites of the Berkovitsa group are intruded by the Vejen pluton.

The Upper Cretaceous succession in the Northernmost part of the Panagyurishte ore region starts with conglomerates and coarsegrained sandstones intercalated with coal-bearing interbeds (coal-bearing formation; Moev, Antonov, 1978) covered by polymictic, argillaceous and arkose sandstones to siltstones (sandstone formation). Collectively, these units have a thickness of less than 500 m. Pollen data suggests that both formations are Turonian (Stoykov, Pavlishina, 2003), where the age of 93.5 Ma was taken as transitional from the Cenomanian to the Turonian according to the Geological time scale. The

sedimentary rocks are cut by volcanic bodies and overlain by sedimentary and volcanic rocks of the Chelopech Formation (Moev, Antonov, 1978). It comprises the products of the Chelopech volcanic complex, epiclastics, as well as the Vozdol sandstones. The latter ones are recently paleontologically dated as Turonian in age (Stoykov, Pavlishina, 2003). These formations have been eroded and transgressively covered by sedimentary rocks of the Upper Senonian Mirkovo Formation (reddish limestones and marls), which are in turn overlain by flysch of the Chugovo Formation (Campanian-Maastrichtian in age; Moev, Antonov, 1978).

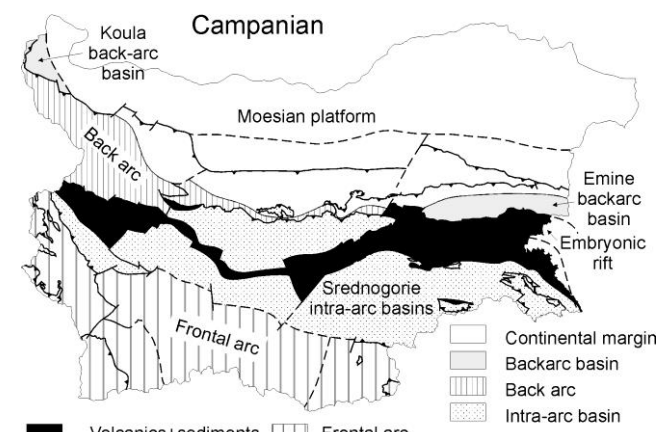


Fig. 1. Tectonic reconstruction of Bulgaria for the Campanian (Dabovski et al., 2002)

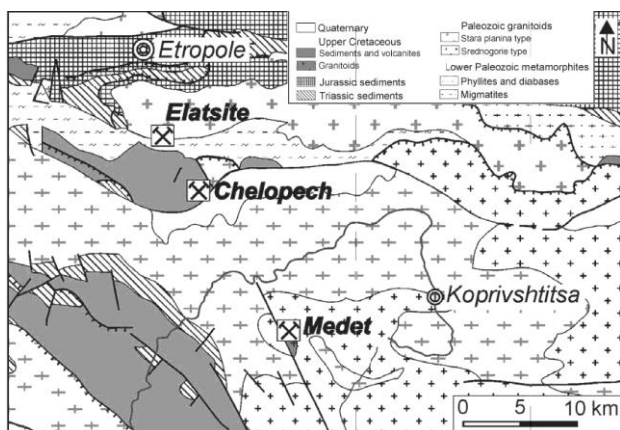


Fig. 2. Geological map of the Northern most part of the Panagyurishte region (modified by von Quadt et al., 2002, after Cheshitev et al., 1989)

Quartz-monzodiorite porphyries are presented in the region of the Elatsite deposit (Kamenov et al., 2003). They are the first and voluminous most important part of the ore-related group of dykes (included the sub-volcanic body called “the big dyke” in the deposit). Granodiorite porphyries (unit 2) and aplites (unit 3) completed the ore-related stage (von Quadt et al., 2002). The dykes from the post-ore mafic stage comprise unit 4 (microdiorite, micromonzodiorite, diorite porphyry and their quartz-bearing varieties) and unit 5 (quartz-diorite porphyry mainly). U-Pb geochronology revealed 92.3 Ma (unit 1), 91.84 (unit 2) and 91.42 Ma (unit 5, post-ore stage) (von Quadt et al., 2002). Ar-Ar age on biotite from the mine (Velichkova et al., 2001) of 90.5 Ma is interpreted as the closing time of the Rb-Sr and Ar-Ar isotope systems. A monzodiorite porphyry dyke yielded ages of 90.78 (amphibole) and 91.72 (biotite, Ar-Ar method; Handler et al., 2003). Rb-Sr

isochron plot for the biotite and feldspar from rock unit 2 yields an age of 90.55 Ma (von Quadt et al., 2002).

Based on their structures, host rocks, crosscutting relationships and alterations Stoykov et al. (2002; 2003; 2004) divided the products of the Chelopech volcanic complex into 3 units: (I) dome-like volcanic bodies, (II) lava and agglomerate flows and (III) the Vozdol volcanic breccias and volcanites. The first unit is composed of dome-like volcanic bodies, which extruded through the unconsolidated Turonian sediments (the sandstone and coal-bearing formation) and through the metamorphic basement. The largest volcanic body (Murgana) is approximately 2x1 km in size. It shows higher stage of phenocryst crystallization than other units. Brecciated fragments of the dome-like volcanic bodies have been observed as xenoliths in the third unit of the Chelopech volcanic complex – the Vozdol volcanic breccia. The dome-like bodies mainly have an andesitic and trachydacitic composition. They are highly porphyritic (phenocrysts >40 vol.%). The phenocrysts consist of plagioclase, zoned amphibole, minor biotite, titanite and rare corroded quartz crystals, whereas the microlites consist of plagioclase and amphibole only. The accessory minerals are apatite, zircon, and Ti-magnetite. The second unit is represented by lava flows, which grade upwards into agglomerate flows (with fragments up to approximately 30 cm in size). Borehole data shows that the total thickness of these volcanic products is generally less than 1200 m, but exceeds more than 2000 m in the region of the Chelopech mine (“within their extrusive center”; Popov et al., 2002). The composition of the lava flows varies from latitic-trachydacitic to dacitic. Subsidiary andesites are also present. These volcanic rocks consist of the same phenocrysts, microlites and accessory minerals as the first unit, with the exception of the corroded quartz crystals. The lava flows contain fine-grained, fully crystallized enclaves of basaltic andesites to shoshonites. The enclaves consist of the same minerals as the main mass of unit 2 (plagioclase, amphibole and minor biotite), but comprise phenocrysts of different (more basic) chemistry (basaltic – andesite to andesite). A fine-grained quartz zone marks the margins of the enclaves. These features are typical for magma mingling and mixing processes and are mostly exhibited in the lava flows compared to the other volcanic units (Stoykov et al., 2002; Chambefort, Moritz, 2006).

Analytical techniques

Major and trace elements

Major and trace elements were analysed by X-ray fluorescence (XRF) at the University of Lausanne, Switzerland. Part was analyzed by ICP-atomic emission spectrometry in the University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”. The rare earth elements (REE) were analysed by ICP-atomic emission spectrometry. The representative analyses of the compositional variation of the rock recovered from the studied volcanics are given in Tables 1 and 2. A petrological study has also been performed. Mineral analyses on samples of the different units were carried out at the University of Lausanne on a CAMEBAX SX-50 electron microprobe. Part 2 of these data are published in Stoykov et al. (2004; 2005).

Chemical composition of the igneous rocks

The magma of the Chelopech volcanic complex initially erupted more acid volcanic rocks. The earlier products (dome-like bodies and lava to agglomerate flows) contain 61-64 wt%

SiO₂ whereas the more basic Vozdol breccias and volcanites contained 55.5-58.0 wt% SiO₂.

Several dykes are exposed to the east- northeast compared to the Chelopech volcanic complex. They strike predominately in an east-west direction and intrude into the Pre-upper Cretaceous metamorphic basement. They do not show crosscutting relationship to the Chelopech volcanic complex.

The largest dyke is more than 7 km in length. These dykes have andesitic, latitic, dacitic and trachydacitic compositions. The phenocrysts consist of plagioclase, zoned amphibole, minor biotite, titanite and rare corroded quartz crystals, whereas the microlites consist of plagioclase and amphibole only.

Table 1
Major element composition of the representative samples (major components)

| Oxides wt. % | Vozdol volcanics | Chelopech lava flows | Mafic inclusion | Dyke | Dyke |
|--------------------------------|------------------|----------------------|-----------------|-------|--------|
| SiO ₂ | 57.11 | 61.07 | 57.76 | 61.91 | 62.60 |
| TiO ₂ | 0.65 | 0.49 | 0.58 | 0.48 | 0.46 |
| Al ₂ O ₃ | 18.35 | 17.68 | 19.52 | 17.36 | 17.24 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.03 | 4.56 | 6.8 | 4.45 | 4.24 |
| MnO | 0.12 | 0.13 | 0.08 | 0.14 | 0.15 |
| MgO | 1.75 | 1.49 | 1.14 | 1.26 | 1.22 |
| CaO | 4.87 | 4.9 | 3.14 | 3.09 | 4.35 |
| Na ₂ O | 4.19 | 4.21 | 6.01 | 3.78 | 4.07 |
| K ₂ O | 3.27 | 2.95 | 2.52 | 5.04 | 2.89 |
| P ₂ O ₅ | 0.26 | 0.22 | 0.25 | 0.22 | 0.19 |
| LOI | 1.55 | 1.54 | 1.94 | 2.21 | 2.82 |
| Total | 99.15 | 99.24 | 99.74 | 99.94 | 100.23 |

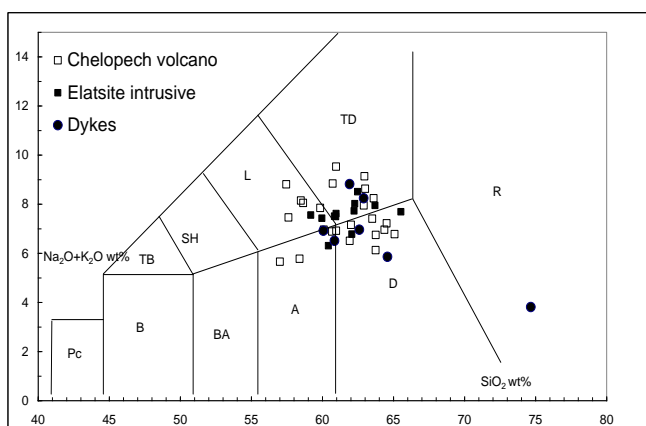


Fig. 3. TAS diagram after Le Maitre (1989) for representative samples from the studied region (B - basalt; BA - basaltic andesite; A - andesite; D - dacite; SH - shoshonite; L - latite; TD - trachydacite); data for the Chelopech volcanites are after Stoykov et al., 2004; for the dykes system eastern and north-eastern of the Chelopech volcano after Stoykov 2005; for the Elatsite after Stoykov & Popov (unpublished data)

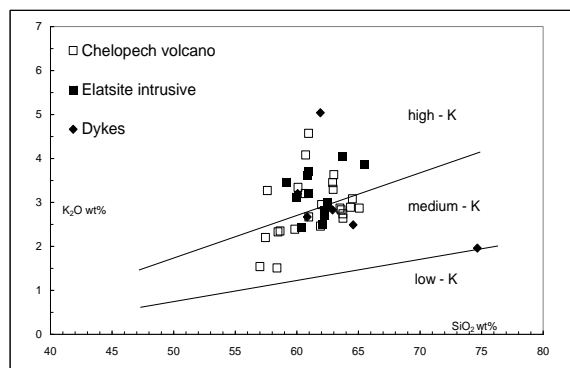


Fig. 4. SiO₂ vs. K₂O diagram after Le Maitre (1989) for representative samples. Data for the Chelopech volcanites are after Stoykov et al., 2004, for the dykes system eastern and north-eastern of the Chelopech volcano after Stoykov 2005, for the Elatsite after Stoykov & Popov (unpublished data)

Table 2
Major element composition of the representative samples (trace elements)

| Elements (in ppm) | Dyke | Dyke | 105GD | Chelopech lava flows | Vozdol volcanics |
|-------------------|-------|-------|-------|----------------------|------------------|
| Nb | 9 | 12 | 8 | 7 | 8 |
| Zr | 123 | 206 | 107 | 98 | 135 |
| Y | 22 | 27 | 22 | 20 | 22 |
| Sr | 641 | 794 | 1414 | 781 | 736 |
| U | <2< | n.a. | <2< | n. a. | 3 |
| Rb | 102 | 86 | 87 | 63 | 99 |
| Th | 4 | n.a. | 3 | 3 | 7 |
| Pb | 13 | n.a. | 15 | 16 | 21 |
| Ga | 19 | 18 | 18 | 19 | 18 |
| Zn | 49 | 81 | 45 | 72 | 52 |
| Cu | 7 | n.a. | 4 | 26 | 5 |
| Ni | 2 | n.a. | 2 | 2 | 3 |
| Co | 7 | n.a. | 39 | 10 | 25 |
| Cr | 13 | n.a. | 9 | 14 | 9 |
| V | 89 | 90 | 92 | 127 | 79 |
| Ce | 51 | n. a. | 41 | 49.3 | 43 |
| Nd | 25 | n. a. | 20 | 24 | 22 |
| Ba | 726 | 780 | 612 | 1441 | 771 |
| S | 11 | n. a. | <3< | 113 | <3< |
| Hf | 6 | n. a. | 7 | 6 | 6 |
| Sc | 10 | n. a. | 7 | 10 | 7 |
| As | 7 | n. a. | 7 | 6 | 4 |
| La | 25.20 | n. a. | 28.30 | 22.9 | n.a. |
| Ce | 53.30 | n. a. | 58.30 | 49.3 | n.a. |
| Pr | 6.40 | n. a. | 6.00 | 5.3 | n.a. |
| Nd | 24.80 | n. a. | 26.20 | 24 | n.a. |
| Sm | 4.90 | n. a. | 5.10 | 4.9 | n.a. |
| Eu | 1.23 | n. a. | 1.26 | 1.26 | n.a. |
| Gd | 3.60 | n. a. | 3.30 | 3.3 | n.a. |
| Dy | 3.20 | n. a. | 3.10 | 3.1 | n.a. |
| Ho | 0.67 | n. a. | 0.69 | 0.66 | n.a. |
| Er | 1.80 | n. a. | 1.80 | 1.8 | n.a. |
| Tm | 0.26 | n. a. | 0.28 | 0.26 | n.a. |
| Yb | 1.60 | n. a. | 1.70 | 1.5 | n.a. |
| Lu | 0.25 | n. a. | 0.25 | 0.22 | n.a. |

Mineral chemistry

The composition of plagioclase phenocrysts of the Murgana dome-like body of the Chelopech volcanic complex $An_{38.5-42.2}$ (core) to $An_{38.7-46.2}$ (rim); those of the lava flows varies from $An_{42.5-48.2}$ (core) to $An_{30.1-53.9}$ (rim); for the Vozdol volcanic rocks phenocrysts display range from center $An_{50.8}$ to $An_{36.2}$ in the periphery; and for dykes $An_{44.1-46.2}$ (core) to $An_{40.7-44.2}$ (rim). The rims are variable in composition and substantially overlap the field of the phenocryst cores the compositions of plagioclase microlites vary from An_{31} to An_{48} . K-feldspar microlites (Or_{86-93}) where only analyzed in the Vozdol volcanic rocks.

Table 3

The plagioclase composition of the representative samples

| Sample | Pl/p.4l | Pl/p.5 | Pl/p.6 | Pl/p.3i | Pl/p.4c |
|--------------------------------|---------|--------|--------|---------|---------|
| SiO ₂ | 58.30 | 58.82 | 58.59 | 58.16 | 58.06 |
| TiO ₂ | 0.05 | n. d. | n. d. | n. d. | 0.21 |
| Al ₂ O ₃ | 25.78 | 25.77 | 26.00 | 26.53 | 27.17 |
| FeOtot | 0.27 | n. d. | 0.07 | 0.11 | 0.24 |
| MnO | n. d. | n. d. | n. d. | 0.21 | 0.12 |
| CaO | 8.49 | 8.54 | 8.65 | 8.08 | 8.86 |
| Na ₂ O | 6.48 | 6.90 | 6.35 | 6.04 | 5.06 |
| K ₂ O | 0.56 | 0.60 | 0.56 | 0.91 | 0.60 |
| BaO | n. d. | n. d. | n. d. | n. d. | n. d. |
| Summe | 99.93 | 100.63 | 100.22 | 100.04 | 100.32 |
| Or | 3.2 | 3.3 | 3.2 | 5.4 | 3.8 |
| Ab | 56.1 | 57.4 | 55.2 | 54.4 | 48.9 |
| An | 40.7 | 39.3 | 41.6 | 40.2 | 47.3 |

The composition of plagioclase phenocrysts (Table 3) of the investigated dykes north-eastern from the Chelopech volcanic complex varies from $An_{39.2-47.7}$ (core) to $An_{37.7-41.1}$ (rim). The rims are variable in composition and substantially overlap the field of the phenocryst cores. The amphiboles display Mg# between 0.48 and 0.57. The contents of Si p.f.u. range between 6.40 and 6.48 and they plot on the limit of the magnesiohastingsite, and hastingsite field of Leake et al. (1997).

The amphiboles for all volcanic rocks display Mg# between 0.48 and 0.67. The contents of Si p.f.u. range between 6.40 and 6.55 and they plot on the limit of the magnesiohastingsite, pargasite, ferropargasite, hastingsite and Fe-edenite field of Leake et al. (1997). The composition of the amphibole crystals of the inclusions is different to the one of the volcanic rocks. It displays higher values of Mg# between 0.70 and 0.83 and is classified as magnesiohastingsite. The contents of Si p. f. u. of the amphiboles from the inclusions range between 5.90 and 6.10.

Bulk rock trace elements composition

The MORB normalized patterns for the investigated magmatic rocks (Table 1 and 2; Fig. 5) indicate enrichment of LILE and in lesser degree of some HFSE (Ce, Zr, P and Hf) with a strong negative Nb anomaly and a depletion of the Fe-Mg elements. All these features are typical for subduction-related magmatic sequences due to the melting of sedimentary material of the subducted slab. In comparison to the volcanic rocks of an Andean-type active continental margin, the investigated magmatic rocks show small K₂O, Ba and Hf enrichments and depletions of Nb, TiO₂, Zr and P₂O₅. The

Elatzite igneous rocks show relatively increased Rb, Th and Cr ratios and decreased P, Zr, Hf, Ti, Y and Sc ones.

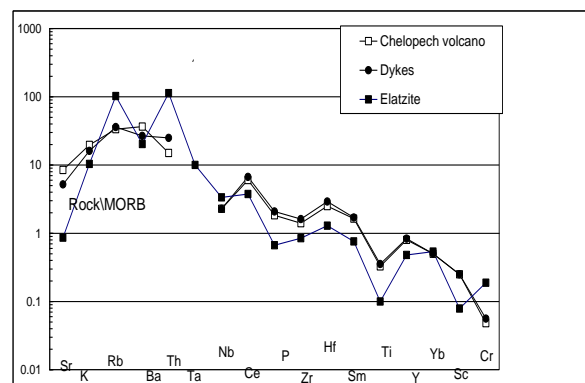


Fig. 5. Spider discrimination plot for the investigated dykes. Data for the Chelopech volcanites are after Stoykov et al., 2004; for the dykes system eastern and north-eastern of the Chelopech volcano after Stoykov 2005; for the Elatzite after Kamenov et al., 2003

These rocks have fractionated LREE and relatively flat HREE patterns (Table 2, Fig. 6), as typically found in subduction related volcanic rocks. The LREE enrichment ranges from 33 to 80 times chondritic, whereas La_n/Yb_n ratios vary from 10 to 13. Middle and heavy REE show relatively flat patterns, generally within 5-30 times that of chondritic ones. An Eu anomaly is not observed, which suggests that there was no plagioclase fractionation involved in genesis of the studied andesitic rocks. The Elatzite igneous rocks show relatively increased Gd, Dy, Ho, Eu, Tm, Yb and Lu ratios.

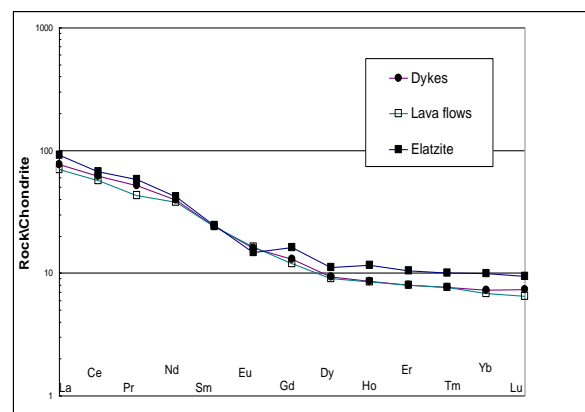


Fig. 6. Rock/chondrite diagram for the investigated magmatic rocks. Data for the Chelopech volcanites are after Stoykov et al., 2004, for the dykes system eastern and north-eastern of the Chelopech volcano after Stoykov 2005, for the Elatzite after Kamenov et al., 2003

Sr and Nd isotopes

Rb-Sr and Sm-Nd whole rock isotope analyses

The isotopic composition of Sr and Nd and the determination of Rb, Sr, Sm and Nd contents were performed at the University of Geneva. The initial Sr ratios for the investigated dyke complex range between 0.7055 and 0.7060 (after 90 Ma correction). The Sr isotope ratios of the magmatic rocks from the Chelopech volcano display a small range between 0.7049 and 0.7054 after a 90 Ma correction (Stoykov et al., 2002). Generally $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios fall within the field previously defined

by Kouzmanov et al. (2001) values from 0.7046 to 0.7061 (after 80 Ma correction) for the volcanic (andesites and dacites) and plutonic (granodiorites and granites) rocks from the southern part of the Central Srednogorie volcano-intrusive area. The Nd isotope ratio for the investigated dykes from the Zlatiza pass varies from 0.512449 to 0.512450 (after 90 Ma correction). The calculated $\epsilon_{90}(\text{Nd})$ values are between -2.27 and -3.55. These data are similar to Sr and Nd isotope composition of the Chelopech volcanites (Stoykov et al., 2004) and the Elatsite subvolcanic rocks. They suggest a mixed mantle-crust source of the Turonian magmatism in the Chelopech region. However using the variations of the initial Sr and Nd ratios vs. SiO_2 the evolution of the magma may be largely due to mingling/mixing processes, without isotope homogenisation in the whole volume of the magma chamber, and not to a simple differentiation of one parental magma, combined or not with assimilation of upper crustal rocks (Stoykov et al., 2004).

Conclusions

The investigated Chelopech volcanites and dykes from the Zlatiza pass are of andesitic, latitic to dacitic and trachydacitic chemistry. Their phenocrysts (>40 vol.%) consist of plagioclase, zoned amphibole, minor biotite, and titanite; whereas the microlites consist of plagioclase and amphibole only.

The MORB normalized patterns for the mamatites from the Northern part of the Panagyurishte ore region indicate enrichment of LILE and in lesser degree of some HFSE (Ce, Zr, P and Hf) with a strong negative Nb anomaly and a depletion of the Fe-Mg elements. All these features are typical for active continental margin. These rocks have fractionated LREE and relatively flat HREE patterns, as typically found in subduction related volcanic rocks. The LREE enrichment ranges from 33 to 80 times chondritic, whereas La_n/Yb_n ratios vary from 10 to 13. Middle and heavy REE show relatively flat patterns, generally within 5-30 times that of chondritic ones. An Eu anomaly is not observed, which suggests that there was no plagioclase fractionation involved in genesis of the studied andesitic rocks.

The initial Sr ratios for the Chelopech volcanites and dykes from the Zlatiza pass complex range between 0.70550 and 0.70601 (after 90 Ma correction) and the Nd isotope ratio varies from 0.512449 to 0.512450.

The combined petrologic, isotope-geochemical and geochronological investigations of the dyke complex in the Zlatitsa pass suggest similar composition compared to the Chelopech volcanites and the Elatsite subvolcanic rocks.

The petrological and geochemical features give additional evidence for a possible uniform magma chamber of the volcanic rocks in the Chelopech and Elatsite deposits (Stoykov et al., 2004) and the investigated dyke complex in the Zlatitsa pass with a complex evolution in Turonian times, when a combination of processes of magmatic differentiation, assimilation, mingling and mixing took place. These magmatic products reveal similar Sr and Nd characteristics (Stoykov et al., 2002; von Quadt et al., 2002), where the tendency of an increase of initial Sr and Nd isotope ratios related to minor

assimilation of host rocks within parts of the magmatic chamber. The amphibole chemistry of the magmatic units of both deposits and the investigated dyke complex shows some similar characteristics – Mg# between 0.48 and 0.67 and Si per formula unit content between 6.40 and 6.55, but mark differences comparing to the other deposits of the Panagyurishte ore region (Stoykov et al., 2002; Kamenov et al., 2003).

The porphyry-copper Elatzite and the copper-gold epithermal Chelopech deposits are related to described Late Cretaceous subvolcanic and volcanic magmatic products. Quartz-monzodiorite porphyries (unit 1) are the first and voluminous most important part of the early ore-related group of dykes (includes the subvolcanic body called “the big dyke” in the Elatzite deposit). Granodiorite porphyries (unit 2) and aplites (unit 3) completed the ore-related stage (von Quadt et al., 2002). The ore mineralization in the Chelopech deposit is hosted in the second stage of the volcano (lava flows, Stoykov et al., 2004).

Ore mineralizations related to the dyke complex in the Zlatitsa pass are not described.

Acknowledgements. This work is result of earlier investigations supported by the Swiss National Science Foundation through the SCOPES Joint Research Projects and also by the National Science Fund of Bulgaria by project NZ-1412. The author would like to thank R. Moritz for beneficial scientific discussions and support of his laboratory work, G. Morris and P. Voldet (University of Geneva, Switzerland) and I. Katona (University Lovain la nove, Belgium) for their help with microprobe and REE data acquisition.

References

- Chambefort, I., R. Moritz. 2006. Late Cretaceous structural control and Alpine overprint of the high-sulfidation Cu-Au epithermal Chelopech deposit, Srednogorie belt, Bulgaria. – *Miner. Deposita*, 41, 259-280.
- Cheshitev, G., I. Kanchev, V. Valkov, R. Marinova, J. Shiljafova, M. Russeva, K. Iliev. 1989. *Geological Map of Bulgaria. Scale 1:500000*.
- Dabovski, Ch., A. Harkovska, B. Kamenov, B. Mavrudchiev, G. Stanisheva-Vasileva, Y. Yanev. 1991. A geodynamic model of the Alpine magmatism in Bulgaria. – *Geologica Balc.*, 21, 4, 3-15.
- Dabovski, C., I. Boyanov, K. Khrishev, T. Nikolov, I. Sapounov, Y. Yanev, I. Zagorchev. 2002. Structure and Alpine evolution of Bulgaria. – *Geologica Balc.*, 32, 2-4.
- Handler, R., F. Neubauer, S. Velichkova, Z. Ivanov. 2004. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints on the timing of magmatism in the Panagyurishte region, Bulgaria. – *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 84 (in press).
- Haydoutov, I. 2001. The Balkan island-arc association in West Bulgaria. – *Geologica Balc.*, 31, 1-2, 109-110.
- Jelev, V., M. Antonov, A. Arizanov, P. Arnaudova. 2003. A Genetic model of the Chelopech volcanic structure (Bulgaria). – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 23, 77-81.
- Kamenov, B., R. Nedialkov, Y. Yanev, S. Stoykov. 2003. Petrology of the late Cretaceous ore-magmatic-centres in the Central Srednogorie, Bulgaria. – In: Bogdanov, K., Strashimirov, S. (Eds.). *Cretaceous Porphyry-Epithermal*

- Systems of the Srednogorie Zone, Bulgaria. Society of Economic Geologists Guidebook Series, 36, 27-46.*
- Kouzmanov, K., R. Moritz, M. Chiaradia, D. Fontignie, C. Ramboz. 2001. Sr and Pb isotope study of Au-Cu epithermal and porphyry-Cu deposits from the southern part of the Panagyurishte district, Sredna Gora zone, Bulgaria. – In: Piestrzynski, A. et al. (Eds.). *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. Proc. 6th Biennial SGA Meeting, Krakow, Poland, 539-542.*
- Le Maitre, R. W. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms.* Oxford, Blackwell, 193 p.
- Leake, B. E., et al. 1997. Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on amphiboles in the IMAC on new minerals and minerals names. – *Eur. J. Mineral.*, 9, 623-651.
- Moev, M., M. Antonov. 1978. Stratigraphy of the Upper Cretaceous in the eastern part of Strelcha-Chelopech line. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 23, Part II Geol., 7-27 (in Bulgarian).
- Neubauer, F. 2002. Contrasting Late Cretaceous with Neogene ore provinces in the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride collision belt. – In: Blundell, D. J., Neubauer, F., von Quadt, A. (Eds.). *The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen. Geol. Soc. London, Spec. Publ. 204, 81-102.*
- Popov, P., R. Petrunov, S. Strashimirov, M. Kanazirski. 2000. Elatsite-Chelopech ore field. – In: *Guide to Excursions A and C of ABCD-GEODE 2000 Workshop, Sofia, 8-18.*
- Popov, P., R. Radichev, S. Dimovski. 2002. Geology and evolution of the Elatsite-Chelopech porphyry copper-massive sulfide ore field. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 45, Part I, 31-44.
- Stoykov, S., P. Pavlishina. 2003. New data for Turonian age of the sedimentary and volcanic succession in the southeastern part of Etropole Stara Planina Mountain, Bulgaria. – *Compt. Rend. Acad. bulg. Sci.*, 56, 6, 55-60.
- Stoykov, S., Y. Yanev, R. Moritz, I. Katona. 2002. Geological structure and petrology of the Late Cretaceous Chelopech volcano, Srednogorie magmatic zone. – *Geochem. Mineral. Petrol.*, 39, 27-38.
- Stoykov, S., Y. Yanev, R. Moritz, D. Fontignie. 2003. Petrology, Sr and Nd isotope signature of the Late Cretaceous magmatism in the South-eastern part of Etropole Stara planina, Srednogorie magmatic zone. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 46, Part 1, 201-207.
- Stoykov, S., I. Peytcheva, A. von Quadt, R. Moritz, D. Fontignie. 2004. Timing and magmatism of the Chelopech volcano, Bulgaria. – *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 84, 101-117.
- Stoykov, S., R. Moritz, D. Fontignie. 2005. Petrology, geochemistry, sr and Nd isotope characteristics and mineral chemistry of the dykes in the Zlatotsa Pass, srednogorie Magmatic Zone. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 48, Part 1, 137-142.
- Velichkova, S., R. Handler, F. Neubauer, J. Ivanov. 2001. Preliminary ⁴⁰Ar/³⁹Ar mineral ages from the Central Srednogorie Zone, Bulgaria: *Implication for the Cretaceous geodynamics.* – In: *ABCD GEODE Workshop, Vata Bai, Romanian Journal of Mineral Deposits, 79, 2, 112-113.*
- Von Quadt A, I. Peytcheva, B. Kamenov, L. Fanger, C. Heinrich, M. Frank. 2002. The Elatsite porphyry copper deposit in the Panagyurishte ore district, Srednogorie zone, Bulgaria: U-Pb zircon geochronology and isotope-geochemical investigations of magmatism and ore genesis. – In: Blundell, D. J., Neubauer, F., von Quadt, A. (Eds.). *The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen. Geological Society of London Special Publications, 204, 119-135.*

Recommended for publication by
Chair of "Geology and Prospecting of Mineral Deposits", FGP

GEOLOGY, PETROGRAPHY AND GEOCHEMISTRY OF THE OLIGOCENE ACID VOLCANITES OUTCROPING WEST OF SMOLIAN (CENTRAL RHODOPES) AND THEIR APPLICATION AS BUILDING AND DECORATION MATERIAL

Stanislav Stoykov

Mining and Geology University "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; sstoykov@mgu.bg

ABSTRACT. The investigated volcanic rocks are located in the Smolian region. These magmatic products are of rhyolitic and of high-K composition. They are probably of Oligocene age. The main phenocrysts in the rhyolites are represented by plagioclase, K-feldspar, quartz, biotite and muscovite. The ground mass is microlitic and glassy. Similar rock materials are used as building material, roof tiles production, house facing, decorative pavement production, etc. in the past in the area of the Rhodopes and other parts of Bulgaria. Hewn stone materials of this type are used in the present too. They are popular in new houses building and touristic objects. Similar rocks of decorative quality as studied rhyolites are popular for production of material used in pavement production, house facing, as roof tiles, interior and exterior decoration, etc.

ГЕОЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ И ГЕОХИМИЯ НА ОЛИГОЦЕНСКИТЕ КИСЕЛИ ВУЛКАНИТИ, РАЗКРИВАЩИ СЕ НА ЗАПАД ОТ СМОЛЯН (ЦЕНТРАЛНИ РОДОПИ) И ТЯХНОТО ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО СТРОИТЕЛНИ И ДЕКРАТИВНИ МАТЕРИАЛИ

Станислав Стойков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700; sstoykov@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Разглежданите магмени скали се намират в района на гр. Смолян. Те са с риолитов и високо калиев състав. Възрастта им е вероятно олигоценска. Порфирната генерация е изградена основно от плагиоклаз, калиев фелдшпат, кварц, биотит и мусковит. Основната маса е микролитова и стъклена. Подобни скали са се използвали в миналото като строителни материали, за изготвяне на плочи за покрития на покривни, облицовки на жилищни и други сгради, декоративни настилки и други, както в пределите на Родопите, така и в други части на страната. Цепените каменни изделия от този тип се използват и сега, като има повишен интерес към тях при изграждането на нови жилищни сгради и туристически обекти. Тази суровина и подобни на нея се ползват с голяма популярност при изпълнението на вътрешни и външни облицовки в много европейски страни.

Introduction

The aim of present investigation is to present new geological, petrographical, petrological and geochemical data about the studied volcanic complex, located in the Rhodopes near Smolian town, and to describe traditional and new usage of this and similar rocks as building and decoration materials.

Geological setting and petrology of the investigated magmatic complex

The present study is focused on the petrological and geochemical characteristics of the volcanics outcrop in the Smolian region. The main aim of this investigation is to reconstruct the geological evolution of the Oligocene volcanic complex and to outline traditional and new usage of these rocks as building and decoration materials. Combined field observations with representative whole rock major and trace element analyses are used in present study.

Geological background and sampling

The Rila-Rhodope unit of the Morava-Rhodope zone (Dabovski et al., 2002; Fig. 1) exhibits high-grade metamorphic rocks (Prerhodopian and Rhodopian supergroups (Kozhoukharov et al.,

1984) intruded by several large Palaeozoic and Late Cretaceous granite plutons, followed by Oligocene? "minor" intrusions. They are covered by thick Palaeogene volcano-sedimentary successions (Kozhoukharov et al., 1992; Fig. 2). This is the unit with thickest (40-52 km) continental crust in Bulgaria.

The basement of the volcanic rocks consists of metamorphic rocks (biotite and two-mica schists and marbles of the Dobrostan Formation (Kozhoukharov, 1984). The Oligocene succession in the region starts with conglomerate – sandstone formation. It covers transgressively the metamorphic basement. This formation is built up by thick sandstones, conglomerates, intercalated by argillites and alevrolites. Thin grey limestones are described in the Cherna river valley in the conglomerate – sandstone formation. It is normally covered by the coal-bearing formation. The last one is built up by conglomerates, marls and sandstones. It is normally covered by the volcanogenic – sedimentary formation (tuffs, sandstones, tuff-breccias, etc.) in the region. This formation is of Middle Oligocene age

(Stefanov et al., 1974). They are partly covered by volcanites, mostly of rhyolitic composition.

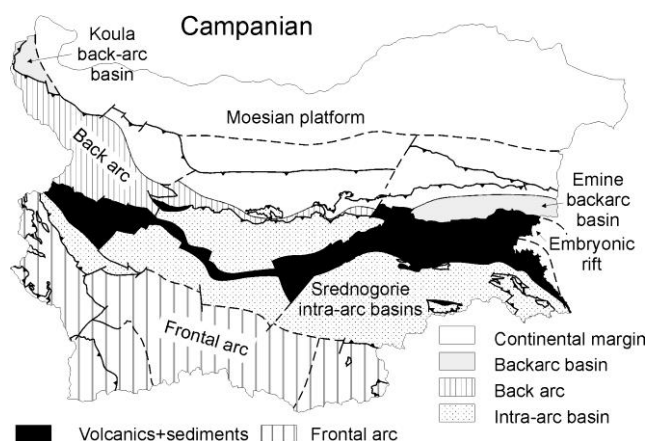


Fig. 1. Tectonic reconstruction of Bulgaria for the Oligocene (after Dabovski et al., 2002)

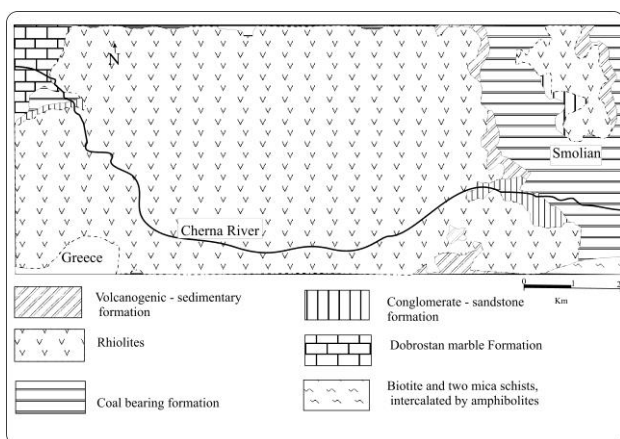


Fig. 2. Geological map of the area eastern of Smolian (after Kozhoukharov et al., 1992 modified by the author)

Petrography

The volcanites in the studied region are presented mainly by lava flows and necks. They are outcrop as joined columns and plates in the upper most part of the section. These rhyolites are pink, pink-grey to grey on colour. The pink colour rhyolites are strong, their phenocrysts consists of plagioclase, K – feldspar, quartz, biotite, muscovite and amphibole up to 5 mm on size. Accessory minerals are presented by titanite and apatite, secondary ones by clay minerals and carbonates. These rhyolites are of high degree of crystallization (2:1 to 3:1 porphyries to ground mass). Some of the phenocrysts are plastically deformed to partly fractured (Fig. 3). The plagioclase crystals are from 1.5 to 5 mm in size. In some cases they are partly replaced by carbonates. The K-Feldspar (sanidine) crystals are from 1.5 to 2 mm in size. They are fractured. The quartz phenocrysts are strongly deformed and fractured. They are from 1.5 to 3 mm in size. Amphibole and biotite crystals are relatively rare. The second one is presented by deformed phenocrysts.

The ground mass is flow-banded to fluidal and hyaline (Fig. 4). It is of a brownish colour.

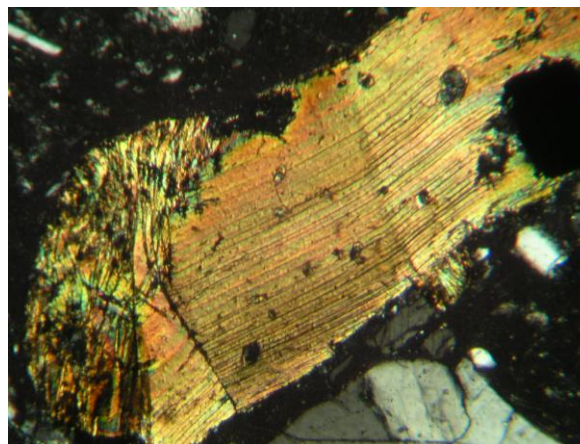


Fig. 3. Microscope image of thinsection from the grey rhyolites (image size 1.5 mm) deformed biotite crystal

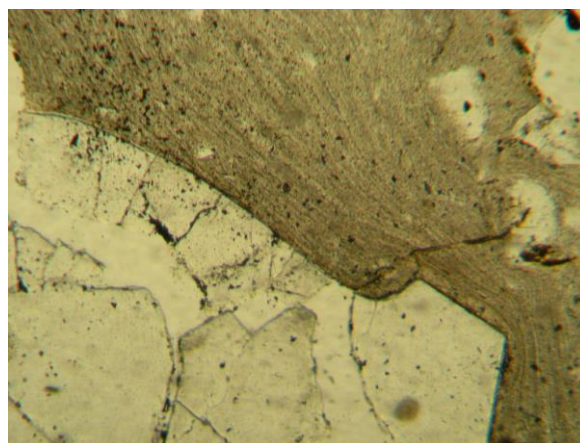


Fig. 4. Microscope image of thinsection from the grey rhyolites (image size 1.5 mm) deformed groundmass crystal

The grey rhyolites are of similar petrography. They are characterized by relatively higher degree of deformation of the biotite crystals and presence of deformed volcanic glass in the groundmass.

Analytical techniques

Major and trace elements

Part of major and trace elements were analyzed by X-ray fluorescence (XRF) at the University of Lausanne, Switzerland. The other part was analyzed by ICP-atomic emission spectrometry in the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski". A petrologic study has also been performed. The representative analyses of the compositional variation of the rock recovered from the studied volcanics are given in Tables 1 and 2.

Chemical composition of the volcanic rocks

The SiO₂ content in the analyzed rock samples varies from 73.89 to 75.59 wt.%, K₂O from 2.53 to 5.10 wt.% and Na₂O from 2.64 to 6.01 wt.%.

Studied volcanic rocks are classified as rhyolites after Le Maitre et al., 1989 classification diagram (Fig. 5). All analyzed representative rock samples are high-K (Fig. 6).

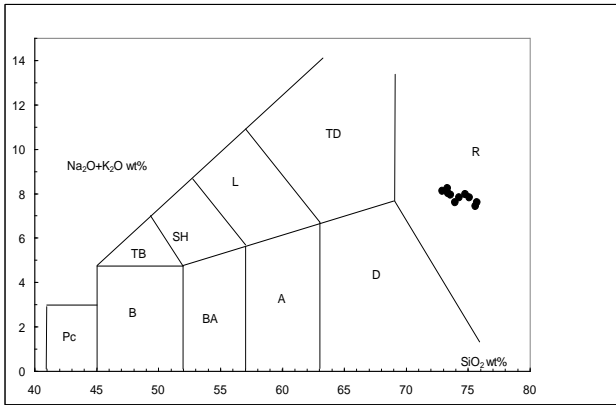


Fig. 5. TAS diagram after Le Maitre (1989) for representative samples from the studied region (B – basalt; BA – basaltic andesite; A – andesite; D – dacite; SH – shoshonite; L – latite; T D– trachydacite; R – rhyolites)

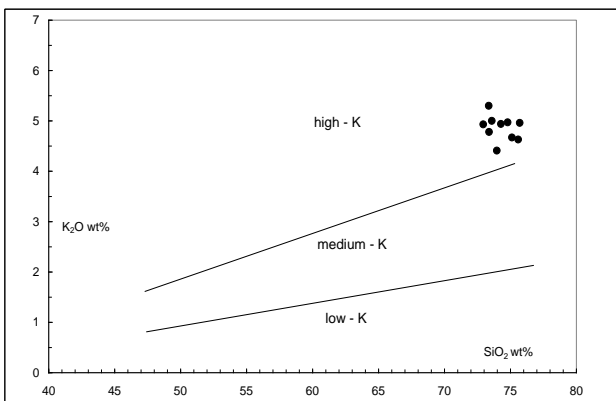


Fig. 6. SiO₂ vs. K₂O diagram after Le Maitre (1989) for representative samples from the investigated volcanites

Bulk rock trace elements composition

The MORB normalized patterns for the investigated magmatic rocks (Table 1 and 2, Fig. 7) indicate enrichment of LILE and in lesser degree of some HFSE (Ce, Zr, and Hf). All these features are similar to those for subduction-related magmatic sequences due to the melting of sedimentary material of the subducted slab. The grey color rhyolites show slightly increased content of elements as show relatively increased Sr, Ce, Ba, Ti and Cr ratios and decreased Nb, Rb, and Hf ones.

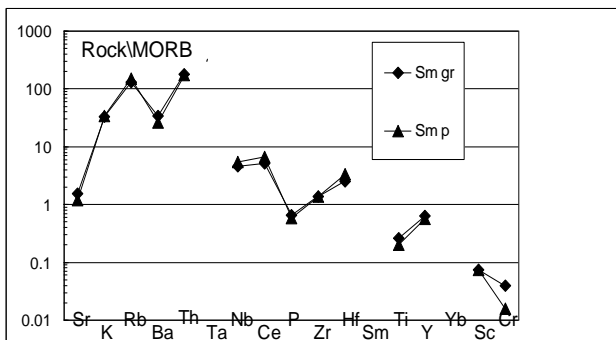


Fig. 7. Spider discrimination plot for the investigated rhyolites (Sm rg – grey rhyolites, Sm rp – pink rhyolites). Normalization values after Pearce (1982)

Table 1

Major element composition of the representative samples (major components)

| Oxides wt.% | M1 | M2 | M3 | 1Mg* | 2Mp* |
|--------------------------------|--------|--------|-------|-------|--------|
| SiO ₂ | 75.59 | 74.79 | 57.76 | 73.89 | 74.60 |
| TiO ₂ | 0.21 | 0.24 | 0.58 | 0.24 | 0.22 |
| Al ₂ O ₃ | 12.17 | 13.00 | 19.52 | 13.63 | 13.68 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.56 | 1.54 | 6.8 | 1.82 | 1.58 |
| MnO | 0.05 | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 0.04 |
| MgO | 0.44 | 0.38 | 1.14 | 0.43 | 0.38 |
| CaO | 1.23 | 1.14 | 3.14 | 1.38 | 1.13 |
| Na ₂ O | 2.80 | 3.00 | 6.01 | 2.64 | 2.55 |
| K ₂ O | 4.63 | 4.97 | 2.52 | 4.90 | 5.10 |
| P ₂ O ₅ | 0.06 | 0.04 | 0.25 | 0.08 | 0.07 |
| LOI | 2.12 | 1.59 | 1.94 | 0.67 | 0.83 |
| Total | 100.86 | 100.73 | 99.74 | 99.70 | 100.16 |

Table 2

Major element composition of the representative samples (trace elements, n. d. – not determined)

| Elements (in ppm) | 1Mg | 2Mp | M1 | M2 |
|-------------------|-----|-----|-------|-------|
| Nb | 16 | 19 | n. d. | n. d. |
| Zr | 123 | 124 | n. d. | n. d. |
| Y | 19 | 17 | n. d. | n. d. |
| Sr | 183 | 143 | n. d. | n. d. |
| U | 8 | 10 | n. d. | n. d. |
| Rb | 262 | 304 | n. d. | n. d. |
| Th | 36 | 35 | n. d. | n. d. |
| Pb | 35 | 36 | 102 | 15 |
| Ga | 17 | 16 | n. d. | n. d. |
| Zn | 30 | 30 | 46 | 57 |
| Cu | 6 | 3 | 27 | 10 |
| Ni | 2 | 2 | 28 | 49 |
| Co | 2 | 4 | n. d. | n. d. |
| Cr | 10 | 4 | n. d. | n. d. |
| V | 28 | 23 | n. d. | n. d. |
| Ce | 51 | 67 | n. d. | n. d. |
| Nd | 16 | 21 | n. d. | n. d. |
| Ba | 684 | 521 | n. d. | n. d. |
| S | 64 | 53 | n. d. | n. d. |
| Hf | 6 | 8 | n. d. | n. d. |
| Sc | 3 | 3 | n. d. | n. d. |
| As | 3 | 4 | 38 | 21 |
| La | 64 | 53 | n. d. | n. d. |

Application of the studied and similar rocks

Similar rock materials are used as building material, roof tails production, house facing, decorative pavement production, etc. in the past in the area of the Rhodopes and other parts of Bulgaria. Hewn stone materials of this type are used in the present too. They are popular in new houses building and touristic objects. Similar rocks of decorative quality as studied rhyolites are popular for production of material used in pavement production, house facing, as roof tails, interior and exterior decoration, etc.

Conclusions

The volcanites in the studied region are presented mainly by lava flows and necks. They are outcrop as joined columns and plates in the upper most part of the section. These rhyolites are pink, pink-grey to grey on colour. The pink colour rhyolites are strong, their phenocrysts consists of plagioclase, K-feldspar, quartz, biotite, muscovite and amphibole up to 5 mm on size. Accessory minerals are presented by titanite and apatite, secondary ones by clay minerals and carbonates. These rhyolites are of high degree of crystallization (2:1 to 3:1 porphyries to ground mass). Some of the phenocrysts are plastically deformed to partly fractured. The plagioclase crystals are from 1.5 to 5 mm in size. In some cases they are partly replaced by carbonates. The K-feldspar (sanidine) crystals are from 1.5 to 2 mm in size. They are fractured. The quartz phenocrysts are strongly deformed and fractured. They are from 1.5 to 3 mm in size. Amphibole and biotite crystals are relatively rare. The second one is presented by deformed phenocrysts.

The MORB normalized patterns for the investigated magmatic rocks indicate enrichment of LILE and in lesser degree of some HFSE (Ce, Zr, and Hf). All these features are similar to those for subduction-related magmatic sequences due to the melting of sedimentary material of the subducted slab. The grey color rhyolites show slightly increased content of elements as show relatively increased Sr, Ce, Ba, Ti and Cr ratios and decreased Nb, Rb, and Hf ones.

Acknowledgements. The author would like to thank R. Moritz for beneficial scientific discussions and support of his laboratory work.

References

- Dabovski, Ch., A. Harkovska, B. Kamenov, B. Mavrudchiev, G. Stanisheva-Vasileva, Y. Yanev. 1991. A geodynamic model of the Alpine magmatism in Bulgaria. – *Geologica Balc.*, 21, 4, 3-15.
- Dabovski, Ch., I. Boyanov, Kh. Khrishev, T. Nikolov, I. Sapounov, Y. Yanev, I. Zagorchev. 2002. Structure and Alpine evolution of Bulgaria. – *Geologica Balc.*, 32, 2-4.
- Kozhoukharov, D. 1984. Lithostratigraphy of the Precambrian metamorphic rocks of the Rhodopean supergroup in the Central Rhodopes (in Russian). – *Geologica Balc.*, 14, 1, 43-92.
- Kozhoukharov, D., R. Marinova, N. Katzkov, E. Kozhoukharova. 1992. *Explanatory note to the Geological map of Bulgaria on the scale 1: 100000. Sheet Smoljan.* Sofia.
- Le Maitre, R. W. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms.* Oxford, Blackwell, 193 p.
- Pearce, J. A. 1982. Chemical and isotope characteristics of destructive margin magmas. – In: Trope, R. S. (Ed.) *Andesites.* Chichester, Wiley, 525-548.
- Stefanov, N., D. Bahneva, S. Cherniavska. 1974. Lithostratigraphy and age of the Tertiary sediments and volcanics in the southern part of the Central Rhodopes. – *Letters Geol. Inst., Stratigraphy and Lithology*, 23, 91-106 (in Bulgarian).

Recommended for publication by
Chair of "Geology and Prospecting of Mineral Deposits", FGP

ПОЛЕВИ И ЛАБОРАТОРНИ ИЗМЕРВАНИЯ НА МАГМЕНИ, СЕДИМЕНТНИ И МЕТАМОРФНИ СКАЛИ ЗА ПОПЪЛВАНЕ НА БАЗА ДАННИ ПРИ ДИСТАНЦИОННИ НАБЛЮДЕНИЯ НА ЗЕМЯТА

Деница Борисова¹, Христо Николов¹, Бануш Банушев²

¹Институт по слънчево-земни въздействия, Българска академия на науките, 1113 София; dborisova@stil.bas.bg

²Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; banushev@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Наземните измервания в комплекса на дистанционните изследвания се много важни в съставянето и попълването на бази данни. За целта са проведени лабораторни и полеви спектрометрични измервания на образци от магмени, седиментни и метаморфни скали от България. Използван е тематично ориентиран спектрометър, работещ в диапазона 400-900 nm. Спектрометърът е конструиран в ИСЗВ-БАН. Получените данни ще бъдат включени в база данни за допълнителна информация при дистанционни изследвания на земната повърхност.

IN-SITU AND EX-SITU MEASUREMENTS OF IGNEOUS, SEDIMENTARY AND METAMORPHIC ROCKS IN EARTH OBSERVATION DATA BASE COMPLEMENT

Denitsa Borisova¹, Hristo Nikolov¹, Banush Banushev²

¹Solar-Terrestrial Influences Laboratory, Bulgarian Academy of Science, 1113 Sofia; dborisova@stil.bas.bg

²University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; banushev@mgu.bg

ABSTRACT. Ground-truth data in remote sensing investigation complement are very important. For this purpose laboratory and field spectroscopy measurements of samples of the igneous, sedimentary and metamorphic rocks are performed. The thematically oriented spectrometer working in 400-900 nm range is used. The spectrometer was designed and constructed in STIL-BAS. The obtained data will be included in data base for Earth observation complement.

Въведение

Наземните измервания в комплекса на дистанционните изследвания се много важни при съставяне и попълване на бази данни. За целта са проведени полеви и лабораторни спектрометрични измервания на образци от някои магмени, седиментни и метаморфни скали от България. Използван е тематично ориентиран спектрометър TOMS, работещ в диапазона 400-900 nm. Планирано е получените данни в табличен и графичен вид да бъдат включени в геобаза данни за попълване на информацията при дистанционни изследвания на земната повърхност.

Материали и методи

Спектралните характеристики от наземните измервания се събират в геобаза данни за следните цели: калибриране и валидация на изображения и спектрални данни при дистанционни изследвания; проверка на приложимостта на спектралните измервания при самолетни и сателитни мисии; основно проучване на взаимовръзките между физическите свойства и електромагнитното отражение на изучаваните обекти;

определяне на пряката зависимост на отражението от обектите от осветяването им и видимата им структура.

От началото на 80-те години на XX век са проведени множество измервания на спектралните характеристики на природни и антропогенни обекти с помощта на полеви спектрометри, работещи във видимата и инфрачервената области от електромагнитния спектър. Не по-малко усилия са направени да се систематизират и интерпретират получените данни, наречени първични данни (метаданни). Сравнението на спектралните криви от спектрометричните полеви измервания е затруднено поради различните методики за получаването им (Milton, 2001). Оползотворяването на данните от множеството изследвания изисква качествена оценка, която е направена спрямо поставената задача. Според Kancheva, 1999, Milton et al., 2006, точността зависи от коректното определяне на това, което ще бъде измервано. В геобазата данни трябва да се включи и информация за условията по време на полевия експеримент.

Първичните данни са нужни при употребата и интерпретацията на научните данни (Michener, 2000).

Непълната информация по отношение на въведените метаданни ще доведе до тяхната безполезност. Спектралните библиотеки представляват колекции от данни, които осигуряват референтни спектри за редица процедури в дистанционните изследвания като: декомпозиция на спектрални смеси според базовите класове обекти (крайни членове на изследваните спектрални смеси); класификация на земното покритие; атмосферни корекции. Съществуват множество достъпни спектрални библиотеки като тази на Геоложкото дружество на САЩ (Clark et al., 1993), съдържащи качествени спектрални характеристики на много обекти, в които основно внимание е обърнато на минералите. Основните недостатъци на тези спектрални характеристики са в статистическата представителност на включените спектри, липсата на времева изменчивост на обектите (като растителност) и на полеви измервания.

Друга база данни, която включва и спектрални данни от полеви експерименти, е системата SPECCHIO в Лабораторията по дистанционни изследвания към Университета в Цюрих (Hüni, Kneubühler, 2007). Достъпът до SPECCHIO е свободен след регистрация, като може както да се използват данните от базата, така и да се въвеждат ванни, получени при провеждане на различни експерименти.

В настоящата разработка е изложен полеви експеримент на територията на България, резултатите от който се позготвят да бъдат включени в гореупоменатата база данни. В геобазата данните се представят във вид на таблици с първичните данни от полевите и лабораторните измервания, получените графики и допълнителната информация за всяко измерване. В работата са представени резултатите от полеви спектрометрични измервания на петрографски разновидности от някои магмени, седиментни и метаморфни скали. Полевите експерименти са проведени по маршрути през май 2009 година в Рила и Централното Средногорие. От същите разкрития са взети стандартни петрографски образци, които са изследвани в лабораторни условия (Борисова, 2007).

Спектралните измервания са проведени с помощта на спектрометър TOMS, работещ в спектралния диапазон 400-900 nm. Спектрометърът е разработен и конструиран в Института по слънчево-земни въздействия на Българска академия на науките (ИСЗВ-БАН) (Petkov et al., 2005a; 2005b). В резултат на тези измервания са получени спектрални характеристики на изследваните обекти. Спектралната характеристика представлява зависимост на отражението от изучаваните обекти в проценти (reflectance, %) от дължината на вълната в нанометри (wavelength, nm). Получените данни са обработени статистически, като в използвания софтуер на спектрометъра е зададено регистрирането на 100 спектъра.

Резултати и дискусия

В района на Рила са извършени изследвания на скали от четири разкрития – м. Кирилова поляна, югозападно от Рилски манастир, с. Пастра и около гр. Рила. В Централното Средногорие са изследвани две разкрития –

по р. Медетска на 10 km южно от гр. Златица и кариерата на 4.5 km северозападно от с. Смолско (таблица 1).

Таблица 1

Скални образци от Рила и Централното Средногорие

| Точка № | Скала | Местоположение |
|---------|---------------------|----------------------------------------|
| 1 | Биотитови гранити | Кирилова поляна, Рила |
| 2 | Биотитови гнайси | 5 km ЮЗ от Рилски манастир |
| 3 | Гнайси | с. Пастра |
| 4 | Брекчо-конгломерати | 2 km И от гр. Рила |
| 5 | Биотитови гранити | р. Медетска, на 10 km Ю от гр. Златица |
| 6 | Доломити | кариера Смолско |

Районът около Кирилова поляна (т. 1) е изграден от докамбрийски високометаморфни скали (гнайсово-мигматитов комплекс и комплекс на гнайс-гранитите) отнасящи се към Огражденската (Прародопската) надгрупа, метаморфозирани ултрабазични и базични магмени скали; южнобългарски и горнокредни гранитоиди (Маринова, 1993). В състава на гнайсово-мигматитовия комплекс участват мигматити, гранитогнайси, гнайсошисти, гнайси, амфиболити, пегматитови и аплитови жили. Комплексът на гнайс-гранитите изгражда удължено в североизток-югозападна посока тяло. Скалите са неравномернозърнести с катакластична, бластопорфирна и гранобластна структура и неясно изразена паралелна текстура. Метаморфозирани ултрабазични и базични магмени скали се разкриват южно от р. Илийна. Представени са от метагабра, метадиорити, метасерпентинити и метавулкани, внедрени в скалите на Челеларската свита. Според Кожухарова (1986) те са част от офиолитова асоциация. Южнобългарските гранитоиди са представени от гранодиорити и среднозърнести биотитови гранити, изграждащи западните части на Мусаленското тяло от Рило-Западнородопския батолит. Към горнокредните интрузиви се отнасят малки тела и дайки от дребнозърнести биотитови гранити и аплитовидно-пегматоидни гранити.

Обект на изследване са биотитови гранити от Рило-Западнородопския батолит. Гранитите са левко- до мезократни, масивни, среднозърнести. Главните минерали са К-фелдшпат, кварц и кисел плагиоклаз, второстепенните – биотит, а акцесорните – циркон и магнетит. Структурата е хипидиоморфнозърнеста, а текстурата – масивна (Банушев и др., 2007). На фигура 1 е представена спектралната характеристика на изучаваните скали в т. 1.

На 5 km югозападно от Рилски манастир по пътя за гр. Рила (т. 2) се разкриват високометаморфни скали на Челеларската свита. Представени са от биотитови гнайси, сред които се наблюдават прослойки от амфиболити, гнайсошисти и шисти с различна дебелина и неравномерно разпределение в разреза. Биотитовите гнайси, обект на изучаване са сиви до тъмносиви с шистозна, финовичеста текстура и лепидогранобластна структура. В състава им участват плагиоклази, кварц, калиев фелдшпат, биотит, гранат, епидот, аланит и рутил.

На фигура 2 е представена спектралната характеристика на изучаваните скали в т. 2.

Районът около с. Пастра (т. 3) е изграден от високометаморфни скали (мигматизирани биотитови и двуслюдени гнайси) на Богутевската свита, въведена от Кожухаров (1984) и пегматити с гранат и едролюспест мусковит. По-ограничено разпространение имат гранат-биотитовите, лептитоидните гнайси и амфиболитите. Скалите са метаморфозирани в амфиболитов фазиес (Кожухарова, Кожухаров, 1980). Изследваните мигматизирани биотитови и двуслюдени гнайси са сиви, тъмносиви, средно- до едрозърнести с ивичеста текстура и лепидогранобластна структура. Изградени са от плагиоклаз, кварц, биотит и мусковит. На фигура 3 е представена спектралната характеристика на изучаваните скали в т. 3.

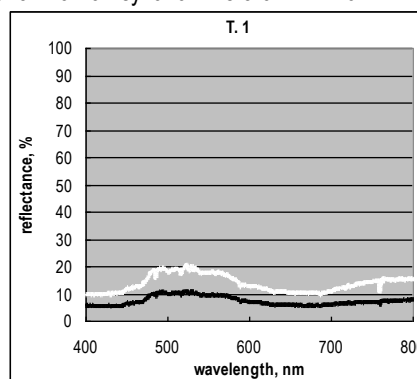
На 2 km източно от гр. Рила (т. 4) се разкриват палеогенски седиментни скали (Пъстра подвъглищна задруга), запълващи Падалския грабен (Маринова, 1993). Представени са от сиви до сивозелени, на места ръждивокафяви полимиктови конгломерати и брекчоконгломерати, с размери на късовете 2-10 cm, прехождащи във валунни брекчоконгломерати с късове достигащи 50-60 cm. Изградени са от скални късове от метаморфити, гранити и пегматити. Матриксът е от подребнокъсов материал със същия състав, а цементът е глинесто-песъчлив (Банушев и др., 2007). На фигура 4 е представена спектралната характеристика на изучаваните скали в т. 4.

На 10 km южно от гр. Златица по пътя за гр. Панагюрище (т. 5) се разкриват т.нар. Южнобългарски гранитоиди, внедрени сред високометаморфните скали на Прародопската надгупа. Към Южнобългарските гранитоиди се отнасят интрузивни тела с палеозойска възраст, различни размери и състав, обособени в три интрузивни комплекса (Дабовски и др., 1972). Първият интрузивен комплекс включва гранити, гранодиорити и малки тела от кварцдиорити и диорити. Към този комплекс се отнасят Смиловенския, Поибренския и Хисарския плутон. В състава на втория интрузивен комплекс се включват амфибол-биотитови, биотитови гранити и левкогранити. Към този комплекс принадлежат Копривщенски, Клисурски и Мътенишки плутони. Третият интрузивен комплекс е представен от левкократни, равномернозърнести биотитови, биотит-мусковитови и пегматоидни гранитоиди. Към този комплекс се отнасят Стрелчански, Каравеловски, Лесичовски и Вършилски плутони (Дабовски и др., 1972).

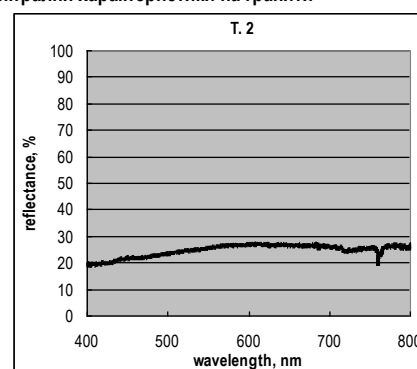
В точка 5 се разкриват биотитови гранити от северозападната част на Копривщенския плутон. Те са светлосиви, на места оцветени в ръждивокафяво от Fe хидроксида. Средно- до едрозърнести, порфириодни с ясен линеен паралелизъм. Изградени са от K-фелдшпат, плагиоклаз, кварц, биотит, апатит и циркон (Приставова, Банушев, 2007). На фигура 5 е представена спектралната характеристика на изучаваните скали в т. 5.

На 4.5 km северозападно от с. Смолско (т. 6) в изкуствено разкритие (кариера) се разкриват триаски

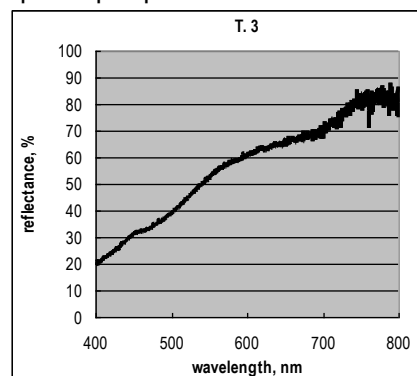
карбонатни скали – доломити. Доломитите са черни и сиви с розов оттенък, редуващи се незакономерно. Те са среднослоести, с микрозърнеста структура. Изградени са от микрозърнест доломит, единични кварцови зърна и редки организмови останки на остракоди и фораминифери. Черните доломити са с по-високи съдържания на SiO₂ и по-ниски на CaO и MgO от сивите (Приставова, Банушев, 2007). На фигура 6 е представена спектралната характеристика на изучаваните скали в т. 6.



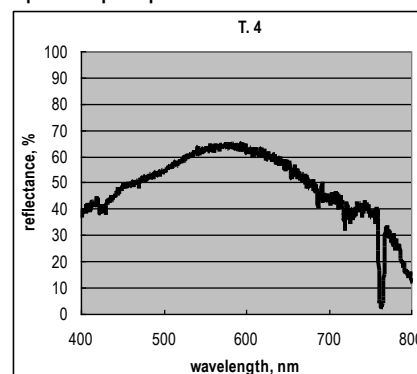
Фиг. 1 Спектрални характеристики на гранити



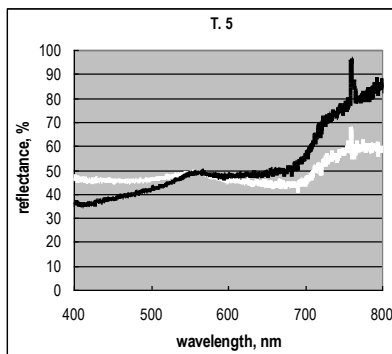
Фиг. 2 Спектрална характеристика на биотитов гнайс



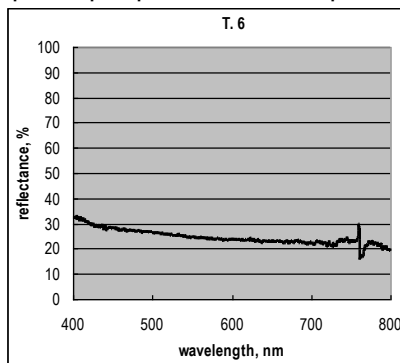
Фиг. 3. Спектрална характеристика на гнайс



Фиг. 4. Спектрална характеристика на брекчоконгломерати



Фиг. 5. Спектрални характеристика на биотитов гранит



Фиг. 6. Спектрална характеристика на доломит

В геобазата данни в табличен вид (таблица 2) се представя допълнителна информация за атмосферните условия на измерване при полевите експерименти, постановката на всеки експеримент, времето за провеждане на едно измерване (t_i), брой усреднени спектри (λ_n) и разстояние от обекта до обектива (H_{oo}).

Таблица 2

Допълнителна информация за всеки експеримент

| Точка № | Атмосферни условия | H_{oo} , cm | t_i , ms | λ_n |
|---------|--------------------|---------------|------------|-------------|
| 1 | Ясно, сянка | 50 | 10 | 100 |
| 2 | Ясно, сянка | 50 | 10 | 100 |
| 3 | Ясно, сянка | 50 | 10 | 100 |
| 4 | Ясно, сянка | 50 | 10 | 100 |
| 5 | Ясно, сянка | 50 | 10 | 100 |
| 6 | Ясно, сянка | 50 | 5 | 100 |

Заклучение

Получените в резултат на проведените полеве измервания данни са едни от малкото у нас. Те позволяват да бъде използвана отражателната способност на скалите като отличителен признак за тяхното разграничаване в многоспектрални изображения от дистанционни изследвания на земната повърхност. Представените в настоящата работа резултати са получени само от един начин на обработка на първичните данни. За по-пълноценната им употреба се провеждат още редица анализи на първичните данни, като оценка на минимумите и максимумите във връзка с химичния състав на изследваните скали, използване на редица трансформационни индекси и др.

Включването на данни от различни експерименти в общодостъпна база данни подsigурява продължителната им употреба, осигуряват база за качествената им оценка и обмяната им между специалистите. Затова базите данни

се обновяват на различни кратки периоди от време, които зависят от обекта на изследване. Създаването, обновяването и поддържането на геобазата метаданни изисква провеждането на периодични полеве експерименти като докладваните в настоящата работа. Получените резултати показват, че тези измервания могат да бъдат приложени и за други райони и скални разновидности от територията на България.

Тази работа е подпомогната финансово от договор с НФНИ-МОН ИНИ-12/05 и по проект COSMOS по Седма Рамкова програма.

Литература

- Банушев, Б., Р. Костов, Р. Паздеров. 2007. Минерали и скали от Рила. – В: *Ръководство за учебни практики по минералогия и петрография* (ред. Р. И. Костов). С., ИК "Св. Иван Рилски", 85-91.
- Борисова, Д. 2007. Сравнение между отражателните спектри на гранити получени с различна спектрометрична апаратура. – *Год. МГУ "Св. Иван Рилски"*, 50, Св. I, *Геол. и геоф.*, 139-143.
- Дабовски, Х., И. Загорчев, М. Русева, Д. Чунев. 1972. Палеозойски гранитоиди в Същинска Средна гора. – *Год. УГГ*, 16, 57-92.
- Кожухаров, Д. 1984. Литостратиграфия докамбийских метаморфических пород Родопской супергруппы в Централных Родопях. – *Geologica Balc.*, 14, 1, 43-88.
- Кожухарова, Е. 1986. Докембрийская офиолитовая ассоциация в Родопском массиве и этапы ее развития. – В: *Достижения болгарской геологии*. С., Техника, 126-133.
- Кожухарова, Е., Д. Кожухаров. 1980. Проблемы докембрия в Болгарии. – *Geologica Balc.*, 10, 1, 75-94.
- Маринова, Р. 1993. *Обяснителна записка към геоложка карта на България. М 1:100000. К.п. Благоевград*. С., Геология и геофизика, ГИ БАН, 68 с.
- Приставова, С., Б. Банушев. 2007. Магмени, седиментни и метаморфни скали от Централното Средногорие. – В: *Ръководство за учебни практики по минералогия и петрография* (ред. Р. И. Костов). С., ИК "Св. Иван Рилски", 80-84.
- Clark, R., G. Swayze, A. Gallagher, T. King, W. Calvin. 1993. The U.S. Geological Survey, Digital Spectral Library: Version 1: 0.2 to 3.0 microns, *U.S. Geol. Survey Open File Report*, 93, 1340.
- Hüni, A., M. Kneubühler. 2007. SPECCHIO: a system for storing and sharing spectroradiometer data. – *SPIE Newsroom*, DOI: 10.1117/2.1200711.0956. <http://spie.org/x18220.xml>
- Kancheva, R. 1999. *State Assessment of the Soil-Vegetation System Using Spectrometric Data*. PhD Thesis, 142 p. (in Bulgarian)
- Michener, W. 2000. Metadata. – In: W. K. Michener, J. W. Brunt (Eds.). *Ecological Data: Design, Management and Processing*. Oxford, UK, Blackwell Science, 92-116.
- Milton, E. 2001. *Methods in Field Spectroscopy*. www.soton.ac.uk/~epfs/methods/spectroscopy.shtml
- Milton, E., N. Fox, M. Schaepman. 2006. Progress in Field Spectroscopy. *Geoscience and Remote Sensing Symposium*, Denver, CO, 1966-1968.
- Petkov, D., A. Krumov, H. Nikolov, G. Georgiev. 2005a. Multichannel nadir spectrometer for thematically oriented remote sensing investigations. – *Proc. SES 2005*, 227-231.
- Petkov, D., G. Georgiev, H. Nikolov. 2005b. Thematically oriented multichannel spectrometer (TOMS). – *Aerospace Research in Bulgaria*, 20, 51-54.

Препоръчана за публикуване от Катедра "Приложна геофизика", ГПФ

НОВА ТЕХНОЛОГИЯ ЗА ПОДГРЯВАНЕ НА ПИЛОТЕН ГАЗ В АВТОМАТИЧНИТЕ ГАЗОРЕГУЛАТОРНИТЕ СТАНЦИИ (АГРС)

Мартин М. Бояджиев¹, Гергана Стойчева²

¹Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; martinb@mgu.bg

²Овергаз Инк. АД, София

РЕЗЮМЕ. В доклада са изследвани и представени възможности за подгриване на пилотния газ в газорегулаторните станции на базата на принципно ново технологично и енергоспестяващо решение патентовано в САЩ и представено в България от компанията *Universal Vortex Europe Inc.* Новата за условията на България екологична технология за подгриване на газа е разработена на основата на термодинамичните принципи на тръбата на Ранк. Вихровия ефект се реализира в специално конструирано устройство без движещи се части (Вихрова тръба – ВТ), където кинетичната енергия на газа се преобразува в топлинна при процеса на неговата декомпресия. По тази технология се заменя класическото подгриване на газа чрез допълнително изгаряне на гориво за технологични нужди. Разгледан е икономическия и екологичен ефект като са очертани перспективите за развитие за повишаване на ефективността при процесите на подготовка на газа за транспорт, както и при преноса и разпределението на природния газ на база ВТ. Количествено ефективността от използването на новата технология се оценява чрез икономисаното гориво за подгриване на целия поток от газа, съчетани с по-малката амортизация на основните съоръжения от газорегулаторната станция.

NEW TECHNOLOGIES FOR PILOT GAS WARMING-UP IN NATURAL GAS REGULATION STATIONS

Martin M. Boyadjiev¹, Gergana Stoicheva²

¹University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" 1700 Sofia; martinb@mgu.bg

²Overgas Inc., Sofia

ABSTRACT. This paper presents a review of actual problem to application practice project and design of heater for pilot gas in Gas distribution station. New for conditions of Bulgaria, environmental technology for heating of gas is developed on the basis of thermodynamic principles of the Ranque tube. Vortex effect is realized in a special device without moving parts Vortex tube (VT), where the kinetic energy of the gas is converted to heat in the process of its decompression. By this technology is replaced classical heating gas by additional heating of fuel for technology needs.

Въведение

Повишеното търсене и нарастващото потребление на природен газ са тенденции обусловени от икономическите, технологичните и екологични предимства на газовото гориво. Преноса на природен газ до потребителите се осъществява по мрежи високо налягане около 5.5 МПа или чрез бутилки с високо налягане до 22 МПа (компресиран природен газ). Преди постъпването на газа в газоразпределителните мрежи в градовете и при неговото декомпресиране до условията при консуматорите налягането на газът се редуцира до използването в съоръженията за природен газ. При редуциране налягането на газа в газорегулаторните станции (ГРС) или бутилковите инсталации за компресиран газ вследствие на дросел ефекта се понижава и температурата на газа. Като следствие е налице възможност за получаване на кристалохидрати, а като резултат заскрежаване и замръзване на газовата арматура. Следва спиране на газоподаването, аварийни ситуации и щети за производствените предприятия както и социално-битов дискомфорт в резултат на спряното отопление в битовия и обществено административен сектор. За да не се допусне

това явление, е необходимо газът да се подгрива преди да постъпи в регулаторите, за компенсирание на температурната разлика след декомпресията му. За целта към редуциращите съоръжения се включва подгревателна инсталация, с която се осигурява гореща вода с параметри 80°/60°С на изхода и входа. Подгриването на газа става в топлообменни апарати, като процеса се регулира автоматично.

Топлинна енергия необходима за подгриването на газа зависи от температурата на входящия газ и неговото количество и се определя по формулата:

$$N = Q * \Delta T * C_p \quad (1)$$

където:

N – необходимата мощност за подгриване, W
C_p – специфичният топлинен капацитет, J/kg.K

ΔT – температурната разлика, K

Q – масовият дебит на подгриваното количество газ, kg/s

В таблицата са представени данни за количеството горивен газ, необходимо за подгриването на общия поток газ в ГРС при входно налягане 50 бара и изходно налягане 4 бара и различни дебита.

Таблица 1

| Рвх/Ризх, МРа | ΔT К | Общ дебит, scm/h | Газ за подгръване scm/d | Горим газ, scm/year |
|------------------|-----------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|
| 5/0.4 | 20 | 5 000 | 127 | 44 350 |
| - | - | 10 000 | 253 | 88 700 |
| - | - | 20 000 | 1014 | 177 400 |
| - | - | 100 000 | 2534 | 887 000 |
| - | - | 200 000 | 5070 | 1 774 000 |

Както се вижда и от таблицата при дебит 100 хил. кубични метра на час, каквито са голяма част от АГРС обслужвани от газопреносната компания Булгартрансгаз, годишните разходи за горим газ са около 900 хил. кубични метра, което при цените след намалението от 1 юли 2009 прави 323 хил. лева. Чрез представената нова технология тези количества газ, респективно парични средства могат да бъдат икономисани.

Технологична схема на АГРС

Кратка характеристика на изследвания обект

АГРС е разположена в открит навес с лек покрив. Използва се за захранване с газ на промишлени и битови консуматори. АГРС е с две паралелни идентични регулиращи линии, всяка от които с капацитет 5000 scm/h, и две измерителни линии за търговско мерене.

Предвидена е и допълнителна регулаторно-измервателна линия с капацитет $Q_{max}=10$ scm/h и налягане 20 mbar за подаване на газ към подгревателната инсталация.

Входното, изходните налягания и падът на налягане във филтрите се следят със манометри, разположени върху стойки за КИП.

Технически характеристики

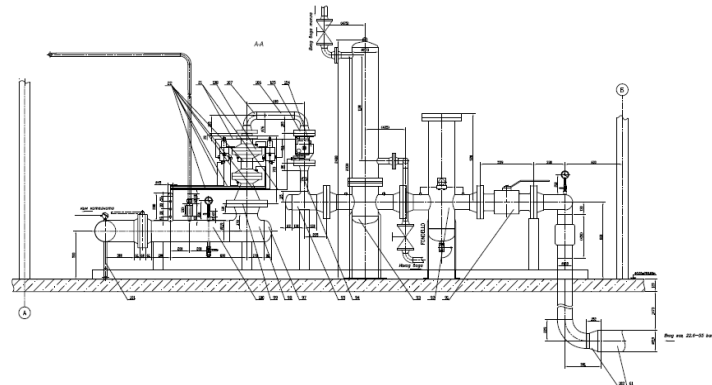
Входно налягане: 3.6÷5.5 МРа

Изходно налягане: 0.4 МРа.

Максималният дебит на всяка от регулиращите линии е 5000 m³/h.

Отсекателите затварят – в основната регулираща линия при налягане над 5.2 bar и под 2.0 bar, а в резервната регулираща линия – при налягане над 5.7 bar и под 2.0 bar. Предпазните клапани отварят при налягане над 4.8 bar. Максимален дебит на основната измерителната линия – 10000 m³/h. Максимален дебит на малката измерителната линия – 5000 m³/h.

Редуциране на налягането на газа и измерване на разхода се извършва съгласно технологична схема представена на фиг. 1. АГРС е изолирана от входящия и изходящия газопровод с електроизолиращи фланцови съединения. Входното налягане се измерва с манометър, монтиран на стойка за КИП.



Фиг. 1. Технически чертеж на газорегулаторна станция

Очистването на газа от механични примеси се осъществява от филтри. Газът се подгръва предварително в топлообменници с топлоносител антифриз, загряван в котли чрез газови горелки.

За извършване на профилактични или ремонтни работи по филтрите, топлообменниците, дебитомерите, монитор-регулаторите и отсекателите са предвидени изолиращи кранове. Падът на налягане във филтрите е в зависимост от замърсяването на филтриращите елементи и се измерва с диференциални манометри.

Принципът на работа на регулиращата линия

При повишаване на изходното налягане (например изключване на голям консуматор) и невъзможност на основния регулатор да реагира поради някаква причина, при достигане на налягане 4.4 bar започва да работи мониторът (регулаторът и мониторът са в общ корпус). Ако по някаква причина и мониторът също не може да редуцира налягането, при достигане на налягане 4.8 bar предпазните клапани започват да изпускат газ в атмосферата през свещта.

Ако налягането на изхода продължава да се вдига, при достигане на налягане 5.2 bar затваря отсекател и налягането на изхода на АГРС започва да пада. При достигане на 3.6 bar отваря резервната линия, която работи аналогично на основната. Ако налягането отново започне да се повишава и достигне 5.7 bar, затваря и отсекателя на резервната линия. Подаването на газ към консуматорите се прекратява. От основната линия е изведена регулаторно-измервателната линия към подгревателната инсталация, включваща: спирателни сферични кранове, регулатори с вграден отсекател, предпазен клапан и мембранен дебитомер.

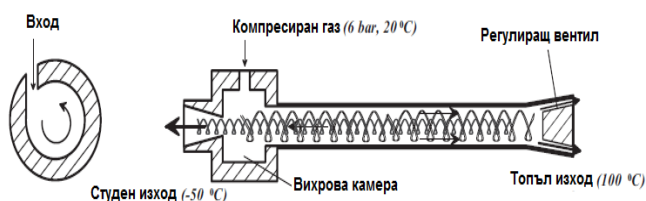
История на вихровата тръба

Вихровата тръба е уред който генерира студен и топъл поток от газ който е предварително компресиран, както е показано на фиг. 2 (Wu, Ge, 2007). Устройството му включва следните части: една или повече входящи дюзи, вихрова камера, отвор за студен поток, вентил за регулиране и тръба за топлият поток. Когато компресиран газ се подаде тангенциално към вихровата камера, посредством входящите дюзи в нея се създава вихров поток. Когато газът се завихри до центърът на камерата той се разширява и охлажда. Във вихровата камера част

от газа се предвижда до топлия край, а друга директно до студеният край. Част от газа се обръща от аксиалната компонента на скоростта и от топлият край се пренасочва към студеният край. В студеният край газа напуска тръбата с по-висока температура от началната, а в студеният с пониска. Това явление е открито от Rangué (1933), а също така и от Hilsch (1947). В чест на техния принос вихровата тръба е известна още като "Вихрова тръба на Ранк", "Вихрова тръба на Хилш" и "Вихрова тръба на Ранк-Хилш" (ВТРХ).

ВТРХ има следните преимущества пред нормалните охладителни уреди: по проста конструкция, липса на движещи се части, липса на електроенергия или химични вещества, малки размери и тегло, ниска цена (капиталовложение), няма нужда от поддръжка, незабавно генерира студен поток, дълъг период на експлоатация (направена от неръждаема стомана и работа с незамърсяващ работен флуид), възможност за нагласяне на изходната температура. Вихровата тръба също така има и недостатъци най-важният от които е ниският топлинен коефициент, също така шумът и необходимостта на компресиран газ ограничават употребата ѝ. Следователно когато компактните размери, надеждността и ниската цена са с по-голяма тежест от ефективността RHVT става идеално средство за затопляне, охлаждане, почистване, изсушаване и разделяне на газове. Също може да се използва за, втечняване на природен газ и още много възможности.

Физичният принцип на действие по който се осъществява охлаждането на газа не са напълно установени до сега. Изследването на вихровата тръба засяга няколко аспекта: динамика на компресирани газове за турбулентно и неустановено течение, термодинамика и пренос на топлина. Тези въпроси правят изследването сложно. Интересът към феномена датират от изследването му от Westley (1954), който заявява: "Освен че постижима и важна като действащ уред, вихровата тръба открива нов и интригуващ феномен в Динамиката на флуидите".



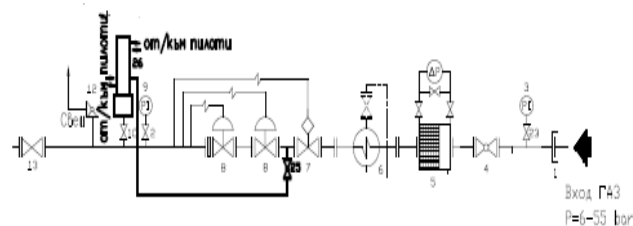
Фиг. 2. Принцип на действие на Вихрова тръба

Нова технологична инсталация на АГРС с включен вихров подгревател на пилотния газ

Използваната нова технология за подгряване на пилотния газ е разработена на принципа на работа на вихровата тръба с цел елиминирание на подгревателните инсталации в АГРС и по-конкретно за подгряване на пилотния газ в конвенционалните АГРС. Настоящия доклад разглежда въвеждането на технологията за условията на АГРС в република България.

Към технологичната част на съществуващия АГРС, която включва филтриране, подгряване на входящия газ и

редуциране на налягането се внедрява съоръжение за подгряване на пилотния газ чрез "Вихрова тръба на Ранк" на фирма UNIVERSAL VORTEX (фиг. 3). На по-късен етап е възможно и разработване на схема и технология за внедряване на самоподгряващ се регулатор на същия принцип.



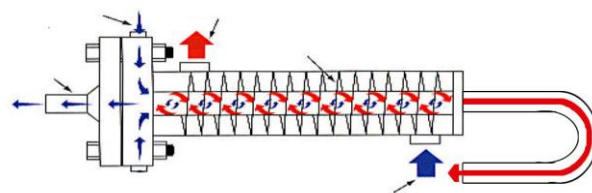
Фиг. 3. Технологична схема на АГРС с вихрова тръба

Описание на вихревия нагревател за пилотния газ

Вихровата тръба на VORTEX е разработена на базата ефект, патентован в Съединените американски щати (САЩ) през 1934 г.: United States Patent 1952281 от 27 март 1934 г., международен клас F25B 9/02 (20060101).

Принцип на работа на пилотния подгревател на газа

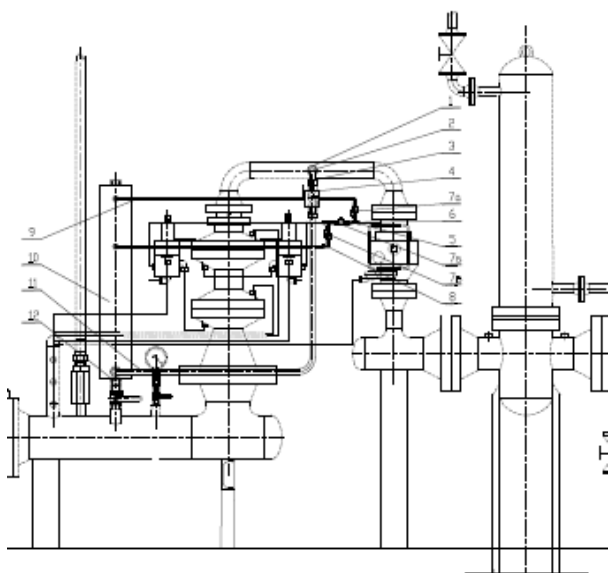
Във вихревия подгревател на пилотния газ се извършва самоподгряването на газа на следния принцип. Газ с високо налягане взет преди регулатора се дроселира в тангенциалните дюзи на вихревата тръба, при което се намалява налягането на потока на газа. Вихревия нагревател преобразува този завихрящ се поток с висока кинетична енергия във високо и нискотемпературни потоци. Доколкото потокът с висока температура е разположен покрай стените на нагревателя, топлината му енергия се подава на пилотния газ чрез топлообменник радиаторен тип. Схема на принципа на действие е показан на фиг. 4.



Фиг. 4. Принципна схема на подгревател на пилотния газ

Монтиране на вихревата тръба

Вихревия нагревател на пилотния газ трябва да се монтира във вертикално положение. Препоръчва се подаването на газа към тръбата да става през горния и край. След монтажа на вихревата тръба тя и входящия и изходящия манифолд трябва да бъдат топлоизолирани. При правилен монтаж показанията на входа на вихревата тръба трябва да са равни на високото налягането преди регулатора и съответно налягането на изхода на вихревата тръба да е равно на изходящото след основния регулатор. На фиг. 5 е представена схемата за монтирането му.



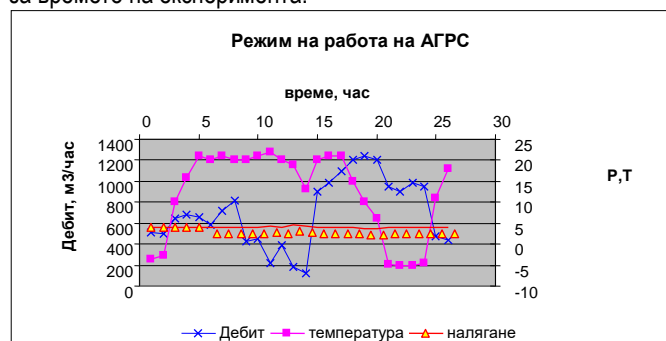
Фиг. 5. Монтиране на пилотен подгривател на газа (позиция 10)

Експлоатация на съоръженията

Експлоатация на вихревата тръба

Газовия поток с налягане равно на налягането на газа постъпващ в АГРС се разширява във входната дюза на нагревателя с последващо разделяне енергията на газа. След което газа с ниско налягане предава своята топлинна енергия на пилотния газ и напуска вихревата тръба. Пилотният газ с високо налягане постъпва в топлообменника на вихровия нагревател и под същото налягане се отправя към пилотите.

При малка консумация на газ след АГРС, когато се повишава налягането преди основния регулатор неговата работа може да се прекъсне и вихревата тръба изцяло да го замести. По този начин се избягват пулсациите и се намалява износването на основния регулатор. Работата на АГРС след включването на вихровия подгривател на пилотния газ е представена на фиг. 6. На графика са показани профила на налягането, дебита и температурата за времето на експеримента:



Фиг. 6. Режим на работа на АГРС

Експериментални резултати

За включването на пилотния подгривател към съоръженията на АГРС беше реализиран следния технически план:

1. Спиране на газа по основната линия;
2. Прехвърляне на потока газ по втората линия на газорегулаторната станция;

3. Заваряване на щюцер към линията за високо налягане, от който чрез монтиран кран газа се отвежда към пилотния подгривател;
4. Монтиране на подгривателя на линията за ниско налягане;
5. Монтиране на захранващата тръба на подгривателя;
6. Свързване на импулсните линии на пилотите с подгривателя и съоръженията от АГРС;
7. Изпитване за херметичност;
8. Загазяване на основната линия;
9. Експериментално наблюдение на протичащите процеси.

След изключването на подгриването на целия поток от газа, температурата на изхода му се намали до минус 2 градуса, при входна температура 10°C. Налягането от 38 бара на входа се редуцираше устойчиво до 4 бара. Измерената температура при вихровия подгривател достигна над 80°C, а температурата на пилотния газ се поддържа около 55°C. При тези условия газорегулаторната станция работи устойчиво при дебити до 200 m³/h. По време на експеримента по-малки не бяха наблюдавани.

Изводи и препоръки

Въз основа на извършената изследователско-приложна работа могат да бъдат направени следните изводи и препоръки: направен е обзор на принципите и технологиите на основата на тръбата на Ранк; разработена е конкретен проект за прилагането на пилотен подгривател на газа на газорегулаторна станция; внедрено е първото съоръжение за подгриване на газа на принципа на Ранк в България; в резултат от използването и на конкретния АГРС биха могли да се спестяват около 10000 m³ горим газ.

Към така проектираната технологична схема е удачно да се добави и клапан, който да прекратява подаването на газ към вихровия подгривател в случай на ограничено потребление на газ в газоразпределителната мрежа.

Благодарности. Авторският колектив изказва благодарност на фирма "Овергаз Инк" АД и "Газтек БГ" за оказаното съдействие, материална и техническа подкрепа при провеждането на изследванията и анализите.

Литература

- Hilsch, R. 1936. The use of the expansion of gases as a cooling process. – *Review Sci. Instruments*.
- Khodorkov, I. L. 2005. The vortex tube—a universal device for heating, cooling, cleaning and drying gases and separating gas mixtures. – *Chem. Petrol. Engineering*, 39.
- Ranque, M. G. 1933. Experiences sur la détente avec production simultanées dun echappement dair chaud et dun schappement dair froid. – *J. Physique et de Radium*.
- Schroeder, D. W. Jr. 2001. *A tutorial on pipe flow equations*. Stoner Associates, Inc., August 16, 2001.
- Shashi Menon, E. 2005. *Gas Pipeline Hydraulics*. M. Dekker.
- Westlay, R. 1954. Vortex tube performance data sheets. – *College of Aeronautics*.
- Wu, Y. T., M. C. Ge, 2007. Modification and experimental research on vortex tube. – *Intern. J. Refrigeration*, 30.

Препоръчана за печат от
Катедра "Сондиране и добив на нефт и газ", ГПФ

ОЦЕНКА НА МЕТОДИТЕ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ НА СОРБЦИОННИТЕ ПРОЦЕСИ ВЪВ ВЪГЛИЩНИ ПЛАСТОВЕ

Любомир Геров, Лъчезар Георгиев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; LGerov@mgu.bg, lucho_sdng1@yahoo.com

РЕЗЮМЕ. В последно време нараства отново интереса към Добруджанският въглищен басейн, като потенциален обект за добив на въглищен газ (СВМ). В тази връзка са оценени основните методи за изследване на сорбционните процеси във въглищни среди и са анализирани наличните данни за газосъдържанието.

Evaluation of methods for the study of sorption processes in coal seams

Lyubomir Gerov, Luchezar Georgiev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; LGerov@mgu.bg, lucho_sdng1@yahoo.com

ABSTRACT. Nowadays as potential object for production of coalbed methane the interest of Dobrudza carbon basin is increased. In this connection the new methods of development of the sorption processes in coal seams are evaluated and base data for gas contents are analyzed.

Въведение

През последните години нараства значително промишления добив на газ от въглищни находища, наречен СВМ (Coalbed methane) (Vello, 2001). Според съвременните схващания, основното количество газ, съдържащ се във въглищата, се намира в сорбирано състояние. Сорбирането на газ от въглищата, т.е. концентрирането на газовите молекули върху откритите повърхности на сорбента под действието на молекулярните сили е сложен процес, при който едновременно се извършва адсорбция, абсорбция и хемосорбция. Характерните особености на тези процеси се определят преди всичко от свойствата на средата (Pinczewski, 2005) свойствата на газовата и течните фази и термобаричните условия. В последните години у нас нараства отново интереса към Добруджанското въглищно находище като обект за добив на СВМ газ. Според (Николов, 2000) природната газоносност на въглищата от това находище е в размер на 13 cm³/g горима маса, а потенциалното съдържание на газ е възможно да е над 20 млрд. m³. За значителни възможности за добив на газ от въглищата на това находище се допуска в (Милчев и др., 2007), където количеството на метан е оценено до 20-25 m³ на тон въглища и от (Дерменджиев и др., 2007) според който относителната метанообилност на добруджанските въглища ще надхвърли 20 m³ на тон въглища.

Основната цел на доклада е да се направи оценка на използваните методи за определяне на някои от характеристиките на сорбционните процеси, свързани преди всичко с възможността за разглеждане на находището като потенциален обект добив на СВМ газ.

Кратки сведения за Добруджанския въглищен басейн

Добруджанският въглищен басейн се намира в югоизточната част на Южна Добруджа. В неговите граници са установени три находища: Добруджанско, Калиакренско и Наневско. Генетичните граници на басейна са неизвестни поради интензивно проявените постгенетични тектонски и ерозионни процеси.

Историята на изучаване на басейна се разделя на три етапа (Христов, Стефанова, 1988): първи етап (откриване) от 1963 до 1970 г. – през този период са прокарани първите десет сондажа през 5 km, с което е околтурена значителна площ с различна въгленосност и широка гама от черни въглища; втори етап, обхваща периода от 1970 до 1979 г. – през този период в околтурената промишлена площ се прокарват множество сондажи в мрежа 1000/1000 m; трети етап, обхваща периода 1979-1986 г. – през това време изследванията се задълбочават в резултат на проведените в голям обем проучвателни работи.

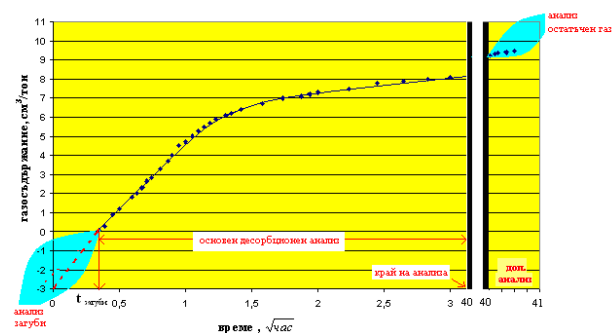
Методи за изследване на сорбционни процеси във въглищни пластове

При изучаване газоносността на въглищните пластове се определя количественото съдържание на сорбиран газ, неговия състав, както и редица параметри, характеризиращи сорбционния процес: сорбционно време дифузионна константа и др. (Mavor et al., 1990). Получените количествени параметри се свързват с типа на въглищата и техните физико-химични свойства. Като обект за добив на СВМ газ въглищата се изследват и с цел

да се определят техните капацитетно-филтрационни свойства и промяната им при термобаричните условия.

За целта към настоящия момент се използват следните методи и стандарти: лабораторни методи за определяне съдържанието на сорбиран газ във въглищни проби (процедури на Ticora Geosciences, SGS Group и др); стандарти – ASTM D 5142 (за определяне на остатъчна влага във въглищните проби и пепелно съдържание), ASTM D 4239 C (за определяне на обща сяра), ASTM D5016 (за определяне на сяра и пепел), ASTM D 5865 (за определяне на калоричността на въглищата), ASTM D2799 (за определяне на минералният състав) и ASTM D2798 (за определяне на отражателна способност).

Като основен метод за изследване се е наложил метода на десорбционните камери, същността на който е показан на фиг. 1.



Фиг. 1. Същност на метода на десорбционните камери

При този метод ядковият образец се дегазира при контролирано изменение на налягането и постоянна температура в дегазационна камера в течение на продължителен период от време. В течение на основния период се анализира непрекъснато съставът и количеството на десорбирувания газ. След завършване на основния процес ядковият материал се дезинтегрира до размери 40-60 mesh и се изследва отново за определяне на остатъчния (свързания) газ. Екстраполирането на получената десорбционна зависимост дава възможност за оценяване на количествата на "изгубения" газ за времето от откъсването на ядката на забоя на сондажа до поместването и в херметичната камера.

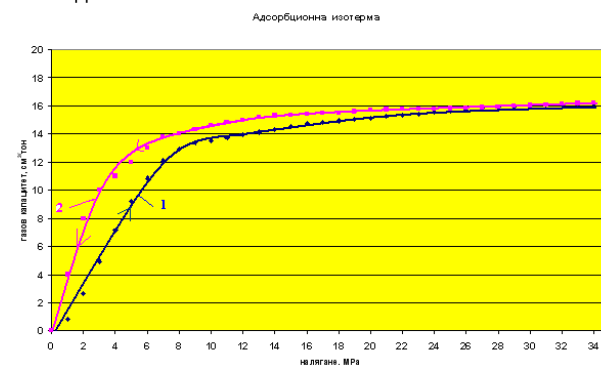
От проведените лабораторни изследвания се получават резултати за: състава на газа, обема на сорбирувания газ, обема на остатъчния газ, обема на "изгубения газ", общия обем от газ, както и общото газосъдържание, изразено в m^3 на тон въглища.

Една от основните цели на изследването е и построяване на адсорбционна изотерма. Изотермата представлява функционално отношение на адсорбционния газов капацитет на въглищата и налягането при постоянна температура, описван от уравнението на Langmuir (Mavor et al., 1990). Като правило използвания газ при този вид експериментални изследвания е метанът. Получените резултати могат с известно приближение да се използват за определяне на запасите от адсорбиран газ на място. На фиг. 2, зависимост 1, е показана примерна адсорбционна изотерма. Съвременният подход при изучаване на този

процес е да се изследва и процеса на десорбция т.е. да се изясни и характера на хистерезисните процеси (зависимост 2 на фиг. 2).

Когато обектът се изследва като потенциален за добив на СВМ газ е задължително да се изследват капацитетно-филтрационните параметри: макро и микро пукнатинност, порово-пукнатинна вместимост, абсолютна и фазова проницаемост, деформируемост, филност, капилярност и др. Обикновено въглищният пласт се разглежда като среда с двойна порестост т.е. въглищна матрица с микро, нано и мезо пори и пукнатинна система с микро и макро размери.

За целта в практиката се използват стандартни и специализирани лабораторни комплекси (Kovscek, 2006) и специални методики за хидрогазодинамични изследвания на сондажите.



Фиг. 2. Сорбционни изотерми

Изследвания проведени за определяне газоносността на въглищните пластовете в Добруджанското въглищно находище

Най-пълно изследванията на газоносността¹ на Добруджанското въглищно находище са представени в (Стоянов и др., 1998) с оглед проектирането на вентилационни системи. Използвани са следните методи.

Изучаване на качествения състав на газа

Същността на метода се заключава в това, че след изваждане на ядката посредством двустенна ядкова тръба от проучвателните сондажи на повърхността, се отбират проби от въглищата, които се поставят в метални херметични чаши. Последните се доставят в лабораторията за дегазация и анализ на газа.

Дегазацията на пробите се извършва при температура 90°C във водна баня. По състава на газа се установява газовата зоналност, а по количеството на метана – дълбочината на залягане на горната граница на метановата зона. Този метод се използва с успех в зоната на газовото изветряне и в горната част на метановата зона. По този метод са изследвани 150 броя въглищни проби от различни въглищни хоризонти от 38 сондажи.

Полученото количество газ е определено като остатъчна газоносност. Данните за остатъчната газоносност са дадени в тегловни проценти и в cm^3 , след което се преизчисляват на cm^3/g маса и $cm^3/g.g$. (cm^3 на грам горима маса) или в m^3/ton .

¹ Използвана е терминологията на източника

По своята същност методът е близък до разгледаният метод на десорбционните камери. Определената чрез този метод остатъчна газоносност се изменя в широки граници, като максималната и стойност е 9.21 cm³/g горима маса (Николов, 2000).

Определяне на остатъчната газоносност след свободно изтичане на газа, посредством херметични чаши

Опробването се извършва по следния начин: от извадената ядка се взема около 1 m чисти въглища. Последните се счукват до големина 13-25 mm и 1-3 mm, пресяват се и се квартоват. Три минути след изваждането на ядката се взема проба с диаметър на зърната 13-25 mm и се поставят в херметична чаша. След това проби с едрина на зърната 1-3 mm се отбират на 10, 20, 30, 60, 120 и 180 минути. Взетите проби се изпращат незабавно в специализирана лаборатория за дегазация и анализ.

Основната задача на този метод е да се установят измененията в качествения и количествения състав на газа през различни периоди от вземане на пробите. По този метод са изследвани 76 броя проби от четири въглищни пласта от два сондажа.

Определяне на природната газоносност

Чрез този метод опробването е извършвано с помощта на специален прибор – ядкогазосборник, който позволява да се вземат проби от въглища и газ в естественото им съотношение и да се определи съдържанието на газа в ядката, близо до естественото.

Целта на метода е да се определи количеството на “природната газоносност” на въглищните пластовете и нейното изменение – площно и в дълбочина. Взетите проби с ядкогазосборник се изпращат в химическа лаборатория за дегазация и анализ.

По този метод са изследвани 37 броя въглищни проби от 14 сондажи. По обем този вид опробване не е напълно задоволително, но е достатъчно за оценка на природната газоносност (Стоянов и др., 1998) Определената по този начин природна газоносност достига до 13 cm³/g горима маса. Разликата между тази стойност и стойността на остатъчната газоносност (9.2 cm³/g) може да се обясни с частичното присъствие на свободен газ (основно азот) в ядковия материал, присъствието на разтворен в пластовата вода газ и загубите от газ, регистриращи се при първия метод.

Косвено определяне на природната газоносност, чрез определяне на потенциалната метаноемкост²

Природната метаноемкост се определя от възможната метаноемкост на въглищата при определени условия на залагане на пластовете – налягане на газа и температура. От своя страна метаноемкостта на въглищата се определя от техните сорбционни свойства, т.е. сорбционни възможности. По този метод са изследвани 51 образец, при условия: температура 30-40 °C и нарастващо налягане от атмосферно до 5 MPa. Получени са стойности на на

максималната газоносност, достигащи до 13.3-13.4 cm³/g въглища.

Комплексен метод за определяне на газоносността на вместващите скали, посредством геофизични изследвания

Този метод се основава на използването на непрекъснат газов каротаж на излизащата от сондажа промивна течност в процеса на сондиране. Използването на метода е оценено като неефективно през етапа на детайлното проучване (Стоянов и др., 1998).

В състава на газа от въглищата, получаван по първите три метода са установени компонентите метан, азот, въглероден двуокис, водород и хелий изменящи се в широки граници.

Заклучение

В резултат от направената оценка на методите за изследване на сорбционните процеси във въглищни среди и оценката на използваните методи за оценка на газосъдържанието на въглищата от Добруджанското находище могат да се направят следните изводи:

1. Съществува съществено различие в терминологията и в количественото представяне на получените резултати за газосъдържанието на въглищата в Добруджанското въглищно находище.
2. Проведените изследвания и получените резултати са съответствали на поставената задача – обезпечаване на безопасни условия за руднична разработка на Добруджанското находище.
3. Получените данни за остатъчната газоносност, природната газоносност и максималната газоносност се базират на ядков материал от участък Македонка. Характеризират се със значителна качествена и количествена изменчивост, както по площ, така и по дълбочина и не би следвало да се използват за други участъци от находището.
4. За определяне на оптималните условия на възможен добив на СВМ газ е необходимо извършване на нови детайлни лабораторни изследвания на ядкови образци, от находището, както и изследвания на насищащите ги флуиди (газ и пластова вода) с използване на съвременни методи и съоръжения.

Литература

- Дерменджиев, К., М. Милчев, К. Бочев 2007. Трябва ли да се откажем от два милиарда тона черни въглища в Добруджанския басейн. – *Минно дело и геология*, 6, 17-20.
- Николов, З. 2000. Добруджанският въглищен басейн – потенциален източник на природен газ. – *Минно дело и геология*, 6-7, 43-47.
- Милчев, М., С. Зафиров, К. Бочев. 2007. Технологични и икономически възможности за експлоатация на Добруджанския въглищен басейн. – *Минно дело и геология*, 2, 15-19.

² Използвана е терминологията на източника

- Стоянов, И., В. Парашкевова, И. Косев, З. Николов, Ж. Паунов, Й. Йорданова и др. 1998. Доклад за резултатите от проведените детайлни геологопроучвателни работи в участък "Македонка" от Добруджанския въглищен басейн през периода 1965-1985 год. Геофонд.
- Христов, З., Е. Стефанова. 1988. Геология на Добруджанския въглищен басейн. С., Техника, 165 с.
- Annual Book of ASTM Standards. 2001, Vol. 05.05 Gaseous Fuels; Coal and Coke. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- Kovscek, T. 2006. CO₂ Sequestration and Enhanced Coalbed Methan Recovery. GCEP Research Symposium.
- Marshall, J. Coalbed methane opportunities in Bulgaria. – *World Coal*, 7, 3, Sept.
- Mavor, M. J., L. B. Owen, T. J. Pratt. 1990. Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. – Paper SPE 20728 presented at the 1990 Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, Louisiana, 23-26 September.
- Pinczewski, W. 2005. Coal Bed Methan Reservoir Simulation Studies. NSW.
- Vello, A., T. Brian. 2001. A long term view for unconventional gas. – *Annual Energy Outlook Conference 2001*. Washington, D.C.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Сондиране и добив на нефт и газ", ГПФ

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СПЕЦИФИЧНОТО ЕЛЕКТРИЧЕСКО СЪПРОТИВЛЕНИЕ НА СКАЛИТЕ ЧРЕЗ СЪСТАВЯНЕ НА ЕКВИВАЛЕНТНИ ЕЛЕКТРИЧЕСКИ СХЕМИ

Стефан Димовски

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; dimovski@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Разработени са подход и методика за изследване на специфичното електрическо съпротивление на скалите чрез съставяне на еквивалентни електрически схеми. Специфичното електрическо съпротивление на всяка среда, съдържаща n -компоненти с различно специфично съпротивление, може да се представи чрез еквивалентна електрическа схема, която съдържа паралелно свързани обобщени електрически съпротивления. Всяко едно от тези съпротивления интегрира съвкупност от паралелно свързани съставни съпротивления, които в общия случай се представят от последователно свързани елементи. Електропроводимостта γ на скалите ($\gamma \neq 0$) се обуславя от присъствието на "токопроводящи канали" в електрическата верига, т.е. от паралелно свързаните в еквивалентната схема електрически съпротивления, за които $R \neq \infty$. Пространственото разпределение на компонентите определя съотношението между специфичния "електропроводящ" обем и специфичния "токопроводящ" обем в изследваната среда.

STUDYING ROCKS SPECIFIC ELECTRICAL RESISTANCE BY DESIGNING EQUIVALENT ELECTRICAL CIRCUITS

Stefan Dimovski

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; dimovski@mgu.bg

ABSTRACT. An approach and methodics for studying rocks specific electrical resistance by designing equivalent electrical circuits are developed. The electrical resistivity of each medium that contains n -components characterized by different specific electrical resistance can be presented by an equivalent electrical circuit that consists of compound resistors connected in parallel. Each of these components integrates a set of connected in parallel composite resistors that can be represented by elements connected in series. The rocks electrical conductivity γ ($\gamma \neq 0$) is caused by the presence of "current-conducting channels" in the electrical circuit, i.e. by the connected in parallel in the electrical circuit resistors for which $R \neq \infty$. The special distribution of the components determines the ratio between the specific "electrically conductive" volume and the specific "current-conducting" volume in the studied rock sample.

Въведение

За определяне на средните стойности на специфичното електрическо съпротивление на двукомпонентна среда са извършвани изследвания чрез синтетични модели. При тези модели в едната компонента са вместени включения от втората, които имат еднаква форма и размер и са с равномерно разпределение. Като се изхожда от предпоставките за минералния състав на твърдата фаза се задават много високи, близки до безкрайност стойности за едната от компонентите и сравнително ниски стойности за втората компонента. Обобщено прилаганият подход за определяне на специфичното електрическо съпротивление на двукомпонентни синтетични модели, формирани от електропроводяща и непроводяща компоненти, се свежда до определяне площта на електропроводящата компонента в сечението на модела, през което протича тока. Основната насоченост на извършваните изследвания е ориентирана към връзката между специфичното електрическо съпротивление и специфичния обем на електропроводящата компонента. Този обем за условията на йонна електропроводимост и коефициент на водонасичане $k_b = 1$ съответства на коефициента на порестост k_p .

При проведените моделни проучвания вниманието е насочено към унифициране на подхода за използване на

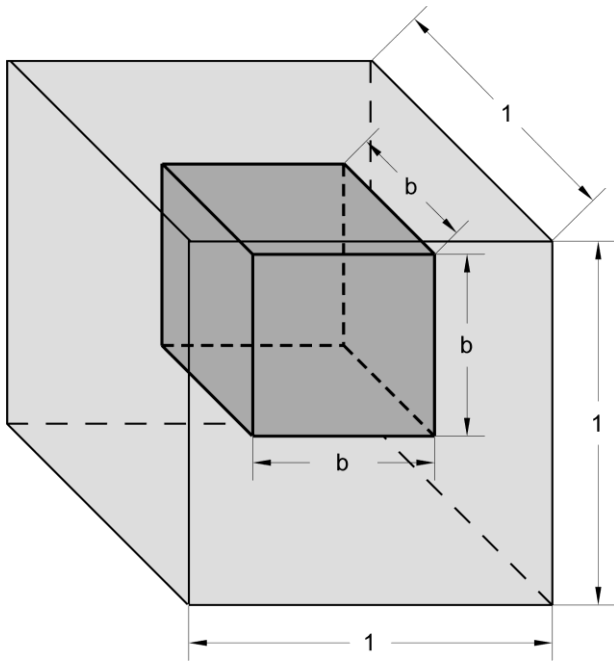
еквивалентни електрически схеми при изследване специфичната електропроводимост на скалите.

Подход и методика за изследване на специфичното електрическо съпротивление чрез съставяне на еквивалентни електрически схеми

Моделирането на специфичното електрическо съпротивление на скалите е възможно чрез съставянето на еквивалентни схеми от електрически съпротивления, формирани в съответствие с разпределението в изследваната среда (скала) на компонентите с различно електрическо съпротивление.

Модел за електрически изотропна двукомпонентна среда може да се представи чрез поместване в куб с ръб $b_d = 1$ (съответно $L = 1$ и $S = 1$) на симетрично разположено кубично включение с ръб b . Пространството между основния куб и кубичното включение е запълнено от компонента със специфично електрическо съпротивление ρ_1 , а специфичното електрическо съпротивление на включението е ρ_2 . (фиг. 1). Кубичното включение се разполага симетрично единствено с оглед равнозначност

при формиране на еквивалентните съпротивления по трите посоки на измерване.



Фиг. 1. Примерен вариант за изследване на специфичното електрично съпротивление на двукомпонентна изотропна среда – модел с едно кубично включение

Еквивалентната електрическа схема за определяне на електрическото съпротивление R на двукомпонентната среда включва електрически съпротивления, дефинирани в съответствие с взаимното разположение на двете компоненти (фиг. 2):

- еквивалентно съпротивление R_1 , което се формира от компонентата със специфично електрическо съпротивление ρ_1 , обкръжаваща кубичното включение и разположените симетрично (под и над него) фрагменти от същата компонента. Това съпротивление е със сечение $S_1 = 1 - b^2$ и с дължина $L = 1$ (фиг. 2а);

- еквивалентно съпротивление R_2 , което се представя от три последователно включени електрически съпротивления $R_{2,1}$, $R'_{2,2}$ и $R''_{2,2}$ ($R'_{2,2} = R''_{2,2}$) (фиг. 2б):

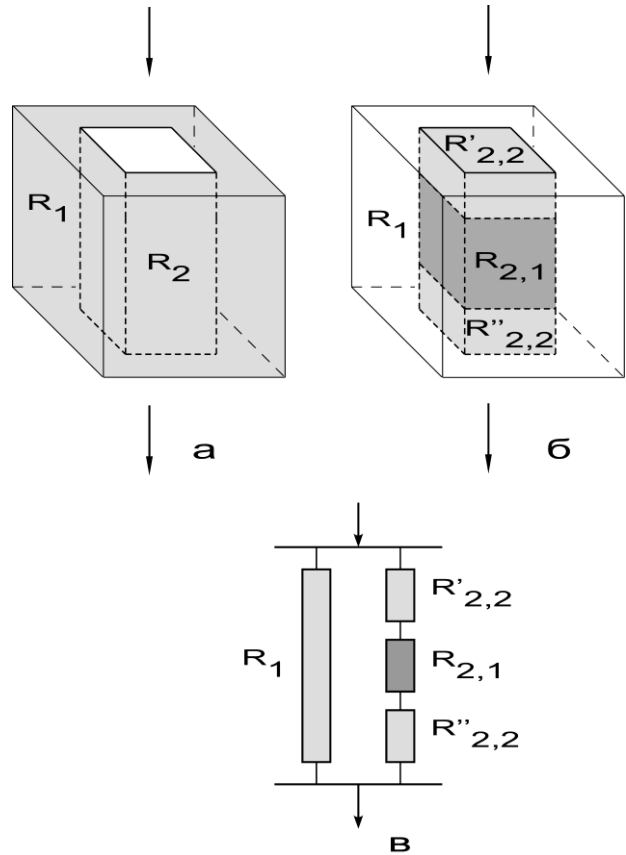
- еквивалентното съпротивление $R_{2,1}$ се формира от компонентата със специфично съпротивление ρ_2 (кубичното включение); то има сечение $S_{2,1} = b^2$ и дължина $L_{2,1} = b$

- еквивалентното съпротивление $R_{2,2}$ се формира от два фрагмента на компонентата със специфично електрическо съпротивление ρ_1 , разположени симетрично над и под кубичното включение; тези съпротивления $R'_{2,2}$ и $R''_{2,2}$ ($R'_{2,2} = R''_{2,2}$) са със сечение $S_{2,2} = b^2$ и дължина $L_{2,2} = (1 - b) / 2$

При тази постановка електричното съпротивление R на модела се представя от две паралелно включени съпротивления R_1 и R_2 (фиг. 2в):

$$R_1 = \frac{\rho_1}{1 - b^2} \quad (1)$$

$$R_2 = R_{2,1} + R'_{2,2} + R''_{2,2} = \frac{\rho_2 b}{b^2} + \frac{2\rho_1 \left(\frac{1-b}{2}\right)}{b^2} = \frac{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)}{b^2} \quad (2)$$



Фиг. 2. Примерен вариант за съставяне на еквивалентна електрическа схема на двукомпонентна изотропна среда чрез модел с едно кубично включение (фиг. 1): а – формиране на еквивалентните електрически съпротивления R_1 и R_2 ; б – формиране на еквивалентното съпротивление R_2 чрез последователно включване на компоненти със специфични съпротивления ρ_2 и ρ_1 ; в – еквивалентна електрическа схема

Въз основа на (1) и (2) за електрическото съпротивление на модела се получава:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{1 - b^2}{\rho_1} + \frac{b^2}{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)} \quad (3)$$

От (3):

$$R = \rho_{1,2} = \frac{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)}{b^2 \rho_1 + (1 - b^2)[\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)]} \rho_1 = \frac{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + b(1 - b^2)(\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \quad (4)$$

В (4) стойността на b може да се представи чрез специфичното обемно съдържание ω_1 на средата, в която се разполага кубичното включение:

$$\omega_1 = 1 - b^3 \quad (5)$$

$$\text{и съответно: } b = \sqrt[3]{1 - \omega_1} \quad (6)$$

Израз (4) може да се редуцира за частния случай когато една от компонентите е електрически непроводяща и съответно с много високо специфично електрическо съпротивление. При непроводящо кубично включение $\rho_2 \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \rho_{1,2} \Big|_{\rho_2 \rightarrow \infty} &= \frac{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + b(1 - b^2)(\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \Big|_{\rho_2 \rightarrow \infty} = \\ &= \frac{\rho_1}{1 - b^2} \end{aligned} \quad (7)$$

Заместваме стойността на b от (6) в (7) и получаваме:

$$\rho_{1,2} = \frac{\rho_1}{1 - \sqrt[3]{(\omega_1 - 1)^2}} \quad (8)$$

Израз (8) е аналогичен с получения израз чрез традиционния подход на определяне на специфичното електрическо съпротивление за двукомпонентна изотропна среда, в която непроводящата компонента се представя от равномерно разположени кубични включения.

От израз (4) при електрически непроводяща вместицата компонента, т.е. при $\rho_1 \rightarrow \infty$ се получава:

$$\rho_{1,2} \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} = \frac{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + b(1 - b^2)(\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} \rightarrow \infty \quad (9)$$

Израз (9) е напълно физически мотивиран, като се отчита, че и двете паралелно свързани в еквивалентната схема електрически съпротивления са "безкрайно" големи:

$$(1) \Rightarrow R_1 \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} = \frac{\rho_1}{1 - b^2} \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} \rightarrow \infty \quad (10)$$

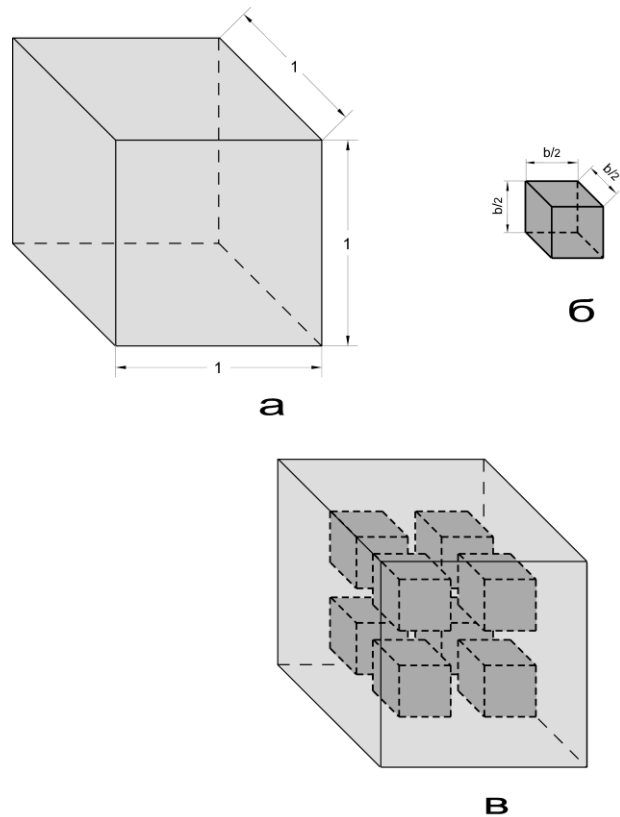
$$(2) \Rightarrow R_2 \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} = \frac{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)}{b^2} \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} \rightarrow \infty \quad (11)$$

Изследваните два частни случая илюстрират голямото влияние върху специфичното съпротивление на разпределението на електропроводящата компонента в средата (скалата) и съответно възможностите за формиране на "токопроводящ канал".

Приложеният подход за съставяне на еквивалентни електрически схеми може да се приложи за неограничен брой кубични включения.

Например, може да се илюстрира вариант с осем кубични непроводящи включения, разположението на които осигурява електрически изотропна среда. Съответно кубичните включения са вместиени в основния куб така, че страните им са успоредни и проводящият слой за всички кубове е еднакъв (фиг. 3).

За да се реализира директно съпоставяне на еквивалентните схеми за 1 и 8 куба приемаме, че ръба на всеки от осемте куба b' е равна на $\frac{1}{2}$ от ръба b на куба в модела с едно кубично непроводящо включение (фиг. 1), съответно $b' = \frac{1}{2} b$.



Фиг. 3. Модел на изотропна среда, формиран чрез вместиране в основен куб (а) на кубични включения (б), които са 8 на брой и са симетрично разположени (в)

При съставянето на вариантната еквивалентна схема (фиг. 4) се изхожда от предпоставката, че тя може да се представи от пет паралелно свързани еквивалентни съпротивления (фиг. 4в):

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} + \frac{1}{R_5} \quad (12)$$

При това съпоставимо с еквивалентната схема за едно кубично включение съпротивлението R_1 се формира от компонентата със специфично електрическо съпротивление ρ_1 , обкръжаваща кубичните включения и разположените симетрично (под, между и над тях) фрагменти от същата компонента. Това съпротивление е със сечение $S_1' = 1 - 4\left(\frac{b}{2}\right)^2 = 1 - b^2$ и с дължина $L = 1$ (фиг. 4а). Следователно:

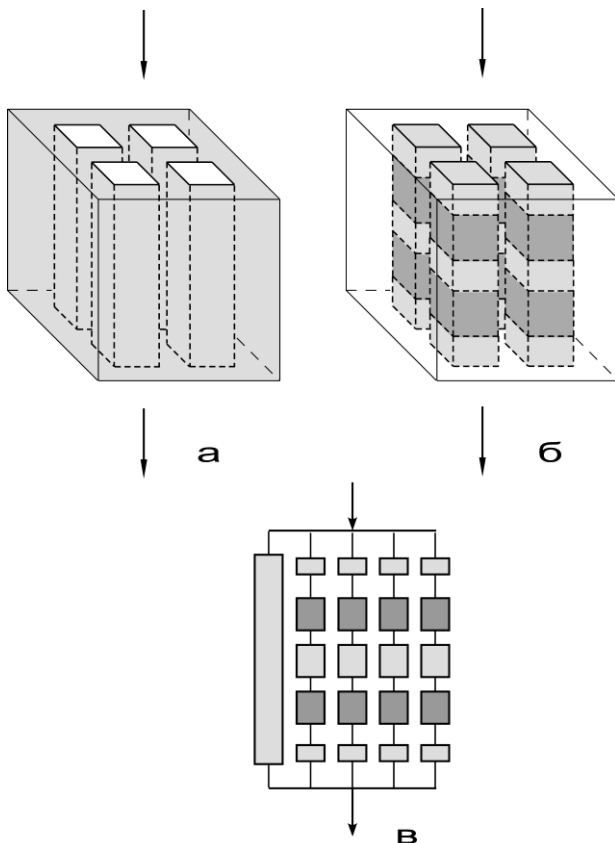
$$R_1 = \frac{\rho_1}{1 - b^2} \quad \text{и} \quad \frac{1}{R_1} = \frac{1 - b^2}{\rho_1} \quad (13)$$

Електрическите съпротивления R_2, R_3, R_4 и R_5 са еднакви и се представят от високоомната компонента (кубичните включения) и фрагментите от електропроводящата

компонента, които се разполагат над, между и под кубичните включения по посока на електрическата верига, т.е. напречно на разпространението на тока:

$$R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = 2 \frac{\rho_2 \frac{b}{2}}{\left(\frac{b}{2}\right)^2} + \frac{\rho_1 (1-b)}{\left(\frac{b}{2}\right)^2}$$

$$R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = 4 \frac{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)}{b^2} \quad (14)$$



Фиг. 4. Примерен вариант за съставяне на еквивалентна електрическа схема на двукомпонентна изотропна среда чрез модел с осем кубични включения (фиг. 3): а – базово фрагментиране на средата; б – формиране на еквивалентното съпротивление чрез паралелно и последователно включване на компоненти със специфични съпротивления ρ_1 ($\rho_1 \neq \infty$) и ρ_2 ($\rho_2 \rightarrow \infty$); в – еквивалентна електрическа схема

Полагайки (13) и (14) в (12), получаваме:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} = \frac{1-b^2}{\rho_1} + \frac{4b^2}{4[\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)]} =$$

$$= \frac{\rho_1 + b(1-b^2)(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1[\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)]} \quad (15)$$

$$\rho = \frac{\rho_1 + b(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + b(1-b^2)(\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \quad (16)$$

Полученият израз (16) за специфичното електрично съпротивление на двукомпонентна изотропна среда,

моделирана чрез 8 кубични непроводящи включения, е аналогичен с получения израз (4) за модел с 1 кубично непроводящо включение.

Идентичните изрази за едно и осем непроводящи кубични включения, симетрично разположени в основния куб, могат да бъдат обобщени за произволен брой кубични непроводящи включения. Използваме подход, аналогичен на приложения за вече съставените еквивалентни схеми.

В куб с ръб $b_d = 1$ се разполагат симетрично N^3 еднакви съставни кубични елемента, При това по всеки ръб на основния куб се подреждат по N съставни кубични елемента с дължина на ръба:

$$b'' = \frac{1}{N}$$

Във всеки съставен елемент се помещава симетрично разположено непроводящо включение ($\rho \rightarrow \infty$) с кубична форма и ръб с дължина b' . При това общата дължина на непроводящата компонента по дължината на всеки ръб на основния куб е $b = Nb'$ и съответно:

$$b' = \frac{b}{N}$$

В разглеждания общ случай съпоставимо със схемата за едно кубично включение еквивалентната електрическа схема се представя от N^2 паралелно включени токопроводящи канала със специфично електрическо съпротивление ρ_1 . Всеки от тези канали има сечение

$$S'_1 = \left(\frac{1}{N}\right)^2 - \left(\frac{b}{N}\right)^2 = \frac{1-b^2}{N^2} \text{ и дължина } L'_1 = 1:$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} = \frac{N^2(1-b^2)}{\rho_1 N^2} = \frac{1-b^2}{\rho_1} \quad (17)$$

$$\rho = \frac{\rho_1}{1-b^2} \quad (18)$$

Съвкупният анализ на получените изрази показва, че електрическото съпротивление R на всяка среда може да се представи чрез еквивалентна електрическа схема, която съдържа паралелно свързани съставни съпротивления R_i ($i = 1, 2, \dots, n$). При това елементите R_i в общия случай са съставени от последователно свързани съпротивления R_{ij} ($j = 1, 2, \dots, m$). Направеното обобщение се дефинира чрез следните изрази:

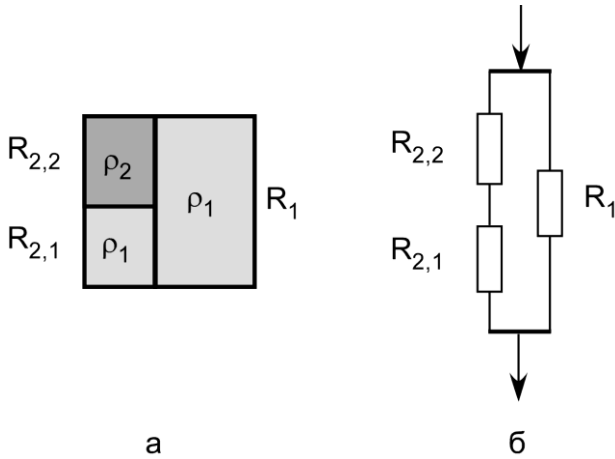
$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_i} + \dots + \frac{1}{R_n} \quad (19)$$

$$R_i = R_{i,1} + R_{i,2} + \dots + R_{i,j} + \dots + R_{i,m} \quad (20)$$

Въз основа на (19) и (20) може да се формира вариантен модел за всяка n -компонентна среда.

За двукомпонентна електрически изотропна среда (скала) специфичното електрическо съпротивление зависи от специфичното обемно съдържание и взаимното разположение на двете компоненти. За вариантен модел,

при който в компонентата със специфично електрическо съпротивление ρ_1 са вместили включения със специфично електрическо съпротивление ρ_2 , електрическото съпротивление R може да се представи чрез две паралелно свързани електрически съпротивления. Примерно разпределение на двете компоненти при отчитана на специфичните им обеми и взаимното разположение се илюстрира на Фиг. 5а, а формирането на еквивалентната електрическа схема – на Фиг. 5б.



Фиг. 5. Примерно разпределение в двукомпонентна среда на двете компоненти – при отчитане на специфичните им обеми и взаимното разположение (а) и формиране на еквивалентната електрическа схема (б)

Съпротивлението R на изследваната среда е:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (21)$$

В израз (21):

$$R = \frac{\rho L}{S} = \rho \quad (22)$$

$$R_1 = \frac{\rho_1 \bar{L}_1}{S_1} \quad (23)$$

$$R_2 = R_{2,1} + R_{2,2} = \frac{\rho_1 \bar{L}_{2,1}}{S_{2,1}} + \frac{\rho_2 \bar{L}_{2,2}}{S_{2,2}} \quad (24)$$

За (24) приемаме:

$$\bar{S}_1 + \bar{S}_2 = 1, \quad \bar{S}_{2,1} = \bar{S}_{2,2} = 1 - \bar{S}_1 \quad (25)$$

$$\bar{L}_1 = \bar{L}_{2,1} + \bar{L}_{2,2} = 1, \quad \bar{L}_{2,2} = 1 - \bar{L}_{2,1} \quad (26)$$

Заместваме (23) и (24) в (21) като отчитаме (25) и (26) и след преобразуване получаваме:

$$\rho = \frac{\rho_2 - \bar{L}_{2,1}(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + \bar{S}_1(1 - \bar{L}_{2,1})(\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \quad (27)$$

Израз (27) може да се конкретизира за електрически изотропна среда. В този случай:

$$L_{2,2} = \sqrt{S_2} = \sqrt{1 - S_1}$$

$$L_{2,1} = 1 - \sqrt{1 - S_1} \quad (28)$$

Заместваме (28) в (27) и получаваме:

$$\rho = \frac{\rho_2 - (1 - \sqrt{1 - S_1})(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + S_1 \sqrt{1 - S_1} (\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \quad (29)$$

Ако моделираме формализирано електрическото съпротивление $R_{2,2}$ чрез куб с ръб b , полученият израз (27) и съответно (28) са идентични с израз (4), доколкото R_1 се дефинира от израз (1), а R_2 - от израз (2).

Изследваме (27) за три възможни частни случая:

1) в електропроводяща среда с електрическо съпротивление ρ_1 са вместили непроводящи включения с електрическо съпротивление $\rho_2 \rightarrow \infty$:

$$\rho \Big|_{\rho_2 \rightarrow \infty} = \frac{\rho_2 - \bar{L}_{2,1}(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + \bar{S}_1(1 - \bar{L}_{2,1})(\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \Big|_{\rho_2 \rightarrow \infty} \Rightarrow$$

$$\rho \Big|_{\rho_2 \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{\rho_1}{S_1} \quad (30)$$

2) в електрически непроводяща среда със специфично електрическо съпротивление $\rho_1 \rightarrow \infty$ са вместили електропроводящи включения със специфично електрическо съпротивление ρ_2 :

$$\rho \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} = \frac{\rho_2 - \bar{L}_{2,1}(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + \bar{S}_1(1 - \bar{L}_{2,1})(\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} \Rightarrow$$

$$\rho \Big|_{\rho_1 \rightarrow \infty} \rightarrow \infty \quad (31)$$

3) Еквивалентните съпротивления $R_{2,2}$ и R_1 са с еднаква дължина ($\bar{L}_{2,2} = \bar{L}_1$):

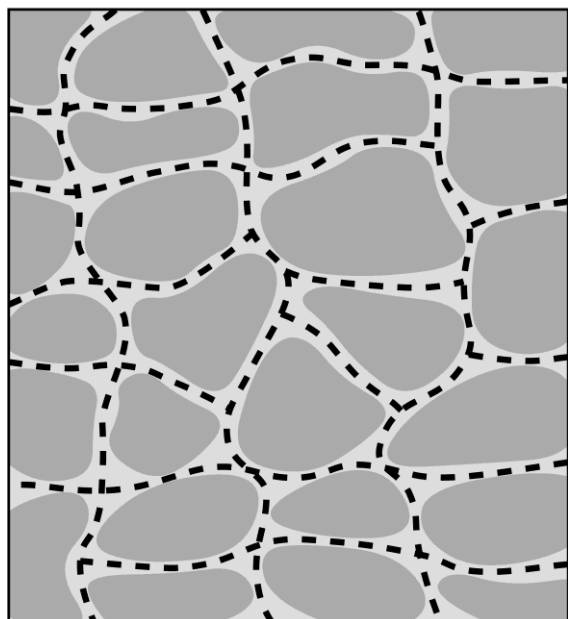
$$\bar{L}_{2,2} = \bar{L}_1 = 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{L}_{2,1} \rightarrow 0$$

$$\rho \Big|_{L_{2,1} \rightarrow 0} = \frac{\rho_2 - \bar{L}_{2,1}(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + \bar{S}_1(1 - \bar{L}_{2,1})(\rho_2 - \rho_1)} \rho_1 \Big|_{L_{2,1} \rightarrow 0} \Rightarrow$$

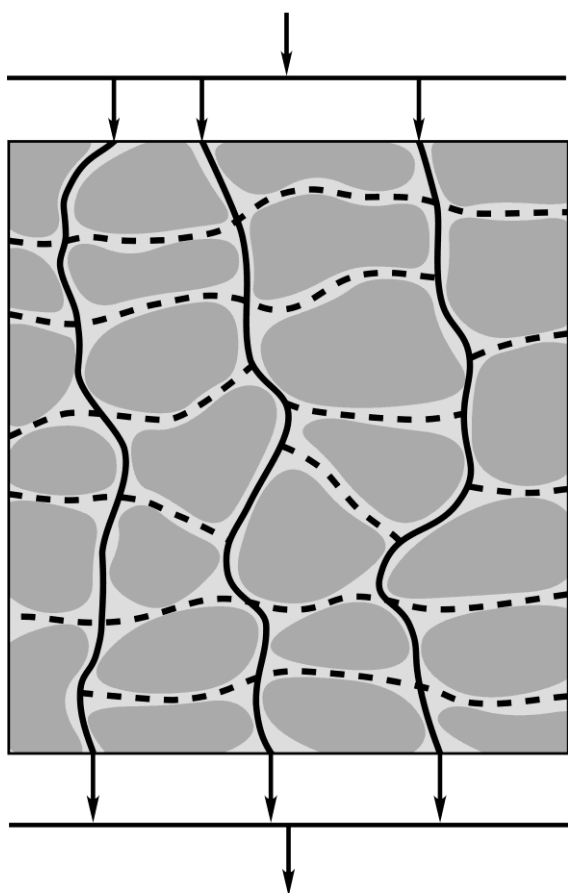
$$\rho \Big|_{L_{2,1} \rightarrow 0} \rightarrow \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \bar{S}_1(\rho_2 - \rho_1)} \quad (32)$$

Анализът на изразите (27) – (32) унифицира важния извод, че електропроводимостта γ на скалите ($\gamma \neq 0$) се обуславя от присъствието на “токопроводящи канали” в електрическата верига, т.е. от паралелно свързани в еквивалентната схема електрически съпротивления, за които $R \neq \infty$.

Примерно разпределение на електропроводящите канали в естествена двукомпонентна среда (скала) с непроводящи включения се илюстрира на Фиг. 6а, а на токопроводящите канали - на Фиг. 6б.



а



б

Фиг. 6. Примерно разпределение на електропроводящите канали в естествена двукомпонентна среда (скала) с непроводящи включения (а) и на токопроводящите канали (б)

Заклучение

Разработени са подход и методика за моделиране на специфичното електрическо съпротивление на скалите чрез съставянето на еквивалентни схеми от електрически съпротивления, формирани в съответствие с разпределението в изследваната среда (скала) на компонентите с различно електрическо съпротивление.

Резултатите от изследванията на специфичното електрическо съпротивление чрез използване на еквивалентни електрически схеми позволяват да се дефинират следните основни изводи:

- Специфичното електрическо съпротивление на всяка среда, съдържаща n -компоненти с различно специфично съпротивление може да се представи чрез еквивалентна електрическа схема, която съдържа паралелно свързани обобщени електрически съпротивления. Всяко едно от тези съпротивления интегрира съвкупност от паралелно свързани съставни съпротивления, които в общия случай се представят от последователно свързани елементи.
- Електропроводимостта γ на скалите ($\gamma \neq 0$) се обуславя от присъствието на "токопроводящи канали" в електрическата верига, т.е. от паралелно свързани в еквивалентната схема електрически съпротивления, за които $R \neq \infty$. Пространственото разпределение на компонентите определя съотношението между специфичния "електропроводящ" обем и специфичния "токопроводящ" обем в изследваната среда.

Литература

- Кобранова, В. Н. 1986. *Петрофизика*. М., Недра, 392 с.
Справочник геофизика. Физическите свойства горных пород и полезных ископаемых. 1989. М., Недра, 527 с.
Western Atlas International, Inc. 1995. Introduction to Wireline Log Analysis. Houston, Texas, 312 p.

Препоръчана за публикуване от
 Катедра "Приложна геофизика", ГПФ

ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОЖКИ ПРОБЛЕМИ И РЕШЕНИЯ В ПЪТНАТА ИНФРАСТРУКТУРА

Георги Златев

Национална агенция "Пътна инфраструктура", София

РЕЗЮМЕ. Развитието на съвременното общество налага все по – голям обмен на суровини, стоки и хора. Една голяма част от тези нужди се покрива от автомобилният транспорт. Наличието на развита пътна инфраструктура е както показателен факт, така и необходимо условие за напредъка на бизнеса и икономиката на държавите. Все по-високите изисквания за безопасност и натоварване налагат действия по ушряване на съществуващите трасета и строителство на нови автомагистрала. Същевременно обаче, не трябва да се подценява и поддържането, на съществуващите пътища. Поради ред причини, от различно естество, в нашата страна се наблюдава занижаване на отделяното внимание за елементарните действия по осигуряване нормалното отводняване на пътищата. В резултат възникват свлачишни, срутишни и др. процеси, които значително затрудняват, а в някои случаи и прекъсват движението на моторни превозни средства. Правилно планираните проучвателни работи и точната преценка за основните фактори довели до възникването на процеса могат значително да улеснят и поевтинят укрепителните работи.

ENGINEERING-GEOLOGICAL PROBLEMS AND SOLUTIONS CONCERNING ROAD INFRASTRUCTURE

Georgi Zlatev

National Road Infrastructure Agency, Sofia

ABSTRACT. Development of modern society imposes an increasing exchange of materials, goods and people. A lot of those needs are fulfilled by means of road transport. The availability of well-developed road infrastructure is both a symbol and a necessary precondition for the advancement of business and economy of nations. Increasingly higher requirements for safety and load imposed actions for enlargement of existing roads and construction of new motorways. Moreover, the maintenance of existing roads should not be underestimated. However, due to several reasons, of a different nature, in our country it is observed lower attention to ensure proper drainage of roads. As a result, landslides, rock falls and other processes occur that significantly hamper, and in some cases disconnect the roads. Properly planned study and precise assessment of the main factors leading to the emergence of the process may significantly facilitate and decrease the costs for reinforcement.

Въведение

Към настоящия момент на територията на Република България има изградени около 19280 km републикански пътища т.е. автомагистрала и пътища класове I, II и III. От чисто статистическа гледна точка, вероятността участък от тази значителна пътна мрежа да бъде засегнат от неблагоприятно инженерно-геоложко явление е голяма. Същевременно заниженият обем и качество при текущото поддържане "благоприятства" възникването на аварийни ситуации. Основните инженерногеоложки проблеми, които възникват са: свлачища, срутища, кално-каменни потоци, слягане на насипи и др. Чрез следващите няколко типични примера, ще се опитаме да представим основните проблеми, както и прилаганите технически решения за ликвидиране на последиците и трайно стабилизиране на засегнатите участъци.

Свлачища

Едно от най-големите свлачища, възниквали през последните няколко години и засягащи републиканската пътна мрежа, е свлачището на път II-15 "Мизия-Оряхово" от km 73+300 до km 73+500 (фиг. 1).

Двестаметровият участък от пътя Мизия – Оряхово, заключен между двата борда на свлачището, беше изместен в посока р. Дунав с приблизително 2 m, като вертикалните пропадания достигаха до 1.5 m.

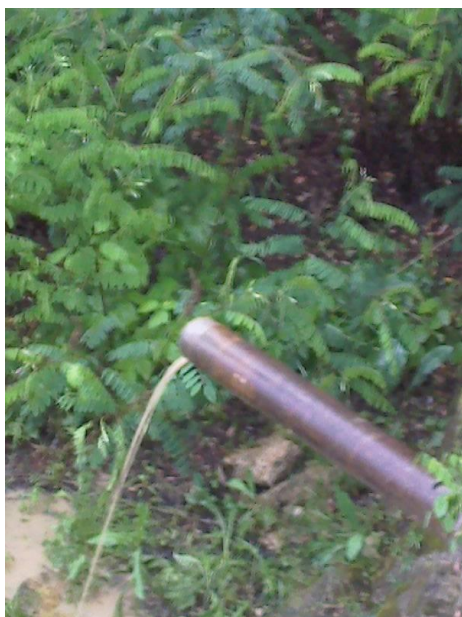


Фиг. 1. Участък от km 73+300 до km 73+500 на път II-15

Всичко това се случва през м. февруари 2008 г., като в следствие активизацията на свлачището е компрометирана бетонена подпорна стена, предпазваща преминаващата в миналото железница и републиканският път. По време на извършеният оглед се установиха изключително високи нива на подземните води, както и запълнени с повърхностни води негативни форми в тялото на свлачището. Веднага бяха предприети действия по отводняване на заблатените участъци и изграждане на дренажни ребра, които да ограничат притока на повърхностни води в тялото на свлачището, както и да дренират плитко залегащите подземни води.

Проучването и проектирането на укрепителни съоръжения беше възложено на “Геозащита” – Перник ЕООД. Докато траеха полевите и лабораторните проучвателни работи, беше взето решение за изграждане на система от хоризонтални сондажни дренажи, която да понижи нивата на подземните води. Групите ХСД бяха проектирани и изградени на три нива. Ефектът от изпълнените отводнителни мероприятия беше понижаване нивата на подземните води с приблизително 1.5-2 m и значително забавяне скоростта на преместване на свлачището.

На фиг. 2 е показано водното количество дренирано от един сондажен дренаж при валеж.



Фиг. 2. Дренирано водно количество от ХСД

След като беше постигнато състояние близко до граничното равновесие и се осигури целостта на пътната връзка по която преминават около 500 тежкотоварни автомобили на денонощие, трябваше да се предприемат действия по трайното стабилизиране на свлачището. Обсъждани бяха различни схеми на укрепване – от набивни пилоти!, през изливни пилоти с голям диаметър, до изграждане на контрафорсен насип. След като вече имаше частична яснота относно геоложкият строеж, формата и дълбочината на хлъзгателната повърхнина, започна “отсяване” на решенията за укрепване. Предположенията, изказани по време на предварителните огледи, за дълбока хлъзгателна повърхнина и пета на

свлачището, намираща се в руслото на р. Дунав се потвърдиха. Проведените проучвателни работи установиха хлъзгателна повърхнина на дълбочина средно около 11m, като петата на свлачището се установи на около 25m след компрометираната подпорна стена (в руслото на р. Дунав; фиг. 3).



Фиг. 3. Глава и вал на изтласкване на свлачището

Дълбоко формираната хлъзгателна повърхнина и липсата на подходящи инженерногеоложки разновидности в дълбочина, в които да бъдат “закотвени” пилотите, предопределяше значителни параметри на този тип конструкция: дължина 15-18 m, диаметър $\Phi 1000$ mm и осово разстояние 1.5 m. Приблизителната стойност на това решение възлизаше на 3.5-4 млн. лв. След допълнителен анализ на основните фактори, имащи отношение към активизацията на процеса, а именно: високи нива на подземните води в тялото на свлачището, динамични натоварвания от автомобилният транспорт, ерозионна дейност на р. Дунав, бяха направени изчисления за укрепване на свлачището, чрез контрафорсен насип. Това старо и добре познато техническо решение, се предполагаше, че ще противодейства както срещу ерозионната дейност на р. Дунав, така и чрез уплътняване на отдоллежащите инженерно-геоложки разновидности срещу възможната суфозия. Изчисленията показаха, че чрез изграждането на контрафорсен насип с дължина 200 m (успоредно на пътя), ширина 20-25 m и средна височина 2.5 m, на стойност около 1.3 млн. лв ще се постигне желаният минимален коефициент на устойчивост (фиг. 4).



Фиг. 4. Панорамен изглед към изпълнения контрафорсен насип

Срутища

Друг не по-малко опасен инженерногеоложки феномен са срутищата. За съжаление те са чести явления по нашите планински пътища – II-86 “Асеновград-Смолян”, III-866 “Девин-Кричим” и др. В зависимост от разположението на пукнатинните системи в масива, степента на изветряне, вида на скалите и др. срутищата имат различна големина и активност. Като най-изразителен пример за проблемите, създавани от тези процеси, е срутището на път III-197 “Гоце Делчев-Доспат-Девин” при km 83+720 (фиг. 5).

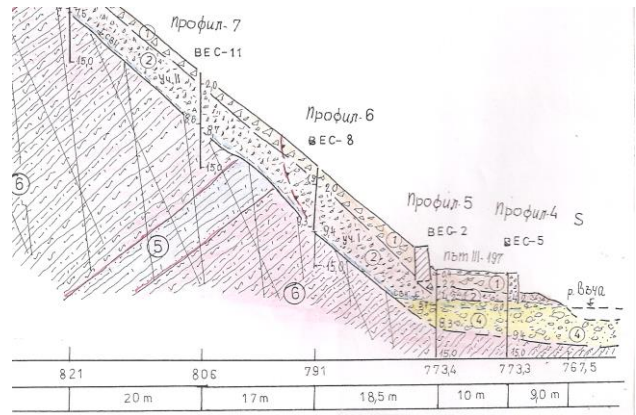


Фиг. 5. Срутище “Грохотно”

Срутището е установено и проучено още през 70-те години на миналия век. С цел осигуряването на безопасността на пътуващите е изградена уникална конструкция “полутунел” в комбинация с масивна подпорна стена, която предпазва преминаващите моторни превозни средства от падащите скални късове. За съжаление конструкцията не достига до левият борд на срутището. През 2004 г., в резултат на поредната активизация на процеса, скален къс с приблизителен обем около 2.5 m³ пада върху лявата пътна лента.

Поради различни по естество причини проучвателните работи по новоактивизираната част от процеса стартират едва през 2008 г. Направени са геодезическо заснемане и геофизични изследвания. Активизираният склон е с южна експозиция, изграден е от гнайсовият комплекс на Бойковската свита (boPeE), като срутището има следните параметри: дължина 220 m, средна ширина 50 m и дълбочина 10-12 m.

Поделени са няколко инженерногеоложки разновидности разпределени в дълбочина както следва. Тялото на срутището е изградено от едър скален блокаж (1); склонов насип – валуни и чакъли с пясъчливо-глинест запълнител (2); основните скали, явяващи се като основа по която става хлъзгането са двуслюдени гнайси с прослойки от амфиболити (boPeE) (фиг. 6). Техническото решение на проблема трябваше да бъде насочено в две посоки: осигуряване на общата устойчивост на срутището; ограничаване на възможността за падане на единични късове върху пътното платно.



Фиг. 6. Геоложки строеж на срутище “Грохотно”

Обсъдени бяха два основни варианта – продължаване на съществуващата конструкция “полутунел” – доказала ефективността си през годините, или удължаване на съществуващата масивната подпорна стена и повърхностно укрепване на откоса. В крайна сметка беше избран вторият вариант, като икономически по-изгоден. При фундацията на подпорните стени бяха констатирани някои несъответствия с резултатите от геофизичните изследвания, което още веднъж доказва необходимостта от изпълнението на сондажни проучвателни изработи, към които да се “привържат” геофизичните проучвания. След осигуряването на общата устойчивост на срутището, чрез изграждането на масивни подпорни стени (ширина в основата до 2 m и височина до 4 m) се пристъпи към изграждане на временни стълби по тялото му и обрушване на по-едрите и нестабилни скални блокове. Резултатът от проведените взривни работи е показан на фиг. 6 и 7.



Фиг. 6. Преди обрушването



Фиг. 7. След обрушването

Повърхностното укрепване на срутището ще бъде реализирано, чрез покриването на цялата му площ (приблизително 8000 m²) с корозионно устойчива мрежа, фиксирана по откоса чрез анкери с дължина до 2.5 m.

Кално-каменни потоци

Това явление е добре познато на българските лесоинженери, като за съжаление то не е чуждо и на българските пътни специалисти. Резултатите от провежданите през годините активни действия по залесяването на опожарени или “голи” склонове са определено положителни.

На 24 май 2009 г. в района на “Кресненското дефиле” – Път I-1 “Видин-Кулата” се съчетават следните неблагоприятни фактори: незалесен склон, изграден от чакъли и валуни с глинесто-песъчлив запълнител; интензивни валежи; непочистени инженерни съоръжения. В резултат от склон с южна експозиция и площ около 100 дка (фиг. 7), се активизират преовлажнени глинесто-песъчливи материали, които преминават над изградените “баражи” и преливат над запълнения водосток (фиг. 8). За почистването на свлечените маси и почистване на затлачения водосток е мобилизирана специализирана техника, която да възстанови проходимостта на пътя.



Фиг. 7. Панорамен изглед към аварираният участък

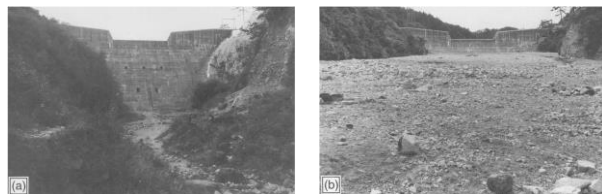


Фиг. 8. Разлив от преовлажнен материал

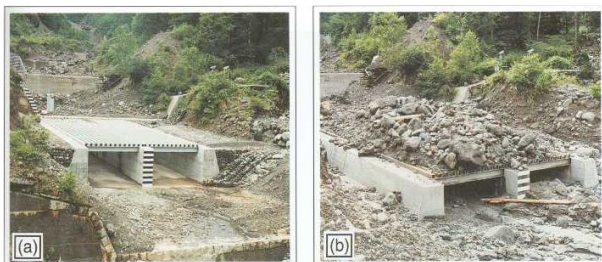
Проблемът е добре познат на колегите от Областно пътно управление Благоевград. Те споделят, че почти всяка година се наблюдава това явление, разбира се с променлив интензитет. Поради значителната площ, която е подложена на ерозия е икономически неоправдано полагаането на противоерозионни мрежи, залесителни процедури и др. Поради тази причина са изградени няколко прегради, които да задържат част от активизираните маси и да погасят част от енергията на потока. За съжаление оформените “депа” зад същите сравнително бързо се запълват с материал и понижават ефективността си.

Техническите решения за противодействие на тази стихия са многообразни, като най-разпространени са т.нар.

“преградни стени”. Тези съоръжения наподобяват язовирни стени, като височината им варира от 5-6 m до 30 m (фиг. 9). Друго интересно техническо решение е показано на фиг. 10.



Фиг. 9. Преградна стена в обл. Gosuke, вместимост 300000 m³ (a, b)



Фиг. 10. Енергогасител с дренажни функции (a, b)

Съоръжението има за цел от една страна да раздели твърдата то течната фаза в кално-каменният поток, а от друга самият натрупан материал да действа като преграда за прииждащите нови ерозиранни маси. Разбира се, почистването и поддържането на тези съоръжения трябва да бъде добре организирано и своевременно.

Заклучение

Би могло да се каже, че съвременният технически “арсенал” за противодействие на неблагоприятни процеси и явления е достатъчно богат, за да се справяме ефективно с възникващите проблеми. В много от случаите, от първостепенна важност, е точното определяне на основните фактори, имащи отношение към възникването и развитието на свлачището, срутището или друг геодинамичен процес. Определено не трябва да се разчита, че ако една конструкция е доказала своята ефективност в няколко конкретни случая, то тя следва да бъде прилагана във всички сходни задачи, без да се потърси икономически по-добър вариант, при запазване на ефективността.

Литература

- Ангелов, К. 1997. *Инженерна геодинамика*. С., МГУ.
 “Геозащита” ЕООД Перник. 2007. *Инженерногеоложки проучвания на път II-15 “Мизия-Оряхово” от км 73+300 до км 73+500*.
 “Георгиев и сие” ЕООД. 2008. *Укрепване на срутище, включително и по повърхността на срутището на път III-197 “Гоце Делчев-Девин” при км 83+720*.
 United Nations Department of Humanitarian Affairs. 1996. *Mudflows Experience and Lessons Learned from the Management of Major Disasters*. Geneva.

Препоръчана за публикуване от
 Катедра “Хидрогеология и инженерна геология”, ГПФ

ПРОГНОЗИРАНЕ НА ВЪЗМОЖНАТА МИГРАЦИЯ НА РАДИОНУКЛИДИ ПРЕЗ ЛЪСОВИЯ КОМПЛЕКС В РАЙОНА НА АЕЦ "КОЗЛОДУЙ"

Николай Т. Стоянов

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; nts@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Посредством математически миграционни модели е прогнозирана възможната миграция на радионуклиди през лъсовия комплекс в района на АЕЦ "Козлодуй". Симулирани са условията за движението на изотопите ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{63}Ni , и ^{241}Am в неводонаситената зона (зоната на аерация). Използвана е схемата на конвективно-дифузионен пренос на вещество с отчитане на съпътстващите процеси сорбция, дисперсия, радиоактивен разпад и смесване. На основата на получените количествени прогнозни решения е направено хидрогеоекологично заключение относно пригодността на лъсовия комплекс за изграждане на хранилище за радиоактивни отпадъци.

PROGNOSTICATION OF MASS-TRANSPORT OF RADIONUCLIDES IN THE LOESS COMPLEX IN THE REGION OF NPS "KOZLODUI"

Nikolay T. Stoyanov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; nts@mgu.bg

ABSTRACT. Mathematical models are developed in order to prognosticate the mass-transport of radionuclides in the loess complex in the region of NPS "Kozlodui". The conditions for mass transport of the isotopes of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{63}Ni , and ^{241}Am in the unsaturated zone (zone of aeration) are simulated. The applied scheme of convective and diffusive mass transport takes into account the concomitant processes of sorption, dispersion, radioactive decay, and mixing. The obtained quantitative prognostication solutions served as a base for the elaborated hydrogeological conclusion about the suitability of the loess complex for building a new disposal facility for storage of radioactive waste.

Въведение

През последните няколко десетилетия голям брой организации и авторски колективи са провеждали и до момента изпълняват многобройни и различни по вид изследвания за изясняване на геоложките, инженерно-геоложките и хидрогеоложките условия в района на АЕЦ "Козлодуй" (Гълъбов и др. 1992, 2003; Евстатиев и др. 2004; Карастанев и др. 2007а, 2007б; и др.). Анализът на събраната до момента информация показва, че установеният в горната част на геоложкия разрез лъсов комплекс е с доста голяма дебелина, слаба пропускливост и сравнително добра задържаща способност. Наред с тези констатации за отсъствие на благоприятни условия за пренос на вещество през зоната на аерация, липсват достатъчно доказателства за неговата естествена защита.

Основна задача на настоящата разработка е да се направи по-прецизна оценка на задържащата способност на лъсовия комплекс по отношение на различни радионуклиди. За целта са съставени числови двумерни (2D) модели, с които е симулирано поведението на изотопите ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{63}Ni , и ^{241}Am . На тази база е направена и прогноза за възможната им миграция в геоложката основа на отредената в близост до централата площадка за временно хранилище на радиоактивни отпадъци (ХРАО). При разработването на числовите модели са използвани всички налични данни от предишни

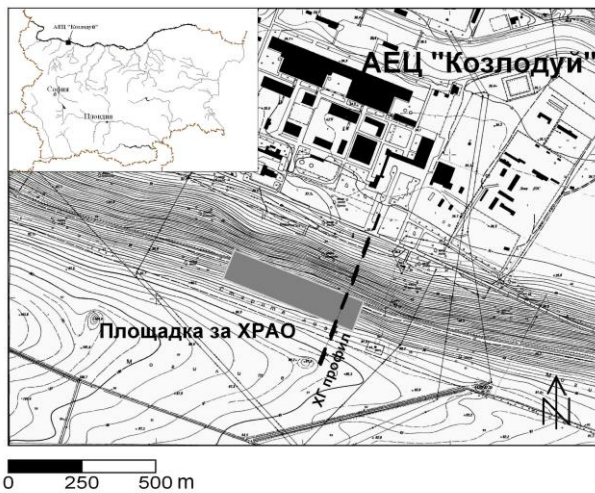
геоложки, хидрогеоложки и миграционни изследвания в района на АЕЦ Козлодуй.

Резултатите от проведените моделни изследвания позволяват да се даде по-категорично хидрогеоекологично заключение относно пригодността на лъсовия комплекс за изграждане на хранилище за радиоактивни отпадъци.

Хидрогеоложки условия

Основен обект на изследване е лъсовият комплекс в района на АЕЦ Козлодуй. Точното местоположение на обекта е представено на фиг. 1.

Геоложният строеж в района на площадката за ХРАО е относително прост. По данни от проведените от Геологическия институт на БАН детайлни проучвания (Карастанев и др. 2007а, 2007б; и др.) в разреза се разграничават два основни геоложки комплекса: кватернерен и плиоценски. Кватернерният комплекс се състои от лъсови материали (лъс и лъсовидни глини) и стари алувиални тераси (глини, пясъци и чакъли с глинесто-песъчлив запълнител). Плиоценският комплекс е представен от наслагите на Брусарската свита (прахови глини с прослойки от фини пясъци).



Фиг. 1. Местоположение на обекта

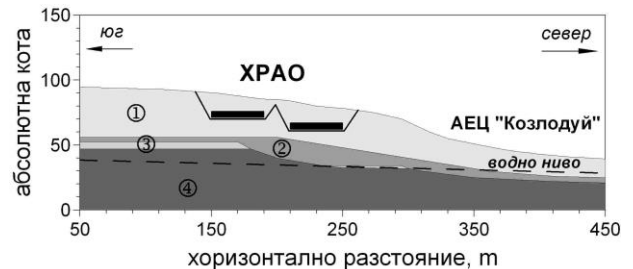
Таблица 1
Физични и хидродинамични характеристики на слоевете

| Слой № | Слой 1 | Слой 2 | Слой 3 | Слой 4 |
|---------------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| Дебелина от- до- , m | 10 - 35 | 4 - 16 | 1 - 5 | > 40 |
| Обемна плътност, g/cm ³ | 1.50 | 1.65 | 2.10 | 2.00 |
| Коефициент на филтрация, m/d | 1.10 | 0.25 | 3.50 | 0.005 |

Таблица 2
Миграционни характеристики на слоевете

| Радионуклид | Коеф. на разпадане λ , d ⁻¹ | Коефициент на разпределение K_d , cm ³ /g | | | |
|-------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| | | Слой 1 | Слой 2 | Слой 3 | Слой 4 |
| ⁶⁰ Co | 3.60x10 ⁻⁴ | 180 | 420 | 212 | 223 |
| ⁹⁰ Sr | 6.64x10 ⁻⁵ | 138 | 315 | 53 | 148 |
| ¹³⁷ Cs | 6.29x10 ⁻⁵ | 298 | 825 | 346 | 424 |
| ⁶³ Ni | 1.90x10 ⁻⁵ | 350 | 650 | 400 | 650 |
| ²⁴¹ Am | 4.39x10 ⁻⁶ | 5000 | 10000 | 10000 | 30000 |

Геометрията и пространствените граници на така детерминирани слоеве са илюстрирани на съставения хидрогеоложки профил (вж. фиг. 2). В табл. 1 са представени данни за тяхната дебелина, обемна плътност и пропускливост (коефициент на филтрация), а в табл. 2 са дадени осреднени стойности за миграционните им характеристики по отношение на различни радионуклиди – ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁶³Ni и ²⁴¹Am.



УСЛОВНИ ОЗНАЧЕНИЯ

- ① - Лъос
- ② - Лъосовидна глина
- ③ - Песъчлива глина и глинест пясък
- ④ - Глина и прахова глина с пясъчни прослойки
- - Стоманобетонни хранилищни камери
- - - - - Ниво на подземните води

Фиг. 2. Хидрогеоложки разрез в района на площадката за ХРАО

Въз основата на прецизен анализ и интерпретация на събраната архивна информация в обхвата на площадката и прилежащите ѝ територии се отделят четири нискорангови единици: слой 1 – лъос (Q_p^{2-3}); слой 2 – лъосовидна глина (Q_p^{2-3}); слой 3 – песъчлива глина и глинест пясък (Q_p^{2-3}); слой 4 – прахови глинени с пясъчни прослойки (N_2). Техните пространствени граници, хидродинамични и миграционни характеристики са определени по данни на Гълъбов и др. (1992; 2003), Евстатиев и др. (2004) и Карастанев и др. (2007а; 2007б).

В масива е формиран подземен поток с генерално направление от юг на север. Във високите части на склона кватернерният комплекс е практически неводоносен. Водното ниво е разположено в плиоценските глинени на дълбочина около 45-50 m под терена или на 30-35 m под дъното на бъдещото ХРАО. На север водното ниво постепенно става по-плитко и преминава в долната част на лъосовия комплекс. Напорният градиент е сравнително висок – около 0.028. Подземният поток от масива се дренира на север в еднолъосовата незаливна тераса, върху която е разположена централата.

Основното подхранване на подземните води е от инфилтрация на падналите валежи. При конкретните условия около 10-11% от средната сума на годишния валеж или приблизително 60 mm/a се инфилтрира в дълбочина.

Методика на изследването

Теоретични бележки за преноса на вещество в неводонаситена среда

В неводонаситената зона, респ. в т. нар. зона на аерация преносът на вещество се реализира посредством процесите на дифузия и конвекция. Дифузионният пренос има място независимо от наличието на вертикален поток (инфилтрация) през тази зона. Конвективният пренос, обаче, предполага наличие на инфилтрация на вода от

повърхността към нивото на подземните води, с която се пренасят и различни замърсители. В конкретния случай, миграцията на радионуклиди се разглежда по общия модел на един дифузионно-конвективен пренос.

Влагопренасяне (инфилтрацията) в неводонаситената зона се описва от сложни нелинейни диференциални уравнения (Richards, 1931; Philip, 1958; Haverkamp et al., 1977; и др.), изискващи числено решаване. Най-често основното уравнение се записва във вида:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d}{dz} \left[k^*(\theta) \left(\frac{dh}{dz} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

където: θ - обемна влажност (водното съдържание), $k^*(\theta)$ – коефициент на влагопроводност, $h(\theta)$ – всмукващ потенциал, z – дълбочина, t – време.

Комбинирането на уравнение (1) с миграционните уравнения прави задачата изключително сложна. При нейното решаване в практиката най-често се използват сравнително прости аналитични методи. Тези методи обикновено разглеждат частните случаи, при които е налице само дифузионен пренос, или конвективен пренос без дисперсия. За изготвянето на по-точни прогнозни решения правилният и ефективен подход изисква използването на софтуерни продукти, които разглеждат едновременно и двете форми на масопренасяне (конвективна и дифузионна), като се отчитат и основните взаимодействия на мигриращите компоненти с геоложката среда. Този подход именно е приложен тук, като е използван един от съвременните програмни продукти за прогнозиране разпространението на “замърсители” в зоната на аерация.

Математическите модели на условията за движение на радионуклиди в неводонаситената зона включват решаване на две задачи: филтрационна и миграционна. Филтрационната задача засяга преноса на вода през ненаситената среда, а миграционната – преноса на вещество. За решаването на първата задача е важно добро познаване на физичните и филтрационни свойства на средата (обемна плътност ρ , естествена влажност θ , коефициент на филтрация k), както и на зависимостта между коефициента на влагопроводност и влажността: $k^* = f(\theta)$ и на зависимостта между всмукващия потенциал и влажността: $\psi = f(\theta)$. Втората задача изисква познаване на основните миграционни параметри коефициент на разпределение K_d , коефициент на хидродисперсия D и коефициент на разпадане λ .

Инструменти на математическото моделиране

Математическото моделиране е изпълнено с помощта на компютърната програма VS2DI (Variably Saturated 2D Interface). Тя е разработена от Геоложката служба на САЩ (USGS) – Healy, 1990; Hsieh et al., 2000; Lappala et al., 1987; и др.

Алгоритъмът на програмата използва числов модел по крайни разлики за съвместно решаване на уравненията на влагопренасянето и масопреноса. Зависимостите $k^* = f(\theta)$ и $\psi = f(\theta)$ се моделират с функциите предложени от van

Genuchten (1980), Brooks and Corey (1964) и Haverkamp et al. (1977). Процесите за описване на масопреноса включват конвективния пренос, дисперсията (дифузия и механична дисперсия), обратното елиминирание (адсорбция) и необратимото елиминирание (радиоактивен разпад).

Математически модели за прогнозиране на миграцията на радионуклиди

Концептуален модел

При математическото моделиране на миграцията на радионуклиди през зоната на аерация са приети следните по-важни предпоставки:

- Радионуклидите започват да навлизат под дъното на ХРАО 100 години след неговото изграждане. Тогава консервативният модел предполага, че бетоновите и други защитни съоръжения вече не могат да изпълняват своите функции.
- Постъпването на радионуклиди с експоненциално намаляваща активност в подповърхностното пространство е непрекъснато през целия експлоатационен период на ХРАО.
- Инфилтрационното подхранване е постоянно по цялата площ на площадката и е в размер на 60 mm/a = 0.000164 m/d.
- Прогнозният период е с продължителност 30000 г.
- Хидрогеоложките единици (слоеве) в разреза са хомогенни и се характеризират с постоянни физични, хидродинамични и миграционни параметри.
- Миграцията на радионуклиди се реализира по конвективно-дифузионната схема, с отчитане на сорбцията, дисперсията и радиоактивния разпад.
- Резултатите от прогнозните изчисления се дават като относителна активност, т.е. отношението на текущата активност на дадения радионуклид в произволен момент и произволна точка от зоната на аерация спрямо “входната” активност.

Композиране на математическия модел

При композирането на математическия модел са използвани програмния модул VS2DI и основните положения, представени в концептуалния модел. Моделът е двумерен. С него е симулирано поведението на радионуклидите ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{63}Ni и ^{241}Am .

Моделната област обхваща разреза в дълбочина до кота 25 m (фиг. 3). Установените в тази част на разреза четири нискорангови хидрогеоложки единици са симулирани с четири моделни зони. Всяка моделна зона е зададена в граници и със свойства, отговарящи на реалните обекти и характеризиращи поведението на изброените по-горе радионуклиди (вж. табл. 1 и табл. 2).

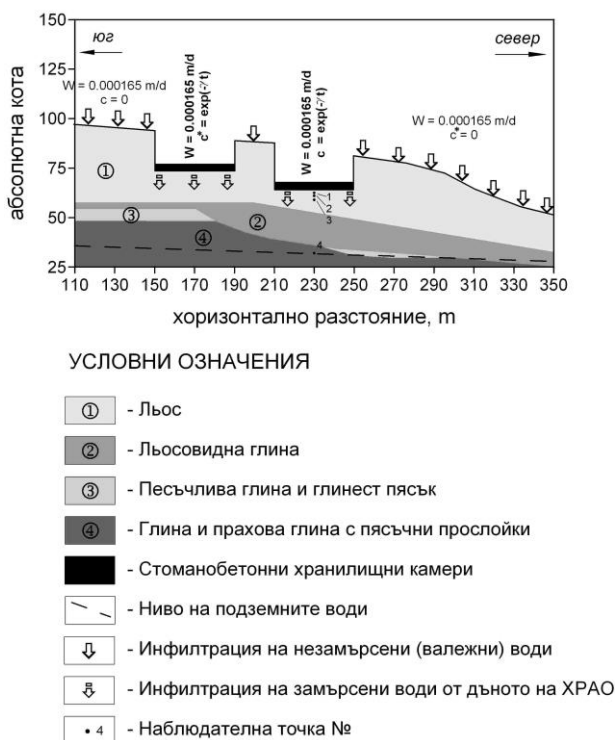
Границата между неводонаситената и водонаситената зона (нивото на подземните води) е дадена с пунктирана линия (фиг. 3).

Инфилтрационното подхранване от валежите е зададено като постоянна величина по цялата моделна площ със скорост на инфилтрация $W = 0.000164$ m/d. Валежите

води, постъпващи извън границите на хранилището, са чисти и за целия период на симулация е прието, че концентрация на радионуклиди в тях е $c = 0$. Прието е още, че относителната концентрация на радионуклиди c^* в постъпващите под дъното на депото течни емисии намалява експоненциално. За всеки стрес период тя се определя от зависимостта:

$$c^* = c / c_0 = \exp(-\gamma t) \quad (2)$$

където: c е концентрация в произволен момент и в произволна точка, c_0 е входната концентрация, γ – коефициент на елиминиране на изследвания радионуклид, t – времето. Началната входна относителна концентрация (при $t = 0$) е $c_0^* = 1$, т.е. относителните концентрации в пласта са в части от единицата.



Фиг. 3. Моделна област, моделни зони и гранични условия

При дискретизацията на моделната област е използвана равномерна ортогонална мрежа с размери на клетките 2.5×1.0 m. Прогнозният период е 30000 години.

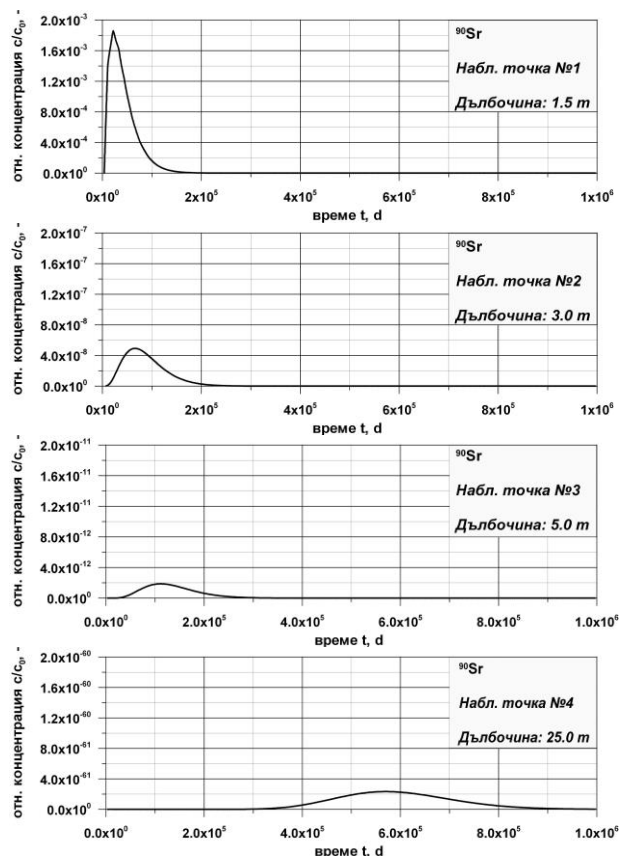
Прогнозни решения

С разработения математически модел е направена прогноза за относителните концентрации на ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{63}Ni и ^{241}Am в четири наблюдателни точки на дълбочина 1.5 m, 3.0 m, 5.0 m и 25.0 m под дъното на ХРАО (вж. фиг. 3).

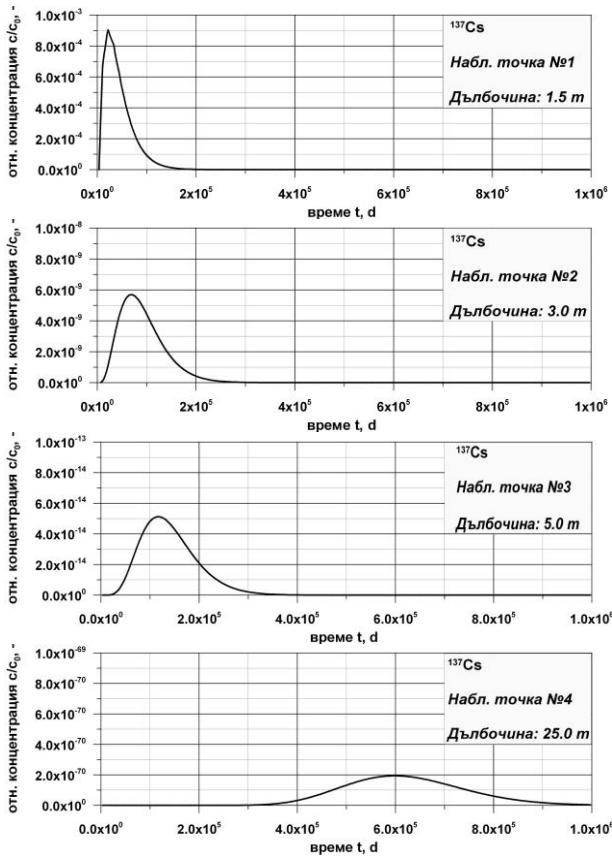
Получените прогнозни решения са илюстрирани на фиг. 4-8, а в табл. 3 са представени изчислените максимални относителни активности в четирите наблюдателни точки под дъното на ХРАО и времената, за които те са достигнати.

Таблица 3
Резултати от моделните изследвания

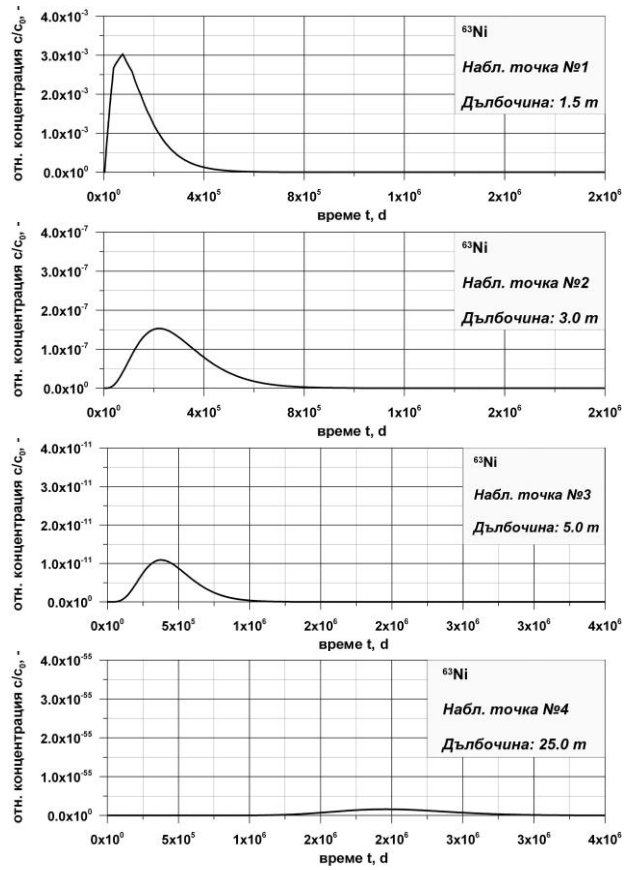
| Радио-нуклид | Набл. точка № | Дълбочина, m | Максимална относителна концентрация | |
|-------------------|---------------|--------------|-------------------------------------|--------------------------|
| | | | Време, години | Относителна концентрация |
| ^{90}Sr | 1 | 1.5 | 50 | 1.86×10^{-3} |
| | 2 | 3.0 | 170 | 4.94×10^{-8} |
| | 3 | 5.0 | 300 | 1.90×10^{-12} |
| | 4 | 25.0 | 1610 | 3.00×10^{-61} |
| ^{137}Cs | 1 | 1.5 | 50 | 9.11×10^{-4} |
| | 2 | 3.0 | 190 | 5.80×10^{-9} |
| | 3 | 5.0 | 320 | 5.13×10^{-14} |
| | 4 | 25.0 | 1630 | 1.94×10^{-70} |
| ^{60}Co | 1 | 1.5 | 11 | 3.10×10^{-4} |
| | 2 | 3.0 | 33 | 1.65×10^{-10} |
| | 3 | 5.0 | 68 | 1.11×10^{-16} |
| | 4 | 25.0 | 1744 | 1.35×10^{-68} |
| ^{63}Ni | 1 | 1.5 | 200 | 3.00×10^{-3} |
| | 2 | 3.0 | 600 | 1.53×10^{-7} |
| | 3 | 5.0 | 1020 | 1.09×10^{-11} |
| | 4 | 25.0 | 5360 | 1.60×10^{-56} |
| ^{241}Am | 1 | 1.5 | 850 | 9.09×10^{-4} |
| | 2 | 3.0 | 2580 | 4.22×10^{-9} |
| | 3 | 5.0 | 4450 | 2.77×10^{-14} |
| | 4 | 25.0 | 23170 | 5.89×10^{-70} |



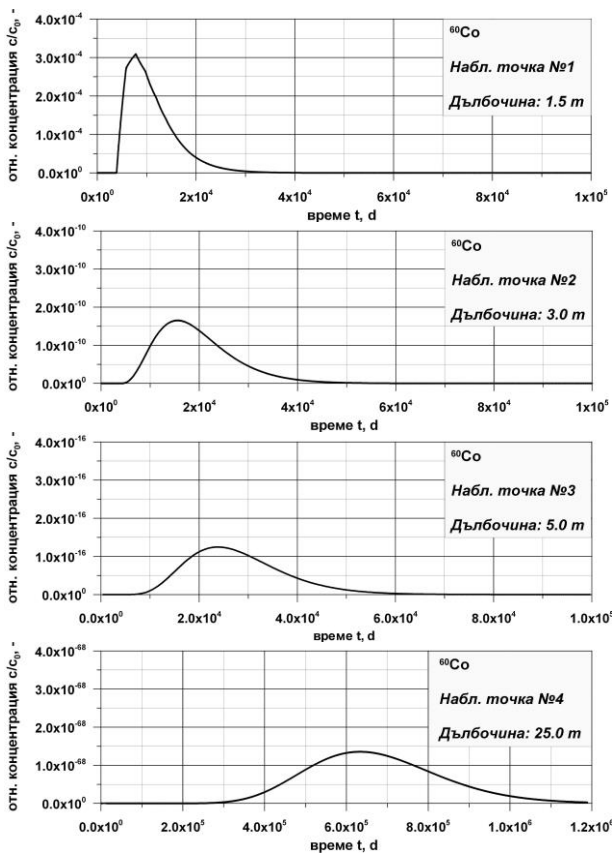
Фиг. 4. Прогнозни решения за миграцията на ^{90}Sr



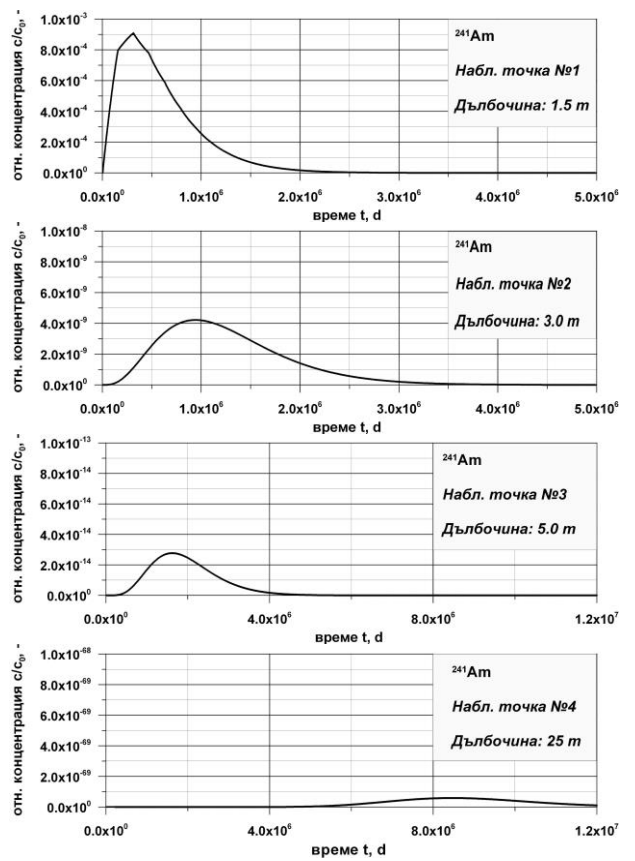
Фиг. 5. Прогнозни решения за миграцията на ^{137}Cs



Фиг. 7. Прогнозни решения за миграцията на ^{63}Ni



Фиг. 6. Прогнозни решения за миграцията на ^{60}Co



Фиг. 8. Прогнозни решения за миграцията на ^{241}Am

Заклучение

Получените с математическия модел прогнозни решения показват, че всички изследвани радионуклиди (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{63}Ni и ^{241}Am) имат много ограничени възможности за разпространение в неводонаситения льосов комплекс. Те ще намаляват своята активност до практически нищожни равнища в резултат на комплексното действие главно на процесите на естествен разпад и на сорбция (задържане) в земната основа. Относителната им активност на дълбочина 25 m, т.е. малко над нивото на подземните води, ще е изключително ниска – между 10^{-56} и 10^{-70} .

Льосовият комплекс в района на АЕЦ “Козлодуй” притежава много висока задържаща способност и представлява надеждна бариера, ограничаваща разпространението на радионуклиди в подповърхностното пространство.

Литература

- Гълъбов, М. и др. 1992. *Изясняване на дисперсионните характеристики на почвената и водната среда в района на площадката на АЕЦ “Козлодуй” с цел анализиране на възможните пътища за миграция на радионуклиди от АЕЦ в почвата и атмосферата*. Доклад на “Акватер”.
- Гълъбов, М. и др. 2003. *Хидрогеоложки и миграционни изследвания на площадката за хранилище на НСРАО от АЕЦ Козлодуй в местността “Маричин валог”*. Доклад на “Акватер”.
- Евстатиев, Д. и др. 2004. *Проучвателни работи във връзка с “Реконструкция на хранилище за РАО в могилник за твърди РАО”*. Доклад на ГИ БАН.
- Карастанев, Д. и др. 2007а. *Опитно-методични изследвания с цел верифициране на методи и методики за проучване и доказване приемливостта на площадки за изграждане на хранилище за НСРАО*. Доклад на ГИ БАН.

- Карастанев, Д. и др. 2007б. *Характеризиране на площадката №4*. Доклад на ГИ БАН.
- Пашковский, И. С. 1973. *Методы определения инфильтрационного питания по расчетам влагопереноса в зоне аэрации*. М., Изд. МГУ.
- Brooks, R. H., A.T. Corey. 1964. Hydraulic properties of porous media. – In: *Fort Collins, Colorado State University Hydrology Paper 3*, 27 p.
- Haverkamp, R., M. Vauclin, J. Tovina, P. J. Wierenga, G. Vachaud. 1977. A comparison of numerical simulation models for one-dimensional infiltration. – *Soil Science Society of America Proceedings*, 41, 285-294.
- Healy, R. W. 1990. Simulation of solute transport in variably saturated porous media with supplemental information on modifications to the u.s. geological survey's computer program VS2D. In: *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 90-4025, Denver, Colorado*, 125 p.
- Hsieh, P. A., W. Wingle, R. W. Healy. 2000. *VS2DI – A graphical software package for simulating fluid flow and solute or energy transport in variably saturated porous media*. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4130, Lakewood, Co.
- Lappala, E. G., R. W. Healy, E. P. Weeks. 1987. Documentation of computer program VS2D to solve the equations of fluid flow in variably saturated porous media. – In: *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 83-4099, Denver, Colorado*, 184 p.
- Philip, J. R. 1958. Theory of infiltration. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 83, 5-6, 1957; 84, 2-3-4.
- Richards, L. A. 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. – *Physics*, 1.
- van Genuchten, M. Th. 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. – *Soil Science Society of America Proceedings*, 44, 5, 892-898.

Препоръчана за публикуване от
Катедра “Хидрогеология и инженерна геология”, ГПФ

ОЦЕНКА НА ОПАСНОСТТА ОТ СУФОЗИЯ И СЛЯГАНЕ НА ОСНОВИТЕ НА ХОТЕЛ "МАРИЦА" В ГРАД ПЛОВДИВ ПРИ ОТВОДНЯВАНЕ НА СТРОИТЕЛЕН ИЗКОП

Николай Т. Стоянов, Антонио В. Лакос

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; nts@mgu.bg; lakov_geot@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Основна цел на изследването е да се оцени опасността от слягане и суфозия под основата на хотелски комплекс "Марица" в гр. Пловдив при отводняването на строителния изкоп за неговото разширяване. За определяне на максималните градиенти на филтрационния поток към укрепения с пилотна стена изкоп е разработен математически 3D модел на нарушеното от действието на водопонижителната система филтрационно поле. Получените моделни решения са използвани за оценка на опасността от суфозия по различни методи и за изчисляване на сляганята под хотела. Направената комплексна оценка показва, че сляганята на земната основа при осушаване на изкопа са в безопасни граници, докато суфозията е потенциален фактор за възникване на неприемливи деформации на фундаментите.

HAZARD OF SETTLEMENT AND SOIL PIPING UNDER THE FOUNDATION OF THE "MARITSA" HOTEL IN PLOVDIV RELATED TO DEWATERING THE EXCAVATION PIT

Nikolay T. Stoyanov, Antonio V. Lakov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; nts@mgu.bg; lakov_geot@mgu.bg

ABSTRACT. The major subject of the study is to estimate the hazard of settlement and soil piping under the foundation of the "Maritsa" hotel in Plovdiv related to pumping from the excavation for new hotel building. A 3D numerical model was developed to estimate the disturbed ground water filtration field and the maximum gradients adjacent to the supporting secant pile wall. The obtained solutions were used in several methods to calculate the piping hazard and the settlement under the hotel. The general evaluation of the hazards revealed that the settlement due to the groundwater drawdown will be within allowable range while the soil piping will be potential factor for development of unacceptable settlement of the foundation.

Въведение

Новото строителство в централната част на град Пловдив се характеризира с нарастващи площи на застрояване и дълбочина на фундиране, които съвместно с инженерногеоложките и хидрогеоложки условия, характеризирани с редуването в геоложкия разрез от разнородни несвързани пясъци и чакъли до свързани глинести и прахови алувиални материали, високи нива на подземните води и сложни хидравлични връзки на водоносния комплекс с р. Марица, определят значително по-широк и усложнен обхват на зоната на взаимодействие между сградите, земната основа и филтрационното поле. Едни от все по-често срещаните се проблеми са предизвикани от необходимостта от укрепване и отводняване на строителните изкопи, както и свързаните с това потенциално опасни процеси, като суфозия и деформиране (слягане) на земната основа не само в границите на строителната площадка, но и в обхвата на реализираната при това депресия, често обхващаща прилежащите застроени територии в радиус до няколко стотин метра. Тук ще отбележим, че ако оценката за опасността от суфозия и прогнозата за развитието на депресионната зона се изискват (макар и несвързани една с друга) съответно съгласно чл. 12 на НППФ-1996 г. и гл. 10 на Еврокод 7 Геотехническо проектиране, както и Наредба 9 на МОСВ, то определянето на сляганята

вследствие на понижаване на водните нива под сгради и съоръжения не се разглежда в нормативните документи у нас. От тази гледна точка, досегашният, до голяма степен емпиричен опит в района, вече е недостатъчен за даване на комплексна оценка за очакваните неблагоприятни въздействия и последици от осушаване на строителните изкопи, не само по време на строителството, но и при експлоатацията на сградите и съоръженията.

Основна цел на настоящето изследване е да се направи прогноза за слягането и възможната суфозия под основата на хотелски комплекс "Марица" – Пловдив при отводняването на изградения за неговото разширяване строителен изкоп. Изготвянето на прогнозата изисква не само данни за физико-механичните характеристики на основата, но и много добро познаване на максималните градиенти на подземния поток. Това наложи да се разработи и математически тримерен (3D) модел на нарушеното в хода на водоотлива филтрационно поле. Направените изчисления и прогнози са базирани на данни от инженерногеоложките и хидрогеоложки проучвания на обекта, проекта за водопонижение при изкопните работи и изградената пилотна стена за укрепване на откоса на изкопа от страната на хотела (Христозов, 2006; Тодоров, Карчева, 2006 и др.).

Математически 3D модел на нарушеното филтрационно поле

За отводняване на изградения в непосредствена близост до хотелски комплекс "Марица" строителен изкоп от фирма "Водоканалстрой" – Бургас е проектирана и изградена система от дренажни кладенци. При разработването на проекта са ползвани опростени изчислителни схеми и аналитични формули, което стеснява възможностите за прецизно отразяване на конкретната хидрогеоложка и техногенна обстановка и понижава достоверността на прогнозните решения.

Направените предварителни изчисления показваха, че вече изградената водопонизителна система не е в състояние напълно да ограничи водопритока от южната страна на изкопа (от р. Марица) и не би създавала необходимото понижение на подземните води под неговото дъно. Същевременно, работният проект не съдържа информация за динамиката на филтрационните процеси и преразпределението на хидравличните напори при отводняване на изкопа, която е крайно необходима за оценка на слягането и възможната суфозия под основата на хотелския комплекс.

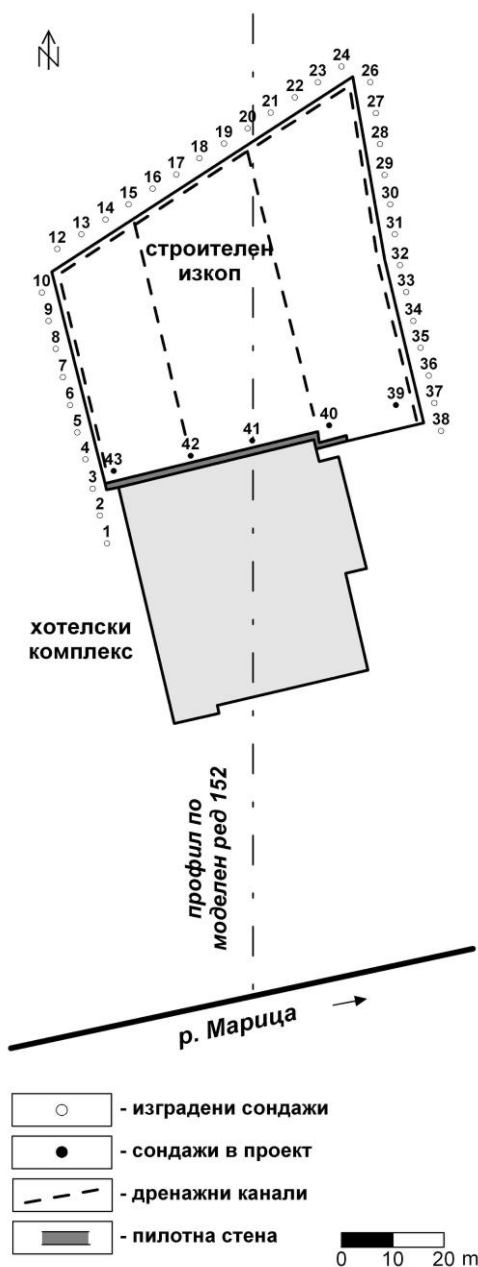
Това мотивира и разработването на математически модел на хидродинамичните условия в обсега на обекта, с който да бъдат решени следните важни задачи:

- оптимизиране на изградената понизителна система;
- моделна 3D симулация на нарушеното от действието на водопонизителната система филтрационно поле;
- детерминиране на пространственото и времево преразпределение на напорите и хидравличните градиенти в района на обекта, с акцент за участъка между строителния изкоп и р. Марица.

При разработването на модела е използвана компютърната програма MODFLOW. Подробности, относно използвания математически апарат в алгоритъма на програмата, както и начинът за работа са подробно описани в литературата (Andersen, 1993; McDonald, Harbaugh, 1988; Стоянов, 2003 и др.).

Концептуален модел

Обект на математическите изследвания е горната част на неоген-кватернерния водоносен комплекс (до дълбочина 30-40 m). Разрезът е представен от пясъци, чакъли и валуни с глинесто-песъчлив запълнител. В по-голямата си част тези материали са добре промити, което определя и голямата водопроницаемост на средата. Проводимостта достига до 2000-3000 m²/d, а коефициентът на филтрация е 80-90 m/d. Гравитационното водоотдаване е в диапазона 0.15-0.25, което определя ниски стойности за пиезоподаване. Високата проводимост и ниското пиезоподаване са предпоставка за създаване на ограничени по площ депресии и високи хидравлични градиенти в близост до водопонизителните съоръжения. Това обстоятелство значително затруднява площното понижаване на подземните води да се реализира от малък брой вертикални сондажи, които не покриват (или поне не оконтурват) предвидената за отводняване територия.



Фиг. 1. Местоположение на строителния изкоп, хотелския комплекс и водопонизителните съоръжения

Подземните води са безнапорни и в пряка хидравлична връзка с р. Марица. Реката е главният фактор, контролиращ структурата на подземния поток. Генералната посока на подземния поток следва речното течение (от запад на изток), като средният градиент е около 0.0005. Основното подхранване на подземните води е от р. Марица. В този случай се предполага, че водопритокът в строителния изкоп ще постъпва главно от юг. Притокът ще се ограничава частично от изградената по северната граница на хотелския комплекс пилотна стена. Тя представлява линеен ред от застъпващи се изливни пилоти с диаметър 88 mm, изпълнени до дълбочина 13 m от kota 160. Друга част от подхранването на водоносния комплекс идва от инфилтрация на валежни води. При предпоставката, че 10% от средногодишната сума на валежа (540 mm) отива за подхранване на подземните води, за скоростта на инфилтрация е приета стойността 1.5x10⁻⁴ m/d.

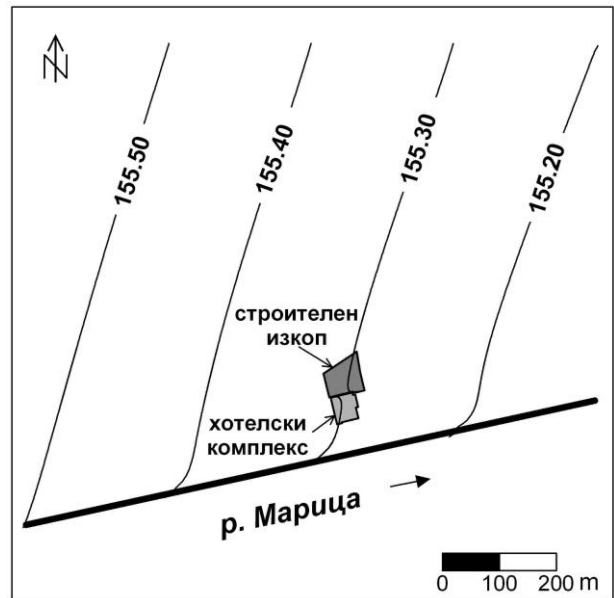
Модел на естественото филтрационно поле

Моделът представлява 3D симулация на структурата на естествения подземен поток. При композирането му са ползвани постановките, изложени в концептуалния модел и програма MODFLOW. Моделът е еднопластов. Площта на моделната област е 1 km². При пространствената дискретизация е използвана неравномерна ортогонална мрежа, която е състена в близост до строителния изкоп и до водопонизителните съоръжения (кладенци и дренажи). За характеристиките на моделния пласт са приети стойностите: коефициент на филтрация – 80 m/d; коефициент на водоотдаване – 0.2; средна дебелина на пласта – 30 m. Водоносният комплекс е моделиран като безнапорен. Реката е симулирана като тримерен обект със съответните геометрия на руслото и хидравлични характеристики на речното течение. Зададена е с гранично условие от I род - постоянен напор на кота 155.3 (срещу хотелския комплекс). Регионалният поток е моделиран чрез симулиране на разход по западната и източната граница по схемата GHB. За началното разпределение на напорите са приети такива стойности, при които средният хидравличен градиент е около 0.0005. Инфилтрационното подхранване е зададено като постоянна величина във всички клетки на модела. Пилотната стена по северната граница на хотелския комплекс, която е с дълбочина 13 m от кота 160, е зададена като непроницаема граница. Детерминираната по този начин естествена структура на филтрационното поле е илюстрирана на фиг. 2.

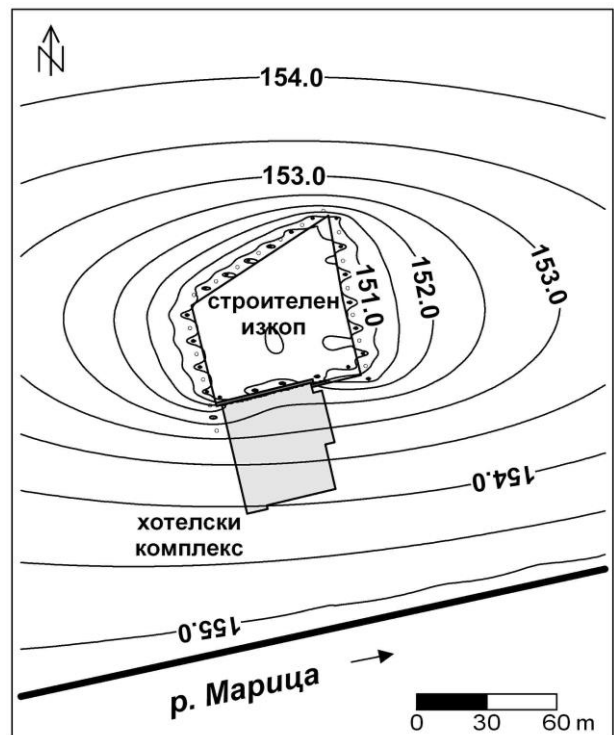
Модел на нарушеното филтрационно поле

За оптимизиране на вече изградената водопонизителна система, включваща 38 дренажни кладенеца с дълбочина 12 m и диаметър на експлоатационната колона 200 mm, посредством математическия 3D модел са проиграни различни варианти за ефективно отводняване на строителния изкоп чрез вариране на вътрешните гранични условия: промени в експлоатационния режим на системата и включване на различни водопонизителни съоръжения – съществуващи и допълнителни кладенци и дренажни канали. Серията от компютърни симулации показва, че системата ще действа ефективно при следната работна хипотеза. Освен съществуващите 38 кладенеца, на 3-4 m от южния борт на изкопа да се изградят 5 нови кладенеца с дълбочина 15 m и диаметър на колоната 400 mm (фиг. 1). През първите 11 дни от експлоатацията на системата ще работят всичките 38 “стари” кладенеца, както и петте новоизградени кладенеца. “Старите” ще работят с единичен дебит 15 l/s, а “новите” с дебит 17.5 l/s. За този период напорите в изкопа ще спаднат до нива на около и под кота 151. Така ще стане възможно на дъното на изкопа да се изкопаят дренажни канали по схемата показана на фиг. 1. Проектната ширина на каналите е 0.8 m, а дълбочината им – на кота 149.5. След включването на хоризонталния дренаж в експлоатация, ще бъдат изключени 18 от “старите” кладенци.

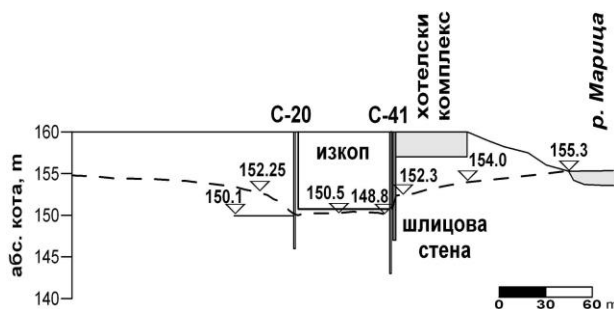
Прогнозните изчисления са направени за период от 12 месеца. Резултатите показват, че желаното понижение на подземните води в строителния изкоп ще се достигне за около 21 дни след включването на водопонизителната система. Тогава се очакват и най-високите хидравлични градиенти под дъното на хотелския комплекс и в непосредствена близост до строителния изкоп.



Фиг. 2. Структура на ненарушеното филтрационното поле



Фиг. 3. Структура на нарушеното филтрационното поле; прогнозно време 21 дни



Фиг. 4. Хидрогеоложки разрез по профила на моделен ред 152.; прогнозно време 21 дни

На фиг. 3 е представено нарушеното филтрационно поле, респ. разпределението на напорите в строителния изкоп и в прилежащите му територии, а на фиг. 4 са илюстрирани и очакваните промени в структурата на подземния поток под хотелския комплекс. Въз основа на направения с модела воден баланс са определени и стойностите на дебита на водопонизителните съоръжения в различните прогнозни периоди (таблица 1).

Таблица 1

Експлоатационни дебити на съоръженията

| Водопонизителни съоръжения | Експлоатационен период | |
|----------------------------|--------------------------------|------------|
| | 0-11 дни | 11-365 дни |
| | Дебит на съоръженията в Q, l/s | |
| “стари” кладенци | 540.0 | 270.0 |
| “нови” кладенци | 87.5 | 75.0 |
| дренажни канали | 0.0 | 283.0 |

Въз основа на резултатите от получените моделни решения могат да се направят следните по-важни изводи и заключения относно действието и ефективността на оптимизираната водопонизителна система:

- Първите 11 денонощия системата, състояща се от 38 “стари” и 5 “нови” кладенеца, ще работи със сумарен дебит 627.5 l/s, като в края на периода напорът в централната част на изкопа ще бъде на кота 151.2 (с 0.35 m над кота дъно). Моделните симулации показваха, че ако системата продължи да работи в тази конфигурация и при този режим, то напорите в изкопа ще паднат под кота дъно след един много дълъг период, което е много неефективно.
- Впоследствие, когато от системата се изключват 18 “стари” кладенеца и се включат в действие дренажните канали (със дебит 283 l/s), само за 10 дни напорът в центъра на изкопа ще спадне до кота 150.5 (с 0.25 m под кота дъно).

В заключение ще обобщим, че оптимизираната водопонизителна система ще е в състояние да отводни ефективно строителния изкоп за срок от около 3 седмици.

Оценка на възможностите за суфозия по границата между хотелския комплекс и строителния изкоп

Суфозията е процес, свързан с механичното изнасяне на частици, най-вече от несвързани почви, под влияние на филтриращите се през тях подземни води. Нейното възникване на практика се определя от два основни фактора – неблагоприятен зърнометричен състав и свързаната с това порестост на почвите), от една страна и наличие на достатъчно високи скорости (градиенти) на потока на подземните води, от друга. Тяхната взаимна връзка се определя най-често чрез емпирични аналитични или графични зависимости, които за строителната практика у нас не се разглеждат в съответните нормативни документи. Предвид на това, при настоящия анализ ще бъдат използвани известните в практиката зависимости на Замарин (Демирев и др., 1979), Истомина, Избаш (Пенчев и др., 1990) и Козлова (Демирев и др., 1979) за определяне на критичните градиенти на потока в зависимост от пористостта и зърнометричния на почвите в масива.

Съгласно данните от инженерногеоложките проучвания на площадката, разрезът на земната основа включва незакономерно редуване на несвързани почви от едри до чакълести пясъци и дребни чакъли в последователността на тяхното опробване, посочена в табл. 2, където са дадени и основните им зърнаметрични показатели. Този геоложки строеж е установен до дълбочина от около 30 m, до където приемаме, че ще достига зоната на максимално въздействие на строителните и отводнителни работи.

Формула на Замарин

Формулата на Замарин определя критичния градиент за възникване на суфозия в следствие на воден подем, действащ върху частиците на почвата.

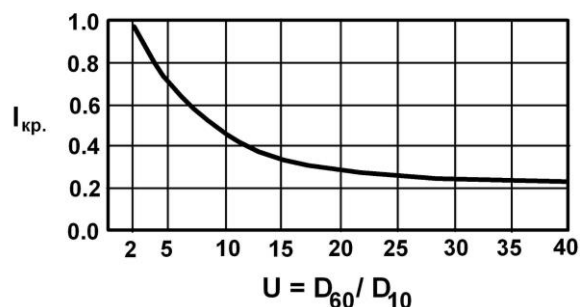
$$I_{кр.} = \frac{(\gamma_s - \gamma_w)(1-n)}{\gamma_w} + 0.5n, \quad (1)$$

където: γ_s и γ_w – съответно специфичното тегло на почвените частици и обемното тегло на водата, n – общата порестост на почвата. В случая е прието, че $\gamma_s = 27.0 \text{ kN/m}^3$ и $\gamma_w = 10.0 \text{ kN/m}^3$. Същевременно, общата порестост за подобен тип несвързани материали е $n = 0.25 \div 0.30$.

Получените по този начин стойности на критичните градиенти възлизат на $I_{кр.} = 1.34 \div 1.40$.

Зависимост на Истомина

Зависимостта на Истомина свързва критичния градиент $I_{кр.}$ с коефициента на разноръзност на почвата $U = D_{60}/D_{10}$ и е представена на фиг. 5. Параметрите на зърнометричния състав на пясъците и чакълите, определени за строителната площадка са дадени в таблица 2.



Фиг. 5. Зависимост на Истомина $I_{кр.} = f(U)$

Таблица 2

Критични скорости и градиенти за суфозионно изнасяне между контактуващите си материали (по Истомина)

| Проба лаб. № | Наименование по БДС | D ₆₀ , mm | D ₁₀ , mm | U = D ₆₀ /D ₁₀ | I _{кр.} |
|--------------|---------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------|
| 5604 | Едър пясък | 0.63 | 0.19 | 3.30 | ≈0.80 |
| 5605 | Чакълест пясък | 1.30 | 0.34 | 3.80 | ≈0.75 |
| 5606 | Чакълест пясък | 1.70 | 0.16 | 10.60 | ≈0.45 |
| 5607 | Дребен чакъл | 3.70 | 0.16 | 23.10 | ≈0.32 |

В табл. 2 са представени и определените критични градиенти по графиката на Истомина, които са в границите $I_{кр.} \approx 0.32 \div 0.80$.

Формула на Козлова

Формулата на Козлова определя критичната скорост за възникване на контактна суфозия между пластове с различна зърнометрия и проницаемост.

$$v_{кр} = 0.26d_{60}^2 \left[1 + 1000 \left(\frac{d_{60}}{D_{60}} \right)^2 \right], \quad (2)$$

където: d_{60} и D_{60} са диаметрите на частиците от двата пласта, съответстващи на 60% съдържание.

Формула (2) е валидна за стойности на d_{60} от 0.088 mm до 0.5 mm и за D_{60} от 2.0 mm до 5.0 mm. Предвид на посочения по-горе зърнометричен състав на почвите, използването на формулата е допустимо за площадката. В табл. 3 са посочени получените стойности на критичните скорости за суфозионно изнасяне между контактуващите си материали, в последователността на тяхното залягане отгоре надолу. От тях, по закона на Дарси са изчислени и критичните градиенти при среден коефициент на филтрация $k = 80 \text{ m/d}$.

Таблица 3

Критични скорости и градиенти за суфозионно изнасяне между контактуващите си материали (по Козлова)

| Проба № | Наименование по БДС | D_{60} , mm | D_{10} , mm | $v_{кр.}$, m/d | $I_{кр.}$ |
|---------|---------------------|---------------|---------------|-----------------|-----------|
| 5604 | Едър пясък | 0.63 | 0.19 | - | - |
| 5605 | Чакълест пясък | 1.30 | 0.34 | 181 | 2.30 |
| 5606 | Чакълест пясък | 1.70 | 0.16 | 1064 | 13.30 |
| 5607 | Дребен чакъл | 3.70 | 0.16 | 16 | 0.21 |

Посочените в таблица 3 градиенти се отнасят за границите между отделните пластове. Високите стойности на критичния градиент ($I_{кр.} > 1.0$) на практика съответстват на физически невъзможна суфозия на по-едрозърнест материал към по-дребнозърнест. В този смисъл, основната опасност е възникването на механичен масопренос в зоните на контакт между пясъчливите разновидности и по-едрозърнестите чакълести отложения.

Определяне на максималните прогнозни градиенти в зоната на строителния изкоп

За определянето на максималните градиенти на потока е използвано прогнозираното с математическия 3D модел разпределение на напорите при достигнати максимални понижения в строителния изкоп (фиг. 3 и 4). При тези условия максималните разлики в напорите в района на пилотната стена са $\Delta H = 152.3 - 148.8 = 3.5 \text{ m}$. При кота на долен ръб пилоти 147.0 и диаметър $\Phi 800 \text{ mm}$, за пътя на филтрация под стената ΔL и за градиента на потока I се получават следните стойности:

$$\Delta L = (152.3 - 147.0) + 2.0 + (148.8 - 147.0) = 9.1 \text{ m}$$

$$I = 3.5/9.1 = 0.38$$

Аналогично, за срещуположната стена на изкопа се получава:

$$\Delta H = 152.25 - 150.1 = 2.15 \text{ m}$$

$$\Delta L = (130.5 - 149.5) = 19.0 \text{ m}$$

$$I = 2.15/19 = 0.11.$$

На базата на сравнение на получените стойности за $I_{кр.}$ по отделните методики и действителните градиенти на потока при водопонижение в строителния изкоп, опасността от суфозия е оценена качествено в табл. 4. От нея се вижда, че на такава опасност са изложени главно материалите в зоната на пилотната стена и северния ръб на хотелската сграда на дълбочина над 7-8 m от терена.

Таблица 4

Оценка на опасността от суфозия

| Проба № | Наименование по БДС | Опасност от суфозия спрямо $I_{кр.}$ | | |
|---------|---------------------|--------------------------------------|----------|---------|
| | | Замарин | Истомина | Козлова |
| 5604 | Едър пясък | не | не | не |
| 5605 | Чакълест пясък | не | не | не |
| 5606 | Чакълест пясък | не | не | да |
| 5607 | Дребен чакъл | не | да | да |

Определяне на слягането на седиментите, изграждащи геоложката основа на хотелски комплекс "Марица"

Влиянието на понижаването на нивата на подземните води в основата на хотелския комплекс е свързано с понижаване на поровото налягане във водонаситените пясъци и чакъли, което от своя страна води до повишаване на ефективните натоварвания върху почвения скелет. Тъй като земната основа под хотела в настоящото си състояние отдавна е консолидирала под неговия товар, осушаването на части от нея ще промени напрегнатото състояние под фундаментите, като ефективните нормални напрежения $\Delta \sigma$ ще нараснат с големината на изменението (намалението) на напорите в пласта и допълнителните слягания Δs ще бъдат съответно:

$$\Delta \sigma = \Delta u = \Delta H \cdot \gamma_w, \quad (3)$$

$$\Delta s = \frac{\Delta u}{E_0} \Delta m, \quad (4)$$

където: ΔH – максимално понижение на водните нива под хотела; E_0 – модул на обща линейна деформация на почвените пластове; Δm – слегаемата дебелина на пластовете от земната основа.

Максималното понижение на водните нива се определя от разликата в котата преди водочерпенето и в крайния му етап, т.е.:

$$\Delta H = 155.09 - 152.3 = 2.79 \text{ m}.$$

По данни от проведеното инженерногеоложко проучване стойността на E_0 за материалите от зоната на фундаментите е $E_0 = 20$ МПа.

Приема се, че слегваемата дебелина на пластовете от земната основа съвпада с дебелината на силнопроводящите чакъли и пясъци. По архивни данни дебелина им в района на хотела е до 30 m от терена. При кота на нивото на подземните води преди водочерпенето 155.09 m (при кота терен 160.00), слегваемата дебелина на чакълите и пясъците е $\Delta s \approx 25.0$ m.

Получената стойност за максималните слягания по формула (4) е:

$$\Delta s = \frac{3.5 \times 10}{20000} \times 25 = 0.035 \text{ m}$$

По аналогичен начин определяме слягането и под южния ръб на хотела:

$$\Delta s = \frac{(155.09 \times 154.00) \times 10}{20000} \times 25 = 0.0136 \text{ m}$$

При ширина на сградата хотела около 50 m, за наклоняването в напречна посока l се получава:

$$l = (0.035 - 0.0136) / 50 = 0.004$$

Предвид на характера на материалите от земната основа се очаква тези слягания да настъпят на практика веднага след постигане на пониженията в нивата.

Съгласно посочените в НППФ-1996 гранично-допустими премествания на фундаментите, получените стойности за слягания и наклоняване няма да са опасни за сградата.

Заклучение

Основно заключение от разглеждания случай е, че насочеността на провежданите обичайни инженерногеоложки и хидрогеоложки проучвания е главно към определяне носимоспособността на земната основа на площадката, което не дава достатъчно подробни изходни данни за комплексна оценка и прогноза за:

- ефективността на отводнителните системи и развитието на депресията във времето и пространството;
- вероятността от възникване, пространствения обхват и интензивност в дълбочина на суфозията;
- свързаните с това процеси на разуплътняване и нарушаване на структурата на несвързаните почви под съществуващите сгради;
- измененията на деформационните и якостни характеристики на почвите от земната основа и тяхното поведение при сложното напрегнато състояние, на което ще са подложени.

В тази връзка, се препоръчва наред с обичайните проучвания за строителство в района и по време на самото строителство и експлоатация на сградите и

съоръженията да се извършват и следните специализирани изследвания и наблюдения:

- (1) Моделна оценка на обхвата на зоната на влияние на строителното и/или експлоатационно водочерпене за осушаване на строителните изкопи, включително и влиянието на съществуващи или проектни сгради и укрепителни съоръжения.
- (2) Систематично и подробно опробване на почвите в зоните на очаквани максимални градиенти на подземните води, с цел определяне на показателите, характеризиращи податливостта им към суфозия.
- (3) In-situ определяне на степента на сбитост, деформационните модули и недренираните якостни характеристики на почвите, главно чрез пенетрационни изследвания (тип SPT и др.).
- (4) Изграждане в застрашените зони на мониторингови сондажи с цел наблюдение на скоростта на развитие на депресията в пространството и времето.
- (5) Постоянно контролиране на дебитите на водочерпене, с оглед осигуряване на плавно и безопасно развитие на депресията.
- (6) Геодезични наблюдения на съществуващите в съседство застрашени сгради и съоръжения с цел установяване на недопустими слягания в основите.

Литература

- Демирев, А., Л. Илиева. 1979. *Грунтознание*. С., Техника, 401 с.
- Еврокод 7: Геотехническо проектиране*, юни 1999 г.
- Пенчев, П., С. Борисов, Б. Великов, А. Лаков, К. Спасов. 1999. *Хидрогеология и основи на инженерната геология*. С., Техника, 342 с.
- Пенчев, П., Ч. Гюров, Н. Стоянов, С. Ковачев. 2000. *Съставяне и издаване на "Хидрогеоложка карта на България, М 1:500000" с обяснителна записка (на основата на ГИС)*. ХИДРОКОМП ЕООД.
- Сантурджиян, О. 2000. *Генерални схеми за използване на водите в районите за басейново управление*, БАН и Институт по водни проблеми.
- Стоянов, Н. 2003. *Оценка и прогнозиране на замърсяването на подземните води от депа за твърди битови отпадъци*. Дисертация. С., МГУ "Св. Иван Рилски", 215 с.
- Тодоров, А., В. Карчева. 2006. *Обект: УПИ II – обществено обслужване, хотел от квартал 546, V-та градска част, гр. Пловдив*. Подобект: Водопонижение при изкопни работи.
- Христозов, Х. 2006. *УПИ II – обществено обслужване, хотел от квартал 546, V-та градска част, гр. Пловдив*. Част. Инженерногеоложко проучване.
- Andersen, P. F. 1993. A manual of instructional problems for the MODFLOW model. – In: *Center for Subsurface Modeling Support*. EPA 600/R-93/010.
- McDonald, J. M., A. W. Harbaugh. 1988. A modular three-dimensional finite-difference flow model. – In: *Techniques of Water Resources Investigations of the USGS. Book 6*. 586 p.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Хидрогеология и инженерна геология", ГПФ

BIOLOGICAL PRECIPITATION OF HEAVY METALS IN THE CLAY HORIZON OF A CINNAMON SOIL DURING ITS BIOREMEDIATION

Plamen Georgiev, Stoyan Groudev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; ps_georgiev@mgu.bg, groudev@mgu.bg

ABSTRACT. The mulching of an alkaline soil heavily polluted with radionuclides (uranium and radium) and heavy metals (mainly copper, zinc, lead) was effective way to its decontamination. The treatment was connected with solubilization of pollutants located in the horizon A, their transportation through the soil profile as complexes, and precipitation as insoluble compounds in the clay horizon. At this depth the pollutants were precipitated due to the enhanced activity of the indigenous microflora in which the iron and sulphate reducing bacteria were the prevalent groups. Their activity resulted in the creation of layers in the clay with characteristic mineralogical content of iron and sulfur which restrained the leaching out of precipitated heavy metals and uranium.

Keywords: soil, microflora, heavy metals, precipitation

БИОЛОГИЧНО УТАЯВАНЕ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ В ГЛИНЕСТИЯ ХОРИЗОНТ НА КАНЕЛЕНА ПОЧВА ПРИ НЕЙНОТО ТРЕТИРАНЕ

Пламен Георгиев, Стоян Грудев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; ps_georgiev@mgu.bg, groudev@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Мулчирането на алкална почва, тежко замърсена с тежки метали и радиоактивни елементи (уран и торий) беше ефективен начин за нейното пречистване. Процесът беше свързан с разтварянето на замърсителите от хоризонт А, транспортирането им през почвения профил като разтворими комплекси и утаяването им като неразтворими минерали в глинестия хоризонт. На тази дълбочина, замърсителите бяха утаени в резултат повишената активност на местната микрофлора, в която желязо и сулфат редуциращите бактерии бяха основни групи. Тяхната активност водеше до създаване на слоеве в глината с характерен минерален състав на желязото и сярата, които блокираха разтварянето на утаените тежки метали и уран.

Ключови думи: почва, микрофлора, тежки метали, утаяване

Introduction

The mining and mineral processing industries are one of the main sources of soil contamination with heavy metals, toxic elements, and in some cases – radioactive elements (Lottermoser, 2007). Their accumulation in the topsoil has strong negative effect on the soil properties and its productivity. For this reason, the most European countries and the European Community as a whole introduced some permissible levels with the main aim to stop increasing the concentration of these and other pollutants in topsoil and by this way to save its fertility (Council Directive 86/278/EEC). At the same time, the needs to apply cheap and effective methods for soil remediation are arising rapidly (Directive 2004/35/EC). The main challenge to them is to clean soils polluted with different pollutants presented in different mobility forms. One of the most promising options is the biological methods relying on the activity of the indigenous soil microflora which governs the processes of pollutants dissolution, precipitation or biodegradation (Le Cloirec, Andres, 2005). A preliminary step before their application into practice is a feasibility study with main aim is to determine the most suitable conditions of the relevant soil treatment (Evans, Furloy, 2003). However, this treatment is connected with pollutants migration through the

soil profile as a result of the dissolution of inorganic contaminants or the biodegradation of the organic counterparts. For this reason, at this step is obligatory to study the potential negative effect of the applied method towards the whole ecosystem as a part of the risk assessment. The results would allow the including of some additional measures by which the risk to the environment would be decreased (Sistani, Novak, 2006).

This paper presents some results about the precipitation of the leached out from the upper soil horizons non-ferrous metals and uranium in the below lying clay horizon during the treatment of polluted cinnamon forest soil.

Materials and methods

A sample of an alkaline soil was treated in zero suction type lysimeter in which a permanent water layer was maintained on its bottom to prevent the penetration of molecular oxygen from the air. Each lysimeter was charged with 70 kg of soil containing its own living indigenous microflora. The soil profile was underlined by a 5 cm sand layer, which was located on the false bottom of the lysimeter.

Finely cut dried plant biomass (hay) was added to and mixed with the soil horizon 0-30 cm to a final content of 4%. The hay consisted of 36% cellulose, 24% hemicellulose, 18% lignin and 6.1% ash. The feasibility study of the soil treatment was carried out by two different lysimeters. The soil in the first lysimeter was irrigated with solutions containing 0.10 g/l NH₄Cl and 0.02 g/l K₂HPO₄. The soil in the second lysimeter was irrigated with solutions containing the above-mentioned salts plus 0.05 N NaHCO₃. The duration of the soil treatment was 18 months.

The irrigation rate was 50 l/t soil per week. The pregnant effluents were replaced weekly by fresh solutions with the relevant initial composition. The leaching was carried out at the temperatures varying in the range of about 15-23°C.

Nutrient solutions containing equimolar concentration of acetic and lactic acid (total organic carbon 175-200 mg/l), preliminary neutralized to pH 6.1-6.3 and pH 5.1-5.3 were injected in lysimeter 1 and lysimeter 2, respectively. The injection of these solutions was carried out by means of a piezometer at a soil depth of 75 cm.

The migration of the dissolved pollutants from a horizon to a horizon was monitored regularly by means of gravity water solution samplers installed at the relevant soil depths. The collected soil solutions were characterized by pH, Eh, alkalinity, dissolved organic carbon, dissolved hydrogen sulfide. The concentrations of heavy metals and uranium were determined after the preliminary digestion of dissolved organic compounds by means of 705 UV Digester (Metrohm). The precipitated heavy metals after this treatment were dissolved in HCl and analyzed by ICP spectrophotometry. Uranium concentration was measured photometrically using the Arsenazo III reagent (Savvin, 1961). The specific activity of Ra-226 was measured by means of a gamma-spectrometer (ORTEC-USA). The soil samples below the depth of 50 cm were kept at anaerobic conditions till the moment of the relevant analysis.

Elemental analysis of the soil samples were performed by digestion and measurement of the ion concentration in solution by atomic absorption spectrometry and induced plasma spectrometry. The carbonate content was determined by measuring the volume of hydrochloric acid consumed in the neutralization process. The net neutralization potential was determined by a static acid-base accounting test (Sobek et al., 1978). The isolation, identification and enumeration of soil microorganisms were carried out by methods described previously (Groudeva et al., 1993). The basic forms of iron minerals were determined by well-known methods of selective extraction (La Force, Fendorf, 2000).

The mobility fractions of the soil pollutants were determined by means of a sequential extraction procedure (Tessier et al., 1979). The main forms of sulfur in the solid samples were determined by means of sequential chemical extraction method (Tuttle, Goldhaber, 1986). As a part of this analysis the content of the acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in the clay were determined after its reaction with cold HCl (1N). The produced hydrogen sulfide was entrapped with 0.5 N NaOH and measured spectrophotometrically (Cline, 1969). The pregnant solution

from this test was characterized by means of the concentration of dissolved non-ferrous metals, and iron. The sum of dissolved non-ferrous metals (copper, lead, and zinc) was noted as ΣSEM. The ratio ΣSEM/AVS was valued (Van den Hoop et al., 1997).

Results and discussion

The carried out feasibility study showed that effectively removal of the heavy metals and uranium from the soil horizon A were reached when the both processes of dissolution and complexolysis with inorganic and organic ligands have been combined (Georgiev, Groudev, 2009). These processes were greatly depended on the activity of the indigenous soil microflora and for this reason the soils in the tested lysimeters were leached with solutions enriched with assimilable forms of nitrogen and phosphorous (Georgiev, Groudev, 2008). To avoid the sorption of the dissolved cations on the pH-dependent negative charged of the soil sorbent, finely cut hay was added to and mixed with the soil of upper soil horizon in the both lysimeters.

The formation of stable dissolved complexes of heavy metals (copper and lead, mainly) with dissolved organic compounds (monosaccharides and organic acids, as well as humic acids) greatly enhanced their migration as electroneutral or negatively charged complexes through the soil profile (Voegelin et al., 2003). Apart from the non-ferrous metals, the soil was contaminated with radioactive elements (uranium and radium), too. For this reason, the leach solutions for the second soil lysimeter contained NaHCO₃ also. It allowed the formation of soluble uranium carbonate complexes and their effectively leaching out of the upper soil horizons.

This article presents some results about the fate of the transported soil pollutants in the clay horizon and how its acid-base properties was changed as a result of the applied one-year-and-half treatment.

As a result of the applied soil treatment the total concentration of the heavy metals and radioactive elements were greatly increased in the clay horizon (Table 1). It was due to interdependent chemical and biological processes that were initiated by the stable redox conditions established there.

Table 1
Data about the content and mobility of pollutants in the soil

| Pollutant | Before treatment | After treatment | |
|-----------|------------------|-----------------|-------------|
| | | Lysimeter 1 | Lysimeter 2 |
| Cu, mg/kg | 52.4 | 177 | 194 |
| Pb, mg/kg | 56.1 | 365 | 392 |
| Zn, mg/kg | 73.1 | 550 | 293 |
| U, mg/kg | 2.7 | 65.4 | 57.2 |
| Ra, Bq/kg | 35 ± 30 % | 150 ± 30 % | 150 ± 30 % |

Solutions enriched with lactic and acetic acids and preliminary neutralized to pH 6.1-6.3 and 5.1-5.3 for lysimeters 1 and 2, respectively, were injected by piezometers at depth of 75 cm in both lysimeters.

The lower pH of the solutions in the second lysimeter was needed to neutralize highly alkaline pH of the solutions drained from the upper soil horizons. By this way, pH was optimal (slightly acidic to neutral) for most groups microorganisms, as well as the stability of some dissolved organo-metallic complexes had drained to the clay horizon were lowered. These factors enhanced the biodegradation of their organic ligands, and respectively, the sorption and precipitation of the released heavy metals cations. However, the bidentate chelate complexes of humic compounds with copper and lead were quite stable which allowed them to leach out of the clay horizon. It is well known that this is one of the main disadvantages of bicarbonate leaching of alkaline soils polluted with heavy metals which limit the widely application of method into the practice (Xu et al., 2005).

The permanent supply of easily assimilable organic compounds in the clay horizon by means of the injection and drained solutions from the upper soil horizons greatly increased the number and activity of the soil microflora (Table 2, 3). Due to the existed conditions at this depth, the available oxygen was consumed rapidly and the anaerobic heterotrophic bacteria were prevalent groups during the soil treatment. Amongst them, the iron and sulphate-reducing bacteria played the main role in the degradation of dissolved organic compounds and the followed pollutants precipitation. Because of the higher content of the ferric iron minerals in the clay, initially the iron-reducing bacteria were the prevalent microbial group. As a result of their activity, the ferric iron was reduced to ferrous state, which was resulted in the iron dissolution, changes in the iron mineralogy and turn from yellow-brown to grey color of some zones in the clay horizon. It is well known, that the process of bacterial iron reduction is carried out by means of direct and indirect contact between the microbial cell and the ferric iron minerals (Hansel et al., 2003). In lysimeter 2, the indirect mechanism was more important process because of the higher concentrations of dissolved humic acids in the soil solutions, which were acting as an electron shuttle between bacterial cells and ferric iron minerals (Kostka et al., 2002). Amongst them, ferric hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ackagenite $\beta\text{-FeOOH}$, and lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ were the prevalent electrons` acceptor because of their higher specific surface. As a result of this, the content of iron presented in easily reducible iron oxides was decreased with 36.2% and 25.5% for lysimeters 1 and 2, respectively (Table 4). The content of iron in the secondary iron minerals (presented mainly as siderite FeCO_3 and vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) was increased 3.3 and 2.2 times for lysimeters 1 and 2. The content of iron in the crystalline iron oxides (presented mainly as magnetite Fe_3O_4) was increased 1.2 and 1.1 times respectively for lysimeters 1 and 2, and in both lysimeters the total content of iron in the clay was decreased by 1.5%. However, the main part of the iron was capsulated in the crystal lattice of the silicates, which were microbial inaccessible (Table 4), and for that reason the bacterial iron reduction was steadily ceased after the seven month of the soil treatment. The higher concentration of sulphate ions in the pore solutions, formed as a result of the sulphides` oxidation in the horizon A, determined the microbial sulfate reduction as the key process in the anaerobic degradation of dissolved organic compounds in the clay horizon when ferric reduction waned.

Table 2
Data about the microorganisms in the lysimeter effluents during the soil treatment (3-8 months)

| Microorganisms | After treatment | |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------|
| | Lysimeter 1 | Lysimeter 2 |
| Aerobic heterotrophic bacteria | $10^2 - 10^3$ | $10^2 - 10^3$ |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -oxidizing chemolithotrophs (at pH 7) | $10^6 - 10^8$ | $10^4 - 10^5$ |
| Fe^{2+} - oxidizing bacteria (at pH 7) | $10^5 - 10^6$ | $10^5 - 10^6$ |
| Anaerobic heterotrophic bacteria | $10^5 - 10^7$ | $10^5 - 10^6$ |
| Microorganism fermenting sugars with gas production | $10^4 - 10^5$ | $10^4 - 10^5$ |
| Denitrifying bacteria | $10^5 - 10^7$ | $10^5 - 10^6$ |
| Fe^{3+} -reducing bacteria | $10^5 - 10^6$ | $10^4 - 10^5$ |
| Sulfate-reducing bacteria | $10^4 - 10^5$ | $10^3 - 10^4$ |

Table 3
Data about the microorganisms in the lysimeter effluents during the soil treatment (9-16 months)

| Microorganisms | After treatment | |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------|
| | Lysimeter 1 | Lysimeter 2 |
| Aerobic heterotrophic bacteria | $10^3 - 10^4$ | $10^2 - 10^3$ |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -oxidizing chemolithotrophs (at pH 7) | $10^7 - 10^8$ | $10^5 - 10^6$ |
| Fe^{2+} - oxidizing bacteria (at pH 7) | $10^5 - 10^6$ | $10^4 - 10^5$ |
| Anaerobic heterotrophic bacteria | $10^6 - 10^7$ | $10^5 - 10^6$ |
| Microorganism fermenting sugars with gas production | $10^4 - 10^5$ | $10^4 - 10^5$ |
| Denitrifying bacteria | $10^6 - 10^7$ | $10^4 - 10^6$ |
| Fe^{3+} -reducing bacteria | $10^3 - 10^5$ | $10^3 - 10^4$ |
| Sulfate-reducing bacteria | $10^5 - 10^6$ | $10^4 - 10^5$ |

Table 4
Data about the content of the main types iron minerals in the clay samples before and after treatment determined by chemical tests

| Fraction | Before treatment | After treatment | |
|------------------------------------------------|------------------|-----------------|-------------|
| | | Lysimeter 1 | Lysimeter 2 |
| Iron in secondary iron minerals, g/kg | 0.4 | 1.3 | 0.9 |
| Iron in easily reducible iron oxides, g/kg | 4.7 | 3.0 | 3.5 |
| Iron in crystalline iron oxides, g/kg | 2.6 | 3.2 | 3.0 |
| Iron capsulated in the silicate minerals, g/kg | 18.7 | 18.6 | 18.6 |
| Total iron, g/kg | 26.4 | 26.1 | 26.0 |

Table 5
Data about the content of the main forms of the sulfur in the clay samples before and after treatment

| Fraction | Before treatment | After treatment | |
|----------------------------|------------------|-----------------|-------------|
| | | Lysimeter 1 | Lysimeter 2 |
| Sulfate sulfur, g/kg | 0.5 | 0.8 | 0.8 |
| Acid volatile sulfur, g/kg | 0.3 | 1.9 | 0.9 |
| Disulfide sulfur, g/kg | 1.2 | 10.0 | 6.5 |
| Total sulfur, g/kg | 2.2 | 13.0 | 9.3 |

Table 6
Data about the values of SEM, $\Sigma (SEM)/AVS$ and the content of the non-ferrous metals and iron in oxidisable fraction

| Index | Lysimeter 1 | | Lysimeter 2 | |
|--------------------|-------------|----------------------------|-------------|----------------------------|
| | SEM, mg/kg | Oxidisable fraction, mg/kg | SEM, mg/kg | Oxidisable fraction, mg/kg |
| Cu | 14.3 | 79.7 | 28.5 | 73.5 |
| Pb | 22.6 | 103.4 | 72.4 | 108.3 |
| Zn | 36.2 | 138.2 | 66.7 | 110.4 |
| $\Sigma (SEM)$ | 73.1 | - | 182.1 | - |
| $\Sigma (SEM)/AVS$ | 0.04 | - | 0.19 | - |
| Fe | 1550 | 6800 | 1200 | 5100 |
| U | 5.9 | 18.4 | 23.6 | 12.2 |

Table 7
Data about the content of pollutants in the horizon A before and after treatment

| Index | Before treatment | After treatment | |
|-------------------------------------------------------|------------------|-----------------|-------------|
| | | Lysimeter 1 | Lysimeter 2 |
| pH (in H ₂ O) | 7.90 | 9.34 | 8.53 |
| pH (in KCl) | 7.20 | 8.48 | 8.15 |
| Carbonate content, % | 3.73 | 5.56 | 4.64 |
| Content of sulphidic sulphur, g/kg | 1.3 | 11.4 | 9.6 |
| Net neutralization potential, kg CaCO ₃ /t | + 41.1 | + 22.5 | + 18.3 |

The sulphate-reducing bacteria are metabolically versatile microorganisms using a wide range of organic compounds as a source of carbon and energy as well as different electron acceptors. It allowed thriving in the aquatic and terrestrial environments worldwide (Faugue, 1995). During the soil treatment the produced hydrogen sulfide was immediately consumed for the precipitation of ferrous iron and non-ferrous metals presented as cations in the pore solution. As a result of this, the concentration of the heavy metals and uranium in the solutions draining out of the clay horizon were below the relevant permissible levels for waters intended for use in industry or agriculture. Although the higher leaching of the pollutants from horizon A in lysimeter 2, the better sorption and precipitation of the non-ferrous metals and uranium in the clay horizon were measured in lysimeter 1. The formation of

bidentate complexes of the dissolved heavy metals as well as the bubbles' accumulation of carbon dioxide in the soil pores, formed as a result of the chemical neutralization, were the main factors that have influenced on the pollutants behavior in lysimeter 2. It diminished their diffusion by means of the soil solution and the sorption of the dissolved pollutants on surface of the clay particles later.

Approximately nine months after the beginning of the soil treatment three distinct layers were formed in the clay horizon of the first lysimeter. The first layer was product of the ferric iron reduction and it was characterized with a pale grey color. When sulfate reduction was the prevalent microbial process of anaerobic degradation of the dissolved organic compounds (8-16 months, Table 3), the second layer (with a distinct bright black color) was formed in the middle of the first one. It was a result of the accumulation of amorphous iron sulfide minerals (such as pyrrhothine FeS, greygite Fe₃S₄), and magnetite Fe₃O₄ formed there. After it, the third (post-reduction) layer was formed in which bands with grey color were distributed scatterly in the clay horizon. In the second lysimeter the first two layers were distinguishable, however their distribution were quite narrow in comparison to their counterparts in lysimeter 1. The results presented in the article about the total content of the pollutants, the mobility fractions of iron and sulfur, and some parameters of the clay horizon (Tables 1, 4, 5, 6, and 7) are referred to the second layer in the clay horizon of each lysimeter. Apart from the transformations of the iron mineralogy, the fate of the non-ferrous metals in the clay horizon was assessed by means of the ratio SEM/AVS. It characterized the extent of their precipitation, the redistribution and stability of presented mobility fractions when microbial sulfate reduction was dominant process in the clay horizon. For example, copper as a typical chalcophilic element was mainly accumulated as low leachable sulphides in both lysimeters independently of the soil pH. However, the bioavailability of this metal in lysimeter 1 was two times lower than lysimeter 2 (Table 6). On other hand, the total content of zinc and lead in the solid samples were similar but leachability of both elements from the clay sample of lysimeter 2 was considerably higher than that of sample of lysimeter 1. However, the higher content of the dissolved iron in the pregnant solution of this analysis showed that in the both lysimeter the main part of the hydrogen sulphide was consumed in reactions with the iron.

The microbial iron and sulfate reduction are both alkaline generating processes and for this reason the soil pH and carbonate content in both lysimeter was increased (Table 6). The accumulation of sulfide sulfur (presented mainly as iron sulphides) determined the lower value of the net neutralization potential of the clay horizon if the oxidation process would be initiated. Because of the soil depth and mineralogical content, the penetration of strong acids or oxidants (such as molecular oxygen) into the clay horizon is minimal which determined the possibility of leaching of the precipitated non-ferrous metals as insignificant.

Conclusion

The permanent injection of solutions enriched with acetate and lactate in the clay horizon of the treated soil enlarged the number and increased the activity of anaerobic bacteria. Amongst them, the prevalence of iron reducing bacteria was

changed with the domination of sulfate reducing during the treatment. It allowed the non-ferrous metal, leached out from the upper horizons and drained to the clay horizon, to be precipitated as the relevant sulfides. However, a large amount of produced hydrogen sulfide was consumed by ferrous iron which allowed accumulation of the relevant acid volatile sulfides (AVS). Their formation determined the lower leachability of the precipitated non-ferrous metals even in the presence of strong acid or oxidant.

References

- Cline, J. D. 1969. Spectrofotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. – *Limnology Oceanography*, 14, 454-458.
- Crowe, S., J. Roberts, C. Weisner, D. Fowle. 2006. Alteration of iron rich lacustrine sediments by dissimilatory iron-reducing bacteria. – *Geobiology*, 1-11.
- Council Directive 86/278/EEC on the Protection of the Environment and in Particular of the Soil, when Sewage Sludge is Used in Agriculture, available at www: <http://eur-lex.europa.eu/>.
- Directive 2004/ 35/ EU. European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on Environmental Liability with regard to the Prevention and remedying of Environmental Damage. Official Journal L143, 30, 0056-0075.
- Evans, G. M., J. C. Furloy. 2003. Contaminated land and bioremediation. – In: *Environmental Biotechnology – Theory and Application*. John Wiley & Sons, West Sussex, England, 196-223.
- Faugue, G. 1995. Ecology of sulfate-reducing bacteria. – In: *Sulfate-reducing bacteria* (Ed. L. Barton), series: *Biotechnology Handbook*, vol. 8, Springer.
- Figura, P., B. McDuffie. 1980. Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by Anodic Stripping Voltammetry and Chelex column and Batch methods. – *Analytical Chemistry*, 52, 1433-1439.
- Francis, A. J., C. J. Dodge, J. B. Gillow. 1992. Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic metal mobility. – *Nature*, 356, 140-142.
- Georgiev, P., S. Groudev. 2009. Effect of the treatment method on pollutants leaching and drainage's soil toxicity during bioremediation of an alkaline soil polluted with radionuclides and heavy metals. – *Paper presented at the 13th Conference on Environment and Mineral Processing held in Ostrava, Czech Republic, June*, 4-6.
- Georgiev, P., S. Groudev. 2008. Bioremediation of an alkaline soil polluted with radionuclides and heavy metals by enhancing the activity of its indigenous microflora. – *Paper presented at the Twelfth Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava, the Czech Republic June*, 5-6.
- Groudeva, V. I., I. A. Ivanova, S. N. Groudev, G. C. Uzunov. 1993. In: A. E. Torma, H. L. Apel, C.L. Brierley (Eds.), *Biohydrometallurgical Technologies. Vol. II. The Minerals. Metals and Materials Society*, Warrandale, PA, 349-356.
- Hansel, C., S. Benner, J. Neiss, A. Dohnalkova, R. Kukkadapu, S. Fendorf. 2003. Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. – *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 67, 2977-2992.
- Jang, A. J., S. W. Lee, Y. Seo, K. W. Kim, I. S. Kim, P. L. Bishop. 2007. Application of mulch for treating metals in urban runoff: batch and column test. – *Water Science and Technology*, 55, 95-103.
- Kostka, J. O. Dalton, H. Skelton, S. Dollhopf, J. Stucki. Growth of iron (III)-reducing bacteria on clay minerals as the sole electron acceptor and comparison of growth yields on a variety of oxidized iron forms. – *Applied and Environmental Microbiology*, 68, 6256-6262.
- La Force, M., S. Fendorf. 2000. Solid-phase characterization during common selective sequential extractions. – *Soil Science Society of American Journal*, 64, 1608-1615.
- Le Cloirec, P., Y. Andres. 2005. Bioremediation of heavy metals in soils using microorganisms. – In: *Bioremediation of Aquatic and Terrestrial Ecosystem* (Eds. Fingerman, M. and R. Nagabhushanam), Science Publishers, Plymouth, UK, 97-141.
- Lottermoser, B. G. 2007. *Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 4-11.
- Savvin, S. 1961. Analytical use of Arsenazo III; determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. *Talanta*, 6, 673-685.
- Sistani, K. R., J. M. Novak. 2006. Trace metals accumulation, movement, and remediation in soils receiving animal manure. – In: *Trace Elements in the Environment. Biogeochemistry, Biotechnology and Bioremediation*. (Eds. M. N. V. Prasad, K. S. Saiwan, R. Naidu), Taylor & Francis Group, Boca Raton, 689-703.
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., Smith, R. M., 1978. *Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils*. US EPA Report 600/ 2-78-054.
- Tessier, A., P. G. G. Campbell., M. Bison. 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. – *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Tuttle, M. L., M. B. Goldhaber. 1986. An analytical scheme for determining forms of sulfur in oil shales and associated rocks. – *Talanta*, 33, 953-961.
- Wasay, S. A., Barrington, S. F., Tokunaga, S. 1998. Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. – *Environmental Technology*, 19, 369-380.
- Van den Hoop, M. A. G. T., H. A. den Hollander, H. N. Kerdijk. 1997. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. – *Chemosphere*, 35, 2307-2316.
- Voegelin, A., K. Barmettler, R. Kretschmar. 2003. Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results. – *Environmental Science & Technology*, 32, 865-875.
- Xu, J., J. Han, S. Sun, F. Meng, S. Dai. 2005. Leaching behavior of copper (II) in a soil column experiment. – *Bull. Environmental Contamination Toxicology*, 75, 1028-1033.

Recommended for publication by
Chair of Engineering Geoecology, FGP

IN-SITU SURVEYS SUPPORTING SPACE OBSERVATIONS

Rumiana Kancheva, Denitsa Borisova, Georgi Georgiev

Solar-Terrestrial Influences Laboratory, Bulgarian Academy of Science, 1113 Sofia; rumik@abv.bg

ABSTRACT. Acknowledged and justified is the recognition of remote sensing as a powerful tool in land cover/land use monitoring for a large number of purposes ranging from agricultural practices to global ecology and environment protection. Data collected and information created from Earth observations constitute critical inputs to the sustainable management of the Earth – providing evidence for informed decision-making. However, policies on the environment often suffer by having to rely on information that is fragmentary and of uneven quality and value despite of the considerable progress that has been made in space-borne observation systems and information technologies. Currently, the remote sensing community is recognizing again, in a more complex and systematic way, the indispensable necessity of ground-truth information in support of satellite Earth observation missions. In order the remote sensing techniques to be widely transferred to operative applications, data accuracy and information reliability is critical. Algorithms and quantitative models for estimating various land surface variables from remotely sensed observations need to be validated using geo-reference data. Supporting and raising the capacity of remote sensing investigations encompasses the implementation of a wide range of information sources, making full use of ground-based in-situ monitoring as well as of airborne surveys and space-based observations. In this context the paper presents a vision on the objectives, the infrastructure and the functioning of in-situ networks for data acquisition on target selected test-sites with the aim to enhance remote sensing scientific and modelling capacities and to meet the need for multidisciplinary research and multipurpose data application relying both on technology developments and data accuracy. The paper aims also at rising the interest in international networking and collaboration.

НАЗЕМЕН КОМПЛЕКС ИЗСЛЕДВАНИЯ ПРИ КОСМИЧЕСКИ НАБЛЮДЕНИЯ

Румяна Кънчева, Деница Борисова, Георги Георгиев

Институт по слънчево-земни въздействия, Българска академия на науките, 1113 София; rumik@abv.bg

РЕЗЮМЕ. В последните години има все повече необходимост от наземна информация при провеждането на космически наблюдения на Земята. Това засяга множества задачи от най-малкия регионален мащаб при селското стопанство и минната дейност до глобалните промени в околната среда. Алгоритмите и количествените модели за оценка на промените на земната повърхност по дистанционни данни са основен работен инструмент. Тази работа представя един комплекс със съответните обекти на наблюдение, инфраструктура и функциониране на наземна мрежа за получаване на данни на избрани полигони (test-sites) с цел повишаване на точността на крайните данни.

Introduction

The challenges posed by the increasing natural and man-made pressures on the environment and its resources require efficient and coordinated research at different levels. Dealing with the consequences of the anthropogenic impact on the environment and the ecological balance requires more informed policies. The same refers to geo-hazards such as floods, landslides, wildfires, pollution and etc. This implies better understanding of the events and improved assessment and forecasting to mitigate risks. A multidisciplinary and integrated approach is needed in order to advance our knowledge on the interactions between the climate, biosphere, ecosystems and human activities. This will help to develop new environmental technologies, tools and services for sustainable management of resources.

Acknowledged and justified is the recognition of remote sensing as a powerful tool in land use/land cover monitoring for a large number of purposes ranging from agricultural practices to global ecology and environment protection. Data collected

and information created from Earth observations constitute critical inputs to the sustainable management of the Earth – providing evidence for informed decision-making. However, a better data provision is needed to fill existing gaps. Policies on the environment often suffer by having to rely on information that is fragmentary and of uneven quality and value. This is despite the fact that over the last years considerable progress has been made in space-borne devices and observation systems.

Ecosystem assessment and related ecological issues are one of the most important areas in using remote sensing data. Land cover dynamics is strongly influenced by a great number of factors, generating the need for adequate mapping and monitoring tools. As a consequence, robust and sophisticated analysis methods are required for efficient data handling and accurate information extraction adopted to the rapid advances in sensor technologies. Besides, multi-temporal and multi-sensor approaches are becoming more and more important not only for change detection but also for the development of

more detailed classification and state assessment methods. In the study of land covers the information requirements can be effectively met by using conventional (terrestrial) and modern remote sensing techniques. Often remote sensing data alone do only perform a part of the job since comprehensive end-user products are a result of the combination of remotely sensed data coupled with ground survey and modeling. Data accuracy, data processing, and the creation of customer specific and dedicated products are keys for a breakthrough of remote sensing applications. Data reliability is essential as well.

Currently, the remote sensing community is recognizing again, in a more complex and systematic way, the indispensable necessity of ground-truth information in support of satellite Earth observation missions. In order the remote sensing techniques to be widely transferred to operative applications, data quality and retrieved information reliability are critical. Algorithms and quantitative models for estimating various land surface variables from remotely sensed observations need to be validated using ground-truth data. Supporting and raising the capacity of remote sensing investigations encompasses the implementation of a wide range of information sources, making full use of in-situ ground-based and airborne surveys as well as of space-based monitoring.

In this context the paper presents a vision on the objectives and functioning of in-situ infrastructure for data acquisition on target selected and representative of different ecosystems and environmental conditions test-sites. It outlines the most necessary steps towards the constitution of an efficient system for information support in the field of Earth resources and ecology. The development of an integrated in-situ and remote sensing information system responds to the needs for coordinated multi-disciplinary data acquisition, data integration and multi-use in monitoring the state of the environment, including air, water, soil, natural landscape and farmlands.

In-situ support – closing the gaps

Spatial information (any data with reference to a specific location or geographical area) plays a special role in environment monitoring because it allows information to be integrated from a variety of sources and disciplines for a variety of uses. However, the widespread use of spatial information is still not a routine. The main problems relate to data gaps, incompatible data sets and services due e.g. to varying data needs, standards, undefined quality and barriers to sharing, accessing and using of data. Some technical and economic characteristics of spatial information make the problems particularly acute. Undoubtedly is, however, the awareness that quality information is needed in order to understand the complexity of ever-increasing human activity and that such information should be collected and used in an operational mode.

Remote sensing is an important source of information for a large number of Earth sciences and application fields. Data acquisition technologies and information extraction methods are pushed to give shift to user-oriented approaches where quantitative and reliable assessments, trend evaluations and forecasts are demanded. To achieve this, it is necessary to make full use of data collected from space-borne, airborne and

field observation systems (the latter two composing the in-situ system). The way is to optimize the infrastructure for data acquisition, efficient processing, integration and use. The optimization includes adequate instrumentation and better timing and coordination in information collecting and management. Validation of data processing and retrieval algorithms has an essential importance as well. In this context, the in-situ support is indispensable because: ● Despite advances made in sensor technology, data evaluation techniques and information networks, the production of information remains often below its full potential to provide benefits for the users; ● Not all problems related to data acquisition, combining and integration from different sources have been addressed; ● Initiatives to share data between users and applications are not enough; ● Without a clearly designed and shared multi-use infrastructure that encompasses ground-based, airborne and space tools, the implementation of policies affecting the environment, natural resources and land use will be hampered by the barriers to gathering and exploiting cross-domain data; ● The synergy approach is a highlight of today's information technologies and responds to the need to integrate environmental considerations in view of promoting sustainable development; ● Calibration of the implemented systems and validation of the operational tools (models, information extraction algorithms) and information products through geo-referencing and ground-truth data gathering on test-sites are required to enhance data accuracy and reliability in order to provide the maximum added value. Thus, the provision of information products relies both on the space and in-situ components that capture the required data. Data sharing and integration from different levels (ground-based and remote sensing), sources and at different scales are needed to increase the potential of the observations and to ensure cross-level and cross-thematic consistency of the acquired data.

All these come to clarify that for the production of high-quality and timely information, an adequate in-situ support is required enabling data demand definition, acquisition, processing and use. Developing the in-situ component in environment and land cover monitoring is an essential step to the creation of the necessary integrated space-terrestrial information system incorporating ground-based and remote sensing means for spatial data collection, handling and dissemination. In this way the overall continuity, comparability and integration of space and in-situ data, modeling activities and interoperability of the systems will be strengthened. Since much of the data is to be underpinned by "multi-purpose" information, special emphasis should be put on coordinated data acquisition, evaluation of different user data needs and access to information products. Remote sensing information technologies have passed different stages in their development from sensor design to observation missions and data application. Views have changed during these stages on the importance of the various links of the information chain. Today it is unambiguously recognized that the in-situ component (encompassing field and airborne observations) is not only an integral part but the backbone of a spatial data information system and that in conjunction with the space component forms a common environmental info-structure. To adequately obtain and deploy information, substantial improvement is required in in-situ surveys, observing systems and networks together with the development of GMES-oriented information services.

Integrated ground-based and remote sensing information system

Because of its dispersed nature, it is more difficult to capture the full complexity of the in-situ information system than the space segment. The ground-based component relates to data collected by: (i) networks of sensors deployed on land, sea, water and in the atmosphere aimed at measuring and providing a complete description of the investigated object; (ii) surveys aimed at collecting socio-economic data, land cover and land-use data, geological, soil and bio-diversity information and other geographical data (such as for example elevation, administrative boundaries, etc). In-situ studies play a major role for the elaboration of information extraction methods and validation of algorithms and models. Geolocation of satellite imagery is needed because only if the navigation on ground does sufficiently coincide with the target parameters measured from space the data are useful. Remote sensing devices measure different spectral characteristics of land covers (reflectance, emittance, fluorescence) in a wide range of electromagnetic wavelengths (optical, thermal, radio). The spectral response of land covers is associated with and depends on the target type (vegetation, soils, rocks, water) and its biophysical and chemical properties, physiological and morphological state (biomass, leaf area index, chlorophyll, water content, mineral composition, organic matter and etc.). Ground-truth data allows quantitative relationships to be established and spectral-biophysical modeling to be performed which lies at the root of using remotely sensed data.

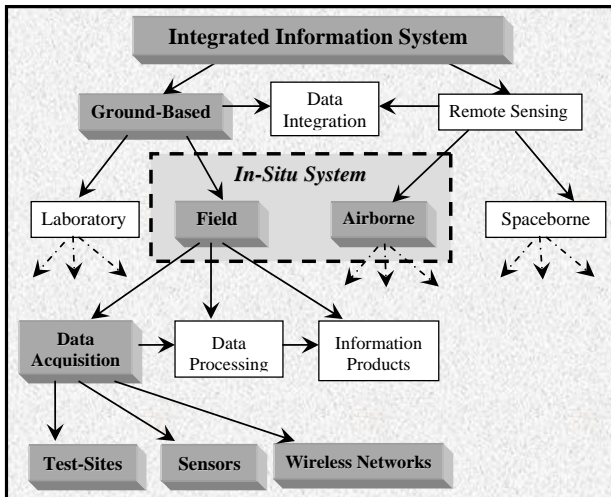
For instance, many of the applications of remote sensing rely on multispectral data in the visible and near infrared band where the radiometric sensitivity of the optical instruments is sufficient to measure small changes in target reflectance. Surface reflectance retrieval from imaging data is needed for quantitative information extraction. On the other hand, image data have to be expressed in reflectance values in order to allow comparisons with field or laboratory measurements and to be used in inversed models for target parameters retrieval. In order to calculate surface reflectance from remotely measured radiance, radiative transfer models are elaborated for removal of the scattering and gaseous absorption effects of the atmosphere. Comparison and verification of the retrieved land cover reflectance by ground-based reflectance measurements are essential for accurate information content extraction from remotely sensed data. In order reliable predictive equations of land cover parameters to be obtained from spectral data, the predictive ability of the established relationships has to be verified through ground-based measurements, the latter serving also for correction of the atmospheric effects on remotely sensed data. Besides, remote sensing multispectral and hyperspectral sensors have different spectral band-widths and wavelength position. Geo-referencing and ground truthing by in-situ data from test-sites is essential for calibration purposes (ground truth spectral characterization of reference targets, atmospheric corrections, data comparability and verification) and analysis of remotely sensed information. In-situ field and airborne measurements are necessary to check the performance of remote sensing devices through evaluation of data quality (spectral sensitivity, accuracy, signal to noise ratio, signal variations, etc.), and for producing geometrically and radiometrically corrected datasets. Thus spectral data from field devices are needed to elaborate models and perform adequate image analyses and

thematic interpretation of remotely sensed data. The in-situ obtained data are needed to develop land cover classification and state assessment tools basing on their spectral features as well as to perform feasibility studies on extrapolating the information over other similar objects. Some preliminary methodological issues are also essential, such as the timing of data collection, spatial and temporal scale of the measurement, viewing and illumination geometry, ancillary datasets and etc.

All this undoubtedly identifies the necessity of in-situ ground-based and airborne measurements which serve as reference datasets and support satellite data and imagery in terms of: spectroradiometric calibration of remote sensing instruments; radiometric data corrections for the atmospheric effects; transferring image data to target spectral response; referencing remotely sensed data to ground-truth spectral characteristics; enhancement of data accuracy; elaboration of data processing algorithms; integration and fusion of data from different sources and levels (platforms); development of models describing land cover state, trends, forecasts; ground-truth feedbacks and methods for validation of spectral-biophysical models; verification of information extraction techniques.

The integrated information infrastructure consists of distributed and interoperable facilities brought together into a coordinated system oriented towards multiple data use. Encompassing a wide range of information sources and making full use of space and in-situ (ground-based and airborne) monitoring capacities, it includes the following functionalities: data acquisition by a complex of terrestrial and remote sensing equipment; data processing; data verification and validation of algorithms for data analysis through terrestrial investigations on test-sites (ground-truthing); data integration from different sources and transformation into information products (maps, models, etc.). Data storage, cataloguing, access and sharing between users should be enabled as well. The following principles and cross topics contribute to optimizing the overall process in terms of effort and effectiveness: develop synergies; ensure compatibility between ground-based and remote sensing systems; data fusion from multiple sources, data assimilation and data integrity; validation of data acquisition technology and data processing algorithms; verification of the existing and future research results.

In the Figure below, the basic infrastructural segments, components and elements of an integrated terrestrial and remote sensing information system are shown. They are distinguished according to their nature and the function they perform. The ground-based segment includes laboratory and field studies, the in-situ component encompasses additionally airborne surveys. Data Acquisition, Data Processing and Information Production elements refer both to ground-based and remote sensing systems. The in-situ component has the following data acquisition elements: test-sites used for geo-referencing, as well as for calibration and validation needs; spectroradiometric and other sensors for data acquisition; wireless networks for data collecting, storage and transfer; mobile station for the equipment; airborne platforms for remote sensing surveys.



Test-sites are thematically (target) selected territories to represent various ecosystems and landscapes (natural vegetation, forests, agricultural lands, soil types, geological objects) with different land-use, land management and degree of anthropogenic pressure. These test-sites are monitored at regular or requested intervals during the year using a mobile station equipped with a field data acquisition complex. Integral parts of this complex are devices for contact and remote sensing measurements of different physical and chemical parameters such as spectral features (reflectance, absorption, transmittance, fluorescence, etc.), bioparameters (leaf areas index, chlorophyll content, etc.), soil humidity and organic matter, temperature, wind speed, solar irradiance, PAR and etc. Test-sites are thoroughly explored by means of contact field measurements using both destructive and non-destructive methods, and by in-situ (comprising ground-based and airborne) remote sensing techniques. Laboratory analyses are performed using dedicated methodologies and expertise.

The in-situ infrastructure more readily allows a 'build-as-you-need' approach retaining a modular open system that can easily accommodate new elements. Relevant to the latter is the special attention paid to the development and the implementation of field-based networks. Wireless sensor networks and wireless local area networks are most advanced monitoring tools. The survey areas (environment, land covers) that are data intensive need high-performance networks that enable the gathering, aggregation and transfer of data from geographically distributed "autonomous" resources. The architecture progressively evolves from a set of unconnected networks to a fully integrated network, incorporating stand-alone data and information, the selection and aggregation of information from heterogeneous sources and the translation of data in real time. This, in turn, enhances the sharing of environmental information across sites and regions. To maintain coherence between various data sources is an essential emphasis in study activities on test-sites. Measuring environmental variables at appropriate temporal and spatial scales remains an important challenge in ecological research. New developments in wireless sensors and sensor networks will revolutionize the ability to study ecological systems at relevant scales. Sensor networks can analyze and manipulate the data they collect, thereby moving data processing from the end user to the sensor network itself. Such embedded processing will allow sensor networks to perform data analysis procedures, identify outlier data, alter sampling regimes, and

ultimately control experimental infrastructure. A wireless sensor network is an integral component in the infrastructure of an end-to-end information system that transforms raw measurements to scientifically significant data and results. This end-to-end system includes calibration, interface with external data sources (e.g. for measuring agro-meteorological parameters), databases, web-services interfaces, analysis, and visualization tools. Wireless technology used to communicate information from one point to another, can be applied to various electronic devices. Although wireless technologies have been used in specific applications for decades, wireless networks have recently become much more widespread due to better technology and lower prices. Wireless networking offers various advantages over wired connections, including mobility, connectivity, adaptability, and ease of use in locations that prohibit wiring. The work within this information system element covers various aspects of wireless technology, but focuses on improving network performance (network speed, collecting and transmitting capacity), on examining mobility management, energy concerns, spatial diversity and multiuse. Specific applications include wireless sensor networks. A part of the instrumentation is a short range (up to 300 m) independent radio network to service up to 20 different devices from one central point. This central point works in two modes: autonomous (all devices are served at specified time interval and all data are stored) and user-oriented (only some of the devices provide data, but at shorter intervals).

These various instruments and systems need to be configured so that they can exchange information with one another and provide the integrated data and information products that decision makers need. The capacity of ground-based infrastructures to offer reference information and ground-truth data for calibration and validation purposes is critical in environment monitoring. The optimal combination of remote sensing airborne and space systems with terrestrial infrastructures, as well as the integration of multi-source data, creates further application perspectives. This combination comprises target and process dedicated surveys on test-sites, remote sensing and field data acquisition, data fusion from multiple sources, modeling and validation activities. The performance on test-sites of joint ground-based campaigns, airborne surveys and space observations addresses the following main issues: ✓ standards, sensor calibration and atmospheric correction; ✓ multi-platform sensing and sensor networking; ✓ system integration and interoperability; ✓ processing of multi-source and multi-temporal data; ✓ data fusion and information extraction; ✓ quality of spatio-temporal data and validation of models; ✓ remote sensing data verification. The provision of reliable multi-use information through a wide range of information sources and making full use of an appropriate ground-based and airborne in-situ monitoring infrastructure results in improved change detection tools and prediction capabilities.

Conclusions

Earth monitoring is at a turning point world wide. It is by now well accepted that the proper monitoring of our planet will require the use of both in-situ and remote sensing techniques. While these approaches are operationally very different, they have each an essential role to play in any serious plan to monitor a site, region, country, or the Earth as a whole. Space and in-situ observing systems constitute significant

contributions to environmental assessment, agriculture, water resources, risk mitigation and other domains. The way to strengthen the Earth observation capacity is linking space observations with ground-based monitoring. Linking space observations with ground based monitoring results in reliable data acquisition and enhanced information production techniques.

In combining, integration and joint use of ground and remote sensing data, special attention is to be paid to the development, subsequent upgrading and expanding of the in-situ component. It should be outlined that aiming at optimal combination of terrestrial and space-based infrastructures, as well as at integration and dissemination of data and services will create further interdisciplinary and multi-application perspectives. Putting emphasis on the integration of terrestrial and airborne data with space monitoring will increase the efficiency and information value of research, will develop synergy and enable the validation of end-to-end information products which is an issue of prior importance concerning data reliability. Combining the broad spatial coverage that is one of the great advantages of satellites with the precision of in-situ instruments located in the ocean or on land. This will lead to: enhancement of monitoring technologies (including advanced in-situ sensors); improvement of interoperability and linkage between space observing systems and other data sources; ensuring the compatibility of different types of data; enhancement of modeling capacities; improvement of methods for information retrieval; strengthening the capacity for analysis, forecasting, planning and decision support.

The establishment of an appropriate in-situ network for airborne and ground-truth data gathering, calibration, validating and enhancing space-based observations of ecosystem properties in both terrestrial and aquatic ecosystems supports remote sensing surveys and serve for raising data quality and reliability. It also sets up the path to better coordination and expansion of a network of land, ocean and coastal reference stations for monitoring ecosystem properties (such as carbon, nitrogen, phosphorus, and iron fluxes), including change detection, and to the development of a general strategy for the implementation of advanced information technologies, multi-source data collecting and multi-purpose data use. All this qualifies the in-situ infrastructure as a pillar of the remote sensing surveys and services contributing to the solution of environmental problems.

Establishing of an in-situ information infrastructure represents significant added value in establishing a GMES-relevant capacity which requires the combination of remote sensing observations with in-situ measurements. Such combination facilitates the harmonization of methods for observing ecosystem variables and the networking of institutions performing observations related to ecosystems; advocates the development of tools to scale up from a limited number of in-situ ecosystem observations performed at local scales, to arrive at a large-scale, comprehensive picture of ecosystems; enables the validation of existing tools (such as synthetic aperture radar and hyperspectral imagers) for the measurement of ecosystem properties, advocates the

development of new sensors and platforms, and facilitate their use for routine observations on an operational basis.

The ground segment development focuses on the objective to progressively improve the deployment and operation of different thematic in-situ networks and surveys addressing cross-institutional and cross-national issues, such as assessment of sensitive areas for early warning and crisis management. Giving a general view of the ground segment of the information chain, stressing on the need for multidisciplinary research and multipurpose application and relying both on technology developments and data accuracy, this paper aims to initiate international joint research on test-sites as well as application activities, and to stimulate the cooperation between researchers and organizations in building and using multinational networks, developing integrated approaches and future collaboration. A main goal is to further enhance remote sensing capacities in treating and solving common problems. Networking is a useful instrument in international cooperation for knowledge and experience sharing. This paper can be considered as a partner search for the establishment of international collaboration and networking on test-sites in case of common research interests and problem solving.

References

- Kancheva R. 1999. *State Assessment of the Soil-Vegetation System using Spectrometric Data*. PhD thesis, 142 p. (in Bulgarian)
- Kancheva, R., D. Borisova. 2005. Ground-based models for remotely sensed data interpretation. – *Poster Proceedings of 2nd International Conference "Recent Advances in Space Technologies", Istanbul, 79-82.*
- Kancheva, R., H. Nikolov, D. Borisova. 2005. Modeling and verification in vegetation spectral studies. – *Annual of UMG "St. Ivan Rilski", 48, Part I, Geology and Geophysics, 221-224.*
- Main Report Socio-Economic Benefits Analysis of GMES GMES Benefits and Impacts Report, Prepared by PriceWaterHouseCoopers. ESA Contract Number 18868/05, October 2006.*
- Official Journal of the European Union, 22.2.2007, L54/30-80, Corrigendum to Council Decision 2006/971/EC of 19 December 2006 concerning the specific programme 'Cooperation' implementing the Seventh Framework Programme of the European Community for research, technological development and demonstration activities (2007 to 2013).*
- Official Journal of the European Union, L400, 30 December 2006.*
- Work Programme 2009. Cooperation, Theme 9, Space. European Commission C(2008)4598 of 28 August 2008.*

Recommended for publication by
Chair of Applied Geophysics, FGP

IN-SITU APPLICATION OF THE MINERAL SORBENT CLINOPTILOLITE AS PERMEABLE BARRIER TO RADIOACTIVITY IN RIVER WATERS

N. Nikolova¹, A. Damianova¹, I. Penev¹, I. Sivriev¹, L. Georgiev²

¹*Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy, Bulgarian Academy of Sciences, 72, Tzarigradsko chaussee Blvd., 1784 Sofia*

²*University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 2 Kliment Ohridski Blvd., 1700 Sofia*

ABSTRACT. The natural zeolites as very effective mineral sorbents are often used for adsorption of many metals and other pollutants in the process of water purification. This study focused on the results of using the unique adsorption and chelating affinity of one of the most spread natural zeolites – clinoptilolite for reduction of radioactivity in river water ecosystems. For this purpose in-situ experiments were carried out in the river basin of the rivers Musalenska Bistritsa and Iskar from the Rila Mountain area. The dynamic of radioactive sorption of radioactive elements as ¹³⁷Cs, ⁷Be, etc. is traced in the different river waters. The study could be useful in the developments of new safety and economically beneficial mode for reducing the harmful anthropogenic influences.

ПРИЛОЖЕНИЕ "ИН-СИТО" НА МИНЕРАЛНИТЕ СОРБЕНТИ КЛИНОПТИОЛИТИ КАТО ПРОПУСКЛИВА БАРИЕРА ЗА СТЕПЕНТА НА РАДИОАКТИВНОСТ В РЕЧНИТЕ ВОДИ

Н. Николова¹, А. Дамянова¹, И. Пенев¹, И. Сивриев¹, Л. Георгиев²

¹*Институт за ядрени изследвания и ядрена енергия, Българска академия на науките, 1784 София*

²*Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София*

РЕЗЮМЕ. Природните зеолити като много ефективни минерални сорбенти често са използвани за адсорбиране на много метали и други замърсители в процеса на почистване на води. Статията е фокусирана върху резултатите, които са получени на базата на уникалната адсорбция и естествения афинитет на най-разпространения природен зеолит – клиноптиолита за намаляване степента на радиоактивност в речните екосистеми. За тази цел бяха проведени експерименти "ин-сито" по поречието на реките Мусаленска Бистрица и Искър, извиращи от Рила планина. Това позволява да се проследи динамиката на изменение на степента на радиоактивност при сорбцията на радиоактивни елементи като ¹³⁷Cs, ⁷Be, в различни речни води. Статията би могла да се използва за изследване на нов, безопасен и икономически изгоден метод за намаляване на вредните антропогенни въздействия.

Introduction

In the last decades the mineral sorbents "zeolites" have been intensively investigated for their adsorption properties. They are found in abundance in the world. In Bulgaria there are many deposits of natural zeolites near to the city of Kurdjali. The deposits of Beli Plast and Beli Bair are the most popular industrial of them. Zeolites are microporous crystalline solids with well-defined structures. Generally they contain silicon, aluminum and oxygen in their framework and cations, water and/or other molecules within their pores. In all, over 130 different framework structures are now known. One of the most utilized zeolite is clinoptilolite because of his adsorption properties. About 40 natural occurring zeolites are known and more than 180 zeolite types have been synthesized. Many occur naturally as minerals but the others are synthetic, and are made commercially for specific uses, or produced by research scientists trying to understand more about their chemistry. Because of their unique porous properties, zeolites are used in a variety of applications with a global market of several million tones per annum. In the western world, major uses are in petrochemical cracking, ion-exchange (water softening and purification), and in the

separation and removal of gases and solvents. Other applications are in agriculture, animal husbandry and construction. The shape-selective properties of zeolites are also the basis for their use in molecular adsorption. The ability preferentially to adsorb certain molecules, while excluding others, has opened up a wide range of molecular sieving applications. Cation-containing zeolites are extensively used as desiccants due to their high affinity for water, and also find application in gas separation, where molecules are differentiated on the basis of their electrostatic interactions with the metal ions. This is the reason zeolites often to be used to exchange their cations with the surrounding water because their cations are free to migrate in and out of zeolite structure. Conversely, hydrophobic silica zeolites preferentially absorb organic solvents. Zeolites can thus separate molecules based on differences of size, shape and polarity.

The application of natural zeolites recently is more often environmentally related. Natural zeolites are being used for treating of low and intermediate aquatic waste. They even have been used in the clean-up at Chernobyl. Zeolites contribute to a cleaner, safer environment in a great number of ways. In fact

nearly every application of zeolites has been driven by environmental concerns, or plays a significant role in reducing toxic waste and energy consumption. More often the industrial and environmental applications of zeolites are in the field of Gas adsorption (Nikolova, 2001a), ion exchange (Nikolova, 2001b), (Zhaohui Li, Bowman, 1997), (Helfferich, 1995), wastewater treatment (Korczak M., 1988), radioactive waste treatment (Šcerjan-Stefanović, Gurković, 1997), (Takagi, 1978), aquaculture (Cantrell et al., 1994), (Chmielewska et al., 2002), agriculture, etc.

The aim of this study was to investigate the possibility for in-situ application of zeolites (clinoptilolite) for river water purification from radionuclides.

Experimental; Materials and methods

Materials

The zeolites (clinoptilolite) used in the study are from the natural deposits in South-East Bulgaria near to the city of Kurdjali. Among the different varieties of zeolites the most-widely spread zeolite – clinoptilolite (size 0.8-1 mm) has been chosen for its adsorption properties. In the experiment it is placed in the permeable plastic containers (volume 250 ml).

Localities

In-situ experiments were carried out along the basin of river Iskar, Bulgaria. The experimental containers with zeolites have been placed at three points along the river – at the upper stream (Musalenska Bistritsa River), the middle stream and the lower stream of Iskar river.

Experiment.

At each locality 3 containers have been placed. For safety reasons the containers have been put in a netbox and tied to stones. After different periods of time (1 week and 1 and 5 months) the containers have been removed. Prior the analyses the zeolite samples have been dried at 90°C and homogenized. The radioactivity of ambient water and zeolite (control) also has been measured.

Methodology

Radioactivity in the different samples were measured with gamma-spectrometer with H.P.Ge-detector with relatively high effectiveness ~30%. Energy resolution is in the frame of ~2-2.2 KeV for energy ~1.3 MeV. For determination of absolute effectiveness was used standard prepared in INRNE with size \varnothing 60x20 mm and density ~1.1 g cm⁻³. For low activities is used low background system with typical lead protection. This one is giving possibility to measure activities lower than ~0.5 Bq kg⁻¹ of the sample. For processing of the gamma-spectra is used program ANGES, developed in INRNE and recommended by IAEA. After full processing the final results are presented in Bq kg⁻¹.

Discussion

The comparative investigations for evaluation of adsorption capacity for ¹³⁷Cs in river waters show the different results. The content of ¹³⁷Cs in the water of Mussalenska Bistritsa River shows about 100 times lower radioactivity in comparison with the zeolite samples. The linear increasing indicates the potential possibility for accumulation of significant quantity of ¹³⁷Cs from the ambient water depending on the remaining period of time in the river (1-5 months). Nevertheless the slow flow velocity in the upper stream of the river a significant adsorption of ¹³⁷Cs with the time (50% higher for 5 months) in comparison with ¹³⁷Cs content in the control zeolites samples is observed (Fig. 1). In-situ experiments in the middle and lower stream of Iskar River show an accumulation of ¹³⁷Cs in the zeolites samples from the middle stream, which for 1 month is significantly higher than in Mussalenska Bistritsa River (Fig. 2). This fact is due to the higher flow velocity nevertheless the lower ¹³⁷Cs content in the water. The accumulation rate of ¹³⁷Cs in the lower stream of Iskar river is higher. For 1 month it increases double in comparison with the control zeolite samples. The reason for this result probably is due to the higher flow velocity in this part of the river (Fig. 3).

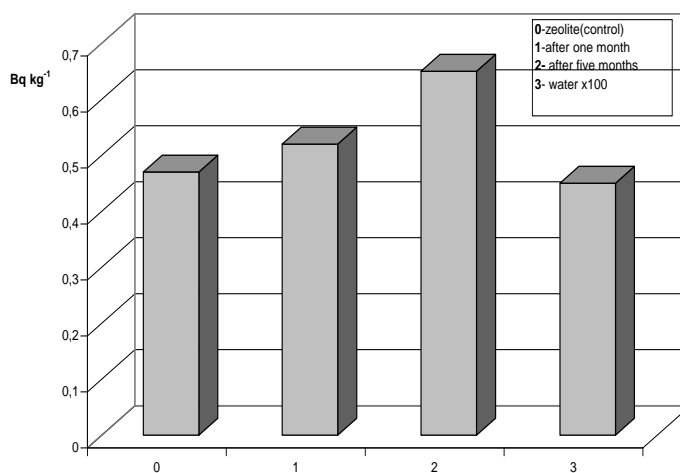


Fig. 1 Changes in the radioactivity (¹³⁷Cs) of zeolites (clinoptilolite) after different period of in-situ remaining in the water from Musalenska Bistricsa river

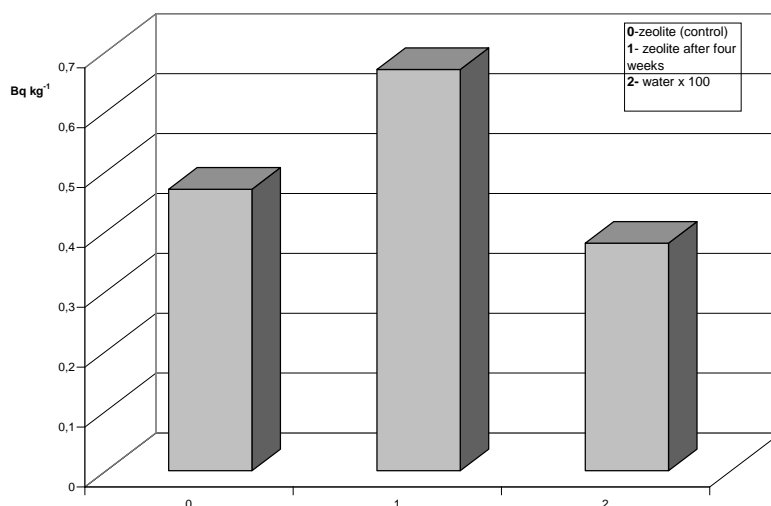


Fig. 2 Changes in the radioactivity (¹³⁷Cs) of zeolites (clinoptilolite) after remaining in the water from middle stream of Iskar river

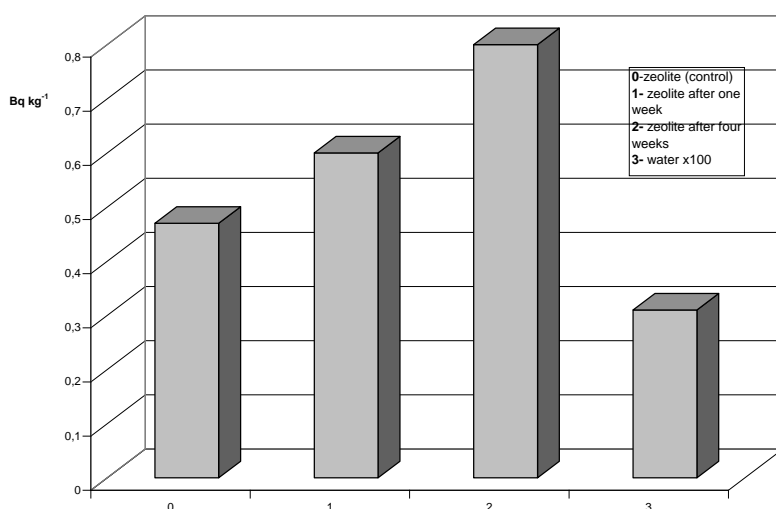


Fig. 3 Changes in the radioactivity (¹³⁷Cs) of zeolites (clinoptilolite) after remaining in the water from lower stream of Iskar river

Conclusions

Zeolites (clinoptilolite) present specific property to ¹³⁷Cs in natural river water. Despite the low level of ¹³⁷Cs in the river water the zeolites indicate a high capacity for adsorption from the ambient water probably due to their structure and adsorption properties. The adsorption capacity is high even at slow flow rate and has a tendency to increase with the increasing of the water velocity and the duration of their remaining in the running river waters.

References

- Cantrel, K. J., P. P. Martin, J. E. Szecody. 1994. Clinoptilolite as an in-situ permeable barrier to strontium migration in ground water. – *Proc. Symposium In Situ Remediation: Scientific Basis for Current and Future Technologies (33rd Hanford Symposium on Health and the Environment, Richland, WA)*.
- Chmielewska, E., V. Koprda, M. Sirotiak, M. Sutriepka. 2002. Uptake of arsenates and chromates from aqueous effluents by surfactant-loaded clinoptilolite rich tuff. – In: *P. Misaelides (Ed.), Zeolite '02. 6th Intern. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Thessaloniki, Greece, June 3-7*.
- Helfferich, F. 1995. *Ion Exchange*. Dover Publications Inc., New York.
- Korczak, M., J. Kurbiel. 1988. A new adsorbent for wastewater treatment. – *Chem. Protect. Environ., Proc. 6th Int. Conf., Torino, 15-18 Sept., 1987*, 141-151.
- Nikolova, N. H. 2001a. Sorption characteristics of surface modified zeolites, New developments in mineral processing – *IX Balkan Mineral Processing Congress. Istanbul (Eds. G. Önal, S. Atak et al.)*, 641-644.
- Nikolova, N. H. 2001b. Modification of zeolites, New developments in mineral processing – *IX Balkan Mineral Processing Congress. Istanbul (Eds. G. Önal, S. Atak et al.)*, 645-648.
- Šcerjan-Stefanović, L. Gurković. 1997. Selectivity of natural zeolites for toxic ions. – *Natural Zeolites, Sofia'95*, 121-126.
- Takagi, S. 1978. Preliminary study on use of zeolite for isolation and removal of long-lived cesium in liquid waste from nuclear power station. – *J. Nucl. and Technol.*, 5, 3, 213-221.
- Zhaohui, Li, R. S. Bowman. 1997. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. – *Environmental Science & Technology*, 31, 8, 2407.

Recommended for publication by
Editorial Board, FGP

TSUNAMI INVESTIGATIONS – VULNERABILITY AND RISK ASSESSMENT TO THE BULGARIAN BLACK SEA COAST

Boyko Rangelov¹, Stefan Scheer², Garo Mardirossian³

¹University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; brangelov@gmail.com

²JRC, 1113 Ispra

³Space Research Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1000 Sofia

ABSTRACT. Tsunami investigations – cataloguing, modeling and satellite imagery have been performed during the last years. Lowlands, steep bays, lagoons, beaches, river deltas and estuaries – the whole spectrum of the natural tsunami vulnerable elements could be observed on the North Bulgarian Black sea coast. Depending of their spatial position and size these elements are local traps for increasing the tsunami negative effects due to their magnification of the tsunami inundation. Some of these objects could be concentrators of the more dense populated areas (such as beaches, and lagoons with the SPA possibilities). Some others are not so much populated due to their spatial position and worse conditions of everyday human practice (such as river beds, deltas and estuaries). Statistical assessment of the vulnerability of these structures is performed according to their distribution and sizes. Similar approach of classification of the man-made tsunami vulnerable structures is performed. Modern practices such as DEM, satellite images, GPS measurements are performed to assess more accurately the vulnerability functions of the different structures. Preliminary classification and typology of all such structures is done to be able to separate different vulnerable elements of the tsunami influence parameters – inundation heights and velocity currents. The area under investigation is located from Varna city to the Bulgaria-Romania border.

ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ЦУНАМИ – УЯЗВИМОСТ И ОЦЕНКА НА РИСКА ЗА БЪЛГАРСКОТО ЧЕРНОМОРИЕ

Бойко Рангелов¹, Стефан Шеер², Гаро Мардиросян³

¹Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; brangelov@gmail.com

²JRC, 1113 Ispra

³Институт за космически изследвания, Българска академия на науките, 1000 София

РЕЗЮМЕ. Изследвания на цунами включващи каталогизация, моделиране и дистанционни методи са прилагани през последните години. Низини, остри заливи, лагуни, лимани, речни делти и естуари – целият спектър от природни уязвими за цунами уязвими елементи са представени по Северното Българско Черноморие. В зависимост от пространственото си разположение и размера си, тези елементи са локални дадености увеличаващи негативните ефекти в резултат на усилващото си влияние върху цунами нахлуванията. Някои от тези елементи могат да бъдат и концентратори на по плътно населени ареали (напр. плажове, тузли и др.) Други са по-малко посещавани (напр. речните легла – делти и естуари). Статистическа оценка на уязвимостта на тези природни структури е предложена на основата на техните размери и пространствено разположение. Подобен подход е използван и при оценка на уязвимостта на антропогенни конструкции. Модерни подходи (като цифров модел на релефа, измервания с ГПС, сателитни изображения и др.) са използвани за оценка на функциите на уязвимост за различните елементи. Предварителни класификации и типология е направена с цел разделяне на различните уязвими елементи от въздействията на цунами – по височина на вълната и скоростите ѝ. Изследваната област е разположена между град Варна и румънската граница.

Introduction

Recent investigations and research about tsunami waves in the Black Sea increased the knowledge about these rare, but hazardous events. This really dangerous phenomenon exists for the Black Sea and formulates the tsunami hazard and risk. Tsunamis in the Black Sea could be triggered by the same phenomena triggering tsunamis in the world ocean – seismic sources: earthquakes (inside and/or outside the aquatory of the sea), and nonseismic sources: underwater and/or surface landslides, mud volcanoes (active real volcanoes have not been reported for the Black Sea) and any kind of underwater blasts. The available data shows that the Black Sea coast could be attacked heavily by the tsunamis.

The available data are collected and a relative completed catalogue created. Tsunami zoning to the Black Sea coasts is applied. The extreme events are considered, based on the available data. The vulnerability analysis to natural and man-made elements is considered and the structures classified in this direction. The multi hazard approach is performed for the first time and results obtained show existing, but neglected up to now, danger.

The tsunami research in Bulgaria has been developed to several directions: new data and homogeneous catalogue (as part of the standardized GITEC catalogue) has been compiled

(Tinti, Ranguelov, 1995); tsunamigenic sources and natural vulnerable areas have been outlined; ray refraction analysis and tsunami energy dissipation/concentration have been performed for the whole Black Sea area; special vulnerability analysis has been performed for some areas and test site areas; fractal properties of the tsunami in the Black Sea according the bottom and coastal geometry; first attempts of the tsunami zoning for the whole Black sea at large scales and in case of not completed information have been executed and rough schemes created, assessing the expected average run-ups and attack velocities of the tsunami to the shore, based on the average repeated recurrence time established by the real data (Ranguelov, 2002); original equipment about the tsunami laboratory generation and physical modeling investigations has been patented; paleotsunami deposits have been discovered for the first time on the Black Sea coasts (Ranguelov, 2002).

Data and earlier studies

There are many case studies reported by different authors about the tsunami observations on the Black Sea coasts (Murty, 1977; Никонов, 1997). Our research allows us to compile a new Black Sea catalogue of tsunamis. It consists of about 30 cases since ancient times up to the present days (Tinti et al., 1995) cross-checked and updated during the last years. The acting and potential sources of the tsunamis could be studied and mapped with their tsunamigenic potential, frequency of tsunami generation, expected run-ups, etc.

The calculations of the travel times from the different tsunami sources show, that the closed sea like Black Sea, has sometimes very short response time – 10-15 minutes (Kaliakra source for example), up to 2-3 hours for the distant located sources. In any case the short reaction time could be a big problem for any kind of the early warning system. It must be organized on a wide frame of international cooperation between the Black Sea countries.

Paleotsunami deposits have been discovered and studied on the Bulgarian Black Sea coast for the first time (Ranguelov, 2002). Several sample points have been observed, measured and investigated by the microfossil and macrofossil analysis, showing the heights of 7-8 meters above sea level.

Vulnerability and tsunami zoning methodology

There are two vulnerable structures from tsunami at the Black Sea cost. Natural vulnerable areas from the tsunamis (like – steep bays, estuaries, flat lowlands, etc.) and vulnerable man-made elements: cities, dangerous installations, ports, military bases, etc. The mapping of the first groups of elements is already done (Ranguelov, 1994). A map about the most vulnerable natural elements has been prepared for the Black Sea. Some calculations about the tsunami energy dissipation/concentration and the accuracy estimations have been done (Ranguelov, 2001). According these results some selected big cities or different port facilities and other vulnerable objects have been investigated about their vulnerability (Ranguelov, 1996).

The tsunami zoning is the action when all tsunamigenic sources, which can affect the selected coastal sites (or the coast lines), are considered. They are taken into account and all possible regional expected tsunami influences are

presented as maps, graphs, tables, etc. (Ranguelov et al., 2005).

This procedure, which can present and use for practical purposes the most vulnerable to the tsunami effects elements – natural and/or artificial (man-made) is very useful. The vulnerability assessment is done on the basis of the observations during the 26.12.2004 tsunami in Indian Ocean. The vulnerability is calculated by statistical approach to the different man-made structures as well as to the space distributions of the natural vulnerable elements (Table 1).

Table 1
Tsunami natural vulnerable elements for the North Bulgarian Black Sea coast

| Elements/Parameter | Length/area | % vulnerability by 3 m tsunami height | % vulnerability by 5 m tsunami height |
|--------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Coast line | 118 km | 76.5 | 80.2 |
| Lowlands | 73.8 km ² | 94.1 | 97.2 |
| Bays | 20 km | 42.3 | 48.7 |
| Lagoons | 9.1 km ² | ~98.1 | 100 |
| River beds | 54.8 km ² | ~92.6 | 99.7 |

The environmental consequences also are considered using the approach extraction the results of observations in many cases of the occurred tsunamis all over the world. Table 2 presents an extraction of several environmental vulnerable elements by tsunami and the destructive processes which affect them. The rough qualitative assessments to three levels and ways of protection are added.

Table 2
Tsunami vulnerable environmental elements (example table)

| Name/Parameters | Destruct. process | Vulnerab. elements | Level of vulnerability | Protection (Y/N) |
|-----------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------|
| Beach | Erosion, pollution | sand, dunes | High | Not possible |
| Soil | Erosion, pollution | salinity, silt | High | Not possible |
| Sand, gravel | Erosion, pollution | grains | High | Not possible |
| Water | Pollution | purity, salinity | High | Not possible |
| Low veget. | Pollution | grass, bush | Middle | Possible |
| Forest | Pollution | trees | Low | Possible |
| Rocks | Erosion | cracks | Low | Possible |
| Biodiversity | Live environ. | creatures | High | Not possible |

The long-term expectations about the active tsunami sources, travel-time charts, and the expected tsunami amplitudes are essential elements of the tsunami zoning. All of these elements could be calculated in dependence of the different initial conditions and limitations. This procedure, which

takes into account all case studies and extrapolate probabilistic the expected tsunami influence in terms of tsunami heights for different time intervals shows: maximum expected run-ups; extreme events; expected velocity of inland inundation, etc.

- A) The tsunami zoning maps usually present:
- The probability (in selected time domain) of occurrence of different wave heights on any particular site on the coast.
 - The maximum expected wave height (run-up) on the coast line and/or different elements of the coast – lowlands, steep bays, deltas, estuaries, etc.
 - Usually the combinations with other phenomena (meteoevents, underwater landslides, rockfalls, etc.) which can bring additional effects are under consideration.
 - The expected velocity (acceleration) of the tsunami wave at the coast is the very useful element for the engineering purposes.

If the vulnerability is added to the tsunami zoning maps, the tsunami risk maps could be created showing the expected influence in terms of different scenarios – expected flooded areas and/or destructed facilities; expected victims; expected economic losses, etc.

B) General input data necessary for the tsunami zoning:
The tsunami catalogue – is compiled for the Black sea. Tsunami records are very few available. Paleotsunami diggings are hard, expensive and slow processes, but they help a lot the long term clarifications. Earthquake catalogues are useful about the potential tsunami generation sources establishment. The information about the surface and underwater landslides is also useful. These data can help also the source identification. Possible useful information could be extract from the DEM and other geophysical and distant prospecting. Maps about the tsunami vulnerability elements (natural – steep bays, deltas, estuaries, etc.) – could be found on the world atlas. Tsunami vulnerability elements (artificial – ports, facilities, structures, etc.) – could be extracted from satellite and field maps).

C) The output of the tsunami zoning could be useful for: tsunami warning systems optimization; land use planning; tourism; structures' safety, people's protection; Civil Defence plans, Military bases safety, etc. For the first time the repeatability of tsunamis are studied, based on the probabilistic approach. The results obtained show that in average in 300 years a tsunami with height of about 3-4 meters can be expected. The extreme cases show much bigger heights, but are much rarer.

Several cases of parametric maps have been created and used for the zoning purposes. The main parameters considered are: the bathymetry and the geometric coastal configurations; the landslides – surface and submarine; the extreme meteoevents – like storm surges and sashes and finally – the concentration and dissipation of the tsunami energy calculated using the ray refraction. Several output maps are calculated: Average run up for the certain time period; Maximum expected velocity, Maximum expected run ups – with their probabilities, concerning all possible events which can produce additional effects, like storm surges, changes in the atmosphere pressure, etc..

The tsunami zoning – Black Sea exceptional case

The general scheme about the tsunami zoning is presented. Using the general methodology explained earlier and the established earlier relationships about the time repeatability, the tsunami zoning is applied about the Black Sea. The specific relationships have been established and the maximum run-ups calculated using the formulae (Ranguelov, 2001).

$$H_{max} = H_{av} + H_{av}(K_g + K_s + K_f) \quad (1)$$

where H_{av} – is the average height extracted from the recurrence graph and the three empirical correction coefficients introduced:

K_g – geometry coefficient – it reflects bottom and coastal geometry influence and tsunami energy dissipation/concentration according to the refraction.

K_s – source coefficient – reflects the source location influence (in and out the aquatory of the Black Sea)

K_f – landslides and rockfalls coefficient – reflects the effects of the surface or underwater landslides and rockfalls as possible tsunami generators.

These coefficients have been preliminary mapped and used for the H_{max} calculations (Ranguelov 2001). Then the velocity map – $V=f(H_{max})$ – has been created according Pelinovsky's approach (Pelinovsky, 1999) and H_{max} map was drawn.

The new maximum run up's map – Max H_{max} – has been created and presented as well as. It reflects the most conservative approach and shows also the reliability (rel.) of the obtained values. The map incorporates all possible effects due to other different sources of the additional effects, which could be added to the influence of a tsunami accompanied by other similar events (for example storm surges, high water levels due to sashes, etc.). Many new and unavailable data have been incorporated concerning the observations about storm and wind influences to the wage generation and power. They are summarized and based on the real observations done during the last century. The important element is the reliability of such calculations taking into account the probability of occurrence and coincidence of such events with the occurrence of tsunamis.

Case studies about Bulgarian coastal tsunamis

III-rd (Demetrious Kalatious) (I-st?) century BC case – IX-X tsunami intensity (Papadopoulos-Imamura (P-I) scale)

"Ancient town Bisone (Greek colony) sank in the sea waters" (Strabo). Major earthquake (M~8), accompanied by huge slides and large inundation (probably tsunamis). "The whole" ancient city (most probable – the port and the facilities) went under water. The rest part of the town was moved on the top hills. Paleotsunami findings.

543AD case – VII tsunami intensity (P-I scale)

Earthquake (magnitude ~7.5), probable local tsunami, activated landslides, destroyed and buried the Cibebe temple. Possible paleotsunami findings.

31st March 1901 earthquake and tsunami – V tsunami intensity (P-I scale)

Earthquake of magnitude M=7.1 occurred in the sea. Large destruction in the epicentral area (more than 5 villages and small towns have been affected; more than 830 houses

damaged.). Aftershock sequence lasted more than 7 years. Land subsidence and landslides (probably submarine as well) occurred. Rockfalls were reported. A witness reported a sea level rise of about 3 meters at the port of Balchik, recognized as tsunami.

The case of 7th May, 2007 – V tsunami intensity (P-I scale)

Northeast Bulgarian coast – nonseismic origin (possible underwater turbidities). Data about withdrawal and inundation – frequency of the phenomena (3-5 – 6-8 minutes) are collected. Data about the water peculiarities consequences – observed turbulences, currents and water boiling supports the used models. Data about the consequences – moved boats, tetrapodes and other items also have been assessed (the detailed description – see later on). The systematic data of the parameters of these events are presented at Table 3 and 4.

Table 3
The tsunami cases to the North Bulgarian Black Sea coast

| Time/parameters | Events observed | Tsunami intensity |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------|
| I-st (III?) century BC multihazards event | Earthquake, slides, regional inundation | IX-X tsunami intensity (P-I scale) |
| 543AD multihazards event | Earthquake, slides, local inundation | VII tsunami intensity (P-I scale) |
| 31 st March, 1901 | Earthquake, slides, rockfalls, local inundation | V tsunami intensity (P-I scale) |
| 7 th May, 2007 | Nonseismic origin, only frequent water level oscillations | V tsunami intensity (P-I scale) |

The suggested scenario for the North Bulgarian Black Sea coast is based on the 1901 case (referent event – as a better studied and the most informative and reliable case), intend a multihazard assessment, possible inundation areas outlines, risk mapping and possible evacuation roads indication.

Table 4
The known tsunami generating events to the North Bulgarian Black Sea coast

| Year | Latitude E | Longitude N | Depth, km | M | Macros. Int. (EMS) |
|--------------------|------------|-------------|-----------|-----|--------------------|
| IIIrd (Ist?) c. BC | 43.4 | 28.4 | 20 | 8.0 | IX-XI |
| 543 | 43.5 | 28.3 | 20 | 7.6 | IX-X |
| 1901 | 43.4 | 28.6 | 14 | 7.2 | IX-X |
| 2007 | 43.1 | 28.6 | 0 | - | slide(?) |

Results

For the modeling purposes the basic scenario earthquake has the following parameters: epicenter location: 43,2E; 28,6N; depth – 15; epicenter intensity – X EMS; magnitude: 7.2; vertical displacement: 2-3 m; strike: E-W (1st variant) and NE-SW (2nd variant). This scenario is based on the event of 1901 as best studied earthquake and its consequences. Due to the not reliable information about earthquake mechanisms several experiments have been modeled using different parameters

about fault dimensions and movements (displacements, rake, dip, slip, etc.). Two variants are explored and their parameters are presented on Table 5.

Table 5
Earthquake parameters about the modeled cases 1 and 2

| Earthquakes parameters | Case 1 | Case 2 |
|------------------------|--------------|--------------|
| L (m) | 57000 | 57000 |
| W (m) | 22000 | 22000 |
| Strike | 90° | 40° |
| Dip | 40° | 40° |
| Rake | 270° | 270° |
| Slip (m) | 2 | 2 |
| Position (°) | 28.7°, 43.4° | 28.7°, 43.4° |
| M | 7 | 7 |
| Fault | 1 | 2 |

The initial conditions about the case studies models are presented on Fig. 1.

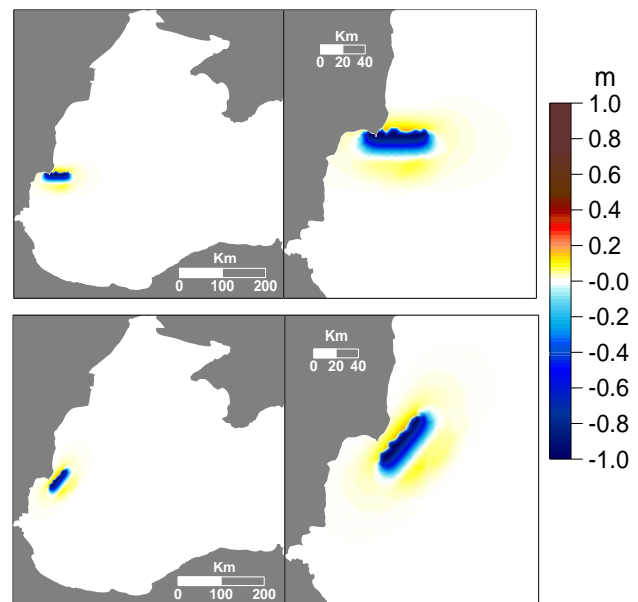


Fig. 1. Initial conditions about case 1 and case 2

For the calculations Digital Elevation Model extracted by the satellite images is created based on scale 1: 50000 (Fig. 2).

As a result of the modeling done by UNiBo, several variants of inundation by tsunami of the North Bulgarian Black Sea coast have been obtained. All of them are in coincidence with the reported observations. The most appropriate appeared the results due to the Case 2 with the respective parameters of the seismic source. Due to the active depositions along the coast there are some considerations about the existence of movable sliding masses – so called turbidities. That's why the possibilities of additional effects to the tsunami generation due to the underwater slides is not excluded coexisting with the seismic source dislocation movements.

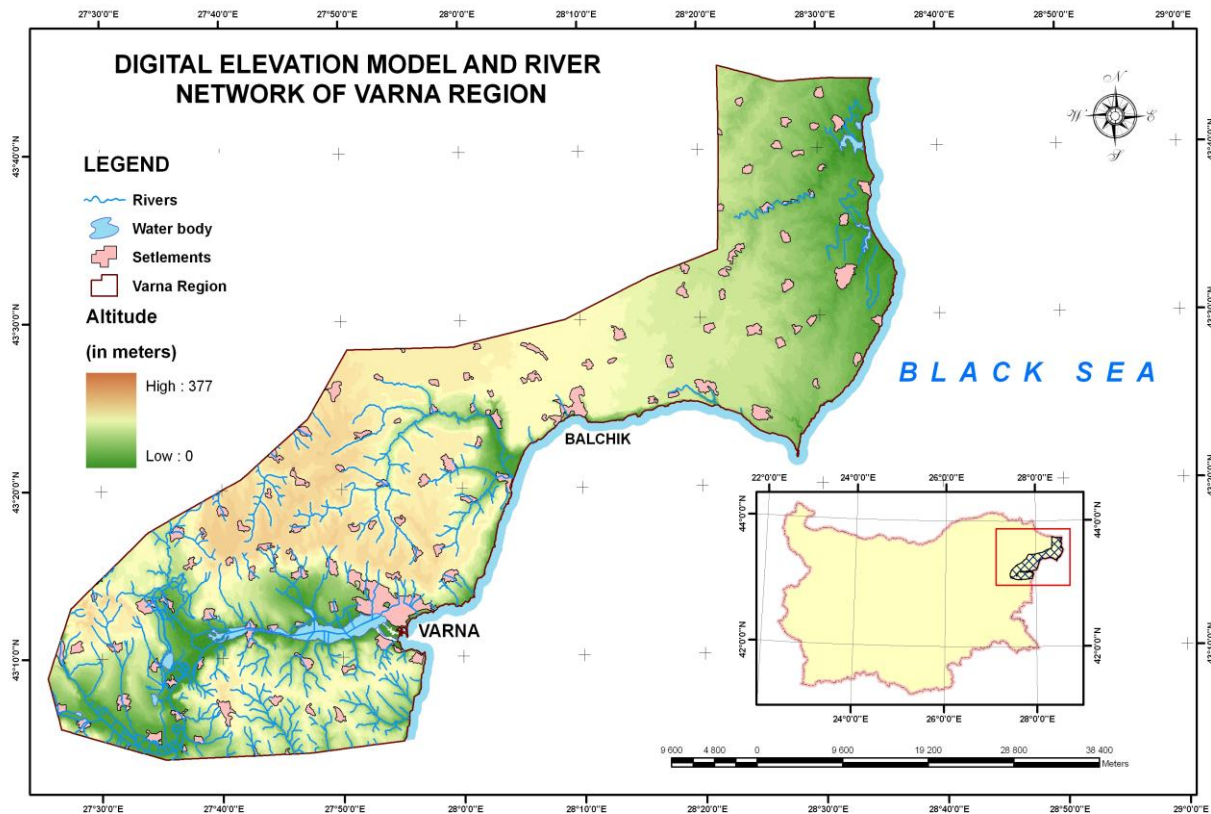


Fig. 2. DEM and water bodies near the coast

Acknowledgments: This study has been supported by TRANSFER and SCHEMA EU Projects. E. Roumenina, G. Jeleu, A. Gikov and I. Geleva created the DEM model.

References

- Murty, T. 1977. *Seismic Sea Waves Tsunami*. Ottawa, 434 p.
- Pelinovski, E. 1999. Preliminary estimates of tsunami risk for the north part of the Black Sea. – *Phys. Chem. Earth (A)*, 24, 2, 175-178.
- Rangelov, B. 1994. New Investigations of the Tsunami Danger in the Black Sea. – *Proc. XXIV Gen. Ass. ESC, 19-24 Sept., Athens, III*, 1806-1807.
- Rangelov, B. 1996. Tsunami vulnerability in the Black Sea. – *Proc. 1st Intern. Conf. SESURB'96., 12-16 Feb., Petropavlovsk-Kamchatsk.*, 39-45.
- Rangelov, B. 2001. Tsunami investigations for the Black Sea – empirical relationships and practical applications regarding the tsunami zoning. – *Proc. IW Tsunami Risk Assessment, June 14-16, Moscow*, 44-48.
- Rangelov, B. 2002. Possible tsunami deposits discovered on the Bulgarian Black Sea coast and some applications. – In: *NATO ARW Series, Kluwer*.
- Rangelov, B. 2006. Comparative analysis between earthquakes, tsunamis and other natural hazards. – *Abstract Book 1st IEES, Geneva 3-8 Sept.*, 138.
- Rangelov, B. 2007a. Multirisk assessment-earthquakes, Tsunamis, Landslides on the west coast of the Black Sea, *Proc. 6th ISEMG, Amman 2-5 April*, 205.
- Rangelov, B. 2007b. Tsunamis in the Black Sea – tectonic origin and zonation. – *Proc. 6th ISEMG, Amman 2-5 April*, 201.
- Rangelov, B., G. Vollmer, M. Christou. (Eds.). 2005. *Natural hazards and nonlinearities*. Research and benefits to the NEDIES Project. EUR 21643 EN, Ispra, 138.
- Rangelov, B., A. Bliznakov, E. Spassov. 2007a. Time dependent scenario of a powerful multirisk event on the Bulgarian Black Sea coast. – *Proc. Nat. Conf. Geosciences'07*, 117-118.
- Rangelov, B., St. Tinti, G. Pagnoni, R. Tonini, F. Zaniboni. 2007b. Preliminary study about the possible nonseismic tsunami in the Black Sea on May, 7th 2007. – *Intern. Conf. Ital. Geol., Rimini, 14-17 Sept.*
- Tinti, S., B. Rangelov. 1995. Quick Look Catalogue of the European Tsunamis by the GITEC Group., Final Scientific Report of the GITEC Project, Bologna, June, 7.
- Никонов, А. 1997. Цунами на брегах Черного и Азовского морей. – *Физика Земли*, 1, 2-10.

Recommended for publication by
Chair of "Applied Geophysics", FGP

DRILLING TECHNOLOGY AND USAGE OF POLYMER DRILLING FLUIDS FOR MINERAL EXPLORATION DIAMOND CORE DRILLING APPLICATIONS IN THE CHELOPECH Cu-Au DEPOSIT (BULGARIA)

Ivan Todorov, Milko H. Harizanov, Stanislav Stoykov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; ibt@mgu.bg, sstoykov@mgu.bg, mharizanov@mgu.bg

ABSTRACT. This paper presents a review of the geology of the Chelopech Cu-Au epithermal deposit (Bulgaria), as well as the drilling technology, chemistry, composition and prepared polymer drilling fluids applicability for mineral exploration diamond core drilling. The present investigation is focused on recommended, mud program selection and application of the polymer drilling fluids and wireline core barrel NQ complex drilling technology from deposits Chelopech, Bulgaria. The key is to provide affordable drilling fluid solutions that will reduce overall drilling costs and drilling problem.

ТЕХНОЛОГИЯ НА СОНДИРАНЕ И ИЗПОЛЗВАНИ ПРОМИВНИ ТЕЧНОСТИ ПРИ ПРОКАРВАНЕ НА ПРОУЧВАТЕЛНО ЯДКОВИ СОНДАЖИ ПО ПРИМЕРА НА НАХОДИЩЕ ЧЕЛОПЕЧ

Иван Тодоров, Милко Х. Харизанов, Станислав Стойков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; ibt@mgu.bg, sstoykov@mgu.bg, mharizanov@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. В настоящата статия се разглежда актуален проблем, свързан с технологията на прокарване на проучвателно ядрови сондажи на находище Чelopeч. Разгледани са геологията на района на Чelopeч, технологията на сондиране, състава на използваните полимерни промивни течности приложими при диамантено ядрово сондиране. Основната част е фокусирана върху препоръчителната програма за промиване на сондажа, избора и приложението на полимерните промивни течности при диамантено сондиране с изваждаема ядкоприемна тръба – комплекс NQ.

Introduction

The Chelopech volcanic complex is located in the Central Srednogorie magmatic zone (Fig. 1a) and hosts one of the largest Cu-Au deposits in Europe (Stoykov et al., 2003; Stoykov, Pavlishina, 2003).

The Chelopech Mining Ltd is a subsidiary of Dundee Precious Metals Inc. It is a copper-gold mining and processing operation that ultimately produces copper-gold concentrate. The Plans include upgrading of the operation to 1.5 Mt per annum and metal production on the site (*Chelopech Mining*; Haydoutov, 2001).

The Chelopech Deposit is situated near Chelopech village, in the northern part of the Zlatitza valley. The deposit is at the foot of the Balkan Mountains and is on about 700 meters elevation. The geological prospecting of the deposit began as early 1840s. The Chelopech copper-gold mining and processing operation was commissioned in late 1950s with initial capacity of a few thousand tonnes. The mine was expanded and a new concentrator was build in the early 1970s.

Balkan Mineral and Mining EAD company is currently exploring on 10 license areas located throughout Bulgaria.

Desire to place the Projects into production by early 2007-2009 and applies the most sophisticated and up-to-date exploration technologies and methods in Bulgaria such as (*Chelopech Mining*; Haydoutov, 2001):

1. Compilation and analysis of geological, geophysical and geochemical data in text format and map materials;
2. Regional methods of preliminary prospecting – primarily stream sediment sampling;
3. Preliminary local-scale research in conjunction with detailed geological mapping;
4. Additional detailed research – petrography, XRD analysis;
5. Local-scale geophysical research;
6. Exploration diamond core and RC drilling;
7. Processing, qualitative and quantitative analysis of samples;
8. Computer processing and development of GIS models utilising specific geological computer software.

Geology of the Chelopech deposit

The basement of the volcanic rocks consists of high-grade metamorphic rocks (two-mica migmatites with thin intercalations of amphibolites, amphibole-biotite and biotite gneisses), and low metamorphic phyllites and diabases of the Berkovitsa group (Early Paleozoic island-arc volcanic

complex, Haydoutov, 2001). The base of the Chelopech volcanic rocks is partly exposed on the surface, although it has been intersected in the underground mine. The Upper Cretaceous succession in the Chelopech region starts with conglomerates and coarse grained sandstones intercalated with coal-bearing interbeds (coal-bearing formation, Moev, Antonov, 1978) covered by polymictic, argillaceous and arkose sandstones to siltstones (sandstone formation). Collectively, these units have a thickness of less than 500 m. Pollen data suggests that both formations are Turonian (Stoykov, Pavlishina, 2003). The sedimentary rocks are cut by volcanic bodies and overlain by sedimentary and volcanic rocks of the

Chelopech Formation (Moev, Antonov, 1978). It comprises the products of the Chelopech volcanic complex, epiclastics, as well as the Vozdol sandstones (Fig. 1b-c). The latter are recently paleontologically dated as Turonian in age (Stoykov, Pavlishina, 2003). These formations have been partly eroded and transgressively covered by sedimentary rocks reddish limestones and marls, which are in turn overlain by flysch of the Chugovo Formation (sandstones, aleurolites, argillites and marls with clear turbidite marks) Campanian-Maastrichtian in age (Fig. 1b-c).

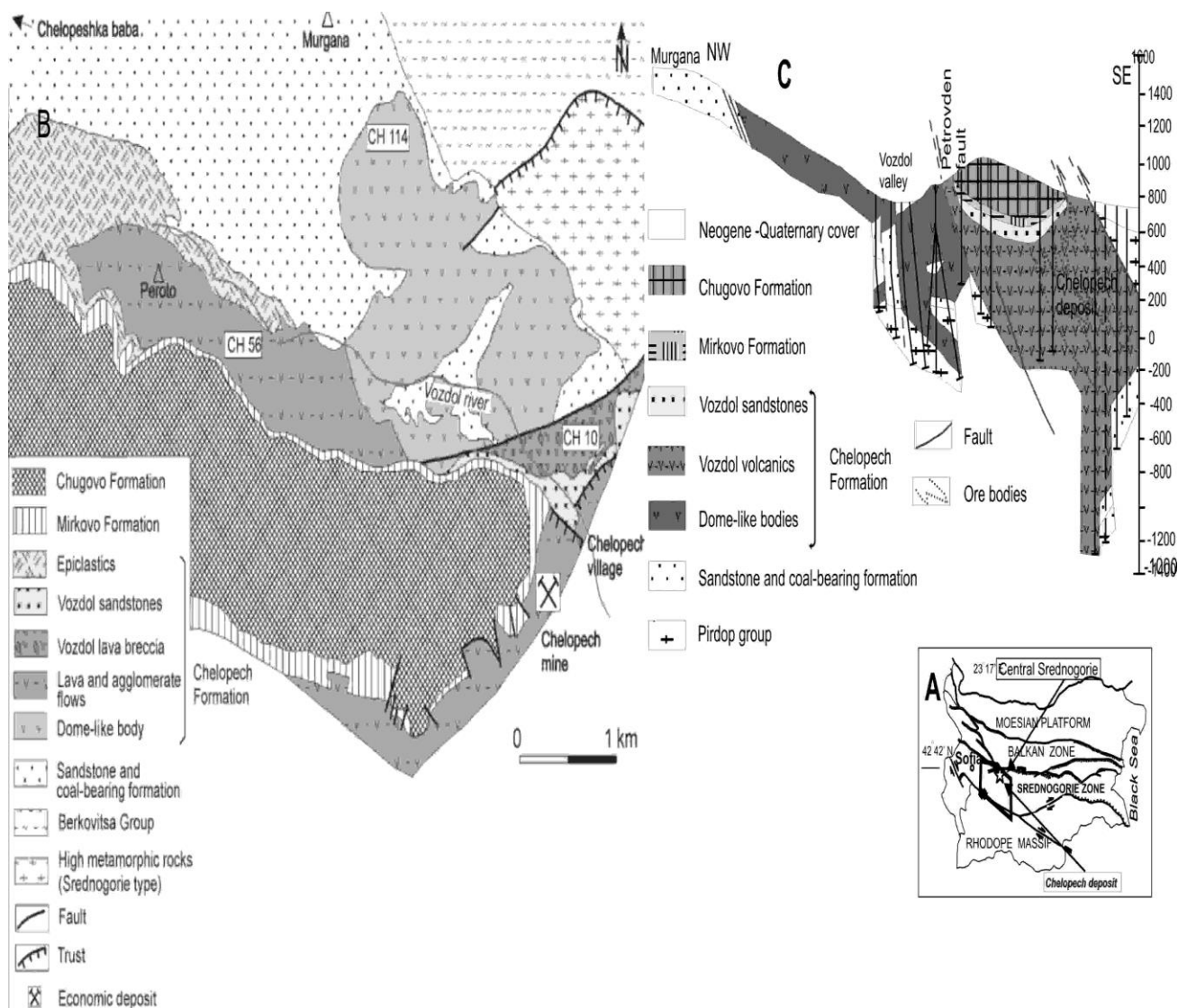


Fig. 1. (a) Major tectonic zones in Bulgaria with the location of the Srednogorie zone and Chelopech deposit; (b) Geological map of the Chelopech region (modified after Stoykov et al., 2002); (c) Geological section of the Chelopech region after Stoykov et al. (2002)

Field observations and sedimentary relationships allow to distinguish three units of the volcanic complex: (I) dome-like bodies, (II) lava to agglomerate flows, and (III) the Vozdol lava breccias and volcanites (Stoykov et al., 2004). The volcanic rocks are porphyritic with plagioclase and amphibole phenocrysts, quartz and biotite are rare. The lava flows contain fully crystallised, fine-grained enclaves of more basic composition.

Selecting drilling fluids for mineral exploration – diamond core drilling and planning the mud program

The economic importance of the information to be gained through diamond coring is well known to mining geologists (Heinz, 1994; Papp, 2001; <http://www.dpm-group.com/internal/bmmAbout.html?l=bg>). The enormous capital investment required developing a low-grade ore body demands a reliable evaluation of the prospect based on adequate core rock samples. Incomplete core recovery may

require additional drilling and even then results may not be sufficiently reliable to justify major development costs. The cost of the core depends on the time and materials expended to get it; its value depends on the extent of recovery, and both are strongly influenced by the drilling fluid. Consequently, the drilling fluid deserves consideration in a well-planned exploratory drilling program. The purpose of exploratory drilling is to gain information. However, there are times when preoccupation with current operating details appears to obscure the true objective. The attempt by drilling contractors to manage with inadequate equipment, their insistence on the use of water only as the drilling fluid, the reluctance of the driller to accept new technologies, and the refusal of the purchasing agent to buy on quality rather than price, can be cited as examples of failure to keep the subject clearly in focus. The drilling fluid should be regarded as one of the tools in the planned program to *secure maximum results at the minimum cost*.

The cost of the drilling fluid can be evaluated only in terms of the total cost of drilling and not just on the price of the additives alone. Numerous inter-related factors affect the results of a drilling operation consideration should be given to the following significant factors:

- 1) The primary purpose of the drilling program: requirements for core, depth, time allotted;
- 2) The nature and properties of the rocks to be drilled: type and thickness of formation, and structural conditions as related to hole stability;
- 3) The site, in relation to the layout of the rig, sumps and working environment, disposal of wastes and the availability of and access to supplies of mud products;
- 4) Water: source, quality, and quantity;
- 5) The capabilities and limitations of the drilling equipment;
- 6) The skill, experience, training and attitudes of the crew.

Product selection and application

There is no uniformity in the formations that will be drilled there can not be uniformity in the formulation of the drilling fluid to be used. In each individual case the fluid must be formulated to meet the objectives at hand. In cases where the mud engineer does not have any information on the area to be drilled then he will have to formulate a generic mud. The mud formulations have to be used until the problems are identified.

The drilling mud engineer can then adjust the mud formulation to make certain that the objectives are met. In areas, which have been drilled previously, the engineer has been able to look at a core. By looking at the core he can determine the problem areas and to formulate mud to overcome problems. The drilling contractor may also be consulted as to common problems that have been encountered in the previous drilling program. Another vital piece of information is to determine what type of drilling fluid and products were used in the previous drilling program.

The project geologist can be contacted to learn about the rocks and the stratigraphy that will be drilled. With all this information, the engineer can develop a cost-effective formulation that will provide an optimum drilling fluid.

Certainly no rules can be laid down that will serve to fit each drilling condition with the drilling fluid of optimum composition

and properties. Some generalizations can be made, however, that may be used as a first approximation. The following formulations are based on average requirements and normal emphasis placed on several factors that have been discussed. These drilling fluids should be considered as examples that have been found to be satisfactory under general conditions. Supplementary materials may be needed to furnish certain properties for specific applications. The formulations are keyed to different formations that will be drilled.

The selection of the composition of the drilling fluid may be influenced by several factors. Obviously certain compromises must be made and requirements sometimes are contradictory. The planned mud program requires consideration not only of the water supply and the additives but also of the facilities for mud mixing and separating cuttings.

Drilling techniques, technology and usage of drilling fluid for applications in the Chelopech Cu-Au deposit

The tool complex for drilling with a wireline core barrel NQ of the company "Board Longyear" (Table 1) is used for drilling of boreholes with reception and extraction of the core on a surface without wireline rising, and also for work on rise and descent of a column for rock cutting tool change.

Table 1
Technical parameters wireline core barrel NQ of the company "Board Longyear"

| System | NQ |
|-----------------------------------|------------|
| External diameter of reamer, mm | 75.82 |
| External diameter of core bit, mm | 75.44 |
| Internal diameter of core bit, mm | 47.6 |
| Diameters of drill rods (string) | |
| External, mm | 69.9 |
| Internal, mm | 60.3 |
| Length of drill rods, m | 1.5; 3.0 |
| Weight of drill rods, kg | 11.7; 23 |
| Length of core barrel, m | 1.52; 3.05 |
| Borehole deviation, degree | 90-45 |

Elements of the Complex NQ (Table 2; Fig. 2) of the company "Board Longyear": rock core bit; core wireline barrel; drill rods (string); lifting equipment, auxiliary and emergency tool; cable hoist for rising of a retrievable core receiver. Core sets are intended for reception and preservation of a core during the process of drilling, and also for extraction of a core on a surface without rise of a drilling string.

Table 2. *Technical features of core barrel NQ of the company "Board Longyear"*

| | |
|------------------------------------------------|------|
| Diameter of core barrel, mm | |
| External | 73.2 |
| Internal | 60.5 |
| Diameter of wireline core, mm | |
| External | 55.6 |
| Internal | 50.0 |
| Weight of core set, kg | |
| Weight of core lifter, length – 1.525 m | 43.0 |
| Weight of core lifter, length – 3.05 m | 62.9 |
| Weight of retrievable core receiver, kg | |
| Weight of core lifter, length – 1.525 m | 17.1 |
| Weight of core lifter, length – 3.5 m | 21.4 |

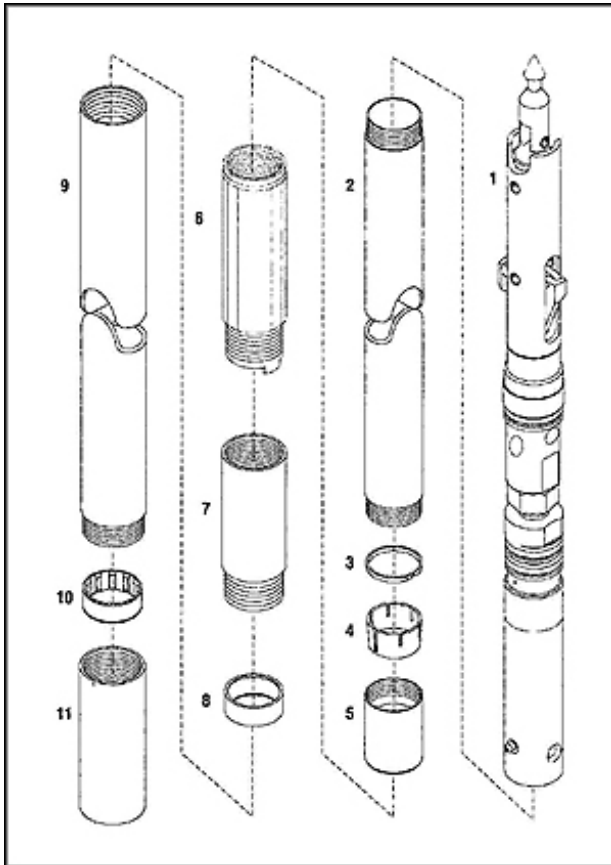


Fig. 2. 1 – bearing unit; 2 – internal core barrel; 3 – locking ring of core breaker; 4 – core breaker ring; 5 – core-catcher adapter; 6 – special passage; 7 – reducing coupling; 8 – supporting ring; 9 – outside pipe; 10 – stabilizer of internal pipe; 11 – core bit

Recommendations on impregnated bit application in the Chelopech Mining Ltd. of various series depending on hardness, abrasivity, grinding and fracturing of rocks and power of drilling rigs:

- Series 4 is for half-hard, abrasive and dense rocks. It is recommended only for low-power drilling tools, in particular for drilling from underground excavation. The increase of load on bit will considerably reduce its lifetime.
- Series 6 is for half-hard, hard and very hard, abrasive and grinded rocks. Also it can be used in dense nonabrasive rocks. It works very good in the rocks alternating on hardness and abrasivity. It is a bit of wide application, which has a long lifetime and high mechanical speed of drilling.
- Series 7 is for hard and very hard, moderately abrasive and fracturing rocks. Such strong, rather easily cutting bit has a good speed of borehole making.

The recommended fluid application for drilling in difficult geological conditions by the wireline core barrel complexes NQ of the company "Board Longyear" should meet the following basic requirements:

- to create a thin and strong polymeric or polymeric-clay layer on borehole and core walls for increase of stability of borehole walls and core output;
- to possess a good greasing ability for maintenance of high speeds of bullet rotation and decrease of core friction in a core lifter;
- to give all the sludge to a sediment in circulating system (about 7 kg/m³ of a borehole), leaving only thin sludge

particles of solution (on the level of clay particles). It allows to carry out drilling on high speeds of bullet rotation without sludge crust formation on an internal surface of boring pipes.

The long-term experience in the Chelopech Mining Ltd. and laboratory experimental program in the Department of Drilling, Oil and Gas Production, Laboratory of Drilling Fluids and Cement Slurry at the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" – Sofia, has development a series of laboratory experiments to quantify drilling fluids performance and has shown that the drilling solution prepared on the basis of basic polymeric reagents: PAC, PA and PHPA meets these requirements. Polymer muds incorporating generally long-chain, high-molecular-weight polymers are utilized to either encapsulate drill solids to prevent dispersion and coat shales for inhibition, or for increasing viscosity and reducing fluid loss. Various types of polymers are available for these purposes, including acrylamide, cellulose and natural gum-based products. Frequently, inhibiting salts such as KCl or NaCl are used to provide greater shale stability. These systems normally contain a minimum amount of bentonite and may be sensitive to divalent cations such as calcium and magnesium. Most polymers have temperature limits below 300 [degrees] F, but under certain conditions may be used in wells with appreciably higher BHTs (drilling fluids for mineral exploration).

1. *PAC polymer* reagent is a high-molecular cellulose polymer. This reagent is nontoxic and it is not exposed to fermentation

The basic function of PAC polymers:

- viscosity increase of drilling solutions with small content of the firm phase, prepared on fresh, salty and sated with salts water; decrease in solution filtration;
- covering of slate surfaces to avoid swelling and destruction;
- formation of thin impenetrable filtration crust, preventing from water penetration into a layer.

2. *PHPA ("Fibrospan" – Bulgarian trade mark) reagent* is a highly active (> 69%) partly hydrolyzed polyacrylamide with a big molecular weight (10-15 million). This reagent is ecologically safe at the use in recommended concentration.

3. *PA ("Geolin K-D" – Bulgarian trade mark) reagent* modified water – soluble polymer of acrylonitril. Non-toxic, fire-proof. "Geolin K-D" is also used as a stabilizer of wash liquid in geological drilling operation.

The main reagents features are:

- slate stabilizer, strengthening the borehole walls;
- effective intensity decrease of dispersion of clay and slate particles in water by the attachment to particles that reduces the water penetration to the minimum;
- effective viscosity increase of drilling solutions on the water basis; polymer is dispersed in water and as a result of electrostatic and chemical interactions it forms a grid of polymeric chains, and it leads to the viscosity increase of drilling solution;
- flocculation of rock particles (sedimentation in circulating system); greasing ability increase of drilling solution (the content of reagent in water is 0.7 kg/m³, solution greasing ability raises on 31% in comparison with pure water.

The slippery and strong polymeric layer appears during the usage of reagents PA, PHPA and PAC on a column of drilling

pipes and it allows to work on the high speeds of bullet rotation, decrease the deterioration of boring pipes on external diameter and the tightening of threaded connections. In the solution there is no sludge, it is completely besieged in the circulating system and it also stimulates the deterioration decrease of boring pipes.

At work with the wireline core barrel NQ complexes the following borehole construction is usually used. The drilling works are carried out with the help of a conductor (112 mm) and casings (108 mm). The further drilling up to thick root rocks is made by drilling core bits (93 mm) and a borehole is settled by the casing (89 mm). After that the complex NQ can be used.

The clay solutions are used for drilling works on the friable deposits and the clayless polymeric solutions are used for root rock drilling. The preparation of clay solutions from the lumpy clay is carried out in a usual clay mixer, and the addition of soda ash (0.5-1.0 kg/m³ of solution) is necessary for clay mixing improvement. The solution viscosity (as well as the clay quantity) depends on the geological section complexity and it should be not less than 32-38 sec on the Marsh funnel viscosimeter.

The clayless polymeric solution is made in a high-speed propeller mixer, allowing dismissing the polymeric clots quickly. It is possible to prepare a clay solution from the bentonite drilling powder in this mixer.

Depending on complexity of geological conditions at borehole drilling the following kinds of drilling solutions can be used:

- clayless solution on the basis of polyacrylamide (PHPA – “Fibrospan”) with some reagent in water (1.0-1.5 kg/m³) is used for drilling in rather favorable conditions (good stability of walls).
- clayless solution on the basis of two reagents (PAC and polyacrylamide – “Geolin K-D”) is used for drilling in rather difficult geological conditions, but the same quantity of reagents should be in the water (0.75-1.0 kg/m³ of PAC and 1.0-1.25 kg/m³ of polyacrylamide – “Geolin K-D”).
- polymeric clay solutions are used for drilling in very difficult geological conditions. Such solutions are made of highly colloidal montmorillonite bentonitic powder. The same quantity of reagents should be added into the prepared solution (0.7-1.0 kg/m³ of PAC and 0.7-1.0 kg/m³ of polyacrylamide – “Geolin K-D”). The viscosity of prepared polymeric clay solution should be within the limits of 32-48 sec on the Marsh funnel.

When such solutions are used the circulating system should have two sludge pits (1-2 m³ and 3-5 m³). The slime sedimentation is to go in the first pit. Drilling with junk solution is inadmissible, as it leads to crust formation on internal

surface of drilling pipes that impedes the descending of overshot and the rise of retrievable core receiver with overshot, because of the gland formations.

It is necessary to apply the solutions of high viscosity with increased content of reagents and clay to overcome the caving. It is possible to use a rolling cutter bit (76 mm) for borehole cleaning to avoid a steep slope. The special adapter (from a rolling cutter bit on the boring pipes) can be made.

The particular fillers, added in the drilling solution, are used for the control of drilling fluid absorption. After retrievable core receiver extraction on the open end of drilling column a swage is settled, it is used for the solution with a filler. In case of substantial increase of pressure on a manometer of the pump to include. The rotation of drilling string can be switched on in case of pressure increase on the pump manometer. It is possible to use this operation several times to clean any borehole from drilling fluid. The drilling of boreholes with washing using the pure water is carried out only in steady rocks, and Rod Grease is used for increase of rotation speed and wastage decrease of drilling pipes.

References

- Chelopech Mining EAD*, Technical Overview.
Drilling fluids for mineral exploration, M-I HDD, Mining & Waterwell Manual. 2005.
- Haydoutov, I. 2001. The Balkan island-arc association in West Bulgaria. – *Geologica Balcanica*, 31, 1-2, 109-110.
- Heinz, W. F. 1994. *Diamond Drilling Handbook*. Third Edition. <http://www.dpm-group.com/internal/bmmAbout.html?l=bg>
- Moev, M., M. Antonov. 1978. Stratigraphy of the Upper Cretaceous in the eastern part of Strelcha-Chelopech line. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 23, Part II, Geol., 7-27 (in Bulgarian).
- Papp, J. 2001. Water-based drilling fluids. – *National Driller*, 20, 5, May 31, 2001.
- Stoykov, S., P. Pavlishina. 2003. New data for Turonian age of the sedimentary and volcanic succession in the southeastern part of Etropole Stara Planina Mountain, Bulgaria. – *Compt. Rend. Acad. bulg. Sci.*, 56, 6, 55-60.
- Stoykov, S., Y. Yanev, R. Moritz, I. Katona. 2002. Geological structure and petrology of the Late Cretaceous Chelopech volcano, Srednogorie magmatic zone. – *Geochem. Mineral. Petrol.*, 39, 27-38.
- Stoykov, S., I. Peytcheva, A. von Quadt, R. Moritz, D. Fontignie. 2004. Timing and magmatism of the Chelopech volcano, Bulgaria. – *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 84, 101-117.

Recommended for publication by
Chair of Drilling and Oil and Gas Production, FGP

БЕЛЕЖКИ ВЪРХУ РАБОТИТЕ НА И. ДИМИТРОВ “SUPRASTRUCTURE OF THE METAMORPHIC TERRAINS IN SOUTH BULGARIA” И “INFRASTRUCTURE OF THE METAMORPHIC ROCKS IN SOUTH BULGARIA – DISCUSSION”

Живко Иванов¹, Димо Димов¹, Янко Герджиков¹, Стоян Саров², Невен Георгиев¹

¹Софийски университет “Св. Климент Охридски”, 1504 София; janko@gea.uni-sofia.bg
²НИИ “Геология и геофизика” АД, бул. “Ситняково” 22, София

Въведение

Неотдавна (2008) в Годишника на МГУ (т. 51, св. I, с. 91-102) са публикувани две работи на И. Димитров: “Suprastructure of the Metamorphic terrains in South Bulgaria” и “Infrastructure of the Metamorphic rocks in South Bulgaria – discussion”. Въпреки претенциозните им заглавия, те биха останали без сериозен коментар, ако авторът не си е поставил за задача да дескриптира резултатите – факти и интерпретации, от извършените през последните три десетилетия изследвания в Родопския масив (главно), Сакар и Странджа, осъществени от десетки наши и чужди учени на територията на Южна България, Северна Гърция и Европейска Турция. Нещо повече, това е направено с категоричен менторски тон, който често е несъвместим с добрия научен стил.

Илюстрация на това становище е безапелационната констатация на Димитров, изложена още на стр. 91: “Анализът на литературата показва, че в условията на българската академична практика концепцията за метаморфните ядрени комплекси не води до развитие на качествени научни идеи, затова в тази и последващата я публикация се предлага преразглеждане на строежа на метаморфитите в рамките на друга философска концепция, а именно концепцията за супра и инфраструктурата на метаморфните терени. Под супраструктура (суперструктура в някои работи) се разбира горен структурен етаж, в който преобладават изправени гънки и суб-вертикална фолиация. Под инфраструктура се разбира долен структурен етаж, където гънките са лежащи, а метаморфната фолиация потъва под малък ъгъл и формира куполообразни подувания. В България супраструктурата е с алпийска възраст.”

Забележка: Цитатът е от българското резюме на автора. Предпочетен е той, тъй като английските текстове на Димитров са доста несъвършени в терминологично и граматическо отношение.

Внимателният анализ на съдържанието на посочените публикации показва, че Димитров не само не разполага с необходимото количество собствени теренни данни и наблюдения за разрешаване на дискутираните проблеми, но не познава достатъчно съществуващата геоложка литература за третираните области. Тя е не само значителна като обем, но е разнообразна по съдържание, тематика и методични подходи – стратиграфски, структурен, петроложки, геохронологички, геофизичен и др. Прави впечатление също, че отхвърляйки по напълно неаргументиран начин утвърдени, използващи се в структурната геология, методи за мезо- и микроструктурен анализ, а така също на добре известни (мотивирани с геоложки, геофизични и лабораторни данни) интерпретационни модели, авторът не е запознат в достатъчна степен със съвременните литературни източници за тяхната същност. За да не останат голословни тези констатации, ще се спрем конкретно на някои от най-съществените си бележки по обсъжданите работи.

Констатации

Некоректно цитиране

Фактът, че Димитров не е запознат достатъчно със съдържанието на литературните източници (дори на някои, посочени в неговите библиографски справки) са предизвикали голям брой неточности при цитиранията.

- На с. 91-92 авторът твърди, че “Балканският (Български)” модел за алпийското развитие на метаморфните терени в стила на МЯК в Южна България е предложен от Kounov et al. (2004) – за Осогово-Лисец; Bonev et al. (2006) – за Родопите и Иванов и кол. (2001) – за Странджа-Сакар. И в трите случая препратките са съвършено неточни:
- Иванов и кол. (2001) мотивират възникването на локално проявена екстензионна зона в североизточната периферия на Сакарския плутон в края на ранноалпийската тектогенеза, предопределена от кинематиката на деформациите в рамките на широкообхватна регионална отседна зона на срязване;

- Kounov et al. (2004), обосновават (на базата на нискотемпературни изотопни данни) съществуването на полегато разположени разседни зони и формирането на подутина, също лимитирани от отседен тип придвижвания.
- Bonev et al. (2006), характеризират особеностите на една неголяма куполна подутина в Източни Родопи.

На Димитров видимо не е известно, че първите интерпретации за алпийската еволюция на метаморфните терени в Централните части на Родопския масив (на територията на България и Северна Гърция), съобразно модела на МЯК, са направени от Ivanov (1989). Този модел бе доразвит със стратиграфски, структурни и изотопни данни от Dinter, Royden (1993), Krohe, Mposkos (2002), Brun, Sokoutis (2007) и др.

Подобно изложение за строежа на системата в Централните Родопи се съдържа в работата на Ivanov et al. (2000), която е цитирана в библиографията на автора на с. 102.

- Критикувайки по-ранните работи на българските автори, Димитров излага мнението, че моделите за еволюцията на МЯК игнорират полиметаморфната деформационна история на метаморфните терени (стр. 92). Подобно становище буди недоумение и насочва към констатацията, че той не познава (без съмнение), както класическите представи за формирането на МЯК (Lister, Davis, 1989; Brun, Van den Driessche, 1994), така също големия брой съвременни петроложки и геохронологички изследвания, публикувани през последните години за областта на Родопския масив в България и Северна Гърция (Peucheva et al., 2004; Liati, 2005; и редица нови данни изложени на годишните конференции на БГД и други международни симпозиуми). Налага се да поясним, че според “философската концепция” на МЯК, останала “тайна” за Димитров, екстензионните (по-късни) процеси се предшестваха от два етапа на динамометаморфни изменения – при високобарични и умеренобарични условия, в компресионна обстановка. Те се извършват средно 20-22 млн. г. преди екстензията – период, необходим за релаксация на удебелената кора.
- Димитров е особено критичен към подходите на по-ранните български автори при изучаването и интерпретирането на механизма на възникване на линейните структури – минерална линейност и шарнири на мезо-гънки. За мотивирането на категоричното си становище той е отделил само кратък абзац (на с. 101) и цитирал една единствена (фундаментална, но датираща от 1946 г.) работа на E. Cloos. Руският превод на тази публикация е добре познат на българските структурни геолози още в началото на 60-те години на миналото столетие. Недоумение буди фактът, че той не е удостоил с вниманието си разработките на Hammer & Pachner (1991), Lin, Williams (1992), Lin et al. (2007) и др., върху които се базират съвременните структурни изследвания на метаморфните тектонити. Нещо повече, необяснимо за читателя е защо авторът, който многократно прави опити да го убеди в присъствието на “пренагънатости” в разреза на

метаморфните последователности в Централните Родопи, е цитирал в библиографията си (с. 102) работата на Иванов и др. (1985), а никъде не я е използвал в текста?

- По некоректен начин е цитирана и тълкувана публикацията на Герджиков (2004), посветена на паралелизма между гънковите оси и минералната линейност. В нея се предлагат различни механизми, които обясняват пространствените им взаимоотношения. Този факт Димитров (с. 101) игнорира напълно. Наред с това, неотчитайки, че описаните от Герджиков гънкови форми са в южните склонове на Сакар, като мотив в подкрепа на тезата си той предлага измервания от североизточната периферия на Сакарската подутина! Нещо повече, не е обърнал внимание, че по тези места аналогични данни са публикувани в работите на Иванов и др. (2001) и Герджиков и Господинов (2007). Остава се с впечатление, че на автора не е известен принципът за дефиниране на структурни домени, според геометричните взаимоотношения и кинематиката на синметаморфните деформации.
- Коментирайки значението на будинажните структури, Димитров (с. 99) твърди, че Димов (1992), Burg et al. (1990; 1996) и Dimov et al. (2000) ги разглеждат като маркиращи линейността на разтягане. Необходимо е да се поясни, че цитираните автори не характеризират мезомасабните будинажни форми, а акцентират на особеностите на будинирани минерали върху фолиационните плоскости – елементи, маркиращи линейността на разтягане.

Неаргументирано оспорване и отхвърляне на мотивирани с достатъчно фактически материал интерпретации, модели и утвърдени изследователски практики.

Извършените през последните три десетилетия интерпретации за строежа и геодинамичната еволюция на метаморфните терени в Южна България и съседните територии на Гърция и Европейска Турция (вкл. създадените обобщени модели за алпийското развитие на региона) не са резултат от личните предпочитания на отделен автор (независимо от степента на неговата ерудиция и познания върху същността на проблема) към определена “философия” – класическа или по-късно създадена концепция.

Всеки, който е запознат сравнително добре с материалите (теренни и лабораторни данни), послужили като база за тези обобщения, знае добре, че те се основават на резултатите от брой конкретни и регионални изследвания, извършени от десетки автори, прилагащи съвременните методи на различните направления на геоложката наука – геолошко картиране, стратиграфия, структурна геология (вкл. микроструктурен анализ), петрология, петрохимия, рудология, изотопна геохронология, геофизика и др. Интегрирането на тези резултати, придобити чрез прилагането на различни методични подходи на изследване, са използвани при извършването на редица регионални интерпретации. Тези интерпретации, обаче са мотивирани с достатъчно

количество фактически материал – теренен и лабораторен.

Декларативните становища, изказани от Димитров на редица места и в двете коментирани тук публикации, не са подкрепени с никакви сериозни фактически данни – картни изображения; геоложки разрези (отразяващи реални теренни взаимоотношения между първоразредните метаморфни единици и/или части от тях); конкретни систематизации на мезоструктурните и макроструктурните елементи в локален и регионален план; аргументи за възрастта и термо-баричните условия на отделните динамо-метаморфни събития и т.н. Вместо това, авторът се е задоволил да илюстрира категоричното си мнение, че съвременната структура на кристалинните терени в Южна България е сложна (“полифазова”) и не може да се обясни само с процесите в рамките на един орогенен цикъл, с немащабни (идейни) изображения – “блок-диаграми” (Fig. 3a, b – с. 94 и Fig. 2a, b, с. 99), придружени от фотографии на разкрития с дециметрови (Fig. 3a, b) и декаметрови (Fig. 2b) размери. Единственото картно изображение (Fig. 1, с. 92) не съдържа никакви геоложки елементи, а само показва на читателя къде се намират Родопите, Сакар и Странджа – област на неговите изследвания!

Въпреки схематичния и “идейния” характер на посочените фигури, всеки, който до известна степен е запознат с проблемите на геологията на метаморфните терени в Южна България, ще констатира, че Димитров не само не притежава достатъчно собствени данни и впечатления за геоложкия строеж на своята “study area”, но не е оценил по компетентен начин съдържанието на използваните публикувани и непубликувани (фондови) материали.

Особено илюстративно това се вижда на Fig. 2a (с. 99). Никой не може да разбере “идейната” блок-диаграма коя част от областта на Централните Родопи илюстрира? Какъв е нейният мащаб (хоризонтален и вертикален)? Каква е точната ѝ пространствена позиция? Кои са дълбочинните данни (сондажни, минни и геофизични), с помощта на които е изготвена? Кои са аргументите за възрастовото разграничаване на доалпийски (кадомски, каледонски и варисцки) и алпийски (при това изправени и лежащи) гънки? Кой, къде и кога ги е описал и датирал?

Не по-малко неконкретни са схематичните блок-диаграми на Димитров на Fig. 3 (с. 94). Те, според него, би трябвало да изобразят взаимоотношенията между супраструктурата и инфраструктурата (т.е. между т. нар. от него горен и долен “структурен етаж”) на метаморфните терени в Южна България. Читателят отново е затруднен да разбере не само мащаба на изображенията, но така също на базата на какви конкретни теренни данни са построени? Необясними от структурна гледна точка са изобразените в регионален план взаимоотношения между слоестостта (S_0) и проникващата фолиация (S_1) в докамбийските и палеозойските скали (Fig. 3b). Нещо повече, на Fig. 3a, тези два ± субпаралелни помежду си плоскостни елемента са огънати комформно на деформираната стратификация на пермските, триаските и юрските метаседименти! Сериозни съмнения предизвиква и фактът, че авторът е изразил съществуването на регионално проявено

“долнокредно” несъгласие в областта на Сакар и Странджа. Искане ни се да запитаме – кой и къде го е установил? С какви доказателства е мотивирано?

Позицията на Сакарския плутон, схематизирана на Fig. 3a, е в противоречие с теренните взаимоотношения. Необяснимо е къде Димитров е установил трансгресивно разположение на пермо-триаските теригенни метаседименти директно върху Сакарските гранити.

Останалата част от *фактическия материал*, който авторът на обсъжданите две работи предлага като илюстрация на своя критичен анализ за констатираните от него недостатъци при геоложкото и структурното изследване на метаморфните терени в Южна България, не се нуждае от подробен коментар. Оставаме с впечатление обаче, че той видимо не е разбрал значението на *мащабния фактор* при структурните изследвания. Позволяваме си да припомним, че в зависимост от размерите и съподчинеността си структурните форми (в класическата и съвременната структурна геология) се характеризират и класифицират на макро-, мезо- и макро-ниво. Те се изучават с различни методични подходи (и/или техники) и играят различна роля при изясняване на строежа на метаморфните терени, вкл. при извършването на регионални геодинамични интерпретации.

Всеки, който се запознае с изображенията на Fig. 2 (с. 93), Fig. 3 (с. 94), Fig. 1 (с. 98), Fig. 2 (с. 99), Fig. 3 (с. 100) и др., може да се убеди, че в качеството на собствени наблюдения, илюстриращи регионалните (“идейни”) строежни особености, Димитров предлага фотоснимки (или опити за скици по тях) на разкрития с дециметрови, метрови или декаметрови размери. Нещо повече, често те са допълнени с елементарни идейни скици от тривиалните геоложки справочници. Едва ли няколкометровата лежаща гънка в района на Рожан (вж. Fig. 1d, с. 98) е доказателството, че инфраструктурата на метаморфния комплекс в Централните Родопи се определя от регионални гънкови форми с километрови размери! Удивляват също разсъжденията на автора за строежа на Централнородопската област, илюстрирани с фотоснимка на едно разкритие в долината на р. Вълча, с размери 10x10 m. Може ли да се счита за сериозни аргументи при мотивиране на предложението на Fig. 3 (с. 94) модел за супраструктурата на метаморфните терени в Сакар и Странджа, двете фотографии на разкрития с площ от няколко dcm^2 (с. 94) и структурните диаграми на Fig. 2 (с. 93)? Достатъчни ли са няколкото десетки измервания на шистозността (извършени в отделни малки локалитети) да представят структурната рисунка на област с площ от 4000 km^2 (според Димитров в обяснителния текст към Fig. 2, с. 93)?

Твърде безотговорно е категоричното твърдение на Димитров (с. 97), че “*Инфраструктурата на метаморфните скали в Южна България се формира от лежащи гънки. Оказва се много трудно да бъдат разграничени алпийски лежащи гънки от доалпийски лежащи гънки. Очевидно лежащите гънки са пренагънати в различно време, но поради липсата на надеждни структурно-геоложки изследвания гънковите генерации не са систематизирани.*”

Това категорично становище предизвиква няколко сериозни въпроса:

- Кой, кога и с какво е доказал, че в долните нива от метаморфния разрез в Родопския масив, Сакар и Странджа са изградени от лежащи гънки с регионален характер? Едва ли авторът счита, че той е привел доказателства за това.
- По какъв начин в Родопския масив са разграничени алпийски и доалпийски (пренагънати) гънки и кои са фактите, послужили като аргумент за установяване на тяхната възраст?
- Защо след като твърди, че *“...поради липсата на надеждни структурно-геоложки изследвания гънковите генерации не са систематизирани”* Димитров не е обърнал никакво внимание на работата на Иванов и кол. (1985), която е включил в библиографската си справка на с. 102? Видимо не е запознат с нея, тъй като е индикирал, че тя е на български език! Вместо да я обсъди, той се е задоволил да илюстрира становищата си с елементарна фотография на разкритие от местн. Цънков камък.

Сериозни критики Димитров отправя към българските структурни геолози, че *“като правило”* мерят линейност на разтягане паралелно на гънковите оси. Това твърдение отново потвърждава становището ни, че той не познава съдържанието на публикациите, които е включил в библиографските си справки и многократно цитира в текста. За да не бъдем голословни ще отбележим следното:

- Burg et al., (1990; 1996), Ivanov et al. (2000) и др. навсякъде в текста и в картните изображения разграничават по достатъчно категоричен начин линейността на разтягане (L_m) и линейност на шарнирите на мезогънките (L_b).
- В областта на долината на р. Вьча (участък на интензивни срязващи деформации) Иванов и др. (1985) описаха няколко последователно възникнали коаксиални гънкови генерации, паралелно на шарнирите на някои от тях по-късно бе установена минерална линейност на разтягане.
- Трендът и пертурбациите на линейността на разтягане в средните и долните части на долината на р. Вьча бяха изучени и коментирани от Димов (1994).
- Удивление предизвиква фактът, че Димитров на Fig. 3 (с. 101) с помощта на учебничарка рисунка и фотоснимка (с площ от няколко cm^2) иска да убеди читателя, че единиците на Арда и Асеница представляват части от нормалното и преобърнатото бедро на лежаща гънка с еднаква (но пренагънатата) линейност. За съжаление той демонстрира (на Fig. 3с) не минерална линейност (L_m), а линейност на пресичане (L_x) между фолиацията (S_1) и повърхността на разкритието! Този пример показва, че авторът явно не познава на практика особеностите на минералната, линейността на разтягане (те се изучават винаги върху плоскостите на фолиацията) и критериите за установяване на посоката на срязване.
- Димитров заявява категорично: *“...посоката на тектонски транспорт почти винаги съответства на посоката на регионално свиване, която е*

перпендикулярна на осите на гънките” (с. 97). Със съжаление искаме да отбележим, че това не е така. Той не само не е разбрал разликата между механизмите на деформация в условията на *просто* и *чисто* срязване (вж. Passchier, Trouw, 1996), но трудно би могъл да си обясни защо гънковите структури (със субхоризонтални шарнири) в зоната на Севернопиринейския разлом (Chouckroune, 1976; Chouckroune, Mattauer, 1978) са със субекваториална (или WNW – ESE-на ориентировка). Още по-просто, при внимателно запознаване с текста на Иванов и др. (2001), които той “обвинява” като създател на МЯК – модел за областта на Сакар, Димитров трябваше да разбере защо в Североизточната периферия на купола пластичните деформации са от екстензионен вид, а в южните крайнини имат белезите на компресионни (отседни и възседни) придвижвания.

Заклучение

Ще оставим без коментар задължаващите заглавия на регионални теми и проблеми, които авторът на анализираниите две публикации е маркирал в изложението в двете си публикации, като: *“Дефиниции на супраструктура и инфраструктура”, “Геодинамични условия на формиране на супраструктурата”, “Гънки или навлаци?”, “Има ли в Родопите синметаморфни навлаци?” “Структурно-геоложки противоречия за Родопската инфраструктура”, “Псевдо-гънки на срязване”, “Псевдо-разломи на отделяне”, “Пренагъване на ранната линейност”, “Псевдо-минерална линейност на разтягане”* и т.н. Това е ненужно, тъй като Димитров (както вече отбелязахме по-горе) видимо не само не притежава достатъчно информация за резултатите от съвременните изследвания на метаморфните терени в Южна България и съседните територии от Северна Гърция и Европейска Турция, но не е запознат със същността на теоретичната база на концепцията за еволюцията на метаморфните ядрени комплекси (МЯК) в рамките на орогенните области. За него са останали тайна и утвърдените отдавна в структурната геология методични практики за мезо- и микроструктурен анализ на метаморфните комплекси (вж. Hammer, Passchier, 1991; Brunell, 1986; Passchier, Trouw, 1996 и др.). Нещо повече, той се е ангажирал със задачата на арбитър на многогодишните дискусии за строежа и геодинамичната еволюция в най-конфликтните области от Югоизточните части на Балканския полуостров – територия, която той на практика на терена не познава.

Недоумение буди фактът, защо един млад учен (без съществени собствени приноси в изучаването на метаморфните комплекси в Южна България) се е заел с непосилната задача (с помощта на няколко екскурзионни наблюдения в Централните Родопи) да възроди идеята (*“философията”*) за гънково-блоковия строеж на Родопския масив с неговите суперпозиционно разположени *“структурни етажи”*, доминиращи в *“българската академична практика”* още през 60-те и 70-те години на миналото столетие. Може би той е считал, че това води *“...до качествени научни идеи”*?

Литература

- Герджиков, Я., Н. Господинов. 2007. Структурни особености на метаморфозирания триас от Тополовградско. – *Геол. минер. рес.*, 5, 28-33
- Димов, Д. 1994. Посока на срязване в метаморфните скали от Ардинската и Асенишката тектонска единица и харктер на границата между тях (Централни Родопи – долината на р. Въча). – *Год. Соф. унив., Геол.-геогр. фак.*, 86, 1, 65-76.
- Иванов, Ж., С. Московски, Д. Димов, К. Колчева, Л. Клайн. 1985. Геологическое строение Централных Родоп. II. Структурные последовательности в синметаморфической эволюции Центральнородопской метаморфической группы. – *Geologica Balc.*, 15, 3, 3-32.
- Иванов, Ж., Я. Герджиков, А. Кунов. 2001. Нови данни и съображения за структурата и тектонската еволюция на Сакарската област, ЮИ България. – *Год. Соф. унив., Геол.-геогр. фак.*, 91, 1, 35-80.
- Brun, J.-P., J. Van Den Driessche. 1994. Extensional gneiss domes and detachment fault systems: structure and kinematics. – *Bull. Soc. Geol. France*, 165, 6, 519-530.
- Brun, J.-P., D. Sokoutis, 2007. Kinematics of the Southern Rhodope Core Complex (North Greece). – *Int. J. Earth Sci.*, 96, 1079-1099.
- Brunel, M. 1986. Ductile thrusting in the Himalayas: shear sense criteria and stretching lineation. – *Tectonics*, 5, 247-265.
- Burg, J.-P., Z. Ivanov, L.-E. Ricou, D. Dimov, L. Klain. 1990. Implication of shear sense criteria for the tectonic evolution of the Central Rhodope Massif, Southern Bulgaria. – *Geology*, 18, 451-454.
- Burg, J.-P., L.-E. Ricou, Z. Ivanov, I. Godfriaux, D. Dimov, L. Klain. 1996. Syn-metamorphic nappe complex in the Rhodope Massif. Structure and kinematics. – *Terra Nova*, 8, 6, 6-15.
- Chouckroune, P. 1976. Structure et evolution tectonique de la zone Nord-Pyreneenne. Analyse de la deformation dans une portion de chaine a schistosite verticale. – *Mem. Soc. Geol. Fr.*, 127, 116 p.
- Chouckroune, P., M. Mattauer. 1978. Tectonique des plaques et Pyrenees: sur le fonctionnement de la faille transformante Nord-Pyreneenne; comparision avec des models actuels. – *Bull. Soc. Geol. France*, (7), 20, 5, 689-700.
- Hanmer, S., C. W. Passchier. 1991. Shear-sense indicators: a review. – *Geol. Survey Canada, Sp. Paper 90-17*, 72 p.
- Ivanov, Z. 1989. Structure and tectonic evolution of the central parts of the Rhodope massif. – In: *Guide to Excursion E-3, CBGA- XIV Congress, Sofia*, 56-96.
- Ivanov, Z., D. Dimov, S. Dobrev, B. Kolkovski, S. Sarov. 2000. Structure, Alpine evolution and mineralizations of the Central Rhodopes area (South Bulgaria). – In: *Guide to Excursion B, ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria*, 50 p.
- Krohe, A., E. Mposkos. 2002. Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountains (Northern Greece): evidence of episodic exhumation of high-pressure rocks. – In: Blundel, D. J., F. Neubauer, A. von Quadt. The timing and location of major ore deposits in the evolving orogen. – *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 204, 151-178.
- Lin, S., P. F. Williams. 1992. The origin of ridge-in-groove slickenside striae and associated steps in S/C mylonite. – *J. Structural Geology*, 14, 315-323.
- Lin, S., D. Jiang, P. F. Williams. 2007. Importance of differentiating ductile slickenside striations from stretching lineations and variation of shear direction across a high-strain zone. – *J. Structural Geology*, 29, 850-862.
- Lister, G., G. Davis. 1989. The origin of metamorphic core complexes and detachment faults formed during Tertiary continental extension in the northern Colorado River region, U.S.A. – *J. Struct. Geol.*, 11, 65-94.
- Passchier, C. W., R. A. J. Trow. 1996. *Microtectonics*. Springer-Verlag, Berlin, 289 p.
- Peytcheva, I., A. von Quadt, M. Ovtcharova, R. Handler, F. Neubauer, E. Salnikova, Yu. Kostitsyn, S. Sarov, K. Kolcheva. 2004. Metgranitoids from the eastern parts of the Central Rhodopean Dome (Bulgaria): U-Pb, Rb-Sr and 40Ar/39Ar timing of emplacement and exhumation and isotope-geochemical features. – *Mineralogy and Petrology*, 82, 1-31.
- Liati, A. 2005. Identification of repeated Alpine (ultra) high-pressure metamorphic events by U-Pb SHRIMP geochronology and REE geochemistry of zircon: the Rhodope zone of Northern Greece. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150, 608-630.

БЕЛЕЖКИ ВЪРХУ РАБОТИТЕ НА И. ДИМИТРОВ “SUPRASTRUCTURE OF THE METAMORPHIC TERRAINS IN SOUTH BULGARIA” И “INFRASTRUCTURE OF THE METAMORPHIC TERRAINS IN SOUTH BULGARIA – DISCUSSION” – ОТГОВОР

Иван Димитров

Минно-геоложки университет “Св. Иван Рилски”, 1700 София; dim68@abv.bg

Увод

Тъй като публикациите, които възбудиха репликата на Ж. Иванов и неговия колектив са написани на английски, а репликата е на български език, ще си позволя да припомня накратко основните моменти от тези две публикации. Причината е, че не мисля, че опонентите ми са превели точно на български това, което съм казал на английски и яростната им атака е насочена срещу значения, които те са вложили в моя текст, а не аз самият. В повечето случаи те разнищват неща, които не съм казал, а игнорират неща, които съм казал. Тактиката на отговора им се състои в измислянето на някакво значение, което съдържа елемент на подобие с моя текст, но в никакъв случай не е същото. След това те атакуват измисленото от тях подобие. Конкретно моите аргументи не се атакуват. По този начин читателят се заблуждава за истинското съдържание на репликираната публикация. Този подход няма да мине при лица с добър английски и при лица, които познават проблемите в дълбочина. Репликата не е предназначена за тях, а за масовата публика, като надеждата е, че тази публика няма да прочете внимателно английския текст или няма да го разбере.

Стилът на написване на тази реплика силно прилича на една друга публикация от 2001 г., озаглавена “Нови данни и съображения за структурата и тектонската еволюция на Сакарската област”. Новите данни представляваха пълно отричане на цялата натрупана геоложка информация за района и представяне на нова паралелна информация с умишлено изкривяване на всички факти. Напълно бяха преиначени факти, изложени от Г. Чаталов, Д. Кожухаров, С. Савов, И. Боянов, Х. Дабовски и др. Накрая се оказва, че нищо от писанията не е вярно.

Не мога да отговоря на всички критики, тъй като, както казах те не са върху неща, които съм искал да кажа. Виждам единственото решение в това да превода публикациите на български език, за да може читателят да се ориентира. Преводът обаче не може да се направи сега поради липса на време.

Коментари върху текста на опонентите

Критиката на колегите се разминава напълно с цялата моя първа публикация, в която се описва концепцията за супраструктура и инфраструктура. Основните моменти от публикацията ми не се анализират. Цитатите ми не се коментират, значението се изкривява. Набива се в съзнанието само, че съм направил нещо неправилно, нещо не съм разбрал, нещо съм пропуснал, нямам данни, не разбирам проблема, не цитирам вярно – изобщо всички академични грехове накуп.

- В раздел *некоректно цитиране* се излага обширен текст за това, какво не съм цитирал вярно. Аз само съм упоменал публикации, в които се визира алпийска деформация и ексхумация по детачменти. Опонентите в текста си потвърждават, че съдържанието на тези публикации е именно такава! Значи правилно съм ги цитирал.
- Бих попитал опонентите за нещо което е “останало тайна” за мен. Тези два компресионни етапа, съпътствани от високобаричен динамотермален метаморфизъм, които са протекли 22 млн. години преди ексхумацията – те всъщност да не са етапите на описаните от Ж. Иванов и съавтори навличания? За мен не е останало тайна, че в Родопите, според Ж. Иванов, първо има компресия със синметаморфни навлаци, после удебелената кора изплува бързо в хода на екстензионното издигане, като се извършва разтягане в горните части на масива по детачменти. Към коя точно част на текста ми всъщност се отправя критиката?
- А преди тези 22 млн. години какво е имало? А кога са формирани изправените гънки в Родопите, които са известни още от времето на Росен Иванов? И защо се твърди, че разтягането е със олигоцен-миоценска възраст, а палеонтологичните данни говорят за това, че

- метаморфитите са достигнали дневна светлина доста по-рано?
- Верен е само първият цитат, този, в който казвам, че смятам модела за ядрените комплекси за незадоволителен, тъй като игнорира полиметаморфната история на масива. Това наистина е така. Сложната еволюция на този масив се свежда до етап на компресия и етап на ексхумация с екстензия. Това е твърде лесно и просто. В текста си коментирам, че по други части на света също се лансират ядрени комплекси, но в тях се разпознава полиметаморфна история.
 - Кои точно изотопни данни потвърждават концепциите на Ж. Иванов и неговия колектив? А има ли такива, които не ги потвърждават?
 - Обвиняват ме, че показвам дребни разкрития. Опонентите ми, пък от друга страна показват карти в мащаб едно на няколко милиона, на които има стрелки, за които те сега твърдят, че са разграничили различни генетични типове линейности и индикатори на срязване, макар че в публикациите им не пише какво и как са разграничили.
 - По никакъв начин не съм казал, че в Централните Родопи Ардинската и Асенишката единица представляват части от преобърнатото бедро на лежаща гънка. Просто съм показал диаграма на лежаща гънка, с което илюстрирам геометрични взаимоотношения, които според мен не са анализирани от авторите. Под фигурата пише "Sequence of sketches illustrating refolding of a lineation by a recumbent fold. the two lineation directions may be interpreted as different lineations formed in different tectonostratigraphic units (e.g. Asenishka and Ardinska units" (e.g. – for example, например).
 - Разкритието в долината на Въча (с. 99), което показвам, е от местността Цънков Камък. Ориентацията на структурата показва посока на тектонски транспорт, различна от тази, която е изведена от Димов и съавтори за тази област. Транспортът е перпендикулярен на шарнирите на навлачните гънки, а не паралелен, затова е приложена тази зарисовка по фотография.
 - Обвиняват ме, че предлагам само идейни скици (напр. фиг. 2а, с. 99). Това е така, защото се стремя да бъда разбран, пък и в Годишника на МГУ няма място за повече. Моля читателя да разгледа публикациите на моите опоненти, които съм цитирал, и да прецени те не са ли идейни също. Бих се радвал да видя идейна скица на гънковата интерференция у моите опоненти. Скицата е изградена при наблюдения в района между с. Михалково и Стоманово, Централни Родопи.
 - На фигура (фиг. 3б, с. 100) съм показал линейност на пресичане именно защото смятам, че опонентите ми не са направили разлика между тази линейност и минералната линейност на разтягане, а не защото не я разпознавам. Под фигурата пише Intersection lineation – линейност на пресичане. Тази линейност е паралелна на осите на будините и на шарнирите на гънките. Тя наподобява минерална линейност на разтягане, но не е такава. Въпросът ми е изучават ли опонентите ми линейности на пресичане от този или от друг тип, как кръщават минералните стriaции в бедрата на флексурните гънки и къде да прочета техните описания по въпроса. Работата на Герджиков (2003) познавам, но тя според мен покрива проблема едностранчиво. Надявам се сега да анализира какво са имали предвид и онези 54 автори, за които още Клоос съобщава (Cloos, 1946).
 - Не съм казал, че инфраструктурата на метаморфния комплекс от Централните Родопи се определя от лежащи гънки с километрови размери. Казал съм, че в Родопите избилстват малки лежащи гънки, чието значение не е обяснено. Чудно защо опонентите не коментират и взаимоотношенията на фиг. 1с, а се спират само на гънката от Рожен (фиг. 1д).
 - Когато показвам блок диаграмата на структурните взаимоотношения в Странджанската зона, акцентът е, че там се различават две нискометаморфни фолиации, първата от които е нагъната заедно с пластовостта, а втората фолиация – кливаж е изправена. Не мисля, че това е малко за една "малка" диаграма.
 - Опонентите се възмущават, че не могат да разберат мащаба на изображението в схематичните ми блок диаграми. Че те нали са схематични блок диаграми.
 - Опонентите се възмущават, че на фиг. 3 (с. 94) палеозойските скали са огънати конформно на юрските и кредните. Не виждам проблем. Ако тектонско нагъване засегне кредата, то няма ли да нагъне и палеозойската и подложка? Освен това съвсем естествено е метаморфното нашистяване да е нагънато. Главните гънки в Светиилийските височини, Странджа и Дервент са по нашистяването, което локално съвпада с напластяването. Възможно ли е да се мисли, че в палеозойските скали от Странджанската зона нашистяването не е нагънато?
 - Обвиняват ме, че имам малко данни. Имам много данни. В публикацията си показвам по-представителни данни в подкрепа на лансираната концепция. Фигура 2а е построена по 500 фолиационни плоскости, измерени в различни домени (пропусъкът ми е, че броя не е указан). Фигура 2а покрива площ от около 2 km² в Соколската свита, където се вижда, че нашистяването и напластяването правят общ пояс. Общият пояс означава, че са нагънати заедно след формирането на фолиацията. А след като фолиацията потъва полегато, значи гънката е лежаща. Това е структурна геология. Разполагам с подобни взаимоотношения в цялата Странджанска зона. Все пак не описвам детайлно разкрития, а правя представяне на регионална концепция.
 - Не разбрах защо ме обвиняват, че не съм разбрал мащабният фактор в геоложките изследвания. Това е нещо, за което не съм говорил и не съм дал повод да се говори.

- На картите на опонентите, които са доста дребно мащабни (напр. Burg et al., 1990; Dimov et al., 2000) с едни и същи стрелки е означено *lineation trend and direction of shear* – тоест една и съща стрелка указва едновременно и посоката на линейността и посоката на срязване (под срязване разбирай посока на тектонски транспорт – навличане). Това е всичко, което може да се разбере от тези публикации. Не разбирам защо авторите твърдят, че разграничават различни линейности и са наясно с проблемите на използването им. На фиг. 2, разкритие №8 от картата на Иванов и др. (1985) е показана стрелка, която съответства според авторите на *шарнири на малки гънки и линейност по минерални агрегати*. Линейността, показана на моята снимка (фиг. 3б, с. 100), е от този домен и тя наистина е паралелна на шарнирите на гънките и на осите на будините, както и се очаква от линейност на пресичане. След като почти не срещам в литературата за Родопите описание на такава линейност бих попитал колко от споменатите “минерална линейност”, “линейност по минерални агрегати”, “линейност на разтягате” и т.н. е от този тип?
- По повод съмнението на опонентите за долнокредно несъгласие! В Сакар и Странджа не се разкрива долна креда. Това според мен е свързано с ерозия, която пък някои свързват с несъгласие. Нарисувал съм ерозионна повърхност. Може и да греша, но очаквам опонентите да ми обяснят защо според тях няма долнокредно несъгласие в областа.
- Според опонентите твърде безотговорно е твърдението ми, че инфраструктурата се формира от лежащи гънки. В принципните публикации по този въпрос инфраструктурата се формира именно от лежащи гънки. Това е така в Алпите, които са част от същата орогенна система. Видял съм достатъчно лежащи гънки у нас, за да разсъждавам върху тях. Напомням, че лежащите гънки не винаги се виждат. Те по-скоро се доказват чрез структурен анализ, като този показан на фиг. 2с (с. 93). За лежащи гънки се говори и в други публикации (напр. Sarov et al., 2006).

В отговор на поканата за дискусия получих обвинения, че се стремя да *“дискредитирам резултати, факти и интерпретации”*, които са резултат на дългогодишен труд. Това не е вярно. Не се стремя да дискредитирам тези резултати и факти. Стремя се да ги променя и обогатя. Разбрах, че съм се *“заангажирал с ролята на арбитър в многогодишни дискусии за строежа и геодинамичната еволюция на най-конфликтните области от източната част на Балканския полуостров”*.

Обвинен съм, че съм твърде *млад* (възраст съм на 41 г.) и че не познавам Родопите. За читателите ще спомена, че съм израствал като специалист в Лабораторията по проблеми на докамбрия към ГИ при БАН, ръководена от покойния Димитър Кожухаров, който бе основният картировач на Родопите за повече от 40 години. Тази

лаборатория се занимаваше с проблеми, подобни на дискутираните. В края на репликата си Живко Иванов и съавторите коментират, че се стремя *“да възродя идеята за гънково-блоковия строеж на Родопския масив с неговите суперпозиционно разположени структурни етажи”*. Това твърдение, както и други негови твърдения не отговарят на истината. В текстовете ми се говори за *концепция за супраструктура и инфраструктура*. Това няма нищо общо с блоковия строеж. Концепцията за супраструктура и инфраструктура предполага пренагъване на гънки с различна възраст, а не блокове. Най-близки до блокове са плочите, които професорът и неговите сътрудници навличат и разсядат *en block*, заличавайки много детайлни геоложки взаимоотношения.

Концепцията за супра- и инфраструктура е разработена от бащите на алпийската и на структурната геология и в момента се използва в съвсем нови публикации от модерни геолози (цитирана литература в Dimitrov, 2008 а,б). Наука без приемственост няма. Затова и няма нищо лошо в една стара концепция, особено ако се окаже полезна. За читателя ще коментирам, че опонентите ми не харесват структурните етажи, защото в тях се допуска възможността да има *стар структурен етаж* със стари доалпийски деформации, за които те някак си избягва да мислят. Професорът и неговият колектив опростяват твърде много и алпийската геология. Отново подчертавам, че супраструктура и инфраструктура не значи структурни етажи в смисъла, който опонентите ми влагат в това.

Същност на дискусията

В заключението си Иванов и неговите сътрудници казват: *“Да оставим без коментар задължаващите заглавия на регионални теми и проблеми, които авторът на двете публикации е маркирал...”* Предпочитам да обърна внимание именно на темите и проблемите, които авторите предпочитат да *“оставят без коментар”*. Защото все пак именно те бяха основния момент в публикациите ми.

Дефиниция за супраструктура и инфраструктура

Читателят може да научи гледната ми точка от репликираните публикации. За по-задълбочен анализ препоръчвам цитираните литературни източници. Не съм привърженик на механичното пренасяне на модели, затова и моята гледна точка има различия с цитираните публикации.

Геодинамични условия за формиране на супраструктурата

Поради липса на пространство отново препоръчвам публикациите от 2008 г. Защиствам тезата, че Родопите са стар метаморфен масив, преработен многократно от деформации и метаморфизъм. Концепцията за супра и инфраструктура дава възможност да се анализират именно тези сложни взаимоотношения, тъй като е разработена за райони като Алпите, в които са наложени алпийски и вариски деформации. Тази концепция задължава да се изучава гънковата интерференция и литостратиграфията доколкото е възможно. В текста си зададох въпроса *“защо в публикациите на някои автори Родопите се различават с едноактните си алпийски деформации от други високометаморфни масиви в Европа*

и съседна Турция”, където се вземат предвид и по-стари деформации – вариски, каледонски, кадомски?

Гънки и навлаци

У нас все още не е ясно как да се интерпретират многобройните лежащи гънки със субхоризонтални шарнири. Не е ясно дали плочите, които колективът на професора навлича и разсяда, са в нормална суперпозиция или са бедра на лежащи гънки с преобърнат пласторед.

При анализа на тектонския транспорт, освен че трябва да се установи типа на гънките, е задължително да се докаже чрез независими маркери за преместване, че наистина съществува значителен транспорт в латерална посока. Но такива маркери не се предлагат, а и авторите на навличния модел (и модела за ексхумация) отричат литостратиграфския подход, който би могъл да даде такива маркери. Можем да си припомним дискусиата от 2007 (материали, поместени в сайта на БГД), където Ж. Иванов изнесе лекция, отричаща литостратиграфския подход и в защита на механичния литостратиграфски подход. Жалко, че той не я публикува, както направиха други участници в дискусиата. Иронията е, че самият Ж. Иванов е автор на литостратиграфска схема на Родопите, почти идентична на схемите на Д. Кожухаров.

За синметаморфните деформации

Въпросът, който бе поставен в публикациите на Dimitrov, (2008 а,б), е поставян и от други автори – само един метаморфен етап ли е проявен в Родопите и само на един метаморфен етап ли са синметаморфни “синметаморфните” навлаци от Родопите? Накратко, поли-или прогресивно-метаморфна последователност се установява в Родопите?

Изказани са мнения, че микроструктурите в някои от предложените от колектива на професора навлачни повърхнини са от крехко-пластичен тип. Т.е., те са наложени върху скалите след високостепенния метаморфизъм. В тях се разкриват крехко-пластични деформации, които се формират при по-ниски температури. Ако тези крехко-пластични деформации са синхронни на синметаморфните навлаци, то на какви деформации е синхронен амфиболитовия фациес, върху който те са наложени?

Зони на срязване

Обвинен съм че не познавам метода на кинематичния анализ и не използвам работите на Паскиа, Шоуфа Лин и Пол Уиллиам! Това е забавно. Паскиа е магистрант на Уилямс, Лин е докторант на Уилямс, а аз, както и Лин специализирах при Уилямс няколко години. Той е доайенът на северноамериканската структурна геология. Знаем от собствен опит, че той се възмущава, когато някои плъзга плочите паралелно на шарнирите на гънките. От него научих да не бъда конформист. Сега също цитирам една негова публикация, като призовавам опонентите да я прочетат.

Анализът се състои в подбор на ограничен брой критерии за срязване, които се прилагат за даден терен. Средните студенти успяват да запамятат основните

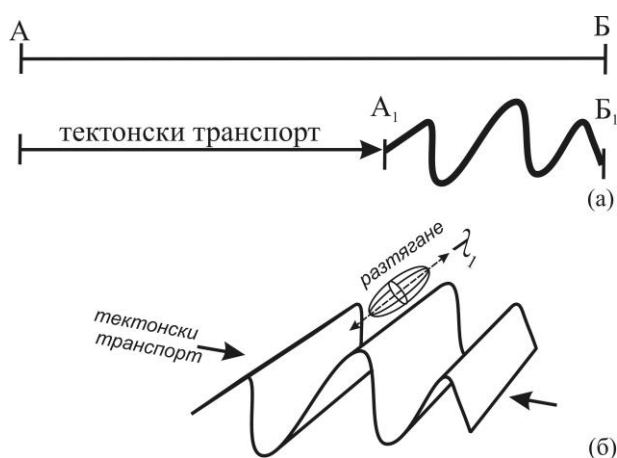
кинематични индикатори за няколко часа след детайлна презентация с мултимедия. Индикатор за срязване е всяка структурна форма, която е претърпяла срязване или ротация и е съхранила следи от това движение. Някои форми обаче са претърпели движения с различен знак на ротация, като не са съхранили следи от по-ранните движения, а само от последните. В кинематичния анализ има твърде много проблематични неща (напр. Jiang, Williams, 1999). В лошо проведените кинематични изследвания индикаторите за срязване се прилагат без съчетаване с детайлна литоложка картировка, без датирание на структурите и без геометричен структурно-геоложки анализ. Един студент и даже хабилитиран учен, който може да разпознае индикатори на срязване, може да има непреодолими проблеми да “разгъне” тези индикатори около оста на гънка. Моля читателят да потърси елементи на геометричен, деформационен или стрес анализ сред работите на нашите майстори на кинематичния анализ.

Кинематично значение на линейността

Линейностите често се използват за извеждане на посоката на преместване в деформираните скални маси. По отношение на линейността на пресичане няма особени проблеми, свързани с използването ѝ. Все пак, добре е да се има предвид, че *линейността на пресичане е паралелна на шарнирите само на синхронни гънки, и то ако фолиацията е паралелна на осовата повърхнина на гънките*. По отношение на *линейността на разтягане* са натрупани многобройни и противоречиви възгледи и са изказани сериозни критики на приложението и (напр. Turner, 1957; Means, 1987; и др.). Именно линейността на разтягане е лиймотива на моите опоненти. За поясняване на проблемите по-долу са цитирани някои от гигантите в областта на структурната геология.

- “Противоречивите възгледи за кинематичното значение на линейността частично се обясняват с отсъствието на ясна представа за това, че *главната ос на деформация в дадена точка от масива може и да не зависи или напълно да се различава по направление от посоката на преместване на тази точка спрямо някаква друга отправна точка*” (Means, 1987).
- “При идентифицирането на *b* линейност (линейност паралелна на шарнирите на гънките), като главна посока на преместване на веществото, някои автори пренебрегват или отхвърлят постулата на Зандер за симетрията на тектонския строеж. Подобен подход изглежда неоправдан по две причини: *Тези, които идентифицират регионална линейност с регионална посока на преместване, правят това за докамбрийски или палеозойски скали, чиято метаморфна история е противоречива или твърде неясна. Посока на преместване в такива скали не е установена чрез независими критерии...*” (Turner, 1957).
- При анализа на линейността “*течение, перпендикулярно на осите на гънките т.е. по посоката на тектонски транспорт е било описано от 54 автори.... а разтягане, паралелно на осите на гънките и перпендикулярно на посоката на тектонски транспорт е описано от 60 автори...*” (Cloos, 1946) (виж фиг. 1).

В изложените по-горе цитати се критикуват редица автори, от времето на Зандер до наши дни, за които *посока на разтягане* и *посока на тектонски транспорт* са синоними. *Посоката на тектонски транспорт обикновено е перпендикулярна на шарнирите на гънките* (виж още Cloos, 1946 и др.), а *посоката на разтягане може да бъде, а може и да не бъде перпендикулярна на шарнирите на гънките* (фиг. 1). Навличанията обаче са паралелни на посоката на тектонски транспорт! Тоест, те не са паралелни на шарнирите на гънките освен ако тези гънки не са от “ножничен” тип. В общия случай посоката на разтягане, маркирана от дългата ос на деформационния елипсоид, е локално свойство. В публикациите на авторския колектив, който репликира работата ми, избилстват примери, при които *посоката на тектонски транспорт и посоката на разтягане, маркирана от линейност, паралелна на шарнирите се приемат за синоними*.



Фиг. 1. Схема, илюстрираща посоката на тектонски транспорт и посоката на разтягане: а) посоката на тектонски транспорт, дефинирана като направление, по посоката на което първоначално хоризонтална пластова последователност се свива, докато достигне гънки с определена амплитуда и дължина на вълната; очевидно, при наличието на многобройни големи гънки тектонският транспорт може да достигне десетки или стотици километри; б) разтягане, паралелно на шарнирите на гънките – разтягането в шарнира на конкретна гънка, отразява локален деформационен елипсоид, чието удължение (λ_1) е несъизмеримо по дължина с тектонския транспорт; голямото преместване (напр. навличане) е паралелно на тектонския транспорт, а не на удължението на локалния елипсоид на деформация!

Паралелно на шарнирите на гънките се извеждат значими тектонски движения от порядъка на “стотици километри”. Тези тектонски движения се присъждат на навлачни плочи, които пътуват в пространството една спрямо друга. Използвайки хипотезата за линейност на разтягане, паралелна на значим тектонски транспорт, е изградена механостратиграфска схема на Родопите, която широко се цитира. Например, линейността широко се използва за разграничаването на тектоностратиграфски единици, като Ардинската и Асенишката единица в Централните Родопи.

По отношение на тектоностратиграфските единици, изведени чрез кинематичен анализ

Тектоностратиграфското делене на Централните Родопи южно от Асеновград (напр. Sarov et al., 2006) показва един твърде прост строеж, при който една навлачна плоча лежи върху своя автохтон. Така, както са нарисувани на картите (напр. Dimov et al., 2000; Sarov et al., 2006), тези взаимоотношения могат да се обяснят с ерозия, при която част от автохтона е отнесен и е запазена само една клипа от алохтона, почти като плоча от варовици, покриващи мергелни глини в Северна България. Да, но Боянов и Кожухаров (1960) и особено Кожухарова и Кожухаров (1962) показват една детайлна карта, на която се вижда голяма антиформа (Севернородопската антиформа), в бедрата на която от север, юг и изток се разкрива симетрична стратиграфска повтаряемост и то не на един, а на няколко контрастни литостратиграфски хоризонта. Взаимоотношенията, показани от Кожухарова, са твърде очевидни и принципни. Sarov et al. (2006) запазват очертанията на ядрото на антиформата, но напълно заличават стратиграфската симетрия и повтаряемост, като на практика заличават и литоложките елементи на гънката. В бедрата на гънката, ограничавайки ядрото и от всички страни, те поставят повърхност на срязване от тип детачмънт (полегат разсед), която според тях контролира ексхумацията в тази част на Родопите. Повърхността на детачмънта се появява паралелно на елиминирания стратиграфия в бедрата на гънката на Кожухарови, от което следва, че детачмента е нагънат от тази гънка.

- Първият извод, който си правя, анализирайки горния случай, е че тектоностратиграфското разграничаване е безсмислено, тъй като то игнорира принципни положения от общата геология, като например наличието на антиформна гънка.
- Вторият извод (ако повярвам на Dimov et al., 2000 и Sarov et al., 2006), е че *детачментите са нагънати от гънките в Родопите* и то от поне двата етапа на нагъване, които формират “решетъчния строеж” на Родопите.

Значи, първо Родопите са ексхумирани по детачменти и после детачментите са нагънати от две генерации гънки! Моля колективът на Ж. Иванов да помисли по този въпрос и да интегрира нагъването на детачментите в моделите си.

Заклучение

Професор Иванов е грешил много пъти. Нека само си припомним признанието на неговия сътрудник, Янко Герджиков: “Базирайки се на резултатите от структурния анализ, *наскоро бе отхвърлена възможността за съществуването на доалпийски метаморфен фундамент в Сакарската единица*. Иванов и др. (2001) доразвиват тези идеи и разглеждат високостепенните метаморфити от *Централна Странджа* като продукт на ранноалпийската орогенеза. От друга страна, Окау et al. (2001) привеждат за първи път изотопни данни, с които *несъмнено се доказва съществуването на доалпийски фундамент в Странджанската зона*. Колективът определя възрастта на метаморфизма като раннопермска (285±13 Ma), докато *Къркларелският гранит и гранитът*

Кула (продължението на *Централно-странджанския батолит*) са относително по-млади (271 Ma). Тези определения са от голяма важност за стратиграфията и интерпретациите на строежа на *Странджанската зона*, тъй като...” (Герджиков, 2005). Убеден съм, че опонентите ми не желаят да изброя техните публикации, в които доалпийският фундамент липсва, а цялата геоложка сложност се натиква в тесните рамки на алпийския ороген. Убеден съм, че всеки опит да натикаш нещо голямо в потясно пространство води да смачкване и изкривяване, което някои по-наблюдателни хора могат да забележат.

Във връзка с горния цитат призовавам читателите да прочетат публикацията на Иванов и др. (2001) и да се опитат да намерят “вулканските агломерати” от Палеокастренската свита южно от Тополовград. Един от агломартните късове е показан на фиг. 3а (с. 94) от моята публикация. Ако могат да локализируют и “ксенолити от триаса” в “алпийските гранити” от Сакар и т.н. За колекционерите на вкаменелости препоръчвам любопитната публикация на Кожухарова и Ичев (1989), посветена на вкаменелостите в скалите от амфиболитовия фациес в Родопите.

Съжалявам, че опонентите видяха такава голяма заплаха в публикациите ми. Те не бяха написани за тях, а за младите учени и специалисти, на които тепърва предстои да се ориентират в проблемите. Бих искал те да знаят, че има и други гледни точки освен тази на Ж. Иванов и неговия колектив. За съжаление, мисля, че не получих отговори на въпросите, които зададох в двете публикации (Dimitrov 2008a; 2008b). Те всъщност бяха заобиколены в репликата. А що се отнася до общата констатация, че нищо не разбирам от геология, не съм коректен и т.н, то аз и сам си знам. Затова и пиша по-малко от Ж. Иванов и някои от неговите сътрудници. Важното е след това да не се срамувам от написаното.

Литература

Боянов, И., Д. Кожухаров. 1960. Нова метаморфна задруга от северните склонове на Родопите между селата Марково и Тополово, Пловдивско. – *Спис. БГД*, 22, 1, 75-79.

Герджиков Я. 2003. Паралелизъм на гънкови оси и линейности в метаморфните комплекси: модели за възникване и примери от Сакар и Родопите. – *Год. СУ, ГГФ*, 96, 1, *Геол.*, 21-37.

Герджиков, Я. 2005. Странджанската зона – елемент на вътрешните части на Алпийския ороген. – *Минно дело и геология*, 6, 41-45.

Иванов, Ж., С. Московски, Д. Димов, К. Колчева, Л. Клайн. 1985. Геологическое строение Централных Родоп. II.

Структурни последователности и синметаморфической еволюции Централнородопской метаморфической группы. – *Geologica Balc.*, 15, 3, 3-32.

Иванов, Ж., Я. Герджиков, А. Кунов. 2001. Нови данни и съображения за строежа и тектонската еволюция на Сакарската област. – *Год. СУ, ГГФ*, 91, 1, 25-80.

Кожухарова, Е., М. Ичев. 1989. Динометаморфизм и образование псевдофоссилов в мраморах и калкостланцах Луковицкой свиты Асеновградского района. – *Geologica Balc.*, 19, 2, 89-107.

Кожухарова, Е., Д. Кожухаров. 1962. Изследвания върху скалите и строежа на Севернородопската антиклинала в Асеновградско. – *Изв. Геол. инст.*, 125-162.

Burg, J.-R., Z. Ivanov, L.-E. Ricou, D. Dimov, L. Klain. 1990. Implication of shear sense criteria for the tectonic evolution of the Central Rhodope Massif, Southern Bulgaria. – *Geology*, 18, 451-454.

Cloos, E. 1946. Lineation. A critical review and annotated bibliography. – *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 18, 122 p. (в превод на руски).

Dimitrov, I. 2008a. Suprastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria. – *Ann. Univ. Mining and Geology*, 51, Part I, *Geology and Geophysics*, 91-96

Dimitrov, I. 2008b. Infrastructure of the metamorphic terrains in South Bulgaria – discussion. – *Ann. Univ. Mining and Geology*, 51, Part I, *Geology and Geophysics*, 97-102.

Dimov, D., S. Dobrev, Z. Ivanov, B. Kolkovski, S. Sarov. 2000. Structure, alpine evolution and mineralization of the central Rhodope area (South Bulgaria). – *In: Geodynamic evolution of the alpine Balkan Carpatian – Dinaride province. – ABCD-GEODE Workshop, Borovets, Bulgaria, Guide to Excursion*, 1-50.

Jiang, D., P. F. Williams 1999. A fundamental problem with the kinematic interpretation of geological structures. – *J. Str. Geology*, 21, 933-937.

Means, W. 1987. Lineation. – *In: Structural Geology and Plate Tectonics (Ed. K. Seifert)*. Van Nostrand Reinhold, Company Inc.

Okay, A., M. Satir, O. Tuisuz, S. Akyuz, F. Chen. 2001. The tectonics of the Strandza massif: late-Variscan and mid-Mesozoic deformation and metamorphism in the northern Aegean. – *Intern. J. Earth Sciences*, 90.

Sarov, S., N. Petrov, E. Voynova, K. Nedkova, K. Naydenov, I. Georgieva, D. Nikolov, K. Kolcheva. 2006. Data on strike-slip shearings in the low grade methamorphic section (Thracian unit) in the northern part of the Central Rhodopes. – *Geosciences 2006*, 102-105.

Turner, F. J. 1957. Lineation, symmetry and internal movement in monoclinic tectonic fabrics. – *Bull. Geol. Soc. America*, 68, 1-18.

Международна конференция "Геоархеология и археоминералогия" (София, 2008)

На 29-30 октомври 2008 година в София се проведе Международна конференция по *Геоархеология и археоминералогия*. По отношение на втората част от заглавието на конференцията това е първата конференция в това направление в световен аспект. Научното събитие беше посветено на обявената от ООН и ЮНЕСКО *Международна година на планетата Земя 2008*. Конференцията се проведе в Парк-хотел "Витоша" и Минно-геоложкия университет "Св. Иван Рилски". В научната програма на конференцията бяха включени следните основни направления и теми:

- Археоминералогия и гемология: минерални и скални артефакти през вековете; минерални пигменти и соли; биоминерални материали; керамика и природни стъкла; ювелирно изкуство; глиптика; суровинна стратегия и роля на минералните и каменните строителни материали в човешката култура; история на тяхното усвояване, обработка и търговия;
- Мегалитни и скално-изсечени паметници;
- Метали, рударска дейност и археометалургия;
- Геоморфология и геоложки процеси, свързани с културно-исторически обекти и паметници;
- Геофизични и дистанционни методи в археологията;
- Консервация и опазване на артефакти и културното наследство.

В конференцията взеха участие повече от 100 души, като имаше представители от 20 страни от чужбина. Участниците в конференцията бяха поздравени от ректора на Минно-геоложкия университет "Св. Иван Рилски" проф. д-р Иван Милев и от председателя на Националния комитет по геологията акад. Тодор Николов. Бяха изнесени 80 устни и постерни доклада, отпечатани в специален том с материалите на конференцията на английски език (*Geoarchaeology and Archaeomineralogy. Proceedings of the International Conference, 29-30 October 2008 Sofia, Publishing House "St. Ivan Rilski", Sofia, 390 p.; Editor-in-Chief R. I. Kostov, Editors V. Gaydarska and M. Gurova*). С голямо внимание бяха посрещнати двата пленарни доклада – единият на доайена на световната геоархеология и археоминералогия, почетния професор Джордж (Рип) Рап от Университета на Минесота, САЩ (*Трябва ли археоминералогията да последва геоархеологията във фамилията на организирани научни области?*) и другият – на член-кореспондент Иван Загорчев от Геологическия институт на Българската академия на науките (*Науките за Земята и културата: природното и*

културното наследство в Международната година на планетата Земя). Сред участниците бяха още редица известни специалисти като проф. П. Биаджи и проф. Дж. Ломбарди от Италия, проф. В. Зайков от Русия и проф. М. Павликовски от Полша.

През първия ден, в заседателната зала на парк-хотел "Витоша" бяха организирани две специални фотоизложби – на запазените и застрашените от разрушаване мегалитни паметници от южна България (ст.н.с. д-р Л. Цонев от ИФТТ-БАН и съавтори) и на скално-издълбани паметници от Източните Родопи (ст.н.с. д-р С. Иванова от НАИМ-БАН и съавтори). През втория ден домакин на научната проява беше Минно-геоложкия университет "Св. Иван Рилски", като заседанията по секции се проведоха в залите на Музея на уникалните кристали "Илия Делев" и на Музея по минералогия, петрография и полезни изкопаеми. В кафе-паузата участниците в конференцията имаха възможност да се запознаят и с Музея по геология и палеонтология. Повечето от чуждестранните гости успяха да посетят и някои от националните музеи в столицата, свързани с минералогическа и/или археологическа тематика.

Конференцията беше съпроводена от две наситени с посещения на археологически обекти и запознаване с артефакти от музеите научни екскурзии из страната – преди и след нейното провеждане. Първата беше под надслов *"Неизвестните" мегалитни и скално-изсечени паметници на Европа* (мегалитни и скално-изсечени обекти в югоизточна България: долмени при с. Хлябово и скално-издълбани кръгове в м. "Палеокастро" в Сакар; скално-изсечени ниши в м. "Пчелен камък" и комплексен скално-издълбан и пещерен обект "Арката" при р. Арда, както и скален обект "Перперек", всичките в Източните Родопи), а втората – *Ролята на България в световното ювелирно изкуство* (първи обработени ювелирни минерали и първи метали; енигмата на неолитно-халколитните артефакти от нефрит; най-ранен добив на мед в Европа; първо фасетиране на карнеолова мъниста; най-ранни артефакти от злато от Варненския халколитен некропол; златни съкровища и подмогилни храмове на древните траки; средновековно ювелирно и скално изкуство: Стара Загора – Казанлък – Варна – Аладжа манастир – Плиска – обект на ЮНЕСКО "Мадарски конник" – Велики Преслав – Велико Търново).



Проф. Джордж Рап (САЩ) – доайен на световната геоархеология и археоминералогия, изнася пленарен доклад

По време на втората екскурзия във Варненския археологически музей беше организирана презентация посветена на “черноморския потоп” и връзката му с Варненската протоцивилизация (проф. д-р П. Димитров и д-р Д. Димитров – Институт по океанология на БАН, Варна), последвана от научна дискусия. За конференцията бяха издадени още *Пътеводител на екскурзиите* на английски език (с автори проф. дин В. Фол, ст.н.с. д-р Д. Гергова и доц. д-р Р. И. Костов) и библиография по *Геоархеология и археоминералогия: артефакти и обекти от България* (съставител: доц. д-р Р. И. Костов).

Конференцията се проведе благодарение на спонсорството и помощта на следните държавни и обществени институции и организации: Минно-геоложки университет “Св. Иван Рилски”, Национален археологически институт и музей на БАН, Министерство на

образованието и науката, Министерство на околната среда и водите, Съюз на учените в България, Българско минералогическо дружество, Българско геологическо дружество и Дружество на геофизиците в България. Конференцията, в своята работа покри няколко основни задачи: насочване на вниманието към важноста и перспективността от интердисциплинарните изследвания; преглед на някои от известните и нови за науката минерални (както и метални) артефакти и скални обекти от национално и световно значение; популяризиране на археологическото наследство от българските земи с оглед на културно-историческия туризъм; издигане престижа на минералогическите и археологическите школи в страната и съответните национални и регионални музеи; създаване на международни контакти за бъдещи научни проекти.

Руслан И. Костов