

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

Йордан Кортенски, Кристина Вечкова-Стоева, Александър Здравков

Минно-геоложки университет "Св. Ив. Рилски", София 1700, България

РЕЗЮМЕ. Опробвани са въглищни пластове А и Б от Бургаския басейн. Определено е съдържанието на главните елементи във въглищната пепел. Пепелообразуващи елементи са Si, Al, Fe, Ca, S, Mg и Na, тъй като техните концентрации надвишават 0,5%. Количествата на Ti, K, Mn и P са по-малки от 0,5%. Във въглищната пепел надкларкови са съдържанията на S, Ca, Mn и Na, а околкларково е това на Fe. Концентрацията на Si, K, Ti, P и Al е по-ниска от кларковата. Преобладаващ органичен афинитет проявяват Ca, S, Na и Mg, докато Si и Fe са привързани предимно към неорганичното вещество на въглищата. Алуминият, Ti, P, K и Mn са със смесен афинитет. Елементите са групирани в три асоциации: Si-Al-Ti, Fe-P-K и Ca-S-Mg-Na, обусловени от сходния афинитет на елементите и сходна минерална и органична форма на присъствие. Чрез диаграма на киселинността на средата е определена стойността на pH, която достига до 5. Изчисленият индекс на подхранване на торфеното блато (SI) определя смесено подхранване и морски фацис.

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

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

J. Kortenski, K. Vechkova-Stoeva, A. Zdravkov

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

ABSTRACT. The coal seams A and B in the Bourgas basin were sampled and the concentration of the major elements in coal ash was determined. The amounts of elements like Si, Al, Fe, Ca, S, Mg and Na are exceeding 0.5%, whereas Ti, K, Mn and P contents are lower than 0.5%. In comparison to the Clark values in coal ash, the concentrations of S, Ca, Mn and Na are increased, whereas Si, K, Ti, P and Al show decreased contents. Only Fe concentration is similar to the Clark values. Calcium, S, Na and Mg show predominant organic affinity, whereas Si and Fe are mainly connected to the inorganic matter in coal. Aluminum, Ti, P, K and Mn have mixed affinity. All elements are grouped in three associations: Si-Al-Ti, Fe-P-K and Ca-S-Mg-Na, based on their similar mode of occurrence. The pH conditions during coal formation were determined using a diagram of acidity. The results indicate coal formation in acidic conditions, with maximal pH value of 5. The calculated supply index (SI) indicates mixed nutrient supply and marine facies.

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

Въведение

Бургаският въглищен басейн се намира на 15 km североизточно от гр. Бургас. На изток се ограничава от брега на Черно море, на север достига до селата Ахелой, Каменар, Лъка и Рудник. Геоложките и палеонтологичките проучвания на П. Гочев доказват късно еоценска възраст на терциерните въгленосни седименти (Коняров, 1932). Въз основа на характерни спорополенови спектри Чернявска (1970) потвърждава тази възраст. Въглищата от басейна са обект на геохимични изследвания като концентратори на елементи-примеси (Узунов, 1973, 1976; Узунов, Караджова, 1968, 1969; Ескенази, Минчева, 1983). Подробни петроложки и геохимични изследвания на въглищата в басейна извършват Вълчева и Шишков (1982). Markova, Kortenski (2004), въз основа на петрографския и химичния състав на въглищата изследват окислителните процеси в тях. Vehtel et al. (2005), въз основа на петрографски и органогеохимични изследвания правят изводи за фациса в торфеното блато на Бургаския басейн.

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

Кратки бележки за геологията на Бургаския въглищен басейн

Литостратиграфия

Подложката и бреговата ивица на басейна са изградени от кредни скали (фиг. 1). *Грудовската* група (Кониас?) (Петрова и др., 1994) е с дебелина до 3000 m и се изгражда от пепелни, псамитови до бомбено-блокови туфи и ксенотуфи, както и лави на алкални базалтоиди и алкални трахити. Участват още туфити и нормални седиментни скали, представени от чакълни до блокови брекчи, туфогенни пясъчници, алевролити, варовици, мергели и аргилити. В *Мичуринската* група се отделят следните свити: *Драчевска* (пирокластити с лапилови, псамитови, алевритови и пепелни туфи) и *Демиркьойска*

свита (блоково-бомбени до псамитови туфи и тънки бързо изклинващи лавови потоци от латити и трахити). Дебелината ѝ надвишава 2900 m. (Петрова и др., 1994). Характерни за *Бургаската* група са висококалиевите алкални вулканити. В нея в района на басейна Петрова и др., (1994) включват няколко свити: *Карталкуска* свита (кониас-сантоски туфи и лави на алкални базалтоиди с дебелината над 3000 m). В нея е отделен Яснополянски член (незакономерно редуване на туфи, туфити, мергели, варовици и др. с дебелина 450 m) (Петрова и др., 1994). *Равногорска* свита (туфи и лави на алкални трахити и отчасти на алкални базалтоиди с дебелина до 2000m). Нейният Маринкобски член е представен от туфи на алкални базалтоиди (Петрова и др., 1994). *Тънковска* свита (тънкопластови глинести варовици, мергели, аргилити, туфити и туфи). Тя е с условно приета кониас-сантонска възраст и дебелина от 1300 m (Петрова и др., 1994). *Медовска* свита е с кониас-сантонска възраст и дебелина от 1800 m. Представена е от дебелопластови и масивни псамитови, лапилови и бомбени туфи на алкални базалтоиди (Петрова и др., 1994). *Драгановска* свита (туфи и лави на алкални трахити и алкални базалтоиди). Дебелината ѝ е 1600 m, а възрастта ѝ се приема за сантонска (Петрова и др., 1994) и раннокампанска (Sinnyovsky, Sultanov, 1994). Към Бургаската група освен лавите и пирокластитите, които изграждат разреза на свитите, принадлежат и секущи тела от гърлов, суббулкански и интрузивен фацис - дайки, силове и интрузии (Петрова и др., 1994). *Еминската свита в района* е изградена от турбидитна алтернация на варовити глинени мергели, глинести варовици, алевролити и пясъчници с дебелина 700 m и възраст Късен Кампан (Sinnyovsky, Sultanov, 1994; Sinnyovsky, 2015).

Въгленосни са палеогенските седименти, които заемат широка площ западно от Бургаския залив (фиг. 1-I). Те покриват трансгресивно и дискордантно горно-кредните вулкански и седиментни скали. Възрастта им се определя като Среден Еоцен-Олигоцен. В Бургаския басейн са отделени две литостратиграфски единици: *Равнецка свита* - разполага се трансгресивно и дискордантно върху скалите на горната креда (фиг. 1-II). Изградена е от зелени и виолетово-червени глинени, в сред които се явяват неиздържани пластове от пясъци, пясъчници и конгломерати. Характерни за свитата са въглищните глинени и въглищата. Те са до 7 на брой (като неиздържани прослойки и лещи) в отделеното долно въгленосно ниво и два промишлени (А и Б) в горното въгленосно ниво (фиг. 1-II) (Петрова и др., 1994). Дебелината на свитата е до 300 m. Джуранов (1992) датира Равнецката свита като Среден-Късен Еоцен. *Мугриска свита* - разполага се върху Равнецката свита в централната част на Бургаската депресия (фиг. 1-II) (Петрова и др., 1994). Изградена е от сиви до сиво-резедави мергели с неиздържани пластове и лещи от варовици и конгломерати. Дебелината на свитата достига до 380 m. Възрастта е определена като късноеоценска (Джуранов, 1992).

Кватернерните наслаги обхващат главно долините на реките, речните устия и крайбрежната част на Бургаския залив. Поделят се на: морски, езерно-блатни и алувиални.

Тектонски строеж на басейна

Бургаският въглищен басейн представлява плитка синклинала (Бургаска синклинала) с посока изток-запад, усложнена от разседа (Йовчев, 1960). Дължината ѝ е 30 km по линията Поморие – Кръстина, а ширината – 5–10 km, като оста потъва в източна посока. Наклонът на бедрата на синклиналата достига 10-15°. В централната част се характеризира с намаляване на наклона до хоризонтално залягане на пластове. Горноеоценските седименти са разломени по площта на басейна, като амплитудата на разломите варира в широки граници - от 1-2 до десетки метри (Петрова и др., 1994).

Материал и методика на изследване

Пробите за химичните анализи на въглища са стрити до размери <250 µm в Лабораторията по органична петрология към катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми". За установяване на геохимичната характеристика, въглищата са опепелени при температура от 800°C в ЦНИЛ „Геохимия“. Главните елементи, изграждащи пепелта на въглищата са определени чрез силикатен анализ, съгласно стандарт ISO 11535-2002. За целта пепелта е приведена в разтворено състояние чрез третиране с азотна киселина, след което полученият разтвор (0,1-250ml) е анализиран на спектрален анализатор ICP-VISTA-MPX SIMULTANEOUS CCD. Количественото определяне на съответните оксиди е направено със стандартни вещества. Резултатите са обработени на персонален компютър като е извършен йерархичен клъстер анализ по средно претегления метод с програма STATISTICA®.

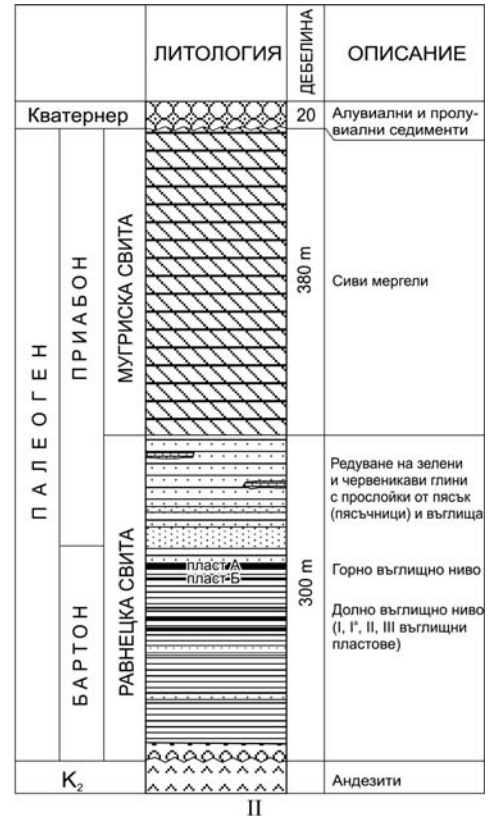
Резултати и обсъждане

Подхранване на древното торфено блато

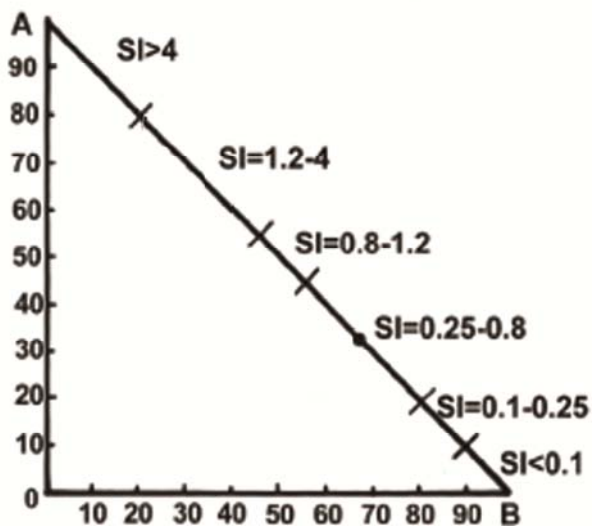
Обикновено Si, Al и Ti постъпват в торфеното блато с теригенен материал, а Ca, Mg, Fe, S, Mn, Na, K и P се пренасят предимно в разтворено състояние. Повишеното съдържание във въглищата на първите 3 елемента означава, че постъплението на теригенен материал е преобладаващо. Обратното, високата концентрация на Ca, Mg, Fe, S, Mn, K, Na и P може да се използва като белег за преобладаващо грунтово подхранване или наличие на паралични условия. Според Кортенски (2011) чрез съотношението на оксидите на двете групи елементи може да се определи индекс на подхранване на торфеното блато:

$$SI = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}{CaO + MgO + Fe_2O_3 + SO_3 + MnO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}$$

За Бургаския въглищен басейн изчисленият индекс на подхранване SI е 0,515. Той попада в отделения от Кортенски (2011) пети тип по подхранване, който се обособява в интервала на SI от 0,25 до 0,8 (фиг. 2).



Фиг. 1. Схематична геоложка карта на Бургаския басейн (I) с литостратиграфска колонка на Неозоя (II) (на основата на геоложката карта на България, М 1:100 000)



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

За този тип е характерно, че подхранването е смесено като относителните дялове на подземното подхранване и подхранването с теригенен материал са съизмерими. Бреговата ивица е изградена от различни по състав скали. При отсъствие на карбонатни скали е възможно торфеното блато да е било подложено на морска трансгресия. (Кортенски, 2011). Присъствието на карбонатните скали в бреговата ивица на торфеното блато за Бургаския басейн е ограничено, поради което се потвърждава морският

фациес по време на торфогенезата. Като се има предвид, че пепелното съдържание не е високо, то не може да се допуска, че самото торфено блато е било подложено на морска трансгресия. Вероятно торфонатрупването се е осъществявало в крайбрежноморски условия и соленоводна среда. Сравнително високата стойност на индекса на подхранване показва, че торфеното блато не е имало постоянна връзка с морския басейн и част от подхранването е било с теригенен материал от повърхностни води.

Киселинност на средата в торфеното блато

Киселинността на средата в древното торфено блато е определена чрез химичния състав на въглищната пепел на диаграмата на киселинността по Кортенски (1986). На ординатата на диаграмата се нанася коефициент на киселинност на минералната част на въглищата (K_k), който се определя като следното съотношение:

$$K_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + SO_3 + P_2O_5}{CaO + MgO + Fe_2O_3 + MnO + Na_2O + K_2O}$$

Съпоставяйки този коефициент с пепелното съдържание на изследваните проби върху диаграмата може приблизително да се определи киселинността на средата, в която е ставало торфонатрупването в конкретния случай. От разположението на точките върху диаграмата на киселинността на средата (фиг. 3а) се вижда, че през по-голямата част от торфонатрупването средата е била кисела. Като се има предвид казаното по-горе за обстановката в торфеното блато и отсъствието на постоянна връзка с морския басейн, то киселата среда е напълно обяснима. Постъпващите повърхностни води в

известна степен са опреснявали торфените води, поради което те не са могли да неутрализират в голяма степен образуваните при торфогенезата хумусни киселини. Данни за пресноводен приток в торфеното блато, който оказва влияние върху pH и Eh на средата привеждат и Bechtel et al. (2005).

Характеристика на установените пепелообразуващи елементи

Натрий. Съдържанието на Na във въглищната пепел на бургаските въглища надвишава кларка по Finkelman (1994) 2,9 пъти (табл. 1). Причините за висока концентрация на Na може да бъдат няколко. Според Kessler et al. (1967) такава може да бъде морска трансгресия, а според Slansky (1985) постъпление с теригенен материал от оградните скали или с подземни води. В допълнение на това Beaton et al. (1991) посочва възможност за постъпление с вулканска пепел, а Ward (1992) съобщава, че в австралийски въглища основен източник на Na, Ca, Mg са водоносни хоризонти със солени води под въглищните пластове. Като се има предвид, казаното по-горе за торфеното блато, то морският фациес е основната причина за високото съдържание на елемента. На фигура 3б се вижда, че с увеличаване на пепелността, концентрацията на Na рязко намалява. Това определя високия отрицателен коефициент на корелация ($r = -0,77$; табл. 1, фиг. 3б) и определя преобладаващ органичен афинитет. Установената по-горе кисела среда благоприятства свързването на елемента с органичното вещество и образуването на хумати и фулвати, които според Войткевич и др. (1983), са типичната сорбционна форма на присъствие за Na. Според Ward (1992) той атакува предимно карбоксилните функционални групи в хумусните киселини. Част от органичната форма на присъствие може да бъде биогенна, тъй като съдържанието на Na в растения на суха маса е 0,12% (Bowen, 1966). Минералната форма на Na е в подчинено количество. Тя може да бъде свързана с глинестите минерали или други силикати, а Kortenski, Sotirov (2002) установяват висок коефициент на корелация (над +0,5) на Na със сулфидите и карбонатите.

Калций. Съдържанието на елемента в пепелта на бургаските въглища значително надвишава кларковото – 4,3 пъти (табл. 1). Основна причина за това е посочения по-горе морски фациес по време на торфогенеза. Концентрацията на Ca намалява с нарастване на пепелното съдържание на въглищата (фиг. 3в), поради което коефициентът му на корелация с пепелта е отрицателен, с висока стойност (табл.1). Това обуславя преобладаващ органичен афинитет. Органичната форма на Ca е биогенна и сорбционна. Съдържанието на елемента в растенията е 1,8% (Bowen, 1966), което обуславя биогенната му форма на присъствие. Сорбционната форма е свързана с хумати и фулвати (Войткевич и др., 1983). Поради преобладаващия органичен афинитет, минералната форма на Ca е възможна, но количеството в изследваните въглища не е голямо. Тя е свързана предимно със собствени карбонатни и сулфатни минерали, но елементът може да участва в състава и на други минерали. Така напр. като примес Ca се установява в сидерит до 5% и магнезит до 1% (Kortenski, 1992), а по принцип във въглищата са

установени и редица Ca-съдържащи силикати (Ward, 1992).

Таблица 1

Съдържание на пепелообразуващите елементи и техните оксиди в пепелта на бургаските въглища

Оксиди	Средно съдържание в пепелта, wt%	Коефициент на корелация с пепелта	Елемент	Средно съдържание в пепелта, (В) wt%	Кларк за въглищна пепел, wt% (Кв)*	В/Кв
Al ₂ O ₃	17,37	0,275	Al	9,20	11,45	0,80
Fe ₂ O ₃	14,18	0,565	Fe	9,93	9,92	1,00
MgO	1,97	-0,611	Mg	1,18	0,80	1,48
CaO	21,17	-0,633	Ca	15,16	3,51	4,32
TiO ₂	0,38	0,370	Ti	0,23	0,40	0,58
MnO	0,16	-0,155	Mn	0,12	0,06	2,00
Na ₂ O	2,4	-0,770	Na	1,78	0,61	2,92
SO ₃	25,92	-0,815	S	10,37	0,20	51,85
P ₂ O ₅	0,13	0,346	P	0,06	0,12	0,50
K ₂ O	0,15	0,379	K	0,12	1,37	0,09
SiO ₂	16,42	0,594	Si	7,67	20,61	0,37
A ^d	11,73					

Магнезий. Концентрацията на елемента надвишава 1,48 пъти кларковата (табл. 1). Основна причина за това е посочения по-горе морски фациес по време на торфогенеза. Концентрацията на Mg намалява с нарастване на пепелното съдържание на въглищата (фиг. 3г). Коефициентът му на корелация с пепелта е отрицателен (табл.1), като това показва преобладаващ органичен афинитет. Съдържанието му в растенията е 0,32% (Bowen, 1966), а в пепелта им - 7% (Войткевич и др., 1983), поради което е възможна биогенна форма. Сорбционната форма, подобно на Ca, е свързана с хумати и фулвати (Войткевич и др., 1983). Минералната форма на Mg е свързана предимно с карбонати, но е възможно да участва и в други минерали, напр. илит (Кортенски, 2011).

Сяра. В пепелта на изследваните въглища, сярата е с особено високо съдържание, надвишаващо над 50 пъти кларковото (табл. 1). Това е типично за морския фациес по време на торфогенезата. Органичният афинитет на S е преобладаващ, тъй като съдържанието ѝ намалява с увеличаване на пепелта (фиг. 3д), а коефициентът на корелация с нея е отрицателен (табл. 1). Киселата среда в торфеното блато е причина сярата да се фиксира предимно в органичното вещество. По данни на Kostova, Markova (2005) количеството на Sorg варира от 1,2 до 10,0% (средно 2,8%), докато това на Spu е много по-малко – от 0,5 до 5,5 (средно 1,6%). Given and Wyss (1961) посочват тиолите, сулфидите, тиофените и тиопироните като основни органични форми на сярата във въглищата. Тиолите реагират с алкални разтвори и това може да обясни високата корелация на S и Ca (фиг. 4) в бургаските въглища. Съдържанието на елемента в растителна пепел е 5% (Войткевич и др., 1983), така че е възможна и биогенна форма. Минералната форма на S е свързана предимно с пирита, но част от количеството ѝ се дължи и

на сулфатите.

Манган. Манганът също е с надкларково (2 пъти) съдържание (табл. 1). Коефициентът му на корелация с пепелта е със стойност под граничната, което определя смесен афинитет. Поради това, количеството на органичната му (като комплексни метало-органични съединения) и минералната му (най-често като карбонати) форма на присъствие е почти еднакво. Концентрацията на Mn не се влияе съществено от пепелното съдържание (фиг. 3е).

Алуминий. Съдържанието му е малко по-ниско от кларка (табл. 1). Причина за това е, че Al постъпва с теригения материал от повърхностното подхранване. Последното явно не е било особено активно, тъй като пепелното съдържание е ниско. Коефициентът на корелация с пепелното съдържание е положителен (табл.1, фиг. 2ж), но със стойност по-ниска от граничната ($\pm 0,52$), което определя смесен афинитет. Минералната форма на присъствие е свързана предимно с глинести минерали. Основна органична форма на Al е сорбционната, която според Юдович, Кетрис (2002) е резултат на свързването на Al с хумусните киселини като много устойчиви хумати или хелати.

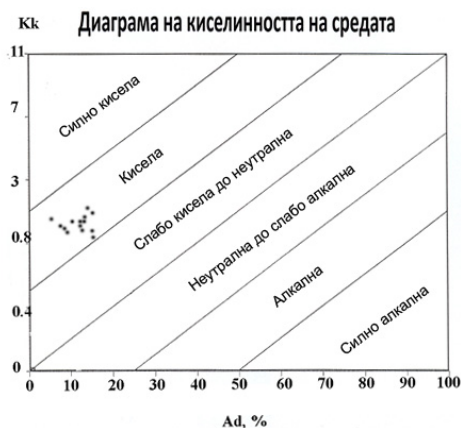
Фосфор. В пепелта на бургаските въглища съдържанието на фосфор е 2 пъти по-ниско от кларковото (табл. 1). То не се променя съществено (с изключение на една проба) с увеличаване на пепелността (фиг. 2з). Стойността на коефициента на корелация с пепелното съдържание е по-ниска от граничната, макар положителна и определя смесен афинитет на елемента. Органичната форма на P може да бъде биогенна и сорбционна. Биогенната форма на елемента се дължи на белтъчните съединения на растенията. Според Юдович и др. (1985) сорбционната форма на P е свързана със сорбционната форма на Fe, Ca или Mg. Минералната форма е свързана или със собствени минерали или е резултат от абсорбция от глинестото вещество във въглищата.

Титан. Концентрацията и на този елемент е подкларкова (табл. 1). Афинитетът му е смесен, тъй като коефициентът

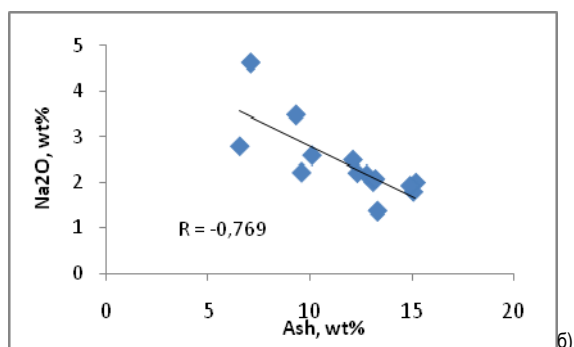
му на корелация с пепелното съдържание, макар и положителен, е със стойност по-ниска от граничната. Концентрацията на P остава почти постоянно с нарастване на пепелността (с изключение на две проби) (фиг. 3а). Количеството на органичната и минералната форма на P са съизмерими. Изследванията на Ескенази (1972) доказват, че част от съдържанието на елемента е свързано с хумати, а останалата част от сорбционната му форма – с комплексни елементо-органични съединения. Минералната форма на Ti в изследваните въглища е свързана предимно с рутил, титанит и глинестите минерали.

Калий. Съдържанието на K е повече от 10 пъти, по-ниско от кларковото (табл. 1). Въпреки, че коефициентът на корелация с пепелта е със стойност по-ниска от граничната, се наблюдава, макар и слабо, повишаване на концентрацията на елемента с увеличаване на пепелността (фиг. 3б). Може да се приеме, че K има макар и слабо преобладаващ неорганичен афинитет. Минералната му форма е свързана с глинестите минерали и предимно с илита. Органичната форма може да бъде биогенна, тъй като растенията съдържат 1,4% K (Bowen, 1966) и сорбционна, която според Войткевич и др. (1983), е като хумати или фулвати.

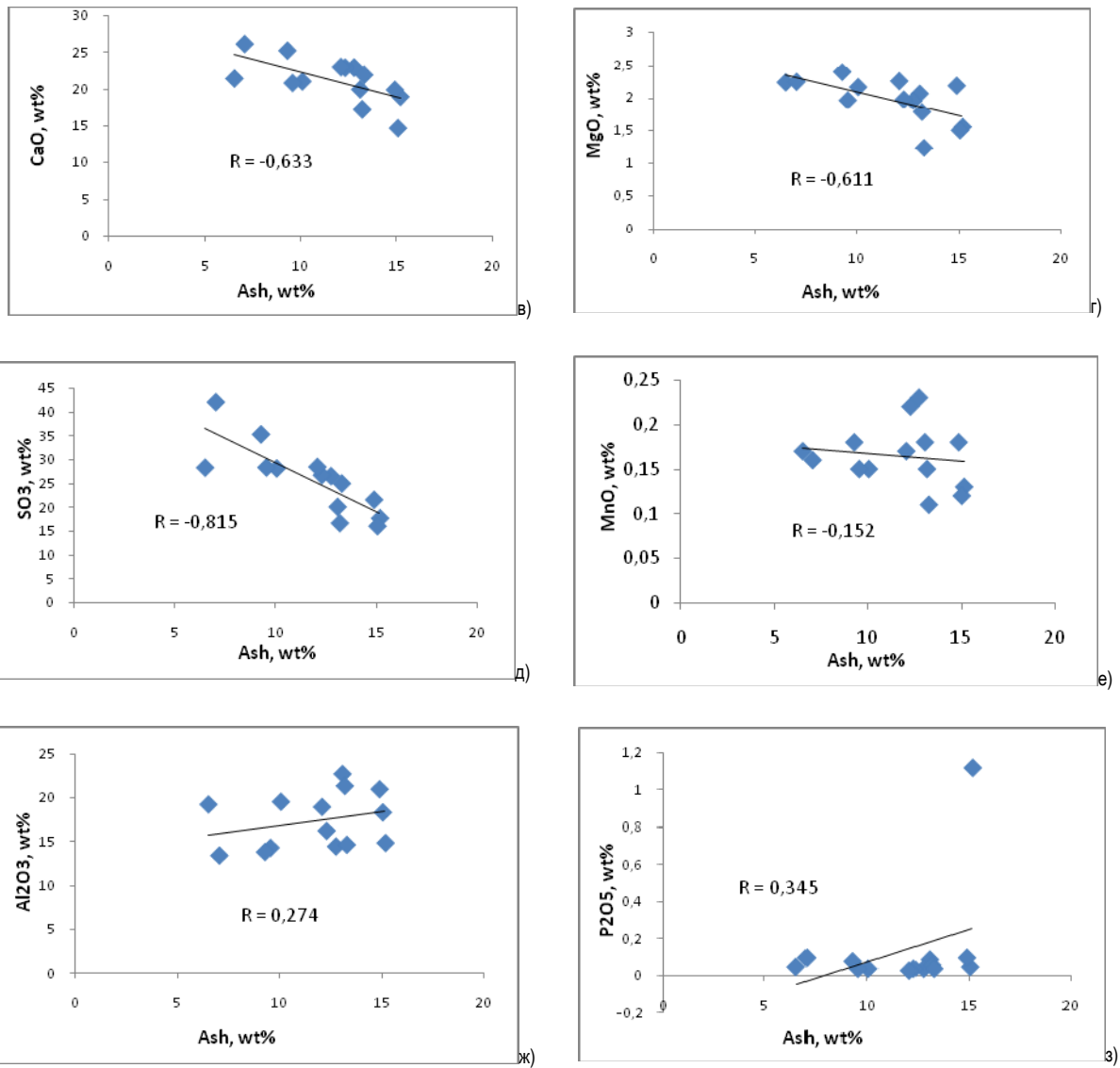
Желязо. Средната концентрация на елемента е равна на кларка (табл. 1), но в отделни проби, със сравнително по-високо пепелно съдържание, значително го надвишава (фиг. 3в). Коефициентът на корелация с пепелта, със сравнително висока стойност, е положителен, което се обуславя от преобладаващия неорганичен афинитет на Fe в бургаските въглища. Минералната форма на Fe е свързана със сулфиди и най-вече пирит, който (и особено фрамбоидалната му разновидност) е много характерен за блата с морски фацис. Непубликувани петрографски изследвания на авторите установяват до 12-15% пирит в бургаските въглища. Освен това Fe се среща под формата на карбонати и сулфати. Органичната форма на елемента е в подчинено количество и може да бъде предимно сорбционна, която според Войткевич и др. (1983), е като комплексни метало-органични съединения. Макар и с не особено високо съдържание, Fe присъства в растителните останки (средно около 0,014% по данни на Bowen, 1966), така че е възможна и биогенна органична форма.



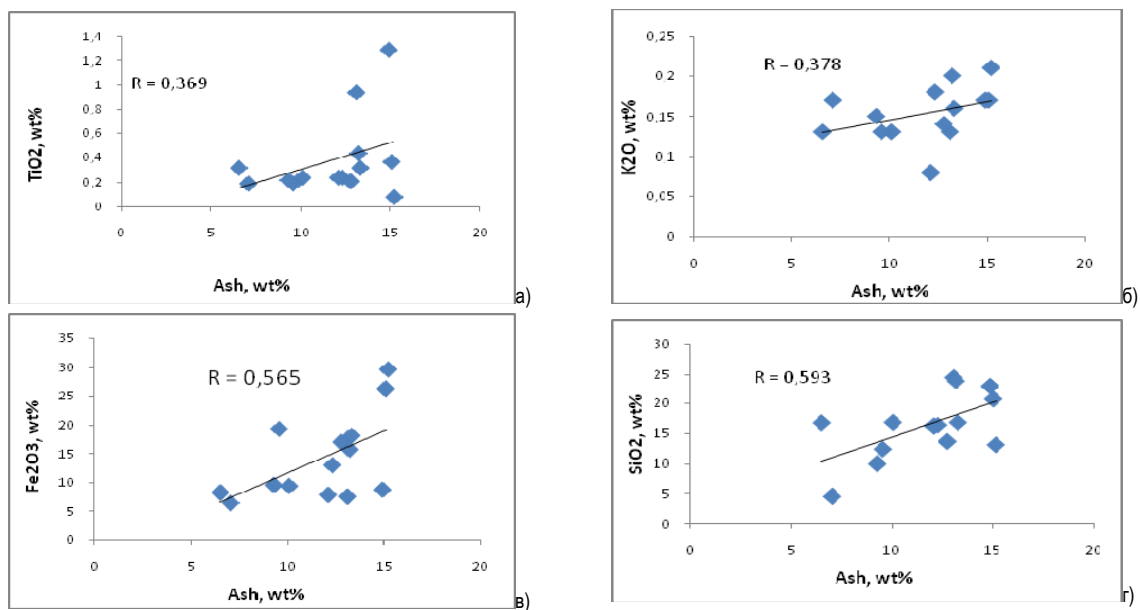
а)



б)



Фиг. 3. Диаграма на киселинността на средата и разпределение на пепелобразуващи елементи в зависимост от пепелното съдържание

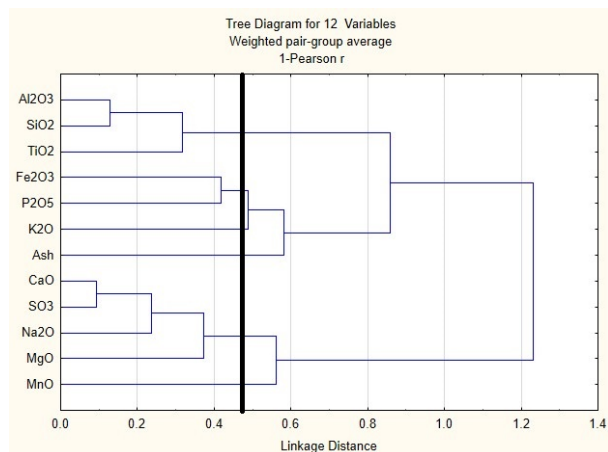


Фиг. 4. Разпределение на пепелобразуващи елементи в зависимост от пепелното съдържание

Силиций. Съдържанието на Si е много по-ниско от кларка (табл.1), което се дължи на малкото количество теригенен материал, постъпващ при повърхностното подхранване на торфеното блато. Това потвърждава тезата, че последното не е било подложено на трансгресия, която би внесла в него много минерално вещество и най-вече кварц. Както в редица въглища, така и в бургаските, Si е с преобладаващ неорганичен афинитет и съдържанието му нараства с увеличаване на пепелността (фиг. 3г). Това обуславя и по-ложителният му коефициент на корелация с нея. Преобладаващата му минерална форма е свързана с глинестите минерали. От последните органичните киселини в торфеното блато могат да извличат Si и по този начин да се образуват комплекси на Si с хумусните киселини (Юдович, Кетрис, 2002).

Асоциации пепелобразуващи елементи

Геохимичните асоциации са определени чрез клъстер-анализ, резултатите, от който са показани във вид на дендрограма на фигура 4. Отделят се 3 асоциации, при минимален статистически значим коефициент на корелация 0,52, като K и Mn остават извън тях. Алуминий-Si-Ti асоциация е резултат от минералната форма на присъствие на тези елементи, свързана с глинестите минерали. Групирането на Ca-S-Na-Mg асоциация и особено високият корелационен коефициент между S и Ca са обусловени от два фактора. Единият от тях е високата привързаност на тези елементи към органичното вещество, другият е минералната форма, тъй като Kostova, Markova (2005) откриват в бургаските въглища гипс Желязо-P асоциация е обусловена от установената от Юдович и др. (1985) връзка на сорбционната форма на P със сорбционната форма на Fe.



Фиг. 4. Дендрограма от клъстер анализ. Черната линия маркира граничния коефициент на корелация.

Заклучение

С извършените изследвания са установени съдържанията на 11 елемента. Обработката на данните от тяхното съдържание позволяват да се изчисли индекс на подхранване. От стойността му е установено, че древното торфено блато е било със смесено такова, с морско влияние. Поради ниското пепелно съдържание и подкларковата концентрация на Si, може да се допусне, че

торфеното блато не е било подложено на морска трансгресия. Вероятно торфонатрупването се е осъществявало в крайбрежно-морски условия и соленоводна среда, което определя морски фацис по време на торфогенезата. Сравнително високата стойност на индекса на подхранване, както и установената кисела среда в торфеното блато показват, че то не е имало постоянна връзка с морския басейн и част от подхранването е било с теригенен материал от повърхностни води. Установеният морски фацис обуславя високите концентрации на Ca, Na, Mn, Mg и особено на S, които надвишават кларка за въглищна пепел от 1,5 до 51,8 пъти. По-слабото повърхностно подхранване и особено малкото количество на внесения от него теригенен материал са причина за подкларковите концентрации K, Si, Al, Ti и P. Установените три асоциации, са обособени в следствие на сходната органична или минерална форма на елементите, включени в тях.

Литература

- Войткевич, Г.В., Л.Я. Кизильштейн и Ю.И. Холодков. *Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре.* М., Недра, 1983. - 154с.
- Вълчева, С. Петрология и геохимия на въглищните басейни в България. Петроложка характеристика на въглища от Бобовдолския басейн. - *Год. СУ*, 79, 1, 1990. - 55-70.
- Джуранов, С. Стратиграфия на еоценските серии в Бургаската област. *Сп. на БГД*, 53, 2, 1992. - 47-59.
- Ескенази, Г. Некоторые аспекты геохимии титана в процессе углеобразования. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 65, 1, 1972. - 177-199.
- Ескенази, Г., Е. Минчева. Елементи-примеси в углях Бургаского бассейна. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 77, 1, 1983. - 176-189.
- Коняров, Г. *Кафяви въглища в България.* Перник Държ. мини, 1932. - 302с.
- Кортенски, Й. *Елементи-примеси и пепелобразуващи елементи в български въглища,* С., Изд. Къща "Св. Ив. Рилски", 2011. - 253с.
- Петрова, А., Л. Михайлова, В. Василева. *Обяснителна записка към геоложка карта на България,* М 1:100 000, к.л. Бургас, 1994. - 42с.
- Узунов, Й. Геохимия ванадия в углеобразователном процессе. - *В: I Межд. геохим. конгресс. IV., 2, Осадочные процессы,* М., 1973. - 185-194.
- Узунов, Й. Ванадий в угольных бассейнах Болгарии. - *Geol. Balcan.*, 6, 2, 1976. - 35-61.
- Узунов, Й., Б. Караджова. Разпределение на редките и разсеяните елементи в продуктивния хоризонт на Бургаският басейн. - *Изв. Геол. инст. Сер. Геохим. минер. и петрогр.*, 17, 1968. - 21-31.
- Узунов, Й., Б. Караджова. Минералого геохимични изследвания на глинестите скали от въгленостния комплекс на Бургаският басейн. *Изв. Геол. инст. БАН*, 1969. - 87-104.
- Чернявска, С. Спорополенови зони в някои старотерциерни въгленосни седименти в България. - *Изв. ГИ, Страт. и литол.*, 19, 1970. - 79-100.
- Юдович, Я.Е., М.П. Кетрис, А.Б. Мерц. 1985. *Елементы-примеси в ископаемых углях.* М., Наука, 239 с.

- Юдович, Я.Е., М.П. Кетрис. *Неорганическое вещество углей*. Екатеринбург, Типогр. УрО РАН, 2002. - 421с.
- Beaton, A.P., F. Goodarzi, J. Potter. The petrography, mineralogy and geochemistry of a Paleocene lignite from southern Saskatchewan, Canada. - *Int. J. Coal Geol.*, 17, 1991. - 117-148.
- Bechtel, A., R. Sachsenhofer, A. Zdravkov, I. Kostova and R. Gratzner. Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria). - *Org. Geochemistry*, 36, 11, 2005. - 1498-1522.
- Bowen, H.L. *Trace Elements in Biogeochemistry*. N.Y. Acad. Press, London, 1966. - 235 pp.
- Finkelman, R.B. Abundance, source and mode occurrence of the inorganic constituents in coal. - In: O. Kural (Ed.), *Coal: Resources, Properties, Utilization, pollution*. Instambul Techn., University, 1994. - 115-125.
- Given, P. H., W. F. Wyss. The chemistry of sulfur in coal. - *British Coal Utilization Research Association Monthly Bulletin*, 25, 1961. - 165-179
- Kessler, M.F., O. Malan, F. Valeska. Beziehungen der Alkalimetallenur Stratigraphie und Flözidentifizierung der paralischen Kohlen becken. - *Glückauf Forschungsh.*, 28, 1967. - 149-154.
- Ketris, M.P., Ya.E. Yudovich. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. - *Int. J. Coal Geol.*, 78, 2, 2009. - 135-148.
- Kortenski, J. Carbonate minerals in Bulgarian coals with different degrees of coalification. - *Int. J. Coal Geol.*, 20, 1992. - 225-242.
- Kortenski, J., A. Sotirov. Trace and major elements content and distribution in Neogene lignite from Sofia basin, Bulgaria. - *Int. J. Coal Geol.*, 52, 2002. - 63-82.
- Kostova, I. and K. Markova. 2005. Organic petrology, mineralogy and depositional environment of the high sulphur Eocene Bourgas coal, Bulgaria. - *Rev. Bulg. Geol. Society, 80-th Anniversary*, 164-167.
- Markova, K., J. Kortenski. Oxidation level of subbituminous coal from Bourgas Basin (Bulgaria). - *Oxidations Communications*, 27, 2, 2004. - 434-443.
- Sinnyovsky, D., A. Soultanov. Biostratigraphy and sedimentology of the Emine Flysch Formation in the nearshore part of the East Balkan. - *C. R. de l'Acad. bulg. Sci.*, 47, 1, 1994. - 73-76.
- Sinnyovsky, D. Upper Cretaceous Calcareous Nannoplankton Biostratigraphy in Bulgaria. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, 2015. - 152 pp.
- Slansky, J.M. Geochemistry of high-temperature coal ashes and the sedimentary environment of the New South Wales coals, Australia. - *Int. J. Coal Geol.*, 5, 1985. - 339-376.
- Turekian, K.K., K.H. Wedepohl. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. - *Bull. Geol. Soc. of Amer.*, 72, 2, 1961. - 181-263.
- Ward, C. R. Mineral matter in Triassic and Tertiary low-rank coals from South Australia. - *Int. J. Coal Geol.*, 20, 1992. - 185-208.

Статията е рецензирана от проф. д-н Калинка Маркова и препоръчана за публикуване от кат. „Геология и проучване на полезни изкопаеми“.