

ПЕТРОГРАФИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НА ВЪГЛИЩА ОТ ПЧЕЛАРОВСКОТО НАХОДИЩЕ, ИЗТОЧНИ РОДОПИ I ЧАСТ. ПЕТРОГРАФСКА И МИНЕРАЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА

Ирена Костова

*Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, Катедра Геология, палеонтология и изкопаеми горива, 1000 София;
irenko@gea.uni-sofia.bg*

РЕЗЮМЕ. Изследвани са проби от находище Пчеларово. Въглищата са блестящи кафяви, високопепелни и високосерни. Цел на изследването е да се направи детайлна петрографска и минераложка характеристика на въглищата. За целта са извършени технически анализ, определяне на формите на сярата, Rock Eval пиролиза, измерване на отражателната способност на улминита, оптична и електронна микроскопия, снабдена с приставка за микроелементен анализ. Количественият мацерален анализ показва преобладаването на улминит и в по-малка степен на текстинит. От липоидните мацерали се наблюдават споринит, кутинит и резинит, а понякога и алгинит и липтодетринит. Инертинитовите мацерали са представени от фунгинит и рядко от семифузинит и инертотетринит. Минералният състав на въглищата е разнообразен. Най-голямо е съдържанието на пирит, кварц и илит. В по-малко количество се установяват каолинит, К фелдшпат, гипс, калцит и сидерит. Определени са и редица акцесорни минерали, чиято концентрация е <1 %. Разнообразният състав и повишеното съдържание на неорганично вещество в изследваните въглища е силно повлияно от активната вулканска и хидротермална дейност, която е протичала едновременно с процесите на торфогенеза и въглефикация, а също и от присъствието на Pb-Zn, Cu и полиметални минерализации в района на находището.

Ключови думи: Пчеларовско въглищно находище, мацерален състав, минерален състав.

PETROGRAPHY, MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF COAL FROM PCHELAROVO DEPOSIT, THE EASTERN RHODOPE PART I. PETROGRAPHICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION

Irena Kostova

Sofia University "St. Kliment Ohridski", Department of Geology, Paleontology and Fossil Fuels, 1000 Sofia; irenko@gea.uni-sofia.bg

ABSTRACT. Samples from Pchelarovo deposit were studied. The coals are subbituminous, with high ash and high sulfur content. The goal of the investigation is to perform detailed petrographical and mineralogical coal characterization. The following methods have been applied – proximate analysis, sulfur forms determinations, Rock Eval pyrolysis, ulminite reflectance measurement, optical and scanning electron microscopy, equipped with an appliance for microelemental analyses. The quantitative maceral analysis reveals that ulminite totally predominates and textinite also presents in smaller amount. Sporinite, cutinite, resinite and sometimes alginate and liptodetrinite were observed from the group of the liptinite macerals. The macerals from inertinite group are present from funginite, and rarely from semifusinite and inertodetrinite. The mineral coal composition shows that pyrite, quartz and illite are the main minerals in studied coals. The kaolinite, K feldspar, gypsum, calcite and siderite are present in lower amount. The numbers of accessory minerals, lower than 1 %, have been also determined. The variety of mineral composition and the increased content of an inorganic matter in studied coals is strongly influenced by the volcanic and hydrothermal activity, simultaneous with the peat formation and coalification process, and with the presence of Pb-Zn, Cu and polymetallic mineralization in the region of the Pchelarovo deposit.

Keywords: Pchelarovo coal deposit, maceral composition, mineral composition.

Въведение

Първото подробно описание на палеогенските въглища и въглепроявления в Източните Родопи е направено от Минчев и колектив през 60-те години на XX век (Минчев и др., 1964). В публикуваните от тях данни въглищните хоризонти и пластове са разгледани в контекста на конкретната геоложка обстановка на района и е направена стратиграфска подялба на седиментите. Изложено е схващането за съществуването на два въгленосни хоризонта, като въглищата в тях са с различна степен на въглефикация. Представени са данни за условията на въгленатрупване и е направена оценка на перспектив-

ността на Пчеларовското находище (Минчев и др., 1964). Съществува оскъдна информация за петрографията на въглищата от Пчеларовското находище. Кратка петрографска и геохимична характеристика на въглищата и въглепроявленията в Източните Родопи и изводи за обстановката на отлагането им, направени на базата на определяне на изотопите на сярата има в работата на Gouin et al. (2007).

Цел на настоящото изследване е да се извърши детайлна петрографска и минераложка характеристика на въглищата чрез прилагане на нови и съвременни изследователски методи.

Геоложка характеристика и въгленосност на находището

Пчеларовското находище се намира в Източните Родопи на 20 km северно от гр. Кърджали и заема площ от около 200 km². Подробна информация за геологията и въгленосността на басейна има в работите на Минчев и др. (1964) и Йорданов и др. (2008). Стратиграфията на находището се определя от характера на горноео-ценските въгленосни седименти, разположени върху пъстра подложка от протерозойски скали и покрита от пирокластични олигоценски материали. Протерозойската подложка е изградена от кристалинни скали, предимно двуслюдени и мусковитови гнайси и амфиболити и не се разкрива повсеместно. Стратиграфският разрез на въгленосната формация включва шест литоложки хоризонта, включени в две задруги – долна, преобладаващо континентална, и горна предимно морска. Възрастта и на двете задруги е определена като горноеоценска (приабонска).

Стратиграфската подялба на въгленосната формация е направена от Минчев и др. (1964) и включва основен моласов хоризонт, първи и втори въгленосен и надвъглищен мергелен хоризонт. *Основният моласов хоризонт* е развит в континентален фациес и включва пясъчници и разнокъсови конгломерати. Седиментите на *първия въгленосен хоризонт* са генетически нееднородни, като в западната и южната част на находището те са продукт на континентална сладководна седиментация, а в източната част на морска и лагунно-морска седиментация. В западната зона са съществували благоприятни условия за въглеобразуване и се формират въглищни пластове, а в източната зона се отлагат битумолити. Между двете зони съществува участък на преходна седиментация, която се характеризира с едновременно съществуване на битумолити и тънки въглищни прослойки. *Междинният моласов хоризонт* е изграден от пясъчници, конгломерати и валунни конгломерати. В неговите рамки съществуват две различни седиментационни зони, като континенталните образувания преобладават. *Вторият въгленосен хоризонт* има хетерогенен състав като разпространението на двете седиментационни зони е съществено изменено. Зоната с морска седиментация заема по-малка площ в източната част, но се разпростира нашироко в южната част на басейна. В западната и централна част на находището се формират въглищни пластове, на изток – мергели и пясъчници, а на юг – предимно варовици. По време на формиране на *надвъглищния мергелен хоризонт* двете седиментационни зони се ликвидират и материалите са почти изцяло изграден от монолитни морски седименти. Над него се разполагат седиментите на *флишоподобния хоризонт* изграден от грубокластичен и блоков материал, примесен с туфи, което свидетелства за начало на ефузивна дейност в съседен на находището район още преди началото на олигоцен. *Покривката на въгленосната формация* е изградена от наслаги с олигоценска възраст, които се разполагат върху еоценските седименти. Представена е от андезитови и латитови туфобрекчи, туфи, туфити, андезити, латити и по-рядко от варовици,

което бележи началото на интензивна вулканска дейност (Йорданов и др., 2008).

Въгленосността на находището се определя от континенталната задруга на приабона, като въглищните пластове и от двата хоризонта са включени в сладководните седименти. Във всеки въгленосен хоризонт са включени по три сложно развити въглищни пласта, като сумарната им дебелина е около 10 m. Дебелината на първия въгленосен хоризонт е 10-15 m в най-западната част на находището, а на изток достига 60-80 m. В него се установяват три въглищни пласта, които бързо променят дебелината и строежа си. Въглищата са определени като черни, газови (Минчев и др., 1964). Вторият въгленосен хоризонт, най-добре развит в района на с. Пчеларово, заема горните нива на континенталната седиментна задруга и също съдържа три въглищни пласта, от които първите два имат сложен строеж. Дебелината на въгленосния хоризонтът е непостоянна и се изменя от 10-15 до 50-60 m в различните части на басейна. Тук въглищата имат по-ниска степен на въглефикация от тези от първия хоризонт и са определени като кафяви блестящи (Минчев и др., 1964).

Методика на изследване

Опробвани са въглищните пластове от втори въгленосен хоризонт на находище Пчеларово, като са взети три въглищни проби от разкрития, разположени южно от с. Пчеларово. Извършени са комплексни петрографски и минераложки изследвания, които включват определяне на пепелното съдържание, формите на сярата, отражателна способност на улминита, оптична микроскопия, рентгенодифракционен анализ (XRD), сканираща електронна микроскопия, снабдена с приставка за микросондов елементен анализ.

Техническият анализ и формите на сярата са определени в лабораторията на Софийския университет, като за целта е приложена стандартна методика и съответните ISO стандарти. Измерването на отражателната способност на улминита е извършено в Университета в Льобен, Австрия, като са използвани апарати Rock Eval 6 и Leco. Количественият мацерален анализ е направен на микроскоп Leica DM 2 500 POL, в отразена и флуорисцентна светлина, при използване на маслена имерсия и обектив с увеличение x50.

Рентгенодифракционните измервания са осъществени на апарат Philips PW 3710. За диагностика, определяне на морфологията и химичният състав на минералите във въглищата е използван сканиращ електронен микроскоп, снабден със сонда за микроелементен анализ (EPMA) – Cameca SX100 Electron Microprobe с два вида детектори: 5 wavelength dispersive X-ray (WDX) и Bruker AX 4010 X Flash silicon draft energy dispersive X-ray (EDX) детектори. И в двата случая образците предварително са покрити с въглерод. Всички минераложки изследвания са осъществени в департамента по минералогия на Музея по естествена история в Лондон.

Резултати и дискусия

Обща характеристика и съдържание на сярата

Данните от основната характеристика на въглищата е представена в Таблица 1. Измерена е отражателната способност на улминита. Резултатите от изследването показват, че въглищата от втори хоризонт са с високо съдържание на обща сярата, а стойностите на отражателната способност на улминита показва, че по степен на въглефикация въглищата са кафяви блестящи.

Високото съдържание на сярата във въглищата от находище Пчеларово се обяснява с характера на палеосредата, в която се е осъществявало торфонатрупването, а впоследствие и въглефикацията. Факторите, които контролират постъпването на сярата в торфеното блато, свързването ѝ под формата на органични и неорганични съединения и увеличаване на съдържанието ѝ по време и след въглефикационните процеси са дискутирани многократно (Casagrande, 1987; Костова, 2005; Chou, 2012 и др.). От съществено значение е постъпването на морски води в торфеното блато, а също и след консолидацията на торфения пласт, по време на диагенетичните промени на въглищното вещество. Морските води са богати на сулфати, които веднъж постъпили в торфището започват да се редуцират от бактериите и образуват H_2S , полисулфиди и елементна S. Реакцията между H_2S и FeO води до образуване на микроскопични пиритни кристали и на макинаутит ($FeS_{0.9}$), който от своя страна реагира със S образувайки грейгит (Fe_3S_4), а впоследствие и фрамбоидален пирит. Редуцираните серни съединения взаимодействат с органичната материя и образуват органични сяросъдържащи съединения. По време на диагенезата се формира струпване от пиритни фрамбоиди и евхедрални кристали, разсеяни сред органичното вещество. Всички тези процеси водят до образуване на торф с високо съдържание на сярата, какъвто е и случаят с високосерните въглища от находище Пчеларово. Характерно за подобен тип въглища е високата концентрация на органична сярата, в сравнение със съдържанието на пиритна, факт, който се потвърждава и от настоящото изследване (табл. 1). Образуване на епигенетичен пирит и на други епигенетични сяросъдържащи съединения не е установено.

Мацерален състав на въглищата

Данните за петрографския състав на въглищата са представени в Таблица 1. Количественият мацерален анализ показва, че основната част от въглищното

вещество е изградено от мацерали от групата на хуминита и от минерални примеси. Неорганичното вещество съставлява около една трета от въглищната матрица, като съдържанието му се изменя от 27,7 до 31,2 % от общата маса.

Най-широко представени в органичното вещество са мацералите от групата на хуминита, които изграждат от 62,3 до 66,4 % от общата маса. Преобладаващо е присъствието на улминит, в по-малка степен на текстинит, докато атринит, денсинит, корпохуминит и гелинит се установяват в редки случаи. Улминитът се среща под формата на ивици, с дължина от 200-300 μm до няколко милиметра и ширина от 20-30 до 50-100 μm и лещи с дължина около 200-300 μm . Той образува тясна асоциация с фрамбоидалния и евхедралния пирит (фиг. 1,а,б,в,д). Текстинитът образува по-малки лещовидни тела с размери 20-30x40-50 μm (фиг. 1,г,д). От мацералите от подгрупата на детрохуминита, по-често срещан е атринитът, който е финнопримесен с неорганично вещество.

Липоидните мацерали включват споринит, кутинит, резинит, алгинит, липтодетринит и хлорофилинит. Споринитът е представен от микро- и макроспоринит, като микроспорите са единични, с размери до 20 μm (фиг. 1,е), а макроспорите са разкъсани и достигат дължина до 100-150 μm (фиг. 1,з). Кутинитът се наблюдава с характерната си издължена и назъбена от едната страна ивичеста форма, като дължината на ивиците достига до 100-200 μm (фиг. 1,ж), а в някои случаи и до 1-2 mm (фиг. 1,б). Резинитът се среща като отделни, най-често закръглени тела с размери 30x40 μm (фиг. 1,е,з), в асоциация с други липоидни мацерали и разпръснати сред детрохуминита. Установени са още алгинит, под формата на единични тела с размери 10-15 μm (фиг. 1,е), хлорофилинит, като микроскопични зърнести маси и в асоциация с кутинит (фиг. 1,ж) и липтодетринит (фиг. 1,е), които особено добре се наблюдават във флуорисцентна светлина.

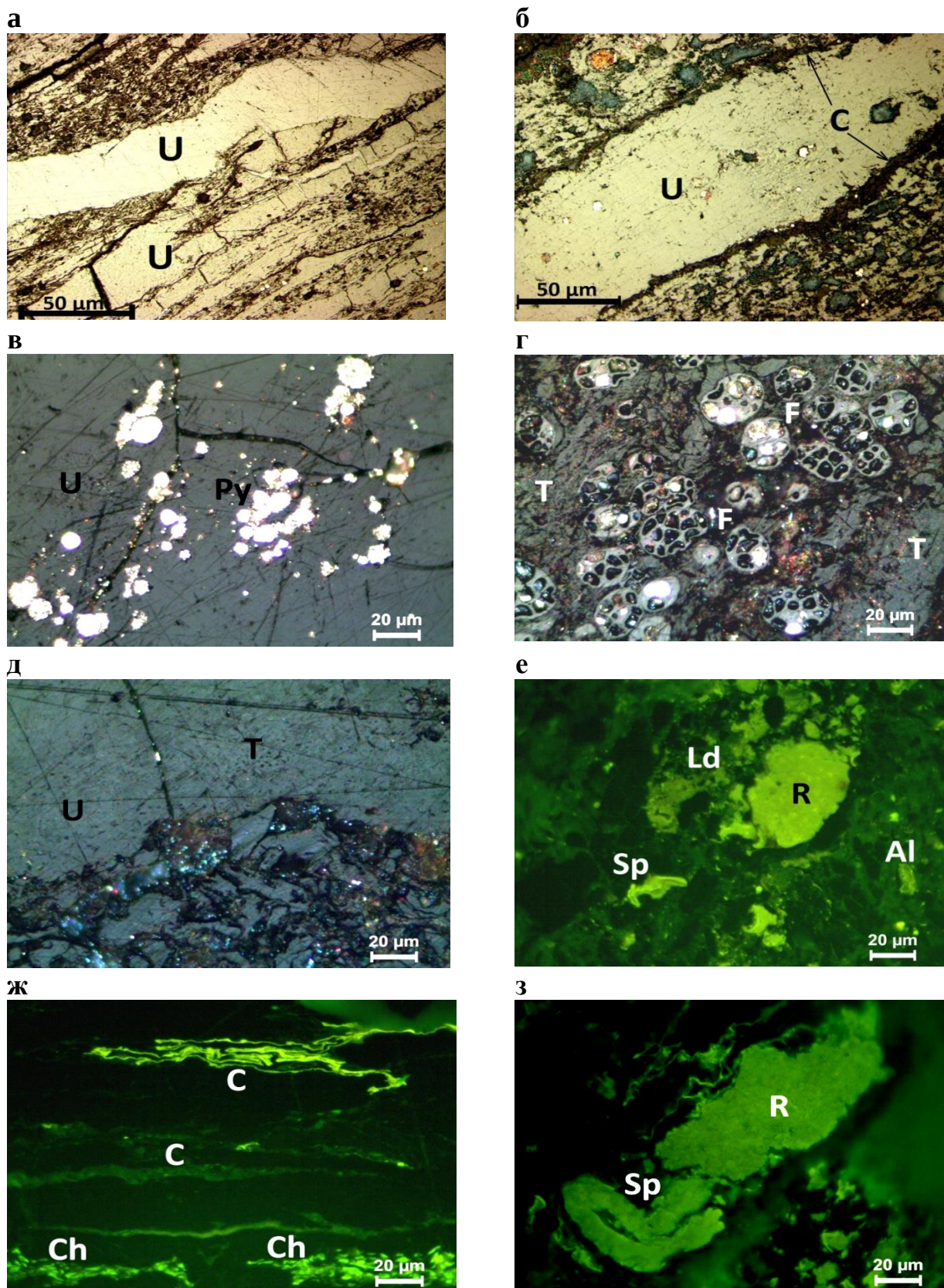
От мацералите от групата на инертинита се установява основно фунгинит и по-рядко семифузинит и инертдетринит. Фунгинитът е цял, с размери от 5-10 до 20-25 μm , по правило е многокамерен, като отделните камерки са празни или запълнени от пирит или други минерални примеси (фиг. 1,г). Срещат се и едно- и двукамерен фунгинит, като най-дребните фунги са разкъсани. Семифузинитът се наблюдава рядко и размерите на телата му варират от 50 до 100-200 μm .

Таблица 1.

Основна характеристика на въглищата от Пчеларовското находище

Проби	Форми на сярата (a), wt%				Пепелно съдър- жание wt %	TOC (%)	Tmax (°C)	HI	Ro (%)	Средно Ro, %	Петрографски състав			
	S _t	S _{py}	S _{sulf}	S _{org}							H	L	I	M
1	6,02	1,76	0,59	3,67	39,13	30,38	415	93,15	0,49		65,7	3,8	2,8	27,7
2	5,96	1,65	0,78	3,53	48,17	30,50	420	94,43	0,48	0,48	62,3	4,6	1,9	31,2
3	4,98	1,65	0,35	2,98	45,22	30,42	419	94,67	0,47		66,4	2,9	2,1	28,6

а – на аналитична маса; TOC – общ органичен въглерод; HI – водороден индекс; Ro – отражателна способност на улминита.



Фиг. 1. Петрографски състав на възлищата от Пчеларовското находище. Оптична микроскопия, отразена светлина. а) улминитови (U) ивици и лещи; б) лещи от улминит (U) с разпръснат сред нея пирит, а по краищата ѝ кутинит (C); в) улминит (U) и разпръснат сред него фрамбоидален и евхедрален пирит (Py); г) фунгинит, преобладаващо многокамерен (F) сред текстинит (T), като камерите на фунгинита са празни или запълнени с пирит и други минерали; д) текстинит (T) и улминит (U); е) споринит (Sp), резинит (R), алгинит (Al) и липтодетринит (Ld) (флуоресцентна светлина); ж) кутинит (C) и хлорофилинит (Ch) (флуоресцентна светлина); з) макроспоринит (Sp) и резинит (R) (флуоресцентна светлина).

Минерален състав на въглищата

Във въглищата от пчеларовското находище се установяват редица сулфидни, сулфатни, силикатни, карбонатни, фосфатни, оксидни и хидрооксидни минерали и други неорганични фази.

Резултатите показват, че главни (> 3 %) и второстепенни (1-3 %) минерали са пирит, кварц, каолинит, илит, К-фелдшпат, гипс, калцит и сидерит, като най-разпространени са пирит, кварц и глинестите минерали (каолинит и илит). Групата на акцесорните минерали и фази (< 1 %) включва грейгит, сфалерит, хематит, магнетит, титаномангнетит, гьотит, корунд, рутил, серицит, мусковит, плагиоклаз, циркон, амфибол, ярозит, сомолнокит, барит, манганокалцит, доломит, родохрозит, апатит и вулканско стъкло.

Сулфидни минерали

Сулфидите са представени от пирит, грейгит и сфалерит, които се намират в тясна връзка с органичното вещество. Най-голямо е количеството на пирита, който се установява почти повсеместно в разглежданите въглища. Той най-често асоциира с улминита (фиг. 2,а,в,г,е) или другите мацерали от групата на хуминита (фиг. 3,а), но се среща и финно-примесен с глинести минерали, кварц и фелдшпат, а понякога и с калцит (фиг. 2,б,г; фиг. 3,а). Наблюдават се две форми на пирита – евхедрален и фрамбоидален. Евхедралният пирит образува добре остенени кристали с кубична, октаедрична, пентагондодекаедрична или кубоктаедрична форма и размери от 0.1 до 8-10 μm (фиг. 2,г,д,е,ж, з; фиг. 3,а). Освен това се установяват и закръглени или ъгловати зърна с размери от 1 до 5 μm . Фрамбоидалният пирит е с размери от 4-5 до 15-20 μm , като най-често срещаните фрамбоиди са с големина около 10 μm (фиг. 2,а,б,в,г,д). Всеки фрамбоид е изграден от пиритни кристалчета с размери по-малки от 1 μm и с октаедричен хабитус. Фрамбоидалният и евхедралният пирит често е групиран, като по този начин образува струпвания под формата на лещи и прослойки сред органичното вещество (фиг. 2,а,б,г,д,е,ж,з; фиг. 3,а) или формира поликристални агрегати с глинестите минерали и кварца или с карбонатните минерали (фиг. 2,б,г; фиг. 3,а). Пиритни зърна и микроскопичните кристали често запълват клетъчните отвори на растителните тъкани или други празнини във въглищната матрица (фиг. 2, в).

Грейгитът винаги се установява в тясна асоциация с пирита (фиг. 2,д). Подобна асоциация е генетично обусловена от изказаната от Chou (2012) теория за произхода на Fe-сулфиди и фрамбоидалния пирит в торфените блатата, според която по време на ранната диагенеза, в редукционна среда, Fe^{3+} от глините се редуцират до Fe^{2+} , вероятно с помощта на сулфат-редуциращите бактерии, реагира с H_2S , което води до образуване на FeS. Fe-моносулфид взаимодейства с елементната S и образува няколко сулфидни съединения – от макинаут $[\text{FeS}_0.9}]$ през грейгит $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ до фрамбоидален пирит $[\text{FeS}_2]$. Съществуват четири етапа през които преминава образуването на фрамбоидалния пирит: (1) формиране на Fe-сулфид; (2) реакция, която води до образуване на грейгит; (3) формиране на монокристали на грейгита; (4) заместване на грейгита от пирит (Wilkin and Bernes, 1997). Единичните пиритни кристали се формират

при взаимодействие на FeS с полисулфидните съединения, а пиритните фрамбоиди се образуват по-късно в торфеното блато, но преди консолидацията на торфа (Luther, 1991). Сфалерита се среща като отделни кристали с размери 1-2 μm сред улминита.

Характерната форма на присъствие на пирита и другите сулфидни минерали, които се явяват финно-смесени с органичното вещество и по-точно с мацералите от групата на хуминита показва, че те са със сингенетично-диагенетичен произход. Епигенетичен пирит не се наблюдава.

Оксиди и хидрооксиди

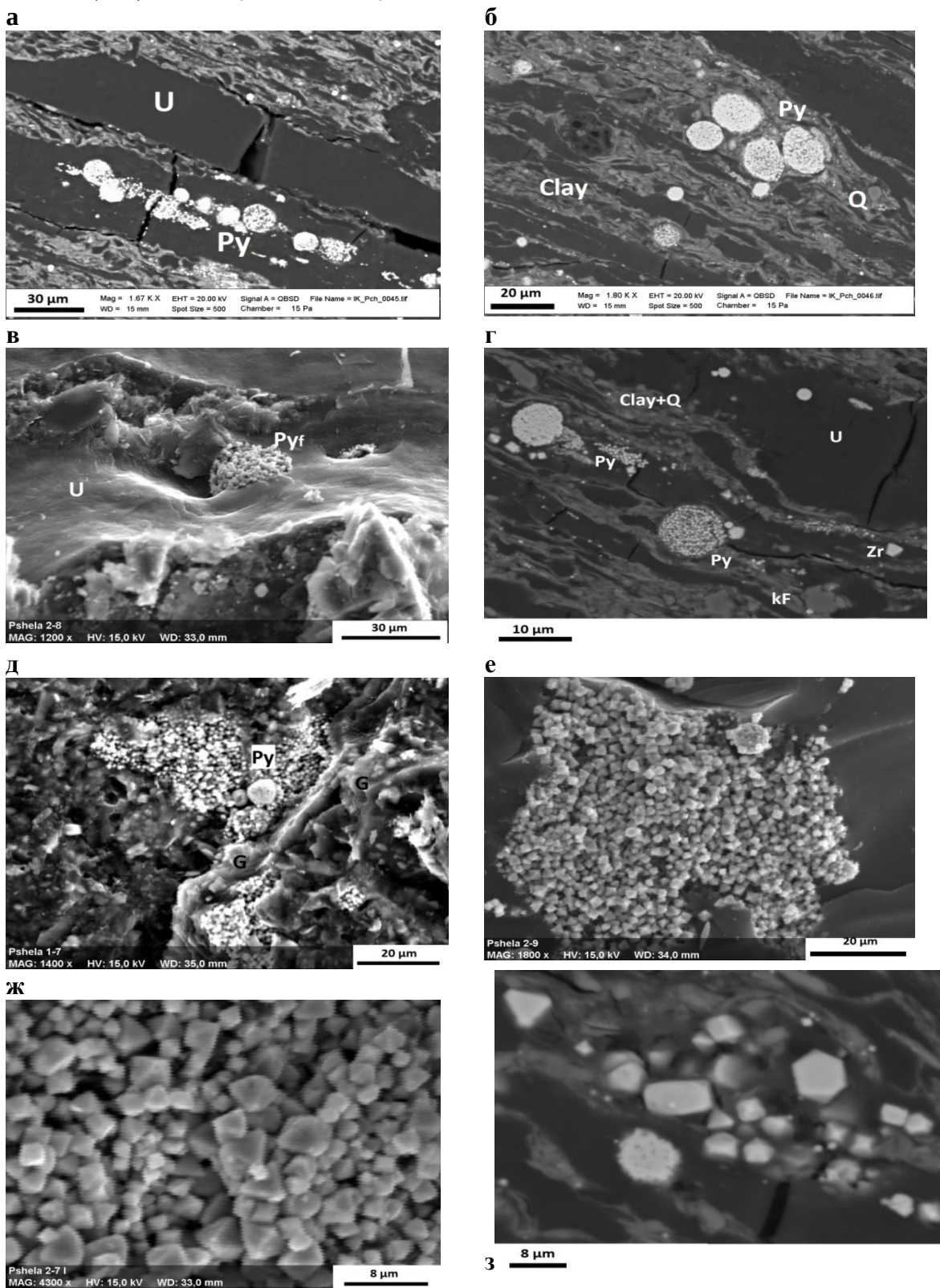
Fe-оксиди и хидрооксиди се наблюдават като кори по микропукнатини или покриват въглищното вещество, по повърхности, които са били изложени продължително време на атмосферно влияние (фиг. 3,г). Срещат се още като отделни зърна с размери от 5 до 15 μm (корунд, магнетит, рутил) и призматични кристали с размери около 40 μm (хематит и титаномангнетит), разпръснати сред органичното вещество. Формата им на присъствие в изследваните образци говори за това, че те са продукт от изветрителни процеси или имат детритусен произход и са внесени в торфеното блато от околната провинция, богата на Fe-Zn и Cu-орудявания.

Силикати

Кварцът, каолинитът, илитът и К-фелдшпат са основните силикатни минерали. Кварцът се наблюдава повсеместно под формата на полузакръглени или ъгловати зърна, разпръснати сред органичното вещество или в състава на полиминерални агрегати, заедно с пирита, глинестите минерали, К-фелдшпат, други силикатни минерали (плагиоклаз, циркон, амфибол) или с калцита и сидерита (фиг. 2,б,г и 4,а,б,в). Размерите на кварцовите зърна варират в широки граници от 1-2 до 50-60 μm . Освен кварц, се установяват още опал и кристобалит. Те имат сфероидална форма и размерите им варират от 1 до 15 μm . За разлика от кварца, чиито произход най-вероятно е детритусен, то произходът на опала и кристобалита е свързан най-вероятно с олигоценската вулканската дейност, която се е извършвала в близост до района на находището. Мусковитът се среща като отделни люспи с размери от 30-40 до 100-150 μm , амфиболът образува призматични кристали с ширина 40-50 μm и дължина до 200-300 μm , а цирконът формира късопризматични кристали с размери от 1 до 5 μm (фиг. 2,г). Предполага се, че произходът на посочените минералите е преобладаващо детритусен. Каолинитът и илитът, които са широко разпространени в разглежданите въглища и за които се предполага автогенен, но и детритусен произход се срещат финно диспергирани сред органичното вещество и/или в състава на поликристални прослойки и лещи сред въглищната матрица. Каолинитът образува псевдохекса-гонални кристални агрегати с размери от 1 до 5 μm (фиг. 3,в), а илитът се среща под формата на отделни люспи или дългопризматични кристали с дължина 1-2 μm , които също образуват своеобразни агрегати (фиг. 3,б). Глинестите минерали се наблюдават в тясна връзка с кварц, пирит, К-фелдшпат, гипс, калцит и редица други минерали (фиг. 2,б,г и 3,а,б,в). Плагиоклазът и К-фелдшпата се срещат като отделни зърна (от 1 до 150 μm) или под формата на късо (до 20

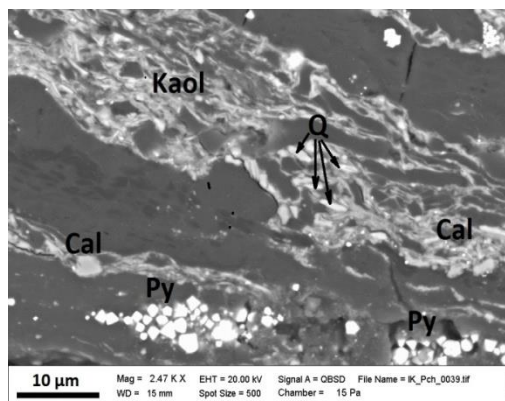
μm) или дълго-призматични (до 200 μm) кристали (фиг. 2,г). За тях е характерно, че са силно променени и отчасти заместени от серицит и глинести минерали. Подобна промяна на плагиоклаза и К-фелдшпати е описана от Vassilev et al. (1995) за възглещата от находище Вълче

поле. То е разположено в непосредствена близост и е сходно с пчеларовското находище, като авторите отдават промяната на споменатите минерали с магматичния им произход.

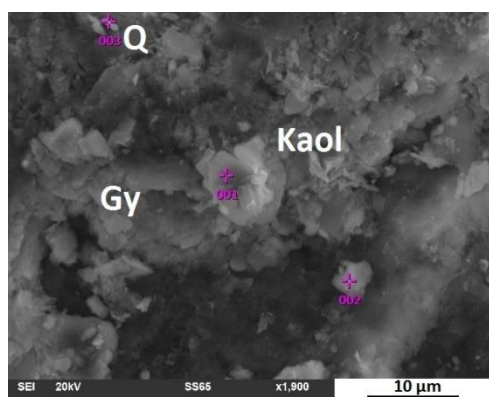


Фиг. 2. Минерали във възглещата от Пчеларовското находище. Сканираща електронна микроскопия, отразени електрони. а) пиритна леща (Py), съставена предимно от фрамбоидален пирит сред улминит (U); б) асоциация между фрамбоидален пирит (Py), глинести минерали (Clay) и кварц (Q); в) пиритен фрамбоид (Py), запълващ клетъчен отвор; г) пиритни фрамбоиди (Py), дребни пиритни кристали, циркон (Zr), К-фелдшпат (kF) и кварцови зърна (Q), разпръснати сред органично и глинесто вещество; д) пирит (Py) и грейгит (G) в тясна асоциация с органично вещество; е) струпване на пиритни кристали сред органично вещество (Py); ж) евхедрални пиритни кристали с октаедрична и куб-октаедрична форма; з) пиритен фрамбоид и добре остенени пиритни кристали с кубична, октаедрична и куб-октаедрична форма сред органично вещество.

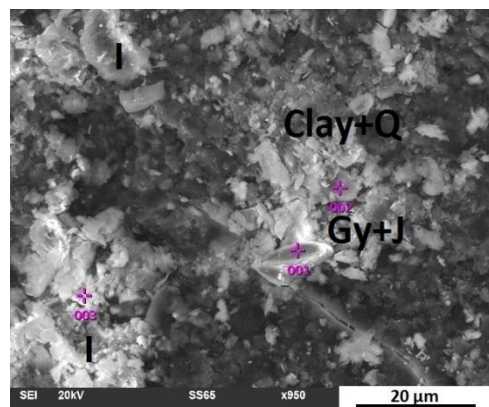
a



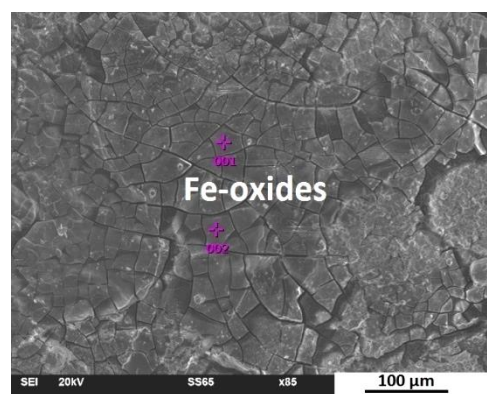
b



б



г



Фиг.3. Минерали във въглища от Пчеларовското находище. Сканираща електронна микроскопия. Отразени електрони. а) минерална прослойка, съставена от каолинит (Kaol), кварц (Q) и калцит (Cal) и малки пиритни лещи (Py), разсеяни сред органичното вещество; б) минерални прослойки и лещи, съставени от илит (I) и кварц (Q) в асоциация с гипс (Gy) и ярозит (J); в) струпване от каолинит (Kaol), кварц (Q) и гипс (Gy); г) криптокристална кора от Fe оксиди и хидрооксиди.

Сулфати

Най-често срещаният сулфатен минерал е гипсът, но се установяват още и ярозит, сомолнокит и барит. Гипсът се наблюдава под формата на бели, подобни на пудра агрегати, изградени от късо- и дългопризматични кристали с размери съответно 5x10 μm и 1-2x100-150 μm. Ярозитът образува коломорфни кори и радиалнолъчести агрегати изградени от късо- или дългопризматични кристали, достигащи до 100 μm. Сулфатните минерали обикновено се наблюдават под формата на поликристални агрегати, които образуват лещи или запълват микропукнатини във въглищното вещество (фиг. 3,б,в). Счита се, че гипсът и останалите сулфати са продукт от окислението и промяната на сулфидните (най-вече на пирита) и карбонатни минерали, а също и резултат от разлагането на глините. Те могат да имат и епигенетичен произход, в случаите когато се отлагат от хидротермални разтвори.

Карбонати

Карбонатните минерали са представени основно от калцит и сидерит, но се установяват още манганокалцит, доломит и родохрозит. От тях наблюдавани под микроскоп са само калцит, сидерит и доломит. Калцитът и доломитът се установяват като отделни късове и зърна с размери около и под 5 μm, които образуват лещи и прослойки сред органичното вещество или запълват клетъчните отвори на

структурните мацерали (фиг. 3,а). Карбонатните минерали, в по-голямата си част, са сингенетични на торфообразуването, но е възможно отделни фрагменти да имат детритусен произход и да са внесени в торфеното блато от подхранващата провинция. Сидеритът се наблюдава под формата финнозърнести лещи сред органичното вещество, които очевидно са сингенетични по произход или под формата на сфероидални агрегати с размери около 5-10 μm, които най-вероятно са епигенетични и са образувани в резултат на отлагане от циркулиращи през микропукнатините на въглищните пластове разтвори.

Фосфати и други неорганични фази

От фосфатите е установен минералът апатит. Той е представен от късопризматични кристали с размери 5-10 x 15-20 μm, които могат да бъдат с детритусен или автогенен произход. Изказани са предположения, че автогенни фосфатни минерали могат да се формират по време на въглефикацияния процес, в резултат от взаимодействие между фосфора, отделен при разлагане на органичната материя и Ca и REE от циркулиращите разтвори (Vassilev et al., 1995). Наблюдавани са също фрагменти от вулканско стъкло, които представляват сферични или ъгловати късчета с размери около 20-30 μm, чиито произход най-вероятно е свързан с ефузивните скали от подхранващата провинция.

Резултатите, получени при минераложното изследване на пчеларовските въглища, показват несъмненото влияние, което активната вулканска дейност, синхронна с процесите на торфогенеза и въглефикация е имала върху образува-нето и спецификата не само на минералния, но и на геохимичния състав на въглища. В подкрепа на изказаното твърдение са и данните публикувани от Vassilev et al. (1995), за минералния и геохимичен състав на въглищата от находище Вълче поле. Двете находища са разположени в близост, формирани са по едно и също време, при сходни палеогеографски условия и са подхранвани от една и съща околна суша. За въглищата от двете находища може да се направи извода, че както минералният, така и геохимичният им състав е силно повлиян от проявилата се в непосредствена близост активна вулканска дейност и циркулиращите, в резултат на това, постамагматични хидротермални разтвори.

Заклучение

Петрографските изследвания на въглищата показват, че те са с високо съдържание на пепел и сяр, а по степен на въглефикация са кафяви блестящи. Количественият мацерален анализ показва, че преобладават мацералите от групата на хуминита – основно улминит и в по-малка степен текстинит. От липоидните мацерали се установяват споринит, кутинит и резинит, а алгинитът, липодетринитът и хлорофили-нитът се срещат в минимално количество. Инертинито-вите мацерали са представени от фунгинит, семифу-зинит и изключително рядко от инертдетринит.

Минералният състав на въглищата е разнообразен. Установени са сулфидни, силикатни, сулфатни, оксидни, карбонатни, хидрооксидни, фосфатни минерали и вулканско стъкло. Най-голямо е съдържанието на пирит, кварц и илит, а в по-малко количество се наблюдават каолинит, К фелдшпат, гипс, калцит и отчасти сидерит. Определени са и редица акцесорни минерали, чиято концентрация не надвишава 1 %. Разнообразният състав и повишеното съдържание на неорганично вещество в изследваните въглища е силно повлияно от активната вулканска и хидротермална дейност, която е протичала едновременно с процесите на торфогенеза и въглефикация, а също и от присъствието на оловно-цинкови, медни и полиметални минерализации в района на находище Пчеларово.

Acknowledgments: Изследването е осъществено със съдействието на програмата SYNTHESYS, финансирана от Европейския съюз и фонд научни изследвания на Софийски университет „Св. Кл. Охридски“ (проект № 108/2016).

References

- Йорданов, Б., С. Саров, С. Георгиев, В. Вълков, Е. Балканска, В. Гроздев, Р. Маринова, Н. Марков. – Обяснителна записка (картен лист Николово). В: *Геоложка карта на РБългария мащаб 1:50 000* (Ред. Б. Йорданов, С. Саров). София, 2008. - 104 с.
- Костова, И. Предпоставки за формиране на въглища с високо съдържание на сяр. Геохимично поведение на сярата в процеса на торфогенеза и ранна диагенеза. – *Геол. и минер. ресурси*, 6, 2005. – 13-18.
- Минчев, Д., А. Недялкова, С. Вълчева. Геология на въглищните басейни в България. Геология и въгленосност на Пчеларовското въглищно находище и Източните Родопи. – *Год. на Софийски университет*, 58, 1, 1963/1964. – 47-74.
- Casagrande, D. J. Sulphur in peat and coal. – In: *Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances*, Geol. Soc. Special Publication 32, (Scott, A.C., Ed.), 1987. – 87-105.
- Chou, C. L. Sulfur in coals: A review of geochemistry and origin. – *Int. J. Coal Geology*, 100, 2012. - 1-13.
- Gouin, J., C. Lerouge, Y. Deschamps, D. Widory, F. Laggoun-Defarge, M. Yossifova, Y. Yanev. Petrological and geochemical characterization of Ge-bearing coals from the Eastern Rhodopes, Bulgaria. - In: *Andrew, C. J., et al (Eds.), Digging Deeper, 9th Biennial SGA Meeting, Dublin, Ireland, vol. II*, 2007. - 1521-1524.
- Luther, G. W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. - *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 55, 1991. - 2839-2849.
- Vassilev, S., G. Eskenazy, M. Tarassov, V. Dimov. Mineralogy and geochemistry of vitrain lens with unique trace elements content from the Vulche Pole coal deposit, Bulgaria. – *Geol. Balc.*, 25, 3-4, 1995. – 111-124.
- Wilkin, R. T., H. L. Bernes. Formation processes of framboidal pyrite. – *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 61, 1997. - 323-339.

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