

ПЕТРОГРАФИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НА ВЪГЛИЩА ОТ ПЧЕЛАРОВСКОТО НАХОДИЩЕ, ИЗТОЧНИ РОДОПИ II ЧАСТ. ГЕОХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Ирена Костова

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

РЕЗЮМЕ. Изследвани са въглищни проби от находище Пчеларово. Въглищата са кафяви блестящи, високопепелни и високосерни. Цел на изследването е да се направи детайлна геохимична характеристика на пробите и да се установят елементите примеси в структурата на пирита. Приложени са следните методи: ICP-AES и ICP-MS за определяне на главните и елементите примеси във въглищата; определяне на формите на сярата и EPMA-WDX за диагностика на елементите в пирита. Във въглищата са установени 7 главни и 47 елементи-примеси, включително 15 REE. Резултатите показват висока концентрация на редица елементи. Съдържанието на U е около 30 пъти по-високо, а това на Cs около 25 пъти по-високо от средните стойности за въглища. От 10 до 12 пъти е повишено съдържанието на Mg, Cr, Ni и As, а от 5 до 8 пъти по-високи са концентрациите на Mo, Sb, K, W, Rb, V и Na. В структурата на пирита са установени елементите Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, As, Se и Pb. Съдържанията им са сравнени с концентрацията на същите елементи в пирити във въглища от други български и чужди басейни. Резултатите показва, повишено съдържание на Zn, Ni, Pb и Cd в пчеларовските въглища. Факторите, които контролират повишеното съдържание на елементите във въглищата и в пирита са вулканската и хидротермална дейност в района на находището, присъствието на редица Pb-Zn, Cu и полиметални минерализации в района, наличието на моласовите седименти, които благоприятстват циркулирането на поствулкански разтвори, а също и разположената в близост разломна зона.

Ключови думи: Пчеларовско въглищно находище, геохимия, съдържание на елементи примеси в пирит.

PETROGRAPHY, MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF COAL FROM PCHELAROVO DEPOSIT, THE EASTERN RHODOPE PART II. GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION

Irena Kostova

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

ABSTRACT. Coal 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 geochemical characteristics of bulk coals and to determine the trace elements in pyrite structures. For the purpose of the present study the following methods have been applied – ultimate analysis (ICP-AES), sulfur forms determination, ICP-MS and EPMA-WDX analysis. Seven major and 47 trace elements, including 15 REE were determined. The data show that there is a high concentration of number elements. The amount of U in coals is about 30 times higher and that of Cs is about 25 times higher than the average content for coals. The concentration of Mg, Cr, Ni and As is from 10 to 12 times higher and Mo, Sb, K, W, Rb, V and Na is from 5 to 8 times higher than average for coal. The elements Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, As, Se and Pb have been established in pyrite. The amount of these elements is compared with the amount of the same elements in other Bulgarian and worldwide coals. The data show an increased content of Zn, Ni, Pb and Cd in the Pchelarovo coals. The factors which controlled the higher concentrations of the elements in bulk coals and in pyrite are the presence of a hydrothermal and volcanic activity in the deposit's area, the presence of the Pb-Zn, Cu and polymetallic mineralizations in the region, the availability of molasse-type surrounding sediments which are permeable to circulating post-volcanic solutions and nearby situated fault zone.

Keywords: Pchelarovo coal deposit, geochemistry, trace elements in pyrite.

Въведение

Съществува оскъдна информация за въглищата от Пчеларовското находище. Първото и единствено 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., 1963, 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 перспективността на пчеларовското находище (Минчев и др., 1964). Данни за съдържанието на отделни елементи-примеси (V, Cr, Co, Ni, B, As, Sb, Ge, Ag, Be и др.) се срещат в работите на Ескенази и Минчева (1987); Eskenazy (1987, 1995a, 1995b, 1996, 2006; Eskenazy et al., 1994; Eskenazy and Mincheva, 1998). Кратка петроложка и геохимична характеристика на въглищата и въглепроявленията в Източните Родопи и изводи за обстановката по време на отлагането им, направени на базата на определяне на изотопите на сярата има в работата на Gouin et al.

(2007). Подробно описание на геологията на находището, стратиграфска подялба на въгленосните седименти и описание на въглищните хоризонти и пластове е дадено в първата част на настоящата работа Костова (2016).

Цел на изследване е да се извърши детайлна геохимична характеристика на въглищата и да се установят елементите-примеси в пирита чрез прилагане на нови и съвременни изследователски методи.

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 геохимични изследвания, които включват определяне на основните елементи (C, H и N) на въглищата, съдържанието на обща и видовете сяра, концентрацията на елементи-примеси във въглищата и количеството на елементи-примеси в пирита. За целта са приложени следните методи: ICP-AES (апарат Thermo iCap 6500 Duo) за определяне на основните елементи; стандартна химична методика в съответствие с ISO стандартите за определяне на сярата; ICP-MS (апарат Agilent 7700x) за определяне на елементите-примеси във въглищата и EPMA-WDX (апарат Cameca SX100 Electron Microprobe) за диагностика на елементите в пирита.

За определяне на съдържанието на някои вредни елементи-примеси в пиритни зърна и кристали, разпръснати сред въглищното вещество, е извършено 24-часово EPMA-WDX сканиране върху пирити в полирани въглищни проби, предварително покрити с въглерод. По този начин е установено съдържанието на Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, As, Se и Pb в осем пиритни обекта. Всички геохимични изследвания са осъществени в департамента по минералогия на Музея по естествена история в Лондон.

Резултати и дискусия

Обща характеристика на въглищата

С цел да се извърши основна характеристика на въглищата от Пчеларовското находище са определени съдържанието на пепел, концентрацията на основните елементи на органичното вещество (O, H, N), съдържанието на обща и видовете сяра, а също и на органичния въглерод. Извършена е Rock Eval пиролиза, измерена е T_{max} и е изчислен водородният индекс. Измерена е отражателната способност на улминита. Резултатите за съдържанието на основните елементи и видовете сяра са дадени в Таблица 1, а останалите данни, свързани с основната характеристика на въглищата са представени в Таблица 1 от първата част на настоящото изследване (Костова, 2016).

Резултатите показват, че въглищата от втори хоризонт са с високо съдържание на пепел (29,8-32,1 %), а стойностите на T_{max} (415-420 °C) и на отражателната способност на улминита (0,47-0,49 %) показват, че по степен на въглефикация те са кафяви блестящи. Въглищата са с високо съдържание на обща сяра (около 5-

6 wt %), като преобладаваща е органичната сяра (табл. 1). Произходът и разпределението на сярата в пчеларовските въглища подробно са дискутирани в първата част на статията (Костова, 2016).

Таблица 1.

Съдържание на основните елементи, общата и видовете сяра във въглища от пчеларовското находище

Проби	Елементен анализ (daf), wt%			Форми на сярата (a), wt%			
	C	H	N	S _t	S _{py}	S _{sulf}	S _{org}
1	31,9	4,04	0,41	6,02	1,76	0,59	3,67
2	29,8	3,12	0,56	5,96	1,65	0,78	3,53
3	32,1	3,97	0,53	4,98	1,65	0,35	2,98

a – на аналитична маса; daf – на суха и свободна от пепел маса.

Геохимична характеристика

Определено е съдържанието на 7 главни и 49 елементи-примеси, включително 15 редкоземни елементи (REE). Резултатите са показани в Таблица 2. Изчислен е факторът на обогатяване на елементите, който представлява отношение на количеството на даден елемент в изследваните въглища към кларка (средното съдържание на същия във въглища по света). Разпределението на елементите по фактор на обогатяване е отразено на фигура 1. Елементите условно са разделени на 5 групи: I) елементи, чието съдържание е по-ниско от стойността на кларка, II) елементи, чието съдържание е от 1 до 3 пъти по-високо от кларка, III) елементи със съдържание от 3 до 5 пъти по-високо от кларка, IV) елементи с концентрация от 5 до 10 пъти по-висока от кларка и V) елементи с концентрация 10 пъти и повече по-висока от кларка.

I група елементи:

$Nd_{0.9} > Sr_{0.8} = Pr_{0.8} > Zr_{0.7} > Ca_{0.4} = Ti_{0.4} > Hf_{0.3}$

II група елементи:

$Al_{2.9} > Th_{2.8} = Er_{2.8} > Yb_{2.7} > Co_{2.5} > Ga_{2.4} > Ge_{2.3} > Cd_{2.2} = Nb_{2.2} > Lu_{2.1} = Sn_{2.1}$

$Dy_{1.9} > Tb_{1.8} > Ta_{1.6} = P_{1.6} = Ho_{1.6} > Tl_{1.5} = Eu_{1.5} > Ba_{1.4} = Sm_{1.4} > Gd_{1.3} = Tm_{1.3}$

$Bi_{1.0} = La_{1.0} = Ce_{1.0} = Fe_{1.0}$

III група елементи:

$Cu_{4.1} > Zn_{3.9} > Y_{3.6} = Li_{3.6} > Mn_{3.4} = Pb_{3.4} > Be_{3.1} = Sc_{3.1}$

IV група елементи:

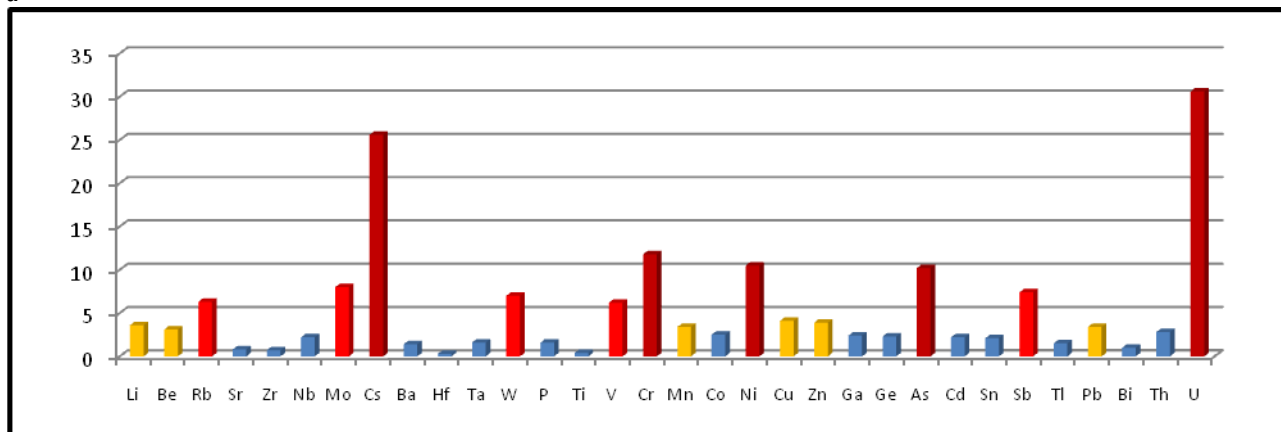
$Mo_{8.0} > Sb_{7.4} > K_{7.1} > W_{7.0} > Rb_{6.3} > V_{6.2} > Na_{5.3}$

V група елементи:

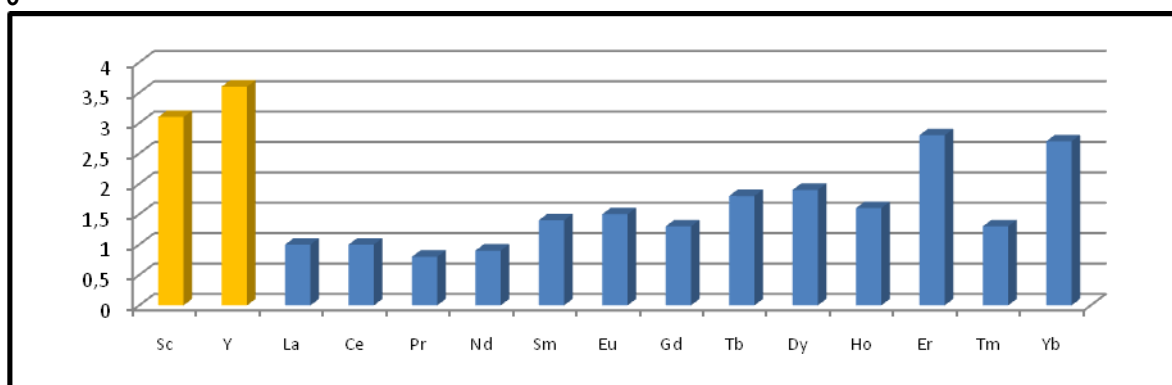
$U_{30.6} > Cs_{25.6} > Mg_{12.4} > Cr_{11.8} > Ni_{10.5} > As_{10.2}$

Данните показват, че с най-висока концентрация (10 пъти по-висока от кларка) са елементите U, Cs, Mg, Cr, Ni и As. Особено впечатление правят екстремно високите съдържания на U (30 пъти по-високо от кларка) и Cs (25 пъти по-високо от кларка). Десет пъти по-висока концентрация имат елементите As, Ni и Cr, а от 3 до 10 пъти по-висока - елементите Mo, Sb, K, W, Rb, V, Na, Cu, Zn, Y, Li, Mn, Pb, Be и Sc. Голяма част от изброените елементи (U, Cr, Ni, As, Mo, Sb, V, Cu, Zn, Mn, Pb, Be), а също и елементите Th, Co, Cd, Sn, Ti и Ba се отнасят към групата на вредните и потенциално токсични елементи, чието постъпване в атмосферата, при изгаряне на въглищата в ТЕЦ, оказва негативно влияние върху околната среда и човешкото здраве. Значителна част от тях лесно преминават във водоразтворима форма, което води до замърсяване на подземните водоизточници.

а



б



Фиг. 1. Разпределение на елементите-примеси (а) и REE (б) във въглища от Пчеларовското находище по фактор на обогатяване. Съдържание по-високо от кларка за въглищата: до 3 пъти - синьо; от 3 до 5 пъти - жълто; от 5 до 10 пъти – червено; > 10 пъти – тъмно червено,

Торият се концентрира основно в теригенните примеси на въглищата, най-вече в смесено-слоините глинести минерали и частично в органичното вещество. Според Goldschmit (1958) основното количество от Th в седиментния цикъл е утаен с глинестите седименти. За разлика от Th, U участва преимуществено в състава на органичните съединения (Ескенази, 1992). Изключително високото съдържание на U, а отчасти и на Th в изследваните въглища се потвърждава и от данни, публикувани от Ескенази (1992) за същите въглища. Предполага се, че това е свързано с вулканската активност в района на находището. Покривката на въгленосната формация на пчеларовското находище е представена от олигоценски пирокластични седименти, съставени предимно от андезити, андезитови туфобрекчи, туфи и туфити. Предполага се, че в резултат на циркулиране на поствулкански хидротермални разтвори през въглищните пластове от тях се извлича Th и най-вече на U (Ескенази, 1992).

Съществуват разнообразни форми на свързване на V, Cr, Ni и Co във въглищата – биогенна, органична, сулфидна и теригенна (Ескенази и Минчева, 1987). Биогенната форма е наследена от растенията въглеобразователи и е характерна за Co и Ni. Като елементи с незапълнени d-орбитали V, Cr, Co и Ni образуват разнообразни комплекси с органични лиганди, което обяснява органичната им форма на свързване във въглищата. Доказано е, че докато V и отчасти Cr се

свързват преимуществено с хуминовите киселини, то Co и Ni изглежда се свързват под формата на други органични съединения (Ескенази и Минчева, 1987). Въпреки силно изразената роля на органичното вещество като концентратор на Cr, Ni, Co, техен носител са също Fe-дисулфиди и силикатните минерали. Кобалтът и Ni се явяват характерни примеси в кристалната решетка на пирита, а Cr, Ni и Co участват като изоморфни примеси в състава на редица силикатните минерали.

Арсенът се установява основно в пирита, което се потвърждава и от настоящото изследване, но е възможно да присъства и в органичните съединения, докато Sb се свързва преимуществено с органичната част на въглищата. Един от факторите, който контролира обогатяването на As, Sb във въглищата могат да бъдат палеотермалните разтвори, които циркулират сред въглищните пластове. Повишеното съдържание на As и Sb в пчеларовските въглища е свързано с хидротермалната и вулканска активност в региона на Източните Родопи по време на торфогенезата. Находището се намира в Палеогенската моласова формация, в която има Sb минерализация, представена от стибнит със съдържание на As над 1000 ppm (Eskenez, 1995a). Берилият има афинитет както към органичното така и към неорганичното вещество, но във въглища, в които има повишено съдържание, той обикновено е свързан с органичните съединения (Eskenez, 2006).

Таблица 2.

Съдържание на елементите във въглищата

Елементи	Кларк*	Съдържание	Фактор на обогатяване
<i>Литофилни метали</i>			
Li	12	43,7	3,6
Be	1,6	4,97	3,1
Na %	0,12**	0,64	5,3
Mg %	0,13**	1,61	12,4
Al %	3,17**	9,24	2,9
K %	0,16**	1,14	7,1
Ca %	0,88**	0,31	0,4
Rb	14	88,4	6,3
Sr	110	85,7	0,8
Zr	36	25	0,7
Nb	3,7	8,0	2,2
Mo	2,2	17,5	8,0
Cs	1,0	25,6	25,6
Ba	150	204	1,4
Hf	1,2	0,3	0,3
Ta	0,28	0,45	1,6
W	1,1	7,7	7
<i>Неметали</i>			
Si %	-	27,5	-
P	230	370	1,6
<i>Сидерофилни метали</i>			
Ti	800	280	0,4
V	25	154	6,2
Cr	16	189	11,8
Mn	86	290	3,4
Fe %	3,40**	3,32	1,0
Co	5,1	13	2,5
Ni	13	136	10,5
<i>Халкофилни метали и металоидни неметали</i>			
Cu	16	66,2	4,1
Zn	23	89,1	3,9
Ga	5,8	14	2,4
Ge	2,2	5,2	2,3
As	8,3	85	10,2
Cd	0,22	0,49	2,2
Sn	1,1	2,4	2,1
Sb	0,92	6,81	7,4
Te	0,63	0,93	1,5
Pb	7,8	27,1	3,4
Bi	0,97	0,99	1,0
<i>Радиоактивни елементи</i>			
Th	3,3	9,1	2,8
U	2,4	73,4	30,6
<i>Редки и редкоземни елементи</i>			
Sc	3,9	12,2	3,1
Y	8,4	30,2	3,6
La	11	11,1	1,0
Ce	23	23,7	1,0
Pr	3,5	2,9	0,8
Nd	12	11,3	0,9
Sm	2,0	2,76	1,4
Eu	0,47	0,68	1,5
Gd	2,7	3,49	1,3
Tb	0,32	0,58	1,8
Dy	2,1	3,91	1,9
Ho	0,54	0,85	1,6
Er	0,93	2,62	2,8
Tm	0,31	0,40	1,3
Yb	1,0	2,74	2,7
Lu	0,20	0,41	2,1

* по Ketris and Yudovich (2009)] ** по Dai et al. (2011).

Три са основните фактори, които контролират присъствието на Cu, Zn и Pb във въглищата: органичното вещество; формирането на собствени сулфидни минерали и/или в кристалната решетка на Fe-дисулфиди и присъствието им в детритусни минерали (Eskenez, 1995b). Медта, цинкът и оловото формират комплексни метал-органични съединения с хуминовите и фулвинови киселини. Източник на елементите могат да бъдат разтвори, които постъпват в торфеното блато от падхранващата провинция, богата на медни, цинкови и оловни орудявания или от растенията въглеобразуватели, които по правило са богати на Cu и Zn. Възможен източник на елементите могат да бъдат и хидротермалните разтвори, продукт от вулканска дейност, какъвто е случаят с пчеларовското находище и намиращия се в близост Олигоценски вулканизъм. Друг механизъм за свързване на Cu, Zn и Pb е този в кристалната решетка на Fe-дисулфиди и най-вече на пирита, факт, който се доказва и от настоящото изследване.

Редкоземните елементи (REE), чието разпределение е показано на фигура 1 (б) попадат преимуществено във II-та група елементи, чиито фактор на обогатяване е от 1 до 3 (т. е. със съдържание от 1 до 3 пъти по-високо от кларка), като Y и Sc са с най-висока концентрация (повече от 3 пъти по-висока от кларка). Неорганичната форма на присъствие на REE преобладава, като основен техен носител са фосфатните и глинести минерали. Съществуват данни за слабо обогатяване на тежките редкоземни елементи (HREE), в сравнение с леките (LREE) във въглищата. Като фактор, който оказва влияние върху фракционирането им е способността на HREE да формират по-стабилни комплексни органични съединения от LREE в сравнение с концентрацията на REE в хондрити и шисти, (Eskenez, 1999). В настоящото изследване не се забелязва подобна тенденция при разпределението на REE, което вероятно се дължи на факта, че анализиранияте проби са сравнително високопепелни. Освен това се счита, че HREE показват по-голям афинитет към органичното вещество, отколкото LREE (Querol et al., 1995).

В заключение може да се каже, че значителната концентрация на редица елементи в пчеларовските въглища се дължи основно на присъствието на хидротермална и вулканска дейност в района на находището, а също и на присъствието на редица Pb-Zn, Cu и полиметални минерализации и орудявания в района на Източните Родопи. Принос за внасянето на редица елементи, включително REE, имат и включващите въглищните пластове моласови седименти, които са благоприятствали циркулирането на поствулкански разтвори, а също и разположената в близост разломна зона.

Елементи примеси в пирита

С цел да се установят елементите примеси в пирита (най-разпространеният минерал в пчеларовските въглищата), са избрани и сканирани в продължение на 24 часа 8 броя пиритни обекти. Обектите включват пиритни фрамбоиди, отделни пиритни зърна и кристали. В резултат на сканирането са получени данни за съдържанието на Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, As, Se и Pb, които са представени в таблица 3. От резултатите се вижда, че най-висока е

концентрацията на Ni, Pb и Cd, а най-ниска тази на Se и Mn. За да се добие представа за мащаба на натрупване на елементите в пирита е направен преглед на информацията за съдържанието на същите елементи в пирити в други български (Бели брег и Станянци) и различни световни въглищни басейни в Пенсилвания, Кентъки, Алабама, Индиана и Китай. Сравнителната характеристика е дадена в таблица 4. В сравнение с лигнитите от Станянския и Белобрежкия басейни, пиритите във въглищата от Пчеларовското находище имат най-високо съдържание на Ni (до 0,15 wt %, в сравнение с до

0,05 wt % за лигнитите от белобрежкия басейн), Zn (до 0,06 wt %, в сравнение с до 0,02 wt % за лигнитите от станянския и белобрежкия басейни), Se (до 0,03 wt %, в сравнение с до 0,01 wt % за лигнитите от станянския и белобрежкия басейни) и Cd (до 0,08 wt %, в сравнение с до 0,05 wt % за лигнитите от белобрежкия басейн). Сравнено със съдържанието на елементите в пирити от други въглищни басейни по света, прави впечатление високата концентрация на Zn (най-висока за всички сравнявани въглища) и на Pb, която достига до 0,09 wt %.

Таблица 3.

Елементи-примеси в пирит във въглища от находище Пчеларово

Сканирани пиритни полета	1	2	3	4	5	6	7	8	Min	Max	Средно
S	48,68	50,94	51,84	49,89	51,55	51,21	50,54	51,15	-	-	-
Fe	45,02	45,06	45,89	45,58	45,52	45,75	45,02	45,77	-	-	-
Mn	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,03	0,02
Co	0,05	0,04	0,05	0,03	0,02	0,05	0,04	0,01	0,01	0,05	0,03
Ni	0,00	0,02	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,15	0,00	0,15	0,08
Cu	0,00	0,05	0,02	0,02	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,05	0,03
Zn	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,05	0,03	0,00	0,00	0,06	0,03
Cd	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,04
As	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,06	0,02	0,06	0,04
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,03	0,02
Pb	0,09	0,05	0,00	0,06	0,04	0,08	0,02	0,00	0,00	0,09	0,05
Общо	93,91	96,21	97,83	95,66	97,26	97,29	95,73	97,18	-	-	-

Редица изследвания показват, че FeS_2 и пиритът в частност, който представлява един от най-разпространените минерали във въглищата, се явяват основен носител на редица изключително чувствителни по отношение на околната среда и човешкото здраве елементи примеси. Те заместват S или Fe в кристалната структура на пирита и другите FeS_2 . Механизмите и процесите, които водят до свързване на елементите с пирита, са изложени подробно от Kolker (2012), а за лигнитите от Белобрежкия и Станянския басейни са публикувани от Kostova (2016) и Kostova and Isaeva (2016), като тук накратко са изложени само основните положения. Счита се, че елементите As и Se заместват S в кристалната структура на пирита, докато металите Pb, Zn, Cu, Co, Mn, Ni и Cd заместват Fe. Съществуват няколко етапа на формиране на пирита във въглищата. Първият етап се осъществява през ранната диагенеза, вторият протича по време на късната диагенеза (същинската въглефикация), а третият обхваща поствъглефикационните процеси, като и през трите етапа се осъществява интензивно заместване на определени елементи в структурата на Fe-дисулфиди. При най-рано образуваните Fe-дисулфиди, какъвто е случай с

фрамбоидалния пирит, заместването на определени елементите в кристалната му структура се контролира от съвместното действие на два фактора: присъствието на бактерии и на подходящи за заместване структури, каквито са тези на Fe-моносулфиди в средата. Присъствието на метали (свободни или под формата на металорганични съединения) и редукционните условия в торфеното блато също благоприятстват включването на редица метални и други йони в структурата на пирита.

Резултатите показват, че пиритът във въглищата от пчеларовското находище е със сингенетично-диагенетичен произход, което предполага свързване на елементите през първите два етапа от формирането му. За източник на елементите-примеси и най-вече на металните йони (Pb, Zn, Cu, Co, Mn, Ni и Cd) в пирита може да се счита присъствието на редица оловно-цинкови, медни и полиметални орудявания от подхранващата провинция, вулканската активност, която се е проявила в близост до торфеното блато по време на развитието му, а също и моласовите седименти, които включват въглищните пластове и благоприятстват циркулирането на хидротермални разтвори през тях.

Таблица 4.

Елементи-примеси в железни дисулфиди (пирит) във въглища от находище Пчеларово и други изследвани въглища по света (в wt % по Kolker 2012)

Минерал	Изследвани въглища	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Pb	Cd	Mn	Литературни източници
Пирит	Пчеларовски басейн	0,01-0,05	dl-0,15	dl-0,05	dl-0,06	0,02-0,06	dl-0,03	dl-0,09	dl-0,08	dl-0,03	настоящо изследване
Пирит	Станянски басейн, България	0,01-0,06	dl-0,04	dl-0,05	dl-0,02	dl-0,03	dl-0,01	0,03-0,11	dl-0,04	dl-0,03	Kostova and Isaeva (2016)
Пирит	Белобрежки басейн, България	dl-0,07	dl-0,05	0,03-0,09	dl-0,02	0,07-0,20	dl-0,01	dl-0,06	dl-0,05	dl-0,05	Kostova (2016)
Пирит	Upper Freeport, Pennsylvania, USA	-	-	-	-	dl-1,5	dl-0,20	-	-	-	Minkin et al. (1984)
Пирит	Upper Freeport, Pennsylvania, USA	-	-	-	-	0,06-1,9	-	-	-	-	Ruppert et al. (1992)
Пирит	Fire Clay coal bed, Kentucky, USA	-	-	-	-	dl-3,5	-	-	-	-	Ruppert et al. (1992)
Пирит*	Appalachian and Powder River basins, USA	dl-0,23	dl-0,45	-	-	dl-4,9	dl-0,1	-	-	-	Kolker et al. (1997)
Пирит*	Black Warrior Basin Pittsburgh coal	dl-0,16	dl-0,16	dl-0,16	dl-0,04	dl-2,68	dl-0,06	dl-0,04	-	-	Kolker, Huggins (2007)
Пирит	Coals from Guizhou province, China	-	-	0,02-0,12	-	1,03-5,76	-	-	-	-	Ding et al. (2001)
Пирит	Black shale, Guizhou province, China	dl-0,29	0,03-1,37	dl-0,79	dl-0,05	dl-0,92	dl-0,14	-	-	-	Belkin, Luo (2008)

* Пиритът и марказитът не са разграничени, но пиритът преобладава; dl - съдържанието е под границата на чувствителността на анализа.

Присъствието на елементи в кристалната структура на пирита има отношение към почти всички аспекти, свързани с използването на твърдите горива. Установените елементи примеси в пирити от пчеларовските въглища спадат към групата на вредните и потенциално токсични елементи, които се изпускат в атмосферата при изгаряне на въглищата в ТЕЦ или се отделят в околната среда при окислението или samozапалването им. Според Abraities et al. (2004), включването на примеси в кристалната решетка на пирита влияе върху електричните му свойства, като причинява дефекти в кристалната му структура. Тези дефекти водят до положително или отрицателно зареждането на пиритните частици. Съществуват данни,

че дори съвсем незначително количество примеси влияят върху електричните свойства на пирита, като повишават склонността му да се окислява, което може да доведе до редица неблагоприятни за околната среда и човешкото здраве ефекти (Lehner and Savage, 2008). От една страна, окислението на FeS_2 във въглищата и отпадните продукти води до отделяне на свързаните елементи в природата и до подкиселяване на водите, а от друга страна процесът на окисление на пирита е екзотермичен и може да доведе до samozапалване на въглищата в пласта, в минните изработки, в складовите бази или в депата, където се съхраняват въглищните отпадъци.

Заклучение

Извършено е геохимично изследване на високосерните и високопепелни въглища от находище Пчеларово. Резултатите показват висока концентрация на редица елементи, като за някои от тях са регистрирани изключително високи стойности. Съдържанието на U е около 30 пъти по-високо, а това на Cs около 25 пъти по-високо от средните стойности за въглища. От 10 до 12 пъти е повишено съдържанието на Mg, Cr, Ni и As, а от 5 до 8 пъти по-високи са концентрациите на Mo, Sb, K, W, Rb, V и Na. Установени са елементите примеси (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, As, Se и Pb) в кристалната структура на пирита, като съдържанията им са сравнени с концентрацията на същите елементи в пиритни обекти във въглища от други български и чужди басейни. Направената сравнителна характеристика показва, повишено съдържание на Zn, Ni, Pb и Cd в изследваните въглища.

Повишеното съдържание на редица елементи, както във въглищата като цяло, така и в пирита се дължи на проявлението на хидротермална и вулканска дейност в района на находището, а също и на присъствието на редица Pb-Zn, Cu и полиметални минерализации в района. Принос за повишената концентрация на елементи имат и моласовите седименти, които са благоприятствали циркулирането на поствулкански разтвори, а също и разположената в близост разломна зона.

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

Ескенази, Г. Геохимия на торий и уран в български въглища. - *Годишник на Софийски университет*, 83, 1, 1992. - 43-70.

Ескенази, Г., Е. Минчева. Ванадий, хром, кобалт и никел в български въглища. - *Годишник на Софийски университет*, 81, 1, 1987. - 133-168.

Костова, И. Петрография, минералогия и геохимия на въглища от Пчеларовското находище, Източни Родопи. Петрографска и минераложка характеристика – I част. – *Годишник на Минно-геоложки университет „Св. Ив. Рилски“*, 2016. – (под печат).

Минчев, Д., Г. Григоров, Е. Бланк. Нови данни за стратиграфията на въгленосния приабон северно от гр. Кърджали – Източните Родопи. - *Годишник на Софийски университет*, LVII, 1, 1962/1963. – 267-281.

Минчев, Д., А. Недялкова, С. Вълчева. Геология на въглищните басейни в България. Геология и въгленосност на Пчеларовското въглищно находище и Източните Родопи. – *Годишник на Софийски университет*, 58, 1, 1963/1964. – 47-74.

Abraitis, P., R. Patrick, D. Vaughan. Variations in the compositional, textural and electrochemical properties of natural pyrite: a review. – *International Journal of Mineral Processing*, 74, 2004. - 41–59.

Belkin, H. E., K. Luo. Late-stage sulfides and sulfarsenides in Lower Cambrian black shale (stone coal) from the Huangjiawan mine, Guizhou province, People's Republic of China. – *Mineral. and Petrol.*, 92, 2008. - 321–340.

Dai, S., X. Wang, Y. Zhou, J. C. Hower, D. Li, W. Chen, X. Zhu. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing. Southwest China. - *Chem. Geol.*, 282, 2011. - 29–44.

Ding, Z., B. Zheng, J. Long, H. Belkin, R. Finkelman, C. Chen, D. Zhou, Y. Zhou. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China. – *Applied Geochem.*, 16, 2001. - 1353–1360.

Eskenazy, G. Rare earth elements and yttrium in lithotypes of Bulgarian coals. – *Organic geochemistry*, 11, 2, 1987. - 83–89.

Eskenazy, G. Geochemistry of arsenic and antimony in Bulgarian coals. – *Chemical geology*, 119, 1995a. - 239–254.

Eskenazy, G. Geochemistry of copper, zinc and lead in Bulgarian coal deposits. - *Ann. Univ. de Sofia “St. Kliment Ohridski”*, 1 – *Geol.*, 87, 1995b. - 59-84.

Eskenazy, G. Geochemistry of germanium in Bulgarian coals. – *Fuel and Energy Abst.*, 37, 1996. - 170.

Eskenazy, G. Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach. - *Int. J. Coal Geology*, 38, 1999. - 285-295.

Eskenazy, G. Geochemistry of beryllium in Bulgarian coals. - *Int. J. Coal Geology*, 66, 2006. - 305-315.

Eskenazy, G., D. Delibaltova, E. Mincheva. Geochemistry of boron in Bulgarian coals. - *Int. J. Coal Geology*, 25, 1994. - 93-110.

Eskenazy, G., E. Mincheva. On the coal geochemistry of silver. - *Ann. Univ. de Sofia “St. Kliment Ohridski”*, 1 – *Geol.*, 104, 1998. - 69-81.

Goldschmidt, V. *Geochemistry*. Oxford, Clarendon Press, 1958. – p 730.

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.

Ketris, M., Y. Yudovich. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. – *Int. J. Coal Geology*, 78, 2009. - 135-148.

Kolker, A. Minor element distribution in iron disulfides in coal: A geochemical review. - *Int. J. Coal Geology*, 94, 2012. - 32–43.

Kolker, A., R. Finkelman, C. Palmer, H. Belkin. Microprobe study of minor and trace elements in sulfides in selected U.S. coal samples. – In: *Geological Society of America, Abstracts*, 29 (6), 1997. - 204–205.

Kolker, A., F. Huggins. Progressive oxidation of pyrite in five bituminous coal samples: An As XANES and 57Fe Mössbauer study. – *Applied Geochem.*, 22, 2007. - 778–787.

Kostova, I. Mineralogical composition and some hazardous trace elements related to pyrite in coals from Beli Breg basin, Bulgaria. – *Ann. Univ. de Sofia “St. Kliment Ohridski”*, 1 – *Geol.*, 104, 2016. - 123–136.

- Kostova, I., E. Isaeva. Petrology, mineralogy and geochemistry of lignite from Stanyantsi basin, Bulgaria. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 2016. (in press).
- Lehner, S.W., K. S. Savage. The effect of As, Co, and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: Batch and flow-through reactor experiments with synthetic pyrite. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 2008. – 1788–1800.
- Minkin, J., R. Finkelman, C. Thompson, E. Chao, L. Ruppert, H. Blank, C. Cecil. Microcharacterization of arsenic- and selenium-bearing pyrite in Upper Freeport coal, Indiana County, Pennsylvania. – *Scanning Electron Microscopy*, 4, 1984. – 1515–1524.
- Querol, X., J. L. Fernandez-Turiel, A. Lopez-Soler. Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. – *Fuel*, 74, 3, 1995. – 331-343.
- Ruppert, L.F., J. A. Minkin, J. J. McGee, C. B. Cecil. An occurrence of arsenic-bearing pyrite in the Upper Freeport coal bed, west-central Pennsylvania. – *Energy & Fuels*, 6, 1992. – 120–125.

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