

ГЕОХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ВЪГЛИЩНИ ПЛАСТОВЕ ОТ ДОБРУДЖАНСКИЯ БАСЕЙН, БЪЛГАРИЯ, ВЪВ ВРЪЗКА С ТЯХНАТА ПОДЗЕМНА ГАЗИФИКАЦИЯ

Йордан Кортенски, Николай Христов, Александър Здравков, Никола Сечкаръов, Димитър Мерачев

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

РЕЗЮМЕ. В дълбокозалягащите въглищни пластове от Добруджанския басейн в настоящия момент не може да осъществи подземен добив. Поради това се провеждат изследвания за осъществяване на ПВГ. Едни от важните показатели за този процес са химичният състав на въглищната пепел и присъствието на сяра и токсични елемент-примеси. За целта от избрана за ПВГ площадка са взети проби от два подходящи за газификация въглищни пласта от Македонската свита. Чрез ICP анализ са установени пепелообразуващите елементи и някои токсични елементи-примеси. Въглищата от избраната площадка по химичния състав на пепелта са благоприятни за ПВГ, тъй като количеството на трудно топимата алумосиликатна съставка на пепелта е много голямо (над 80%). В допълнение концентрацията на S е под 0,5%, което ще се отрази благоприятно на качеството на получения газ. По тези два показателя от изследваните два пласта по-подходящи за ПВГ са въглищата от м₉. Във въглищата от площадката съдържанието на повечето токсични елементи не са особено високи, но присъстват и такива (Pb, Mo и най-вече Zn) със значителни концентрации. При повечето от елементите органичната форма е в по-малко количество, което намалява шансът по-трудно летливите да попаднат в получения газ. Въпреки това е необходимо при прокарване на новите сондажи въглищата да бъдат изследвани за аномални високи концентрации на токсични елементи.

GEOCHEMICAL PROPERTIES OF COAL SEAMS FROM DOBRUDJA BASIN, BULGARIA, IN RELATION TO THEIR UNDERGROUND GASIFICATION

Jordan Kortenski, Nikolai Hristov, Alexander Zdravkov, Nikola Sechkaryov, Dimitar Merachev
University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; jordan_kortenski@abv.bg

ABSTRACT. The deeply buried coal seams in Dobrudja coal Basin are currently unsuitable for underground mining. Therefore, investigations towards the implementation of the method of underground coal gasification (UCG) are being conducted. The most important indicators for the suitability of coals to underground gasification are the chemical composition of the coal ash and the presence of sulfur and toxic trace elements. For the purpose of this investigation, samples from two coal seams that are being considered as appropriate for the process of gasification were taken. These belong to the Makedonska Formation. The contents of the major and some of the toxic trace elements were studied by ICP-OAS analysis. The results show that the coals from the selected sampling site are suitable for underground gasification due to the fact their ash is composed mainly of aluminosilicate component (over 80%) with high melting temperature. In addition, the concentration of S is less than 0.5%, which will benefit the quality of the resulting gas. The results indicate that according the chemical composition of the ash and the concentration of sulphur, the studied coal layers are more suitable for underground gasification than the coal from m₉ seam. The concentrations of most of the toxic elements in the studied coal seams are relatively low. Some of the toxic elements (Pb, Mo and especially Zn), however, are of significantly higher concentrations. Most of the toxic elements are bound to the inorganic matter, which reduces the risk of the least volatile elements to pass into the resulting gas. However, it is necessary to sample and analyze the coals from each new drillhole for abnormally high concentrations of toxic elements.

Въведение

Добруджанският въглищен басейн се разполага (е разположено) в източната, прибрежна част на Мизийската плоча. Голямата дълбочина на залягане на въгленосната горнокарбонска формация и най-вече сложните хидрогеолжки условия в покриващия мезо-неозойски комплекс обуславят невъзможността за осъществяване на конвенционален добив на въглища. Поради това в последните години се провеждат проучвания на възможността за оползотворяване на въглищните запаси

посредством подземна въглищна газификация (ПВГ). За да е максимално ефективен този процес въглищните пластове трябва да отговарят на комплекс от критерии. Въз основа на обобщаване на резултатите от проведените през 80те години на XX век проучвания и анализ на критериите са набелязани перспективни площадки за провеждане на подземна газификация. Тъй като при този анализ е работено с осреднени данни за басейна, целта на настоящата работа е на проби от сондаж, ситуиран в избраната площадка, да се направи анализ на въглищната пепел за уточняване на 2 от критериите.

Първият критерий е свързан с химичният състав на въглищната пепел. Високото съдържание на алумосиликатната съставка на пепелта обуславя трудната ѝ топимост, което благоприятства процеса на подземна газификация. Вторият критерий е свързан с присъствието във въглищата на сяра и токсични елементи, които могат да влошат качеството на получения сингаз и да предизвикат екологични проблеми при използването им.

Геоложки строеж

Данните за геоложкия строеж на находището се базират на работата на изследователски колектив, ръководен от Здр. Николов (Николов и др., 1988). Подложката на находището е изградена от девон-долнокарбонски скали. Въгленосните горнокарбонски наслаги са включени в Балчишката група, която се поделва от долу на горе на седем свита.

Могилищенска свита. Изградена е от пясъчници, алевролити, аргилити и въглища с обща дебелина 550 m. Възрастта ѝ е от Намюр С до Вестфал В. В тази свита са отделени 4 задруги – Алеврито-аргилитова, Граувакова, Тъмnozелена вулканомиктова пясъчникова и Пирокластично-седиментна (Николов и др., 1988). Установени са 41 въглищни пласта и 24 въглищни прослойки (дебелина от 0,01 до 0,15 m). Въглищните пластовете са с малка дебелина, като само 6 от тях са с дебелина над 0,8 m (общо 10,60 m). Основен промишлен пласт е I₁ с дебелина от 2 до 7m, но той е най-силно засегнат от контактно-термични промени.

Вранинска свита. Дебелината ѝ е само 45 m. Изградена е от пясъчници с прослойки от гравелити и конгломерати с възраст Вестфал В.

Македонска свита. Изградена е от пясъчници, малко гравелити, алевролити и аргилити. Съдържа 12 въглищни пласта с обща дебелина около 17 m. Промислени са 6 от тях (от m₅ до m₁₀). Дебелината на първите 4 пласта (от m₁ до m₄) е под 1m (най-често от 0,20 до 0,40 m). В средната част на свитата следват 6 въглищни пласта (от m₅ до m₁₀), чиято дебелина е от 2 до 3m. Възрастта на свитата е вестфал В-С, а дебелината ѝ е около 200-220m.

Велковска свита. Тя е почти изцяло пясъчникова, с тънки гравелитни и конгломератни прослойки. Дебелината ѝ е около 100 m, а възрастта вестфал С (Николов и др., 1988).

Крупенска свита. Възрастта ѝ е Вестфал С. Изградена е от пясъчници, алевролити, аргилити и 4-6 въглищни пласта, от които 4 основни. Общата дебелина на свитата е около 100 m (Николов и др., 1988).

Полянска свита. Съдържа предимно пясъчници и конгломерати, в които се срещат и въглищни късове. Общата дебелина на свитата е 100-150 m. Възрастта ѝ е Вестфал D (Чешитев и др., 1995).

Гурковска свита. Дебелината на свитата е от 0 до 450 m. Изградена е от пясъчници, алевролити, аргилити и 16 въглищни пласта с обща дебелина около 31m. Промислени са само три от тях. Единият (p₃) е с дебелина от 2-4 до 10-14 m и със сравнително прост строеж (Николов и др., 1988).

В така описания профил на Карбона е установено присъствието на андезитобазалтови и оливинобазалтови дайки със субвулкански фазиес, резултат от стефан-пермски вулканизъм. Те разсичат целия профил, като във въглищните пластовете предизвикват контактнотермични изменения. Въгленосните наслаги са покрити от мезозойски и неозойски скали (пясъчници, варовици, алевролити, аргилити, мергели, доломити, глини) с дебелина над 1400m (на места до 4000 m).

Добруджанският басейн попада в северния борд на Варненската депресия. В седиментния комплекс съществуват няколко структурни етажа, от които пряко отношение към басейна имат херцинският (варисцийски), кимерският и алпийският. В района на Добруджанския басейн се наблюдава сложно построена хорстовидна структура, наречена Вранински хорст. Ограничен е от Тригорски, Раковски разлом, Безводишко-Селчански разсед. Вранинският хорст според разпространението на въглищните карбонски формации се поделва на три участъка, изтеглени в юг-северна посока: западен – Гурковски, среден – Македонски и източен – Могилищенски.

Материал и методика на изследване

От площадката, избрана за ПВГ, са взети проби от сондаж R-196, по 10 броя от пластовете m₅ и m₉ (Македонска свита). Пробите за силикатен и ICP-AES анализ на въглища и скали са стрити до размери < 250 μm в Лабораторията по органична петрология на МГУ “Св. Иван Рилски”. За установяване на геохимичната характеристика въглищата пробите са опепелени при температура от 800°C в ЦНИЛ “Геохимия” при МГУ “Св. Иван Рилски”. 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 (0,1-250 ml) е анализиран на спектрален анализатор ICP-VISTA-MPX SIMULTANEOUS CCD. Количественото определяне на съответните оксиди е направено със стандартни вещества. На същия апарат е направено и количествено определяне на елементите-примеси (ISO 11885:1996; ISO 11466:1995). Това става чрез разтваряне на пепелта със смес от азотна и солна киселини (0,5-50 ml). Съдържанието на елементи-примеси е извършено по метода “Атомно-емисионна спектроскопия” с източник на възбуждане индуктивно-свързана плазма (ICP-AES).

Резултати и дискусия

Съдържание на пепелообразуващите елементи във въглищата

От пепелообразуващите елементи рязко преобладават Si и Al. Общото съдържание на оксидите им за площадката е около 80 % (табл. 1). То е по-високо за пласт m₉, и то за сметка предимно на количеството на SiO₂, докато това на Al₂O₃ е почти еднакво (табл. 1). В сравнение с данните, получени при проучването, тези за пласт m₉ са по-високи, тъй като средната стойност и за двата елемента е много близка до най-високите стойности, определени от Стоянов и др. (1987) (табл. 1). За пласт m₅ средните количествата попадат в средата на интервала определен от Стоянов и др. (1987).

Доминацията на тези два елемента се дължи на присъствието на по-голямо количество глинести минерали. По-високото съдържание на Si е свързано с по-голямо постъпление на теригенен кварц в торфеното блато, в което е отложен пласт т₉. Освен това се установява и епигенетичната кварцова минерализация. Това е причина и за отсъствието на корелация между Al и Si (табл. 3). Това, че концентрацията на тези два елемента е необичайно висока се вижда и при сравнение със средните стойности за въглища в света по Valkovic (1983). Съдържанието на Si е близо 2 пъти, а на Al повече от три пъти по-високо от тези средни стойности (табл. 1). Коефициентът на корелация на Si с пепелта е висок (+0,55), а Al е с отрицателен коефициент на корелация с пепелта (табл. 2). Това показва, че освен минералната му форма, която остава във въглищната пепел, Al присъства във въглищата и с органична форма. Такава е възможна, макар и в по-малко количество и за Si, тъй като коефициентът му на корелация с пепелта, макар и положителен не е с особено висока стойност. Като се има предвид валентността на тези елементи, то според

Войткевич и др. (1983) вероятната органична форма на Al е като комплексни елемент-органични съединения, а за Si – като хелати. Алумосиликатната съставка на пепелта я прави по-трудно топима. Голямото ѝ количество предполага, че като цяло температурата на топене на въглищата от тази площадка и особено от пласт т₉ трябва да е висока.

Със силиция положителна корелация има калият (табл. 2). Този елемент корелира и с пепелното съдържание (табл. 2). Присъствието му във въглищата най-често е свързано с глинестите минерали. Съдържанието на K₂O е значително, особено в пласт т₉ (табл. 1). Средното съдържание на елемента във въглищата от площадката значително надвишава средното за света (табл. 1). Въпреки положителния коефициент на корелация с пепелта и за K е възможно да присъства и с органична форма, която за алкалните елементи е най-често като хумати или фулвати, а като се има предвид, че елементът се открива и в растителните тъкани, то и биогенната форма е много вероятна (Войткевич и др. 1983).

Таблица 1.

Съдържание на пепелообразуващи елементи и техните оксиди във въглищата от пластове т₅ и т₉ в площадката на сондаж R-103

Оксид	Съдържание (wt%) в пепелта на въглищата от:				Средно за площадката на сондаж R-103	Елемент	Средно съдържание (wt%) във въглищата от площадката на сондаж R-103	Средно съдържание за света по Valkovic (1983), wt%	Кларк за черни въглища по Ketris and Yudovich (2009) ppm
	Пласт т ₅		Пласт т ₉						
	средно	по Стоянов и др. (1987)	средно	по Стоянов и др. (1987)					
SiO ₂	46,46	23,6-55,0	54,45	25,1-55,7	50,46	Si	4,91	2,8	н.д.
Al ₂ O ₃	30,98	21,4-45,9	29,19	16,5-33,9	30,09	Al	3,32	1,0	н.д.
Fe ₂ O ₃	6,90	2,6-12,1	3,72	4,1-24,8	5,31	Fe	0,78	1,0	н.д.
CaO	3,72	1,5-26,3	2,31	3,1-15,9	3,01	Ca	0,45	1,01	н.д.
MgO	1,60	0,3-2,8	1,50	0,4-6,1	1,55	Mg	0,19	0,02	н.д.
SO ₃	6,09	0,8-13,4	3,83	2,8-11,5	4,96	S	0,41	н.д.	н.д.
TiO ₂	1,21	0,64	1,25	0,68	1,23	Ti	0,16	0,05	720
K ₂ O	1,48	н.д.	2,32	н.д.	1,90	K	0,33	0,01	н.д.
Na ₂ O	0,71	н.д.	0,74	н.д.	0,73	Na	0,11	0,02	н.д.
MnO	0,10	н.д.	0,04	н.д.	0,07	Mn	0,011	0,01*	71
P ₂ O ₅	0,29	н.д.	0,20	н.д.	0,24	P	0,022	0,013*	250

*- по Ketris and Yudovich (2009).

С другия елемент от алумосиликатната съставка на пепелта Al, е положителен и с много висока стойност корелационният коефициент на Ti (табл. 2). Средното съдържание на този елемент в пепелта на въглищата от тази площадка е сравнително високо. Данните за двата пласта са близки и близо 2 пъти по-високи от тези, получени при проучването на Добруджанското въглищно находище (табл. 1). В сравнение със средното за света по Valkovic (1983) съдържанието на елемента във въглищата от площадката е над 3 пъти по-високо и над 2 пъти надвишава кларка по Ketris и Yudovich (2009) (табл. 1). Коефициентът на корелация с пепелта за Ti е отрицателен (табл. 2). Органичната форма на елемента, най-вероятно е като хелати, докато минералната форма е свързана с постъплението на теригенния материал – глинестите и акцесорни минерали.

Фосфорът също е с положителна корелация с Al (табл. 2) и това се дължи предимно на минералната му форма. Той се адсорбира от глинестите минерали. Елементът проявява преобладаващ органичен афинитет, тъй като

коефициентът му на корелация с пепелта е отрицателен (табл. 2). Органичната форма на елемента може да бъде както биогенна, така и сорбционна – като хелати, поради което между него и Ti корелативните връзки са с положителна стойност (табл. 2). Като цяло съдържанието на P₂O₅ не е особено високо, както в отделните пластове, така и за площадката като цяло, като дори е малко по-ниско от кларка по Ketris и Yudovich (2009) (табл. 1).

Съдържанието на Fe₂O₃ в пепелта на въглищата от двата пласта на площадката не е високо. За пласт т₅, то попада в средата на интервала на количеството на оксида, определен при проучването и отнасящ се за цялата площ на Добруджанското въглищно находище (табл. 1). За въглищата от пласт т₉, съдържанието е дори по-ниско от стойностите за цялото находище, определени при проучването (табл. 1). Изчислената средна концентрация на Fe за площадката е малко по-ниска от средните стойности за въглищата за света по Valkovic (1983). Коефициентът на корелация с пепелта е със стойност под статистически значимата, което определя приблизително

равни количества на органичната и неорганичната форма на присъствие на Fe. Последната е свързана предимно с пирита, тъй като елементът е с висока стойност на положителния коефициент на корелация със сярата (табл. 2), но е възможно присъствието на финозърнести карбонати, тъй като е положителна корелацията и с Ca, Mg и Mn (табл. 2). Органичната форма на Fe е биогенна и сорбционна – комплексни метало-органични съединения.

Таблица 2.
Корелационна матрица на пепелообразуващите елементи и пепелното съдържание

	Пепел	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂
Пепел	1,00											
Al ₂ O ₃	-0,42	1,00										
CaO	-0,31	-0,32	1,00									
Fe ₂ O ₃	-0,14	-0,30	0,68	1,00								
K ₂ O	0,48	-0,78	-0,08	-0,24	1,00							
MgO	-0,13	-0,29	0,79	0,70	-0,10	1,00						
MnO	-0,02	-0,14	0,59	0,93	-0,31	0,73	1,00					
Na ₂ O	-0,49	-0,10	0,35	0,02	0,02	-0,08	-0,26	1,00				
P ₂ O ₅	-0,51	0,52	0,17	-0,14	-0,40	-0,01	-0,16	0,49	1,00			
SO ₃	-0,41	-0,32	0,93	0,71	-0,14	0,78	0,57	0,42	0,11	1,00		
SiO ₂	0,55	-0,11	-0,85	-0,74	0,52	-0,73	-0,68	-0,33	-0,35	-0,87	1,00	
TiO ₂	-0,41	0,90	-0,38	-0,49	-0,57	-0,45	-0,39	0,05	0,51	-0,38	0,02	1,00

Минералната форма за Mn е свързана най-често с карбонати, а органичната е биогенна и сорбционна – комплексни метало-органични съединения. Коефициентът на корелация с пепелта, макар и отрицателен, е с много ниска стойност (табл. 2), което показва смесен афинитет на елемента, със съизмерими количества на минералната и органичната форма. Съдържанието на елемента за въглищата от площадката е около средното за света, като е по-високо в за пласт m₅ (табл. 1).

Количеството на SO₃ в изследваните проби не е особено голямо. Средната му стойност за въглищата от пласт m₉ е малко по-висока от долната граница на интервала, определен за този пласт при проучването на находището (табл. 1). За въглищата от пласт m₅ съдържанието на оксида са около средните стойности, определени от Стоянов и др. (1988) (табл. 1). Средната концентрация на елемента за въглищата от тази площадка е под 0,5%, което ги определя като нискосернисти. Както е отбелязано по-горе, S (добре се) корелира значимо с Fe (табл. 2), което се дължи на минералната ѝ форма, свързана с пирита. Коефициентът ѝ на корелация с пепелта е отрицателен (табл. 2), което показва по-висок органичен афинитет. Преобладаващата органична форма на S е биогенна и сорбционна като хелати. Стоянов и др. (1988) привеждат данни за въглищата от разглежданите 2 пласта, според които пиритната сяра преобладава, макар и слабо, над органичната. На площта на разглежданата площадка, обаче, тази тенденция е обратна – органичната форма преобладава над неорганичната. Част от минералната форма на S е свързана вероятно и със сулфати, тъй като се наблюдава положителна корелация с Ca и Mg (табл. 2).

Съдържанието на CaO във въглищата от тази площадка не е високо. Това се отнася в по-голяма степен за пласт m₉, в пепелта на въглищата, от който средното количество е по-малко от интервала на съдържание, посочен от Стоянов и др. (1988) за цялото находище (табл. 1). Явно в

изследваната площ въглищните пластове са по-слабо напукани и поради това няма епигенетична карбонатна минерализация, която е характерна за Добруджанското находище и благодарение, на която на места Стоянов и др. (1988) установяват толкова високо съдържание на CaO, особено във въглищата от пласт m₅ (табл. 1). В потвърждението на казаното, от табл. 1 може да се види, че концентрацията на Ca във въглищата е над 2 пъти по-ниска от установените средни стойности за въглища в света. Отрицателният корелационен коефициент с пепелта (табл. 2), свидетелства за преобладаваща органична форма на елемента. За Ca е типична биогенна и сорбционна органична форма, като втората е свързана с хумати и фулвати. Минералната форма е предимно карбонатна, като поради окислението на изследваните проби може да присъства и сулфатна.

В изследваните въглища количеството на оксида на другия елемент, свързан с най-често с карбонатните минерали – Mg е сравнително голямо (табл. 1). Това особено се отнася за пласт m₅, във въглищната пепел, от който съдържанието е близо до горната граница на интервала, определен при проучването (табл. 1). Концентрацията на елемента във въглищата значително надвишава средните стойности за света по Valkovic (1983). Коефициентът на корелация с пепелта, макар и отрицателен е с ниска стойност (табл. 2), което предполага близки по количество минерална и органична форма на присъствиена елемента. Минералната форма е свързана най-често с карбонатните, понякога и с глинестите минерали, докато органичната е както биогенна, така и сорбционна като хумати и фулвати.

Съдържанието на Na₂O в пепелта на изследвани въглища е по-ниско от това на K₂O (табл. 1), което е белег за сладководния характер на средата в торфеното блато. Концентрацията на Na във въглищата е по-висока от средните стойности за света (табл. 1). Елементът е с преобладаващ органичен афинитет, тъй като коефициентът на корелация с пепелта е отрицателен (табл. 1). Органичната му форма е биогенна и сорбционна (хумати и фулвати). Като се има предвид положителната корелация с Ca и Mg и отрицателната с Al и Si (табл. 2), то минералната е свързана най-вече с карбонатите.

Съдържание на елементи примеси във въглищата

Мед. Концентрацията на този елемент във въглищата и тяхната пепел от пласт m₅ е подкларкова, а за пласт m₉ е надкларкова (табл. 3). Данните за пласт m₉ са близки до съобщените от Eskenazy (2009), но са по-ниски от определените с полуколичествен анализ съдържания от Бояджиев и др. (1971). Средните стойности за въглищата от площадката са по-високи от кларковите, докато за въглищната пепел макар и с малко са по-ниски (табл. 3). Определеният коефициент на корелация с пепелта е положителен (табл. 4), което предполага преобладаващ неорганичен афинитет на Cu. Доминиращата минерална форма е свързана със сулфидните минерали – собствени или като примес най-вече в пирита. Органичната форма на присъствие е биогенна и сорбционна (комплексни елемент-органични съединения).

Цинк. Съдържанията на Zn, както във въглищата, така и в тяхната пепел, са много високи и за двата пласта от площадката, като са значително по-високи в пласт т₉. Средните им стойности надвишават съответните кларкови от 5 до 7 пъти (табл. 3). Те са значително по-високи и от данните на Eskenazy (2009) и на Бояджиев и др. (1971). Цинкът е с преобладаващ неорганичен афинитет, тъй като

коэффициентът му на корелация с пепелта е с много висока положителна стойност (табл. 4). Минералната му форма е предимно сулфидна. Органичната му форма е преобладаващо сорбционна (комплексни елемент-органични съединения), но е възможно наличието и на биогенна.

Таблица 3.

Съдържание на елементите-примеси във въглищата и тяхната пепел от пластове т₅ и т₉ в площадката на сондаж R-103

Елемент	Съдържание (wt%) на елементите в:						Съдържание (wt%) в пепелта на въглища от Македонската свита по Бояджиев и др. (1971)	Средно съдържание (wt%) във въглищата по данни на Eskenazy (2009)	Кларк за черни въглища по Ketris and Yudovich (2009) wt%	
	Пласт т ₅		Пласт т ₉		Средно за площадката на сондаж R-103				Въглища	Въглищна пепел
	Въглища	Въглищна пепел	Въглища	Въглищна пепел	Въглища	Въглищна пепел				
Cu	13,8	82,4	30,3	122,4	21,3	102,4	200	28,0	16±1	110±5
Zn	101,9	607,4	309,5	1250,2	199,1	958,8	270	56,0	28±2	170±10
Pb	25,4	151,6	50,8	205,0	37,0	178,3	220	32,0	9±0,7	55±6
Cr	25,3	150,8	55,6	224,4	39,0	187,6	Н.д.	16,0	17±1	120±5
Co	4,5	26,8	15,0	60,6	9,1	43,7	100	9,3	6±0,2	37±2
Ni	11,0	66,6	22,8	92,2	16,5	79,4	60	15,0	17±1	100±5
Mo	8,5	50,4	14,1	56,8	11,1	53,6	Н.д.	5,7	2,1±0,1	14±1
Пепел, %	16,8		24,8		20,8			23,2		

Олово. Във въглищната пепел от двата пласта на площадката концентрацията на Pb надвишава кларковата от 3 до 4 пъти (табл. 3). Във въглищата от пласт т₉ съдържанието на елемента е 2 пъти по-високо от това в пласт т₅. Стойностите му и за двата пласта са надкларкови. Средните концентрации на Pb за цялата площадка са близки до данните на Eskenazy (2009), но са малко по-ниски от тези на Бояджиев и др. (1971). Коефициентът му на корелация с пепелта е отрицателен, но със стойност по-ниска от статистически значимата (табл. 4), което предполага, че относителният дял на органичната и минерална форма му на присъствие е съизмерим по количество. Минералната форма е свързана със сулфидните минерали. Органичната му форма е биогенна и сорбционна (комплексни елемент-органични съединения).

Хром. Съдържанието на Cr във въглищата и тяхната пепел от пласт т₅ надвишава незначително съответните кларкови стойности (табл. 3). Концентрацията на елемента е много по-висока за въглищата и пепелта им в пласт т₉. Средните стойности за въглищата от площадката надвишават данните на Eskenazy (2009) над 2 пъти. Коефициентът на корелация на елемента с пепелта е положителен (табл. 4), макар и с невисока стойност, което определя известна доминация на минералната му форма. Последната обикновено е свързана с глинестите минерали. Органичната форма на присъствие е сорбционна като комплексни елемент-органични съединения.

Кобалт. Във въглищата и тяхната пепел от пласт т₅ съдържанието на Co е подкларково (табл. 3). За пласт т₉ тези стойности са малко по-високи от съответния кларк на Ketris и Yudovich (2009). Средната концентрация на елемента за въглищата от площадката е аналогична на установената от Eskenazy (2009) и на Бояджиев и др. (1971) и надвишава кларковите стойности (табл. 3). Афинитетът на Co в добруджанските въглища, за разлика от много други (Кортенски, 2011), е преобладаващо неорганичен. Коефициентът на корелация на елемента с

пепелното съдържание е положителен (табл. 4). Преобладаващата минерална форма е свързана предимно със сулфидните. Органичната форма на Co може да бъде биогенна и в по-голямо количество сорбционна като комплексни елемент-органични съединения. Елементът показва много високи корелативни връзки с Ni, което е типично за много въглища (Кортенски, 2011).

Никел. Както и при разглежданите по-горе елементи-примеси, съдържанието на Ni е по-ниско във въглищата и пепелта им от пласт т₅ (табл. 4). То е по-ниско от кларка на Ketris, Yudovich (2009). В пласт т₉ концентрацията на елемента е надкларкова във въглищата и подкларкова във въглищната пепел (табл. 3). Същата тенденция се наблюдава и за средните стойности на елемента за цялата площадка (табл. 3). Те надвишават незначително данните, приведени от Eskenazy (2009) и от Бояджиев и др. (1971) (табл. 3). Елементът (е с положителен коефициент на корелация) корелира положително с пепелта (табл. 4). Това определя доминиращ неорганичен афинитет, свързан с присъствието на Ni в сулфидните минерали. Подобно на Co и разглежданите по-горе халкофилни елементи, органичната му форма може да бъде биогенна и като комплексни елемент-органични съединения.

Таблица 4. Корелационна матрица на елементите-примеси и пепелното съдържание

	Пепел	Co	Cu	Cr	Mo	Ni	Pb	Zn
Пепел	1,00							
Co	0,41	1,00						
Cu	0,52	0,43	1,00					
Cr	0,33	0,20	0,79	1,00				
Mo	0,40	0,39	0,73	0,63	1,00			
Ni	0,49	0,95	0,52	0,30	0,55	1,00		
Pb	-0,09	0,03	0,13	0,39	-0,19	-0,02	1,00	
Zn	0,68	0,14	0,60	0,49	0,39	0,31	0,25	1,00

Молибден. Концентрацията на Мо във въглищата и пепелта им от двата пласта е сравнително висока и надвишава от 4 до 7 пъти кларка на Ketris, Yudovich (2009). Получените стойности са по-високи и от данните на Eskenazy (2009). И този елемент е в по-голямо количество във въглищата и тяхната пепел от пласт т₅ (табл. 3). Коефициентът му на корелация с пепелното съдържание е положителен (табл. 4), но стойността му не е много висока. Явно за въглищата от тези два пласта неорганичният афинитет на Мо е малко по-висок от органичния. Минералната форма, както и на повечето от останалите елементи, с които той има положителна корелация, е свързана със сулфидните минерали. Органичната може да бъде биогенна, но в много по-голямо количество е сорбционната под формата на хелати.

При проведените анализи са установени още три елемента (As, Ag, Cd), но техните съдържания са под чувствителността на апаратурата, поради което не са определени точни съдържания.

Заклучение

Въглищата от избраната площадка по химичния състав на пепелта са благоприятни за ПВГ, тъй като количеството на трудно топимата алумосиликатна съставка на пепелта е много голямо. В допълнение концентрацията на S е под 0,5%, което ще се отрази благоприятно на качеството на получения газ. По тези два показателя от изследваните два пласта по-подходящи за ПВГ са въглищата от т₉. Във въглищата от площадката съдържанието на повечето токсични елементи не са особено високи, но присъстват и такива (Pb, Mo и най-вече Zn) със значителни концентрации. При повечето от елементите органичната форма е в по-малко количество, което намалява шанса по-трудно летливите да попаднат в получения газ. Въпреки това е необходимо при прокарване на новите сондажи въглищата да бъдат изследвани за аномални високи концентрации на токсични елементи.

По трите основни показателя за химичния състав на въглищата и тяхната пепел, въглищата от двата изследвани пласта се подреждат както следва: **по**

съдържание на труднотопимата алумосиликатна съставка на пепелта: С по-високо съдържание и поради това по-подходящи за ПВГ са въглищата от пласт т₉; **по съдържание на S:** С по-ниско съдържание и поради това по-подходящи за ПВГ са въглищата от пласт т₉; **по съдържание на токсични елементи:** С по-ниско съдържание и поради това по-подходящи за ПВГ са въглищата от пласт т₅. При обобщение на тези три показателя пригодността на въглищата е по-висока за пласт т₉, но като цяло въглищата и от и двата пласта са много подходящи за ПВГ.

Литература

- Бояджиев, Г., З. Николов, Н. Ненов, Г. Стефанов. 1971. Елементи-примеси в пепелта на въглища от Добруджанския басейн. – *Изв. Геол. инст., Серия Геохимия, минералогия и петрография*, 20, 31-42.
- Войткевич, Г. В., Л. Я. Кизильштейн, Ю. И. Холодков. 1983. *Роль органического вещества в концентрации металов в земной коре*. М., Недра, 154 с.
- Кортенски, Й. 2011. *Елементи-примеси и пепелообразуващи елементи в български въглища*. С. Изд. къща "Св. Иван Рилски", 254 с.
- Николов, З., Е. Стефанова, Я. Тенчов, К. Попова, А. Попов, Т. Димитрова, Г. Манев, В. Парашкевова, И. Иванов, Й. Янакиев, Р. Пеева. 1988. *Геология на Добруджанския въглищен басейн*. С., Техника, 170 с.
- Стоянов, И. и др. 1987. *Доклад за проведените детайлни геологопроучвателни работи в у-к Македонка от Добруджанския въглищен басейн за периода 1965-1985 г.* Национален геопонд, II-1539.
- Чешитев, Г., Ц. Чонтова, Н. Попов, Е. Коюмджиева. 1995. *Обяснителна записка към геоложката карта на България. К. л. Балчик и Шабла*. С., КГМР, 51 с.
- Eskenazy, G. 2009. Trace elements geochemistry of the Dobrudza coal basin, Bulgaria. – *Int. J. Coal Geol.*, 78, 192-200.
- Ketris, M. P., Ya. E. Yudovich. 2009. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals. – *Int. J. Coal Geol.*, 78, 2, 135-148.
- Valkovic, V. 1983. *Trace Elements in Coal*. CRC Press, Raton, Fla., 210 p.