

ГЕРМАНИЙ, ГАЛИЙ И ЦИРКОНИЙ В БЪЛГАРСКИ ВЪГЛИЩА

Йордан Кортенски

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

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

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

GERMANIUM, GALLIUM AND ZIRCONIUM IN BULGARIAN COALS

Jordan Kortenski

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

ABSTRACT. The occurrence of Ge, Ga and Zr in the coals of different rank (ranging from lignite to anthracite) from thirteen Bulgarian basins and deposits were investigated. The concentration of Ge in the coal and coal ash was higher than the Clarke values of the Karlovo Basin only and the content of Ga was higher than the Clarke in the coal from the Samokov and Kyustendil only. The contents of the three elements in all other coal and coal ash were lower than the Clarke values. In the coal shale concentrations of Ge in the Sofia lignites and Zr in the Gabrova lignite only were higher from the Clarke values. The Ga content in was very low in the coal shale from the Belibreg, Stanyanci and Karlovo basin. In the other coal shale the Ga concentration was higher from the Clarke values. The affinity of Ge was mainly organic in the all coals with exception of Stanyanci lignite. The gallium affinity was mainly organic in the Samokov lignite only, mixed in the Belibreg, Stanyanci, Sofia, Karlovo, Kyustendil, Svoge and Suhostrel coals, and mainly inorganic in the Maritza-West, Gabrova, Oranovo, Pernik and Balkan coals. In the most coals the zirconium affinity was mainly organic. In the coal from Maritza-West, Gabrova, Svoge and Balkan the affinity of Zr was mainly inorganic and in the Belibreg and Pernik coals was mixed. The occurrence and concentrations of the investigated elements in Bulgarian coals were depend on two factors: 1) occurrence in the rocks from the peat bog feeding province and 2) the pH values in the ancient peat bogs, which control the fixation of elements in the metal-organic compounds or clay minerals. The degree of fissuring of the coal seams and the presence and composition of mineral waters, which precipitate infiltrational minerals into the fissures of the coal beds were not influenced of the occurrence of the studied elements.

Key words: germanium, gallium, zirconium, coal, occurrence of the trace elements, factors for accumulation

Въведение

За съдържанието и разпределението на германий, галий и цирконий са изследвани въглищата и въглищните скали от 13 български басейна и находища. Въглищата са с различна възраст и ранг. Изследвани са лигнити от седем неогенски басейна и находища – Софийски, Белобрежки, Западномаришки, Карловски, Самоковски, Кюстендилски и Габровица. Кафявите въглища са миоценски от Ораново и палеогенски от Пернишкия басейн, а черните – еоценски от Сухострел и ценомански от Балканбас. Антрацити са

взети от Свогенския карбонски басейн. Въпросът за разпределението на тези елементи във въглища от други български басейни е разглеждан в работите на Minčev & Eskenszi (1963), Ескенази (1969) и Eskinazy (1967; 1987).

Материал и методика на изследване

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

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

Резултати и дискусия

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

Таблица 1

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

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

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

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

Таблица 2

Средно съдържание на Ge, Ga, Zr в български въглища

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

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

Таблица 3

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

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

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

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

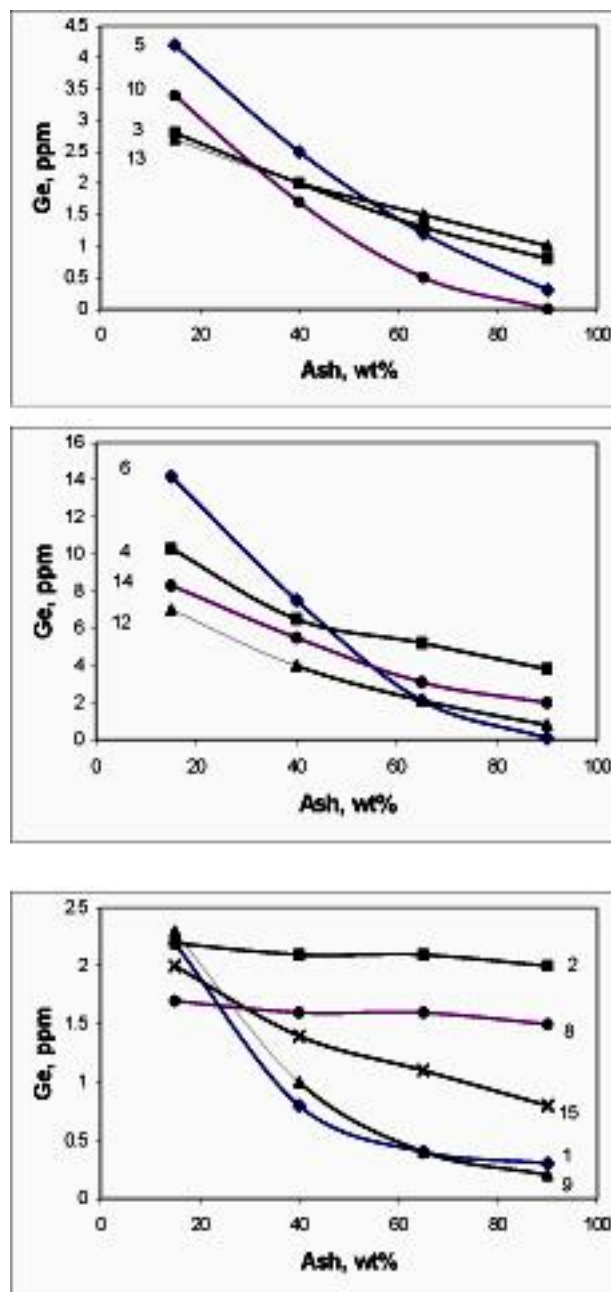
станянските и габровишките въглища количеството на елемента остава почти постоянно при различна пепелност, а в останалите рязко намалява с нарастване на пепелното съдържание (фиг. 1). Във всички въглища Ge проявява висок органичен афинитет, а само в станянските и габровишките – смесен. Редица автори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

Таблица 4

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

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

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



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

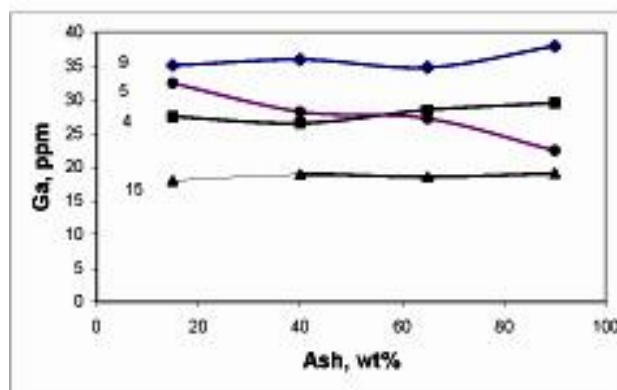
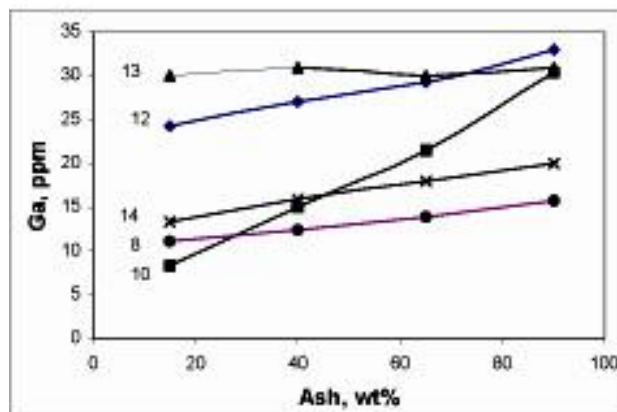
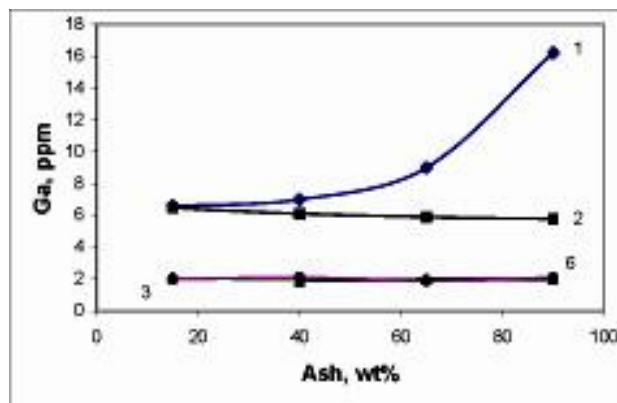
Както е казано по-горе, изходната растителност не е източник на Ge в торфеното блато. Основен източник са скалите от подхранващата провинция, но в бреговата ивица на изследваните басейни явно няма големи натрупвания и съдържанието на елемента в изследваните въглища не е високо. Юдович и Кетрис (2002)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

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

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

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

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



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

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

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

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

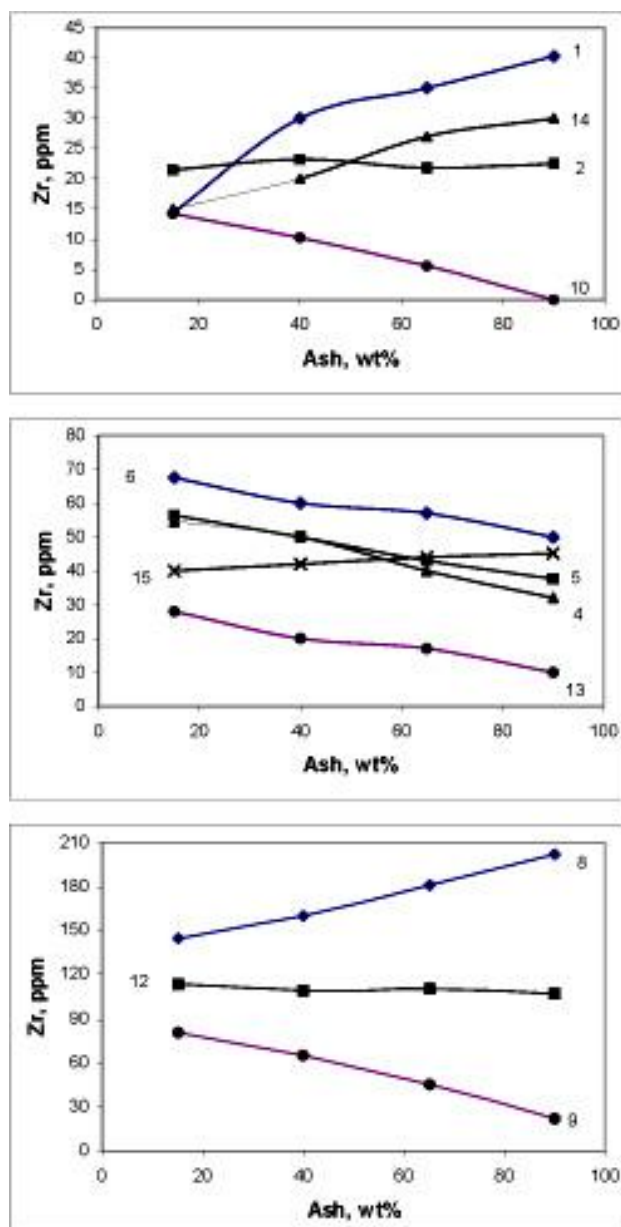
Цирконий. Съдържанието на Zr в пепелта на всички изследвани въглища е значително подкларково (табл. 1). Във въглищата елементът е с надкларково съдържание и над средното за света по Valkovic (1983) само в габровишките лигнити (табл. 2). Количеството на Zr в повечето въглища попада в интервала на съдържание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

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

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

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

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



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

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

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

Заклучение

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

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

Литература

- Алексиев, Б. 1960. Геохимия на редките и разсеяни елементи във Витошкия плутон. – *Тр. геол. България, сер. Геохимия и пол. изк.*, 1, 3-64.
- Войткевич, Г. В., Л. Я. Кизильштейн, Ю. И. Холодков. 1983. *Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре*. М., Недра, 154 с.
- Ескенази, Г. 1969. О геохимии галлия в процессе углеобразования. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 61, 1, 321-348.
- Ескенази, Г., Е. Минчева. 1983. Элементы-примеси в углях Бургасского бассейна. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 77, 1, 176-189.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1961. Германий и други редки элементы в пепелта на Чукуровските въглища. – *Год. СУ, БГГФ*, 54, 2, 83-109.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1963. Германий и други микрокомпоненты в пепелта на Белоградчишките въглища. – *Сп. БГД*, 24, 3, 299-306.
- Минчев, Д., Г. Ескенази. 1972. Элементы-примеси във въглищните басейни на България. Элементы-примеси във въглищата от басейна Марица Изток. – *Год. СУ, ГГФ*, 64, 1, 263-291.
- Смирнов, В. И. 1969. Формы присутствия элементы-примесей в бурых углях Беганского месторождения. – *Изв. ВУЗ, Геол. и разв.*, 12, 9, 72-75.
- Юдович, Я. Е., М. П. Кетрис, А. Б. Мерц. 1985. *Элементы-примеси в ископаемых углях*. М., Наука, 239 с.
- Юдович, Я. Е., М. П. Кетрис. 2002. *Неорганическое вещество углей*. Екатеринбург, УрО РАН, 421 с.
- Юдович, Я. Э., М. П. Кетрис. 2004. *Германий в углях*. Сыктывкар, Коми науч. центр, 216 с.
- Alastuey, A., A. Jimenez, F. Plana, X. Querol, I. Suarez-Ruiz. 2001. Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain. – *Intern. J. Coal Geol.*, 45, 247-265.
- Bowen, H. L. 1966. *Trace Elements in Biogeochemistry*. New York, Academic Press, London, 235 p.
- Crowley, S.S., P. D. Warwick, L.F. Ruppert, J. Pontolillo. 1997. The origin and distribution of HAPs elements in relation to maceral composition of the A1 lignite bed (Paleocene, Calvert Bruff Formation, Wilcox Group), Calvert mine area, east-central Texas. – *Intern. J. Coal Geol.*, 34, 327-343.
- Dill, H. E., H. Wehner. 1999. The depositional environment and mineralogical and chemical compositions of high ash brown coal resting on early Tertiary saprock (Schirnding Coal Basin, SE Germany). – *Intern. J. Coal Geol.*, 39, 301-329.
- Eskenazy, G. 1967. Adsorption of gallium on peat and humic acids. – *Fuel*, 46, 187-191.
- Eskenazy, G. 1987. Zirconium and hafnium in Bulgarian coals. – *Fuel*, 66, 10, 1652-1657.
- Finkelman, R.B. 1980. *Modes of Occurrence of Trace Elements in Coal*. Unpubl. Ph.D. Thesis, Univ. Maryland, 301 p.
- Gluskoter, H., R. Ruch, W. Miller, R. Cahill, G. Dreher, J. Kuhn. 1977. Trace elements in coal: occurrence and distribution. – *Ill. State Geol. Surv., Circ.* 499, 155 p.
- Harvey, R. D., R. A. Cahill, C. L. Chou, J. D. Steele. 1983. Mineral matter and trace elements in the Herrin Springfield coals, Illinois Basin coal field. – *Ill. State Geol. Surv. Contract/Grant Rept.*, 1983-1984.
- Hower, J. C., L. F. Ruppert, C. F. Eble. 1999. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay Coal bed, Eastern Kentucky. – *Intern. J. Coal Geol.*, 39, 141-153.
- Karayigit, A. I., D. A. Spears, C. A. Booth. 2000. Distribution of environmental sensitive trace elements in the Eocene Sorgun coals, Turkey. – *Intern. J. Coal Geol.*, 42, 297-314.
- Karayigit, A., R. H. Gayer, F. E. Ortac, S. Goldshmit. 200. Trace elements in the Lower Pliocene fossiliferous Kangal lignites, Sivas, Turkey. – *Intern. J. Coal Geol.*, 47, 79-89.
- Ketris, M. P., Ya. E. Yudovich. 2009. Estimations of clarkes for Carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals. – *Intern. J. Coal Geol.*, 78, 2, 135-148.
- Kojima, T., T. Furusawa. 1986. Behavior of elements in coal ash with sink-float separation of coal and organic affinity of the elements. – *Nenryo Kyokai-Shi*, 65, 143-149.
- Kuhn J. K., F. L. Fiene, R. A. Cahill, H. J. Gluskoter, N. F. Shimp. 1980. Abundance of trace and minor elements in organic and mineral fractions of coal. – *Environ. Geol. Notes*, 88, 1-67.
- Miller, R. N., P. H. Given. 1978. A geochemical study of the inorganic constituents in some low-rank coals. – *Tech. Rept. 1, U.S Dept. Energy, D.C. Rept. FE-2494-TR-1*.
- Miller, R. N., P. H. Given. 1987. The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. III. Trace elements in four lignites and general discussion of all data from this study. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1843-1853.
- Minčev, D., G. Eskenszi. 1963. Germanium in den Gagatkohlen des bezirks Plevnen. – *Докл. БАН*, 16, 3, 537-540.
- Nichols, G. D., D. H. Loring. 1962. The geochemistry of some British Carboniferous sediments. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 181-223.
- Otte, M. U. 1953. Trace elements in some German coals. – *Chem. Erde*, 16, 239-294.
- Parrek, H. S., B. Bardhan. 1985. Trace elements and their variation alongmseam profiles of the Middle and Upper Barakar Formations (Lower Permian) in the East Bokaro coal field, district Hazaribagh, Bihar, India. – *Intern. J. Coal Geol.*, 5, 281-314.
- Pipiringos, G. N. 1966. Oringin of elements associated with uranium in the Cave Hills area Harding County South Dakota. – *U. S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 476-B, 75 p.
- Querol, X., J. L. Fernandez Turiel, A. Lopez Soler, M. E. Duran. 1992. Trace elements in high-S subbituminous coals from the Teruel Mining District, northeast Spain. – *Applied Geochem.*, 7, 6, 547-563.
- Querol, X., L. I. Cabrera, W. Pickel, A. Lopez Soler, H. W. Hagemann, J. L. Fernandez Turiel. 1996. Geological controls on the coal quality of the Mequinenza subbituminous coal deposit, northeast Spain. – *Intern. J. Coal Geol.*, 29, 57-91.
- Querol, X., M. K. G., Whateley, J. L. Fernandez Turiel, E.Tuncali. 1997a. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazary lignite, central Anatolia, Turkey. – *Intern. J. Coal Geol.*, 33, 255-271.
- Querol, X., A. Alastuey, A. Lopez Soler, F. Plana, J. L. Fernandez Turiel, R. Zeng, W. Xu, X. Zhuang, B. Spiro. 1997b. Geological control on the mineral matter and trace

- elements of coals from the Fuxin basin, Liaoning Province, northeast China. – *Intern. J. Coal Geol.*, 34, 89-109.
- Querol, X., Z. Kalka, Z. Weiss, R. B. Finkelman, A. Alastuey, R. Juan, A. Lopes-Soler, F. Plana, A. Kolker, S. R. N. Chenery. 2001a. Determination of element affinities by density fractimation of bulk coal samples. – *Fuel*, 80, 83-96.
- Querol, X., A. Alastuey, X. Zhuang, J. C. Hower, A. Lopez Soler, F. Plana, R. Zeng. 2001b. Petrology, mineralogy and geochemistry of the Permian and Triassic coals in the Leping area, Jiangxi Province, Southeast China. – *Intern. J. Coal Geol.*, 48, 23-45.
- Spears, D. A., M. R. Martinez-Tarazona. 1993. Geochemical and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England. – *Intern. J. Coal Geol.*, 22, 1-20.
- Swaine, D. J. 1990. *Trace Elements in Coal*. London, Butterworths, 290 p.
- Valkovic, V. 1983. *Trace elements in coal*. CRC Press, Inc., Raton, Fla., 1, 210 p.
- Ward, C. R. 1980. Mode of occurrence of trace elements in some Australian coals. – *Intern. J. Coal Geol.*, 2, 77-98.
- Ward, C. R., D. A. Spears, C. A. Booth, I. Staton, L. W. Gubra. 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. – *Intern. J. Coal Geol.*, 40, 281-308.
- Warwick, P. D., S. S. Crowley, L. F. Roppert, J. Pontolillo. 1997. Petrography and geochemistry of selected lignite beds in the Gibbons Creek mine (Manning Formation, Jackson Group, Pliocene) of east-central Texas. – *Intern. J. Coal Geol.*, 34, 307-326.
- Yudovich, Ya. E. 2003. Notes on the marginal enrichment of germanium in coal beds. – *Intern. J. Coal Geol.*, 56, 223-232.

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