



## BACKGROUND CONTENTS OF Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W and Sn IN THE ROCKS ON BULGARIAN TERRITORY

*Julia Christova<sup>1</sup>, Dimiter Christov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Eurotest-control PLC, Sofia 1797, 16 G.M.Dimitrov blvd; e-mail: certification@abv.bg

<sup>2</sup> Ministry of education and science, Sofia 1000, 2 Kn. Dondukov blvd; e-mail: d.hristov@minedu.government.bg

**Key words:** background contents, minor elements, rocks

The normal (dispersed) contents of the chemical elements in the rocks are considered as background ones. These background values are very useful for the geological practice as a basis for comparative investigations and estimations of geochemical anomalies, rock alterations, ores, environmental pollution, etc.

The aim of the present study is to determine the mean (background) contents in the rocks on Bulgarian territory of a group of nine elements with predominant lithophile geochemical behavior – Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W and Sn.

The distribution and the concentration of these elements in different rock types and in general for all rocks in Bulgaria is characterized on the basis of published data from 7975 quantitative and semi-quantitative element determinations. The analyses used, was made on 2589 samples from magmatic, metamorphic and sedimentary non-altered rocks from different in age and geological position rock complexes in the country. From the total number of samples the magmatic rocks comprise 61 %, the metamorphic rocks – 29 % and the sedimentary rocks are 10 %.

A method is applied for assembling, mathematical-statistical processing, and summarizing of the analytical data published during the period 1960–2003 in scientific papers (98 sources) and geological fund reports (26 sources).

The median is accepted for the mean (expected) background value and the upper background threshold ( $UBT_{0.05}$ ) of the element contents is calculated using the quartiles of the concrete sets of elements using the formula proposed by Юфа & Гурвич (1964). Similar formula (with significance level of 0.01) is preliminary used to eliminate the anomalous high contents of the elements in the sets of different rock types. The approach described was already used in earlier studies of the authors on the background contents of 10 ore-forming elements in the rocks in the country (Kuikin et al., 2001).

The results obtained for mean (background) contents and upper background concentrations of Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W and Sn for 15 different types of rocks and as a total for all rocks are presented in Table 1.

The number and the distribution of element determinations in Table 1 allow us to obtain sufficiently reliable assessments of the average contents by rock groups and totally for all rocks. The valuations for W are exception, probably questionable because of the comparatively small number of analyses.

Some of the elements show significant differentiation between rock types. For example Be is concentrated in the acidic rocks, while Ti and V – in the basic rocks.

The degree of differentiation estimated by the relative quartile deviation (in %) is the following:

Sr 49 → Be 50 → W 55 → Ba 56 → Mo 60 → Sn 61 → Sc 63 → V 70 → Ti 74

Ti and V are the most intensively differentiated elements.

Mean values of the nine elements studied for the rock groups in 46 % of cases are nearest to the respective rock contents derived by Овчинников (1990), 25 % – to these by Виноградов (1962) and 14 % – to the data for tonalites and greywackes by Wedepohl (1995). The rest 15 % of the data obtained in this study significantly differ from earlier determinations of average rock contents, mainly for W in basic and intermediate magmatites and acid metamorphites.

The statistical elaboration of generalized sets from all types of the rocks allows deriving of the value for the background content of each element studied in the earth crust on the Bulgarian territory. These generalized values show good coincidence with already published global clarke contents or contents of Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W and Sn in the upper earth crust (UC) (Table 2).

Table 1. Mean contents and upper background concentrations (in ppm) of Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W, and Sn in the rocks on Bulgarian territory.

Rock groups	Be*	Sr	Ba	Sc	Ti	V	Mo	W	Sn
1. Clastic (terrigenous) rocks (102 samples)	<b>2.5</b>	<b>167</b>	<b>430</b>	<b>12.9</b>	<b>3600</b>	<b>84.7</b>	<b>1.7</b>	n.d.**	<b>2.4</b>
	4.4	604	843	16.6	9405	235	4.6		4.6
	13	76	79	15	49	74	29		18
2. Clay rocks (27 samples)	<b>7</b>	<b>82</b>	<b>568</b>	n.d.	<b>4636</b>	<b>179</b>	<b>32.5</b>	<b>19</b>	<b>6</b>
		341	1475		7988	329			
	4	13	13		10	26	6	4	6
3. Carbonate sedimentary rocks (110 samples)	<b>2</b>	<b>309</b>	<b>80</b>	<b>4</b>	<b>981</b>	<b>20</b>	<b>0.7</b>	n.d.	<b>1.1</b>
	3	1197	433	14	7235	58.7	1.6		
	8	102	104	21	33	81	23		6
4. Terrigenous-carbonate rocks (20 samples)	<b>2.2</b>	<b>212</b>	<b>336</b>	<b>11.6</b>	<b>3749</b>	<b>71.2</b>	<b>1.3</b>	n.d.	<b>1.9</b>
		1006	1610	17			2.2		
	5	15	20	11	2	7	10		5
Rock groups	Be	Sr	Ba	Sc	Ti	V	Mo	W	Sn
5. Ultrabasic magmatic rocks (71 samples)	<b>0.3</b>	<b>503</b>	<b>352</b>	n.d.	<b>838</b>	<b>84.1</b>	<b>0.3</b>	n.d.	n.d.
		1195	2860		2456	477	4.5		
	7	10	17		14	34	14		
6. Basic magmatic rocks (123 samples)	<b>0.6</b>	<b>522</b>	<b>655</b>	<b>20.6</b>	<b>5923</b>	<b>181</b>	<b>1.6</b>	<b>19</b>	<b>2</b>
	0.7	1211	1990	38.9	7426	372	7		5.9
	9	75	79	36	19	70	27	6	16
7. Intermediate magmatic rocks (367 samples)	<b>1.5</b>	<b>575</b>	<b>609</b>	<b>14.8</b>	<b>3098</b>	<b>140</b>	<b>1.2</b>	<b>10</b>	<b>3</b>
	3.5	1335	2123	26	6264	374	8.2	25.5	10.7
	44	248	288	91	8	172	116	11	78
8. Moderate acid magmatic rocks (258 samples)	<b>2.6</b>	<b>380</b>	<b>620</b>	<b>4.5</b>	<b>2752</b>	<b>60.5</b>	<b>1.5</b>	<b>0.5</b>	<b>3</b>
	4.2	1231	2079	25.5	5761	176	11.2	4.4	14.6
	45	192	198	59	15	104	97	33	60
9. Acid magmatic rocks (772 samples)	<b>3</b>	<b>280</b>	<b>631</b>	<b>2.6</b>	<b>2034</b>	<b>20.5</b>	<b>0.6</b>	<b>0.6</b>	<b>4</b>
	6.9	716	1672	7.5	3886	112	2.2	2.1	11.7
	178	517	576	125	19	304	287	127	306
10. Ultrabasic metamorphites (28 samples)	<b>1</b>	<b>25</b>	<b>65</b>	<b>7.4</b>	<b>778</b>	<b>50</b>	<b>3</b>	n.d.	<b>3</b>
		398	617		1413	240			
	2	14	16	1	14	13	2		2
11. Basic metamorphites (271 samples)	<b>0.8</b>	<b>195</b>	<b>122</b>	<b>30</b>	<b>8152</b>	<b>203</b>	<b>1</b>	n.d.	<b>2</b>
	1.6	563	707	45.5	18845	538	4.9		11.3
	24	257	224	45	65	222	25		29
12. Intermediate metamorphites (57 samples)	<b>1</b>	<b>248</b>	<b>454</b>	<b>13.9</b>	<b>6402</b>	<b>156</b>	<b>1.5</b>	n.d.	<b>1</b>
		777	853	51	7477	237	3.4		
	6	54	57	18	12	33	11		6
13. Acid metamorphites (312 samples)	<b>3</b>	<b>189</b>	<b>655</b>	<b>11.1</b>	<b>419</b>	<b>50</b>	<b>1</b>	<b>30</b>	<b>3</b>
	5	619	1555	21.5	1576	244	7.3	48	8.8
	23	281	298	66	21	213	55	9	38
14. Carbonate metamorphites (26 samples)	<b>0.5</b>	<b>126</b>	<b>207</b>	<b>0.7</b>	n.d.	<b>23</b>	<b>0.2</b>	n.d.	<b>1</b>
		412	567			129	2.5		
	5	23	19	4		19	8		4
15. Low-grade metamorphic rocks (45 samples)	<b>2.2</b>	<b>85</b>	<b>641</b>	n.d.	n.d.	<b>55</b>	<b>1.9</b>	n.d.	<b>2.7</b>
		409	1527			229	6.3		
	6	28	39			30	9		6
All rock types combined (2589 samples)	<b>2</b>	<b>280</b>	<b>506</b>	<b>9.4</b>	<b>2956</b>	<b>72.9</b>	<b>1</b>	<b>0.7</b>	<b>3</b>
	5.9	1015	1675	34.8	13320	378	4.9	3.5	14.6
	379	1905	2027	492	281	1402	719	190	580

\* For each element: row I (bold) – mean value (median); row II – upper background threshold (calculated at  $N \geq 8$ ); row III – number of samples analyzed for the element (N)

\*\* No data for the element

Table 2. Comparison between background contents obtained for Bulgaria and clarke values of Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W and Sn (in ppm)

Element	Clarke after Виноградов (1962)	Clarke after Овчинников (1990)	Clarke for UC after Wedepohl (1995) – C <sub>UC</sub>	Present data background content – C <sub>BG</sub>
Be	3.8	2	3.1	2
Sr	340	370	316	280
Ba	650	470	668	506
Sc	10	17	7	9
Ti	4500	5300	3117	2956
V	90	12	53	73
Mo	1.1	1.2	1.4	1
W	1.3	1.4	1.4	0.7
Sn	2.5	2.3	2.5	3

A comparison is made between the global clarke values and the derived background concentrations in this study for all of the rocks in Bulgaria using the coefficient of concentration in relation to the average one (after Wedepohl, 1995) for the upper earth crust. The ratio C<sub>UC</sub>/C<sub>BG</sub> shows the following tendency:

V 1.38; Sc 1.28; Sn 1.20; Ti 0.95; Sr 0.89; Ba 0.76; Mo 0.71; Be 0.64; W 0.50

## References

Kuikin, S., J. Christova, D. Christov. 2001. Mean concentrations of Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb in the rocks of Bulgaria. – *C.-R. Bulg. Acad. Sci.*, 54, 9, 63-68.  
Wedepohl, K.-H. 1995. The composition of the continental crust. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232.  
Виноградов, А. П. 1962. Среднее содержание химических

элементов в главных типах изверженных пород земной коры. – *Геохимия*, 7, 555-571.

Овчинников, Л. Н. 1990. *Прикладная геохимия*. – Москва, Недра, 248 с.  
Юфа, Б. Я., Ю. М. Гурвич. 1964. Применение медианы и квартилей для оценки нормальных и аномальных значений геохимического поля. – *Геохимия*, 8, 817-824.

## ФОНОВИ СЪДЪРЖАНИЯ НА Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W и Sn В СКАЛИТЕ В БЪЛГАРИЯ

Юлия Христова, Димитър Христов

Нормалните (разсеяни) съдържания на химичните елементи в скалите се приемат за техни фонове концентрации. Тези фонове стойности са много полезни за геоложката практика като основа за сравнителни изследвания с цел установяване на геохимични аномалии, промени на скалите, наличие на орудявания, замърсяване на околната среда и др.

Цел на представеното изследване е извеждането на средните (фонове) съдържания в скалите в България на група от 9 елемента с преобла-

даващо литофилни геохимични отношения – Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W и Sn.

Използвани са публикувани данни от количествени и приближено-количествени анализи на 2589 броя проби от непроменени магмени, метаморфни и седиментни скали от различни по възраст и геоложко положение скални комплекси. Чрез 7975 елементоопределения е характеризирани съдържанието и разпределението на изследваните елементи в различни типове скали и общо в скалите в България. В общия брой проби

магмените скали представляват 61 %, метаморфните – 29 % и седиментните – 10 %.

Приложена е методика за събиране, систематизиране, математико-статистическа обработка и обобщаване на аналитични данни от научни публикации (98 източника) и фондови геоложки доклади (26 източника) от периода 1960 – 2003 г. За фонова стойност ( $C_{BG}$ ) е приета медианата, а горният праг на фоневите концентрации ( $UBT_{0.05}$ ) е изчислен по квантилите на разпределенията за отделните съвкупности по формула, предложена от Юфа и Гурвич (1964). Чрез прилагане на подобна формула (при ниво на значимост 0,01) предварително от всяка от съвкупностите с изходни данни по групи скали са отстранени най-високите (“ураганни”) съдържания на елементите. Описаният подход е използван и при по-ранни изследвания на авторите върху фоневите съдържания на 10 рудогенни елемента в скалите у нас (Kuikin et al., 2001).

В резултат на обработката на данните са получени статистически оценки за средното (фоновото) съдържание и горната граница на фоневите концентрации на разглежданите елементи в 15 типа скали и общо за всички скали (таблица 1).

Някои от елементите показват значима диференциация по скални типове. Например, Be се концентрира преимуществено в киселите скали, докато Ti и V са свързани предимно с базични скали. Степента на диференциация, оценявана по относителното квантилно отклонение (в %), формира ред, в който като най-силно диференцирани се открояват V и Ti:

Sr 49 → Be 50 → W 55 → Ba 56 → Mo 60 → Sn 61  
→ Sc 63 → V 70 → Ti 74

Получените средни съдържания на деветте елемента по групи скали в 46 % от случаите са най-близки до данните по скални типове на Овчинников (1990), 25 % – до Виноградов (1962) и 14 % – до Wedepohl (1995). 15 % от резултатите, получени за скалите, значително се различават от по-ранните изчисления на средни съдържания, главно при W в базичните и средните магматити и киселите метаморфити.

Обработката на обобщените съвкупности от данни за всички типове скали позволява извеждането на средни стойности, които могат да се възприемат като средно (фоново) съдържание на всеки от елементите в земната кора на територията на страната ( $C_{BG}$  в g/t): Be – 2, Sr – 280, Ba – 506, Sc – 9, Ti – 2956, V – 73, Mo – 1, W – 0.7 и Sn – 3.

Тези стойности показват много добра съпоставимост с публикуваните от други изследователи глобални кларкови стойности на Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W и Sn (таблица 2). Сравнение между актуалните за момента кларкови стойности и получените фондови съдържания на разглежданите 9 елемента е направено и чрез коефициента на концентрация спрямо кларка за горната земна кора по Wedepohl (1995). Изчислените стойности на коефициента варират в тесен интервал:

V 1,38; Sc 1,28; Sn 1,20; Ti 0,95; Sr 0,89; Ba 0,76; Mo 0,71; Be 0,64; W 0,50

Изведените при настоящото изследване фондови съдържания имат характер на достатъчно надеждни справочни стойности за геохимични изследвания и могат да се възприемат като регионални кларкове на Be, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Mo, W и Sn за България и за Балканския регион.