

Элементы-примеси в углях месторождения Пирин

Г. Ескенази¹, З. Чубриев²

¹ Софийски университет „Климент Охридски“, 1000 София

² Геолошко предприятие за лабораторни изследвания, 1113 София

G. Eskenazi, Z. Chubriev — Trace elements in coal from Pirin Deposit. The coals from Pirin mine are of Middle Oligocene age, brown, mostly represented by clarain. The geochemical behaviour of 34 elements in coal and mineral interbeds is studied: Be, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th and U. Different methods are used: photocolourimetry, atom emission and atom absorption spectral analysis, neutron activation analysis.

The content of Ge, W, Cs, Be, Mo, U and P in coals is higher as compared to the clark in sedimentary rocks. The content of 26 elements in coal increases linearly or nearly linearly with increasing ash-content. The ashes show more diverse relation between the content of the elements. The correlation coefficients element — ash, computed for the clarain are for most elements positive and significant which indicates the role of the sorption ash in their concentration.

It is established for 19 elements that their distribution in the vertical section of the coal seam is zonal — their content decreases from the lower to the upper part of the seam. The zoning is explained as follows: in the beginning of the accumulation of the plant remains there was a more abundant supply of terrigenous material which with time was decreasing. Under the specific conditions of the peat bog some amounts of rare elements were extracted from the terrigenous material which later were combined by the organic matter. This explains the zoning in the distribution of the elements in the clarain and the ampelites together. The sources of Ge and W were probably thermal waters which, judging by the present thermal sources, were enriched in these elements.

As a result of experiments on extraction of the elements was established that Ge, W, Mo and Be are related mainly to humine and fulvic acids. The other elements are related to different extent both to the organic and the inorganic matter.

Based on the whole complex of investigation and by means of cluster analysis the following geochemical associations of elements are established: 1. Germanium and tungsten; 2. Molybdenum, beryllium, arsenic, vanadium and tin; 3. Skandium, titanium, chrome, nickel, gallium, rubidium, caesium, rare-earth elements, tantalum and thorium; 4. Antimony, lead and zinc; 5. Elements which can not be referred to neither of the associations: phosphorus, cobalt, copper, barium and manganese.

All elements, with the exception of the manganese, may be assumed to be typomorphic for the coal from Pirin mine.

Пиринский угольный бассейн находится в пределах Брежанской котловины, южнее города Благоевграда. Согласно Йовчеву (1960), фундамент бассейна сложен кристаллическими породами, представленными амфиболитами, гнейсами и слюдяными сланцами. Сверху залегают угленосная толща, состоящая из 6 горизонтов: 1. Базальный горизонт сложен конгломератами и песчаниками; 2. Нижний угленосный горизонт сложен мощным

(до 30 м) угольным пластом с 3—4 глинисто-песчаными прослоями. 3. Горизонт битуминозных глин мощностью 15—16 м, залегающих над угольным пластом. 4. Молассоидный глинисто-песчаный горизонт. 5. Верхний угленосный горизонт, сложенный тремя тонкими угольными пластами, разделенными мощными междупластиями. 6. Верхний горизонт, сложенный сланцами с невысоким содержанием битумов. По данным Чернявской (1977), угленосные отложения имеют среднеолигоценовый возраст.

Из редких элементов в углях месторождения Пирин до сих пор опубликованы данные только о вольфраме (Ескенази и др., 1982). Целью этой работы является изучение 34 элементов-примесей в углях и минеральных прослоек. Исследованию подверглись 41 проба, взятые по разрезу основного угольного пласта нижнего угленосного горизонта (101 галерея рудника „Ниво 370“, месторождение Пирин). Самая верхняя часть угольного пласта и лежащие над ним горючие сланцы опробованы в открытой выработке месторождения (9 пробы). Петрологический разрез угольного пласта показан на фиг. 2 (согласно Выхевай и Александрову, 1981). Эти авторы установили, что угли бурые, представлены преимущественно клареном, в меньшей степени витреном, редко дюреном. Состав минералов, участвующих в кларенах и углистых сланцах, изучен в 9 образцах путем рентгенометрического анализа. Дифрактограммы показали присутствие каолинита, пирита и кварца во всех образцах. В одном образце углистого сланца установлена и гидрослюда, а в одном образце кларена имеется примесь монтмориллонита.

Методы анализа

Элементы определялись в золе угля, после озоления при 500°C. Использованы следующие методы: количественный атомноэмиссионный спектральный анализ на Ge и W, фотоколориметрические методы для определения P, а также высоких концентраций Ge и W, атомноабсорбционный анализ Pb, Cu, Mn, Ni, нейтронноактивационный анализ на Sb, Cr, Ba, Fe, Ta, Sc, Rb, Co, Zn, Cs, Sm, Ce, Lu, La, Yb, Eu, Tb, U, Th, Hf. Приближенным количественным атомноэмиссионным спектральным анализом определены Mo, V, Be, As, Sn. Галлий определялся флуоресцентным методом с родамином В.

Содержание и распределение элементов-примесей

В таблице 1 показаны средние содержания элементов в углях и минеральных прослойках. В сравнении с кларком осадочных пород все три типа обогащены Ge, W, Cs, Be, Mo, U, P. В золе кларена обогащение Ge на 2, а W на три порядка выше кларка. Заметно повышена концентрация As в кларене и углистых сланцах. В углистых сланцах и песчаниках надкларковыми являются содержания Ni, Zn, Ta, Th, а в углистых сланцах также и Sc, Ti, Ga, Sb, Sm. Выше кларка и содержания Mn и Sn в песчаниках. Очевидно, что концентрирование большого количества редких элементов — весьма характерная особенность углей месторождения Пирин.

Если сравнить содержания элементов в золе трех литотипов, то видно, что для большинства из них они максимальны в кларене: Be, P, V, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Mo, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, W, Th, U. Это указывает на роль органического вещества в их концентрации. Эту роль количественно можно охарактеризовать коэффициентом

Таблица 1

Среднее содержание элементов-примесей в песчаниках, углистых сланцах и кларене, g/t

Элемент	Песчаники 3*		Углистые сланцы 10*	
	в золе	в породе	в золе	в угле
Be	10	8	19	11
P	242	190	368	205
Sc	7,3	5,6	23	14
Ti	3253	2425	3540	4800
V	96	72	94	55
Cr	30	27	59	32
Mn	4862	3561	909	509
Fe, %	2,1	1,1	3,2	1,8
Co	5,6	4,2	10	5,8
Ni	93	70	98	57
Cu	45	34	97	53
Zn	87	118	218	125
Ga	22	17	41	23
Ge	12	8,4	7,6	4,4
As	—	—	269	148
Rb	78	60	111	66
Mo	22	17	45	25
Sn	8,2	6	8,3	4,7
Sb	1,4	0,9	3,2	1,8
Cs	34	25	100	58
Ba	203	178	231	132
La	18	13	26	15,4
Ce	31	26	50	30
Sm	7	5,2	13	7,5
Eu	0,6	0,56	1,31	0,76
Tb	2,0	1,1	2,1	1,31
Yb	1,5	1,2	3,2	1,8
Lu	1,2	0,77	1,97	1,2
Hf	0,9	0,7	0,27	0,14
Ta	1,6	3,3	4,1	2,3
W	66	49	168	103
Pb	52	39	115	63
Th	23	18	52	29
U	14	10	29	17
Зола, %	75,8		58,8	

*Число проб; **По Попову (1963); К/А и К/П — коэффициенты концентрации: содержание

тами К/С и К/П (отношение содержания элемента в золе кларена к его содержанию в озоленных углистых сланцах или песчаниках). Согласно значению К/С, элементы образуют следующий ряд: $Ge > W > P > (Ba, Tb) > Yb > (Fe, Cu) > Ni > (Be, Eu) > Co > (Mo, Ce, Sm) > (V, Cr, Zn, As, Sn, Sb, U) > (Ti, La, Lu, Th)$. Этот ряд можно трактовать как ряд типоморфности для данного месторождения (Ю до в и ч, 1978).

Элементы-примеси и зольность углей

В таблицах 2 и 3 показаны средние содержания элементов в угле и в золе для разных интервалов зольности. На основе этих данных на фиг. 1 показаны некоторые характерные кривые распределения элементов в зависимости от зольности.

Кларен 28*		Кларки в осадочных породах**	К/С	К/П
в золе	в угле			
31	6,5	3,4	1,6	3,1
1075	109	610	2,9	4,4
17	2,9	11	0,7	2,3
9597	1642	3900	1,1	2,9
113	22	110	1,2	1,2
73	12	78	1,2	2,4
763	103	740	0,8	0,2
5,6	0,9	3,9	1,8	2,7
15	2,9	15	1,5	2,7
168	24	56	1,7	1,8
176	26	37	1,8	3,9
261	39	79	1,2	3,0
32	5,6	17	0,8	1,5
135	19	1,4	17,7	11,3
334	89	11	1,2	—
51	11	120	0,4	0,6
60	11	2,1	1,3	2,7
10	1,9	4,9	1,2	1,2
3,9	0,67	1,2	1,2	2,8
51	11	4,1	0,5	1,5
605	62	470	2,6	3,0
29	4,8	780	1,1	1,6
67	10	62	1,3	2,2
17	2,7	6,7	1,3	2,4
2,07	0,33	1	1,6	3,5
5,5	0,68	1	2,6	2,7
6,9	0,97	2,7	2,2	4,6
2,25	0,39	0,75	1,1	1,9
0,10	0,01	2,8	0,4	0,1
3,7	0,66	0,65	0,9	2,3
1273	196	1,7	7,6	19,3
111	19	17,5	0,9	2,1
58	9,5	9,9	1,1	2,5
35	5,3	3,1	1,2	2,5
15,7				

элемента в золе кларена к его содержанию в золе углистых сланцев, респ. в песчаниках

При интерпретации результатов использована теория Рязанова и Юдовича о связи содержаний элементов-примесей в углях с зольностью (Юдович, 1978). Для большинства элементов, содержания их в углях нарастают линейно или почти линейно с нарастанием зольности: Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sn, Cs, РЗЭ, Ta, Pb, Th, U, (Be, Ba, Mo). На основании их распределения в золе эти элементы могут быть разделены на 4 группы: 1. С увеличением количества золы содержание их увеличивается, т. е. сохраняется та же зависимость, как и в углях — Rb и Cs (фиг. 1). Почти единственным носителем этих элементов являются глинистые минералы гидрослюда и монтмориллонит, в которых они содержатся в качестве изоморфных примесей. 2. Содержание элементов в золе малозольных углей максимально, а в остальных приблизительно постоянно: Ti и La (фиг. 1), Cr, Fe, Ce, Sm и Eu. Эти элементы концентрируются сорбционной золой, но их носителем является терригенная зола. Для различных элементов роль этих двух видов золы проявляется в различной степени. 3. Содержание эле-

Таблица 2

Распределение элементов-примесей в зависимости от зольности углей, g/t в угле

Элемент	Зола, среднее содержание					
	7.1 (9)*	14.5 (14)*	31.6 (4)*	47.3 (6)*	67.7 (6)*	85.5 (2)*
Be	7,5	5,5	7,8	8,6	13	5,5
P	126	87	181	174	189	159
Sc	1,16	2,5	5,4	7,6	20	2,2
Ti	815	1316	3495	4438	5211	980
V	28	15	38	31	70	82
Cr	6,3	9,6	23	35	36	10
Mn	62	116	136	706	1375	1724
Fe, %	0,7	0,8	1,2	1,9	1,8	1,2
Co	1,1	3,7	3,5	5,3	6,8	2,6
Ni	15	21	39	52	72	67
Cu	13	18	84	48	54	23
Zn	117	43	81	102	168	9
Ga	2,5	4,6	15	22	30	7
Ge	9,7	19	40	6,4	7,9	0,2
As	12	59	72	227	76	—
Rb	1,2	8,1	23	49	95	35
Mo	9,4	8,6	23	23	30	1,6
Sn	1,8	1,5	3,3	3,6	6,9	3,4
Sb	0,23	0,58	2,3	1,2	1,6	1,7
Cs	2,0	7,3	28	46	74	5
Ba	70	35	92	127	161	330
La	2,7	3,6	9,7	12	21	9
Ce	6,2	7,8	18,7	23	39	27
Sm	1,51	2,11	5,5	5,5	10,2	2,9
Eu	0,19	0,29	0,52	0,68	0,88	0,54
Tb	0,58	0,63	0,82	0,85	1,82	0,84
Yb	0,65	0,97	1,32	1,73	2,00	0,8
Lu	0,14	0,31	0,93	0,80	1,73	0,17
Hf	0,02	0,004	—	0,12	0,11	—
Ta	0,23	0,57	1,4	2,2	2,4	0,50
W	86	235	233	129	149	0,4
Pb	5,0	20	41	66	57	30
Th	4,1	8,7	20	28	31	6,5
U	2,7	4,4	9,6	15	21	2,5

*Число проб

ментов изменяется неравномерно, но приблизительно постоянно во всем диапазоне зольности: Zn, Sn, Lu, Ta, Pb, Th, U, (Be, Mo). Носители этих элементов — сорбционная и терригенная зола, причем вклады их примерно сопоставимы. В отличие от предыдущей группы, сорбционная зола только носитель, но не концентратор элементов. 4. Содержание уменьшается с нарастанием зольности: P, Ba, Co, Ni, Eu, Tb, Yb. Для этих элементов сорбционная зола является и носителем, и концентратором; особенно для Ba и P. Высокое содержание Ba в песчаниках объясняется, по-видимому, вкладом карбонатов. Для фосфора характерно то, что он концентрируется в углях с зольностью до 7% и при двукратном увеличении зольности до 14% его концентрация понижается также двукратно (фиг. 1).

Содержание Mn в золе минимально в углях со средней зольностью 31,6%. Это можно объяснить относительным уменьшением сорбционной золы, которая концентрирует Mn, при все еще незначительном влиянии карбонатного компонента терригенной золы.

Таблица 3

Распределение элементов - примесей в зависимости от зольности углей, г/т в золе

Элемент	Зола, среднее содержание, %					
	7.1 (9)*	14.5 (14)*	31.6 (4)*	47.3 (6)*	67.7 (6)*	85.5 (2)*
Be	24	38	26	17	20	6,5
P	1896	786	596	368	284	221
Sc	16	18	17	16	30	2,6
Ti	10302	8928	10633	9396	7735	1127
V	131	107	131	65	104	96
Cr	78	68	70	75	53	12
Mn	878	773	565	1353	1968	2066
Fe, %	5,9	6,1	3,1	4,3	2,9	1,4
Co	16	15	11	11	10	3,1
Ni	210	148	128	113	107	79
Cu	197	126	335	103	80	27
Zn	225	305	262	207	244	11
Ge	32	29	45	46	41	8
Ga	113	142	186	14	11	0,3
As	181	408	300	466	117	—
Rb	18	58	69	104	140	42
Mo	57	60	73	48	45	1,6
Sn	9,5	11	10	7,8	10	4,1
Sb	3,2	4,1	6,7	2,5	2,3	1,9
Cs	28	48	86	98	110	6,3
Ba	1184	292	277	278	234	195
La	37	23	29	25	31	11
Ce	82	54	58	51	57	31
Sm	20	15	17	12	15	3,6
Eu	2,5	1,8	1,6	1,5	1,3	0,6
Tb	7,6	4,5	2,8	1,8	2,7	1,0
Yb	8,6	6,8	4,2	3,7	3,0	0,9
Lu	1,8	2,2	3,0	1,7	2,6	0,2
Hf	0,25	0,03	—	0,3	0,2	1,3
Ta	3,2	3,8	4,3	4,8	3,6	0,6
W	1040	1538	896	287	222	—
Pb	76	129	126	139	84	35
Th	54	60	62	60	46	7,7
U	34	30	46	33	30	3

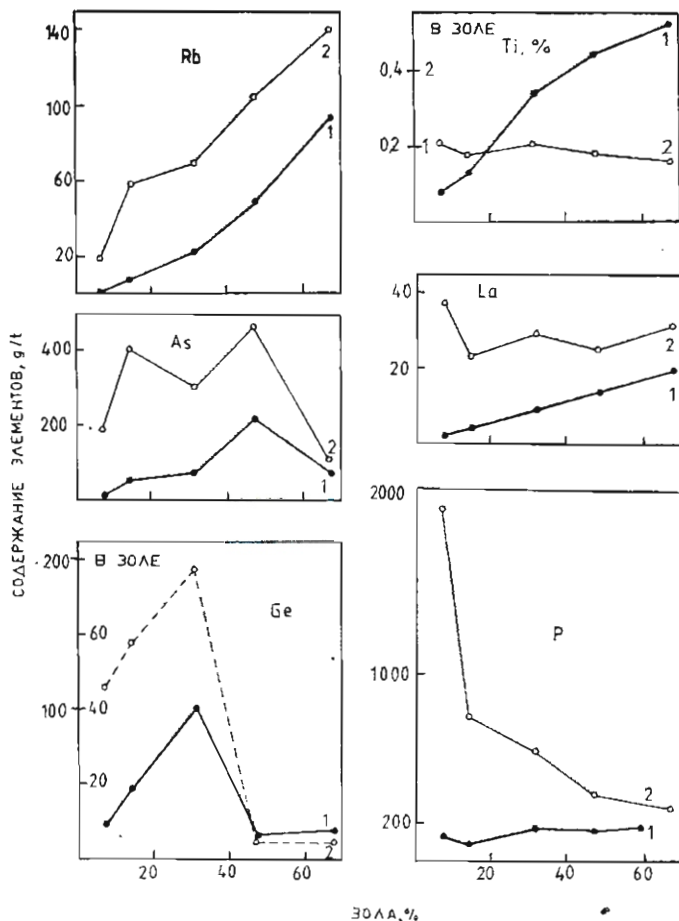
*Число проб

Для некоторых элементов в углях связь их с зольностью нелинейная: Ge, W, Cu, Sb, As, V. Для Ge, Cu и Sb как в угле, так и в золе концентрация максимальна при зольности около 30% (фиг. 1), а для W — около 20%. Этот тип распределения можно объяснить так называемым „оптимумом сорбции“ (Ю до в и ч, 1978). Согласно этому автору, условие фиксации большинства редких элементов в торфяниках в форме трудно растворимых гуматов и фульватов — подщелачивание среды торфяника. Такие условия реализуются только при достаточно высокой зольности торфов. Полученные нами данные как будто подтверждают это объяснение.

Неравномерность распределения мышьяка можно объяснить тем, что он, вероятно, связан преимущественно с пиритом в угле, несмотря на то, что их содержания не коррелируют.

Сделанные выводы справедливы для широкого интервала зольности. Если ограничиться только клареновыми углями со средней зольностью 15,7% (5,3%—41,8%), то содержание большинства элементов-примесей обнаруживает статистически значимую положительную связь с зольностью

(табл. 4). Следует учитывать, что для явно сорбционных элементов с нелинейной формой связи в координатах „содержание в угле — зольность“ (Ge и W), вычисление линейных коэффициентов корреляции сильно огрубляет связь (Ю д о в и ч, 1978).



Фиг. 1. Распределение Rb, Ti, As, La, Ge и P в зависимости от зольности углей
1 — в угле; 2 — в золе

Вертикальное распределение элементов в угольном пласте

При изучении геохимии W в болгарских угольных бассейнах было установлено, что в месторождении Пирин распределение его в угольном пласте зонально: содержание его уменьшается от подошвы к кровле пласта как в кларене, так и в углистых сланцах (Е с к е н а з и и др., 1982). Поскольку W лишь один из типоморфных элементов этого месторождения, было изучено распределение и других элементов. В таблице 5 показано среднее содержание элементов в трех литологических типах в нижней (пр. 1—9),

Таблица 4

Корреляционные коэффициенты (r) содержаний элементов в угле с зольностью углей и с местоположением образца по вертикали угольного пласта

Элемент	Кларен (n=28) *		Углистые сланцы (n=10)	
	r зола	r_m^{**}	r зола	r_m^{***}
Зола		-0,51***		-0,87
Be	0,04	-0,37	0,33	-0,01
P	0,02	-0,22	-0,47	-0,17
Sc	0,88	-0,50	0,54	-0,52
Ti	0,94	-0,42	0,52	-0,85
V	0,07	-0,30	0,50	-0,50
Cr	0,89	-0,53	0,28	-0,37
Mn	0,17	-0,14	0,05	-0,11
Fe	0,57	-0,40	0,44	-0,47
Co	0,24	-0,21	0,59	-0,65
Ni	0,90	-0,47	0,94	-0,85
Cu	0,36	-0,32	0,29	-0,13
Zn	0,51	-0,55	0,61	-0,84
Ga	0,94	-0,40	0,79	-0,66
Ge	0,05	-0,59	0,47	-0,55
As	0,06	-0,41	0,05	-0,25
Rb	0,89	-0,42	0,82	-0,86
Mo	0,43	-0,42	0,47	-0,48
Sn	0,37	-0,45	0,68	-0,76
Sb	0,61	-0,40	0,12	0,14
Cs	0,95	-0,46	0,79	-0,78
Ba	0,34	0,23	0,28	-0,39
La	0,88	-0,39	0,77	-0,84
Ce	0,83	-0,48	0,74	-0,83
Sm	0,89	-0,53	0,74	-0,81
Eu	0,78	-0,55	0,75	-0,81
Tb	0,42	-0,67	0,65	-0,71
Yb	0,66	-0,73	0,67	-0,84
Lu	0,77	-0,55	0,76	-0,85
Ta	0,95	-0,46	0,54	-0,73
W	0,31	-0,80	0,92	-0,93
Pb	0,66	-0,28	0,81	-0,19
Th	0,92	-0,45	0,47	-0,68
U			0,58	-0,68
Витрен	-0,85	0,46	0,38	0,63

*n — число проб; **m — расстояние от почвы пласта, m; ***r — для кларена значимы коэффициенты выше 0,32, для углистых сланцев — выше 0,60.

средней (пр. 11—32) и верхней (пр. 33—43) частях пласта. Подразделение пласта видно из фигуры 2. Для большинства элементов как в углистых сланцах, так и в кларене их содержание уменьшается от почвы к кровле: Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Ge, Mo, Sn, Ta, W, Th, U, Cs, Rb, Ce, Yb, Tb, Sm, Sc. В углистых сланцах таким образом распределены также и Co, Zn, Ga, Pb, La, Lu, Eu. Только для Ba в кларене и Mn в углистых сланцах их содержание максимально в почве.

На фигурах 2 и 3 показаны характерные примеры распределения некоторых элементов по вертикали угольного пласта. На фоне ведущей тенденции уменьшения содержания Ge, Cs и Sm, от почвы к кровле, очень часто их концентрация в угле повышена на контакте с внутрислоистыми прослойками.

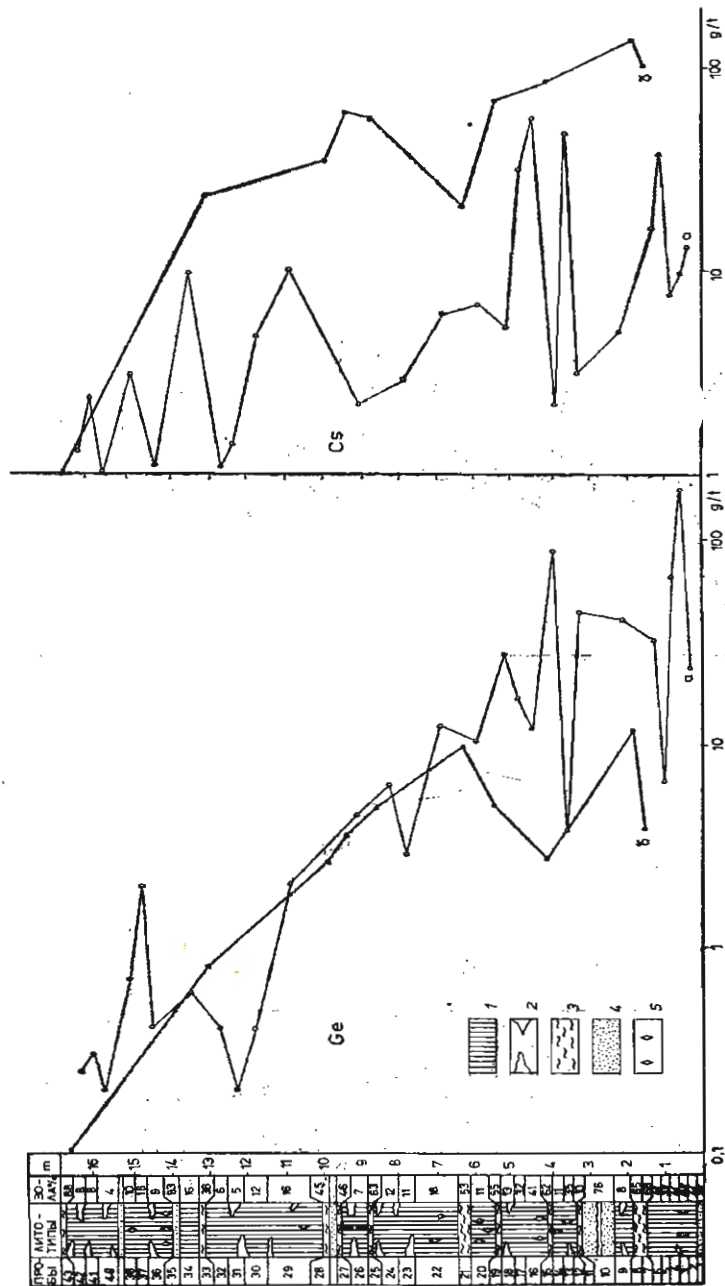
Таблица 5

Содержание элементов по вертикальному профилю угольного пласта, g/t в угле

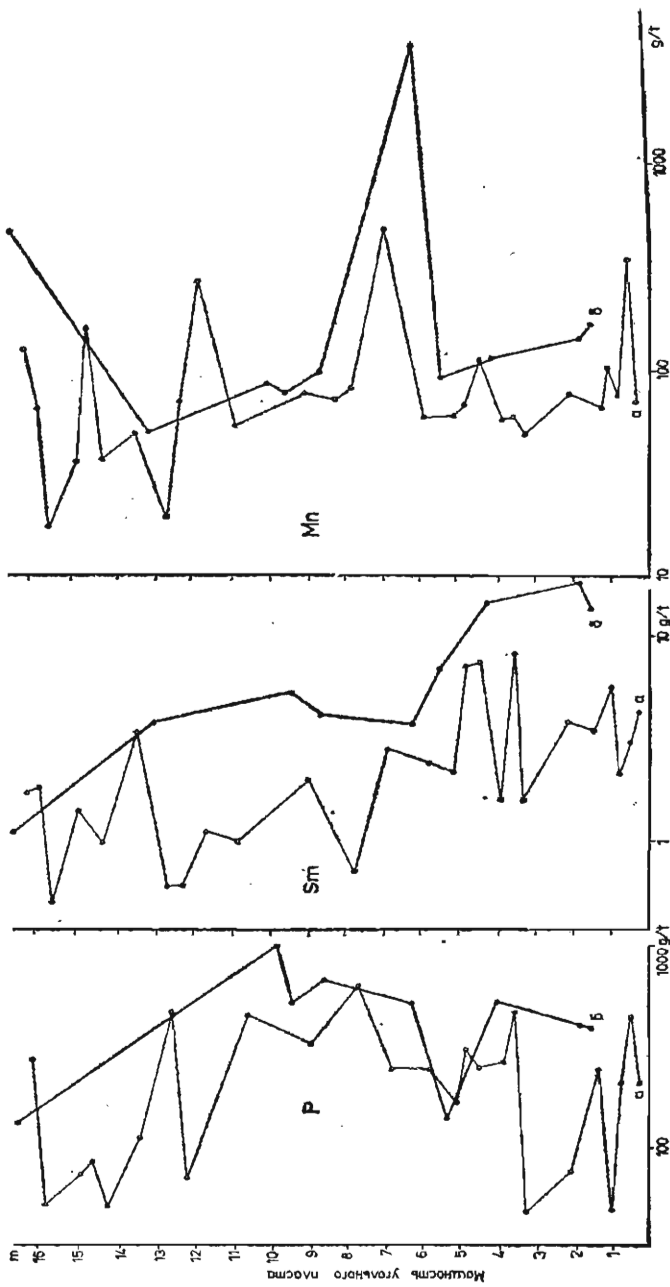
Тип пробы	Песчаники			Углистые сланцы			Кларен			Открытая выработка
	нижняя часть	средняя часть	верхняя часть	нижняя часть	средняя часть	верхняя часть	нижняя часть	средняя часть	верхняя часть	
Число проб	1	1	1	2	6	2	6	15	7	9
Be	2,8	12	8,3	.6	15	4	18	3,8	2,7	2,8
P	28	228	312	175	240	190	93	134	48	629
Sc	2	12	3	46	45	2,6	3,2	3,2	1,6	0,65
Ti	491	6348	437	6620	4927	2603	1979	1633	1265	1323
V	74	67	76	67	45	77	27	12	16	22
Cr	14	53	15	47	29	11	18	12	7	4,3
Mn	760	117	2965	159	706	267	126	109	72	527
Fe, %	1,0	2,2	1,6	2,71	1,78	0,85	1,1	0,9	0,6	0,3
Co	1,5	7,9	3,6	9,9	5,5	4,3	2,3	2,4	1,9	5,2
Ni	58	83	69	79	54	48	23,3	24,7	19,6	30,5
Cu	31	48	21	68	54	34	51	20	20	12,6
Zn	59	275	9	237	122	114	45	55	15	6,0
Ga	1,4	36	13	31	26	9	48	6,8	3,2	н.о.
Ge	21	3,8	0,4	7,5	4,7	0,4	50	14,8	1,2	0,38
As	—*	—	—	92	216	—	143	42	5	4,8
Rb	—	111	70	146	58	12	14	13	3	3,0
Mo	3,5	43	3,3	39	23	17	18	8	7,6	5,5
Sn	4,4	8,1	5,9	8	4	0,6	2,1	1,7	1,0	1,4
Sb	0,8	1,3	0,8	2,6	1,2	2,6	0,6	0,9	0,2	0,2
Cs	2,8	62	10	119	54	12	15	13	3	2,6
Ba	60	270	205	208	117	103	28	79	64	32
La	2,1	21	17	32	13	4,7	5,2	5,6	2,8	1,3
Ce	6,2	45	26	60	23	21	12,3	11,6	5,8	4,4
Sm	2,3	8,5	4,8	16	6,4	5,2	3,7	2,8	1,6	0,69
Eu	0,3	0,6	0,8	1,4	0,7	0,4	0,35	0,37	0,2	0,07
Tb	0,4	1,8	1,2	3,3	0,8	0,5	1,05	0,65	0,3	0,2
Yb	0,7	1,8	1,1	2,8	1,8	0,9	1,3	1,0	0,6	0,27
Lu	0,2	1,8	0,3	2,9	0,9	0,3	0,55	0,69	0,2	0,02
Ta	0,3	2,8	0,7	3,3	2,4	1,0	0,9	0,7	0,4	0,12
W	2,6	144	0,8	208	101	4,5	367	187	68	4,9
P	35	48	35	79	65	39	18,5	24,2	8,8	2,3
Th	4,1	39	8,2	44	29	13	12,3	9,6	6,5	2,0
U	6,5	21	3,7	31	16	5	9,0	5,2	3,3	1,3
Зола, %	70,1	74,4	82,7	68,2	54,4	62,5	16,0	15,2	11,5	
Минеральные примеси**	39	н.о.***	н.о.	71	68	47	15	14	5	
Пирит**	9	н.о.	н.о.	5	4	3	6	7	5	
Витрен**		н.о.	н.о.	22	24	42	66	69	78	
Экзицит**	1			1	3	10	12	10	12	

*Прочерк означает, что элемент не установлен при данной чувствительности; **вычислено по данным Вилчевой и Александрова (1980); ***не определялось

Тенденция убывания содержаний большинства элементов от почвы до кровли пласта подтверждается и статистически значимой отрицательной корреляционной связью в координатах: „содержание в пробе элемента, g/t — расстояние от почвы пласта, м“ (таблица 4). Этой зависимости в кларенах не подчиняются только P, V, Mn, Co, Ba и Pb, а в углистых сланцах Be, V, Mn, As, Sb, Ba, Pb, Sc, Ni и Cu. Для песчаников эта зависимость не изучалась ввиду малочисленности выборки.



Фиг. 2. Вертикальный профиль угольного пласта и распределение Ge и Cs, g/t в угле
 а — в кларне; б — в углистых сланцах; 1 — кларне; 2 — витре; 3 — углистые сланцы; 4 — песчанки; 5 — пирит



Фиг. 3. Распределение P, Sm и Mn по вертикальному профилю пласта, g/t в угле (обозначения те же, что и на фиг. 2)

Так как мощность песчаного междупластия (проба 10, фигура 2) составляет 1,3 м, то находящийся под ним угольный пласт можно рассматривать как самостоятельный. В таком случае его обогащенность можно объяснить не только тем, что находится стратиграфически ниже, но и потому, что он маломощный и вдобавок содержит в верхней части глинистый прослой.

В углях открытой выработки, содержание большинства элементов значительно ниже по сравнению с углями горной выработки (табл. 5). Особенно заметно уменьшение для Ge (50 раз), W (40 раз) и Lu (20 раз). Для остальных элементов содержание уменьшается от 2 до 8 раз. Содержания Mn, Hf, P, Co и Ni здесь набором более высоки.

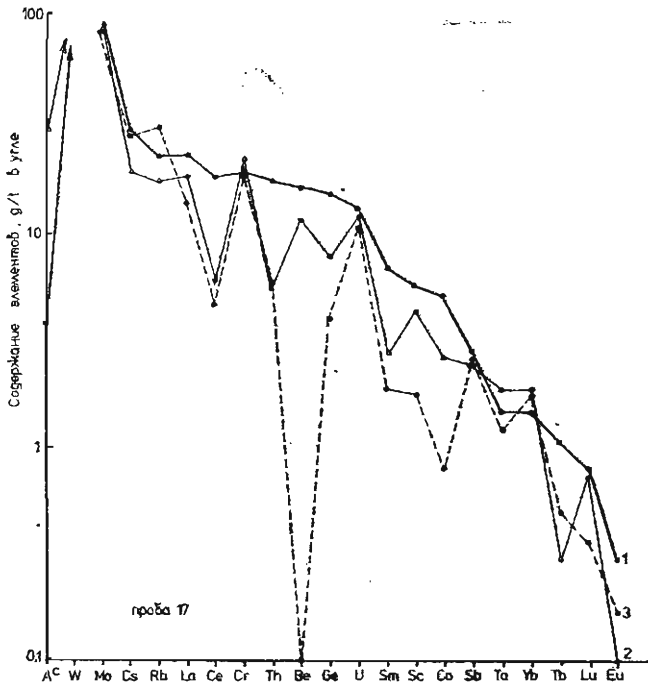
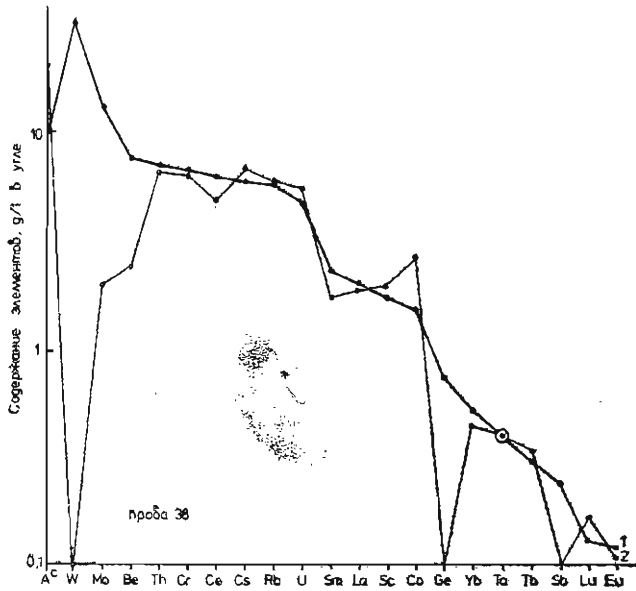
Полученные результаты показывают, что вертикальная зональность является характерной особенностью распределения большинства элементов. Обогащение припочвенных или прикровлевых частей угольного пласта Ge и рядом других элементов отмечалось во всех углях мира. В этом же эффекте заключается и причина обогащения Ge маломощных угольных пластов. Рязановым и Юдовичем разработана физико-химическая модель процесса обогащения для двух возможных механизмов: диффузионный и фильтрационный (Юдович, 1978).

Изучено было и распределение элементов в зависимости от мощности угольных пачек: вычислены средние содержания элементов для пачек мощностью менее и более 0,85 м. Оказалось, что половина элементов обогащает маломощные пачки. Степень их концентрации по отношению к более мощным пачкам следующая: Ge и Tb (1,6); Yb и Lu (1,5); Sb, Eu, Cr, Zn (1,4); Ce и Sn (1,3); W, Sc, Ga (1,2); Co, La, Th, Ni (1,1).

Для исключения влияния зональности распределения элементов, аналогичные вычисления были сделаны отдельно для средней части пласта. В этом случае обогащение Ge маломощных прослоев достигает 3,7, слабо повышается степень концентрации Lu, W и Ni. Эти данные показывают, что глобальный феномен обогащения маломощных пластов характерен не только для Ge, но и для других элементов. Однако для Ge он проявляется особенно отчетливо.

Итак, приведенные данные показывают, что в углях Пиринского месторождения также отчетливо проявлены эффекты обогащения типоморфными элементами-примесями угольных пачек, прилегающих к почве, кровле и к внутрипластовым минеральным прослоям. Характерно, что если последние представлены песчаниками, то обогащение более резкое и несколько сдвинуто вглубь угля от контакта, что также находит объяснение в теории Рязанова—Юдовича (Юдович, 1978). Этими же „контактовыми“ эффектами объясняется и отчетливое обогащение типоморфными элементами маломощных угольных прослоев по сравнению с более мощными.

Вместе с тем, на данном месторождении проявлена четкая зональность: содержания многих типоморфных элементов в углях убывают в направлении от почвы пласта к его кровле. Петрографический состав гомогенен, так что зональность не обусловлена им. Аналогичная тенденция зонального распределения характеризует и терригенный глинистый материал, и само его содержание в угле, т. е. величину зольности. Это позволяет предполагать, что по мере установления устойчивого торфогенного процесса в олигоценовый торфяник поступало все меньше терригенного материала — основного поставщика элементов-примесей, а сам этот материал все более обеднялся примесями на путях миграции по сильно заболоченной местности. Этот вывод хорошо согласуется с палеографическими реконструкциями Вилчевой и Александрова (1981).



Фиг. 4. Содержание элементов после экстракции с NaOH, HCl и HF, g/t в угле

1 — до экстракции; 2 — после экстракции с NaOH; 3 — после экстракции с HF

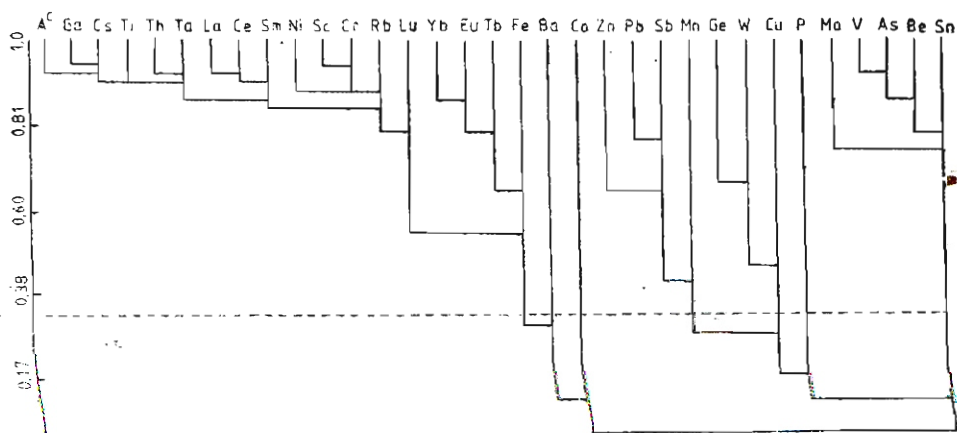
Для таких элементов, как Ge и W, особо сильно обогащающих данные угли, было вполне вероятным участие и гидротермального источника в период седиментации — торфонакопления. Современные термальные источ-

ники района обогащены вольфрамом и германием (Петров и др., 1970). Убывание содержания этих элементов к кровле пласта показывает, что этот источник с течением времени ослабевал, как и „терригенный.“

Экспериментальное исследование формы связи элементов

Обработка углей NaOH, HCl и HF. Использованы две клареновые пробы, отличающиеся по зольности и положению по вертикали угольного пласта. Отдельные навески каждой пробы были обработаны 10% HCl, 40% HF и 2% NaOH. Кислотные вытяжки получались при комнатной температуре, а щелочная — при нагревании на водяной бане. Угли фильтровались, промывались, озолялись и в золе определялось содержание элементов. Для каждой пробы щелочью обрабатывались две параллельные навески. Одна навеска пробы 17 обработана последовательно HCl и HF. Часть полученных результатов показана на фиг. 4. При их интерпретации нужно иметь ввиду следующее: 1. При обработке 2% NaOH выщелачиваются гуминовые и фульвокислоты. 2. Под действием HCl и HF растворяются неорганические соединения (сульфаты, карбонаты, силикаты и др.), частично разрушаются также соли органических кислот и феноляты, так как кислоты действуют деструктивно на органическую массу (Теребенина, 1966).

После обработки NaOH в обеих пробах понижается содержание W, Ge, Sb, Mo и Be. Содержание остальных элементов изменяется мало, но так как на результаты нейтронно-активационного анализа сказывается присутствие натрия, то более определенные выводы нельзя сделать. Воздействие HCl не привело к существенным изменениям содержания элементов в пробе 38. Значительно сильнее действие на пробу 17, чья зольность в три раза больше — уменьшение самой золы незначительно, но содержание многих элементов понижается, притом для некоторых очень сильно (Ce, Sm, Tb, Eu, Th, Co, Ge). 3. Весьма различна реакция обеих проб на обработку



Фиг. 5. Кластер-анализ для совокупности кларенов

их HF. Пятикратное снижение зольности пробы 17 приводит к существенному понижению содержания только Ba, Co и Sc. Для пробы 38 уменьшение золы составляет только 1%, но содержание многих элементов заметно убывает: Mo, Be, Co, Ce, Cs, La, Yb и Sb.

Очевидно, что Ge, W и Mo связаны преимущественно с гуминовыми и фульвокислотами. Вe связан и с гуминовыми кислотами и в силикатной форме. Остальные элементы в разной степени связаны как с неорганическим, так и с органическим веществом углей — даже после деминерализации с фтористоводородной кислотой, они присутствуют в углях.

Две малозольные пробы (№№ 9 и 12) были разделены на две фракции с удельным весом соответственно 1,2—1,4 и 1,4—1,6. В этих пробах определена только часть элементов. Легкая фракция пробы 9 (зольность 7,9%) обогащена Ge, Sc, W, Mo и Rb. В более тяжелой фракции (зольность 14,1%) повышено содержание Pb, Cu, Zn, Mn, Co и Ni. Легкая фракция пробы 12 (зольность 8,9%) обогащена Ge, W, Be, Ga, Mo и Ti, а более тяжелая (зольность 13,7%) содержит повышенные концентрации Pb, Cu, Zn, Mn, P и Ni.

Геохимические ассоциации элементов-примесей

Для выделения геохимических ассоциаций элементов были вычислены парные коэффициенты корреляции для всех элементов отдельно в кларенах и углистых сланцах и применен Кластер анализ (Девис, 1978). Результаты анализа для кларена в виде дендрограммы показаны на фигуре 4. По дендрограмме, а также с учетом всех выполненных исследований, можно выделить следующие ассоциации элементов:

Германий и вольфрам. В поведении этих элементов много общего: а) их концентрации намного выше кларковых, притом в кларене они более высокие, чем в углистых сланцах; б) их распределение в угле, в зависимости от зольности — нелинейное; в) связаны преимущественно с гуминовыми и фульвокислотами; г) обогащают легкие фракции углей; д) их распределение по вертикали угольного пласта зональное, а их содержания в открытой выработке уменьшаются больше чем в 40 раз. Между Ge и W есть также и существенная разница: а) Ge в кларене не коррелирует с золой, а для углистых сланцев существует незначимая корреляция; W коррелирует с золой — в кларене связь слабая, а в углистых сланцах очень сильная; б) Ge в кларене коррелирует только с W и Cu, тогда как W и в кларене, и в углистых сланцах коррелирует со многими элементами; в) тонкие угольные пачки обогащены Ge больше, чем W. Как видно, поведение Ge специфично даже по сравнению с наиболее похожим на него вольфрамом. Он, так сказать, ведет себя всегда „особняком“. Это вызвано тем, что Ge „типоморфнейший“ из элементов в практически всех изученных до сих пор углях мира (Юдович, 1978). Основным источником Ge в углях Пирин были, скорее всего, термальные воды, содержащие его в повышенных концентрациях. В современных термальных водах этого района содержание Ge порядка 0,0 птг/л (Петров и др., 1970). Для W, кроме привноса за счет термальных вод, перераспределение из терригенного материала имело более существенное значение, чем для Ge.

Mo, Be, As, V и Sn. Их содержания надкларковые (за исключением V) во всех литологических разновидностях и Sn — в кларене. Связь в угле с зольностью — нелинейная. С золой линейно коррелируют только Mo и Sn в кларене. В кларене все обнаруживают зональность по вертикали угольного пласта, в углистых сланцах — только Mo и Sn. Не накапливаются в маломощных пачках. Содержания As, Be, Mo и Sn в углях открытой выработки ниже, причем As уменьшается в 19 раз. Под воздействием NaOH содержания Mo и Be и в меньшей степени V, As и Sn снижаются. Легкие фракции углей обогащены Be и Mo. В кларене между ними существует сильная кор-

реляционная связь. Все они коррелируют, хотя и не очень сильно, с W, появляется связь с Ti. Как видно, это не очень гомогенная ассоциация. Be, Mo и в меньшей мере As и V во многом близки к Ge и особенно к W.

Sc, Ti, Cr, Ni, Ga, Rb, Cs, PЗЭ, Ta, Th, U. Характерные особенности этой ассоциации следующие: а) за исключением Cs, их концентрации ниже, или немного выше кларковых для осадочных пород; б) в золе кларенов (за исключением Rb) их концентрация обычно в два раза выше, чем в золе песчаников; большинство элементов обогащает золу кларена и в отношении золы углистых сланцев; в) для всех элементов содержания в угле нарастают пропорционально зольности — корреляционная связь с золой положительна; распределение в золе в зависимости от зольности дифференцирует элементы этой ассоциации на группы, выявляя разницу в их поведении; г) от почвы к кровле пласта содержание элементов уменьшается; в углях из открытой выработки пласта содержания элементов уменьшаются от 1, 2 до 6 раз и только содержание Ni в них выше; д) не выщелачиваются NaOH; под воздействием HCl и HF переходят в раствор неполностью; не обогащают легкую фракцию углей; е) между всеми элементами в кларенах обнаруживается сильная корреляционная связь; большинство из них имеют слабые, но значимые связи с Fe, Sb, Zn, Pb, W, иногда с Mo и Sn.

Ассоциация этих элементов обусловлена общим носителем — терригенным материалом. После его попадания в торфяник эти элементы выщелачиваются в разной степени и концентрируются органическим веществом. К этой ассоциации с оговоркой можно отнести и Fe, так как оно коррелирует со всеми элементами, но значительно слабее, чем они между собой.

Sb, Pb, Zn. Эту ассоциацию можно назвать рудной. Содержания элементов в кларенах ниже, а в углистых сланцах выше кларковых. С золой у них всегда положительная корреляция. Слабо выраженную вертикальную зональность показывают Zn и Pb. В маломощных угольных пачках накапливаются Sb и Zn. Sb выщелачивается NaOH, Sb, Pb и Sn концентрируются в тяжелой фракции углей. В кларенах между тремя элементами существует сильная положительная связь, а в углистых сланцах не обнаружена корреляция. Можно предположить, что основной формой нахождения этих элементов являются сульфиды.

Не принадлежат ни к одной из ассоциаций следующие элементы:

Фосфор. Его содержание ниже кларка. Сильно обогащает золу малозольных углей, не коррелирует с золой. Не обнаруживает закономерности в своем распределении по вертикали угольного пласта. Его содержание в образцах открытой выработки в 2,5 раза выше, чем в шахте. Не коррелирует ни с одним из элементов. Такое полное отсутствие связей можно объяснить тем, что его носителем является биогенная зола (Ю до в и ч, 1978). На это указывает и его отрицательная связь с золой в углистых сланцах.

Кобальт. Его содержание ниже кларка. Слабую связь с золой и вертикальную зональность обнаруживает только в углистых сланцах, обогащает тяжелую фракцию углей. Не коррелирует в кларенах ни с одним элементом, а в углистых сланцах — с элементами, связанными преимущественно с терригенной золой.

Медь. Содержание Cu около или ниже кларка, максимальные содержания в углях и в золе установлены в том же самом интервале зольности, что и для Ge. Распределение Cu по вертикали угольного пласта зональное, в открытой выработке содержание повышается. Обогащает тяжелую фракцию углей. Имеет корреляционные связи с немногими элементами разных ассоциаций: с Ge, Lu, Mn, Ni, Zn в кларенах и с Cr, Fe, Co, Ba в углистых сланцах. Связь с Ge в кларене вряд ли обусловлена генетически.

Барий. Его содержание ниже кларка. Зола малозольных углей обогащена в 4 раза по сравнению с остальными, что показывает роль сорбционной золы в его концентрировании. С золой коррелирует только в кларене. Содержание в образцах из открытой выработки в 2 раза меньше. В кларене коррелирует с Fe, Rb, Cs, а в углистых сланцах — с элементами, принадлежащими к разным ассоциациям.

Марганец. Его содержание в 5 раз выше кларка только в песчаниках. Пятикратно накапливается он и в углях открытой выработки. Не коррелирует с золой и только в кларенах имеет связь с Rb и Cs. Не обнаруживает вертикальную зональность. Поведение Mn обусловлено тем, что он почти целиком связан с карбонатами, хотя незначительная доля содержится и в сорбционной, а может быть, и в растительной золе.

Все элементы, обнаруженные в углях месторождения Пирин, можно считать типоморфными. Исключение составляет только Mn. Хотя Rb не обогащает золу по сравнению с вмещающими породами, но у него сильная корреляция с многими типоморфными элементами.

Авторы весьма обязаны Я. Э. Юдовичу за критические замечания и редакцию рукописи. Авторы выражают благодарность С. В. Лчевой за предоставление образцов, использованных в работе, С. Обретеновой — за помощь при статистической обработке данных, С. Петрову — за интерпретацию дифрактограмм и В. Недковой — за ее участие в экспериментальной работе.

Л и т е р а т у р а

- Вълчева, С., П. Александров. 1981. Петрологична характеристика на въглища от Пиринския басейн. — *Год. СУ, 71, Геология*, 289—303.
- Девис, Д. 1977. *Статистика и анализ геологических данных* М., Мир. 571 с.
- Ескенази, Г., П. Петров, В. Симеонова. 1982. Вольфрамоносность углей некоторых угольных месторождений Болгарии. — *Geologica Balc.*, 12,1, 99—114.
- Йовчев, Й. 1960. *Полезни ископаеми в България. Въглища и битуминозни шисти*. С., Техника. 168 с.
- Петров, П., Св. Мартинов, К. Лимонадов, Ю. Страка. 1970. *Хидрогеоложки проучвания на минералните води в България*. С., Техника. 496 с.
- Попов, В. И. 1963. Использование кларков для оценки баланса химических элементов и вероятности нахождения осадочных месторождений. — В: *Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований*. М., Изд. АН СССР. 457 с.
- Теребенина, А. 1966. Действие разбавленной соляной кислоты на органическое вещество каменных углей. — *Изв. инст. обща и неорг. химия, IV*, 199—208.
- Чернявска, С. 1970. Спороподенови зони в някои старотерциерни въгленосни седименти в България. — *Изв. Геол. инст.*, 19, 79—100.
- Юдович, Я. Э. 1978. *Геохимия ископаемых углей (неорганические компоненты)*. М., Наука. 262 с.

(Постъпила на 22. I. 1982 г.)