

Разпределение на никела и кобалта в български въглища

Йордан Кортенски

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1100

J. Kortenski. 1998. *Nickel and Cobalt occurrence in some Bulgarian coals*. *Rev. Bulg. Geol. Society*, 59, 1, 75–82.

Abstract. Coals of various rank (ranging from lignite to anthracite), originating from eleven coal basins in Bulgaria were analyzed for the occurrence of Ni and Co. The Ni and Co concentration in the coal ash and coals from the Pernik, Samokov and Svoge Basins are higher than the Clarke values, world average and mean range. The highest contents are found in the subbituminous coals from the Pernik Basin. In the other eight basins, the Ni and Co concentrations are lower than the Clarke values with the lowest concentrations in the coals from the Belibreg, Suhostrel and Balkan Basins.

The organic affinity of Ni and Co is very high in the coals from the Maritza-West, Pernik and Kyustendil Basins. The organic affinity also predominates in the coals from the Sofia, Karlovo, Gabrovitza and Svoge Basins. In the coals from the Belibreg and Suhostrel Basins, however, the inorganic affinity predominates.

The organic affinity of Ni is higher than the Co organic affinity in all coals. The Ni/Co ratio decrease with the increasing ash contents in many investigated coals, i.e. the Co concentration is higher in the high ash samples.

Factors affecting the occurrence and concentrations of Ni and Co in Bulgarian coals are: 1) occurrence of Ni and Co in the rocks from the peat bog coastline; 2) source areas for surface waters which bring the clastic matter into the peat bogs; 3) the pH values in the ancient peat bogs, which control the fixation of Ni and Co in the metal-organic compounds, and 4) the presence of clay minerals, which contain Ni and Co and also the presence of massive and euhedral pyrite only in the anthracites from the Svoge Basin.

Key words: lignites, Ni and Co concentration, organic affinity

Въведение

За съдържанието и разпределението на Ni и Co са изследвани въглищните пластове от 11 български басейна и находища (фиг. 1). Въглищата са с различна възраст и степен на въглефикация. Изследвани са лигнитите от седем неогенски басейна и находища — Софийски, Белобрежки, Западно-маришки, Карловски, Самоковски, Кюстендилски и Габровица. Кафявите въглища са палеогенски и са от Пернишкия басейн, а черните — еоценски от Сухострел и ценомански от Балканбас. Антрацити са взети от Свогенския карбонски басейн. Въпросът за разпределението на Ni, Co, V и Cr във въглища от други български басейни е разглеждан в работата на Ескенази, Минчева (1992).

Опробване и методика на изследване

Изследвани са 558 проби от въглища и въглищни глин. Броят и видът на взетите от всеки басейн проби са дадени в таблица 1. Въглищата и въглищните глин са опепелени при температура от 800° C. Пепелта е анализирана чрез неутронно-активационен, атомно-абсорбционен, ИСР и полуколичествен спектрален (само за въглищата от Кюстендилския басейн) анализ. Получените резултати са обработени статистически (без съчетаване на данни от количествени и полуколичествени анализи), като са определени



Фиг. 1. Местоположение на въглищните басейни
1 — Марица-Запад; 2 — Бели Бряг; 3 — Софийски басейн;
4 — Карловски басейн; 5 — Самоковски басейн; 6 — Габровица; 7 — Кюстендилски басейн; 8 — Пернишки басейн;
9 — Сухострел; 10 — Балканбас; 11 — Свогенски басейн

Fig. 1. Location of the coal basins sampled for the present study

1 — Maritza West; 2 — Belibreg; 3 — Sofia; 4 — Karlovo; 5 — Samokov; 6 — Gabrovitza; 7 — Kyustendil; 8 — Pernik; 9 — Suhostrel; 10 — Balkan; 11 — Svoge

коэффициентите на корелация между Ni и Co и между елементите и пепелното съдържание.

Таблица 1
Брой на пробите от басейните
Table 1
Number of samples from the basins

Басейни	Брой на ядковите проби	Брой на браздовите проби
Западномаришки	-	47
Белобрежки	-	47
Софийски	68	10
Карловски	32	-
Самоковски	41	-
Габровица	48	-
Кюстендилски	-	48
Пернишки	-	44
Сухострел	-	24
Балкански	-	34
Свогенски	82	29

Резултати и дискусия

Съдържание на Ni и Co в изследваните въглища и въглищни глини

Средното съдържание на Ni и Co в изследваните въглища и въглищни глини и в тяхната пепел е показано в таблици 2 и 3. Концентрацията на Ni във въглищната пепел и във въглищата е по-висока от кларка на Юдович и др. (1985) за лигнитите от Софийския басейн (2,1 и 2,5 пъти), Марица-Запад (1,1 и 1,3 пъти) и Самоковския басейн (2,7 и 7,1 пъти), в пернишките въглища (6,5 и 11,2 пъти) и в свогенските антрацити (1,2 и 2,6 пъти) (табл. 2). Съдържанието на Ni във въглищата от Пернишкия, Самоковския и Свогенския басейни е също така по-високо от средното световно,

изчислено от Valkovic (1983) и от средния ранг според Swaine (1990) (табл. 2). Концентрацията на Ni е значително по-ниска от кларка на Юдович и др. (1985), средното световно съдържание според Valkovic (1983) и средния ранг според Swaine (1990) в лигнитите от Карловския, Кюстендилския, Белобрежкия басейни и Габровица и черните въглища от Сухострел и Балканбас (табл. 2).

Количеството на Ni само във въглищните глини от Пернишкия басейн е по-високо от кларка за глини по Turekian, Wedepohl (1961) (табл. 2).

Концентрацията на Co във въглищата и тяхната пепел от Пернишкия басейн е най-високо. Тя надвишава кларка на Юдович и др. (1985) (8 пъти), средното световно съдържание по Valkovic (1983) (7 пъти) и средния ранг на Swaine (1990) (5 пъти) (табл. 3). Количеството на Co е също по-високо от горните съдържания и в лигнитите от Самоковския и антрацитите от Свогенския басейн (табл. 3). Концентрацията на Co е по-висока от кларковата за глини във въглищните глини и аргилити от Пернишкия, Самоковския и Свогенския басейн (табл. 3).

Таблица 4 показва съдържанието на Ni и Co във въглища от някои други от басейни в света за сравнение с изложените в тази работа данни за българските въглища. Концентрацията на Ni и Co във въглищата и в тяхната пепел от Пернишкия басейн е по-висока от тази за другите басейни от таблица 4. Количеството на Ni и Co във въглищата и пепелта им от Белобрежки, Кюстендилски басейн и Сухострел са по-ниски от данните, изложени в таблица 4, а за останалите басейни са в рамките на средните стойности.

Юдович и др. (1985), като обобщават изследванията на много автори, стигат до заключението, че съдържанието на Ni и Co зависи от ранга

Таблица 2
Съдържание на Ni (ppm)

Table 2
Concentration of Ni (ppm)

Басейни	Средно съдържание (ppm) на Ni в:			
	въглища	въглищна пепел	въглищни глини	пепел от въглищни глини
Западномаришки	10,1 ± 1,5	57,7 ± 7,8	7,6 ± 1,2	12,2 ± 1,8
Белобрежки	1,6 ± 0,2	4,2 ± 0,9	4,1 ± 1,0	7,2 ± 1,2
Софийски	19,6 ± 2,1	107,1 ± 19	28,9 ± 2,5	50,4 ± 8,0
Карловски	3,3 ± 0,9	16,2 ± 2,1	3,4 ± 0,8	5,4 ± 0,9
Самоковски	56,7 ± 7,2	136,2 ± 9,7	56,9 ± 6,8	103,0 ± 9,0
Габровица	7,5 ± 1,5	26,6 ± 3,5	10,2 ± 1,6	17,8 ± 1,8
Кюстендилски	2,1 ± 0,4	11,6 ± 2,0	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Пернишки	89,4 ± 8,6	331,2 ± 41	79,9 ± 8,7	105,4 ± 1,9
Сухострел	2,8 ± 0,2	10,1 ± 2,0	10,2 ± 1,8	15,3 ± 2,5
Балкански	7,3 ± 1,5	18,4 ± 2,5	н.д.	н.д.
Свогенски	42,3 ± 6,5	106,5 ± 11	52,6 ± 6,8	73,1 ± 6,8
Кларк за лигнитни и кафяви въглища ¹	8,0 ± 2,0	51,0 ± 9,0		
Кларк за черни и антрацитни въглища ¹	16,0 ± 2,0	90,0 ± 15,0		
Средно за света ²	15,0			
Среден ранг ³	5-20			
Кларк за глинести скали ⁴			68,0	

¹ — по Юдович и др. (1985); ² — по Valkovic (1983) ³ — по Swaine (1990); ⁴ — по Turikian, Wedepohl (1961); н.д. — няма данни

Таблица 3
Средно съдържание на Со (ppm)

Table 3
Concentration of Co (ppm)

Басейни	Средно съдържание (ppm) на Ni в:			
	въглища	въглищна пепел	въглищни глини	пепел от въглищни глини
Западномаришки	3,4 ± 0,5	19,8 ± 2,2	3,1 ± 0,9	4,9 ± 0,7
Белобрежки	0,8 ± 0,1	2,1 ± 0,8	1,9 ± 0,4	3,4 ± 0,7
Софийски	6,6 ± 1,2	36,2 ± 4,5	11,6 ± 1,8	20,2 ± 5,2
Карловски	1,8 ± 0,4	9,1 ± 1,0	2,5 ± 0,4	4,0 ± 0,9
Самоковски	12,1 ± 2,3	29,2 ± 5,2	20,2 ± 3,4	26,1 ± 5,3
Габровица	1,9 ± 0,3	6,8 ± 1,0	3,8 ± 0,5	4,8 ± 0,5
Кюстендилски	0,7 ± 0,2	3,1 ± 0,5	0,3 ± 0,03	0,5 ± 0,1
Пернишки	43,1 ± 5,9	159,2 ± 25	27,2 ± 3,6	35,8 ± 7,0
Сухострел	2,6 ± 0,3	9,2 ± 2,5	11,8 ± 2,8	17,3 ± 3,0
Балкански	5,8 ± 1,2	14,6 ± 2,6	н.д.	н.д.
Свогенски	23,8 ± 4,2	59,9 ± 8,0	28,6 ± 3,2	39,8 ± 5,2
Кларк за лигнитни и кафяви въглища ¹	3,4 ± 0,3	20,0 ± 3,0		
Кларк за черни и антрацитни въглища ¹	5,2 ± 0,3	34,0 ± 5,0		
Средно за света ²	5,0			
Среден ранг ³	4-8			
Кларк за глинести скали ⁴			19	

¹ — по Юдович и др. (1985); ² — по Valkovic (1983); ³ — по Swaine (1990); ⁴ — по Turekian, Wedepohl (1961); н.д. — няма данни

Таблица 4
Концентрация на Ni и Со (ppm) в някои въглища в света

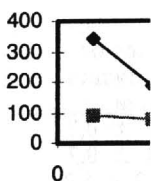
Table 4
Concentration of Ni and Co (ppm) in some world coals

Страна, Басейни	Ранг	Концентрация (ppm):		Литература
		Ni	Co	
<u>във въглищна пепел</u>				
Австрия	Л	250	80	Brandenstein et al. (1960)
Унгария, Североизточен басейн	Л	80	12	Veto (1973)
Белорусия	К	16	н.д.	Бордон (1973)
Полша Басейн Туров	Л	220	н.д.	Kolebski (1981)
ЮАР	Ч	5-50	5-50	Willis (1983) Parrek, Bardhan (1985)
Индия Източни Бокаро:				
Пласт Катара	Ч	80	18	
Пласт Каргали	Ч	51	17	
Канада, Саскатчуан	Л	27,3	12,1	Beaton et al. (1991)
Чехия	Ч	150-205	80-115	Kessler et al. (1965)
Англия, Егтбург	Ч	204	н.д.	Spears, Martinez-Tarazona (1993)
<u>във въглища</u>				
Германия	К	10	7	Oelschegel (1964)
Канада:				
Британска Колумбия	К	н.д.	4-17	Goodarzi, Van der Flier-Keller (1988)
Ванкувър:				Goodarzi, Swaine (1993)
Нанаймо	Ч	5-24	1,8-10	
Мт. Аллан	А	н.д.	0,6-1,7	
САЩ, Северна Дакота	Л	3,6	0,88	Gluskoter et al. (1977)
Испания, Мина Теруел	К	20,8	7,2	Querol et al. (1992)

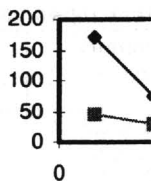
на въглищата. Те считат, че концентрацията на Ni и Со е по-висока във въглищата с нисък ранг, което се обуславя от следните два фактора: 1) елементите се коцентрират при катагенетичните процеси и 2) палеозойската флора е с по-високо съдържание на Ni и Со в сравнение с мезозойската и неозойската.

В изследваните български въглища това не се потвърждава, като концентрацията на Ni и Со е най-висока в пернишките кафяви въглища, а най-ниска в лигнитите от Бели Бряг и в балканските черни въглища (табл. 2 и 3). Количеството на Ni и Со е по-голямо в лигнитите от Софийския и Самоковския басейни в сравнение с това в антра-

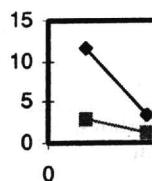
Пернишки басейн
Ni, ppm



Co, ppm

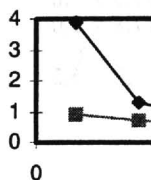


Кюстендилски басейн
Ni, ppm

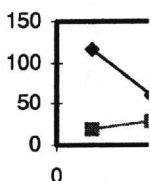


Кюстендилски басейн

Co, ppm

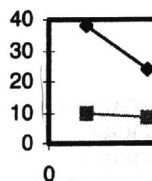


Ni, ppm



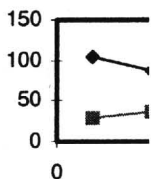
Софийски басейн

Co, ppm

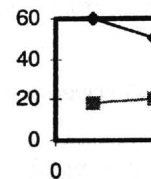


Свогенски басейн

Ni, ppm

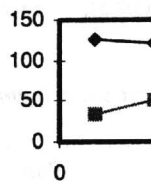


Co, ppm



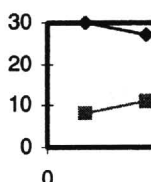
Самоковски басейн

Ni, ppm

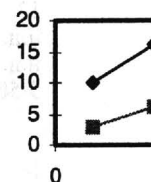


Самоковски басейн

Co, ppm

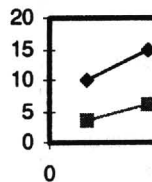


Ni, ppm



Сухострел

Co, ppm



Фиг. 2. Графика на разпределението на Ni и Co в зависимост от пепелното съдържание

Fig. 2. Plot of Ni and Co concentrations in the ashes versus ash content in the coal ash from the studied basins

цитите от Свогенския басейн. Зависимост между съдържанието на Ni и Co и степента на въглефикация на въглищата не се установява и от Ескенази, Минчева (1992) в други български басейни.

Органичен и неорганичен афинитет на Ni и Co

За афинитета на Ni и Co към органичното вещество има различни схващания. Много автори считат, че Ni и Co имат афинитет към органичното вещество на въглищата (Nichols, Loring, 1962; Oelschlegel, 1964; Юдович, Шусткевич, 1966; Ескенази, Чубриев, 1984 и др.). Zubovic et al. (1966) привеждат данни за органичен афинитет на Co (53 %) и Ni (59 %) за някои американски въглища.

Присъствието на Ni_{org} и Co_{org} е резултат от реакцията на тези елементи с органичното вещество (Szalay, Szlagyi, 1969).

Други автори съобщават за по-висок неорганичен афинитет на Ni и Co (Хризман, 1960; Юровский, 1968; Querol et al., 1992 и др.). В някои работи се привеждат данни за асоциация на Co и Ni с пирита (Swaine, 1990).

Редица автори считат, че тези елементи имат и органичен, и неорганичен афинитет (Zubovic et al., 1966; Parrek, Bardhan, 1985; Eskenazy et al., 1986; Ескенази, Минчева, 1992; Goodarzi, Swaine, 1993 и др.). Юдович и др. (1985) достигат до подобни изводи въз основа на обобщение на данните на редица автори.

Органичният афинитет на Ni и Co е много висок във въглищата от Пернишкия, Западно-

Таблица 5

Корелационни коефициенти Ni-A^d, Co-A^d и Ni-Co в изследваните въглища

Table 5

Correlation coefficients Ni-Ash, Co-Ash and Ni-Co in the studied coals

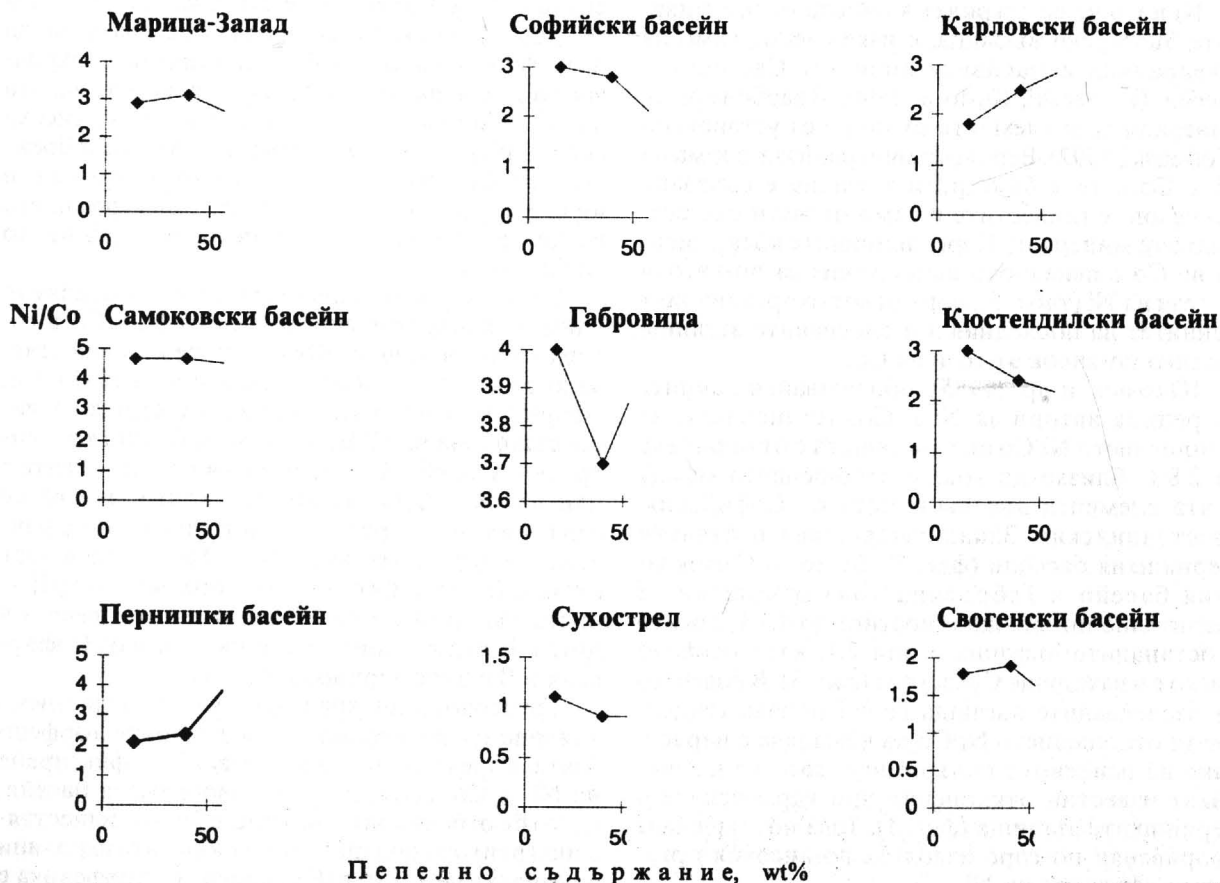
Басейни	Корелационни коефициенти(r _o):		
	Ni-A ^d	Co-A ^d	Ni-Co
Западноаришки	-0,72	-0,61	0,85
Белобрежки	0,37	0,35	0,77
Софийски	-0,42	-0,23	0,85
Карловски	-0,50	-0,45	0,83
Самоковски	-0,09	-0,05	0,90
Габровица	-0,35	-0,26	0,69
Кюстендилски	-0,74	-0,65	0,73
Пернишки	-0,67	-0,53	0,91
Сухострел	0,05	0,35	0,75
Балкански	-0,58	-0,52	0,86
Свогенски	-0,31	-0,25	0,68

аришкия, Кюстендилския и Балканския басейн, тъй като корелационните коефициенти между концентрацията на елементите и пепелното съдържание варират от -0,52 до -0,74 (табл. 5). Количеството на Ni и Co в тези басейни е най-голямо във въглищната пепел (фиг. 2; до 30% пепел) и рязко намалява с намаляване на пепелното съдържание (фиг. 2). Във въглищата концентрацията Ni и Co намалява слабо с нарастване

на пепелността (фиг. 2 — Кюстендилски и Пернишки басейни).

Корелационните коефициенти между съдържанията на Ni и Co и пепелността е между -0,23 и -0,50 за въглищата от Софийския, Свогенския, Карловския басейн и Габровица (табл. 5). Зависимостта между концентрацията на Ni и Co в пепелта и пепелното съдържание е идентична за тези въглища (фиг. 2). Количеството на елементите е високо във въглищата (до 30 % пепел) и нечистите въглища (от 30 до 50 % пепел), а е най-малко в скалите с въглищно вещество (над 80 % пепел) (фиг. 2). Когато коефициентите на корелация с пепелта са по-ниски (табл. 5 — Софийски басейн), съдържанието на Ni е най-високо в пепелта на нечистите въглища, а на Co — в пепелта на въглищните глини (фиг. 2). Когато тези коефициенти са по-високи (Свогенски басейн), концентрацията на Ni и Co в пепелта е най-ниска във въглищата и слабо нараства с нарастване на пепелността (фиг. 2). Като цяло може да се каже, че органичният афинитет на Ni и Co в тези въглища е по-висок от неорганичния.

Корелационните коефициенти на Ni и Co с пепелното съдържание са също отрицателни и за лигнитите от Самоковския басейн (-0,09 и -0,05, табл. 5), но стойностите им са по-ниски от статистически значимата стойност. Концентрацията на елементите в пепелта намалява незначи-



Фиг. 3. Графика на разпределението на отношението Ni/Co в зависимост от пепелното съдържание

Fig. 3. Plot of Ni/Co ratio versus ash content in the coal ash from the studied basins

телно с нарастване на пепелността (фиг. 2). Най-вероятно елементите са в еднаква степен свързани с органичното и неорганичното вещество на тези въглища.

Неорганичният афинитет на Ni и Co е висок от органичния във въглищата от Бели Бряг и Сухострел, тъй като коефициентите на корелация с пепелното съдържание са положителни, но с ниска стойност (от +0,05 до +0,37; табл. 5). Концентрацията на елементите е най-ниска във въглищата и нараства с увеличаване на пепелното съдържание и в пепелта и във въглищата (фиг. 2 — Белобрежки басейн).

Schnitzer (1971) отбелязва, че оптимална за отлагане на Ni_{орг} и Co_{орг} е среда с киселинност от 3,5 до 5,5. Ni и Co са с най-висок органичен афинитет именно във въглищата от Марица-Запад, Перник, Балканбас и Кюстендил, при които стойностите на pH в древните торфени блатата са били в рамките на този интервал (Kortenski, 1992). Органичният афинитет на елементите намалява, когато интервалът на изменение на pH е по-широк от този, определен от Schnitzer (1971). Това се отнася за въглищата от Софийския, Свогенския и Карловския басейн и Габровица, при които pH варира от 3,5 до 6,5 (Kortenski, 1992). Когато стойностите на pH се различават значително от оптималните (Сухострел и Бели Бряг — Kortenski, Kostova, 1996), нараства неорганичният афинитет.

Ni и Co не се откриват в пирита от изследваните български въглища, с изключение само на евхедралния и масивния пирит от Свогенския басейн (Kortenski, Kostova, 1996). В карбонатните минерали тези елементи също не са установени (Kortenski, 1992). Вероятно минералната форма на Ni и Co в тези български въглища е свързана предимно с глинестите и само отчасти със сулфидните минерали. Корелационните коефициенти на Co с пепелното съдържание са по-високи от тези на Ni (табл. 5), поради което органичният афинитет на последния в изследваните въглища е малко по-висок от този на Co.

Юдович и др. (1985), обобщавайки данните на редица автори за Ni и Co, установяват, че отношението Ni/Co във въглищата е от порядъка на 2,8:1. Близко до това е отношението между двата елемента във въглищата от Софийския, Кюстендилския, Западномаришкия и отчасти Пернишкия басейни (фиг. 3). Само за Самоковския басейн и Габровица това отношение е значително по-високо и достига до 4,7:1, докато в останалите въглища е под 2:1, като особено ниско е в находище Сухострел (фиг. 3). В повечето от изследваните въглища се наблюдава тенденцията отношението Ni/Co да намалява с нарастване на пепелното съдържание, като се наблюдават известни отклонения при карловските и пернишките въглища (фиг. 3). Това потвърждава направения по-горе извод за по-високия органичен афинитет на Ni.

Корелационните коефициенти между Ni и Co са много високи за всички изследвани въглища (табл. 5). Те варират от 0,68 до 0,91. Въобще

асоциацията Ni - Co е характерна за въглищата (Юдович и др., 1985). В изследваните въглища Ni и Co много често асоциират с Mo, Pb, Cu, Ag, V and Cd.

Разпределение на Ni и Co

Goodarzi, Swaine (1993) приемат, че разпределението на елементите във въглищата се определя от следните геоложки фактори: вида на оградните скали, степента на изветрянето им, грунтовото подхранване, средата на отлагане (пресноводна, бракична или смесена) и степента на напуханост на въглищния пласт. Освен тези фактори, според автора влияние върху разпределението и концентрацията на елементите могат да окажат и съдържанието на елементите в растителните останки; източникът на повърхностните води, които внасят теригенен материал в торфеното блато и присъствието и съставът на минерални разтвори, които да постъпват по пукнатини във въглищния пласт по време на късната диагенеза и катагенезата.

Видът на скалите, които изграждат древната брегова ивица, е играл съществена роля за концентрацията на Ni и Co в някои от изследваните въглища. Анализът на проби от оградните скали на Софийския и Белобрежкия басейн показва, че съдържанието на Ni и Co в кредните андезити е съответно 41 и 32 ppm, в триаските скали — 12 и 9 ppm, а в юрските варовици — 2 и 3,7 ppm. Тези скали изграждат бреговата ивица на Софийския басейн и благодарение на подхранването, особено от андезитите, концентрацията на Ni и Co във въглищата е сравнително висока (табл. 2 и 3). Древната брегова ивица на Белобрежкия басейн е изградена предимно от триаски и юрски варовици и като резултат съдържанието на двата елемента в тези лигнити е най-ниско (табл. 2 и 3).

Грунтовото подхранване също е оказвало влияние върху концентрацията на Ni и Co в изследваните въглища. Когато то се е осъществявало от скали с ниско съдържание на Ni и Co, количеството на елементите в съответните въглища също е малко. В Белобрежкия басейн концентрацията на Ni и Co е най-ниска в прослойките с най-високо съдържание на калцит, който се отлага именно в резултат на грундово подхранване от оградните варовици. Тази зависимост (отлагане на калцит — висока стойност на pH — ниско съдържание на Ni и Co) е установена и в други от изследваните въглища — тези от Софийския и Западномаришкия басейн.

Грунтовото подхранване оказва съществено влияние на киселинността в древните торфени блатата, а чрез това и върху условията за фиксиране на Ni и Co. Например за Белобрежкия басейн, както бе отбелязано и по-горе, е било осъществявано грундово подхранване от юрските варовици в резултат на което pH на средата в торфеника е варирила между 6,5 и 7,5 (Kortenski, 1992). Тези стойности са по-високи от оптималните за фиксиране на Ni и Co според Schnitzer (1971) и веро-

ятно това е една от причините за най-ниските концентрации на елементите в тези въглища. Поради отсъствие на грунтово подхранване за находище Сухострел, рН на средата в торфеното блато е била от 3 до 4,5 (Kortenski, Kostova, 1996). Тези стойности са по-ниски от посочените от Schnitzer (1971) и съдържанието на Ni и Co е също много ниско.

За разпространението на елементите е голямо значението и на повърхностните води, които внасят минерални вещества в древните торфени блатата от изветрелите оградни скали. Типичен пример в това отношение са въглищата от Пернишкия, Самоковския и Софийския басейн. В тях е високо съдържанието на Ni и Co (значително превишаващо кларковото — табл. 2 и 3) и на елементи, свързани със сулфидните минерали (Pb, Cu, As, Zn). Сулфидните минерализации са типични за Витошкия и Планския плутон, които непосредствено граничат с тези басейни и явно са били източник на редица елементи. Последните са постъпвали в торфените блатата именно с теригенното вещество, пренасяно от повърхностните води.

Постъплението на минерални разтвори в пукнатините на въглищните пластове е също важен фактор за концентрацията на Ni и Co във въглищата. Пластовете от лигнитни въглища са обикновено много слабо разломени, поради което инфилтрационна минерализация е установена само в софийските лигнити. Въглищните пластове от Пернишкия, Балканския и Свогенския басейн са силно нагънати и напукани. За тях е характерна силно развита епигенетична инфилтрационна минерализация, с която биха могли да навлезат редица елементи. Изследванията на епигенетичните минерали във въглищата от Пернишкия (Кортенски, 1990), Балканския (Кортенски, 1989) и Свогенския (Кортенски, Илиева,

1991) басейни обаче, не установяват наличието на Ni и Co.

Заклучение

Разпределението на Ni и Co в изследваните въглища се характеризира с:

1) концентрацията на Ni и Co е по-висока (от 1,2 до 8,5 пъти) от кларковата в лигнитите от Софийския и Самоковския басейни, в пернишките кафяви въглища и антрцитите от Свогенския басейн. Следователно степента на въглефикация не влияе върху съдържанието на Ni и Co;

2) органичният афинитет на Ni и Co е много висок във въглищата от Пернишкия, Западно-маришкия и Кюстендилския басейни. Във въглищата от Софийския, Балканския, Карловския, Свогенския, Самоковския басейни и Габровица преобладава органичният, а в тези от Бели Бряг и Сухострел — неорганичният афинитет на Ni и Co;

3) органичният афинитет на Ni е по-висок от този на Co във всички изследвани въглища;

4) отношението Ni/Co намалява с увеличаване на пепелното съдържание;

5) факторите, които влияят върху разпределението и концентрацията на Ni и Co в изследваните български въглища са:

— разпространението на Ni и Co в скалите от бреговата линия на древните торфени блатата;

— областта на подхранване с повърхностни води, които внасят в торфениците теригенен материал;

— наличието, активността и източника на грунтово подхранване;

— стойността на рН в торфените блатата, която обуславя фиксирането на Ni и Co в металоорганични съединения или в минерали.

Литература

Бордон, В. Е. 1973. Разпределение елементов-примесей в ископаемия углях Беларусии. — *Вестн. АН БССР, Сер. хим. наук.*, 5, 105—107.

Ескенази, Г., З. Чубриев. 1984. Елементи-примеси в углях месторождения Пирин. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 45, 1, 56—72.

Ескенази, Г., Е. Минчева. 1992. Ванадий, хром, кобалт и никел в български въглища. — *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 81, 1, 133—168.

Кортенски, Й. 1989. Минерален състав, геохимични особености и генезис на сулфидно-карбонатните конкреции на Балканския въглищен басейн. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 50, 2, 100—108.

Кортенски, Й. 1990. Синдиогенетична минерализация във въглищата от Пернишкия басейн. — *Год. ВМГИ*, 36, 1, 159—168.

Кортенски, Й., И. Илиева. 1991. Форма на присъствие на минералите и етапи на минералообразуване във въглищата от Свогенския басейн. — *Год. МГУ*, 37, 4, 233—248.

Хризман, И. А. 1960. Микроелементи в бурях углях Башкирии. — *В: Химизация сельского хозяйства Башкирии. Уфа*, 2, 127—137.

Юдович, Я. Е., Ю. Г. Шасткевич. 1966. Зональность углей и

содержания в них редких элементов. — *Изв. вузов геол. и разв.*, 9, 68—76.

Юдович, Я. Е., М. П. Кетрис, А. Б. Мерц. 1985. *Елементи-примеси в ископаемия углях*. М., Наука, 239 с.

Юровский, А. З. 1968. *Минерални компоненти горючих ископаемих*. М., Недра, 215 с.

Beaton, A. P., F. Goodarzi, J. Potter. 1991. The petrography, mineralogy and geochemistry of a Paleocene lignite from southern Saskatchewan, Canada. — *Int. J. Coal Geol.*, 17, 117—148.

Brandenstein, M., K. Kautz, H. Kirsch. 1972. Elementi in osterreichischen Kohlen und Bitumgesteinen. — *Tscher. Miner. und Petrogr. Mitt.*, 7, 3, 260—285.

Eskenazy, G., E. I. Mincheva, D. P. Rouseva. 1986. Trace elements in lignite lithotypes from the Elhovo coal basin. — *C. R. de l'Acad. de Sci. bulg.*, 39, 10, 99—101.

Gluskoter, H., R. Ruch, W. Miller, R. Cahill, G. Dreher, J. Kuhn. 1977. Trace elements in coal: occurrence and distribution. — *III State Geol. Surv., Circ.* 499, 155pp.

Goodarzi, F., A. R. Cameron. 1987. Distribution of major, minor and trace elements in coals of the Kootenay Group, Mount Allan, Alberta. — *Can. Mineral.*, 25, 555—565.

Goodarzi, F., E. Van der Flier-Keller. 1988. Distribution of major, minor and trace elements in Hat Creek Deposit No 2, British

- Columbia, Canada. — *Chem. Geol.*, 70, 313–333.
- Goodarzi, F., D. J. Swaine. 1993. Chalcophile elements in western Canadian coals. — *Int. J. Coal Geol.*, 24, 281–292.
- Kessler, M. F., O. Malan, F. Valevska. 1965. Vyznam stopovych a minoritnich prvku pro korelaci a identifikaci, sloji a komplexni vyuziti uhli. — *Rozpr. CSAV, mat-prir. ved.*, 75, 10, 123 p.
- Kolebski, J. 1981. Pierwiastki sladowe w wehlach brunatnych kopalni "Turow". — *Arch. miner.*, 37, 2, 55–66.
- Kortenski, J. 1992. Carbonate minerals in Bulgarian coals with different degrees of coalification. — *Int. J. Coal Geol.*, 20, 225–242.
- Kortenski, J., I. Kostova. 1996. Occurrence and morphology of pyrite in Bulgarian coals. — *Int. J. Coal Geol.*, 29, 273–290.
- Nichols, G. D., D. H. Loring. 1962. The geochemistry of some British Carboniferous sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 181–223.
- Oelschlegel, H. G. 1964. Geochemische Untersuchungen an nordestdeutschen und nordhessischen tertiaren Braunkohle. — *N. Jahrb., Miner. Abhandl.*, 101, 1, 67–96.
- Parrek H. S., B. Bardhan. 1985. Trace elements and their variation alongmeseam profiles of the Middle and Upper Barakar Formations (Lower Perniam) in the East Bokaro coal field, district Hazaribagh, Bihar, India. — *Int. J. Coal Geol.*, 5, 281–314.
- 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.
- Rasenberger, G. 1968. *Untersuchungen zur Geochemie der Spurenelemente in Saarkarbonflozen*. Berlin, Unaug. Diss., 80 S.
- Schnitzer, M. 1971. *Metal-organic matter interaction in soils and waters*. New-York, Org. comp. in Aquat. Environ., 297–315.
- Spears, D. A., M. R. Martinez-Tarazona. 1993. Geochemical and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England. — *Int. J. Coal Geol.*, 22, 1–20.
- Swaine, D. J. 1990. *Trace Elements in Coal*. London, Butterworths, 290 pp.
- Szalay, A., M. Szalaigyi. 1969. Accumulation of microelements in peat, humic acids and coal. — In: *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet.*, 4th, 1968, Oxford, 567–578.
- Turekian, K. K., K. H. Wedepohl. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's, crust. — *Bull. Geol. Soc. of Amer.*, 72, 2, 181–263.
- Valkovic, V. 1983. *Trace elements in coal*. CRC Press, Inc., Raton, Fla., 1, 210 pp.
- Veto, J. 1973. Minor elements in upper Pliocene lignites (NE-Hungary). — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, 17, 1-3, 55–66.
- Willis, J. P. 1983. Trace-elements studies on South African coals and fly ash. — *ICAM 81 Proc. 1 Int. Congr. Appl. Mineral - Johannesburg*, 129–135.
- Zubovic, P., T. M. Stadnichenko, N. R. Sheffey. 1961. Geochemistry of minor elements in coals of the northern Great Plains coal province. — *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1117-A, 53 pp.
- Zubovic, P., T. M. Stadnichenko, N. R. Sheffey. 1964. Distribution of minor elements in coal beds, of the Eastern Interior region. — *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1117-B, 41 pp.
- Zubovic, P., T. M. Stadnichenko, N. R. Sheffey. 1966. Distribution of minor elements in coals of the Appalachian region. — *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1117-C, 37 pp.

(Постъпила на 03. 07. 1996 г., приета след основна преработка на 30. 11. 1997 г.)