



## Присъствие и разпределение на пепелообразуващи елементи във въглищата от Карловския басейн, България

Йордан Кортенски<sup>1</sup>, Александър Здравков<sup>1</sup>, Таня Бояджиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, Студентски град

<sup>2</sup> Институт по органична химия с център по фитохимия, БАН, 1113 София, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 9

## Mode of occurrence and distribution of the major elements in the coal from the Karlovo Basin, Bulgaria

Jordan Kortenski<sup>1</sup>, Alexander Zdravkov<sup>1</sup>, Tanya Boyadjieva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia, Studentski grad

E-mail: jordan\_kortenski@abv.bg; alexzdravkov@abv.bg

<sup>2</sup> Institute of organic chemistry with centre of phytochemistry, BAS, 1113 Sofia, Acad. G. Bonchev str., bl. 9

**Abstract.** The present study is based on samples from the coal seams and coal clays in Karlovo basin. The contents of the major elements in the samples are determined by ICP-AES analysis. The results reveal very high concentrations of Si, Al and K, which are the highest among the lignites from the Sofia coal province. In addition, above Clarke values are the amounts of Na, Mg, Ca and Ti. The contents of Fe, P and especially that of Mn, are lower than the Clarke values. Furthermore, the results show the concentrations of these three elements, together with Ca and S, are the lowest among the lignites from the Sofia coal province. Sodium, Ca, S, Mg and Fe reveal predominantly organic affinity, while Al, Si and K are mainly fixed with the inorganic matter. Phosphorous, Mn and Ti shows mixed organic/inorganic affinity, i.e. their contents are relatively equally distributed among the organic and inorganic matter of the lignite. Based on the contents of the major elements the acidity of the environment and the supply index were determined. The results indicate that the nutrient supply of the ancient peat mire was mainly due to the surface waters flowing into the basin, and only in particular stages of basin development the groundwater supply was more active. This is the reason for the broad interval of pH during the peat formation, which varied from 3.5 to 6.5.

**Key words:** Karlovo basin, Sofia coal province, lignite, major elements, environmental acidity, supply index.

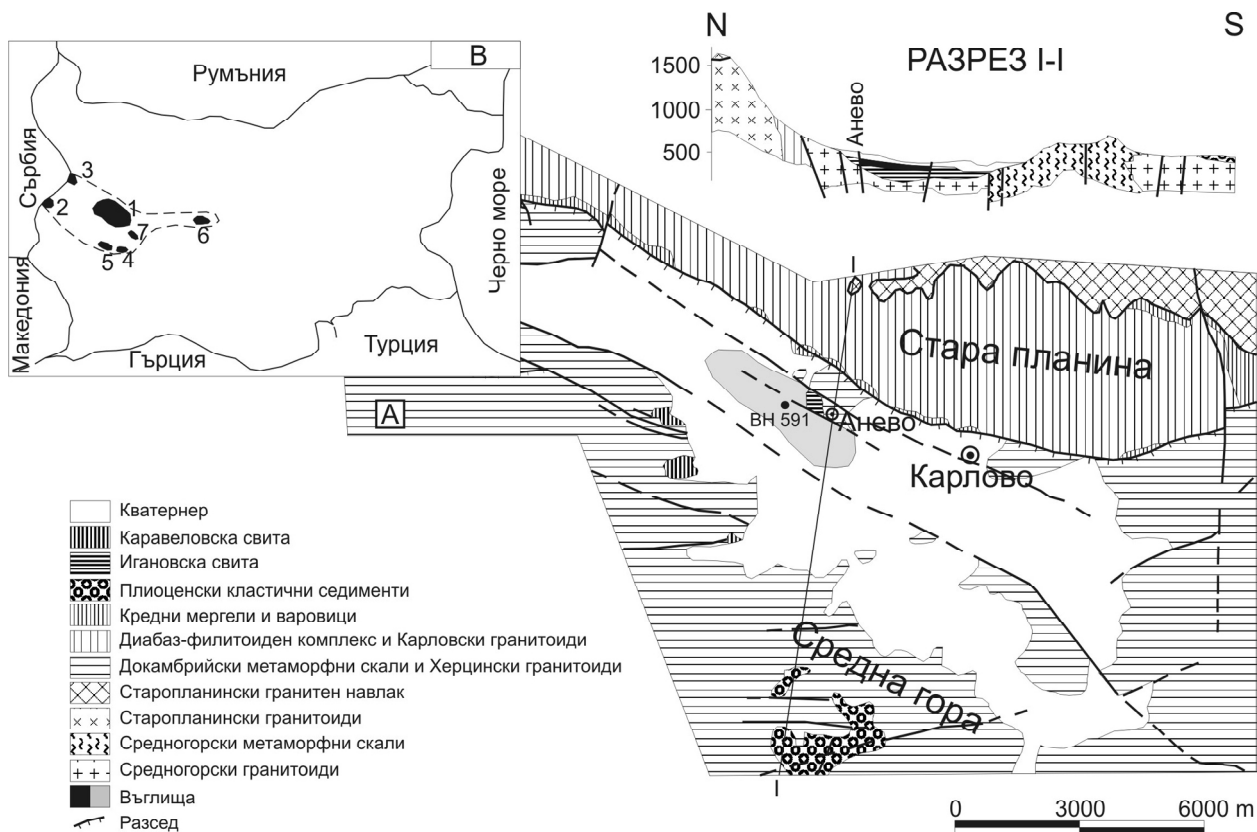
**Резюме.** В настоящата работа са изложени резултати от изследванията на проби от въглища и въглищни глинати от Карловския басейн. В тях чрез ICP-AES анализ е определено съдържанието на пепелообразуващи елементи. Резултатите показват много високи концентрации на Si, Al и K, които са най-високи в сравнение с останалите лигнити от Софийската провинция. Количеството на Na, Mg, Ca и Ti са по-големи от кларковите. Съдържанието на Fe, P и най-вече на Mn е по-ниско от кларка. Освен това концентрацията на тези три елемента, заедно с Ca и S, е най-ниска в сравнение с останалите лигнити от Софийската провинция. С преобладаващ органичен афинитет са Na, Ca, S, Mg и Fe, докато Al, Si и K са свързани в по-голяма степен с минералното вещество на въглищата. Фосфорът, Mn и Ti проявяват смесен афинитет, т.е. еднаква привързаност към органичното и неорганичното вещество на карловските лигнити. Въз основа на съдържанието на пепелообразуващи елементи са определени киселинността на средата в древното торфено блато и индекса на подхранването му. Резултатите показват, че подхранването на торфеното блато се е осъществявало предимно от повърхностни води и само в отделни етапи от развитието му грунтовото подхранване е било по-активно. Това е причина и за сравнително широкия интервал на киселинност на средата (pH от 3,5 до 6,5) по време на торфогенезата.

**Ключови думи:** Карловски басейн, Софийска въглищна провинция, лигнити, пепелообразуващи елементи, киселинност на средата, индекс на подхранване.

## Въведение

Карловският басейн е част от Софийската въглищна провинция (фиг. 1). Геохимични изследвания на лигнитите от басейна са правени от Eskenazi, Brinkin (1991) и Кортенски (1991). В тези работи е установено присъствието и разпределението на елементите-примеси.

Целта на настоящата работа е да се установи съдържанието и афинитета към органичното/неорганичното вещество на пепелообразуващите елементи в карловските лигнити, тъй като в литературата не са приведени такива данни. Освен това, въз основа на тези резултати да се определят типа на подхранване на древното торфено блато и киселинността на средата по време на торфогенезата.



Фиг. 1. Геоложка карта (А) на Карловския басейн (модифицирана по Чунев и др., 1966 и Ангелова и др., 1991) и позиция на басейна в Софийската въглищна провинция (В)  
 1 – Софийски басейн; 2 – Белобрещки басейн; 3 – Станянски басейн; 4 – находище Габровица; 5 – Самоковски басейн; 6 – Карловски басейн; 7 – Чукуровски басейн

Fig. 1. Geological map (A) of the Karlovo basin (modified after Чунев et al., 1966; Ангелова et al., 1991) and position of the basin within the Sofia coal province (B)  
 1, Sofia basin; 2, Belibreg basin; 3, Staniantsi basin; 4, Gabrovica deposit; 5, Samokov basin; 6, Karlovo basin; 7, Chukurovo basin

## Геоложки строеж на басейна

В строежа на района, включващ басейна, участват скали с разнообразна възраст. Най-стари са скалите (мигматизирани гнайси, гнайсошисти, шисти и амфиболити) на архайската неразчленена Арденска група. Неразчленената Берковска група включва скали отДФК (шисти, филити, диабази), за които Миланов и др. приемат камбрийска възраст (Русева и др., 1994). Северно от Карлово се разкриват каледонски левкократни гнайс-гранити. В района се разкриват скалите на три палеозойски плутона. Хисарският плутон е изграден от кварцдиорити, гранодиорити, диорити и гранити с карбонска възраст (Русева и др., 1994). Михилският плутон е с малки размери и е представен от гранити и гранодиорити с пермска възраст. Също пермски е и Каравеловският плутон, изграден изцяло от гранити. Горнокредните седименти (глинести варовици, мергели, пясъчливи варовици), които се разкриват в района са обособени в Пазарджикска свита, за която се приема долномастрихска въз-

раст (Русева и др., 1994). Въгленосни са неогенските седименти, които са поделени в две свити. В долната част на неогенския разрез е Игановската свита. Тя включва алевроито-песъкливи глини с прослойки от пясъци и чакъли, глини, пясъци и въглища. Последните са обособени в Московецки член на Игановската свита, който е алтернация на диатомитови глини и 3 въглищни пласта от лигнитите. Възрастта на свитата е определена на Миоцен-Плиоцен (Русева и др., 1994). Върху нея заляга Каравеловската свита, която е с романска възраст. Изградена е от чакъли, пясъци, рядко и глини. Кватернерните наслаги са представени от алувий (пясъци, чакъли и гравий) и пролувиални наносни конуси (валуни и чакъли). Неогенските седименти запълват Карловския грабен, който е със запад-северозападна посока (Ангелова и др. 1991). Според Боянов и др. грабенът е типична колапсова структура, възникнала през финалния деструктивен етап от развитието на морфогена на северния борд на терциерния колозионен ороген (Русева и др., 1994). Той е ограничен от север от

Стара планина, а от юг от различно ориентирани разседа от северното подножие на Средна гора (Русева и др., 1994).

## Методика на проведените изследвания

За целите на настоящите изследвания са използвани 25 проби от въглища и 9 проби от въглищни глини, взети от сондажни изработки по време на проучването на басейна. В химическата лаборатория на ЦНИЛ „Геохимия“ МГУ те са опепелени при 815 °С и е определено пепелното им съдържание. Пепелта е подложена на силикатен ICP –AES анализ. Анализите са извършени върху изсушени при 105 °С проби в същата лаборатория.

Данните са подложени на многомерна статистическа обработка, в резултат на която са получени коефициенти на корелация между концентрацията на елементите и пепелното съдържание. Минимална статистически значима стойност е  $\pm 0,40$ .

## Резултати и дискусия

Като пепелообразуващи елементи Юдович (1978) определя тези, които са със съдържание над 0,5%. В литературата на английски език тези елементи са обозначени като „major elements“. Разгледани са 11 елемента, като част от тях в някои

въглища са с по-ниски от 0,5% съдържания – Р, Ti, Mn. Към пепелообразуващите елементи спадат предимно литофилните Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Р, сидерофилните Fe и Mn, титанъг, който според Юдович и др. (1985) проявява двойствени свойства – сидерофилни и литофилни и S с халкофилни свойства.

Върху присъствието и разпределението на пепелообразуващите елементи съществена роля играят следните фактори: 1) съдържание в растения-торфообразуватели; 2) концентрация на елементите в скалите от бреговата ивица; 3) вид и посока, от която се е осъществявало подхранването (повърхностно или грунтово), което е внасяло теригенен материал или минерални вещества в торфениците; 4) параметри на средата в дървото торфено блато; 5) степен на напуканост на въглищните пластове и 6) наличие и състав на минерализирани води, от които да се отложат епигенетични минерали в пукнатините на пластове. Последните два фактора не са от особено значение за карловските въглища, тъй като епигенетична минерализация почти не е развита.

## Съдържание и разпределение на пепелообразуващите елементи в изследваните въглища

*Нампуий.* Съдържанието на Na във въглищната пепел е около 1% (табл. 1). Концентрацията на елемента във въглищата значително (9,5 пъти) превишава средното за света по Valkovic (1983)

Таблица 1

Средно съдържание на пепелообразуващите елементи във въглища и в пепелта на въглища и въглищни глини от Карловския басейн

Table 1

Average content of the major elements in the coal, coal and coal shale ash from the Karlovo basin

	Брой на пробите	K, %	Na, %	Al, %	Si, %	Ca, %	Mg, %	P, ppm	S, %	Mn, ppm	Ti, ppm	Fe, %
Въглищна пепел	25	2,23	0,97	12,7	22,0	5,7	1,8	530	2,41	114	4320	4,34
Кларк за лигнитите и кафяви въглища по Юдович и др. (1985)		н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	560	н.д.	510	2600	н.д.
Въглища	25	0,45	0,19	2,54	4,4	1,14	0,36	106	0,64	23	696	0,87
Средно за света по Valkovic (1983)		0,01	0,02	1,0	2,8	1,01	0,02	130*	н.д.	100*	500*	1,0
Пепел на въглищни глини	9	3,4	0,8	18,2	31,0	3,1	1,2	480	0,9	161	4220	2,94
Кларк за глини по Turkian and Wederpohl (1961)		2,66	0,96	8,0	7,3	2,21	1,5	700	0,24	850	4600	4,72
Коефициент на корелация с пепелното съдържание		+0,52	-0,43	+0,42	+0,54	-0,46	-0,49	-0,21	-0,62	+0,05	-0,03	-0,51
Минимална статистически значима стойност на коефициента на корелация								$\pm 0,40$				

\* по Юдович и др. (1985)

(табл. 1). Причина за високи съдържания на Na според Kessler et al. (1967) може да бъде морска трансгресия, а според Slansky (1985) освен това теригенен материал от оградните скали или грунтови води. Количеството на Na в пепелта на въглищните глинни е по-малко кларка и е по-малко от това във въглищната пепел (табл. 1). Вероятно средата в торфеното блато е била по-благоприятна за акумулация на елемента, отколкото по времето на отлагане на въглищните глинни и органичното вещество на въглищата е основен концентратор на елемента. Поради това и коефициентът на корелация между съдържанието на Na и пепелта е отрицателен, макар и със стойност близка до статистически значимата (табл. 1). Явно органичният афинитет на Na в карловските въглища е по-висок от неорганичния. За преобладаващ органичен афинитет на Na данни привеждат Miller and Given (1987), Beaton et al. (1991), а Querol et al. (2001) установяват от 40 до 98% органичен афинитет на елемента във въглища от различни басейни. Eskenazy and Ivchinova (1987) установяват в редица български въглища рязко преобладаващ органичен афинитет при пепелно съдържание до 10–20%. Според тях основен концентратор на Na е сорбционната пепел. Сорбционната форма на елемента според Войткевич и др. (1983) е като хумати и фулвати. Елементът може да присъства и в биогенна органична форма. Неорганичната форма на Na е свързана предимно с глинестите минерали.

Основен източник на Na са скалите от подхранващата провинция както с теригенен материал, така и с грунтови, минерализирани води, като растителните останки също са носител на част от количеството на Na. Киселинността на средата оказва своето влияние за фиксирането на елемента във въглищата, тъй като рН на средата в торфеното блато варира в сравнително широк интервал.

**Магнезий.** Концентрацията на Mg в пепелта на изследваните въглища е 1,8%, а във въглищата е много по-висока от средното за света по Valkovic (1983) (табл. 1). Това вероятно се дължи и на неточност при изчисляване на тази стойност за Mg, тъй като и в останалите лигнити от Софий-

ската провинция количеството на елемента е близко до това в карловските въглища (табл. 2). Данни и на други автори (Beaton et al., 1991; Beaton et al., 1993; Ward, 1992; Eskenazy, 1996; Querol et al., 1996; Querol et al., 1997; Querol et al., 2001; Warwick et al., 1997; Crowley et al., 1997; Spears, Zheng, 1999; Liu et al., 2001 и др.) показват също значително по-висока концентрация на Mg. В пепелта на въглищните глинни съдържанието на елемента е подкларково (табл. 1) и е по-ниско от това във въглищната пепел. Вероятно грунтовото подхранване от варовитите скали на Пазарджишката свита е било по-активно по време на торфогенеза и органичното вещество е концентрирало в по-голяма степен Mg. Това се потвърждава и от сравнително високата стойност (–0,49) на корелационния коефициент с пепелта, който е отрицателен, но близък до граничния (табл. 1). Това свидетелства за преобладаващ органичен афинитет на елемента в карловските въглища. Органичен афинитет на Mg в редица въглища установяват и Gluskotter et al. (1977), Miller and Given (1978) и Querol et al. (1996). Органичната форма на присъствие на Mg може да бъде отчасти биогенна, тъй като съдържанието му в растенията е 0,32% (Bowen, 1966), в пепелта на растенията – 7% (Войткевич и др., 1983). Сорбционната органична форма е свързана с хумати или фулвати (Войткевич и др., 1983), като в органичните киселини в торфеното блато Mg атакува предимно карбоксилните функционални групи (Ward, 1992). Минералната форма на елемента е предимно карбонатна.

Източник на Mg, освен растенията, са скалите от подхранващата провинция, от които той постъпва в разтворено състояние с грунтови или повърхностни води или с теригенния материал. Вероятно количеството, което е донесено с теригенния материал остава като минерална форма на елемента. От това, което постъпва в разтворено състояние, една част е свързана с минералната форма, а друга влиза в реакция с органичните киселини в торфеното блато. Коя е преобладаващата зависи от конкретните условия на отлагане и най-вече от киселинността на средата.

**Алуминий.** Съдържанието му в пепелта на изследваните въглища е 12,7% (табл. 1) – най-

Таблица 2

Средно съдържание на пепелообразуващите елементи в пепелта на въглища от Софийската провинция

Table 2

Average content of the major elements in the coal ash from the Sofia province

Басейни	Брой на пробите	K, %	Na, %	Al, %	Si, %	Ca, %	Mg, %	P, ppm	S, %	Mn, ppm	Ti, ppm	Fe, %
Карловски	25	2,23	0,97	12,70	22,0	5,7	1,8	530	2,41	114	4320	4,34
Белобрежки	91	1,90	1,19	6,46	15,4	21,4	1,8	500	5,45	1150	300	6,86
Станянски	38	0,35	0,11	4,22	6,1	22,4	2,0	1600	14,64	150	1860	10,89
Софийски	89	0,98	2,40	10,20	17,2	11,6	1,8	3300	3,79	790	6900	11,77
Самоковски	31	1,98	0,82	10,20	22,3	6,2	1,5	610	3,21	1314	2430	7,70
Чукуровски	92	1,89	0,75	10,26	15,1	7,4	2,4	526	4,37	344	1140	14,60
Габровица	46	2,07	0,82	10,53	15,0	7,7	2,6	530	4,60	604	611	11,17

високо от лигнитите в Софийската провинция (табл. 2). Във въглищата концентрацията на Al е 2,54 пъти по-висока от средната за света по Valkovic (1983) (табл. 1). В пепелта на въглищните глини съдържанието на елемента също е над-кларково (табл. 1). Сравнително голямото количество на Al в глините и въглищата вероятно е резултат от активно постъпление на теригенен материал, както по-време на торфогенезата, така и след нея. Al проявява преобладаващ неорганичен афинитет, тъй като коефициентът му на корелация с пепелното съдържание е положителен, макар и със стойност близка до граничната (табл. 1). Редица автори също установяват положителна корелация на елемента с пепелното съдържание (Beaton et al., 1991; Querol et al., 1996; Warwick et al., 1997; Crowley et al., 1997; Spears, Zheng, 1999; Liu et al., 2001). Минералната форма на Al е свързана предимно с глинестите минерали, от които главни за карловските въглища са илитът и каолинитът (Кортенски, Димитров, 1989). Елементът може да присъства и в състава на други минерали, чието количество във въглищата е минимално. В наземна растителност Шпирт и др. установяват около 0,002% Al (Юдович, Кетрис, 2002), което означава, че е възможна биогенна форма на присъствие на елемента, но нейният относителен дял е незначителен. Основна органична форма е сорбционната и тя е резултат на свързването на Al с хуминовите киселини като хумати или хелати (Юдович, Кетрис, 2002). Тези автори отбелязват особена устойчивост на някои Al хелати. Ward (1992) също отбелязва, че част от Al се среща под формата на метало-органични съединения.

Тъй като съдържанието на Al в растителността е много ниско, то основен източник на елемента са скалите от подхранващата провинция.

**Силиций.** Съдържанието на Si в пепелта на лигнитите от Карловския басейн надвишава 20% (табл. 1) и заедно с това в самоковските въглища е най-високо в Софийската провинция (табл. 2). Количеството на Si във въглищата е по-голямо от средното за света по Valkovic (1983) (табл. 1). В пепелта на въглищните глини концентрацията на Si е над 4 пъти по-висока от кларковата (табл. 1). Явно в торфеното блато постъпването на теригенен материал е било значително. Корелационният коефициент между съдържанието на Si и пепелността е положителен и с висока стойност (табл. 1), което е белег за преобладаващ неорганичен афинитет. Beaton et al. (1991), Warwick et al. (1997), Crowley et al. (1997), Spears, Zheng (1999), Liu et al. (2001) също установяват положителна корелация на елемента с пепелното съдържание или преобладаващ неорганичен афинитет. Основният източник на Si във въглищата са скалите от подхранващата провинция чрез теригенния материал, който постъпва в торфените блато, докато относителният дял на растителните останки е незначителен. Част от количеството на елемента вероятно се дължи на установените от

Zdravkov et al. (2005) останки от диатомити в карловските въглища. Неорганичната форма на Si е свързана предимно с глинестите минерали и кварца, но е възможно присъствието и на други силикати. Кортенски и Димитров (1989) установяват в карловските лигнити наличие на теригенен кварц в асоциация с илит и каолинит. Органичната форма на Si може да бъде биогенна, макар нейният дял да е незначителен. Съдържанието на Si в растения е определено от Шпирт и др. на 0,07% (Войткевич и др., 1983). Киселинността на средата оказва влияние предимно за присъствието на сорбционна форма на Si и за фиксирането му в един или друг глинест минерал. Органичните киселини в торфеното блато могат да извличат Si от глинестите минерали. Юдович и Кетрис (2002) отбелязват, че по този начин се образуват комплекси на Si с хуминовите киселини.

**Фосфор.** В пепелта на лигнитите от Карловския басейн съдържанието на P е околнокларково (табл. 1) и близко до това в повечето лигнити от Софийската провинция (табл. 2). Във въглищата и пепелта на въглищните глини концентрацията на елемента е подкларкова (табл. 1). Установява се отрицателен коефициент на корелация на съдържанието на P с пепелността, но със стойност по-ниска от граничната (табл. 1), което е белег, че елементът проявява смесен афинитет. Kuhn et al. (1980) също съобщават за смесен афинитет на елемента. Като обобщават данните на редица автори, Юдович и др. (1985) установяват, че P има органична и неорганична форма на присъствие, като едната или другата преобладават в различните въглища. Органичната форма на P може да бъде биогенна и сорбционна. Според Юдович и др. (1985) сорбционната форма на P се различава от тази на металите по това, че елементът не изгражда собствени съединения с органичното вещество, а участва като примес в метало-органичните съединения на Fe, Ca или Al. Биогенната форма на елемента се дължи на белтъчните съединения на растенията. Минералната форма на P е свързана предимно с апатита, но Finkelman установява присъствие на акцесорен монацит, ксенотим и крандалит (Юдович, Кетрис, 2002).

Източник на P във въглищата са растителните останки, но основната част постъпва от скалите на подхранващата провинция. Киселинността на средата е от значение както за органичната форма на P, така и за неговата минерална форма. Според Ward et al. (1996) при неутрална до слабо алкална среда се отлага повече апатит, а при по-кисела – минерали от групата на голяцита.

**Сяр.** Концентрацията на S във въглищата и тяхната пепел не е висока и е най-ниска от тези в останалите басейни от Софийската провинция (табл. 2). Съдържанието на елемента във въглищните глини е надкларково (табл. 1). Висока е стойността на отрицателния корелацио-

нен коефициент между съдържанието на S и пепелността (табл. 1), което определя преобладаващ органичен афинитет на елемента в карловските лигнити. Много автори съобщават за преобладаващ органичен афинитет на S в редица въглища (Beaton et al., 1991; Querol et al., 1996; Querol et al., 1997; Crowley et al., 1997). Querol et al. (2001) при изследване на афинитета на елемента в някои въглища установяват от 65 до 98% органичен афинитет. Органичната сяра е преобладаващата форма на присъствие. Наличието на биогенна сяра е естествено, тъй като елементът се съдържа в растенията, но сорбционната е основната органична форма. Marinov et al. (2005) определят органичната сяра в лигнитите от Източномаришкия басейн и диагностицират следните сяросъдържащи функционални групи: тиоли, дисулфиди, диалкил сулфиди, сулфати, арилалкил сулфиди, пирит, диарил сулфиди, сулфоокси, сулфони и тиофени. Тиолите реагират с алкални разтвори и това може да обясни високата корелация на S и Ca в редица въглища, включително и карловските. Тъй като е ниско съдържанието на сулфатни минерали, то тази корелация се обуславя предимно от органичната форма на елементите. Минералната форма на сярата е свързана предимно със сулфидите, от които в голямо количество и под различна форма е установен предимно пирит (Кортенски и Димитров, 1989).

Източник на S във въглищата може да бъде и изходният растителен материал, тъй като съдържанието на елемента в растителна пепел е 5% (Войткевич и др., 1983), но скалите от подхранващата провинция са основен източник на елемента. Ниското съдържание на сяра не предполагагат наличието на сулфидни минерализации в скалите от подхранващата провинция. Грунтовите води внасят в торфените блатата големи количества от елемента под формата на лесно разтворими сулфати, а повърхностните води освен като разтвор могат да пренасят S и с теригенния материал. Внасянето на твърди води от вместващи варовикови скали води до понижаване киселинността на средата и създава благоприятни условия за редуцията на сулфатите (Swaine, 1990). При по-ниски стойности на pH на средата S се свързва много по-лесно с органичното вещество на въглищата и образува елементо-органични съединения, а намаляването на киселинността дава възможност и за отлагане на сулфиди. Епигенетичната минерализация е един от източниците на S във въглищата, но в изследваните лигнити присъствието на епигенетични сулфиди не е установено (Кортенски и Димитров, 1989).

**Калий.** Съдържанието на K в пепелта на карловските въглища е най-високо (над 2% – табл. 1) в сравнение с останалите лигнити от Софийската провинция (табл. 2). Във въглищата количеството на елемента е много по-голямо от средното за света по Valkovic (1983) (табл. 1).

Явно в скалите, които изграждат бреговата ивица на басейна и най-вече в трите описани погоре плутона, концентрацията на K е висока. Поради това и съдържанието му във въглищните глини е по-високо от кларковото (табл. 1). Установява се положителна корелация между концентрацията на K и пепелното съдържание (табл. 1), което дава основание да се предположи, че неорганичният афинитет на елемента в карловските въглища е преобладаващ. Данните в литературата също са за преобладаващ неорганичен афинитет на K (Beaton et al., 1991; Beaton et al., 1993; Warwick et al., 1997; Crowley et al., 1997; Spears, Zheng, 1999; Liu et al., 2001). Querol et al. (2001) определят едва от 8 до 16% органичен афинитет на K. Неорганичната форма на K е свързана предимно с глинестите минерали и най-вече с илита. Spears and Martinez-Tarazona (1993) дори приемат нарастването на стойността на отношението  $K_2O/Al_2O_3$  като белег за увеличаване на количеството на илита във въглищата спрямо това на каолинита. Органичната форма, доколкото тя присъства във въглищата, може да бъде биогенна, тъй като растенията съдържат 1,4% K (Bowen, 1966) и част от това количество може да остане фиксирано в растителните останки. Освен това напълно е възможна сорбционната органична форма, която според Войткевич и др. (1983) може да бъде като хумати или фулвати.

Основни източници на K във въглищата са растенията и оградните магмени и метаморфни скали. От тези скали елементът е пренасян предимно с теригенния материал и се отлага с глинестите минерали. В малки количества могат да присъстват и други минерали, които съдържат K. Средата в торфеното блато също е от важно значение за фиксирането на елемента, тъй като слабо киселата среда е най-благоприятна за образуване на илит.

**Калций.** Високото съдържание на Ca е типично за въглищата от Софийската провинция, но в пепелта от карловските е по-ниско от това в пепелта на останалите лигнити, макар и да надвишава 5% (табл. 2). Това се дължи на по-малкото количество на карбонатни скали в бреговата ивица на басейна (фиг. 1). Аналогична е ситуацията във въглищата, като концентрацията на елемента е много малко по-висока от средните стойности за света по Valkovic (1983) (табл. 1). Съдържанието на Ca във въглищните скали е надкларково (табл. 1). Коефициентът на корелация на концентрацията на Ca с пепелното съдържание е отрицателен (табл. 1), което е белег за преобладаващ органичен афинитет на елемента. За органичен афинитет на Ca привеждат данни и Crowley et al. (1997), Liu et al. (2001) и др. Органичната форма на елемента е биогенна и сорбционна. Сорбционната форма е като калциеви хумати и фулвати (Войткевич и др., 1983). Минералната форма на Ca в изследваните въглища е свързана предимно с карбонатите, от кои-

то Кортенски и Димитров (1989) установяват присъствието на калцит и сидерит и много по-малко със сулфатите.

Скалите от подхранващата провинция са основният източник на Са. Той може да постъпва и като кластичен материал. Преобладаващото количество обаче навлиза в торфеното блато чрез истински разтвори в грунтови и повърхностни води от карбонатните скали на Пазарджишката свита, които изграждат малка част от бреговата ивица на басейна. Киселинността на средата оказва влияние върху концентрацията на Са, като при по-кисела среда елементът се свързва с органичните киселини, при по-слабо кисела среда се отлага с илита, а при неутрална и слабо алкална – като карбонати.

**Манган.** Концентрацията на Мп във въглищната пепел, във въглищата и пепелта на въглищните глини е подкларкова (табл. 1), което явно се дължи на по-слабото присъствие в скалите от подхранващата провинция. Тя е и най-ниска в сравнение с останалите лигнити от Софийската провинция (табл. 2). Не са много авторите, които привеждат данни за смесен афинитет на елемента (Idzikowski, Trzebiatowski, 1960; Spears, Martinez-Tarazona 1993 и др.), а в изследваните въглища се установява еднаква привързаност на елемента към органичното и неорганичното вещество, тъй като коефициентът на корелация с пепелното съдържание е със стойност много по-ниска от статистически значимата (табл. 1). Вероятно органичната форма на Мп е отчасти биогенна, но основна е сорбционната. Изследванията на Ескенази (1993) доказват, че оптимална за сорбция на елемента е среда с рН от 3,5 до 7, като при рН от 5 до 7 той може да участва и в карбонати. Това е и основната минералната форма на Мп. Изследванията на карбонатни минерали от различни български басейни установяват високи съдържания на Мп особено в калцита, по-ниски в доломита и в сидерита (Kortenski, 1992).

За концентрацията на Мп във въглищата от решително значение е присъствието му в оградните скали и подхранването на древното торфено блато. Вероятно подхранването с този елемент по време на торфогенезата е било слабо, въпреки че средата в торфеното блато е била благоприятна за фиксирането му като метало-органични съединения, поради което концентрацията му в изследваните въглища и глини е значително подкларкова.

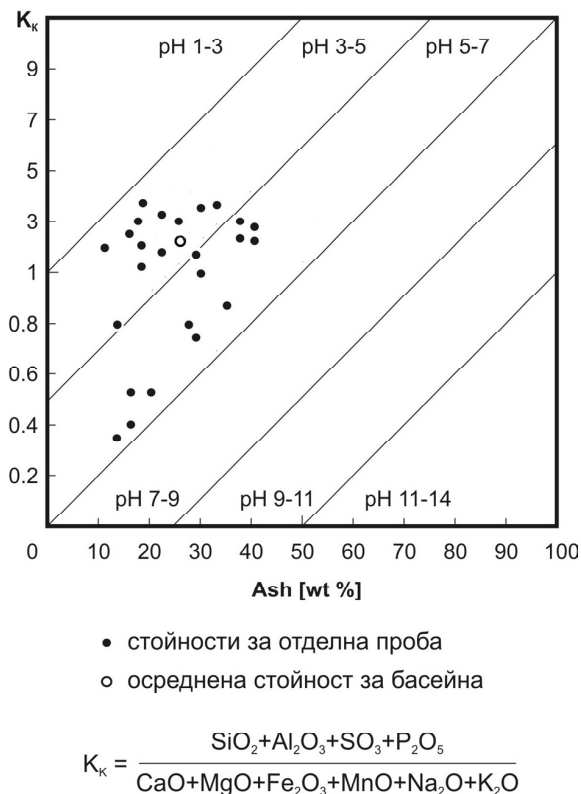
**Титан.** Докато в карловските лигнити и тяхната пепел концентрацията на Тi е надкларкова, в пепелта на въглищните глини е по-ниска от кларка (табл. 1). Коефициентът на корелация с пепелта е отрицателен, но със стойност много по-ниска от статистически значимата (табл. 1), което означава, че елементът проявява еднаква привързаност към органичното и неорганичното вещество. Смесен афинитет на елемента установяват Eskenazi (1996) за добруджан-

ските въглища, Crowley et al. (1997), Warwick et al. (1997). Юдович и др. (1985) считат, че относителният дял на биогенната форма на Тi е минимален. Изследванията на Ескенази (1972) доказват, че част от количеството на елемента е като хумати, а останалата част от сорбционната му форма – като комплексни елементо-органични съединения. Минералната форма на Тi в изследваните въглища е свързана предимно с рutil и глинестите минерали. Юдович и др. (1985) привеждат данни, че органичната форма на Тi е твърде неустойчива и може да премине в оксидна.

Главна роля за концентрацията на Тi е изиграло присъствието му в скалите от бреговата ивица. Киселинността на средата в торфеното блато варира в по-широки граници, което дава възможност елементът да се фиксира, както в органична, така и в неорганична форма.

**Желязо.** В пепелта от лигнитите от Карлово концентрацията на Fe е най-ниска в сравнение с останалите въглища от Софийската провинция (табл. 2). В карловските лигнити съдържанието на елемента е под средното за света по Valkovic (1983) (табл. 1). В пепелта на въглищните глини концентрацията на Fe е също подкларкова (табл. 1). Това показва, че количеството на елемента е ниско и в скалите от подхранващата провинция. В изследваните въглища Fe е с отрицателен коефициент на корелация с пепелното съдържание (табл. 1). Това дава основание да се предположи, че елементът има по-висок органичен афинитет. Данните в литературата за преобладаващ органичен афинитет на Fe са малко (Newman et al., 1997). Биогенната му форма е обусловена от участието му в състава на растителните тъкани (средно около 0,014% по данни на Bowen, 1966). Манская и Дроздова (1964) установяват, че стойност на рН на средата между 3 и 6 е оптимална за фиксирането на елемента като метало-органично съединения. Минералната форма на Fe е свързана със сулфиди и по-малко с карбонати и сулфати. От тези минерали в карловските лигнити е установено присъствието на пирит, калцит и сидерит (Кортенски, Димитров, 1989).

Преди всичко, макар и в не особено високо съдържание, елементът присъства в растителните останки. От особено значение за концентрацията на елемента във въглищата е съдържанието му в скалите, изграждащи древната брегова линия. Друг важен фактор, който обуславя присъствието на Fe във въглищата е средата в древното торфено блато. Установеният от Манская и Дроздова (1964) интервал на рН, оптимален за свързване на този елемент с органичните киселини (от 3 до 6) е близък до стойностите за киселинността на средата в торфеното блато. Инфилтрационната Fe-съдържаща минерализация е предимно пиритна, но както е отбелязано по-горе, тя е незначителна в карловските въглища.



Фиг. 2. Диаграма на киселинността на средата в торфеното блато

Fig. 2. Chart of the environmental acidity in the peat bog

### Киселинност на средата в древното торфено блато

Киселинността на средата в древното торфено блато е определена чрез химичния състав на въглищната пепел на диаграмата на киселинността по Кортенски (1986).

Точките на диаграмата заемат голяма площ, което показва, че различията в киселинността на средата в отделните етапи от торфонатрупването са значителни – от 3,5 до 6,5, средно около 4,5 (фиг. 2).

### Индекс на подхранване (SI)

За определянето на типа на подхранване се използва химичния състав на въглищната пепел. Кортенски и Сотиров (2003) предлагат определянето на индекс на подхранване по следната формула:

$$SI = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}{CaO + MgO + Fe_2O_3 + SO_3 + MnO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}$$

В зависимост от стойността му отделят 6 типа на подхранване на торфените блатата.

За Карловския басейн по горната формула е изчислен индекс на подхранване 2,7, което определя, че повърхностното подхранване на торфеното блато е преобладавало значително над грунтовото. В отделни етапи от развитието на блатото грунтовото подхранване също е било активно, тъй като киселинността на средата варира от кисела до слабо кисела и неутрална (фиг. 2).

### Заклучение

Проведените изследвания на присъствието на пепелобразуващите елементи в лигнити и въглищни глинни от Карловския басейн установяват много високи съдържания на Si, Al и K, като за последните два, те са най-високи в Софийската въглищна провинция. Това се дължи на факта, че бреговата ивица на торфеното блато е изградена преобладаващо от магмени и метаморфни скали, докато за останалите басейни от провинцията е характерно значително, а за Бели бряг и Станянци – преобладаващо присъствие на карбонатни скали. Това е причина и за най-ниското съдържание на Ca в карловските лигнити в сравнение с останалите от Софийската провинция. С надкларкова концентрация са още Na, Mg, Ca и Ti, а с околочларкова – P. Съдържанието на Fe и особено на Mn е по-ниско от кларка. Освен това концентрациите на тези два елемента, както и на Ca и S, са най-ниски в сравнение с всички лигнити от Софийската провинция.

Натрият, Ca, S, Mg и Fe проявяват преобладаващ органичен афинитет, докато при Al, Si и K преобладава неорганичният. Афинитетът на P, Mn и Ti е смесен – те са привързани в еднаква степен към органичното и неорганичното вещество на въглищата.

В древното торфено блато е преобладавало повърхностното подхранване. В отделни етапи от развитието му се е осъществявало и активно грунтово подхранване от карбонатните скали на Пазарджишката свита, които са с ограничено площно разпространение в бреговата ивица на басейна. Това е причина за широкия интервал, в който се е променяла киселинността на средата по време на торфогенезата – от 3,5 до 6,5.

**Благодарности:** Настоящото изследване е финансирано от Министерството на Образованието и Науката, Фонд „Научни изследвания“, по проект ВУ 05/06.

## Литература

- Ангелова, Д., М. Русева, Ц. Цанков. 1991. Върху структурата и еволюцията на Карловския грабен. – *Геотект., технофиз. и геодин.*, 23, 26–46.
- 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. 1972. Некоторые аспекты геохимии титана в процессе углеобразования. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 65, 1, 177–199.
- Ескенази, Г. 1993. Геохимия марганца в болгарских углях. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 85, 31–53.
- Кортенски, Й. 1986. Определяне на минералите във въглицата от Софийския басейн чрез резултатите от силикатния анализ. – *Год. ВМГИ*, 32, 2, 179–191.
- Кортенски, Й., А. Димитров. 1989. Форма на присъствие и генезис на минералното вещество във въглицата от Карловския басейн. – *Год. ВМГИ*, 35, 1, 171–179.
- Кортенски, Й. 1991. Закономерности в присъствието и разпределението на елементите-примеси във въглицата от Карловския басейн. – *Год. МГУ*, 37, 1, 249–259.
- Кортенски, Й., А. Сотиров. 2003. Определяне на индексите на въглищния фацес в Свогенския антрацитен басейн, България. – *Год. МГУ*, 46, 1, 123–126.
- Манская, С. М., Т. В. Дроздова. 1964. *Геохимия органического вещества*. М., Наука, 230 с.
- Русева, М. и др. 1994. *Обяснителна записка към геоложка карта на България М 1:100 000. Картен лист Карлово*, 60 с.
- Чунев, Д., И. Загорчев, И. Костов. 1966. Плиоценът в Карловското поле. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 27, 104–109.
- Юдович, Я. Э. 1978. *Геохимия ископаемых углей*. М. Недра, 264 с.
- Юдович, Я. Э., М. П. Кетрис, А. Б. Мерц. 1985. *Элементы-примеси в ископаемых углях*. М., Наука, 239 с.
- Юдович, Я. Э., М. П. Кетрис. 2002. *Неорганическое вещество углей*. Екатеринбург, Типогр. УрО РАН, 421 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.
- Beaton, A. P., W. Kalkreuth, D. MacNeil. 1993. The geology, petrology and geochemistry of coal seams from the St. Rose and Chimney Corner coaldfields, Cape Breton, Nova Scotia, Canada. – *Int. J. Coal Geol.*, 24, 47–73.
- Bowen, H. L. 1966. *Trace Elements in Biogeochemistry*. London, N.Y. Acad. Press, 235 p.
- Crowley, S. S., P. D. Warwick, L. F. Roppert, 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. – *Int. J. Coal Geol.*, 34, 327–343.
- Eskenaazy, G. 1996. Factors controlling the accumulation of trace elements in coal. – *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 89, 1, 219–236.
- Eskenaazy, G. M., K. Brinkin. 1991. Trace elements in the Karlovo coal deposit. – *C. R. Acad. bulg. Sci.*, 44, 11, 67–70.
- Eskenaazy, G., L. Ivchinova. 1987. Alkaline elements in Bulgarian coals. – *Geologica Balc.*, 17, 6, 3–23.
- 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, 155 p.
- Idzikowski, A., W. Trzebiatowski. 1960. Occurrence of certain trace elements in the ashes of Upper Silesian coals. – *Bull. de L'acad. Pol. des Sci., geol., geogr.*, 8, 4, 225–243.
- Kessler, M. F., O. Malan, F. Valeska. 1967. Beziehungen der Alkalimetallener Stratigraphie und Flözidentifizierung der paralischen Kohlen becken. – *Glückauf Forschungsh.*, 28, 149–154.
- Kortenski, J. 1992. Carbonate minerals in Bulgarian coals with different degrees of coalification. – *Int. J. Coal Geol.*, 20, 225–242.
- 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.
- Liu, D., Q. Yang, D. Tang, X. Kang, W. Huang. 2001. Geochemistry of sulphur and elements in coals from the Antaibao surface mine, Pingshuo, Shanxi Province, China. – *Int. J. Coal Geol.*, 46, 51–64.
- Marinov, S., M. Stefanova, I. Kostova, V. Stamenova, R. Carleer, J. Yperman. 2005. Peculiarities of sulphur functionalities in the Thracian coal province, Bulgaria. – *Bull. of Geosci.*, 80, 1, 33–38.
- 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.
- Newman, N. A., T. A. Moore, J. S. Esterle. 1997. Geochemistry and petrography of the Taupiri and Kupakura coal seams, Waikato Coal Measures (Eocene), New Zealand. – *Int. J. Coal Geol.*, 33, 103–133.
- Querol, X., L. 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. – *Int. J. Coal Geol.*, 29, 57–91.
- Querol, X., M. K. G., Whateley, J. L. Fernandez Turiel, E. Tunçali. 1997. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Bepazary lignite, central Anatolia, Turkey. – *Int. J. Coal Geol.*, 33, 255–271.
- Querol, X., Z. Kalka, Z. Weiss, R. B. Finkelman, A. Alastuey, R. Juan, A. Lopes-Soler, F. Plana, A. Kolker, S. R. N. Chenery. 2001. Determination of element affinities by density fractimation of bulk coal samples. – *Fuel*, 80, 83–96.
- 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.
- Spears, D. A., Y. Zheng. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. – *Int. J. Coal Geol.*, 38, 161–179.
- Swaine, D. J. 1990. *Trace Elements in Coal*. London, Butterworths, 290 p.
- Slansky, J. M. 1985. Geochemistry of high-temperature coal ashes and the sedimentary environment of the New South Wales coals, Australia. – *Int. J. Coal Geol.*, 5, 339–376.
- Valkovic, V. 1983. *Trace elements in coal*. Boca Raton, Fla. Chem. Rubber Co Press, v. 1, 210 p.
- Ward, C. R. 1992. Mineral matter in Triassic and Tertiary low-rank coals from South Australia. – *Int. J. Coal Geol.*, 20, 185–208.
- Ward, C. R., J. F. Corcoran, J. D. Saxby, H. W. Read. 1996. Occurrence of phosphorus minerals in Australian coal seams. – *Int. J. Coal Geol.*, 30, 185–210.
- 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. – *Int. J. Coal Geol.*, 34, 307–326.
- Zdravkov, A., R. F. Sachsenhofer, I. Kostova, J. Kortenski. 2005. Reconstruction of paleoenvironment during coal deposition in the Neogene Karlovo graben, Bulgaria. – *Int. J. Coal Geol.*, 67, 1–2, 79–94.

(Постъпила на 11.03.2009 г., приета за печат на 24.11.2009 г.)  
Отговорен редактор Мариана Йосифова

