

## Форми на присъствие на елементи-примеси в черни шисти от Западна Стара планина

*Йордан Узунов, Виолета Захариева, Румяна Бояджиева*

U z u n o v, J., V. Z a h a r i e v a, R. B o y a d j i e v a. 1991. Forms of occurrence of trace elements in black shales from the Western Stara Planina Mt. — *Geochem., Miner. and Petrol.*, 27, 3-13.

Representative black shale samples from the Silurian in the Godeč district and from the diabase-phyllitoid complex in the Čiprovci ore district have been studied and compared with shales from other parts of the Stara Planina Mt., viz. the Silurian at Svoge and the diabase-phyllitoid complex in the Berkovica district, which were subject of an earlier study. Two different methods of successive selective extraction, those of Ш и м к о, К у з н е ц о в (1978) and of Tessier et al. (1979, 1985), have been used and compared.

The already found general regularities have been observed again: the order of increasing mobility (extractability) of elements — V, (Mn), Fe, Co, Ni, Pb, Mo, Cu — corresponds to the transition from lithophilic to siderophilic and then to chalcophilic properties; the typical forms of occurrence of the elements gradually change in the same order, viz. sparingly soluble —hydroxide—acid soluble—sulphide and organic—carbonate forms.

There are also differences due to the varying degree of katagenesis of shales from one and the same formation which may be defined as high-grade (caused probably by the temperature action of a Paleozoic granitoid magmatism) and low-grade (caused by later hydrothermal reworking). In the former case, the contents of the insoluble forms of Mn, Fe and Ni are increased at the expense mostly of their hydroxide forms, whereas in the latter case the contents of the most typical extractable forms of each element are increased at the expense of their insoluble forms.

The quantitative relations between the various forms of occurrence as determined by the two methods used are generally similar. Notable exceptions are Fe, Mo and Cu in the Čiprovci shales: the second method gives higher values for the Fe and Mo sulphide and organic forms (at the expense of the hydroxide and acid soluble ones) and for the Cu hydroxide form (at the expense of the acid soluble and carbonate ones).

*Key words:* black shales, trace elements, forms of occurrence, selective extraction.

*Address:* Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia.

### Увод

Изследването на формите на присъствие на елементите-примеси в скалите има теоретическо значение — за изясняване на миграцията и концентрирането им в земната кора, и практическо — за прогнозиране и търсене на минерални суровини на такива елементи, за разработване на възможни технологии за тяхното извличане, както и за развитието на геохи-

мичните методи на проучване. Най-подходящи за такъв тип изследвания са методите на последователната селективна екстракция с различни реактиви. Те са разработвани и прилагани досега от редица автори главно за финодисперсни съвременни екзогенни образувания: изветрителни зони на рудни находища (Р а з е н к о в а, 1967), вторични ореоли на разсейване (А н т р о п о в а, 1975), речни утайки и потоци на разсейване (G i b b s, 1973, 1977; C a r p e n t e r et al., 1978; T e s s i e r et al., 1982), езерни утайки (T e s s i e r et al., 1979, 1985), утайки във фиорди (P r e s l e y et al., 1972), морски пелагични утайки (C h e s t e r, H u g h e s, 1966, 1967), общо в геохимичните методи на проучване (C h a o, 1984).

В хронологичен ред методиката все повече се усъвършенствува и попълва с изследване на нови форми на присъствие на елементите: карбонатна и хидроокисна (C h e s t e r, H u g h e s, 1967); карбонатна, органична+сулфидна и силикатна (P r e s l e y et al., 1972); йонообменна, карбонатна, хидроокисна, сулфидна+органична и силикатна (T e s s i e r et al., 1979, 1985). Най-пълна и универсална за седиментните скали засега може да се смята методиката на Ш и м к о и К у з н е ц о в (1978) за седем форми: водоразтворима, йонообменна, карбонатна, сулфидна+органична, хидроокисна+адсорбционна, киселинноразтворима и неразтворима. Тази методика бе приложена у нас за изследване на образци от различни видове черни шисти: от силура в Свогенската антиклинала и от диабаз-филитоидния комплекс в Берковската антиклинала — Западна Стара планина, от диабаз-филитоидния комплекс в Стоиловската структура — Странджа, и от Родопския метаморфен комплекс (Б о я д ж и е в а, У з у н о в, 1988).

Настоящата работа е продължение на тези изследвания както в регионален, така и в методичен аспект. Изследвани са представителни образци от две нови разкрития на черни шисти в Западна Стара планина: от най-долните слоеве на силура — в м. Моругов дол около с. Шума, Годечко (образец МД-4), и от диабаз-филитоидния комплекс в Чипровския руден район — в м. Червени дол (образец Ч-6). Образците са съпоставени с изследваните по-рано черни шисти от други райони в Западна Стара планина (Б о я д ж и е в а, У з у н о в, 1988). Наред с това е направено сравнение на използваната вече у нас методика на Ш и м к о и К у з н е ц о в (1978) с методиката на T e s s i e r et al. (1979, 1985), която в един или друг вариант широко се използва в редица страни.

## Методика на изследване

Кратката минералого-петрографска характеристика на избраните два образеца (МД-4 и Ч-6) е направена въз основа на макроскопски и микроскопски наблюдения и ДТА анализ. Фино стритите и хомогенизирани проби са подложени на последователна селективна екстракция по два независими метода, както е показано в табл. 1: на Ш и м к о и К у з н е ц о в (1978) и на T e s s i e r et al. (1979, 1985). Начинът на работа е описан в съответните статии, както и в статия на Б о я д ж и е в а и У з у н о в (1988). Общото в двете методики е това, че всяка следваща екстракция се прави върху остатъка от предишната (при съотношение между твърдата и течната фаза 1:5). Определяни са следните елементи-примеси: V, Mn, Co, Ni, Mo, Cu и Pb (V и Mo — спектро-фотометрично, останалите елементи — атомноабсорбционно). За съпоставка е изследвано и Fe, с което в една или друга степен са свързани две от формите на присъствие на еле-

Т а б л и ц а 1

Схема на последователна селективна екстракция

№ по ред	Форми	Разтворител	
		по Шимко и Кузнецов (1978)	по Tessier et al. (1979, 1985)*
1	водоразтворима	дестилирана вода	дестилирана вода
2	йонообменна	1 М $\text{CH}_3\text{COONa}$ + 1 М $\text{CH}_3\text{COOH}$ при рН=7	1 М $\text{MgCl}_2$ , рН=7
3	карбонатна	1 М $\text{CH}_3\text{COONa}$ + 1 М $\text{CH}_3\text{COOH}$ при рН=3,5	1 М $\text{CH}_3\text{COONa}$ + 1 М $\text{CH}_3\text{COOH}$ при рН=5
4	огранична и сулфидна	30% $\text{H}_2\text{O}_2$ —24 h при стайна температура; след това кипене 15 min промиване с дестилирана вода	30% $\text{H}_2\text{O}_2$ , рН=2,5 h при 85°C; след това обработка с 3,2 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в 20% $\text{HNO}_3$
5	хидроокисна и адсорбционна	0,5 М натриев цитрат + 1 М $\text{NaHCO}_3$ + дитионит, 20 min при 80°C	0,04 М хидроксиламинхидрохлорид в 25% $\text{CH}_3\text{COOH}$ при 96°C, рН=2, за 6 h
6	киселинноразтворима	10% $\text{HCl}$	—
7	неразтворима	разлагане с концентрирана $\text{HF} + \text{HClO}_4$	разлагане с концентрирана $\text{HF} + \text{HClO}_4$

\* При метода на Tessier et al. последователността на извличане на форми №4 и 5 е обратна;

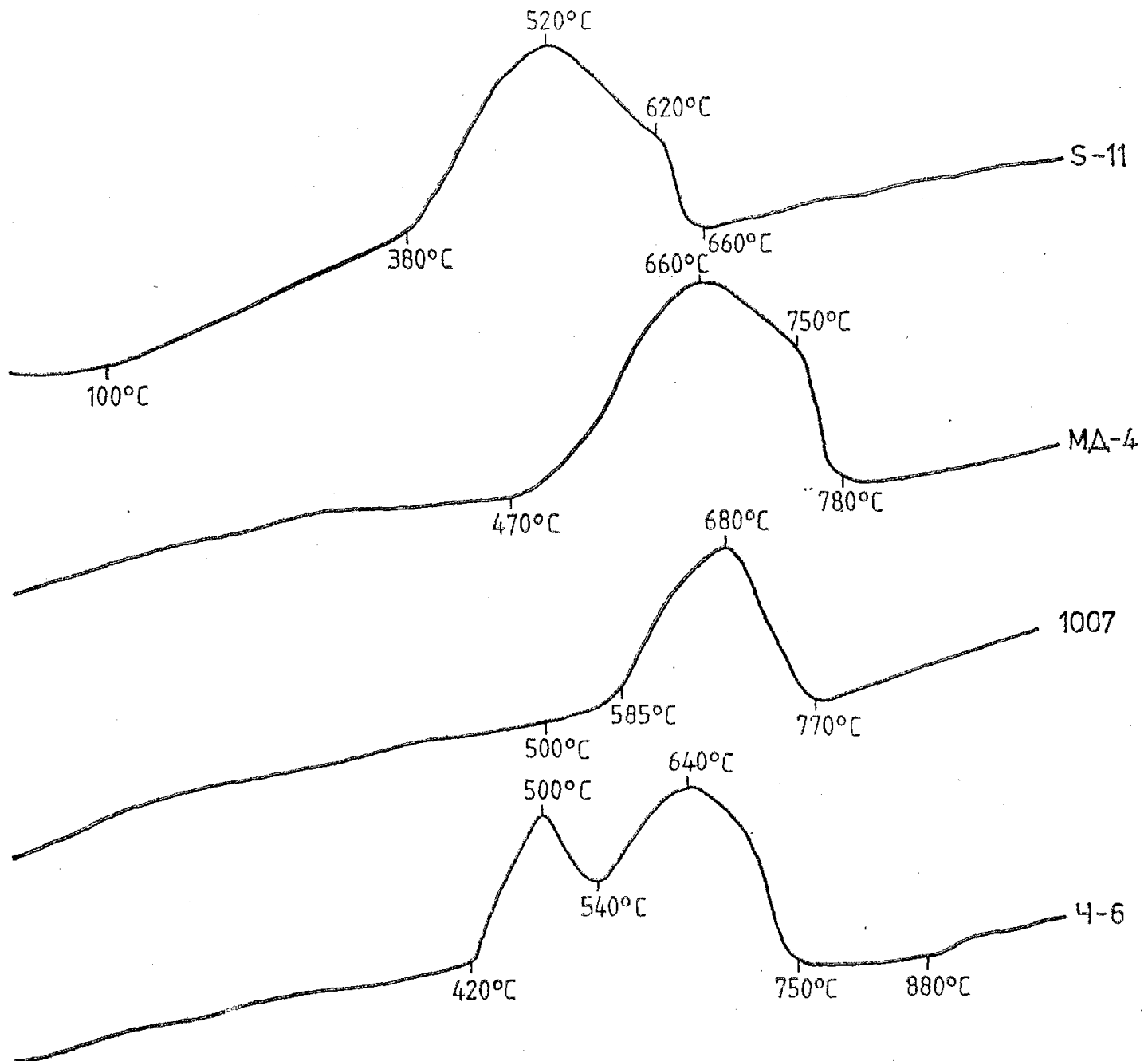
ментите-примеси: сулфидната и хидроокисната. Накрая се прави баланс между сумата от извлечите и изходното количество на елемента, определено в дубликат от същата проба. По първия метод експериментите са дублирани и за двата образца, а по втория — само за образец Ч-6. Грешката във възпроизводимостта е до 10 отн. %.

### Кратка характеристика на изследваните образци

Образец МД-4 е взет от едно разкритие на най-дълбоките нива на силура в м. Моругов дол около с. Шума, Годечко. Образецът представлява черни алеврито-глинести лиски с финодиспергирано органично вещество, с тънкослойна (шистозна) текстура и финозърнеста — бластопелитова, бластоалевритова — структура. Алевритовата част е представена от дребни изометрични кварцови зърна с размери от 0,05 до 0,2 mm. Глинестото вещество заедно с органичното образува тъмна финодисперсна маса, сред която са обособени тънки ивички и лещи (с дебелина 0,1—0,2 mm) от по-светъл материал — серицитизирани глинести минерали и серицитизирани мусковитови люспи. Скалата е пресечена от тънки (0,1—0,2 mm) пукнатини, запълнени от фини кварцови агрегати, с размери на зърната под 0,05 mm. Наблюдават се и разсеяни микроскопични пиритови кристали. Съдържанието на органичното вещество, оценено приблизително по TG и ДТА (т. е. по загубата на теглото, съответстваща на екзоэффекта на органичното вещество), е около 6%.

Сравнен със силурските грантолитови лиски от Свогенската антиклинала (например с проба S-11 от изследването на Б о я д ж и е в а и У з у н о в, 1988), образец МД-4 е с по-висока степен на катагенеза, с признаци на пачален метаморфизъм, което се изразява в серицитизацията на глинестия компонент, множеството кварцови жилки и най-вече значително повишаването на температурния екзоэффект на органичното вещество по ДТА-крива-

та (фиг. 1). Екзоефектът на органичното вещество на проба S-11 е между 380 и 660°C с максимум при 520°C, а на проба МД-4 — от 470 до 780°C с максимум при 660°C. Възможно е това да се дължи на някаква проява в



Фиг. 1. Термограми на образци от черни шисти от находища в Западна Стара планина: силура в Свогенската антиклинала (S-11); силура в Годечко (МД-4); диабаз-филитоидния комплекс в Берковската антиклинала (1007); диабаз-филитоидния комплекс в Чипровския руден район (Ч-6). Данните за S-11 и 1007 са по Б о я д ж и е в а, У з у н о в (1988).

Fig. 1. DTA curves of black shale samples from localities in Western Balkan Mts.: the Silurian of Svoge Anticline (S-11); the Silurian of Godeč Area (МД-4); the Diabase — Phyllitoid complex of Berkovitsa Anticline (1007); the Diabase — Phyllitoid Complex of Chiprovci Ore District (Ч-6). Data on S-11 and 1007—after Б о я д ж и е в а, У з у н о в (1988)

дълбочина на старопланинския (херцински) гранитов магматизъм и неговото температурно въздействие.

Образец Ч-6 е взет от една леща от черни шисти, разкриваща се на склона на Червени дол (един от малките притоци на р. Чипровска) и

разположена всред диабаз-филитоидния комплекс в Чипровския руден район. Скалата представлява кварц-серицитови шисти с графитизирано органично вещество. Има ивичеста, силно нагъната текстура и лепидогранобластова структура. Минералното вещество е прекристализирало — в резултат на проявения начален метаморфизъм в зеленошистен фазиес. Приблизителното съдържание на органичното вещество по данните от ДТА е 6%. Сред кварц-серицистовата маса с разсеяно органично вещество се обособяват огънати ивици и будини от по-едрокристален кварц с ориентирани мусковитови люспи и ивици от черно непрозрачно органично вещество. Размерите на зърната и люспите са от 0,1 до 0,5 mm. Характерна е интензивна пиритизация — многобройни добре оформени (кубични) кристали с размери от 0,1 до 1 mm, ориентирани, общо взето, по гънките или образуващи струпувания по кварцовите ивици и будини.

Съпоставен с образец 1007 от диабаз-филитоидния комплекс в Берковско (Б о я д ж и е в а, У з у н о в, 1988), образец Ч-6 се отличава с повишено окварцяване и сулфидна минерализация и с понижена степен на катагенеза на органичното вещество, която се проявява в един екзоефект при 640 вместо 680°C и в появата на нов екзоефект при 500°C (фиг. 1). Последният екзоефект може да се дължи отчасти на пирита, но отчасти отразява и наличието на органично вещество с по-ниска степен на катагенеза (както показва диференциално-термичната и термо-гравиметричната крива). Възможно е посочените особености на изследвания образец да са свързани с проявената в Чипровския руден район интензивна хидротермална дейност.

## Сравнителен анализ на формите на присъствие на елементите в черни шисти от различни находища

Както бе показано в характеристиката на изследваните образци, силурските шисти от Годечко (образец МД-4) се отличават от силурските шисти от Свогенско (образец S-11) по повишената степен на катагенеза, а черните шисти от диабаз-филитоидния комплекс в Чипровско (образец Ч-6) се отличават от черните шисти от диабаз-филитоидния комплекс в Берковско (образец 1007) по хидротермалната обработка и понижената степен на катагенеза (фиг. 1).

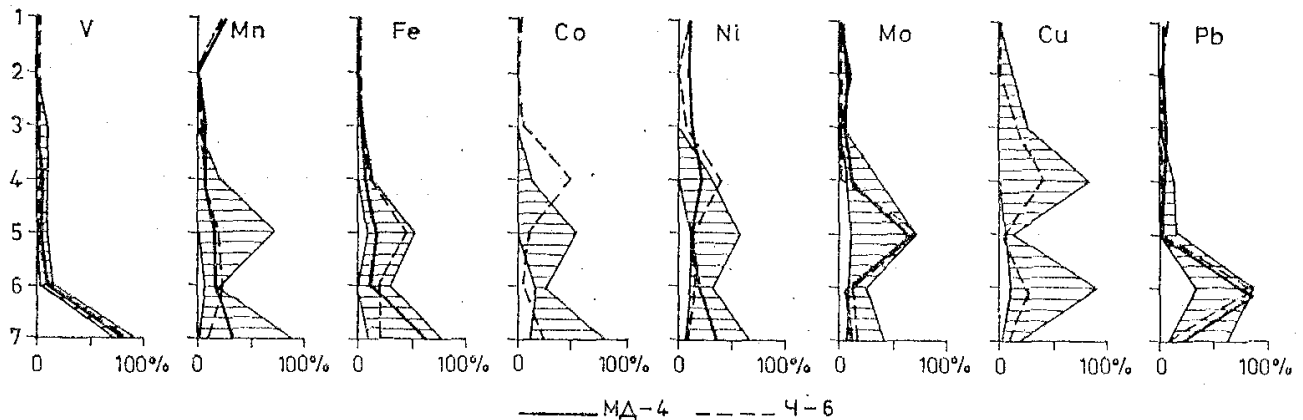
Съпоставката на разпределението на формите на присъствие на елементите в изследваните по-рано (Б о я д ж и е в а, У з у н о в, 1988) и сега черни шисти, от една страна, потвърждава изведените общи закономерности, а от друга, показва и някои различия, съответстващи преди всичко на различната степен на катагенеза.

В най-общи линии получените резултати не излизат извън установения досега диапазон на разпределение на формите на присъствие (фиг. 2) и повтарят намерените досега закономерности:

— С малки отклонения се запазва редът на нарастващата подвижност (степен на извлекаемост) на елементите — V, Fe, Co, Ni, Pb, Mo, Cu — който съответствува на преминаването на литофилните през сидерофилните към халкофилните свойства. В тази посока неразтворимата форма намалява от 82—84 отн. % за ванадия до 8 отн. % за медта (табл. 2, 3). Манганът, заемащ обикновено мястото между ванадия и желязото, тук се оказва по-силно подвижен — поради сравнително високия процент на водоразтворимата форма (27—29 отн. %). Вероятно тези стойности са следствие на киселата реакция на водния извлек, предизвикана от изветрянето на част от сулфидите до сулфати. Проверката действително показва, че водният извлек от

проба Ч-6 съдържа 0,45%  $\text{SO}_4^{2-}$  спрямо изходната проба и има  $\text{pH}=4,6$ , а извлекът от проба МД-4 — 0,64%  $\text{SO}_4^{2-}$ .

— Ванадият си остава най-трудно подвижният елемент, представен



Фиг. 2. Разпределение на формите на присъствие на елементите в образците МД-4 и Ч-6 (в отн. %) на фона на установените досега вариации (защрихованите полета) по Б о я д ж и е в а, У з у н о в (1988)

1 — водоразтворима; 2 — йонообменна; 3 — карбонатна; 4 — органична+сулфидна; 5 — хидроокисна +адсорбционна; 6 — киселинноразтворима; 7 — неразтворима

Fig. 2. Distribution of the various element phases in the samples МД-4 and Ч-6 (percentage of the total value) compared to the variations established earlier (dashed areas) by Б о я д ж и е в а, У з у н о в (1988)

1 — water soluble; 2 — ion exchange; 3 — carbonate; 4 — organic+sulfide; 5 — hydroxide+adsorbed; 6 — acid soluble; 7 — insoluble phase

### Т а б л и ц а 2

Разпределение на формите на присъствие на елементите в проба МД-4 — алеврито-глинести черни лиски от силура в местността Моругов дол, Годечко (отн. %): а — по метода на Шимко и Кузнецов (1978); б — по метода на Tessier et al. (1979, 1985)

№	Форма	Метод	V	Mn	Fe	Ni	Mo	Pb
1	водоразтворима	а	0	26,6	0	7,7	1,2	0,8
		б	0	26,7	0	9,3	1,1	0
2	йонообменна	а	0	1,8	0	7,7	6,3	1,5
		б	0	1,5	0	3,0	4,9	2,4
3	карбонатна	а	0	4,8	3,3	9,2	2,9	2,0
		б	0	1,2	0	5,3	4,5	1,5
4	органична и сулфидна	а	4,2	4,8	5,2	16,9	9,5	0,5
		б	0	3,6	0	11,3	9,6	7,7?
5	хидроокисна и адсорбционна	а	6,6	14,3	14,7	10,0	65,0	0,2
		б	9,1	23,9	25,0	15,3	48,8	20,1?
6	киселинно-разтворима	а	7,1	14,3	9,8	15,4	5,0	84,6
		б	—	—	—	—	—	—
7	неразтворима	а	82,1	33,0	67,5	33,1	10,3	10,8
		б	91,6	42,9	75,0	55,8	30,9	63,0
7	форма 6 + форма 7	а	89,2	47,3	77,3	48,5	15,3	95,4
		б	91,6	42,9	75,0	55,8	30,9	63,0
Сума		а	100,0	99,6	100,5	100,0	100,2	100,4
		б	100,7	99,8	100,0	100,0	99,8	94,7
Изходно съдържание			241 g/t	21 g/t	0,40%	13 g/t	13,5 g/t	65 g/t

Т а б л и ц а 3

Разпределение на формите на присъствие на елементите в проба Ч-6 — кварц-серицитови черни шисти от диабаз-филитоидния комплекс в Чипровския руден район (отн. %): а — по метода на Шимко и Кузнецов (1978); б — по метода на Tessier et al. (1979 1985)

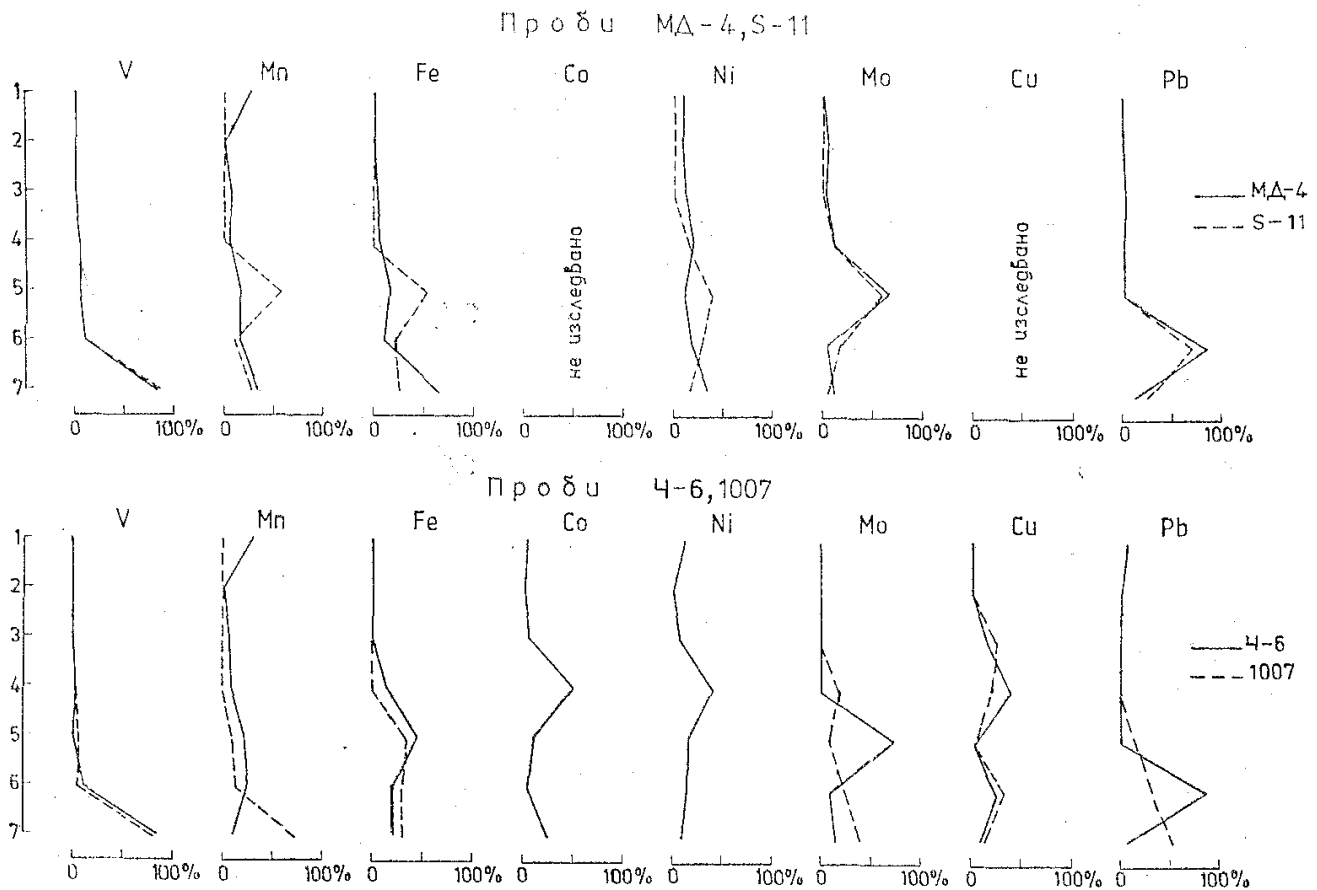
№	Форма	Метод	V	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Cu	Pb
1	водоразтворима	а	0	28,9	0	3,4	11,8	0,1	1,7	3,6
		б	0	29,6	0	3,3	11,3	0	2,7	3,1
2	йонообменна	а	0	1,9	0	0,6	0,9	0,3	1,1	1,5
		б	0	0	0	1,7	1,2	0	4,1	1,8
3	карбонатна	а	0	5,6	0	5,0	4,9	0	16,5	1,8
		б	0	3,6	0,3	1,7	1,8	6,8	7,2	3,9
4	органична и сулфидна	а	3,7	7,6	12,9	51,1	40,1	2,6	42,6	0,8
		б	3,7	4,9	28,3	41,1	32,1	23,6	29,3	3,1
5	хидроокисна и адсорбционна	а	0	22,2	44,6	10,6	14,1	70,1	3,4	0,9
		б	6,3	26,7	22,1	18,3	21,7	25,9	36,0	0,8
6	киселинноразтворима	а	10,5	25,0	21,5	5,6	15,2	12,3	26,3	87,5
		б	—	—	—	—	—	—	—	—
7	неразтворима	а	84,2	8,9	19,4	23,6	12,9	14,3	8,3	3,8
		б	89,7	34,2	49,0	33,7	31,9	43,8	18,7	87,1
7	форма б + форма 7	а	94,7	33,9	40,9	29,2	28,1	26,6	34,6	91,3
		б	89,7	34,2	49,0	33,7	31,9	43,8	18,7	87,1
	Сума	а	98,4	100,1	98,4	99,9	99,9	99,7	100,2	99,9
		б	99,7	99,0	99,7	99,8	100,0	100,1	98,0	98,8
Изходно съдържание			360 g/t	68 g/t	3,25 %	18 g/t	81 g/t	15,4 g/t	162 g/t	13 g/t

главно в неразтворима изоморфна форма в силикатни минерали или в трудноразтворими окиси. Желязото е главно в хидроокисна форма, но при по-висока степен на метаморфизъм преминава частично в киселинноразтворима или неразтворима форма. Манганът е подобен на желязото, но при наличие на окислени сулфиди частично се извлича с вода. Кобалтът, никелът и до известна степен молибденът освен в споменатите форми се срещат и в сулфидна или органична форма. Медта е най-подвижният елемент, представен в най-разнообразни извлекаеми форми: органична или сулфидна, киселинноразтворима, карбонатна. Оловото заема по-особено положение и е представено главно в киселинноразтворима форма.

Наред с общите закономерности се забелязват и някои различия между сравняваните черни шисти от различни разкрития на едни и същи формации (фиг. 3):

— Образец МД-4 в сравнение с образец S-11 има по-висока степен на катагенеза. Съответно на това в първия образец намалява степента на подвижност на Mn, Fe и Ni, като съдържанието на хидроокисната форма намалява за сметка на неразтворимата форма. Останалите изследвани елементи — V, Mo и Pb, са почти без изменение.

— Образец Ч-6 в сравнение с образец 1007 вероятно е бил подложен на по-късна хидротермална обработка, която понижава степента на метаморфизъм. В резултат на това се наблюдава съществено повишаване на степента на подвижност на всички елементи освен ванадия. Неразтворимата форма достига най-много до 23,6 отн. % при Co и пада под 10 отн. % при Mn, Cu и Pb. За нейна сметка се повишава съдържанието на най-свойстве-



Фиг. 3. Сравнително разпределение на формите на присъствие на елементите в образците МД-4, S-11 и Ч-6, 1007 (в отн. %). Означенията са както на фиг. 2

Fig. 3. Comparative distribution of the various element phases in the samples МД-4, S-11 and Ч-6, 1007 (percentage of the total value). The symbols are as in Fig. 2

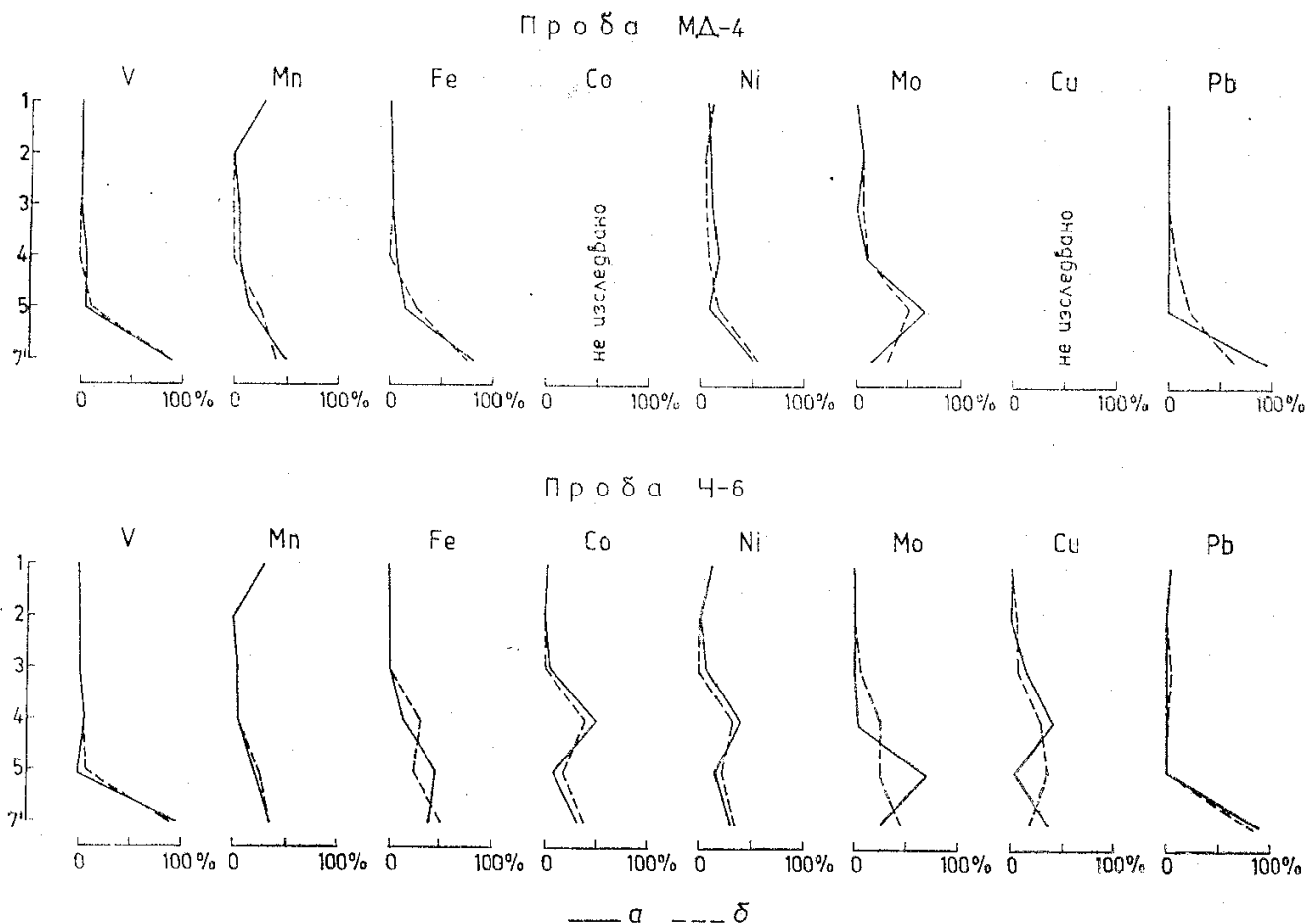
ните за елементите извлекаеми форми: сулфидната — за Co, Ni, Cu и до известна степен за Fe; хидроокисната — за Mn, Fe и Mo; киселинноразтворимата — за Pb.

### Сравнение на двете методики за селективна екстракция

Резултатите от екстракциите (в отн. % от изходното съдържание на елементите в скалите) са представени в табл. 2 и 3 и на фиг. 4. В най-общии линии количествените съотношения между различните форми на присъствие на елементите, определени по двата метода (Шимко и Кузнецов, 1978; Tessier et al., 1979, 1985), са близки. Графиките на разпределението на формите на всички елементи с изключение на Fe, Mo и Cu за образец Ч-6 също са подобни и дават добра представа за геохимичното поведение на елементите-примеси (фиг. 4).

Водоразтворимата и йонообменната форма са напълно идентични по двата метода. Различията се появяват от карбонатната и се засилват към неразтворимата форма. По втория метод (при рН-5) се получават леко занижени резултати за карбонатната форма. Вероятно тази форма се извлича напълно при следващата екстракция с  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и 25% оцетна киселина (табл. 1). Повечето автори препоръчват разтварянето на карбонатите





Фиг. 4. Сравнително разпределение на формите на присъствие на елементите в образците МД-4 и Ч-6 по два различни метода: а) на Шимко и Кузнецов (1978); б) на Tessier et al. (1979, 1985). Форма 7' е сумата от форми 6 и 7; останалите означения са както на фиг. 2

Fig. 4. Comparative distribution of the various elements in the samples as determined by two different methods: a) of Шимко, Кузнецов (1978); б) of Tessier et al. (1979, 1985). Phase 7' is the sum of phases 6 and 7; other symbols are as in Fig. 2

да става в по-кисела среда, при рН между 2,5 и 3,5 (Ray et al., 1957; Коробов, 1960; Chester, Hughes, 1967; Зарицкий, 1970).

Резултатите за сулфидната и органичната форма и по двата метода са близки, но по втория метод те са леко занижени. Това се обяснява с бързото разлагане на  $H_2O_2$  при загряване до  $85^\circ C$  и непълното му взаимодействие с окисляемата проба (табл. 2, 3 и фиг. 4). Изключение правят само Fe и Mo в проба Ч-6 от Чипровско, които са завишени (табл. 3 и фиг. 4). Вероятно това се дължи, от една страна, на извличане (заедно със сулфидната или органичната форма) на част от хидроокисната форма, неразтворена напълно с хидроксиламин хидрохлорид и, от друга, на извличане на част от киселинноразтворимата форма, тъй като след обработката с  $H_2O_2$  пробата се третира с 3,2 M  $CH_3COONH_4$  в 20%  $HNO_3$ .

Хидроокисната форма, напротив, обикновено е слабо завишена по метода на Tessier et al. (1979, 1985) поради участие на 25%  $CH_3COOH$  в реакцията, която вероятно разтваря част от карбонатната форма на елементите, неразтворена при рН-5. Изключение правят Fe и Mo в проба Ч-6, които се екстрахират значително по-слабо (табл. 2, 3 и фиг. 4). Основната форма на тези елементи е хидроокисната, определена по метода на Шим-

ко и Кузнецов (1978). В този случай може да се допусне, че сместа от 0,5 М Na-цитрат и дитионит разтваря не само аморфните хидроокиси (както хидроксиламин хидрохлоридът в 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), но и кристалните Fe-хидроокиси и адсорбираните върху тях йони (Chao, 1984).

Отклонение от първата методика прави повишената хидроокисна форма на Си в проба Ч-6 (табл. 3, фиг. 4). Това може да се обясни с действието на 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , прибавена към хидроксиламин хидрохлорида, с което се извличат карбонатната и киселиннорастворимата форма на медта.

Нерастворимата форма по метода на Tessier et al. (1979, 1985) е много близка до сумата от киселиннорастворимата и нерастворимата форма при метода на Шимко и Кузнецов (1978).

## Заклучение

С направените нови изследвания се потвърждават установеният порано ред на нарастваща подвижност на елементите — V (Mn), Fe, Co, Ni, Pb, Mo, Cu, както и основните закономерности в съотношенията на по-подвижните и по-неподвижните форми на присъствието им в черните шисти — в зависимост от литофилните, сидерофилните или халкофилните свойства на елементите и от степента на катагенеза и метаморфизъм на скалите.

Съпоставката на получените резултати от приложените две методики — на Шимко и Кузнецов (1978) и на Tessier et al. (1979, 1985) — показва, че и двете методики могат да се използват за изследване на формите на присъствие на елементите и за решаване на теоретични и приложни геохимични въпроси.

## Литература

- Антропова, Л. В. 1975. Формы нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Л., Недра. 144 с.
- Бояджиева, Р., Й. Узунов. 1988. Форми на присъствие на елементи-примеси в черни шисти. — Геохим., минерал. и петрол., 24, 3—7.
- Зарички, П. В. 1970. К методике определения форм нахождения малых элементов в диагенетических карбонатных образованиях и вмещающих их породах. — Литол. и полезные ископ., 6, 119—125.
- Коробов, Д. С. 1960. К методике определения форм нахождения микроэлементов в карбонатных породах. — Ученые записки Саратовского ун-та, вып. геол., 74, № 5.
- Разенкова, Н. И. 1967. Экспериментальные исследования форм нахождения редких элементов в зоне окисления. М., Наука. 112 с.
- Шимко, Г. А., В. А. Кузнецов. 1978. Применение экстракционных методов для определения форм микроэлементов в осадочных горных породах. — В: Методы анализа вещественного состава горных пород и вод при геохимических исследованиях. Минск, Наука и техника, 12—35.
- Saenger, R. H., G. D. Robinson, W. B. Hayes. 1978. Partitioning of manganese, iron, copper, zinc, lead, cobalt and nickel in black coatings on stream boulders in the vicinity of the Magruder Mine, Lincoln Co, Georgia. — J. Geochem. Explor., 10, No 1, 75-89.
- Chao, T. T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. — J. Geochem. Explor., 20, No 2, 101-135.
- Chester, R., M. J. Hughes. 1966. The distribution of manganese, iron and nickel in a North Pacific deep-sea clay core. — Deep-Sea Res., 13, 627-634.
- Chester, R., M. J. Hughes. 1967. A chemical technique for separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. — Chem. Geol., 2, 249-262.

- Gibbs, R. J. 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. — *Science*, **180**, 71-73
- Gibbs, R. J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **88**, 829-843.
- Presley, B. J., V. Kolodny, A. Nissenbaum, J. R. Kaplan. 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Julet, British Columbia. II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **36**, No 10, 1073-1090.
- Ray, S., H. R. Gault, C. G. Dodd. 1957. The separation of clay minerals from carbonate rocks. — *Am. Mineral.*, **42**, 681-686.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the specification of particular trace metals. — *Anal. Chem.*, **51**, No 7, 844-850.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, M. Bisson. 1982. Particulate trace metal specification in stream sediments and relationships with grain size: implication for geochemical exploration. — *J. Geochem. Explor.*, **16**, No 2, 77-104.
- Tessier, A., F. Rapin, R. Carignan. 1985. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **49**, No 1, 183-194.

*Одобрена на 30. I. 1990 г.*

*Accepted January 30, 1990*