

Anorgansko-geokemična opredelitev velenjskega lignita v reprezentativnem profilu vrtine P-9k/92

Inorganic geochemical characterisation of the Velenje lignite in the representative P-9k/92 borehole profile (Slovenia)

Miloš MARKIČ

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana
milos.markic@geo-zs.si

Ključne besede: Velenje, pliocen, lignit, geokemija, podrejene in sledne prvine, oblike nastopanja

Key words: Slovenia, Velenje, Pliocene, lignite, geochemistry, minor and trace elements, mode of occurrence

Povzetek

V raziskavo je zajetih 30 vzorcev lignita, 6 vzorcev talnine in 3 vzorci krovnine. Debelina lignitnega sloja v profilu znaša 101 m. Sestava podrejenih prvin je opredeljena z 11 oksidi tovrstnih prvin, med katerimi so najpomembnejši SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 in CaO , sestava slednih prvin pa je opredeljena z vsebnostmi 46 elementov. Dodatno so analizirani še skupno žveplo (S_{tot}), skupni ogljik (C_{tot}), organski ogljik (C_{org}) in žarozguba (LOI). Analitika je bila izvršena na vzorcih celotnega lignita. Za primerljivost vsebnosti oksidov podrejenih prvin je bil izvršen preračun njihovih vsebnosti na stanje »čiste anorganske snovi«. Sestava oksidov podrejenih prvin v anorganskem delu lignita je odvisna od pepelnosti, pri čemer je pomembna »geokemična pregrada« pri pepelnosti 20–25 %. Z višanjem pepelnosti naraščajo v anorganski snovi lignita SiO_2 , Al_2O_3 ter z njima v pozitivni korelaciji K_2O in TiO_2 , z nižanjem pepelnosti pa naraščajo vsebnosti CaO , MgO in Fe_2O_3 , ki med seboj ne kažejo korelacije. Visoke vsebnosti slednjih treh oksidov kažejo (ob neznatnih deležih C_{anorg}) na organsko afiniteto vezave Ca , Mg in morda Fe . Vsebnosti slednih prvin v lignitu so manjše oziroma normalne glede na povprečja v premogih sveta. Izjeme so U , Mo in delno As , ki so za velenjski lignit tipomorfne. Presegajo omenjena povprečja, ne pa tudi vsebnosti teh elementov v tleh in kamninah na površini številnih obsežnih ozemelj tako Slovenije kot sveta.

Abstract

The study is based on 30 lignite, 6 footwall and 3 hanging-wall interval samples. Lignite seam of the Pliocene age is 101 m thick in the treated profile. Minor element geochemistry is evaluated by the contents of 11 standard oxides, among which SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and CaO form the bulk composition. Trace-element characterization is based on contents of 46 elements. S_{tot} , C_{tot} , C_{org} and loss on ignition (LOI) at 1000 °C were analysed in addition. All analyses (by ICP-AES, ICP-MS, Leco) were carried out on the "whole lignite"/"whole rock" samples in the Acme Analytical Laboratories (Canada). Recalculation to the "pure inorganic matter" basis was carried out in order to obtain realistic relations between contents of minor element oxides. Contents of the minor element oxides in the inorganic matter are dependant on the ash content, and, an ash content of 20–25 % was found out as an important "geochemical threshold". SiO_2 + Al_2O_3 together with positively correlated K_2O and TiO_2 increase with increasing ash content. On the contrary, CaO , MgO and Fe_2O_3 they increase with decreasing ash content. Affinity of organic binding of Ca , Mg , and (probably) of Fe is ascertained by negligible contents of C_{inorg} . Abundances of the great majority of trace elements are mostly lower and/or normal in comparison to the world coals. However, As , U , and Mo are typomorphic for the treated lignite. In spite of that, they are not critical. Widespread areas of different lithologies with higher contents of these elements are known throughout the world as well as in Slovenia.

Uvod

Leta 1992 je Premogovnik Velenje izvrtal v osrednjem območju Velenjskega bazena strukturno vrtino P-9k/92 (sl.1). Debelina lignitnega sloja, prevrtanega z jedrovanjem v globini 456,9 – 557,8 m, je znašala 101 m. Lignit iz te vrtine je bil nato predmet raznovrstnih sistematičnih preiskav in predstavlja reprezentativni profil skozi velenjski lignitni sloj.

Leta 1995 je bila na osnovi podrobnege makropetrografskega popisa lignita in zveznega intervalnega vzorčenja glede na litotipnost (67 vzorcev) izvedena osnovna analiza premoga (pepelnost, kurilnost, vsebnosti vlage in žvepla) ter kvantitativna mikropetrografska (maceralna) analiza. Na podlagi omenjenih dveh analiz in z uporabo tako imenovanih Diesslovih petrografskih indeksov je bila ugotovljena razdelitev lignitnega sloja v šest členov (I, II-a, b, c in III-a, b), interpretiranih v smislu različnih paleošotiščnih okolij (I – mokro gozdno barje; II-a – suho gozdno barje; II-b in c: grmičevnato barje; III-a – mokro gozdno barje; III-b – barje nizkih vodnih rastlin – fen) (Markič & Sachsenhofer, 1997). V letu 2001/02 je bila nato na 31 intervalnih vzorcih iz prej citirane študije in 8 dodatnih vzorcih ksilitnih kosov izvedena obširna organsko-geokemična analiza biomarkerjev in analiza izotopske sestave ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) (Bechtel et al., 2003).

Med raziskavami, ki niso bile opravljene neposredno na lignitu iz vrtine P-9k/92, so pa posredno pomembne za njegovo opredelitev, moramo vsekakor omeniti podrobno paleofloristično analizo pelodnih združb (183 vzorcev) iz bližnje vrtine P-11r/98 (Bruch; in Hemleben et al., 2000) ter analizo izotopske sestave ogljika in dušika ($\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$) različnih litotipov velenjskega lignita, vzorčenih po celotnem lignitnem sloju v različnih predelih jamskih del (47 vzorcev) (Kanduč et al., 2005).

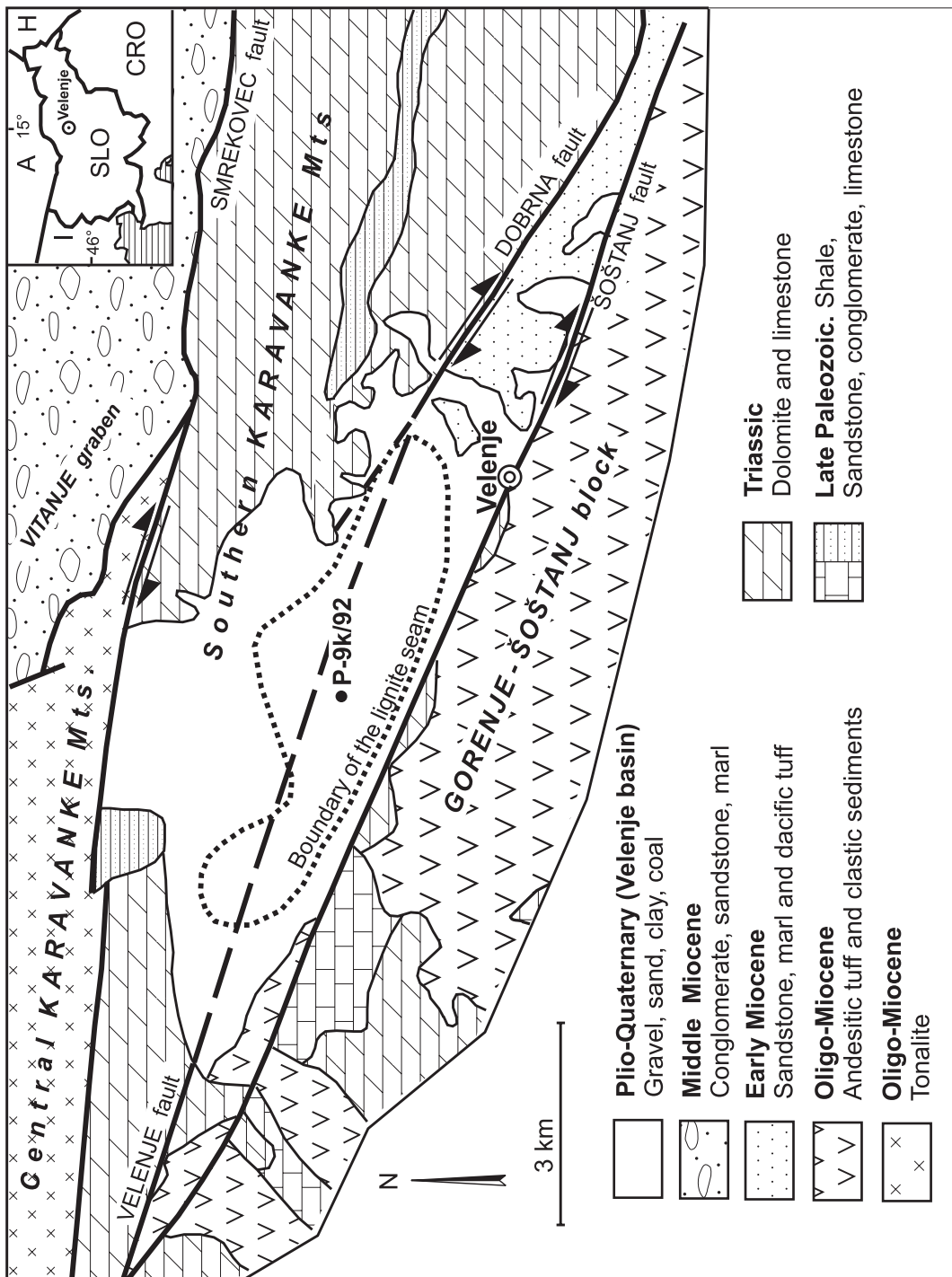
V pričujočem prispevku predstavljamo anorgansko-geokemične značilnosti velenjskega lignita, to je vsebnosti, porazdelitev in oblike nastopanja podrejenih in slednih prvin v njem. Ker v premogih na splošno z višanjem anorganskih snovi naraščajo tudi vsebnosti omenjenih prvin, so za tovrstna geokemična proučevanja zanimivi predvsem premogi z razmeroma

visoko pepelnostjo, kakršen je tudi obravnavani lignit.

Namen prispevka je dopolniti rezultate iz zgoraj navedenih raziskav velenjskega lignita, posredno pa tudi omogočiti primerjavo z geokemičnimi značilnostmi nekaterih drugih premogov (in njihovih pepelov) na ozemlju Slovenije, ki so jih objavili Pirc & Žuža (1989), Kočvarjeva (1991, 1992, 2000) in Uhan (1991, 1993, 1994/95), kakor tudi z nekaterimi premogi sosednje Avstrije, raziskanimi v novejšem času (Gruber & Sachsenhofer, 2001; Sachsenhofer et al., 2003).

Omenjene primerjave v tem prispevku ne podajamo, opozarjamo pa, da bo pri morebitnih tovrstnih primerjavah potrebno skrbno upoštevati, na kakšnih analitskih vzorcih in s kakšnimi analitskimi metodami so bile posamezne preiskave izvedene. Tako v svetu kot pri nas so namreč, odvisno od ciljev raziskav, geokemične preiskave premogov opravljali na različnih analitskih vzorcih, to je na vzorcih celotnega premoga, na vzorcih njihovega pepela (bodisi visokotemperaturnega bodisi nizkotemperaturnega), na vzorcih različnih frakcij (bodisi po specifični teži bodisi pridobljenih s postopnim izluževanjem) in na vzorcih različnih sestavin premogov. Obširna pregleda pristopov in analitskih metod za določanje mineralnih in elementnih anorganskih sestavin v premogih sta v novejšem času podala Ward (2002) in Huggins (2002).

Iz splošnega védenja o geološki zgradbi Velenjskega bazena in lignita v njem povzemamo, da je velenjski lignit pliocenske starosti, da ima sloj obliko velike leče, debele do okoli 100 m (skrajno do 160 m) in da leži približno v sredini več kot 1000-metrške klastično-sedimentne zapolnitve intramontanege Velenjskega bazena (Brezigar, 1985/86; Brezigar et al., 1987; Vrabc, 1999) (sl.1). Po kriterijih ECE-CSE-UN (1998) uvrščamo velenjski lignit po prevladujoči petrografski sestavi (Markič & Sachsenhofer, 1997; Markič et al., 2001) v tip humusnega lignita, po rangi, opredeljenem z zgornjo kurilno vrednostjo lignita 24,6 MJ/kg (na stanje brez vlage in pepela – »bvp«) (preračunano iz podatkov RKURRV (2002) za celotne zaloge), v značilni orto-lignit, in po povprečni pepelnosti 25 % (na suho stanje – »bv«) (preračunano iz podatkov RKURRV (2002) za celotne zaloge) v lignit visoke pepelnosti.



Sl. 1. Geološka karta Velenjskega bazena (iz: Brezigar et al., 1987) in situacija vrtine P-9k/92.
 Fig. 1. Geological map of the Velenje basin (from: Brezigar et al., 1987) and position of the P-k/92 borehole.

Splošno o elementni sestavi premogov, pripravi vzorcev in analitskih metodah

Tri skupine prvin v premogih

Premoge različnih stopenj karbonizacije (pooglenitve) ali ranga sestavljajo tri skupine kemičnih prvin, ki jih imenujemo glavne, podrejene in sledne prvine (Bouška, 1981; Van Krevelen, 1981; Stach et al., 1982; Valković, 1983; Diessel, 1992; Thomas, 1992; Taylor et al., 1998). Glavne so predvsem C, H in O, ki so sestavljale že izvorne premogotvorne rastline in tudi v premogih sestavljajo v njih prevladujočo organsko snov. Slednje v petrološkem smislu opredeljujemo s tremi maceralnimi skupinami: huminitno/vitrinitno, ki najpogosteje izrazito prevladuje, liptinitno in inertinitno skupino. Omenjene skupine se med seboj značilno razlikujejo po H/C in O/C atomskih razmerjih, ki se s procesom karbonizacije (oglenitve) zaradi bogatitve z C znižujeta po tako imenovanih Van Krevelen-ovih poteh karbonizacije. Omenjeni dve razmerji, zatečeni v preiskovanem premogu, sta zato odlično merilo ranga, pri premogih nizkega ranga pa tudi tipa organske snovi. Med glavne prvine prištevamo še N in S, ki ju s tako imenovano »elementno analizo premoga« (angl.: ultimate analysis), pri čemer je mišljen tako imenovani »gorljivi del premoga«, določamo skupaj s prej navedenimi tremi. Anorgansko-geokemična analitika premogov ne zajema določitev elementarnega O, H in N, zajema pa določitev C in S v različnih oblikah.

Z izrazom podrejene prvine premogov označujemo prvine, ki v prevladujoči meri sestavljajo anorganske kamnine in tudi v premogih sestavljajo večino njihovega anorganskega dela, v katerih pa je le-ta podrejen. Med podrejene prvine premogov torej štejemo Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn in Cr. V analitskih rezultatih jih izrazimo v elementni ali v oksidni obliki v masnih % (m.%).

Sledne prvine, ki zajemajo malodne vse elemente periodnega sistema, razen zgoraj navedenih podrejenih in glavnih prvin, zajemajo tako v anorganskih kot v organskih kamninah večinoma iste elemente, njihove vsebnosti pa izražamo v ppm ali celo v ppb.

Začetki geokemije slednih prvin v premogih segajo v trideseta leta prejšnjega stoletja, predvsem v tedanji Sovjetski zvezi in v ZDA ter v nekaterih zahodnoevropskih deželah. V uvodnem, splošnem delu tega pri-

spevka omenjamo le novejša dela, v katerih so seveda citirani tudi starejši avtorji, po katerih originalnih delih pa nismo posegli neposredno. Z razvojem geokemičnih raziskav premogov v svetu in najvidnejšimi raziskovalci tega področja se lahko seznanimo v delih Uhana (1991, 1993, 1994/95).

Anorganska ali mineralna snov v premogih

Izraz »anorganska snov v premogih« se pogosto istoveti z izrazom »mineralna snov v premogih«, ki jo Ward (2002) opredeljuje s tremi skupinami sestavin:

- raztopljene soli in druge anorganske substance v porni vodi premoga
- anorganski elementi, vgrajeni v organske spojine, ki sestavljajo macerale premogov
- anorganski delci (kristalizirani ali nekristalizirani), ki predstavljajo prave mineralne komponente.

Večina anorganske snovi v premogih pripada tretji skupini. Skoraj izključno tretja skupina, to so prave mineralne komponente, sestavlja anorgansko snov premogov visokega ranga, medtem ko sta za premoge nizkega ranga, vključno lignite, pomembni tudi prvi dve skupini, ki ju Ward (2002) imenuje nemineralne anorganske sestavine.

Z anorgansko-geokemičnimi preiskavami premogov, enako tudi kamnin, večinoma ne obravnavamo prve skupine anorganskih sestavin, saj analitske vzorce pripravimo s predhodnim sušenjem, po drugi strani pa se je večji ali manjši del teh sestavin že vezal v bodisi mineralne bodisi organske komponente premogov med njihovo diagenozo in epigenozo. Tako imamo pri anorgansko-geokemični karakterizaciji premogov opraviti le z drugo in tretjo skupino anorganske snovi. Za prvine, ki so vezene v organske spojine, pravimo, da imajo organsko afiniteto. Z organskimi spojinami tvorijo kovinsko-organske komplekse ali kelate. Za prvine, ki so vezane na prave mineralne komponente pa pravimo, da imajo mineralno afiniteto.

Prave mineralne komponente v premogih so mineralni detritus epiklastitov in, razmeroma manj pogosto, piroklastitov, skeleti in ostanki fosilnih organizmov (npr. polžev, školjk, diatomej, spikul spongij) ter avtiogeno precipitirani minerali, nastali bodisi v zgodnji diagenezi bodisi kasneje, to je epigenetsko (Diessel, 1992; Taylor et al.,

1998; Ward, 2002). Mineralno sestavo premogov tako tvorijo predvsem alumosilikatni minerali (glineni minerali in glinenci), kremen, karbonatni minerali (kalцит, dolomit, siderit, ankerit) in sulfidni minerali (zlasti pirit in markazit, pa tudi npr. galenit, sfalerit, milerit). Ostale skupine mineralov - fosfati, sulfati, hidroksidi - so v premogih kot prvotne sestavine redke, lahko pa so rezultat dehidratacije in oksidacije premoga zaradi izpostavljenosti na zraku.

Premoge z znatno primesjo mineralnih sestavin, med 20 in 60 vol.%, imenujemo mineralno bogati premogi (Taylor et al., 1998 - po ICCOP, 1993) oziroma karbomineriti (Stach et al., 1982). Najpogosteje je mineralna snov glinasta oziroma glinastomeljasta in za take premoge uporabljamo izraz karbargiliti. Glede sestave glinastih primesi v premogih je pomembno opozoriti, da je sestava glin v obliki primesi v premogih pogosto zelo različna od sestave glin v medpremoških vložkih ter neposredni prikamnini (Ward, 1989). V premogih so glinene dokaj pogosto bolj kaolinittne sestave kot v spremljajočih sedimentih. Vzrok temu so izluževalni procesi oziroma razlike v mobilnosti posameznih elementov v geokemično različnih paleookoljih, različnih v smislu geokemične vplivnosti razpada večje ali manjše količine organske snovi, odražene s kislostjo in oksidacijsko-redukcijskim potencialom.

Anorganski elementi, ionsko mobilni v vodni raztopini, ki napaja premoško maso, se vežejo v organske molekule v stadiju nizke stopnje pooglenitve premoške mase (Ward, 2002 - po Brockway & Borsaru, 1985). Med podrejenimi prvinami so v karboksilne skupine rjavih premogov nizkega ranga najpogosteje vezani Ca, Na, Mg in Fe, ki se skupaj s CO₂ iz njih sprostijo pri kasnejši karbonizaciji, v stadiju sub-bituminoznih premogov, ko karboksilne skupine niso več obstojne (Taylor et al., 1998 - po Brockway et al., 1991).

Splošno znani odraz količine anorganskih oziroma mineralnih snovi v premogih je njihova pepelnost, najpogosteje izražena s količino pepela po visokotemperaturnem sežigu premoga. Povezavo med vsebnostjo celotne mineralne snovi (MS v m.% na suho stanje) v premogu in njegovo pepelnostjo (P v m.% na suho stanje) opisuje več obrazcev (Thomas, 1992; Ward, 2002), ki razen z upepelitvijo dobljenega pepela upoštevajo še deleže drugih ključnih anorganskih kom-

ponent (različne oblike S, CO₂, Cl). Najenostavnejša je znana Parr-ova formula:

$$MS = 1,08 P + 0,55 S_{\text{tot}}$$

V zvezi z razmerjem med volumsko ocenjeno količino mineralne snovi (na primer z optično mikroskopijo) in vsebnostjo pepela naj omenimo še približno razmerje (Diessel, 1992):

$$MS (\text{vol. \% mineralov}) \approx 0,54 P (\text{m. \%})$$

Različni pristopi in metode anorgansko-geokemičnih preiskav

Prvine z ali mineralno, ali organsko, ali pogosto lahko tudi mešano afiniteto veza-ve so v različnih premogih različne, tako da moramo za vsak premog to vprašanje posebej raziskati. Eden od pogostih pristopov za reševanje tega vprašanja je analiza vsebnosti posameznih prvin v posameznih frakcijah premoga, ki se med seboj razlikujejo po specifični teži, naprimer v razponu od <1,3 do >1,6 g/cm³ (Diessel, 1992 - po Warbrooke & Doolan, 1986). Omenjeno analizo poznamo pod imenom potapljalna analiza. Elementom, za katere ugotovimo, da so značilno vezani na težje frakcije, pripišemo mineralno afiniteto, elementom, ki so obogateni v lažjih frakcijah pa, da imajo organsko afiniteto.

Za slovenske premoge je vprašanje organske afinitete s potapljalno analizo (v frakcijah <1,3 do >1,8 g/cm³) proučeval Uhan (1993) in sicer za zasavski premog v profilih Lopata in Neža. V okviru 14-ih slednih prvin, analiziranih z metodo induktivno vezane plazemske atomske emisijske spektrometrije (ICP-AES), je ugotovil organsko afiniteto za Ba in Sr ter nekoliko manj zanesljivo za Cd, omenja pa še izrazito organsko afiniteto za Ca. V svojem izrazito izvirnem temeljnem delu je obravnaval še vprašanje sorpcijskega optimuma in koncept kritične pepelnosti.

Za ugotavljanje oblik nastopanja posameznih elementov v posameznih organskih in anorganskih sestavinah premogov so razen potapljalne analize znani še nekateri drugi pristopi in metode, kot so določanje sestave v postopno izluženih frakcijah, elektronska mikroskopija z elementno mikroanalizo in primerjava rentgensko absorpcijskih spektrov med standardi iz različnih materialov in preiskovanim premogom (Huggins, 2002). Vsi omenjeni postopki so zaradi zahtevnih

kemikalij in opreme razmeroma zamudni in dragi. Zato naj omenimo še en pristop, ki so ga uporabili Lyons et al., (1989), namreč primerjavo med elementno sestavo vitrinitnih vključkov z nezatno pepelnostjo (pod 2 m.%) in elementno sestavo celotnega premoga z normalno pepelnostjo (2–13 m.%). Elementom, obogatenim v vitrinitu, so pripisali organsko afiniteto, ostalim pa mineralno oziroma mešano afiniteto.

Za določanje elementne sestave anorganskih sestavin v premogih je znano veliko število metod. Huggins (2002) jih deli v štiri skupine: rentgenske (INAA, RNAA, PIXE/PIGE, XRF, SXRF), optične emisijsko/absorbcijske (AAS, OES, ICP/AES), masno spektrometrične (GDMS, SSMS, ICP/MS) in mešane (mokrokemične in različne elektroanalitične metode). Velika prednost prvih treh skupin metod je, da so vse multielementne. Mokrokemične in elektroanalitične metode omogočajo določanje le enega ali nekaj elementov, in jih zato uporabljamo samo v posebnih primerih. Kot velja za večino analitskih metod imajo tudi omenjene svoje prednosti in omejitve.

Pogosteje kot zgoraj opisano analiziranje vsebnosti prvin v različnih frakcijah nas zanima elementna sestava anorganskega dela celotnega premoga, ali pa sestava produktov njegove uporabe, to je največkrat pepela. Če nas zanima slednji, ga lahko za geokemične (in mineraloške) preiskave uporabimo neposredno. Težja odločitev, kako pripraviti analitski vzorec, nastopi v primeru, kadar nas zanima sestava prvotnega, celotnega premoga, kar je pogosto vprašanje pri temeljnih, genetskih petroloških raziskavah premogov (Huggins, 2002). Za prej navedene elementno-analitske metode in tudi za mineraloško analizo z rentgensko difrakcijo je večinoma najugodnejše, da pripravimo iz premogov upepeljene analitske vzorce, najenostavneje in najhitreje s tako imenovano visokotemperaturno upepelitvijo pri okoli 800 °C. Pepeli so namreč kot analitski material ugodni, ker so lahko razklopljivi. Kot je splošno znano pa pride pri takih temperaturah zaradi dehidracije in izhoda hlapnih komponent do določenih mineralnih sprememb in tudi izhlapitve nekaterih prvin, npr. Hg, As, Se, B, halogenih elementov in še nekaterih. Zato je seveda bolje pripraviti analitske vzorce iz celotnega premoga. Pri tem pa je po sušenju problem doseči že primerno uprašitev premoga, in tudi razklop premoga je težji kot v primeru pepelov. Naslednja težava je lahko

v tem, da so koncentracije posameznih prvin v celotnem premogu tako nizke, da so pod mejo zaznavnosti (detekcije) posameznih metod. Kompromis med obema metodama je priprava tako imenovanega nizkotemperaturnega pepela. Izmed več znanih postopkov, npr. oksidacije s H_2O_2 , ali upepelitve pri temperaturah pod 400 °C, velja danes za najboljšega postopek, ki ga je leta 1965 uvedel Gluskoter, to je nizkotemperaturna upepelitev v kisikovi plazmi pri temperaturi le okoli 200 °C (Ward, 1989, 2002; Diessel, 1992; Taylor et al., 1998; Huggins, 2002). Vendar pa so za ta postopek z ustrežno aparaturo opremljeni le nekateri specializirani laboratoriji.

Uporabljene metode pri geokemičnih raziskavah slovenskih premogov

Raziskovalci anorgansko-geokemičnih značilnosti slovenskih premogov in njihovih pepelov so pri svojem delu uporabili različne postopke priprave vzorcev in različne multielementne analitske metode. Vsi po vrsti so veliko pozornost namenili uvodni analizi zanesljivosti analitskih metod.

Pirc & Žuža (1989) sta v svojem preglednem delu podala geokemično karakterizacijo pepelov slovenskih premogov iz 8-ih nahajališč (Lendava, Globoko, Velenje, Kanižarica, Senovo, Laško, Trbovlje in Zagorje). Različne pepele kot analitske vzorce sta pridobila pri različnih temperaturah upepelitve, to je pri okoli 400, okoli 500 in okoli 800 °C (Kemijski laboratorij Trbovlje). Za pepele iz različnih nahajališč sta uporabila različne analitske metode (OES, ICP, AAS, INAA in fluorometrijo) in različne laboratorije (Kemijski inštitut Boris Kidrič in Inštitut Jožef Stefan v Ljubljani, Geološki zavod Zagreb, Geološki zavod ZDA v Denverju, Rudnik urana Žirovski vrh). Različne analitske metode sta preverjala z različnimi standardnimi referenčnimi materiali, med njimi tudi z najbolj znanim NBS 1633a. Zaključila sta, da zanesljivost analiznih metod »najbrž« zadošča za razkritje pomembnejših lastnosti porazdelitve prvin. Stavke zveni nezanesljivo, a je izredno resničen in pomemben za nadaljnji razvoj celotne geokemije pri nas. Različne študije priznanih slovenskih geokemikov iz šole prof. Pirca (Andjelov, Bidovec, Gosarjeva, Kočevarjeva, Šajn, Uhan, Zupančičeva, i.dr.), so bile od tedaj naprej izvedene v večini primerov

z uporabo analize variance in multivariatnih statističnih metod. Med testiranimi metodami sta Pirc & Žuža (1989) poudarila zanesljivost ICP metode, takrat izvedene v Denverju. Njuna ugotovitev je pomenila pomemben povod za odločitev številnih raziskovalcev za omenjeno metodo pri kasnejših geokemičnih raziskavah v Sloveniji.

Uhan (1991, 1993, 1994/95), ki je z zveznim vzorčenjem litotipno opredeljenih intervalov podrobno raziskal geokemične značilnosti premogove plasti v profilih Lopata in Neža v Trboveljsko-ojstrški strukturni enoti, se je za določitev vsebnosti podrejenih prvin odločil za dva načina priprave vzorcev, za visokotemperaturne (815 °C) pepele in za celotne premoge, za določitev 14-ih slednih prvin pa samo za celotne premoge. Visokotemperaturne pepele so analizirali v Kemijskem laboratoriju v Trbovljah po klasičnem, tako imenovanem postopku silikatne analize z določitvijo podrejenih (pepelotvornih) elementov v oksidni obliki. Vsebnosti podrejenih in slednih prvin v premogu so analizirali po predhodnem nizkotemperaturnem zaprtjem kislinskem razklopu (Kemijski laboratorij Trbovlje) na Kemijskem inštitutu Boris Kidrič v Ljubljani z metodo atomske emisijske spektrometrije (AES) v induktivno vezani plazmi (ICP). S standardom NBS 1633a je preveril zanesljivost metode in ugotovil »občutno prenizke meritve« za Al, Ca, Mg in Sr. Razmerja x_a/x_p med analiziranimi vrednostmi standarda (x_a) in njegovimi priporočenimi vrednostmi (x_p) so za te prvine znašala pod 0,1. Nekoliko zanesljivejše so bile določitve Ba, Na in K z omenjenim razmerjem med 0,1 in 0,5, zadovoljive pa za ostale prvine (Fe, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V in Zn), med njimi najzanesliveje za Co, Cr, Cu ($x_a/x_p > 0,85$). Na podlagi analize variance ter faktorjske in clusterske multivariatne analize je profil zasavske premogove plasti razdelil od spodaj navzgor v štiri geokemične cone – spodnjo sulfidno, prehodno, karbonatno in zgornjo sulfidno cono. Kot smo že omenili, je Uhan (1993) izvedel na po enem kompozitnem vzorcu iz vsakega profila tudi potapljajno analizo premoga za ugotavljanje oblik nastopanja posameznih prvin. S svojim geokemičnim delom, v okvir katerega je vključil še petrografske in palinološke raziskave, je v veliki meri vplival tudi na podobno obravnavo lignita v Velenju po letu 1995.

Kočevarjeva (1991, 1992, 2000) je analizirala pepele z odlagališča Termoelektrarne Trbovlje, torej visokotemperaturne pepe-

le. Uporabila je metode OES, INAA in AAS, ugotovila zadovoljivo zanesljivost analitike, vsebnosti prvin primerjala z vsebnostmi, ki sta jih ugotovila Pirc & Žuža (1989) ter kot glavni raziskovalni cilj proučila posledice izluževanja pepela na okolje.

Vzorčenje, izbrane analitske metode in priprava analitskih vzorcev za geokemične preiskave velenjskega lignita

Iz jedra vrtine P-9k/92 smo odvzeli skupaj 39 vzorcev, od tega 30 iz lignitnega sloja (v globini 456,9 – 557,8 m), 6 iz njegove neposredne talnine (do 15 m pod lignitnim slojem) in 3 iz njegove neposredne krovnine (do 3 m nad njim). Vzorci iz lignitnega sloja sovpadajo z vzorci, na katerih so bile predhodno opravljene osnovna, petrografska in organsko-geokemična analiza lignita (Markič & Sachsenhofer, 1997; Bechtel et al., 2003). Vzorci predstavljajo litotipno značilne intervale lignitnega sloja, pri čemer znašajo dolžine intervalov od 0,6 do 2,3 m. Enako velja za vzorce iz talnine in krovnine.

Cilj priprave vzorcev je bil analizirati vzorce »celotnega lignita« oziroma v primeru talninskih in krovninskih sedimentov »celotne kamnine«. Izraza v narekovajih izhajata iz angleškega izraza »whole rock«. Vsem vzorcem smo dali poleg številčne oznake še oznako »CK«. Vzorce lignita smo vzporedno namreč pripravili tudi kot vzorce njihovega nizkotemperaturnega pepela z oznako A. Za slednje smo se odločili, ker smo dvomili, ali bomo z analizo celotnega lignita dobili vsebnosti prvin nad mejami njihove detekcije. Ta dvom se je nato z dobljenimi rezultati izkazal kot odvečen in zato geokemične analize pepelov v tem prispevku ne obravnavamo.

Za analitski laboratorij smo se odločili za laboratorij Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver - Britanska Kolumbija, Kanada). Za analizo vsebnosti podrejenih prvin smo izbrali njihovo »analizo celotne kamnine« z atomsko-emisijsko spektrometrično metodo v induktivno vezani plazmi (ICP-ES), za sledne prvine pa »analizo celotne kamnine na sledne prvine« z masnospektrometrično metodo v induktivno vezani plazmi (ICP-MS). Omenimo naj, da za prvo metodo ponekod v literaturi najdemo le izraz ICP (npr. Pirc & Žuža, 1989) ali pa ICP-AES (Huggins, 2002).

Z analizo podrejenih prvin so bile določene naslednje prvine: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na,

K, Ti, P, Mn in Cr (v oksidni obliki), z analizo slednih prvin pa: Ba, Ni, Sc, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl in Se. V analizo celotne kamnine so vključene še žarozguba (LOI) pri 1000 °C ter določitve skupnega ogljika ($C_{tot.}$), skupnega žvepla ($S_{tot.}$) in organskega ogljika ($C_{org.}$) z aparaturo Leco.

V laboratoriju Acme so napravili tudi popolni razklop analitskih vzorcev, za določitev podrejenih prvin z metodo zlitja z $LiBO_2$ in nato razklopom s HNO_3 , za določitev slednih prvin pa bodisi z že omenjeno metodo, bodisi z metodo »aqua-regia« razklopa z mešanico HCl , HNO_3 in destilirane vode (2:2:2) (<http://www.:1>).

Priprava v omenjeni laboratorij poslatih analitskih vzorcev je bila opravljena na Geološkem zavodu Slovenije po spodaj opisanem postopku.

Ob začetku priprave so bili vzorci že v stanju suhega zdroba, dobljenega z drobljenjem v loputnem drobilcu z odprtino 1 mm. Iz tega materiala smo s četrтинjenjem odvzeli po okoli 30 g zdroba in ga z upraševalcem Pulverizeta 6 - Fritsch uprašili v frakcijo pod 0,1 mm (150 meš). Omenjeni upraševalac je rotirajoči upraševalac z 250 ml ahatno posodo in ahatnimi krogli premera 2 cm. Vsak vzorec smo mleli 2 min s frekvenco rotacije 300/min, kar je zadostovalo, da smo dobili celotno vsebino vzorca v željeni frakciji, kar smo preverili s sejanjem. Iz zmletega vzorca smo nato s četrтинjenjem odvzeli okoli 8 g uprašenega analitskega vzorca, ki je po navodilih laboratorija Acme zadoščal za celotno željeno analitiko (podrejene in sledne prvine, LOI, $C_{tot.}$, $S_{tot.}$ in $C_{org.}$).

Rezultati analiz in zanesljivost analitike

Rezultate geokemičnih analiz na vzorcih »celotne kamnine« (talnina in krovtnina) oziroma »celotnega lignita« podajamo v tabelah 1, 2 in 3.

Zanesljivost analitike ocenjujemo s primerjavo analiziranih in referenčnih vrednosti za standard CRM 180 (European Commission – Joint Research Centre - Institute for Reference Materials and Measurements – IRMM – Geel, Belgium) ter s po tremi ponovitvami petih vzorcev, za katere analitski laboratorij ni vedel, da gre za ponovitve. Omenjeni standard, ki predstavlja črni premog z

vsebnostjo ogljika 76 %, smo uporabili, ker v času izvedbe analitike ni bilo mogoče pridobiti ustreznega NBS standarda. Tabelarni pregled (tabele I – IV) analiziranih vrednosti podajamo v dodatku tega prispevka.

Iz tabele I v dodatku je razvidno, da obstaja za standardni material CRM 180 le omejeno število referenčnih vrednosti. Primerjava med analiziranimi vrednostmi standarda (A) in njegovimi razpoložljivimi referenčnimi vrednostmi (R), izražena z njunim razmerjem (A/R v %), kaže izrazito visoko zanesljivost za Ba in Th ($A/R >90$ %), dobro zanesljivost za Zn, V, Ni, La, in Cu (70-80 %), nezanesljivost pa za Pb (57 %) ter As in Cd (231 oz. <189 %). Za večino prvin so analizirane vrednosti nižje od referenčnih, za As in Cd pa sta analizirani vrednosti izrazito višji.

V tabelah II, III in IV v dodatku so prikazane po tri ponovitve štirih vzorcev lignita in štiri ponovitve enega vzorca laporja. Slednje so označene s številkami 110, RE110, 118 in 125, pri čemer pomeni predznak RE ponovitev, ki jo je opravil laboratorij sam. V omenjenih tabelah manjkajoče navedbe za vsebnosti posameznih prvin (npr. K_2O za vzorce 106, 114 in 122) pomenijo, da so bile zanje ugotovljene vsebnosti pod mejo detekcije in jih tako ne moremo upoštevati pri vrednotenju zanesljivosti analitike. Variabilnost rezultatov analiz ponovitvenih vzorcev izražamo s povprečnim koeficientom variacije (KV), obravnavamo pa le lignit. Omembe vredno variabilnost s povprečnim KV med 15 in 25 % opažamo za naslednje okside podrejenih prvin: SiO_2 , Na_2O , K_2O ter za naslednje sledne prvine: Ba, Sc, Cs, Rb, Th, W, Zr, Gd, Tb, Dy, Sb, Au in Hg. Najvišjo nezanesljivost izraža določitev P_2O_5 s KV 34 %. Malodane popolno ponovljivost rezultatov kažejo določitve LOI, $C_{tot.}$, $S_{tot.}$ in $C_{org.}$.

Obravnava geokemičnih značilnosti velenjskega lignita v izbranem profilu P-9k/92

Geokemične značilnosti lignita v izbranem profilu vrtine P-9k/92 obravnavamo v dveh delih. Najprej obravnavamo vsebnosti in porazdelitev oksidov podrejenih prvin ter Ba, Ni in Sc, preračunanih na stanje »čiste anorganske snovi«. S preračunom na omenjeno stanje si omogočimo primerjavo kemične sestave med vzorci lignita z različno

EL	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	MnO	Cr2O3	Ba	Ni	Sc	LOI	Ctot	Stot	Corg	SUM
vz/šmp	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%
103 CK	51,60	17,68	7,24	1,78	1,22	0,50	2,28	0,74	0,17	0,20	0,016	307	32	18	16,4	3,90	0,30	3,16	99,86
100 CK	51,51	17,28	5,82	1,75	1,31	0,49	2,29	0,72	0,16	0,13	0,014	298	37	18	18,3	5,16	0,32	4,68	99,82
97 CK	34,95	12,15	7,26	1,41	0,83	0,24	1,62	0,49	0,09	0,03	0,012	180	29	12	41,3	15,84	4,82	15,77	100,41
95 CK	6,28	3,60	2,07	0,80	1,03	0,07	0,38	0,10	0,17	0,01	0,002	133	<20	3	85,3	46,22	2,23	46,10	99,83
92 CK	1,08	0,78	0,80	0,65	1,45	0,08	0,07	0,02	<0,01	0,01	<0,001	46	<20	1	94,6	54,25	1,81	53,84	99,55
91 CK	2,87	1,84	1,45	0,65	1,34	0,07	0,17	0,06	0,05	0,01	0,004	62	<20	2	91,3	50,53	2,05	50,24	99,82
90 CK	0,91	0,69	0,91	0,49	1,43	0,06	0,05	0,02	<0,01	0,01	<0,001	33	<20	<1	94,6	54,94	1,93	54,55	99,18
84 CK	0,21	0,11	4,52	1,16	48,78	0,02	<0,02	<0,01	0,04	0,86	0,002	81	<20	<1	44,2	13,39	0,13	2,40	99,92
82 CK	3,35	2,14	1,81	0,36	1,54	0,06	0,24	0,06	0,03	0,01	0,004	52	<20	2	90,0	47,20	2,74	47,14	99,54
79 CK	8,10	4,71	2,73	0,47	1,60	0,15	0,47	0,14	0,13	0,01	0,005	140	<20	5	81,0	41,76	2,97	41,68	99,60
74 CK	7,69	4,74	2,79	0,44	1,53	0,12	0,47	0,13	0,20	0,01	0,006	174	<20	5	82,1	43,02	2,86	42,95	100,25
73 CK	1,09	0,84	0,94	0,20	1,40	0,09	0,06	0,03	<0,01	0,01	<0,001	24	<20	2	93,4	53,01	2,13	52,95	98,06
72 CK	1,16	0,91	1,07	0,24	1,91	0,13	0,07	0,03	<0,01	0,01	<0,001	33	<20	2	92,8	53,40	2,33	53,36	98,33
70 CK	5,07	3,23	1,94	0,32	1,50	0,09	0,29	0,10	0,08	0,01	0,003	90	<20	2	87,3	46,51	2,14	46,46	99,94
68 CK	1,67	1,25	0,73	0,21	1,67	0,14	0,08	0,04	0,02	0,01	<0,001	25	<20	1	93,1	51,36	1,70	51,33	98,93
67 CK	4,16	2,69	2,89	0,30	1,56	0,14	0,21	0,09	0,05	0,01	0,002	49	<20	4	87,8	45,93	3,25	45,87	99,91
63 CK	8,70	5,05	2,18	0,40	1,47	0,14	0,44	0,17	0,09	0,01	0,002	105	<20	4	80,9	47,58	1,84	47,24	99,74
60 CK	3,56	2,19	4,18	0,26	1,84	0,13	0,16	0,07	0,02	0,12	0,002	63	20	2	87,2	47,58	1,84	47,24	99,74
59 CK	7,87	4,73	1,40	0,42	1,61	0,16	0,43	0,15	0,08	<0,01	<0,001	98	<20	4	83,1	46,51	1,62	46,47	99,96
58 CK	3,68	2,17	5,93	0,30	2,13	0,16	0,18	0,07	<0,01	0,12	0,002	36	24	2	84,4	43,31	2,44	42,97	99,16
57 CK	7,93	4,82	2,96	0,39	1,65	0,15	0,41	0,16	0,05	<0,01	0,005	76	30	5	81,0	42,83	3,04	42,77	99,54
55 CK	10,25	5,33	2,56	0,44	1,65	0,19	0,49	0,19	0,06	<0,01	0,004	89	<20	5	78,6	42,73	2,59	42,69	99,78
51 CK	7,07	4,04	2,72	0,38	1,53	0,18	0,39	0,13	0,02	<0,01	0,006	65	29	4	83,1	45,44	2,92	45,39	99,58
49 CK	14,65	8,16	3,39	0,57	1,28	0,21	0,84	0,26	0,10	<0,01	0,006	130	38	8	70,1	35,55	2,87	35,50	99,58
46 CK	8,49	4,74	2,91	0,40	1,25	0,21	0,50	0,15	0,07	0,02	<0,001	92	34	4	81,1	43,99	2,66	43,96	99,86
43 CK	9,89	5,82	1,86	0,49	1,32	0,24	0,65	0,18	0,07	0,01	0,004	99	26	6	78,9	42,44	1,88	42,40	99,44
40 CK	0,02	0,05	49,98	0,67	4,44	0,06	0,02	<0,01	0,11	1,00	0,004	35	20	<1	43,3	18,96	0,18	12,73	99,64
37 CK	1,62	1,11	54,12	0,53	3,69	0,07	0,14	0,03	0,18	1,42	0,007	89	29	1	36,5	13,43	0,19	7,84	99,43
35 CK	12,38	6,82	1,57	0,56	1,07	0,22	0,72	0,22	0,11	<0,01	0,005	127	36	7	76,0	41,37	1,56	41,32	99,69
34 CK	0,10	0,04	53,74	0,71	4,48	0,01	<0,02	<0,01	0,17	1,17	0,030	36	123	<1	38,9	14,99	0,10	8,46	99,37
30 CK	10,59	6,09	2,39	0,54	1,05	0,27	0,65	0,19	0,23	0,01	0,003	208	29	7	77,7	41,95	2,05	41,87	99,74
29 CK	17,33	8,87	4,05	0,71	0,85	0,29	1,05	0,30	0,16	0,01	0,006	230	28	9	66,0	32,74	3,21	32,70	99,65
27 CK	22,38	10,49	2,91	0,77	0,73	0,30	1,32	0,37	0,11	<0,01	0,005	215	46	11	60,3	30,31	2,54	30,28	99,71
25 CK B	50,67	17,13	8,18	2,63	3,30	1,03	2,56	0,94	0,16	0,12	0,008	416	56	17	13,4	3,08	0,19	2,06	100,19
25 CK A	50,25	16,90	7,96	2,59	3,10	1,02	2,51	0,93	0,21	0,11	0,010	409	56	18	13,7	2,94	0,15	1,97	99,35
23 CK	43,59	17,87	2,17	0,94	0,57	0,30	2,10	0,75	0,08	0,01	0,013	267	45	17	31,0	11,98	1,23	11,90	99,42
13 CK	34,63	16,28	1,83	1,05	0,71	0,37	2,16	0,60	0,19	0,01	0,013	402	64	18	41,5	19,84	1,02	19,81	99,40
12 CK	41,60	14,79	7,01	1,09	1,10	0,37	2,00	0,71	0,09	0,07	0,008	253	31	16	30,6	11,30	1,91	11,15	99,47
3 CK	29,80	14,15	2,69	0,95	0,70	0,32	1,77	0,50	0,14	0,02	0,008	321	43	15	48,8	22,46	1,80	22,40	99,89

Tab. 1. Vsebnosti oksidov podrejenih prvin ter Ba, Ni in Sc, deleži žarizgube (LOI) pri 1000°C, vsebnosti skupnega in organskega ogljika (TOT/C in ORG/C) ter skupnega žvepla (TOT/S) v uprašenih vzorcih »celotne kamnine / lignita« (»CK«). SUM je vsota oksidov podrejenih prvin, Ba, Ni in Sc ter LOI. Analizirano v Acme Anal. Lab. (Vancouver, Kanada) z analitskima paketoma »Whole Rock Analysis« (ICP-ES - Group 4A) in »Carbon and Sulphur by Leco Analysis« (Group 2A) (Program: ACME in 2005).

Tab. 1. Contents of minor elements oxides, Ba, Ni, and Sc, portions of loss on ignition (LOI) at 1000°C, contents of total and organic carbon (TOT/C, ORG/C), and contents of total sulphur (TOT/S) in pulverised "whole rock / lignite" ("CK") samples. SUM refers to the sum of minor elements oxides, Ba, Ni and Sc, and LOI. Samples were analysed in the Acme Anal. Lab. (Vancouver, Canada) by packages "Whole Rock Analysis" (ICP-ES - Group 4A) and "Carbon and Sulphur by Leco Analysis" (Group 2A) (Schedule: ACME in 2005).

EL	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
vz/smp	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
103 CK	176	9.6	246	3.4	13.3	126.3	2	145.2	1.0	12.2	2.9	146	2.3	101.7	30.1	63.6	7.06	29.7	5.5	1.24	5.24	83	4.93	1.03	2.79	.41	2.81	.42	
100 CK	150	10.3	240	3.3	13.9	131.3	2	139.5	1.0	10.9	2.9	154	2.5	101.3	28.6	30.1	62.9	6.80	28.5	5.8	1.22	5.58	92	4.89	94	2.78	.42	2.73	.38
97 CK	14.1	7.7	16.3	2.6	10.1	98.3	1	58.7	.6	10.2	3.3	126	1.5	80.7	20.9	21.4	43.7	5.03	20.6	4.0	88	3.41	55	3.72	64	1.99	.29	2.20	.34
95 CK	2.5	2.5	4.7	< 5	2.1	26.4	1	169.6	2	2.4	7.9	28	4	15.9	5.8	6.7	12.6	1.65	7.0	1.4	24	1.15	19	1.00	21	68	.08	.55	.08
92 CK	6	4	1.3	< 5	< 5	3.9	< 1	16.3	1	5	6.4	9	2	3.2	1.4	1.7	2.9	3.7	1.3	3	< 0.5	23	0.6	31	< 0.5	15	< 0.5	.09	.03
91 CK	1.7	1.1	3.1	< 5	1.4	11.0	< 1	71.1	< 1	1.2	5.1	18	3	3.2	3.9	7.0	8.4	3.8	7	1.6	68	.09	.57	11	29	.05	.27	.05	.03
90 CK	9	2	1.6	< 5	< 5	3.1	< 1	14.3	< 1	5	8.3	9	1	3.1	1.5	1.4	2.3	3.5	1.2	5	10	31	.05	.29	.06	07	< 0.5	.08	.02
84 CK	5	< 1	9	< 5	< 5	1.1	< 1	40.26	< 1	< 1	8	< 5	2	< 5	1.9	1.0	1.9	3.3	1.4	3	.09	54	.05	20	.06	06	< 0.5	.11	.02
82 CK	2.9	1.6	3.3	< 5	1.3	18.7	< 1	50.2	1	2.2	10.4	22	5	10.0	4.3	4.7	8.3	1.03	4.1	9	16	17	13	61	12	32	.08	.48	.07
79 CK	24	3.2	6.6	7	1.8	34.9	< 1	204.1	2	44	10.4	36	8	20.1	7.2	9.3	17.3	2.29	9.3	1.6	37	163	21	1.25	24	67	11	72	10
74 CK	2.8	3.4	6.4	8	1.8	34.9	< 1	243.3	3	2.8	13.2	36	8	21.7	6.2	9.2	17.9	2.34	10.9	1.5	30	146	19	1.01	23	61	07	.60	11
73 CK	9	5	8	< 5	< 5	4.0	< 1	11.0	< 1	6	9.9	15	1	4.0	2.3	1.6	2.7	3.6	1.4	4	10	58	.07	23	.09	27	< 0.5	.63	.10
72 CK	1.0	5	1.4	< 5	< 5	4.6	< 1	13.7	< 1	1.0	12.5	13	3	4.2	1.9	2.1	3.7	4.9	1.7	4	10	58	.06	28	07	20	< 0.5	.14	.02
70 CK	2.2	2.0	4.3	6	1.3	20.0	< 1	103.4	2	2.0	9.6	24	6	14.1	4.3	5.5	9.2	1.18	5.7	1.1	18	73	.09	70	15	43	.06	.46	.05
68 CK	8	6	1.4	< 5	< 5	6.3	< 1	17.2	1	8	8.3	16	2	5.8	2.5	2.4	4.4	5.9	2.5	5	12	50	.07	36	07	23	< 0.5	.29	.03
67 CK	1.9	1.6	3.8	< 5	8	14.8	< 1	64.9	1	2.8	10.3	21	5	12.6	4.7	5.5	9.1	1.15	5.2	9	27	79	12	89	18	41	< 0.5	.45	.08
63 CK	3.8	3.5	7.5	6	3.7	34.3	< 1	140.8	3	3.8	12.6	46	1.4	25.1	10.0	10.9	19.1	2.36	10.3	2.0	43	187	.25	1.61	30	84	14	7.9	13
60 CK	1.5	1.2	3.1	< 5	9	12.0	2	26.0	< 1	1.6	5.9	21	3	11.2	5.0	4.7	7.9	10.4	4.1	9	17	109	11	62	14	35	06	.41	.05
59 CK	2.9	3.1	6.1	7	2.9	28.5	2	102.6	3	2.7	10.1	36	8	24.1	6.2	9.6	16.9	2.20	9.6	1.3	34	137	.16	1.08	23	67	.09	.57	.07
58 CK	2.2	1.3	3.4	< 5	6	13.3	1	26.2	< 1	2.5	11.3	18	6	11.7	5.4	5.0	8.5	10.0	4.3	9	22	101	11	50	18	43	06	.62	.07
57 CK	3.6	3.1	6.7	8	2.8	29.4	2	82.6	3	3.9	12.0	38	1.0	22.7	8.5	9.8	16.9	2.02	7.6	1.5	39	183	.25	1.16	28	81	10	.76	11
55 CK	4.4	3.4	7.8	1.1	3.6	35.2	< 1	86.7	3	5.1	12.8	44	9	28.5	8.9	12.2	20.6	2.65	11.4	1.7	45	187	.25	1.39	30	77	13	.73	12
51 CK	3.6	2.7	5.3	5	2.2	25.9	< 1	51.1	1	3.5	9.3	36	6	20.4	8.3	9.2	15.5	1.86	6.9	1.3	34	135	22	1.07	26	73	10	.56	11
49 CK	5.1	5.7	10.5	9	5.0	54.6	1	115.9	4	5.4	11.4	57	1.0	38.7	13.1	18.7	32.3	3.83	16.7	2.6	57	198	.33	1.89	42	108	13	1.14	15
46 CK	7.0	3.1	6.8	7	3.3	32.5	< 1	62.4	2	3.2	9.8	45	8	25.7	10.0	10.6	17.9	2.32	10.9	1.9	42	203	.25	1.43	29	85	12	.73	15
43 CK	3.9	4.0	8.1	8	3.3	41.2	< 1	77.6	3	4.6	9.3	44	1.0	29.9	12.0	13.9	23.1	2.67	13.4	2.2	57	209	.34	1.95	35	101	.17	.97	15
40 CK	9	< 1	1.3	< 5	< 5	7	< 1	2.2	< 1	< 1	1	< 5	1	< 5	5.4	5	8	17	8	4	16	79	.09	49	11	29	06	.27	.05
37 CK	1.7	7	3.2	< 5	5	8.6	< 1	14.6	< 1	1.3	1.3	10	4	5.8	11.8	2.9	5.2	7.0	3.7	1.1	33	177	.27	1.34	28	67	08	.45	.07
35 CK	3.9	4.8	10.5	10	5.2	45.9	< 1	101.5	3	5.3	8.5	63	1.3	33.1	14.1	16.5	27.9	3.64	15.5	2.6	54	287	.37	2.08	42	120	17	1.27	20
34 CK	1.3	< 1	1.0	< 5	< 5	1	2.2	< 1	3	< 1	< 5	8	5	6.4	6	7	15	6	3	12	63	.09	43	12	27	06	.37	.04	
30 CK	4.5	3.8	7.8	7	3.5	41.4	< 1	158.7	3	4.8	8.4	49	9	28.2	12.1	13.8	24.0	2.94	12.3	2.1	55	216	.28	1.62	35	106	15	1.06	17
29 CK	8.6	6.2	13.7	1.2	6.4	61.8	< 1	161.4	3	7.2	13.9	81	1.3	43.4	18.8	20.2	37.7	4.44	20.3	3.2	78	306	.47	2.87	54	166	24	1.41	24
27 CK	10.3	7.4	15.6	2.0	7.8	81.5	< 1	147.7	6	10.3	12.0	97	1.8	55.9	20.9	26.3	47.9	5.77	25.2	3.9	89	378	.59	3.12	62	1.76	.29	1.82	.30
25 CK	16.5	8.7	22.0	4.9	17.0	20.1	6	123.8	1.5	14.3	2.9	137	2.5	162.6	32.0	38.6	74.8	84.3	34.8	6.5	15.3	60.3	.89	5.04	98	3.08	46	3.17	.47
25 CK B	16.7	9.0	24.1	5.1	18.2	121.0	5	122.0	1.2	14.8	3.1	133	25.4	161.3	32.7	38.8	73.7	85.5	35.6	6.1	15.0	61.9	.96	5.36	1.10	3.03	41	3.24	.49
23 CK	11.8	12.7	25.3	4.8	15.3	122.3	3	173.4	1.3	13.3	8.6	121	2.9	158.2	37.4	44.2	83.2	9.59	39.7	6.9	15.4	65.2	1.07	5.83	1.13	3.28	.52	3.03	.51
13 CK	20.6	11.1	25.2	2.5	14.6	128.6	2	315.6	9	13.1	13.3	194	3.0	98.8	36.4	45.1	76.1	9.22	37.1	6.5	14.8	57.4	.88	5.01	1.06	3.01	4.2	3.14	.46
12 CK	11.6	10.3	21.4	4.4	14.6	104.1	2	109.1	1.0	10.4	4.8	119	2.4	162.1	37.1	36.7	70.7	8.00	32.9	5.9	15.2	5.96	1.00	6.02	1.11	3.68	.51	3.47	.52
3 CK	12.8	9.7	19.1	2.4	9.8	98.3	2	227.0	7	11.2	12.2	126	1.9	75.6	26.8	33.5	58.7	7.10	28.3	5.0	10.8	4.10	.73	3.93	.77	2.23	.34	2.44	.38

Tab. 2. Vsebnosti slednih prvov v istih vzorcih kot v tab.1. Analizirano v istem laboratoriju kot navedeno v tab. 1 z analitskim paketom »Whole Rock Analysis« (ICP-MS - Group 4B-REE).

Tab. 2. Contents of trace elements in the same samples as in tab.1 - analysed in the same laboratory as in tab.1. - »Whole Rock Analysis« (ICP-MS - Group 4B-REE).

vz/smp	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ni ppm	As ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	Ag ppm	Au ppb	Hg ppm	Tl ppm	Se ppm
103 CK	1.1	28.2	22.9	101	37.8	5.1	.3	.2	.3	.1	<.5	.13	.4	.9
100 CK	1.0	26.2	23.2	93	40.0	5.2	.4	.2	.3	.1	<.5	.12	.3	1.0
97 CK	3.9	20.8	16.5	69	32.1	8.0	.3	.3	.3	.1	<.5	.12	.5	2.3
95 CK	8.9	8.1	8.2	20	8.5	4.7	.2	.3	.2	<.1	1.5	.09	.1	.5
92 CK	7.8	3.3	1.7	9	2.6	2.5	.1	.2	.2	<.1	<.5	.05	<.1	<.5
91 CK	7.1	6.3	4.3	6	5.4	3.8	<.1	.3	.3	<.1	.9	.06	.1	<.5
90 CK	7.8	3.3	1.9	16	3.7	2.9	<.1	.2	.4	<.1	<.5	.06	<.1	<.5
84 CK	1.6	.5	.4	57	1.4	.9	<.1	<.1	<.1	<.1	<.5	.02	<.1	<.5
82 CK	12.7	7.0	6.2	12	5.6	5.0	.2	.4	1.0	<.1	.6	.07	.1	.7
79 CK	10.3	11.1	8.3	9	8.3	6.9	.1	.4	.2	<.1	2.1	.08	.1	.8
74 CK	18.9	11.9	8.4	16	8.4	7.3	.1	.6	.2	<.1	2.3	.09	.1	1.2
73 CK	14.0	3.7	2.2	15	2.9	5.1	<.1	.3	.1	<.1	.7	.04	<.1	<.5
72 CK	11.9	4.9	2.6	17	3.7	5.0	.1	.3	.1	<.1	2.2	.06	.1	<.5
70 CK	8.1	6.9	8.5	8	5.4	7.1	<.1	.2	.2	<.1	1.9	.07	.1	.6
68 CK	8.5	4.4	3.6	18	3.4	5.6	.1	.2	.1	<.1	.9	.05	.1	<.5
67 CK	12.8	7.0	8.2	12	7.3	8.6	<.1	.4	.2	<.1	.5	.07	.1	.7
63 CK	8.8	11.4	16.4	5	9.5	11.9	.1	.4	.2	<.1	1.7	.08	.1	1.1
60 CK	5.9	5.9	5.8	62	6.8	6.9	.3	.2	.1	<.1	.8	.06	.1	.9
59 CK	6.4	11.0	13.4	8	6.6	8.7	.2	.3	.2	<.1	.7	.10	.1	.7
58 CK	9.5	6.5	5.8	37	8.7	8.2	.2	.3	.1	<.1	.6	.07	.1	1.2
57 CK	13.6	14.6	13.9	13	13.5	12.1	.2	.6	.2	.1	1.5	.11	.2	1.4
55 CK	9.6	11.4	13.0	27	11.4	10.0	.2	.4	.3	.1	1.7	.16	.1	1.3
51 CK	10.2	9.4	8.3	24	10.6	10.9	.2	.3	.2	<.1	1.0	.09	.1	1.4
49 CK	14.5	18.7	23.6	32	27.0	17.9	.7	.7	.4	.1	1.9	.17	.2	1.9
46 CK	14.3	13.1	20.4	35	22.5	23.2	.3	.4	.2	<.1	2.8	.13	.1	1.9
43 CK	9.6	16.9	15.0	43	15.2	13.6	.2	.6	.3	.1	2.0	.13	.1	1.2
40 CK	2.5	.7	1.2	466	17.0	1.2	.9	<.1	<.1	<.1	<.5	.14	<.1	<.5
37 CK	5.0	4.6	5.1	273	18.0	3.7	.8	.1	.1	<.1	<.5	.05	<.1	<.5
35 CK	5.0	15.9	11.7	46	14.3	13.1	.8	.3	.4	<.1	1.9	.12	.1	1.1
34 CK	5.7	4.8	1.1	410	118.1	1.3	.4	<.1	.1	<.1	<.5	.10	<.1	<.5
30 CK	8.2	15.2	12.2	46	16.0	15.0	.3	.4	.3	<.1	<.5	.12	.1	1.3
29 CK	11.2	23.5	23.1	54	27.6	23.9	.7	.8	.4	.1	<.5	.21	.1	2.7
27 CK	6.3	23.1	17.8	110	24.8	18.2	.6	.7	.5	.1	1.0	.17	.2	2.4
25 CK B	1.1	29.4	19.4	108	45.6	7.2	.3	.3	.4	.1	.8	.20	.2	<.5
25 CK A	.9	28.1	19.6	104	49.2	7.5	.3	.3	.4	.1	1.6	.18	.2	<.5
23 CK	4.7	25.1	38.0	264	32.1	13.1	1.0	.7	.6	.1	1.1	.22	.5	1.5
13 CK	10.2	41.0	33.3	51	45.2	20.9	.9	1.8	.6	.1	.8	.27	.2	2.7
12 CK	2.5	26.2	29.6	150	28.2	16.6	1.1	.6	.4	.1	1.4	.20	.6	3.0
3 CK	8.5	28.4	28.0	117	33.8	28.0	.8	.8	1.2	.1	1.0	.24	.2	2.9

Tab. 3. Vsebnosti slednih prvin v istih vzorcih kot v tab.1. Analizirano v istem laboratoriju kot v tab.1 z analitskim paketom »Whole Rock Analysis« (ICP-MS - Group 1DX).

Tab. 3. Contents of trace elements in the same samples as in tab.1 - analysed in the same laboratory as in tab.1. - »Whole Rock Analysis« (ICP-MS - Group 1DX).

količino anorganskih snovi. Nadalje lahko sklepamo tudi na odvisnost med kemično sestavo in vsebnostjo anorganskih prvine si v lignitu oziroma njegovo pepelnostjo. V drugem delu obravnavamo sledne prvine na stanje »celotnega lignita«. Za primerjavo podajamo za sledne prvine nekatere povprečne vrednosti, med katerimi smo izbrali premože sveta (iz Valković, 1983 in iz Taylor et al., 1998) in premože ZDA (iz Valković, 1983) ter tla sveta (iz Taylor et al., 1998) in tla Slovenije (Andjelov, 1993). Vertikalna členitev lignita na osnovi njegovih petrografskih značilnosti je povzeta po Markiču & Sachsenhoferju (1997). Na podlagi korelacij med pepelnostjo in koncentracijami posameznih elementov se dotikamo vprašanja oblik njihovega nastopanja.

Preračun vsebnosti oksidov podrejenih prvin na stanje »čiste anorganske snovi«

Preračun vsebnosti oksidov podrejenih prvin na stanje »čiste anorganske snovi« smo izvedli tako, da smo omenjeno stanje privzeli kot vsoto oksidov podrejenih prvin od SiO_2 do Cr_2O_3 ter Ba, Ni in Sc v tabeli 1. Razlika do celotne premože snovi predstavlja žaroizguba (LOI). Kot je prikazano v tabeli 1 (stolpec SUM), vsota med skupno vsebnostjo elementov od SiO_2 do Sc in žaroizgubo dejansko ni točno 100 %, ker so prej omenjeni elementi in LOI določeni analitsko, vendar so razlike minimalne (<1 %). Razlika med celotno premože snovjo in analizirano žaroizgubo (100 % - LOI) lahko primerjamo z vrednostmi za vsebnosti

visokotemperaturnega pepela, ki so bile za iste vzorce analizirane predhodno (Markič & Sachsenhofer, 1997). Korelacija med obema merama količine anorganskih snovi, to je med »100 % - LOI« in analizirano pepelnostjo, je izrazito tesna ($R^2 = 0,99$). Zato bomo tudi za omenjeno razliko »100 % - LOI« uporabljali izraz pepelnost.

Preračunane vsebnosti oksidov glavnih prvin ter Ba, Ni in Sc podajamo skupaj z LOI, analizirano visokotemperaturno pepelnostjo in pepelnostjo, izračunano kot »100 % - LOI«, v tabeli 4. Korelacijske koeficiente med obravnavanimi kemičnimi parametri podajamo v tabeli 5, korelacijske grafe med obema pepelnostima, med pepelnostjo (100 % - LOI) in vsebnostmi posameznih oksidov podrejenih prvin ter med vsebnostmi posameznih oksidov pa na sliki 2.

Porazdelitev oksidov podrejenih prvin v anorganskem delu lignita v profilu P-9k/92

Iz tabele 4 je razvidno, da so v anorganski snovi najpomembnejši naslednji štirje oksidi: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 in CaO in sicer v vzorcih iz talnine, lignitnega sloja in krovnine v mejah, kot so navedene v tabeli 6.

Porazdelitev vsebnosti navedenih oksidov v obravnavanem profilu od talnine, skozi lignitni sloj, do krovnine prikazujemo na sliki 3. V anorganski snovi pada vsebnost $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ od spodaj navzgor. Izjema so vzorci 34, 37, 40, 58, 60 in 84, ki predstavljajo psevdomorfnost Fe mineralizacijo po ksilitu (34 in 40), Fe meljevec (37), drobnodetrin karbominerit (58), karbominerit z limonitnimi (?) kongrecijami (60) in lapornati vložek (84). Od spodaj navzgor, do meje med členoma II-c in III-a, pada vsebnost $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ enakomerno od skoraj 90 % do 70 %, v členih III-a in III-b, ki predstavljata lignit z najnižjo pepelnostjo, pa je spremenljiva, od 35 % do 70 %. V krovlini je delež $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ zopet izrazito visok, med 80 in 85 %.

V lignitnem sloju so vsebnosti $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ najnižje v anorganski snovi tistih vzorcev lignita, ki imajo najnižjo pepelnost (sl. 2 – grafa 2 in 3). Korelacija ($R^2 = 0,89$) med vsebnostjo $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ v anorganski snovi in pepelnostjo celotne premoške substance velja do pepelnosti okoli 25 %. V tem območju narašča delež $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ od 35 do 80 %. V območju pepelnosti nad 25 % je delež $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ neodvisen od pepelnosti in znaša od 75 do 90 %.

Kot vidimo iz preostalih grafov na sliki 2, je meja pepelnosti pri 20 do 25 % značilna »pregrada« tudi za vsebnosti nekaterih drugih oksidov, kot so Fe_2O_3 , CaO, MgO, K_2O , TiO_2 , MnO. (Za slednje tri glej korelacijske koeficiente z SiO_2 in Al_2O_3 v tabeli 5). Iz razmerij med vsebnostjo navedenih oksidov podrejenih prvin in pepelnostjo lahko posameznim podrejenim prvinam pripišemo njihovo afiniteto do vezave na organski del premoga, do vezave na mineralni del premoga, ali do vezave tako na organski kot na mineralni del premoga. V tem smislu kažeta SiO_2 in Al_2O_3 , ki sta med seboj v tesni korelaciji ($R^2=0,92$) (sl. 2 – graf 11), izrazito afiniteto do vezave na mineralni del premoga.

Vsebnosti CaO so izrazito nizke v anorganski snovi talnine in krovnine (sl. 3). V anorganski snovi lignita so obratno sorazmerne z vsebnostjo $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Od spodaj navzgor, do meje med členoma II-c in III-a, enakomerno naraščajo od 2 % do 10 %. V členih III-a in III-b so spremenljive in znašajo večinoma od 10 do 30 %. Izstopajoče vrednosti kažejo vzorci 68, 72, 73, 84, 90 in 92. Iz osnovnega popisa vrtine in mikropektrografske analize (Markič in Sachsenhofer, 1997) je razvidno, da pripadajo ti vzorci izrazito gelificiranemu lignitu (68, 72, 90 in 92), ksilitnemu lignitu z visokim deležem tekstinita-A in tekstoulminita-A (73) in že omenjenemu lapornatemu vložku (84). Pepelnost vseh navedenih vzorcev, razen vzorca 84, je nizka – pod 10 %.

V tabeli 1 so navedene vrednosti za C_{tot} in C_{org} . Razlika med njima je anorganski ogljik (C_{anorg}). Delež C_{anorg} v primerjavi s C_{tot} je zlasten le v vzorcih 25, 34, 37 in 40, v katerih znaša ta delež od 33 do 44 %, v vzorcu 84 (82 %) in v vzorcih 100 in 103 (9 in 19 %). V vseh ostalih vzorcih je delež C_{anorg} pod 1,5 %. Vzorec 25 je makrolitološko opredeljen kot lapor (reakcija s HCl). Ker vsebuje znatni delež $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (78 %), razmeroma nizek delež $\text{MgO} + \text{CaO}$ (7 %) in daje s HCl blago reakcijo, ga podrobneje opredeljujemo kot laporasti glinavec. »Čistemu« laporju pripada vzorec 84, ki vsebuje 87,5 % CaO. Za vzorca 34 in 40 (Fe mineralizacija ksilita) in za vzorec 37 (Fe meljevec) menimo, da gre za sideritno (FeCO_3) mineralizacijo. Vzorca 100 in 103 sta podobna vzorcu 25, vendar s še bolj izrazito glinasto sestavo ($(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 84 %).

Razmerje med CaO in C_{anorg} je zanimivo za s CaO izstopajoče vzorce 68, 72 in 73 ter 90 in 92, ki imajo pepelnost pod 10 % in neznatni delež C_{anorg} (pod 1 %). Del CaO (in

Litol. št. Litol. unit	Vzorec Sample N ^o	Globina Depth (m)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Ba (%)	Ni (%)	Sc (%)	SUM (%)	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ (%)	LOI (%)	Pep. Ash (calc.) (%)	Pep. Ash (an.) (%)	
KROVINA HANG.W.	103 CK	453,85	61,82	21,18	8,67	2,13	1,46	0,60	2,73	0,89	0,20	0,24	0,02	0,037	0,004	0,002	100,00	83,01	16,40	83,60	ni	
	100 CK	455,45	63,20	21,20	7,14	2,15	1,61	0,60	2,81	0,88	0,20	0,16	0,02	0,037	0,005	0,002	100,00	84,40	18,30	81,70	analiz	
	97 CK	458,70	59,13	20,56	12,28	2,39	1,40	0,41	2,74	0,83	0,15	0,05	0,02	0,030	0,005	0,002	100,00	79,69	41,30	58,70	irano	
	95 CK	458,50	43,23	24,78	14,25	5,51	7,09	0,48	2,62	0,69	0,17	0,07	0,01	0,092	0,014	0,002	100,00	68,01	85,30	14,70	17,21	
	92 CK	462,35	21,78	15,73	16,14	13,11	29,25	1,61	1,41	0,40	0,20	0,20	0,20	0,02	0,093	0,040	0,002	100,00	37,52	94,60	5,40	8,2
	91 CK	464,25	33,68	21,59	17,01	7,63	15,72	0,82	1,99	0,70	0,59	0,12	0,05	0,073	0,023	0,002	100,00	55,27	91,30	8,70	13,43	
	90 CK	465,85	19,84	15,04	19,84	10,68	31,18	1,31	1,09	0,44	0,22	0,22	0,22	0,02	0,072	0,044	0,002	100,00	34,89	94,60	5,40	7,38
III b	84 CK	474,65	0,38	0,20	8,11	2,08	87,51	0,04	0,04	0,02	0,07	1,54	0,00	0,015	0,004	0,000	100,00	0,57	44,20	55,80		
	82 CK	477,55	34,85	22,27	18,83	3,75	16,02	0,62	2,50	0,62	0,31	0,10	0,04	0,064	0,021	0,002	100,00	57,12	90,00	10,00	13,32	
	79 CK	482,40	43,71	25,42	14,73	2,54	8,63	0,81	2,54	0,76	0,70	0,05	0,03	0,076	0,011	0,003	100,00	69,13	81,00	19,00	22,98	
	74 CK	490,90	42,38	26,12	15,38	2,42	8,43	0,66	2,59	0,72	1,10	0,06	0,03	0,096	0,011	0,003	100,00	68,50	82,10	17,90	23	
	73 CK	492,25	23,31	17,97	20,10	4,28	29,94	1,92	1,26	0,64	0,21	0,21	0,02	0,051	0,043	0,004	100,00	41,28	93,40	6,60	8,28	
	72 CK	493,65	20,91	16,41	19,29	4,33	34,44	2,34	1,28	0,54	0,18	0,18	0,02	0,059	0,036	0,004	100,00	37,32	92,80	7,20	9,42	
	70 CK	495,65	40,10	25,55	15,34	2,53	11,86	0,71	2,29	0,79	0,63	0,08	0,02	0,071	0,016	0,002	100,00	65,64	87,30	12,70	16,24	
III a SEAM	68 CK	498,45	28,67	21,46	12,53	3,60	28,67	2,40	1,37	0,69	0,34	0,17	0,02	0,043	0,034	0,002	100,00	50,12	93,10	6,90	8,57	
	67 CK	500,15	34,36	22,22	23,87	2,48	12,88	1,16	1,73	0,74	0,41	0,08	0,01	0,040	0,017	0,003	100,00	56,57	87,80	12,20	16,11	
	63 CK	506,70	46,61	27,06	11,68	2,14	7,88	0,75	2,36	0,91	0,48	0,05	0,01	0,056	0,011	0,002	100,00	73,67	80,90	19,10	22,83	
	60 CK	511,75	28,39	17,46	33,33	2,07	14,67	1,04	1,28	0,56	0,16	0,06	0,02	0,050	0,016	0,002	100,00	45,85	87,20	12,80	19,15	
	59 CK	513,45	46,64	28,03	8,30	2,49	9,54	0,95	2,55	0,89	0,47	0,06	0,01	0,058	0,012	0,002	100,00	74,67	83,10	16,90	19,06	
	58 CK	515,40	24,94	14,70	40,18	2,03	14,43	1,08	1,22	0,47	0,07	0,81	0,02	0,024	0,016	0,001	100,00	39,64	84,40	15,60	21,49	
	57 CK	516,75	42,76	25,99	15,96	2,10	8,90	0,81	2,21	0,86	0,27	0,05	0,03	0,041	0,016	0,003	100,00	68,75	81,00	19,00	22,1	
II b LIGNITNI SLOJ / LIGNITE SEAM	55 CK	519,20	48,38	25,16	12,08	2,08	7,79	0,90	2,31	0,90	0,28	0,05	0,02	0,042	0,009	0,002	100,00	73,54	78,60	21,40	25,17	
	51 CK	526,20	42,89	24,51	16,50	2,31	9,28	1,09	2,37	0,79	0,12	0,06	0,04	0,039	0,019	0,002	100,00	67,39	83,10	16,90	19,92	
	49 CK	529,55	49,67	27,67	11,49	1,93	4,34	0,71	2,85	0,88	0,34	0,03	0,02	0,044	0,013	0,003	100,00	77,34	70,10	29,90	34,53	
	46 CK	534,50	45,27	25,27	15,52	2,13	6,67	1,12	2,67	0,80	0,37	0,11	0,01	0,049	0,018	0,002	100,00	70,54	81,10	18,90	20,88	
	43 CK	538,40	48,13	28,33	9,05	2,38	6,42	1,17	3,16	0,88	0,34	0,05	0,02	0,048	0,013	0,003	100,00	76,46	78,90	21,10	24,97	
	40 CK	541,80	0,04	0,09	88,66	1,19	7,88	0,11	0,04	0,02	0,20	1,77	0,01	0,006	0,004	0,000	100,00	0,12	43,30	56,70	58,22	
	37 CK	544,20	2,57	1,76	86,00	0,84	5,86	0,11	0,22	0,05	0,29	2,26	0,01	0,014	0,005	0,003	100,00	4,34	36,50	63,50	64,59	
I TALNINA FOOTW.	35 CK	546,50	52,23	28,77	6,62	2,36	4,51	0,93	3,04	0,93	0,46	0,04	0,02	0,054	0,015	0,003	100,00	81,01	76,00	24,00	30,3	
	34 CK	547,60	0,17	0,07	88,83	1,17	7,41	0,02	0,03	0,02	0,28	1,93	0,05	0,006	0,020	0,000	100,00	0,23	38,90	61,10	61,83	
	30 CK	552,60	48,05	27,63	10,85	2,45	4,76	1,23	2,95	0,86	1,04	0,05	0,01	0,094	0,013	0,003	100,00	75,69	77,70	22,30	25,08	
	29 CK	553,85	51,50	26,36	12,03	2,11	2,53	0,86	3,12	0,89	0,48	0,03	0,02	0,068	0,008	0,003	100,00	77,85	66,00	34,00	39,26	
	27 CK	556,40	56,77	26,61	7,38	1,95	1,85	0,76	3,35	0,94	0,28	0,03	0,01	0,055	0,012	0,003	100,00	83,38	60,30	39,70	45,95	
	25 CK B	558,00	58,39	19,74	9,43	3,03	3,80	1,19	2,93	1,08	0,18	0,14	0,01	0,048	0,006	0,002	100,00	78,13	13,40	86,60	90,92	
	25 CK A	558,00	58,68	19,73	9,29	3,02	3,62	1,19	2,93	1,09	0,25	0,13	0,01	0,048	0,007	0,002	100,00	78,41	13,70	86,30	90,92	
23 CK	560,05	63,70	26,12	3,17	1,37	0,83	0,44	3,07	1,10	0,12	0,01	0,02	0,039	0,007	0,002	100,00	89,82	31,00	69,00	76,25		
13 CK	572,80	59,82	28,12	3,16	1,81	1,23	0,64	3,73	1,04	0,33	0,02	0,02	0,069	0,011	0,003	100,00	87,94	41,50	58,50	not		
12 CK	562,50	60,40	21,48	10,18	1,58	1,60	0,54	2,90	1,03	0,13	0,10	0,01	0,037	0,005	0,002	100,00	81,88	30,60	69,40	anally		
3 CK	568,10	58,33	27,70	5,27	1,86	1,37	0,63	3,46	0,98	0,27	0,04	0,02	0,063	0,008	0,003	100,00	86,03	48,80	51,20	sed		

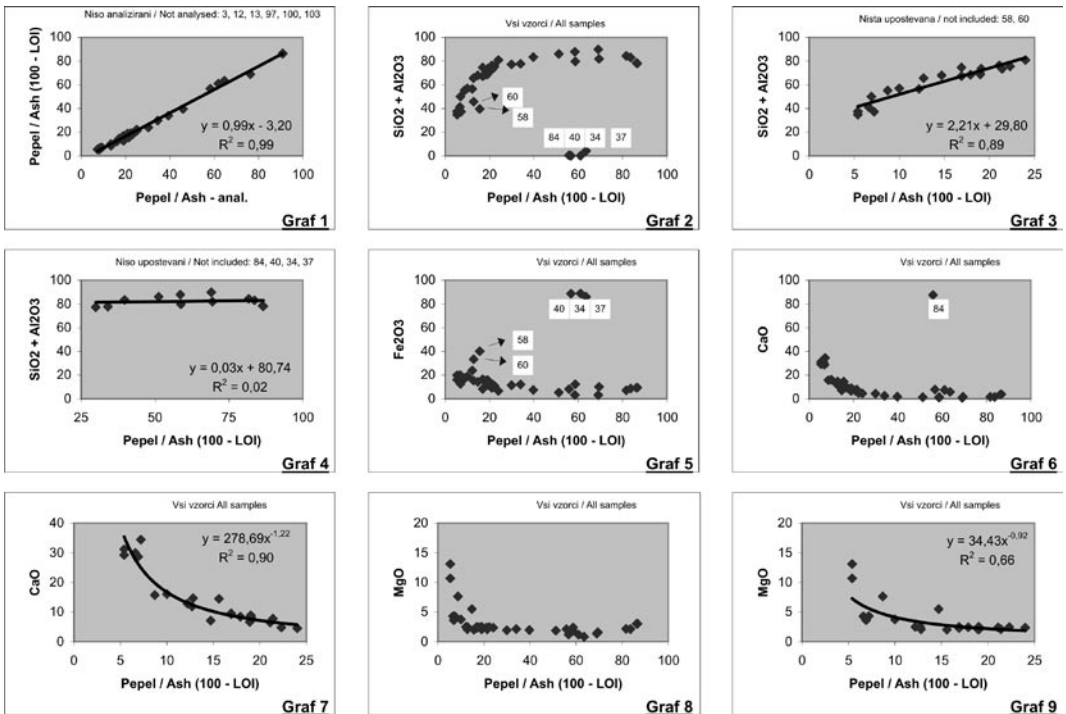
Tab. 4. Vsebnosti oksidov podrejenih prvov ter Ba, Ni in Sc, preračunane na stanje »čiste (suhe) anorganske snovi«. Razdelitev na člene I do III enaka kot na sliki 3. Pepelnost (na suho stanje) je izražena kot analitiška vrednost (Pep. an.) in računsko kot »100% - LOI« (Pep. calc.).

Tab. 4. Contents of minor element oxides, Ba, Ni and Sc, recalculated on the »dry inorganic matter« basis. Segmentation into units I to III as in fig. 3. Ash contents (dry basis) are expressed as analytical values (Ash an.) and as calculated values from 100% - LOI (Ash calc.), respectively.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Ba	Ni	Sc
SiO ₂	1,00	0,83	-0,74	-0,22	-0,62	0,01	0,96	0,96	0,13	-0,78	-0,08	0,32	-0,40	0,57
Al ₂ O ₃		1,00	-0,78	-0,05	-0,49	0,26	0,89	0,89	0,39	-0,91	0,03	0,60	-0,06	0,76
Fe ₂ O ₃			1,00	-0,15	-0,02	-0,32	-0,75	-0,78	-0,13	0,87	0,13	-0,53	0,00	-0,66
MgO				1,00	0,34	0,42	-0,17	-0,17	0,06	-0,21	0,19	0,52	0,72	0,12
CaO					1,00	0,21	-0,61	-0,56	-0,21	0,30	-0,11	-0,09	0,40	-0,23
Na ₂ O						1,00	0,02	0,20	-0,05	-0,43	-0,09	0,35	0,73	0,54
K ₂ O							1,00	0,93	0,26	-0,81	-0,02	0,47	-0,33	0,63
TiO ₂								1,00	0,14	-0,86	-0,09	0,39	-0,24	0,68
P ₂ O ₅									1,00	-0,27	0,13	0,69	-0,04	0,22
MnO										1,00	-0,05	-0,64	-0,14	-0,81
Cr ₂ O ₃											1,00	0,13	0,29	0,06
Ba												1,00	0,33	0,57
Ni													1,00	0,29
Sc														1,00

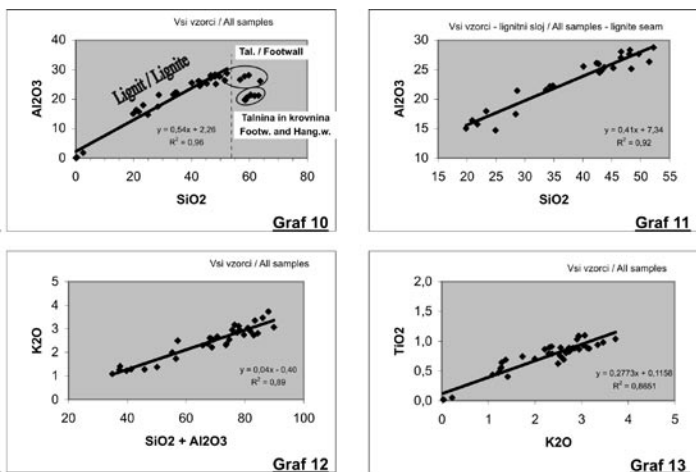
Tab. 5. Korelacijski koeficienti (Pearsonovi) med vsebnostmi oksidov podrejenih prvin iz tabele 4; tesnejše korelacije (>0,6) so označene poudarjeno.

Tab. 5. Pearson's correlation coefficients between contents of minor element oxides from table 4; closer correlations (>0,6) are in bold.



Sl. 2. Korelacijski grafi: med analitsko določeno visokotemperaturno pepelnostjo in pepelnostjo, izračunano iz žarozgube (100 % - LOI) (graf 1), med pepelnostjo (100 % - LOI) in oksidi podrejenih prvin (grafi 2–9) ter med izbranimi oksidi podrejenih prvin (grafi 10–13). Glej geokemični prehod (bariero) pri pepelnosti 20 – 25 % (grafi 2–9).

Fig. 2. Correlation graphs: between analysed high-temperature ash content and ash content calculated as 100 % - LOI (graph 1), between ash content (as 100 % - LOI) and oxides of minor elements (graphs 2–9), and between selected oxides of minor elements (graphs 10–13). Note geochemical threshold at the 20 – 25 % ash content in graphs 2–9.



Slika 2 – nadaljevanje.
Figure 2 – continuation.

Litol. člen Litol. unit	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)
Krovnina Hang. wall	59 - 62	21	7 - 12	1 - 2
Lignitni sloj Lignite seam	20 - 52	15 - 29	6 - 24	2 - 34
Talnina Footwall	57 - 64	20 - 28	3 - 10	1 - 4

Tab. 6. Razponi vsebnosti najpomembnejših oksidov podrejenih prvin (iz tab. 4) v anorganski snovi preiskanih vzorcev v talnini, lignitnem sloju in krovnini.

Tab. 6. Ranges of contents of most important minor element oxides (from tab. 4) in inorganic matter of investigated samples from the footwall, lignite seam, and from the hanging-wall.

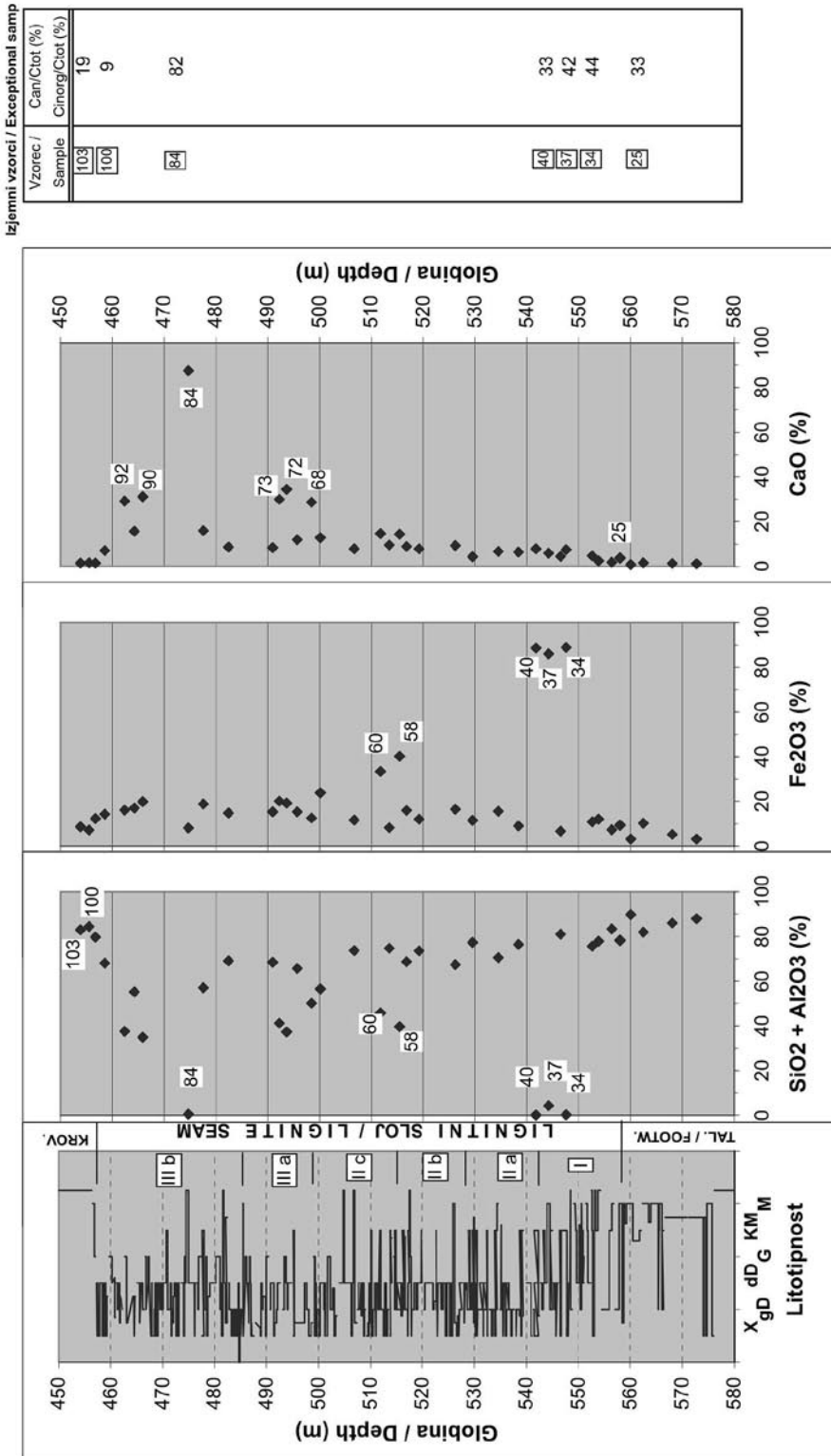
MgO) bi lahko vezali na montmorillonit, zlasti za vzorca 90 in 92, ki vsebujeta 11 in 13 % MgO, vendar tej predpostavki nasprotuje dejstvo, da med MgO in SiO₂ + Al₂O₃ ni korelacije, med CaO in SiO₂ + Al₂O₃ pa je ta negativna (tab. 5). Zato sklepamo, da je v nizkopepelnih vzorcih 68, 72 in 73 ter 90 in 92 Ca vezan predvsem v organske molekule premoga, v tako imenovane organsko-kovinske komplekse. Omenjena vezava je za Ca dokaj značilna (npr. Ward, 2002) in jo za zasavski premog omenja tudi Uhan (1993).

Vsebnosti Fe₂O₃ so najnižje v anorganski snovi talnine in krovnine, večinoma pod 10 %. V anorganski snovi lignita so nekoliko višje, večinoma med 10 in 20 %. Graf 5 na sliki 2 kaže pet vzorcev s povišano vsebnostjo Fe₂O₃, to je vzorce 34, 37, 40, 58 in 60. Za vzorce 34, 37 in 40 iz spodnjega dela lignit-

nega sloja sklepamo na sideritno mineralizacijo, ker vsebujejo vsi trije znatni delež C_{anorg}. Vzorca 58 in 60 vsebujeta verjetno limonit, ni pa izključena tudi delna vezava v organsko-kovinske komplekse, saj sta oba vzorca razmeroma nizkopepelna.

Interpretacija vplivnih dejavnikov na kemično sestavo podrejenih prvin

Na podlagi vsebnosti in porazdelitve podrejenih prvin ter širše geološke zgradbe ozemlja (Brezigar, 1985/86) zaključujemo, da izvirata Si in Al iz andezitno-tufskega ozemlja južno od Velenjskega bazena. Prinos tega materiala je bil znaten predvsem v začetni fazi nastajanja paleošotišča, to je v času sedimentacije členov I, II-a in spodnjega dela člena II-b. Menimo, da je bil v tem času še vedno razmeroma aktiven Šoštanjski prelom, da je bil energetski nivo okolja sedimentacije relativno visok in da je bilo znatno tudi preperevanje, ki je v znatnejši meri prizadelo južno andezitno tufsko zaledje (soliflukcija) kot pa severno karbonatno zaledje (kemično raztapljanje). Za to razlago govori razmeroma visoka, a navzgor padajoča pepelnost lignita. S postopnim prehodom se je nato splošna tektodinamika ozemlja umirila, kar je ob enakomernem razmerju med pogrezanjem in akumulacijo paleobiomase vodilo v nastajanje vse bolj »čistega« lignita. Dreniranje vode, ki je napajala akumulirano biomaso, se je zmanjšalo. Povečala se je torej vplivnost kemizma vode na biomaso v topogenem evtrofem šotiščnem okolju. Zaradi zmanjšanega donosa andezitno-tufskega



Sl. 3. Litotipnost lignita v vrtni P-9k/92 (levo) in porazdelitev vsebnosti najpomembnejših oksidov podrejenih prvin v anorganski snovi vzorcev celotne kamnine oziroma celotnega lignita (vzorci CK – iz tab. 4). Sloj je razdeljen v člene I, II a,b,c in III a,b (Markič & Sachsenhofer, 1997). Litotipi lignita: X – ksilitni, gD – ksilodetrirni (grobodetrirni), dD – drobnodetrirni, G – gelificirani, KM – mineralno bogati lignit, M – minerit (lapor, glina). Označeni so izjemni vzorci. Na desni je prikazan delež C_{anorg} .

Fig. 3. Lithotype log of lignite in the P-9k/92 borehole (left) and contents of most important minor elements oxides in inorganic matter of whole rock / whole lignite samples (CK samples from tab. 4). The seam is differentiated into units I, II a,b,c in III a,b (Markič & Sachsenhofer, 1997 – see also tab. 4). Lignite lithotypes: X – xylitic, gD – xylo-detrital (coarse detrital), dD – fine detrital, G – gelified, KM – mineral-rich, M – minerite (marl, clay). Signed are exceptional samples. Note portions of C_{anorg} (C_{anorg}/C_{tot}) on the right.

materiala z juga ter kemijskega raztapljanja obširnega karbonatnega ozemlja na severu je bila ta voda opredeljena zlasti z alkalnim Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- kemizmom, do neke mere tudi z raztopljenimi Fe^{2+} ioni in raztopljenim sulfatom SO_4^{2-} . Šotiščna okolja, opredeljena s tovrstnim kemizmom, so na splošno znana kot Ca-bogata topogena evtrofna okolja. V alkalnih okoljih je delovanje mikroorganizmov in gliv izrazitejše kot v oligotrofnih ombrogenih visokih barjih, ki so geokemično kislejša. Encimsko delovanje mikroorganizmov (encimi so beljakovine, ki imajo pri biokemičnih procesih značaj katalizatorjev) pospešuje biokemično diagenozo organske mase, kar se odraža v povišani gelifikaciji izhodiščnih rastlinskih komponent, redukciji sulfatov v sulfide (nastanek pirita/markazita) in izhajanju plinskih komponent. Če gelifikaciji sledi semifuzinitizacija (zmerna oksidacija; nastanek maceralov tekstinita-B, semifuzinita, semidegradofuzinita, makrinita), postane premoška masa kemično-reakcijsko inertna, a povišano porozna in s tem znatneje akumulativna za pline, ki diagenetsko nastajajo v spremljajočih, zlasti spodaj ležečih plasteh, ali pa v to porozno sredino prihajajo po prelomih in razpokah iz oddaljenejših geoloških teles. Za morebitno iskanje povezav med kemizmom premoga in plinskimi lastnostmi je verjetno smiselno iskati povezave s Ca kemizmom.

Vsebnosti slednih prvin v lignitu v profilu P-9k/92

Okvirne vsebnosti slednih prvin (v ppm, za Au v ppb) v talnini, posameznih členih lignitnega sloja in v krovlini podajamo v tabeli 7. Predstavljeni razponi so pregledno zaokroženi iz podatkov v tabelah 1 in 2. V kolonah od leve proti desni so sledne prvine navedene po vrstnem redu upadanja njihovih utežnih vsebnosti. V spodnji vrstici tabele 7 so naštetih vzorci, ki jih v zgoraj navedenih razponih vsebnosti slednih prvin ne upoštevamo, ker kažejo izstopajoče vsebnosti Fe_2O_3 in CaO (sl. 3) in hkrati tudi izstopajoče visoke (v poudarjenem tisku) ali izstopajoče nizke vsebnosti obravnavanih elementov. Podrobne podatke o slednih prvinah v teh vzorcih najdemo v tabelah 2 in 3. V zgornjem delu tabele 7 navajamo nekatera povprečja, in sicer za premore sveta (po dveh virih podatkov), za premore ZDA, za tla sveta in za tla Slovenije.

Iz tabele 7 predstavljamo najprej glavne značilnosti za velenjski lignit, v naslednjem poglavju pa podajamo še primerjavo z omejenimi povprečji.

V talnini in krovlini velenjskega lignitnega sloja je večina slednih prvin zmerno ali znatno obilnejša kot v samem sloju (členi I do III-b). Omenjena trditev ne velja za Mo in U, ki sta v talnini in krovlini nekoliko osiromašena, in za As, ki ga je v talnini približno enako kot v najspodnejših dveh lignitnih členih I in II-a ter v krovlini približno enako kot v najzgornejših dveh lignitnih členih III-a in III-b.

V lignitnem sloju padajo vsebnosti slednih prvin večinoma od spodaj navzgor in sicer najbolj izrazito od člena I do člena II-c. Pripomniti je, da od spodaj navzgor pada tudi pepelnost lignita, narašča pa stopnja gelifikacije. Izjema v smislu padanja vsebnosti od spodaj navzgor so Ba, Sr, in Zn, ki so v členih III-a in III-b nekoliko obogateni ali v približno enakih vsebnostih kot v spodnjih členih. Enakomerne vsebnosti skozi celotni lignitni sloj pa izražata Mo in U.

Za Mo in U, ki ne kažeta obogatitve v anorgansko bogatih sedimentih, temveč celo osiromašenje, lahko sklepamo, da sta vezana predvsem na organsko snov. Organsko afiniteto dodatno potrjuje dejstvo, da sta oba elementa obogatena v vzorcih 68, 72 in 73, rahlo tudi v 90 in 92, ki so vsi izrazito nizkopepelni (pod 10 % pepela). Vsaj delno organsko afiniteto pripisujemo tudi As.

Glede na opazno obogatitev Ba, Sr in Zn v zgornjem, na splošno nizkopepelnem delu lignitnega sloja (člena III-a in III-b) v primerjavi s spodnjim delom (člena I in II), bi lahko sklepali na vsaj delno afiniteto do nastopanja teh elementov v organski snovi lignita. Toda temu nasprotuje dejstvo, da so vsi trije elementi znatno osiromašeni v vzorcih 68, 72, 73 ter 90 in 92, ki so izrazito nizkopepelni (pod 10 % pepela). Ponovimo pa naj, da kažeta v teh vzorcih organsko afiniteto Ca in Mg, in omenimo, da je organsko afiniteto Ba in Sr v zasavskem premogu ugotovil Uhan (1993).

Afinitete nastopanja ne moremo podati za Se, Cd, Hg in Au, ker so vsebnosti teh prvin izredno nizke.

Za vse druge prvine, to je (po abecednem redu) Ce, Co, Cs, Cu, Ga, La, Nd, Ni, Pb, Rb, Th, V, Zr in Y sklepamo, da imajo afiniteto do nastopanja v anorganski snovi.

Mnogo večje število prvin z anorgansko afiniteto kot število prvin z organsko afinite-

Tab. 7. Razponi vsebnosti slednih prvih (v ppm; za Au v ppb, pregledno zaokroženo) vzorcev celotne kamnine (CK) iz talnine, posameznih členov lignitnega sloja in krovnine v profilu P-9k/92 (vsebnosti so pregledno zaokrožene). V razponih niso upoštevani vzorci z izstopajočimi vsebnostmi Fe₂O₃ in CaO (sl. 3) in hkrati Ba in Ni tudi tab. 1). Kratice za nekatera poprečja pomenijo: PS¹ - premogi sveta (iz: Taylor et al., 1998; p.272; po: Swaine, 1990 in Bowen, 1979); PS² - premogi sveta (iz: Valković, 1983, p.59; po: U.S. Nat. Comm. for Geochemistry, 1980); TS - tla sveta (iz: Taylor et al., 1998; p.272; po: Swaine, 1990 in Bowen, 1979); PZDA - premogi ZDA (isti vir kot za PS¹); TSLO - tla Slovenije (Andjelov, 1993).

Tab. 7. Ranges of trace element contents (in ppm; for Au in ppb) of whole rock samples (CK) from the footwall, lignite seam and from the hanging wall in the P-9k/92 profile (range values are reasonably rounded). Values for samples with extreme contents of Fe₂O₃ and CaO (fig. 3) - and at the same time with extreme contents (either high - in bold, or low) of considered elements - are not included into ranges (data source: tab. 2 and 3; for Ba and Ni also tab. 1). Considered averages are the following: CW¹ - coals worldwide (from Taylor et al., 1998; p.272; after Swaine, 1990 & Bowen, 1979); CW² - coals worldwide (from Valković, 1983, p.59; after U.S. Nat. Comm. for Geochem., 1980); SW - soils worldwide (from Taylor et al., 1998; p.272; after Swaine, 1990 & Bowen, 1979); CUSA - coals of USA (same source as CW²); SSlo - soils of Slovenia (Andjelov, 1994)

	Ba	Sr	Zn	V	Rb	Zr	Ce	Ni	La	Cu	Y	Nd
<i>PS¹ / CW¹</i>	20-1000	15-500	5-300	2-100	2-50	5-200	-	0,5-50	1-40	0,5-50	2-50	-
<i>TS / SW</i>	100-3000	50-1000	10-300	20-500	20-1000	60-2000	-	5-500	2-180	2-100	10-250	-
<i>PS² / CW²</i>	500	500	50	25	100	-	12	15	10	15	10	-
<i>PZDA / CUSA</i>	150	100	39	20	2,9	30	8	15	6	19	10	-
<i>TSLO / SSlo</i>	371	98	113	118	-	49	-	53	31	28	18	-
Krov. / hw	180-310	58-145	70-100	125-155	100-130	80-100	45-65	30-40	20-30	20-30	20-30	20-30
III-b	50-140	50-205	6-20	20-35	10-35	10-20	7-17	5-9	4-9	6-11	3-7	4-9
III-a	90-180	105-240	8-18	25-35	20-35	15-20	9-18	5-9	5-9	7-11	4-6	6-11
II-c	50-105	65-140	5-12	20-45	15-35	10-25	8-20	6-10	5-11	7-12	5-10	4-10
II-b		50-85	15-35	35-45	25-60	20-30	15-20	10-30	10-12	9-15	8-9	7-12
II-a	90-130	60-115	30-45	45-55	40-55	25-40	18-35	15-40	10-20	13-20	10-13	10-17
I	120-230	100-160	45-55	50-80	40-65	30-45	25-40	15-35	15-20	15-25	12-20	12-20
Tal. / fw	250-415	110-315	50-260	100-200	80-130	55-160	50-85	25-65	30-45	25-40	20-40	25-40
Upoštevani niso vzorci	34, 37, 40,	34, 37, 40,	34, 37, 40,	34, 37, 40,	34, 37, 40,	34, 37, 40,	34, 37, 40,	34, 68, 72,	34, 37, 40,	34, 37, 40,	34, 40, 58,	34, 37, 40,
Not included samples	58, 60, 68,	58, 60, 68,	34, 37, 40,	58, 68, 72,	58, 60, 68,	58, 68, 72,	58, 68, 72,	73, 84, 90,	58, 68, 72,	58, 60, 68,	68, 72, 73,	58, 60, 68,
	72, 73, 84,	72, 73, 84,	58, 60, 84,	73, 84, 90,	72, 73, 84,	73, 84, 90,	73, 84, 90,	92	73, 84, 90,	72, 73, 84,	84, 90, 92	72, 73, 84,
	90, 92	90, 92		92	90, 92	92	92		92	90, 92		90, 92

to je splošna značilnost premogov sveta, velja pa splošna ugotovitev, da je število prvin z organsko afiniteto v premogih nizke stopnje karbonizacije večje kot v premogih višje stopnje karbonizacije (Taylor et. al., 1998, p. 269).

Obogatitev Ba in Sr v členih III-a in III-b in hkratna obogatitev s CaO in MgO (ne glede na njihovo organsko/anorgansko afiniteto) je izraz že omenjenega alkalnega sladkovodnega evtrofnega okolja sedimentacije omenjenih dveh členov. Na tovrstni kemizem omenjenega tipa okolja opozarjajo med drugimi Lyons et al., 1989 in pri tem navajajo ionsko izmenjavo med navedenimi elementi. Ba in Sr, zlasti slednji, sta dejansko izrazito obogatena v vzorcu laporja 84, najverjetneje zaradi ionske izmenjave s Ca in Mg. Ionska izmenjava med naštetimi elementi torej nastopa v mineralni snovi, ne pa tudi v organsko-anorganskih kompleksih.

Najvišje vsebnosti Zn nastopajo v vzorcih 34, 37, 40, 58 in 60, ki so izrazito obogateni z Fe_2O_3 in v vzorcu 84 (lapor). Prve tri vzorce smo glede na Fe_2O_3 in znaten delež C_{anorg} opredelili kot vzorce s sideritno (FeCO_3) mineralizacijo, vzorca 58 in 60 (neznatn delež C_{anorg} in neizstopajoča vsebnost S) pa kot vzorca z verjetno limonitno mineralizacijo. Sklepamo, da je tudi Zn vezan na karbonatne faze (ionska izmenjava z Fe?; smithsonit – ZnCO_3 ?). Omenjene domneve bo potrebno preveriti z rentgensko difrakcijo.

Nikelj (Ni) je ekstremno obogaten (~ 120 ppm) v vzorcu 34, ki je izrazito obogaten tudi z Fe_2O_3 . Ker je vsebnost S nizka, izključujemo sulfidno mineralizacijo (npr. pentlandit – $(\text{Fe},\text{Ni})\text{S}$), temveč sklepamo na Fe-Ni ionsko izmenjavo v sideritu. V ostalih z Fe_2O_3 bogatih vzorcih omenjena ionska izmenjava ni opazna.

Srednje (značilne) vsebnosti slednih prvin v premogih sveta in premogih ZDA, v tleh sveta in tleh Slovenije ter v velenjskem lignitu

V tabeli 7 navedeni podatki o povprečjih oziroma razponih vsebnosti posameznih slednih prvin v premogih sveta in premogih ZDA, v tleh sveta in v tleh Slovenije ponujajo številne primerjave in zanimiva sklepanja, med katerimi pa se bomo na tem mestu dotaknili le nekaterih.

Če primerjamo premore sveta in tla sveta, vidimo, da je večina slednih prvin v tleh višja

kot v premogih. Najbolj jasno je to izraženo za višje vsebnosti posameznih prvin. Vendar pa so pri tem tudi izjeme. Kot kaže tabela 7 je najbolj izstopajoč v tem smislu Se, ki lahko v premogih dosega vsebnosti do 10 ppm oziroma ga je povprečno 3 ppm, medtem ko ga je v tleh sveta le 0,1–2 ppm. Za tla Slovenije za Se nimamo statističnega podatka. Dokaj jasno tovrstno tipomorfnost kažejo še Mo, Hg, U in As, manj izrazito tudi Co, Pb in Zn. Ravnokar omenjene značilnosti veljajo splošno, dejansko pa moramo geokemično tipomorfnost posameznih elementov, to je povišano nagnjenost njihovega nastopanja v premogih, proučiti za vsak premog posebej.

Vsebnosti slednih prvin v tleh Slovenije (Andjelov, 1993) so v mejah, kot veljajo za tla sveta, pri čemer so vsebnosti slednih prvin v tleh Slovenije pomaknjene k nižjim vsebnostim v razponih, ki veljajo za tla sveta (tab. 7). Razmeroma obilni elementi v tleh Slovenije, okoli sredine v svetovnem razponu, so le Zn, Pb in Co (za podrobnejšo primerjavo z vrednostmi clarka glej Andjelov, 1993).

Pirc & Žuža (1989) sta za velenjski lignit ocenila, da je v primerjavi s premogi sveta s slednimi prvinami na splošno siromašen. Njuna ocena na podlagi štirih dekadnih vzorcev (in petih določitev) velja za pepelno snov in primerjavo z vrednostmi clarka. Do podobnih in nekaterih dodatnih sklepov smo prišli tudi s pričujočo geokemično raziskavo na vzorcih celotnega lignita.

Edina elementa, katerih vsebnosti sta v celotnem profilu velenjskega lignita (ne glede na njegovo pepelnost) nižji, kot je povprečje premogov sveta, sta Ba in Sr. Sledi cela vrsta prvin, katerih vsebnosti so v spodnjem delu velenjskega lignitnega sloja (členi I do II-b) visoke, v zgornjem delu sloja pa nizke ali pa približno enake glede na povprečja oziroma značilne razpone premogov sveta in to so prvine: Zn, Rb, Zr (?), Ni, La, Cu, Y, Pb, Ga, As in Co. Njihova obilnost v velenjskem lignitu je v primerjavi z njihovo obilnostjo v svetovnih premogih torej le posledica visoke pepelnosti velenjskega lignita, medtem ko veljajo vrednosti za premore sveta dejansko za nizkopepelne premore. Zato je primerjava merodajnejša za zgornji del velenjskega lignita. Za tega se izkaže, da je ob splošno nižjih ali približno enakih vsebnostih slednih prvin kot veljajo za premore sveta, obogaten z U in Mo. Omenjena obogatitev velja tudi v primerjavi s tlemi sveta in tlemi Slovenije. Vsebnost U v velenjskem lignitu se giblje

med 5 in 14 ppm (neodvisno od pepelnosti), medtem ko sta njegova razpona v premogih sveta in v tleh sveta približno enaka, 0,5 – 10 ppm, povprečna vsebnost U v premogih sveta pa le 1 ppm, in v tleh Slovenije 3,3 ppm. Podobna razmerja veljajo za Mo. Vsebnost As je v zgornjem delu lignitnega sloja primerljiva s povprečno vsebnostjo v premogih sveta in s tlemi Slovenije. Glede na razmerje A/R (tab. I v dodatku) je verjetno, da je arzena v analiziranih vzorcih dejansko še manj. S premogi sveta sta sovpadajoči tudi vsebnosti Th in Cs, medtem ko je Se, Cd in verjetno tudi Hg v velenjskem lignitu manj kot povprečno v premogih sveta.

Glede U v velenjskem lignitu naj omenimo, da so njegove vsebnosti sicer povišane glede na v tabeli 7 navedena povprečja, so pa znatno nižje, kot so bile že v preteklosti ugotovljene v nekaterih naših premogih, zlasti v južni in jugovzhodni Sloveniji, na primer v Kanižarici in Kočevju (Omaljev, 1971; Pirc & Žuža, 1989). Na celotnem ozemlju jugovzhodne Slovenije beležimo tako glede na slovensko kot na svetovno povprečje tudi znatno povišane vsebnosti U v tleh in sicer z vsebnostmi med 6 in 17 ppm (Andjelov, 1993). Povišane vsebnosti U v velenjskem lignitu niso novost tega prispevka, saj so razvidne že iz podatkov Pirca & Žuže (1989). Na koncu naj še pripomnimo, da imajo podobne vsebnosti U kot velenjski lignit na primer raznovrstni graniti sveta, višje pa pogosto organsko bogati črni glinasti skrilavci sveta, na primer na obširnem ozemlju jugovzhoda ZDA v geološki formaciji Chattanooga Shale z vsebnostmi med 10 in 80 ppm (Ameriški geološki zavod – USGS, 1997 – glej <http://www.:2>). Omaljev (1971) omenja, da vsebujejo nekatere kisle predornine od nekaj deset do 100 ppm U. Pri kakršnikoli oceni potencialne ali dejanske negativne vplivnosti geoloških materialov na okolje pa moramo seveda upoštevati vse vire le teh. V tej luči je prispevek premogov sveta neznan, pomembna pri tem pa je tehnologija odlaganja pepelnih snovi v okolje. Kot navaja vir USGS (1997), je primerna vrednost pH vode, ki prihaja v stik s pepelom in ne raztaplja U, med 4 in 8. Pregledne podatke o radioaktivnosti v Sloveniji, ki vključujejo tudi lokacijo odlaganja pepela iz TE Šoštanj, najdemo na spletnih straneh Agencije RS za okolje (<http://www.:3>).

Zaključek

Obravnavana anorgansko-geokemična raziskava velenjskega lignita v profilu vrtine P-9k/92 predstavlja dopolnitev njegove celovite petrološke opredelitve, v okviru katere so bile na istih vzorcih v preteklosti že izvedene naslednje pomembnejše raziskave: analiza osnovnih parametrov lignita (vsebnosti pepela, vlage in skupnega žvepla ter kurilnost), mikropetrografska maceralna analiza z interpretacijo paleošotičnih okolij (Markič & Sachsenhofer, 1997), organsko-geokemična analiza biomarkerjev (Bechtel et al., 2003) in v bližnji vrtini P-11r/98 še paleofloristična analiza pelodnih združb (Bruch; in Hemleben et al., 2000).

Za razliko od pomembnih predhodnih geokemičnih raziskav slovenskih premogov (Pirc & Žuža, 1989; Uhan, 1991, 1993, 1994/95; Kočevarjeva, 1991, 1992, 2000), ki so bile izvedene predvsem na pepelih premogov, smo v našem primeru izvedli analizo vzorcev celotnega lignita. V raziskavo smo zajeli 30 0,6 do 2,3 m dolgih intervalnih vzorcev lignita iz celotnega 101 m debelega sloja, 6 vzorcev iz njegove talnine in 3 vzorce iz njegove krovnine.

V okviru geokemične analize smo določili vsebnosti podrejenih ali pepelotvornih prvin Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn in Cr (v oksidni obliki) (z metodo ICP-ES) in vsebnosti slednih prvin Ba, Ni, Sc, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl in Se (z metodo ICP-MS). Poleg tega smo za vsak vzorec določili še žaroizgubo (LOI) ter vsebnosti skupnega ogljika ($C_{tot.}$), skupnega žvepla ($S_{tot.}$) in organskega ogljika ($C_{org.}$) (z aparaturo Leco). Celotno analitsko delo je bilo opravljeno v laboratoriju Acme Analytical Laboratories Ltd., Canada. Zanesljivost analitike smo ocenili s ponovitvami vzorcev in primerjavo s standardnim materialom CRM 180. V tabelarnih in slikovnih prikazih smo upoštevali razdelitev lignitnega sloja v člene od I do III-b, kot sta jih opredelila Markič & Sachsenhofer (1997).

Rezultati geokemičnih analiz so podani v tabelah 1, 2 in 3. Ker so vsebnosti oksidov podrejenih prvin glede na njihovo afiniteto vezave različno odvisne od pepelnosti, ki skozi lignitni sloj na splošno pada od spodaj navzgor (od okoli 40 % v členu I do <10-20 % v členu III-b; na suho stanje), smo izho-

diščne podatke za celotni lignit iz tabele 1 preračunali (normalizirali) na stanje »čiste anorganske snovi«. Kot mero »čiste anorganske snovi« smo privzeli pepelnost, izračunano po obrazcu $100\% - \text{LOI}$. Kot 100% smo upoštevali vsoto analiziranih vsebnosti oksidov podrejenih prvin ter Ba, Ni in Sc. Tako preračunane vrednosti oksidov podrejenih prvin so prikazane v tabeli 4, ki kaže, da so v sestavi podrejenih prvin pomembni zlasti štiri oksidi, to so SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 in CaO. V tabeli 5 so prikazani Pearsonovi korelacijski koeficienti (r) med oksidi podrejenih prvin. Za omenjene štiri okside velja pričakovana visoka pozitivna korelacija med Al_2O_3 in SiO_2 ($r = 0,83$) ter negativna korelacija teh dveh oksidov z Fe_2O_3 ($r = -0,74$ oz. $-0,78$). Nekoliko manj izrazita negativna korelacija je ugotovljena med Al_2O_3 in CaO ter med SiO_2 in CaO. Razponi vsebnosti glavnih oksidov podrejenih prvin v »čisti anorganski snovi«, so pregledno podani v tabeli 6, njihova porazdelitev v profilu obravnavanega lignita pa na sliki 3.

Iz slike 3 je razvidno, da v anorganski snovi lignita vsebnosti $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ padajo od spodnjega visokopepelnega proti zgornjemu nizkopepelnemu delu sloja in sicer od 90% do 35% . V omenjeni smeri rahlo naraščata vsebnosti Fe_2O_3 in CaO. Najnižje vsebnosti $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ imajo vzorci z najnižjo pepelnostjo. Na sliki 3 so posebej označeni vzorci z anomalno sestavo, to je z izrazito povišanimi vsebnostmi Fe_2O_3 oziroma CaO. Vzorci s povišanim Fe_2O_3 kažejo ob znatnem deležu C_{anorg} na sideritno mineralno sestavo (vz. 34, 37 in 40), sicer pa verjetno na limonitno sestavo (vz. 58, 60), pri čemer pa ni izključena tudi njihova organska vezava. S CaO izstopajoči vzorci (vz. 68, 72, 73, 90 in 94) so posebej zanimivi, ker so vsi nizkopepelni (pod 10%) in z neznatnim deležem C_{anorg} , ter tako kažejo na afiniteto organske vezave Ca.

Interpretacijo vplivnih geoloških dejavnikov na kemično sestavo velenjskega lignita smo strnjeno podali v posebnem poglavju in je tukaj ne ponavljamo.

Vprašanje pepelnosti in kemične sestave podrejenih prvin smo reševali s pomočjo korelacijskih grafov med pepelnostjo in vsebnostmi oksidov podrejenih prvin, prikazanih na sliki 2. Pri tem smo ugotovili značilno »geokemično pregrado« pri pepelnosti $20\text{--}25\%$. V območju do te pregrade na primer značilno narašča vsebnost $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (od 35 do 80%), medtem ko je nad njo dokaj konstantna ($75\text{--}90\%$). Pod omenjeno pre-

grado z nižanjem pepelnosti značilno naraščajo vsebnosti CaO, MgO in Fe_2O_3 , kar kaže ob popolni odsotnosti C_{anorg} na organsko afiniteto omenjenih elementov. Prvine ostalih oksidov, ki kažejo pozitivno korelacijo z SiO_2 in Al_2O_3 (tab. 5), so vezane anorgansko v mineralnih primeseh.

Obilnosti slednih prvin v velenjskem lignitu, prikazane v tabeli 7, kažejo njihovo splošno osiromašenje v primerjavi s talnino in krovmino sloja, kakor tudi večinoma v primerjavi s povprečji in značilnimi razponi premogov sveta (iz Valković, 1983; iz Taylor et al., 1998). Pri primerjavi s premogi sveta, pri čemer ugotavljamo, da je spodnji del lignitnega sloja s številnimi prvinami navidezno obogaten, moramo upoštevati, da je to bolj posledica visoke pepelnosti spodnjega dela lignitnega sloja kot pa dejanska obogatitev. Za visoko pepelnost velenjskega lignita smo že omenili, da znaša v spodnjem delu okoli 40% (na suho stanje), v zgornjem pa pod 20% . Za upoštevanje premoge sveta znaša pepelnost okoli 10% . Skladno z nižanjem pepelnosti v velenjskem lignitu od spodaj navzgor je jasno opazno tudi nižanje vsebnosti večine slednih prvin v njem v omenjeni smeri. Toda, pomembne izjeme v tem trendu so vsebnosti U, Mo in As, ki presegajo svetovna povprečja. As je v lignitnem sloju približno enako obilen kot v talnini oziroma krovmini in še kaže trend upadanja od spodaj navzgor. Njegove vsebnosti, tudi če ne upoštevamo analitske (ne)natančnosti (razmerje A/R v tabeli I v dodatku), še ne presegajo zgornje vrednosti (80 ppm) v razponu premogov sveta. U in Mo pa sta, oboje, v velenjskem lignitu obilnejša kot v njegovi talnini in krovmini in obilnejša od povprečij in razponov premogov sveta. Pri tem pa naj omenimo, da imajo seveda nekatera obširna ozemlja s svojo značilno kamninsko zgradbo, tako v Sloveniji kot po svetu, tudi znatno višje vsebnosti omenjenih treh prvin.

Dobljeni rezultati geokemične analize velenjskega lignita v reprezentativnem profilu vrtnice P-9k/92 v primerjavi s temeljnimi ugotovitvami Pirca & Žužek (1989) niso pokazali bistveno novih geokemičnih značilnosti, so pa osnovani na razmeroma velikem številu vzorcev. Pomen raziskave je v obravnavi geokemičnih sprememb skozi celotni profil lignitnega sloja, v poskusu interpretacije oblik nastopanja posameznih prvin in v metodološkem pristopu obravnave vzorcev, to je vzorcev celotnega lignita, pri čemer njegovih geokemičnih in mineraloških zna-

čilnosti ne prizadenemo z upepelitvijo. Za vse obravnavane vzorce v tem prispevku imamo na Geološkem zavodu Slovenije izvedene tudi geokemične analize nižjetemperaturnih pepelov (pri 400 °C), kar bo morda vsebina naslednjega prispevka.

Inorganic geochemical characterisation of the Velenje lignite in the representative P-9k/92 borehole profile (Slovenia)

Summary

Geochemical study dealing with contents, distribution, and mode of occurrence of minor (as oxides) and trace elements in the Velenje lignite through the P-9k/92 borehole profile represents a continuation of previous systematic studies of this lignite in the same and adjacent profiles, respectively. Results from this study can be regarded as supporting previous investigations embracing: basic coal analysis, petrography and interpretation of peat-forming environments (Markič & Sachsenhofer, 1997); paleofloristic (pollen) characterization through the P-11r/98 profile (Bruch; in Hemleben et al., 2000); paleoenvironmental implications from biomarker and stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$) analyses (Bechtel et al., 2003); and stable isotopic ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) characterization of different lithotypes throughout the lignite seam (Kanduč et al., 2005). Aim of the study is also to enable to carry out some comparisons with other coals and geological materials as e.g. published in Valković (1983) and Taylor et al. (1998), and by Pirc & Žuža (1989), Kočevar (1991, 1992, 2000), Uhan (1991, 1993, 1994/95), Andjelov (1993), Gruber & Sachsenhofer (2001), Sachsenhofer et al. (2003), and others.

The study is based on 30 lignite, 6 foot-wall and 3 hanging-wall interval (0.6-2.3 m long) samples taken from the above mentioned P-9k/92 borehole-core profile, which is situated in the central part of the intermontane Velenje basin. The lignite seam in the profile is 101 m thick, lying in a depth of $\sim 500 \pm 50$ m within a more than 1000 m thick sequence of Pliocene and Plio-Quaternary clastic sediments (fig. 1).

Samples for the study were prepared – after drying, milling, homogenisation, and pulverization below 0.1 mm (150 mesh) – as the “whole lignite” / “whole rock” $\sim 8\text{g}$ we-

ightly analytical samples. 11 minor element oxides and 46 trace elements were analysed by the ICP-AES and the ICP-MS methods in the Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver – British Columbia, Canada). $S_{\text{tot.}}$, $C_{\text{tot.}}$, $C_{\text{org.}}$ (by Leco), and loss on ignition (LOI) at 1000 °C were analysed in addition in the same laboratory (tab. 1, 2, 3) Accuracy of analytics was tested by analysing standard CRM 180 material (Europ. Comm. – Joint Research Centre – IRMM – Geel, Belgium), and by three reruns of five randomly chosen samples (Appendix – tab. I-IV). Well known NBS coal and coal ash standards were not used because they were not available to purchase in the time of the study. As seen from table I in the appendix, only limited number of elements was able to be tested due to relatively low number of coinciding certified and analysed elements. Among the tested elements (Ba, Zn, V, Ni, La, Cu, Pb, As, Th and Cd), very high accuracy exists for Ba and Th, and a reliable one for Zn, V, Ni, La and Cu. Low accuracy was found for Pb, and very low for As and Cd. For As and Cd, analysed values were 2 times greater than the reference values!

Four oxides, SiO_2 (20-52 %), Al_2O_3 (15-29 %), Fe_2O_3 (6-24 %), and CaO (2-34 %) (re-calculated to the »dry (pure) inorganic matter« basis – tab. 4, tab. 6) constitute the bulk composition of the inorganic matter of the lignite. Very tight positive correlations exist between contents of SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , and TiO_2 , whereas the negative in contents of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ versus Fe_2O_3 , and MnO , respectively (tab. 5). Contents of the minor element oxides significantly depend on the inorganic matter contents. From the minimal (~ 5 %) up to the 20-25 % inorganic matter contents (*db*), $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ increase from 40 to 80 %, whereas above this barrier they are constant (fig. 2 – graph 2). Contrary, CaO , MgO , and Fe_2O_3 increase by the lowering of the inorganic matter content below the mentioned 20-25 % threshold (fig. 2 – graphs 5-9). Taking into account low shares of $C_{\text{inorg.}}$, it is concluded that Ca, Mg, and possibly also Fe are mostly organically bound. A weak negative correlation between $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ and CaO , and almost no correlation between $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ and MgO support this assumption.

Distribution of minor element oxides (on the “dry pure inorganic matter” basis) through the profile is presented in figure 3. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ content decreases upwards - i.e. from the ash-rich toward the lower ash-con-

taining lignite. On the contrary, CaO and Fe₂O₃ slightly increase upwards. The signed samples, which are exceptional in their composition, were defined as: Fe (iron) mineralized xylite (samples 34, 40); Fe mudstone (37); fine organo-detrital carbominerite (58); carbominerite with limonite concretions (60), and marl (84). Another group of somewhat exceptional samples (68, 72, 73, 90 and 92) regarding the CaO contents are – very interestingly – highly gelified lignite varieties (as inspected from Markič & Sachsenhofer (1997) data). Therefore, well known relation between Ca enrichment in a coal and its gelification degree (as a consequence of intense bacterial activity in an alkaline environment) is also evident in our case.

Abundances of majority of trace elements in the studied lignite are lower than in footwall, and in hanging-wall sediments, respectively (tab. 7). Also within the lignite seam, contents of trace elements mostly decrease from the lower (ash-rich) toward the upper (lower-ash) part of the seam. Only Ba, Sr, and Zn, being slightly enriched in the upper part, are exceptions in this sense, maybe exhibiting affinity to organic binding. Taking into account a high ash content of the Velenje lignite, abundances of the great majority of trace elements are normal in comparison to the world coals, to the world soils as well as to the soils in Slovenia (tab. 7). However, As, U, and Mo are enriched in the Velenje lignite, both in comparison to its footwall and hanging-wall sediments and in comparison to the previously mentioned averages for coals and soils. Therefore, As, U, and Mo are typomorphic for the treated lignite, but not critical. Widespread areas of different lithologies with higher contents of these elements are known in the world as well as in Slovenia.

Zahvala

Predstavljenega geokemičnega raziskava velenjskega lignita je bila opravljena v okviru raziskovalne naloge »Petrologija velenjskega lignita in prostorska litofacijska interpretacija« v letu 2003, ki jo je v celoti financiral Premogovnik Velenje. Ob tej priložnosti se kot avtor pričujočega prispevka iskreno zahvaljujem Premogovniku Velenje, da že leta podpira ne le aplikativno temveč tudi temeljno raziskovanje lignita v velenjskem bazenu. Za nekatera koristna navodila in podporo med delom se najlepše zahvaljujem

doc. dr. Dragomirju Skabernetu, dr. Matejju Gosar, prof. dr. Reinhardu F. Sachsenhoferju in prof. dr. Jožetu Pezdču, za kritično presojo in sugestije pa še prof. dr. Simonu Pircu in doc. dr. Bojanu Ogorelcu.

Literatura - References

- Andjelov, M. 1993: Rezultati radiometričnih in geokemičnih meritev za karto naravne radioaktivnosti Slovenije (Results of radiometric and geochemical measurements for the natural radioactivity map of Slovenia. - *Geologija*, 36, 223-248.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Markič, M., Gratzner, R., Lücke, A. & Püttman, W. 2003: Paleoenvironmental implications from biomarker and stable isotope investigations on the Pliocene lignite seam (Slovenia). - *Organic geochemistry*, 34, 1277-1298.
- Bouška, V. 1981: *Geochemistry of coal*. - Czechoslovak Academy of Sciences / Academia, 283 pp., Prague.
- Brezigar, A. 1987: Premogova plast Rudnika lignita Velenje. (Coal seam of the Velenje coal mine). - *Geologija*, 28/29, (1985/86) 319-336.
- Brezigar, A., Ogorelec, B., Rijavec, L. & Mioč, P. 1987: Geološka zgradba predpliocenske podlage Velenjske udorine in okolice. (Geologic setting of the Pre-Pliocene basis of the Velenje depression and its surroundings). - *Geologija*, 30, 31-65.
- Diessel, C.F.K. 1992: *Coal-Bearing Depositional Systems*. - Springer Verlag, 721 pp., Berlin.
- ECE-CSE-UN - Economic Commission for Europe - Committee on Sustainable Energy - United Nations, 1998: *International Classification of In-Seam Coals (Energy/1998/19 document)*; 14 pp, New York and Geneva.
- Gruber, W. & Sachsenhofer, R.F. 2001: Coal deposition in the Noric Depression (Eastern Austria): raised and low-lying mires in Miocene pull-apart basins. - *International Journal of Coal Geology*, 48, 89-114.
- Hemleben, C., Mosbrugger, V., Nebelsick, J., Bruch, A., Löffler, S., Mühlstrasser, T., Schmidle, G. & Utescher, T. 2000: Klima- und Ökosystementwicklung im Oligozän/Miozän des Ostalpenraumes. In: V. Mosbrugger (Ed.), *Klimagekoppelte Prozesse in meso- und känozoischen Geoökosystemen (SFB 275)*. - Bericht 1998-2000, 1, Univ. Tübingen, 141-172. Tübingen.
- Huggins, F.E. 2002: Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal. - *International Journal of Coal Geology*, 50, 169-214.
- Kanduč, T., Markič, M. & Pezdč, J. 2005: Stable isotope geochemistry of different lithotypes of the Velenje lignite (Slovenia) (Geokemija stabilnih izotopov različnih litotipov velenjskega lignita). - *Geologija*, 48/1, 83-95.
- Kočevar, H. 1991: Vpliv pepela z odlagališča Termoelektrarne Trbovlje na okolje. - Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo Univerze v Ljubljani (magistrsko delo), 124 pp., Ljubljana.
- Kočevar, H. 1992: Vpliv pepela z odlagališča Termoelektrarne Trbovlje na okolje. - Zavod za tehnično izobraževanje Ljubljana, zbornik: Onesnaževanje in varstvo okolja - *geologija in tehnika za okolje*, 93-99, Ljubljana.

Dodatek / Appendix:

Tab. I. Analizirane (A) in referenčne (R) vrednosti standardnega materiala CRM 180 (v ppm). Analizirane vrednosti so iz lignita v vrtini JV 768 (vz. 58; arhiv GeoZS C-II-30d/a₃-156/5-112).

Tab. I. Analysed (A) and reference (R) values for the CRM 180 standard material (in ppm). Analysed values are from lignite in the JV 768 well (sample 58; arch. GeoZS C-II-30d/a₃-156/5-112).

Tab. II, III in IV. Po tri ponovitve analiz štirih vzorcev lignita (označeni poudarjeno), štiri ponovitve enega vzorca laporja (označenega s poševnim tiskom) in samostojne ponovitve analitskega laboratorija. Stdev – standardna deviacija; KV – koeficient variacije. (Navedene niso vrednosti za skupine vzorcev, pri katerih so ena ali več vrednosti pod mejo detekcije).

Tab. II, III and IV. Three reruns of four lignite samples (in bold), four reruns of one marl sample (in italics) and reruns of the laboratory itself. Stdev - standard deviation; CV - coefficient of variation. (Cited are not values for groups of samples that comprise one or more values under the detection limits).

Tab. I

	Ba	Zn	V	Ni	La	Cu	Pb	As	Th	Cd
A	146,5	19,0	14,0	13,5	5,0	7,0	10,0	9,0	2,0	0,4
R	157	27,4	19,3	16	6,5	9,1	17,5	4,23	2,2	0,212
A/R (%)	93	69	73	<84	77	77	57	213	91	<189

Tab. II

Element	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	MnO	Cr2O3	Ba	Ni	Sc	LOI	TOT/C	TOT/S	ORG/C	SUM
Vz./Smpl.	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%
104 CK	1,22	0,79	0,70	0,31	1,87	0,07	0,08	0,03	0,04	0,03		21	1	1	93,90	52,29	3,52	52,16	99,04
111 CK	1,79	0,99	0,85	0,35	1,98	0,07	0,12	0,03	0,05	0,03		19	1	1	93,20	51,31	3,57	51,19	99,47
119 CK	1,45	0,93	0,76	0,33	1,83	0,06	0,10	0,03	0,02	0,03		16	2	2	93,90	51,51	3,61	51,44	99,45
stdev	0,29	0,10	0,08	0,02	0,08	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00		3	1	1	0,40	0,52	0,05	0,50	
KV / CV	19	11	10	6	4	9	20	0	42	0		13	43	0	1	1	1	1	
105 CK	1,83	1,24	0,90	0,36	2,13	0,07	0,11	0,06	0,03	0,03		25	2	2	92,40	50,14	3,21	50,01	99,17
112 CK	2,05	1,31	0,92	0,37	2,05	0,10	0,14	0,06	0,03	0,03		33	1	1	93,00	50,63	3,20	50,52	100,06
120 CK	2,03	1,29	0,96	0,38	2,29	0,06	0,11	0,06	0,02	0,03		26	2	2	92,80	49,94	3,16	49,86	100,04
stdev	0,12	0,04	0,03	0,01	0,12	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00		4	1	1	0,31	0,36	0,03	0,35	
KV / CV	6	3	3	3	6	27	14	0	22	0		16	35	0	1	1	1	1	
106 CK	0,22	0,36	0,40	0,36	2,42	0,07		0,01	0,03	0,07		124	1	1	94,20	52,39	3,36	52,33	98,16
114 CK	0,46	0,38	0,44	0,38	2,49	0,05		0,01	0,03	0,08		79	1	1	94,50	52,10	3,39	51,99	98,88
122 CK	0,43	0,38	0,43	0,39	2,56	0,09		0,01	0,02	0,07		70	1	1	93,80	52,19	3,37	52,12	98,23
stdev	0,13	0,01	0,02	0,02	0,07	0,02		0,00	0,01	0,01		29	0	0	0,35	0,15	0,02	0,17	
KV / CV	35	3	5	4	3	29		0	22	8		32	0	0	0	0	0	0	
107 CK	2,25	1,66	0,47	0,41	2,54	0,08	0,08	0,06	0,02	0,03		26	3	3	91,50	51,31	2,22	51,04	99,10
115 CK	2,14	1,56	0,46	0,39	2,48	0,06	0,08	0,06	0,03	0,03		23	3	3	91,90	51,80	2,28	51,55	99,19
123 CK	2,37	1,68	0,49	0,42	2,67	0,09	0,09	0,06	0,01	0,03		29	3	3	91,30	51,31	2,27	51,14	99,22
stdev	0,12	0,06	0,02	0,02	0,10	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00		3	0	0	0,31	0,28	0,03	0,27	
KV / CV	5	4	3	4	4	20	7	0	50	0		12	0	0	0	1	1	1	
KV poprec CV average	16	5	5	4	4	21	10	0	34	2	0	18	0	19	0	1	1	1	
<i>110 CK</i>	0,15	0,09	4,65	1,20	49,77			0,05	0,88			84			43,10	13,48	0,13	2,00	99,92
<i>RE 110 CK</i>	0,19	0,11	4,60	1,20	49,53			0,05	0,88			93			43,00	13,39	0,14	2,05	99,64
<i>118 CK</i>		0,03	4,64	1,19	49,74			0,06	0,88			86			43,20	13,39	0,14	2,09	99,77
<i>125 CK</i>	0,16	0,07	4,68	1,20	49,32			0,05	0,88			92			43,30	13,48	0,16	2,19	99,72
stdev	0,02	0,03	0,03	0,01	0,21			0,01	0,00			4			0,13	0,05	0,01	0,08	
KV / CV	17	34	1	0	0			7	0			4			0	0	7	3	
STAND SO-17/CSB	61,34	13,77	5,81	2,35	4,67	4,09	1,40	0,60	1,02	0,54	0,44	400	31,00	23	3,40	2,40	5,29	0,51	99,48
STAND SO-17/CSB	61,06	13,71	5,82	2,38	4,64	4,02	1,42	0,59	1,00	0,53	0,44	402	40,00	23	3,40	2,42	5,20	0,54	99,06
RE 49 CK	14,85	8,31	3,44	0,58	1,32	0,20	0,81	0,26	0,08	0,01	0,00	132	47,00	8	70,20	35,55	2,88	35,50	100,07
49 CK	14,65	8,16	3,39	0,57	1,28	0,21	0,84	0,26	0,10	0,01	0,01	130	38,00	8	70,10	35,55	2,87	35,50	99,58

Tab. IV

Element	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se
Vz. / Sample	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm
104 CK	6,5	2,7	2,1	9	2,7	4		0,3	0,1			0,05	0,1	
111 CK	7,4	3,4	1,6	11	2,9	4		0,4	0,1			0,05	0,1	
119 CK	7,5	3,6	1,6	12	2,7	4		0,3	0,1			0,06	0,1	
stdev	0,55	0,47	0,29	1,53	0,12	0,00		0,06	0,00			0,01	0,00	
KV / CV	8	15	16	14	4	0		17	0			11	0	
105 CK	14	5,4	2,2	11	3	5,6	0,1	0,6			0,9	0,04	0,2	
112 CK	13,6	4,6	2,4	12	3	5,5	0,1	0,6			1	0,05	0,2	
120 CK	12,7	5,2	2,2	11	3	6	0,1	0,7			2,3	0,05	0,2	
stdev	0,67	0,42	0,12	0,58	0,00	0,26	0,00	0,06			0,78	0,01	0,00	
KV / CV	5	8	5	5	0	5	0	9			56	12	0	
106 CK	11	2,4	0,5	8	1,4	6,1		0,5				0,03	0,2	
114 CK	10,8	2,3	0,5	8	1,2	5,8		0,4				0,02	0,2	
122 CK	10,2	2,3	0,5	8	1,4	6		0,4				0,03	0,2	
stdev	0,42	0,06	0,00	0,00	0,12	0,15		0,06				0,01	0,00	
KV / CV	4	2	0	0	9	3		13				22	0	
107 CK	5,3	4,1	1,7	8	1,6	3,6		0,2			0,6	0,04	<,1	
115 CK	4,8	3,5	1,5	6	1,3	3,5		0,2			0,6	0,03		
123 CK	5,1	4,2	1,6	5	1,6	3,4		0,1			1,1	0,03		
stdev	0,25	0,38	0,10	1,53	0,17	0,10		0,06			0,29	0,01		
KV / CV	5	10	6	24	12	3		35			38	17		
KV popr. CV averag	5	9	7	11	6	3	0	19	0	0	23	16	0	0
<i>110 CK</i>	1,8	0,5	0,3	64	<,1	1,5	0,1							0,6
<i>RE 110 CK</i>	1,5	0,5	0,4	58	0,2	1,2	0,1							0,6
<i>118 CK</i>	1,7	0,6	0,4	65	<,1	1,3	0,1							0,5
<i>125 CK</i>	1,6	0,7	0,4	66	<,1	1,6	0,1							0,8
stdev	0,13	0,10	0,05	3,59		0,18	0,00							0,13
KV / CV	8	17	13	6		13	0							20
STANDARD DS4	6,8	119,9	30,5	157	35,2	22,8	5,2	4,2	4,9	0,3	26,3	0,29	1,2	1,2
STANDARD DS4	7,8	129,4	29,2	164	33,5	22,8	5,4	4,5	5,0	0,3	25,3	0,29	1,1	1,4
RE 49 CK	13,5	18,9	22,3	33	28,0	17,4	0,6	0,4	0,3	0,1	1,1	0,14	0,2	2,0
49 CK	14,5	18,7	23,6	32	27,0	17,9	0,7	0,7	0,4	0,1	1,9	0,17	0,2	1,9

Kočevar, H. 2000: Vpliv pepela z odlagališča TE Trbovlje na tla in rastline. (Influence of ash from ash repository pile of Trbovlje coal fired plant on soil and plants). - RMZ Materials and geoenvironment, 47/3-4, 255-266.

Lyons, P.C., Palmer, C.A., Bostick, N.H., Fletcher, J.D., Dulong, F.T., Brown, F.W., Brown, Z.A., Krasnow, M.R. & Romankiw, L.A. 1989: Chemistry and origin of minor and trace elements in vitrinite concentrates from a rank series from the eastern United States, England, and Australia. - International Journal of Coal Geology, 13, 481-527.

Markič, M. & Sachsenhofer, R.F. 1997: Petrographic composition and depositional environments of the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). - International Journal of Coal Geology, 33, 229-254.

Markič, M., Zavšek, S., Pezdič, J. & Kočevar, M. 2001: Macropetrographic characterization of the Velenje lignite (Slovenia). - Acta Universitatis Carolinae - Geologica, 45, 81-97.

Omajev, V. 1971: Prospekcija radioaktivnih kamenin v Sloveniji (Radiometric prospecting in Slovenia). - Geologija, 14, 127-154.

Pirc, S. & Žuža, T. 1989: Sledne prvine v premogih v SR Sloveniji. (Trace elements in coals in Socialist Republic of Slovenia, Yugoslavia). – Rudarsko-metalurški zbornik, 36/2, 161-172.

RKURRV - Republiška komisija za ugotavljanje rezerv rudnin in talnih voda, 2002: Bilanca zalog in virov mineralnih surovin v Republiki Sloveniji – I. Energetske mineralne surovine – stanje 31. 12. 2001.

Sachsenhofer, R.F., Bechtel, A., Reischenbacher, D. & Weiss, A. 2003: Evolution of lacustrine systems along the Miocene Mur-Mürz fault system (Eastern Alps, Austria) and implications on source rocks in pull-apart basins. – Marine and Petroleum Geology, 20/2, 83-110.

Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. & Teichmüller R. 1982: Stach's Textbook of Coal Petrology. – Gebrüder Borntraeger, 535 pp., Berlin.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K, Littke, R. & Robert, P. 1998: Organic Petrology. – Gebrüder Borntraeger, 704 pp., Berlin.

Thomas, L. 1992: Practical Coal Geology. – John Wiley & Sons, 338 pp., Chichester.

Uhan, J. 1991: Geokemične značilnosti premogove plasti v trboveljsko-ojstrški strukturi enoti. – Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo Univerze v Ljubljani (magistrsko delo), 121 pp., Ljubljana.

Uhan, J. 1993: Geokemična tipomorfnost zavskega premoga. – Rudarsko-metalurški zbornik, 40/1-2, 45-58.

Uhan, J. 1996: Metodološki prispevek h geokemični razčlenitvi premogovih plasti. (Methodological contribution to geochemical subdivision of coal seams). – Geologija, 37/38, (1994/95), 305-319.

Valković, V. 1983: Trace elements in coal, 1. – CRC Press, 210 pp., Boca Raton, Florida.

Van Krevelen, D.W. 1981: Coal – Typology, Chemistry, Physics, Constitution. – Elsevier Sci. Publ. Comp., 514 pp., Amsterdam.

Vrabec, M. 1999: Style of postsedimentary deformation in the Plio-Quaternary Velenje basin, Slovenia. – N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 8, 449-463.

Ward, C.R. 1989: Minerals in bituminous coals of the Sydney basin (Australia) and the Illinois basin. – International Journal of Coal Geology, 13, 455-479.

Ward, C.R. 2002: Analysis and significance of mineral matter in coal seams. – International Journal of Coal Geology, 50, 135-168.

Spletne strani <http://www.> (1-3):

1. [acmelab.com/cfm/index.cfm?It=100&Id=9](http://www.acmelab.com/cfm/index.cfm?It=100&Id=9)
2. greenwood.cr.usgs.gov/energy/factshts/163-97/FS-163-97.html
3. arso.gov.si/poro~cila/Poro~cila_o_stanju_okolja_v_Sloveniji/radioaktivnost.pdf