

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“  
ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ  
Книга 1 – ГЕОЛОГИЯ  
Том 104

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITE DE SOFIA "ST. KLIMENT OHRIDSKI"  
FACULTE DE GEOLOGIE ET GEOGRAPHIE  
Livre 1 – GEOLOGIE  
Tome 104

---

## МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА КАОЛИНОВИТЕ НАХОДИЩА В РАЙОНА НА СЕНОВО-ВЕТОВО И КАОЛИНОВО И ИДЕИ ЗА ТЕХНИЯ ПРОИЗХОД

ХРИСТО ТОНОВ<sup>1</sup>, ВИКТОРИЯ ВАНГЕЛОВА<sup>2</sup>, ДИАН ВАНГЕЛОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> „Каолин“ АД

<sup>2</sup> Катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми, СУ

<sup>3</sup> Катедра Геология, палеонтология и изкопаеми горива, СУ

e-mail: [hristo\\_tonov@gmail.com](mailto:hristo_tonov@gmail.com)

[vpatrick@gea.uni-sofia.bg](mailto:vpatrick@gea.uni-sofia.bg)

[dedo@gea.uni-sofia.bg](mailto:dedo@gea.uni-sofia.bg)

*Christo Tonov, Victoria Vangelova, Dian Vangelov. MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF KAOLIN DEPOSITS IN SENOVO-VETOVO AND KAOLINOVO REGION AND NOTIONS OF THEIR GENESIS*

Kaolin deposits in NE Bulgaria are quartz-feldspar sands weatering *in situ* products localized in paleokarst forms with different size and morphology in the Lower Cretaceous limestones karst forms. The formerly published theories for their genesis and the process of karstification are revisited. New interpretation for the time of formation of “mantle” clay, clay-glaucconite sandstones, kaolin body explored horizon and cap rocks is proposed. It is suggested that the lower two intervals are diachronous and reworked (Albian? – Cenomanian – Paleocene), whilst the content of explored horizon is with Early Eocene age. The fractions with iconomic importance are quartz sand (> 0.01 mm) and kaolin clay (< 0.01 mm). The dominated fractions in quartz sand are 0.400 to 0.160 mm with higher content of finer fractions in Kaolinovo region. The average content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is lower in Senovo-Vetovo region. The main mineral in the kaolin clay is kaolinite (71–91%); the secondary – quartz (3–20%) and mica/hydromica (4–9%); the rare – iron hydroxides, feldspars, calcite, gypsum etc. The content of secondary minerals is higher in Vetovo-Senovo region and correlate with lower values of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and higher of SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The average content of trace elements (represented in orders) in kaolin clay (atomic absorption analyses, ppm) are: Zn (75) > Cr (49) > Rb (27) > Li (22) > Pb (19) > Ni (12) > Cu (7) > Cd (2) > Cs (1).

*Key words:* paleokarst, quartz-kaolinite sands, kaolin deposits in NE Bulgaria, mineral and chemical composition of kaolin, trace elements.

Обект на настоящето изследване са находищата „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад в района на Ветово-Сеново и „Саръгол“ – гнездо 21 в

района на Каолиново. Те са разположени в най-североизточните части от територията на България и попадат в обхвата на една от главните първоразредни структурни единици на Мизийската платформа – Севернобългарската подутина. В литостратиграфско отношение се разполагат в нейната горноюрско-долнокредна покривка: в силно окарстените варовиците на Русенска (органогенни, орбитолинни, оолитни варовици с възраст хотрив-апт) и Каспичанска (органогенни доломитизирани варовици с възраст бериас-хотрив) свита. Съществуващите представи за възрастта и генезиса на каолиновите пясъци могат да се обособят в две групи: автохтонни (Гунчев, 1935; Гълъбов, 1946; Коен, 1946; Кулелиев и др., 1968; Рускова, 1968) и алохтонни (Койчев, 1951; Чешитев, 1952; Яранов, 1961; Рускова и др., 1971 и др.), като транспортиращият агент може да бъде еоличен и/или воден. Относно възрастта им и до сега има най-различни мнения: плейстоценска (Гунчев, 1935; Гълъбов, 1946; Яранов, 1961), плиоценска (Койчев, 1951; Чешитев, 1952; Кулелиев и др., 1968; Рускова и др., 1971), сарматска (Коен, 1946; Рускова, 1972; Angelova, 1999) или албска (Кръстев и др., 2003). Затова целта на настоящето изследване е да се актуализира информацията по този въпрос, като се установи генетична връзка между литоложките разновидности в разреза на кварц-каолиновите наслаги, палеогеографски и тектонски условия на седиментация, възрастовият интервал на отлагане на утайките, характерът на подхранващата провинция и еволюцията на палеокарста, както и да се направи минералого-геохимична характеристика на кварц-каолиновите пясъци.

#### МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Теренните изследвания са проведени през 2011 и 2012 г. Пробите са взети от различни нива (добивни хоризонти) в трите находища. По-голяма част от анализите са осъществени в „ЛИК“ – Сеново в края на 2012 г. Те включват пълен химичен анализ на кварц-каолиновата суровина от кариерите с определяне съдържанието на глинесто вещество по метода на Сабанин; пълен химичен анализ на т. нар. *пясъчна и глинеста фракция* (съответно над и под 0,01 mm); рентгеноспектрален анализ с прахов рентгенов дифрактометър Siemens D500; зърнометричен анализ на *пясъчната фракция* през набор от сита; рентгеноструктурен анализ на тежката фракция с  $\rho > 2,96 \text{ kg/dm}^3$  от сборни проби с определяне на съдържанието ѝ (в %). Минералният състав на тежката фракция на кварцовите пясъци е наблюдаван с микроскоп Motic. Понятията *пясъчна и глинеста фракция* се използват като работни и условни (тъй като разделянето на каолиновата суровина става по БДС като част от производствено-технологичния цикъл в предприятието) и отговарят на двата крайни продукта – съответно кварцов пясък и промит каолин. Атомно-абсорбционните анализи (11 броя на 15 елемента) са извършени в лабораторията на СУ „Св. Климент Охридски“ на атомно-абсорбционен спектрофотометър Perkin-Elmer 3030, пламък: въздух-ацетилен, в Лабораторията по химичен анализ при ГГФ на СУ (аналитици: Петя Ботева и Васка Георгиева).

#### ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА

Скалите, участващи в геоложки строеж на находищата, са: *подложка, запълващи наслаги и кватернерни (покриващи) отложения*.

*Подложката* е представена от долнокредните варовици на Русенска и Каспичанска свита, които са силно засегнати от процесите на окастяване. На цвят те са бели, крема-

во-бели до светложълти. Релефът на подложката е силно неравен и се характеризира с негативни и позитивни карстови форми. В план те имат амебовидни очертания, с дълбоки тесни и дълги понижения, концентрирани в централната част на карста, порядко по периферията им. Изпъкват отделни варовикови възвишения с височина над 10–25 m, наречени палеохуми (фиг. 1), които са индикатор за тропични до субтропични климатични условия на окарствяване. Амплитудата на ерозионния срез достига над 120–130 m в дълбочина.

Наслагите, запълващи палеокарста се разделят на: дънни (мантийни) отложения, каолиново тяло и инфилтационна зона.

Дънните наслаги опасват като „мантия“ отдолу и отстрани каолиновото тяло (фиг. 2А). Те изцяло или частично запълват карстовите празнини, но могат и да липсват. Представени са от глини и/или глинести пясъци – плътни, силно пластични, жилави и мазни на пипане, с характерно ръждиво оцветяване, което се дължи на железни оксиди и хидроксиди. Сред тях често се наблюдават лещи и гнезда от манганови оксиди, естествено промит каолин или струвения от каолинов пясък. Контактите на дънните отложения и каолиновото тяло могат да бъдат както резки с неправилни очертания, така и постепенни, с поява на тънки прослойки и лещи от глини и глинест пясък.



Фиг. 1. Куполовидни карстови форми в находище „Ветово“ – IV участък-запад

Fig. 1. Dome-like karsts forms in “Vetovo” deposit – section IV-west



Фиг. 2. А – „мантийни“ глини с червено-кафяв до тъмносив цвят, покрити от глинести и каолинови пясъци в находище „Есениците“ – VIII участък; Б – лещо- до пластообразно тяло от каолинови глини с жълт до жълто-кафяв цвят сред сиво-бял каолинов пясък в находище „Есениците“ – VIII участък

Fig. 2. A – red-brown to dark grey “mantle” clay covered by clay and kaolin sands in “Esennitsite” deposit – section VIII; B – lens to stratabound body of yellow to yellow-brown kaolin clay in grey-white kaolin sand in “Esennitsite” deposit – section VIII

Дебелината им варира от 5–10 до 15–30 m, като тази на същинските „мантийни“ глини, залягащи непосредствено на контакта с варовиковата подложка, рядко надвишава 3–5 m. По минерален и химичен състав дънните наслаги са близки до каолиновите пясъци. По отношение за произхода им съществуват две концепции, че са: „резултат от суфозия в каолиновите пясъци и последвало заглиняване на варовитата подложка, т. е. са производни на отгорележащите каолинови пясъци“ (Рускова, 1969), или „остатъчен продукт от окарстяването на варовиците“ (Кулелиев и др., 1968).

Промишлен интерес представляват *кварц-каолиновите пясъци*. Дебелината им е в пряка зависимост от дълбочината на окарстяването. В зависимост от съдържанието на глинесто вещество те се разделят на:

- *чисти кварцови пясъци*, представени във вид на лещи, прослойки или изклинвачи тела с неправилна форма, рахли неспоени, с дебелина от 0,5–2 до 30–35 m;
- *слабо каолинови пясъци*, които се срещат под форма на неправилни тела или струпвания с дебелина от 4–6 до 20–25 m;
- *каолинови пясъци* с дебелина от 1–2 до 7–10 m;
- *естествено промити каолини* или т. нар. *каолинова глина*, образуващи жили, лещи или пластопообни тела с различна ориентировка и дебелина от 1–2 до 7–10 m сред продуктивните каолинови пясъци (фиг. 2Б).

В горните части на каолиновите пясъци под въздействие на повърхностните води се формира т. нар. *инфилтрационна зона*. Тя е с варираща дебелина – от 4–6 до 10 m, а на места напълно липсва. Има характерно ръждиво жълто-кафяво до червено-кафяво оцветяване (обусловено от повишено съдържание на железни хидроксида), а контактите ѝ с каолиновия пясък са резки (фиг. 3А) или постепенни (фиг. 3Б).

Покривачите наслаги са представени от глини, лъос и почвен слой с кватернерна възраст. Дебелината им достига около 30 m.



Фиг. 3. А – рязък контакт между каолиновия пясък и покриващата го инфилтрационна зона с характерен ръждив цвят в находище „Есенниците“ – VIII участък; Б – постепенен преход между бели до бледорозови каолинови пясъци и червено-кафеникави пясъци на инфилтрационната зона в находище „Саръгьол“ – гнездо 21

Fig. 3. A – sharp contact between kaolin sand and overlying infiltration zone with typical rust color in “Esennitsite” deposit – section VIII; Б – gradual transition between white to pale pink kaolin sands and infiltration zone red-brownish sands in “Saragyol” deposit – nest 21

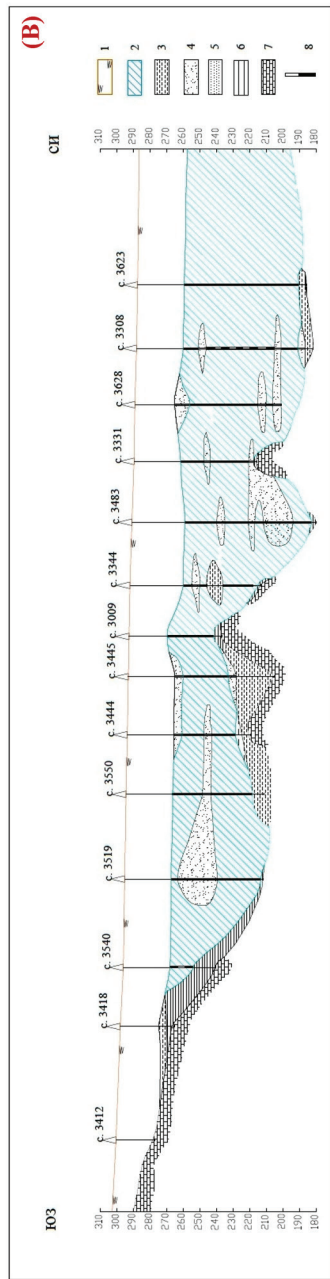
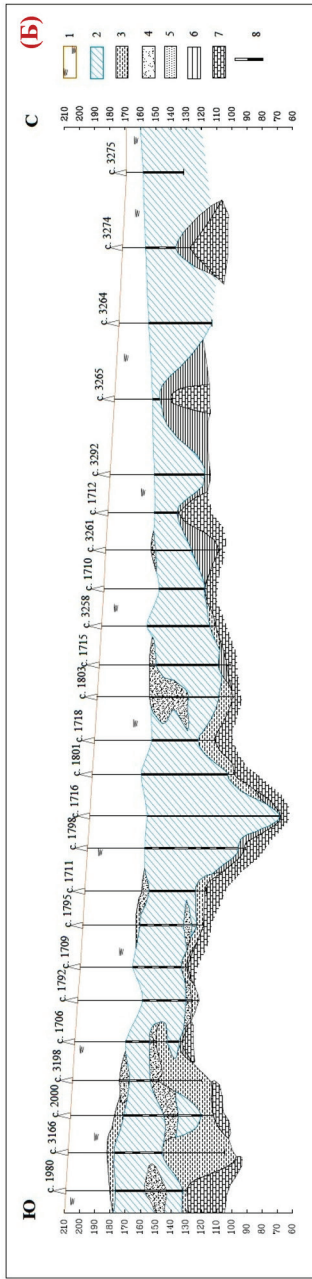
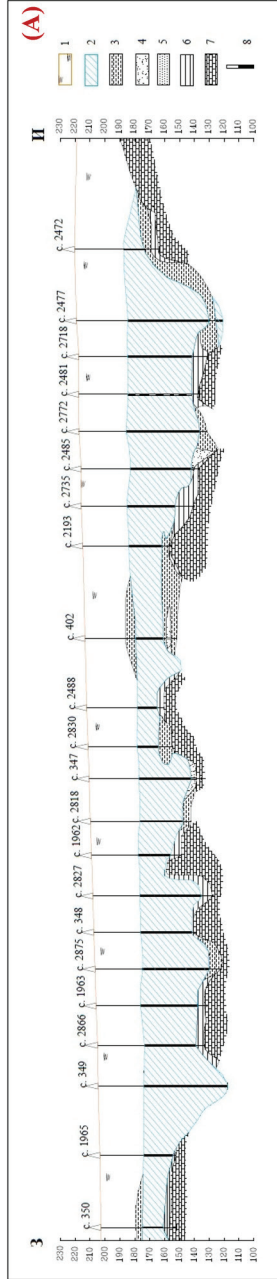
Каолиновите тела залягат почти хоризонтално на различна дълбочина. Те се характеризират със сложна морфология, променлива дебелина, размери и съдържание на полезни и вредни компоненти. Формата им се предопределя от контура на палеокарстовата долина и има елементи от пластови и гнездови тип (фиг. 4А, Б, В). Долнището е неравно, въпреки че е загладено от дънните наслаги. Горнището представлява заравнена повърхност с незначителна денивелация. Това може да се приеме за пенепленизиран микрорелеф и затова е твърде вероятно част от каолиновите тела да са ерозирани и отнесени.

Кварц-каолиновите пясъци са слабо споени с бял, кремав, жълт, ръждив или пъстър цвят като най-интензивно оцветени са най-горните и най-долните хоризонти. Те са дребно- до среднозърнести, по-рядко финозърнести на места с добре изразена хоризонтална и коса слоестост. Според проведените изследвания и данните от прокараните търсещо-проучвателни сондажи не се установена някаква закономерност в разпределението на отделните разновидности както в хоризонтална, така и във вертикална посока. В литоложко отношение те представляват добре хомогенизирана смес, в която каолинитът играе роля на слаба спойка и определя относителната здравина на скалата. На места се наблюдават пясъчни и кремъчни конкреции, неправилни малки гнезда, лещи или прослойки от по-едри пясъци, както и преходи от плътни пясъци в слабо каолинови и неспоени, почти чисти, кварцови пясъци.

Главни скалообразуващи минерали са кварц (70–85%), каолинит (15–25%) с малко фелдшпати, мусковит и илит (2–5%) и незначително количество (0,5–1%) акцесорни (тежки) минерали – циркон, рутил, анатаз, кианит, андалузит, ставролит и др.

Важен производствен показател е наситеността (т. е. съдържание на глинесто вещество) на каолиновия пясък. В анализираниите проби тя варира в твърде широки граници: от 12,60% (във „Ветово“ – IV участък-запад) до естествено промит каолин –





← Фиг. 4. А – профил през находище „Ветово“ – IV участък-запад; Б – профил през находище „Есенниците“ – VIII участък; В – профил през находище „Саръгьол“ – гнездо 21  
 1 – почва, лъс, червено-кафяви глини; 2 – кондиционен каолинов пясък; 3 – некондиционен каолинов пясък без опробване; 4 – некондиционен каолинов пясък с опробване; 5 – естествено промит каолин (каолинова глина); 6 – глини и глинест пясък; 7 – варовик; 8 – интервал на опробване

Fig. 4. A – profile across “Vetovo” deposit – section IV-west; Б – profile across “Esennitsite” deposit – section VIII; В - profile across “Saragyol” deposit – nest 21

1 – soil, loess, red-brown clay; 2 – conditional kaolin sand; 3 – unconditional kaolin sand without sampling; 4 – unconditional kaolin sand with sampling; 5 – natural pure kaolin (kaolin clay); 6 – clay and clay sand; 7 – limestone; 8 – sampling interval

Таблица 1  
Table 1

Съдържание на глинесто вещество в каолиновия пясък, % (по метода на Сабанин)  
Clay content in kaolin sand, % (according Sabanin method)

Кариера/ находище	„Есенниците“ – VIII участък					„Ветово“ – IV участък-запад			„Саръгьол“ – гнездо 21		
	1	2	3	5	6	4	7	8	9	10	11
Проба №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Хоризонт №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Глинесто вещество	13,10	17,30	63,00	15,60	15,30	12,70	12,60	14,30	23,20	22,90	24,70
Средно	15,30*					13,20			23,60		

\* За определяне на средното глинесто съдържание под внимание не е взета проба № 3.

\* Average clay content determinate without sample № 3.

63% (в „Есенници“ – VIII участък) (табл. 1) и пряко зависи от съдържанието на  $Al_2O_3$ . Изменението ѝ във вертикална и латерална посока не се подчинява на никаква закономерност и не е зонално – в едни проби съдържанието на глинесто вещество нараства в дълбочина или остава почти непроменено, а в други се наблюдават резки изменения в рамките на един и същи хоризонт. В регионален план се очертава тенденция за понижаване на средната наситеност в посока от изток-югоизток на запад-северозапад: от 23,60% в „Саръгьол“ – гнездо 21 до 15,30% в „Есенниците“ – VIII участък и 13,20% във „Ветово“ – IV участък-запад.

## НОВИ ПРЕДСТАВИ ЗА РАЗВИТИЕТО НА КАРСТООБРАЗУВАНЕТО

При по-детайлен анализ на геодинамичната еволюция не само на изследвания район, но и на цялата източна част на Мизийската платформа на територията на България, особено при наличието на голямо количество нови данни, могат да се отбележат няколко важни проблема, на които не е обръщано внимание досега.

Често се използва понятието *трансгресия на ранноалбското море към изток*, но без да се дават доказателства за седиментация с такава възраст. Според наличните

данни басейнът регресира в края на аптският век към запад, като албски седименти са установени само на запад от линията Русе – Плевен – Враца. Те са главно плитководни, варовити (до варовито-песъчливи) в Русенско, глинесто-варовити в Плевенско и глинесто-песъчливи във Врачанско и по на запад-северозапад, като последните на места имат характеристиките на дистални или нископлътностни турбидити. Липсата на доказани албски седименти, при това с размивна граница, отхвърля възможността за ранноалбска трансгресия.

Характеристиката на горнокредния разрез в Мизийската платформа показва обратното – почти до късния кампан съществуват западномизийски и източномизийски басейни с различна литоложка и стратиграфска подялба. За Източния басейн и териториите на юг от Мизийската платформа има доказателства за трансгресия на албценоманския басейн от изток на запад, при това с отлагане на седименти, които първоначално запълват негативните форми на палеорелефа (но не карстови), и чак в края на турона покриват по-широки площи. В Западния Мизийски басейн седиментацията следва без прекъсване от алба до ценомана и без смяна на литологията. Едва през кампана се предполага връзка на двата басейна на базата на синхронна и еднаква литология (Новаченска, Никополска, Мездренска и Кайлъшка свита). За изследвания район, поради наличието само на Кайлъшка свита, покриването от морски води става дори през късния мастрихт, но това не е единичен случай.

На базата на тези факти отпада твърдението за първоначално албско запълване на палеокарста, като най-ранното нахлуване на морски води би трябвало да се приеме за мастрихтско. По тази причина карбонатните седименти в района би трябвало да са подложени на процеси на карстификация минимум 40–45 млн. г.

Предположението, че началните етапи от формирането на карста са причинени от процесите на издигане на Севернобългарската подутина, не е обосновано, защото става въпрос за платформа, а в такива области вертикалните движения се контролират от кинематиката на главните разломи, които я ограничават. Тъй като албският век съвпада с края на ранноалпийския тектонски цикъл, е необходимо да се даде по-широко обяснение за проявите на структурообразуване през това време.

Затварянето на юрско-долнокредния басейн започва през късноюрско време от югоизток към северозапад. В Странджа-Сакар, Източно и Централно Средногорие и територията на Източен Балкан седиментацията приключва още през батския век и се осъществява структурообразуване чрез срязване на покривката (*thin-skinned thrusting*). На запад условно от Шипченския проход деформациите са свързани с навличане на подложката (*thick-skinned thrusting*), като седиментацията на юг от хребета на Стара планина продължава през късната юра и ранната креда само в Краището и Западното Средногорие.

Към този процес трябва да се добави и екстензията, предизвикана от рифтуването на Черноморския басейн. По този начин издигането на Севернобългарската подутина се обуславя от комбинация от фактори. От една страна, навлачният пояс оказва натоварване върху ръба на платформата, което води до образуване на т. нар. предорогенни гърбици (*orogenic foregulges*). Върху тях се осъществява ерозия или отлагане на много по-плитководни фацеси, различни от околните. От друга страна, навлаците със срязване на покривката не оказват голям натиск. За разлика от тях тези със срязване на подложката оформят големи форланд басейни пред фронта на навличане. От трета страна, рифтогенезата облекчава и предизвиква издигане на лежащия блок. Всички тези събития обясняват издигането на източната част на Мизийската платформа (българската част) и потъване на западната.



Вече бе споменато, че карбонатните скали от изследвания район са били над морското ниво повече от 40–45 млн. г., т. е. са подложени на процеси на карстификация, при това в условията на топъл и влажен климат. В резултат би трябвало да се очаква повсеместно масово присъствие на карстови форми, но реално не е така – окарстванията са локални, разпределени в отделни групи, рядко се установяват големи карстови долини, а и дълбочината на карста не е голяма (максимум 120 m), при условие, че карбонатният комплекс е с дебелина от неколкостотин метра. Това най-вероятно се дължи на следните факти и процеси, които не са коментирани досега.

При отдръпването си ранноалбският басейн се намира в почти непосредствена близост до изследвания район, който би трябвало да представлява обширна заравненост, незасегната от активни тектонски процеси. От това следва, че нивото на порьозните води е било много близо до повърхността и следователно окарстването трябва да е било много плитко, ако въобще е започнало тогава. Седиментите на Русенската свита – най-младите и покривали територията на изследвания район, са главно оолитно-биодетритни варовици, или т. нар. карбонатен пясък, при това доста грубозърнест. Независимо от бързите процеси на литификация на карбонатните скали, дори и без необходимост от погребване, те са останали слабо консолидирани. Това се вижда и от съвременните им разкрития – меки и ронливи, дори и на свежа повърхнина. Голямата едрина на алохемиите, от една страна, позволява свободното движение на водата, а от друга – лесна ерозия. Това би трябвало да доведе по-скоро до ерозия на тези скали, отколкото до окарстване.

Едно от основните условия при окастването, освен климата, е тектониката или по-скоро микротектониката. Слабата консолидация, едрата гранулометрия и отдалечеността от активни тектонски граници отхвърля възможността за проява на деформации през по-голяма част на албския век. По-вероятно е те да са къснокредни и палеоценски предвид нивото на ерозия в долнокредния разрез, което в комбинация с топлия и влажен климат предполага карстобразуване. Ако се има предвид, че от горнокредния разрез е запазена само Кайлъшката свита, то процесите на ерозия и окарстване би трябвало да се продължат почти до средата на късния мастрихт.

От друга страна, като се има предвид почти монотонната литология на Кайлъшката свита, това, че тя е покривала територията на Източната част на Мизийската платформа, и плитководният характер на седиментите, предполага ниска денivelация на прибрежните територии. При такъв плитък басейн, образуван в платформени условия, вероятно е да са се отложили и по-стари горнокредни скали, които да са ерозирани при етапите на регресия през къснокредно време – в края на средния турон, края на сантона, края на кампана и средата на мастрихта, свързани или с размивни граници, или с проградация на песъчливи седименти.

През палеоцена се осушава цялата източна част на Мизийската платформа (българската част) вследствие на инверсията и натоварването на зараждащия се възседно-навлачен пояс на Източните Балканиди. Това довежда до нови възможности за ерозия и окарстване, още повече, че процесите на структурообразуване засягат много по-широки територии.

#### АНАЛИЗ НА ЕТАПИТЕ И ВЪЗМОЖНИТЕ ПРОЦЕСИ ДОВЕЛИ ДО ЗАПЪЛВАНЕ НА ПАЛЕОКАРСТА

Почти навсякъде в основата на разреза се разполагат „мантийни“ глини, съдържащи растителен детрит и дори въглищни прослойки. Това е добре познатият процес на „заглиняване“ на повърхностния карст чрез отмиване на растителността и почвата и

преотлагането им в основата и по стените на карстовите форми, особено по време на бури с обилни валежи. Появата им на по-високи нива в разреза, но също и в долната му част, не може да се обясни по друг начин, освен с такива явления. От друга страна, може да се предположи, че само непосредствено контактуващите с варовиковата подложка глини могат да са остатъчен материал от разтварянето на варовиците. Като се имат предвид документираните процеси на ерозия, може да се предположи тяхната алб-ценоманска възраст.

За глинестите и глауконитните пясъци, които са втората по стратиграфската схема единица, възможностите са няколко, въпреки че глауконитът се образува във воден стълб (10–40 m), което е малко вероятно за условията в изследвания район, а в публикуваните данни не се съобщава за индикации за преотлагане.

Възможно е алб-ценоманската глауконитна задруга, разкриваща се на запад от меридиана на гр. Русе, да е проградирала на изток, но това е малко вероятно, като се има предвид малката и дебелина и липсата на запазни разкрития. Добриндолската свита ( $K_2^{1-5}$ ) е представена от глауконитни пясъчници и запазените фрагменти от нея при днешната ѝ хипсометрична позиция и фактът, че по това време се осъществява първата по-голяма експанзия на къснокредния басейн, я прави възможен приносител на съответния материал.

Проградацията на Шуменската свита (кварцови пясъци с биодетрит и глауконит) от югоизток предполага отлагане на същите материали на широки площи на северозапад. Това е също една от възможностите за произхода на кварцовите пясъци в находищата, но по-вероятно е да става въпрос за отлагане само на глауконитни и глинести пясъци. Причините за това са ясни следите от ерозия в тях и различната степен на консолидация. Затова не е необходимо да се очакват еднакви характеристики на единицата в латерална посока, още повече при плитководни условия на седиментация.

Установяването на двете останали „петна“ от долноеоценски пясъчници (Бакалов, 1923; Койчев, 1951; Бончев, 1957), доказани и фаунистично от Аладжова-Хрисчева (1984), както и почти идентичният им състав с тези от разкритията във Варненско, потвърждават най-възможния произход на каолиновите пясъци. Доводите за това са няколко:

- след края на мастрихта, къснокредният басейн от пострифтов преминава в инверсен (първи компресионен) стадий на развитие. Резултатът е осушаване на широкия карбонатен шелф (Мизийската платформа) и локализирането на седиментацията само в областта на Предбалкана. Това довежда до издигане и ерозия на горната креда и по-старите скали в Мизийската платформа и възможността за нов етап на карстообразуване в карбонатния комплекс, допълнен от варовиците на Кайлъшката свита.

- през целия палеоцен (около 10 млн. г.) в района не се осъществява седиментация и тези процеси (карстообразуване) продължават, макар и в условия на топъл и относително сух климат. В края на палеоцена басейновата система навлиза в орогенния си етап. Напредването на навлачния фронт на Балканидите, съответно натоварването върху подпъхващия се ръб на Мизийската платформа, довеждат до разширяване на форланд басейна на север и покриването на почти цялата Мизийска платформа с морски кластични седименти.

- пясъците на Дикилиташката свита са единственият неспоен (неконсолидиран) интервал на горнокредно-палеогенската басейнова система. Обяснението е непрекъснатата миграция на теригенния материал в условията на високоенергийна хидросреда. Двете локални разкрития на свитата в изследвания район, разпределението на фациалните асоциации в района на гр. Варна и значителната ѝ дебелина (> 40 m) предполагат значително по-широко разпространение по време на отлагането.

Процесите на ерозия са свързани с времето на късния еоцен и олигоцен, за които няма фаунистично доказани скали в Мизийската платформа, и за началото на миоцена. По този начин процесите на ерозия обхващат период от 15–17 млн. г., което е напълно достатъчно за отмиване на големите части от разреза. Част от тях са свързани с поредния етап на екстензия на Западночерноморския басейн и отлагането на горноеоценски и олигоценски скали само в крайбрежните зони. Друга причина е формирането на Карпатския форланд басейн и натоварването на орогена на Карпатите върху северния ръб на платформата.

Най-важният фактор, предполагащ запълването на палеокарста с кварц-фелдшпатови пясъци през ранния еоцен, е покриването им от неогенски скали с размивна граница в източна част на находищата (Нови пазар – Каолиново). Тези стратиграфски взаимоотношения фиксират времето на запълване на палеокарста в домиоценско време. Доколкото късните диагенетични процеси могат да влияят върху стратиграфията и разпределението на литоложките тела, е възможно част от тях да са диахронни, но основните етапи на формиране на находищата са свързани със запълването на карстовите форми от кварц-фелдшпатови пясъци през ранния еоцен.

#### СРАВНИТЕЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА КВАРЦОВИТЕ ПЯСЪЦИ

Това е условно наречената *пясъчна фракция* (над 0,01 mm), получена след отделяне на каолинита от каолиновата суровина. По минерален състав тя е основно кварцова, с незначително присъствие на глинести минерали (каолинит и илит), фелдшпати, мусковит и акцесорни (тежки) минерали.

*Кварцовите зърна* (над 98–99% във всички изследвани проби) се различават по цвят и морфоложки особености. Те са заоблени, полузаоблени или полуръбести, матови, бистри или оцвени. Оцветяването се дължи на примеси от железни оксиди и/или хидроксиди, представени във вид на налепи и корички по повърхността им или запълващи вдлъбнатини и пукнатини. Формата на кварцовите зърна се обуславя от хидродинамичния транспорт и интензивността на процесите на литификация, а непостоянната зърнометрична зоналност във вертикално и/или латерално направление предполага нискодинамична прибрежнориска обстановка на седиментоотлагане (Петров и др., 1994).

Според Рускова (1968, 1972) кварцът в пясъците е два типа: нискотемпературен дългопризматичен, образуван при диагенеза на теригенните наслаги и високотемпературен късопризматичен с вулканогенен произход, характерен за киселите и среднокиселите вулкански скали. Същите две разновидности са установени и в „мантийните глинни“ (Рускова, 1969), както и във варовиковата подложка (непубликувани данни на С. Петров и П. Петров, 2006), откъдето се прави предположение за генетична връзка между теригенните съставки в тях. С тази разлика, че според С. Петров и П. Петров нискотемпературният кварц се образува едновременно с литификацията на варовиците, което им дава основание (както и на Кулелиев и др., 1968) да приемат, че процесите на транспортиране и отлагане на общата теригенна маса са протичали едновременно с карстообразуването.

*Фелдшпатите* са установени като единични зърна и изграждат 1–2% от обема на пясъците. Те са безцветни и бистри, късопризматични и плочести, често силно глинясали.

*Мусковитът* също е в незначителни количества – около 1–2%. Представен е от люспести индивиди с хексагонална хабитус. Обикновено е безцветен със седефен бля-

сък, полупрозрачен. *Глинестите минерали* (каолинит и илит) са привързани към пукнатини във фелдшпатите.

Съставът на акцесорните (тежки) минерали е доста разнообразен, но като цяло съдържанието им в пясъците е незначително и намалява в посока от юг-югоизток към север-северозапад: от 0,013 и 0,034% съответно в „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад до 0,058% в „Саръгьол“ – гнездо 21.

В тежката фракция и от трите находища присъстват циркон, рутил, турмалин, кианит и анатаз. Спорадично във вид на единични зърна се наблюдават ставролит, пироксен, андалузит, епидот, амфибол, гранати, титанит, железни оксиди и хидроксиди.

*Циркон* се среща под форма на удължени игловидни кристалчета с призматичен хабитус или слабо заоблени зърна. Той е бистър, прозрачен до полупрозрачен, със стъкловиден изглед, бледорозов до безцветен.

*Рутил* обикновено е представен от удължени призматични до кубични кристалчета, полупрозрачни до непрозрачни, с рубинено-червен, червено-кафяв до тъмножълт цвят. Някои зърна са със заострени върхове, а други са заоблени. По част от кристалчетата се наблюдава характерна шриховка.

*Кианит* се наблюдава като неправилни, призматични до полузаоблени зърна, безцветни до бледосин, прозрачен.

*Анатаз* се среща под форма на кубични и по-рядко плочести кристали с бледожълт до жълто-кафяв цвят и по-рядко матов; а *турмалин* – във вид на бистри или полупрозрачни призматични или неправилни зърна с кафяв, зелено-кафяв или черен цвят.

Химичните анализи на кварцовия пясък потвърждават почти мономинералния му състав с над 98–99% SiO<sub>2</sub> във всички проби (табл. 2). Важен показател, който оказва влияние върху качеството му, е Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Средните му стойности в проби и от трите находища са 0,02%, което е по-ниско от публикуваните данни за кариера „Есенниците“ – VIII участък (0,04–0,08%) и „Ветово“ – IV участък-запад (0,03–0,1%). Счита се, че при-

Таблица 2  
Table 2

Химични анализи на кварцовия пясък, %  
Chemical analyses of quartz sand, %

Кариера/ находище	„Есенниците“ – VIII участък					„Ветово“ – IV участък-запад			„Саръгьол“ – гнездо 21		
	1	2	3	5	6	4	7	8	9	10	11
Проба №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Хоризонт №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
SiO <sub>2</sub>	99,30	99,25	98,30	99,20	99,30	99,35	99,20	99,35	99,00	99,30	99,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,34	0,70	0,38	0,32	0,28	0,33	0,26	0,51	0,28	0,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,18	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,03	0,15	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,09
CaO	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
K <sub>2</sub> O	0,04	0,04	0,08	0,05	0,05	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
L.o.i.	0,23	0,27	0,52	0,28	0,25	0,24	0,28	0,25	0,35	0,26	0,33
Сума	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,97	99,97	99,99	99,94	100,0

съствието на желязо в пясъка се дължи на: желязосъдържащи оксидни/хидроксидни наледи по повърхността на кварца; примеси и включения от железни оксиди/хидроксиди в кварцовите кристали; минералите от тежката фракция. Последното предположение не винаги е вярно, тъй като според получените резултати в „Саръгол“ – гнездо 21 има най-високо съдържание на тежка фракция (0,058%), но стойностите на Fe са еднакви с тези в другите две кариери (средно около 0,02%) и са 2 до 3 пъти по-ниски в сравнение с литературните данни за същите.

Средното съдържание на  $Al_2O_3$  е по-ниско в кариерите от Сеново-Ветовския район (съответно 0,34% в „Есенниците“ – VIII участък и 0,29% във „Ветово“ – IV участък-запад) и по-високо в Каолиновския (0,41% в „Саръгол“ – гнездо 21). Присъствието му се свързва с наличие на глинести минерали, които се развиват по фелдшпатите (предимно калиев фелдшпат, вкл. микроклин).

Стойностите на Ti в находищата от района на Ветово-Сеново се движат в границите 0,03–0,04%, което е около два пъти по-ниско в сравнение с кариера „Саръгол“ – гнездо 21 – 0,06%. Причина за това е вероятно по-високото съдържание на титансъдържащи минерали (рутил и анатаз), което е свързано и с по-голямото количество на тежката фракция в района на Каолиново.

Съдържанието на останалите оксиди (Mg, Ca и Na) е близко до еднакво и в трите находища. Малко по-високите средни стойности на  $K_2O$  в „Есенниците“ – VIII участък (0,05%) могат да се дължат на наличието на единични зърна от фелдшпати и слюдести минерали (мусковит/илит).

Зърнометричният анализ на кварцовия пясък показва, че той е предимно средно- до дребнозърнест с преобладаване на фракциите от 0,400 до 0,160 mm (табл. 3).

Таблица 3  
Table 3

Зърнометричен състав на кварцовия пясък, %  
Granulometry of quartz sand, %

Кариера/ находище	„Есенниците“ – VIII участък					„Ветово“ – IV участък-запад			„Саръгол“ – гнездо 21		
	1	2	3	5	6	4	7	8	9	10	11
Проба №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Хоризонт №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
> 2,500 mm	0,00	0,00	0,00	0,07	0,06	0,12	0,00	0,02	0,04	0,00	0,01
2,000 mm	0,01	0,19	0,00	0,06	0,15	0,34	0,00	0,30	0,10	0,00	0,03
1,600 mm	0,10	0,13	0,10	0,10	0,37	1,10	0,01	0,70	0,10	0,00	0,11
1,000 mm	2,71	1,31	0,40	1,23	2,39	7,08	0,50	5,24	0,09	0,01	0,15
0,800 mm	4,01	2,05	0,40	1,63	2,41	6,68	0,89	5,07	0,16	0,01	0,09
0,630 mm	6,90	4,43	0,60	3,16	3,76	9,74	2,76	7,71	0,34	0,04	0,15
0,400 mm	19,69	16,84	5,80	14,12	15,74	23,37	14,35	19,90	9,70	2,64	0,40
0,315 mm	14,15	16,04	15,03	14,98	16,17	14,78	15,53	14,89	22,35	26,81	1,01
0,250 mm	13,81	18,08	10,27	19,88	16,70	11,97	20,30	12,73	18,76	38,70	5,31
0,160 mm	24,72	29,41	14,43	32,79	30,71	17,41	31,76	21,61	29,87	23,54	61,38
0,100 mm	7,68	7,84	28,97	8,15	7,53	4,86	9,51	7,53	12,89	4,83	26,68
0,063 mm	4,93	2,98	22,43	3,10	3,22	2,12	3,44	3,53	4,39	2,74	3,95
< 0,063 mm	1,29	0,70	1,57	0,73	0,79	0,43	0,95	0,77	1,21	0,68	0,73
Сума	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0



Сумарните им съдържания са доста близки в кариерите от района на Ветово-Сеново (съответно 78,47% в „Есенниците“ – VIII участък; 72,87% във „Ветово“ – IV участък-запад). Докато находище „Саръгьол“ – гнездо 21 се характеризира с най-високи средни съдържания на фракциите от 0,315 до 0,100 mm (сумарно 90,70%), с преобладаване на дребно- до финозърнест пясък и отчасти средно- до дребнозърнест.

Съотношението между различните фракции в трите кариери е доста променливо (табл. 4). Най-високи средни съдържания на фракция 0,400 mm са характерни за „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад (16,60 и 19,21%), докато в „Саръгьол“ – гнездо 21 те са около 4-5 пъти по-ниски (4,25%). Разпределението на фракция 0,315 mm е сравнително еднакво и в трите кариери (средно 15,0–16,0%). Средните стойности на фракция 0,250 mm са в близки граници за находищата в района на Ветово-Сеново (15–17%) и малко по-високи в „Саръгьол“ – гнездо 21 (около 21%). Аналогично е и разпределението на дребнозърнестия пясък (фракция 0,160 mm) – средно 23,59% („Ветово“ – IV участък-запад), 29,41% („Есенниците“ – VIII участък) и 38,26% („Саръгьол“ – гнездо 21). Средните съдържания на финозърнестите пясъци (фракция 0,100 mm) във „Ветово“ – IV участък-запад и „Есенниците“ – VIII участък е практически еднакво (съответно 7,30 и 7,80%) и с около 2 пъти по-високо в „Саръгьол“ – гнездо 21 (14,80%).

Съдържанието на гравий (над 2 mm) е доста ниско и съпоставимо и в трите находища с малко по-голям процент във „Ветово“ – IV участък-запад. По отношение на много едрозърнестия пясък (над 1 mm) получените стойности за „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад (съответно 2,09 и 4,87%) са прекалено високи предвид

Таблица 4  
Table 4

Среден зърнометричен състав на кварцовия пясък, %  
Average granulometry of quartz sand, %

Находище/кариера	„Есенниците“ – VIII участък	„Ветово“ – IV участък-запад	„Саръгьол“ – гнездо 21
> 2,500 mm	0,03	0,05	0,02
2,000 mm	0,10	0,21	0,04
1,600 mm	0,18	0,60	0,07
1,000 mm	1,91	4,27	0,08
0,800 mm	2,53	4,21	0,09
0,630 mm	4,56	6,74	0,18
0,400 mm	16,60	19,21	4,25
0,315 mm	15,34	15,07	16,72
0,250 mm	17,12	15,00	20,92
0,160 mm	29,41	23,59	38,26
0,100 mm	7,80	7,30	14,80
0,063 mm	3,56	3,03	3,69
< 0,063 mm	0,88	0,72	0,87
Сума	100,0	100,0	100,0

данните от детайлните търсещо-проувателни и експлоатационни сондажи (съответно 1,33 и 2,10%). Съдържанията на едрозърнест алеврит (фракция < 0,063 mm) в трите карриери са сравнително ниски и доста близки – 0,72% във „Ветово“ – IV участък-запад, 0,88% в „Есенниците“ – VIII участък и 0,87% в „Саръгьол“ – гнездо 21.

В по-регионален план количеството на едрозърнестия пясък и гравий намалява в посока от север-северозапад към юг-югоизток. В същото направление нараства делът на дребно- и финозърнестия пясък (особено фракции 0,160 и 0,100) и отчасти на средно- до дребнозърнестия (фракция 0,250 mm). Изключение прави само проба № 3 от „Есенниците“ – VIII участък, в която процентното съдържание на финозърнестия пясък (фракции 0,063 и 0,100 mm) е много по-високо от всички останали, докато на дребнозърнестия (фракция 0,160 mm) – най-ниско.

### МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НА ПРОМИТИЯ КАОЛИН

Най-голям промишлен интерес от кварц-каолиновите пясъци представлява т. нар. *глинеста фракция*, с едрина на зърната под 0,01 mm. Това е мазна на пипане, землеста и безструктурна маса. Цветовата ѝ характеристика се определя от различното съдържание на  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$ .

Рентгеноструктурните изследвания с дифрактометър Siemens D500 показват, че във всички проби доминиращият минерал е каолинит. Съдържанието му варира от 71 до 91% (табл. 5). В различно количество се срещат кварц (3–20%), слюди и/или хидрослюди – мусковит, илит, серицит (4–9%). Останалите около 2% се падат на единични минерални зърна или фрагменти от калиеви фелдшпати, плагиоклази, железни хидроксида (гъотит и хидрогъотит), калцит, гипс и т. н.

Количественото съотношение между минералите в отделните проби от промит каолин не е еднакво. Във Ветово-Сеновския район той е с високо съдържание на кварц (6–20%) и по-ниско на каолинит (71–83%), докато в Каолиново тенденцията е обратна – по-малко кварц (3–7%) и повече каолинит (86–91%). Слюдите и/или хидрослюдите са по-широко застъпени (7–9%) в „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“

Таблица 5  
Table 5

Минерален състав на проби от промит каолин, %  
Mineral composition of pure kaolin samples, %

Карьера/ находище	„Есенниците“ – VIII участък					„Ветово“ – IV участък-запад			„Саръгьол“ – гнездо 21		
	1	2	3	5	6	4	7	8	9	10	11
Проба №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Хоризонт №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Каолинит	71	77	83	79	75	78	73	71	88	91	86
Кварц	18	12	6	11	14	13	16	20	5	3	7
Слюди/ хидрослюди	9	9	9	8	9	7	9	7	5	4	5
Други	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

– IV участък-запад, докато в „Саръгьол“ – гнездо 21 съдържанието им е около 2 пъти по-ниско.

Химичният състав на промития каолин до голяма степен се обуславя от минералния. Затова преобладават  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 6), като важно значение за качеството на суровината имат също  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Като цяло съдържанията на полезни и вредни компоненти в кариерите от района на Ветово-Сеново са доста близки и се различават от тези в „Саръгьол“ – гнездо 21. В единични проби (№ 3, 9 и 10) стойностите на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  са високи и се доближават до теоретичните в минерала каолинит (41,2%), но в повечето случаи са много по-ниски поради наличие на примеси от кварц и/или хидроslюди и слюди.

Съдържанието на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  варира от 30,73 до 37,36%, с най-високи средни стойности в „Саръгьол“ – гнездо 21 (36,68%) и малко по-ниски в „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад (съответно 33,74 и 32,09%) (табл. 6, 7). Основният му носител е каолинит. Затова се наблюдава известна правопрпорционална зависимост между стойностите на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и процента каолинит в *глинестата фракция* (табл. 5, 6). Това показва, че естествено промитият каолин (каолиновата глина) е по-близък по химичен и минерален състав до каолините от района на Каолиново, отколкото до тези от Сеново-Ветово.

Съдържанието на  $\text{SiO}_2$  в анализираниите проби варира от 47,70 до 56,20%, с най-високи средни стойности във „Ветово“ – IV участък-запад (54,07%) и малко по-ниски в „Есенниците“ – VIII и „Саръгьол“ – гнездо 21 (съответно 51,72 и 48,50%). Основната му част е свързана в кристалната решетка на каолинита и в по-малка степен се дължи на примеси от кварц и хидроslюди (напр. в проби № 1, 4, 6, 7 и 8, където високите стойности на  $\text{SiO}_2$  корелират с по-ниските на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Таблица 6  
Table 6

Химични анализи на проби от промит каолин, %  
Chemical analyses of pure kaolin samples, %

Кариера/ находище	„Есенниците“ – VIII участък					„Ветово“ – IV участък-запад			„Саръгьол“ – гнездо 21		
	1	2	3	5	6	4	7	8	9	10	11
Проба №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Хоризонт №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
$\text{SiO}_2$	55,20	51,30	48,30	51,00	52,80	52,00	54,00	56,20	48,60	47,70	49,20
$\text{Al}_2\text{O}_3$	31,24	33,79	36,34	34,30	33,02	33,41	32,13	30,73	36,59	37,36	36,08
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,44	0,98	0,75	0,95	0,42	1,07	0,64	0,67	0,59	0,46	0,70
$\text{TiO}_2$	0,23	0,23	0,31	0,22	0,22	0,32	0,20	0,19	0,25	0,22	0,29
CaO	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,08	0,06	0,06	0,07
MgO	0,18	0,20	0,20	0,18	0,17	0,16	0,16	0,12	0,12	0,10	0,13
$\text{K}_2\text{O}$	1,07	1,06	1,05	0,96	1,04	0,86	1,05	0,77	0,52	0,49	0,63
$\text{Na}_2\text{O}$	0,14	0,14	0,10	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12	0,14	0,13	0,09
L.o.i.	11,10	11,90	12,70	12,00	11,60	11,85	11,40	11,00	12,97	13,20	12,68
Сума	99,67	99,67	99,81	99,81	99,46	99,86	99,76	99,88	99,84	99,72	99,87

Таблица 7  
Table 7

Средно съдържание на главните оксиди в проби от промит каолин, %

Average content of principal oxides in samples of pure kaolin, %

Карьера/ Находище	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
„Есенниците“ – VIII участък	51,72	33,74	0,71	0,24	0,07	0,19	1,04	0,13
„Ветово“ – IV участък-запад	54,07	32,09	0,79	0,24	0,07	0,15	0,89	0,12
„Саръгьол“ – гнездо 21	48,50	36,68	0,58	0,25	0,06	0,12	0,55	0,12

Съдържанието на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> варира от 0,42 до 1,07% с най-високи средни стойности във „Ветово“ – IV участък-запад и „Есенниците“ – VIII участък (съответно 0,79 и 0,71%) и по-ниски в „Саръгьол“ – гнездо 21 (0,58%) (табл. 6, 7). Желязото се абсорбира по-активно от фините глинести частици, поради което, подобно на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, неговата концентрация нараства в по-дребнозърнестата фракция. Присъствието му се определя от наличие на железни хидроксида/оксиди и железозносни слюди/хидрослюди, абсорбция от глинестите минерали, както и включването му в структурата им. Несвързаното в структурата на каолинита желязо може да се излужва с помощта на киселини (Bahranowski et al., 1993), което би довело до увеличаване на запасите в находищата.

Съдържанието на TiO<sub>2</sub> варира в сравнително тесни граници: от 0,19 до 0,32%, като средните стойности са практически еднакви и за трите кариери (0,24–0,25%). Подобно на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по-голямата част от него е съсредоточена във фракция под 0,01 mm. Присъствието му се свързва с наличие на титансъдържащи минерали – предимно анатаз, по-рядко рутил (Dolcater et al., 1970; Рускова и др., 1976). Възможно е и включването му в структурата на каолинита в октаедрични позиции (Shoval et al., 2008). Структурно несвързаният TiO<sub>2</sub> може да се извлича от каолина с помощта на диспергиращи агенти (Maunard et al., 1969), което би подобрило качеството и би увеличило запасите на каолиновата суровина.

Съдържанията на CaO са изключително ниски и постоянни (0,06–0,08%), с практически еднакви средни стойности по кариери: 0,07% в „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад и 0,06% в „Саръгьол“ – гнездо 21. Стойностите на MgO също са доста ниски (0,10–0,20%), с малко по-високи средни съдържания в „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад (съответно 0,19 и 0,15%) и по-ниски в „Саръгьол“ – гнездо 21 (0,12%). Съдържанието на K<sub>2</sub>O е сравнително ниско (0,49–1,07%), с малко по-високи средни стойности в „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад (съответно 1,04 и 0,89%) и по-ниски в „Саръгьол“ – гнездо 21 (0,55%). Стойностите на Na<sub>2</sub>O са доста ниски и постоянни във всички анализирани проби (0,09–0,14%) с почти еднакви средни съдържания в трите кариери – 0,13% в „Есенниците“ – VIII участък и 0,12% във „Ветово“ – IV участък-запад и „Саръгьол“ – гнездо 21.

По отношение на формата им на свързване се предполага, че Ca и Mg влизат в състава на самостоятелни минерали или се сорбират от глинестите минерали. Присъствието

на К и Na се дължи предимно на примеси от серицит, илит и фелдшпати, което се потвърждава и от слабо изразената обратно пропорционална зависимост между  $Al_2O_3$  и  $K_2O$  в някои проби.

В анализираните 11 проби от промит каолин са установени 9 елемента-примеса (табл. 8). Стойностите на Zn варират от 8,69 до 172,80 ppm и до известна степен са съпоставими с тези във варовиците – 35–206 ppm (по непубликувани данни от С. Петров и П. Петров, 2006), което предполага, че последните са източник не само на част от теригенната компонента, но и на тежки метали. Средните съдържания на Zn са по-ниски в „Саръгьол“ – гнездо 21 и „Ветово“ – IV участък-запад (съответно 62,38 и 65,89 ppm) и по-високи в „Есенниците“ – VIII участък (95,87 ppm) (табл. 9).

Стойностите на Cu са сравнително ниски във всички проби (от 4,34 до 8,36 ppm) и са напълно съпоставими с данните на Кръстев и др., 2003 (от 1 до 20 ppm). От друга страна, те са близки до тези във варовиковата подложка – от 9 до 13 ppm (по С. Петров и П. Петров, 2006), което още веднъж потвърждава предположението, че поне част от тежките елементи са привнесени при разтваряне на варовиците. Средните съдържания на Cu във Ветово-Сеновския район са доста сходни (съответно 5,99 ppm в „Есенниците“ – VIII участък и 6,55 ppm във „Ветово“ – IV участък-запад); докато в Каолиново са малко по-високи (9,48 ppm в „Саръгьол“ – гнездо 21).

Таблица 8  
Table 8

Атомно-абсорбционни анализи (в ppm) на проби от промит каолин  
Atomic absorption analyses (in ppm) of pure kaolin samples

Кариера/ находище	„Есенниците“ – VIII участък					„Ветово“ – IV участък-запад			„Саръгьол“ – гнездо 21		
	1	2	3	5	6	4	7	8	9	10	11
Проба №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Хоризонт №	140	140	152	144	148	158	170	150	242	254	232
Cu	5,40	5,58	6,59	7,22	5,19	6,06	4,34	9,26	13,62	8,36	6,46
Zn	18,36	23,25	162,79	135,96	138,99	16,16	8,69	172,80	20,42	19,12	147,61
Pb	19,44	16,74	4,70	31,28	25,93	26,27	26,06	42,17	6,81	9,56	4,31
Ni	5,40	3,72	5,65	4,81	5,19	47,48	7,60	9,26	11,35	9,56	5,39
Cr	102,62	78,11	25,41	61,36	57,05	47,48	58,64	68,92	24,96	25,09	22,63
Cd	2,16	1,86	1,88	2,41	2,07	2,02	2,17	2,06	2,27	2,39	2,15
Li	120,0	13,02	9,41	9,63	10,37	11,11	8,69	13,37	50,0	13,14	6,46
Rb	38,89	39,06	33,88	30,08	30,08	30,31	32,58	24,69	17,02	16,73	19,39
Cs	2,16	1,86	1,88	1,20	1,04	2,02	1,09	1,03	1,13	1,19	1,08

*Аналитици:* Петя Ботева, Васка Георгиева.

*Граница на откриваемост за отделните елементи* (в ppm): Cu, Cd и Cs (1); Cr, Ni, Li и Rb (2); Zn и Pb (5).

*Забележка:* Във всички анализирани проби под границата на откриваемост са съдържанията на Ag (< 1 ppm) и Co (< 5 ppm).

*Analyst:* P. Boteva, V. Georgieva.

*Limit of determination of the method for the elements* (ppm): Cu, Cd and Cs (1); Cr, Ni, Li and Rb (2); Zn and Pb (5).

*Note:* In all samples below limit of determination of the method are Ag (< 1 ppm) and Co (< 5 ppm).



Таблица 9  
Table 9

Средно съдържание на елементите-примеси в проби от промит каолин, ppm  
Average content of trace elements in samples of pure kaolin, ppm

Кариера/ находище	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Cd	Li	Rb	Cs
„Есенниците“ – VIII участък	5,59	95,87	19,62	4,95	64,91	2,08	32,49	34,40	1,63
„Ветово“ – IV участък-запад	6,55	65,89	31,50	21,45	58,35	2,08	11,06	29,19	1,38
„Саръгьол“ – гнездо 21	9,48	62,38	6,89	8,76	24,23	2,27	23,20	17,71	1,14

Съдържанието на Cr варира от 22,63 до 102,62 ppm, което е с около 20 до 50 пъти по-високо в сравнение с публикуваните данни на Кръстев и др. (2003) – 0,3–2 ppm. Доста по-ниски са и стойностите, получени от С. Петров и П. Петров (2006) за варовиковата подложка (9–13 ppm), което предполага предимно по-дистален източник на материал. Повишената му концентрация би могла да се дължи и на детритни хром-съдържащи минерали, които обаче, не бяха установени в изследваните пробите. Сравнителната характеристика по кариери показва близки средни съдържания в „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад (съответно 64,91 и 58,35 ppm), докато в „Саръгьол“ – гнездо 21 те са около два пъти по-ниски (24,23 ppm).

Съдържанието на Pb в анализираниите проби е в интервал 4,70–42,17 ppm, което в пъти превишава стойностите, определени от Кръстев и др., 2003 (1–3 ppm), но са доста по-ниски от тези в находище „Emet-Kutshya“, Западна Турция (формирано при хидротермална промяна на дацити и дацитови туфи във връзка с миоценски вулканизъм), където достига 2200 ppm (Sayin, 2007). Основен носител на олово вероятно е калиевият фелдшпат (тъй като Pb изоморфно замества K в структурата му, което се потвърждава и от очертаващата се право пропорционална зависимост в съдържанията на K<sub>2</sub>O и Pb), след каолинизирването на който то се преотлага почти *in situ*.

Съдържанието на Ni варира от 3,72 до 47,48 ppm (табл. 8), което е доста по-високо в сравнение с публикуваните данни на Кръстев и др. (2003) – 0,3–5 ppm; но многократно по-ниско от това в находище „Emet-Kutshya“, Западна Турция (100–1100 ppm). Най-високи средни концентрации са характерни за „Ветово“ – IV участък-запад (21,45 ppm), докато в „Есенниците“ – VIII участък и „Саръгьол“ – гнездо 21 са 3–4 пъти по-ниски (съответно 4,95 и 8,76 ppm).

Стойностите на Cd в анализираниите проби са доста постоянни (1,86–2,41 ppm), с почти еднакви средни съдържания по кариери – съответно 2,08 ppm в „Есенниците“ – VIII участък и „Ветово“ – IV участък-запад и 2,27 ppm в „Саръгьол“ – гнездо 21.

Съдържанието на Rb варира от 16,73 до 39,06 ppm (табл. 8), с по-високи средни съдържания в „Есенниците“ – VIII участък (34,40 ppm) и по-ниски във „Ветово“ – IV участък-запад и „Саръгьол“ – гнездо 21 (съответно 129,19 и 17,71 ppm), което е доста по-високо в сравнение с публикуваните данни на Кръстев и др. (2003) – 0,3–5 ppm, но многократно по-ниско от това в някои проби от находище „Emet-Kutshya“, Западна Турция (227 и 268 ppm).

Стойностите на Cs в анализираниите проби са сравнително постоянни и ниски (1,03–2,16 ppm), с малко по-високи средни съдържания в „Есенниците“ – VIII участък (1,63 ppm) и по-ниски във „Ветово“ – IV участък-запад и „Саръгьол“ – гнездо 21 (съответно 1,38 и 1,14 ppm).

Съдържанието на Li варира в доста по-голям интервал: от 6,46 до 120 ppm, с най-високи средни стойности в „Есенниците“ – VIII участък (32,49 ppm) и по-ниски във „Ветово“ – IV участък-запад и „Саръгьол“ – гнездо 21 (съответно 11,06 и 23,20 ppm).

Основен носител на Rb, Li и Cs е калиевият фелдшпат. Сравнително ниските им съдържания в повечето от анализите вероятно се дължат на техния износ при каолинизацията на кварц-фелдшпатовите пясъци. Максималната стойност за Li (в проба № 1 от „Есенниците“ – VIII участък) корелира с по-високите концентрации на Cs и Rb, което предполага по-слаба степен на промяна.

Присъствието на Ni, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Li, Rb и Cs в *глинестата фракция* най-често се обяснява със сорбция (адсорбция или адсорбция) от каолинит (Chantawong et al., 2003 и др.). Според някои автори (напр. Sayin, 2007) те могат да се включат и в кристалната решетка на глинестите минерали (предимно от смектитовата група), като заемат октаедрична позиция. Освен това е възможно Ni, Cr (и Co) да се адсорбират от железни оксиди или да заместват желязото в тях: Fe<sup>2+</sup> – от Ni и Co, а Fe<sup>3+</sup> – от Cr (Sayin, 2007).

## ИЗВОДИ

1. Представени са нови идеи за развитието на изследвания район, по-специално на времето на карстификация, съобразени с новите данни за геоложката еволюция на басейновите системи и ефекта от по-главните прояви на структурообразуване.

2. Предложена е нова интерпретация за времето на формиране на „мантийните глини“, глинестите пясъчници, продуктивния хоризонт и покриващите скали. Въз основа на анализа на развитието на басейновата система и най-вече на суперпозиция (залягането под миоценски отложения) се предполага, че първите две стратиграфски нива са диахронни (алб? – ценоман – палеоцен), докато пълнежът на продуктивния хоризонт е с ранноеоценска възраст.

3. Сходството в гранулометричния и минералния състав на кварц-каолиновия пясък в трите находища предполага, че между тях е съществувала пространствена връзка, като в регионален план съдържанието на глинесто вещество намалява в посока от изток-югоизток към запад-северозапад, което корелира и със стойностите на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Това може да се дължи както на количеството фелдшпатови минерали, подложени на каолинизация, така и на различен етап на каолинизация на теригенния материал в кариерите, което съответно води до по-ниско или по-високо съдържание на кварцови пясъци в находищата.

4. Отделената от кварцовия пясък тежка фракция има сходен минерален състав, с преобладаващо присъствие на рутил, циркон, кианит и анатаз и в трите кариери. В по-регионален план съдържанието им нараства в посока от север-северозапад към юг-югоизток, което може да се дължи на хетерогенност на подхранващата провинция или на различна отдалеченост от нея (и съответно различна степен на дезинтеграция на теригенния материал).

5. Зърнометричният анализ на кварцовия пясък показва, че той е предимно средно-и дребнозърнест, с преобладаване на фракциите от 0,400 до 0,160 mm. По-високо съ-

държание на дребно- и финозърнести пясъци е характерно за района на гр. Каолиново. В същата посока (от север-северозапад към юг-югоизток) се очертава и тенденция за намаляване на дела на едрозърнестия пясък и гравий, което би могло да е свързано с по-дълъг транспорт на теригения материал.

6. Минералният анализ на промития каолин от трите находища доказва неговия почтен мономинерален (каолинитов) състав. Със значително по-високо съдържание на кварц и слюди/хидрослюди се отличават кариерите в района на Ветово-Сеново, което съответно предопределя по-ниските стойности на  $Al_2O_3$  и по-високи на  $SiO_2$ . За тях е характерно и по-високо съдържание на  $Fe_2O_3$  в сравнение с Каолиновския район, което вероятно се дължи на по-голямо количество железоносни слюди/хидрослюди или железни оксиди/хидроксиди. Извличането на несвързаното в структурата на каолинита желязо и  $TiO_2$  (съответно чрез киселинна обработка или с помощта на диспергиращи агенти) би довело до подобряване на качеството на суровината и до увеличаване на запасите.

7. Установените елементи-примеси образуват следните редове в трите кариери (в скоби са дадени средните съдържания в ppm по данни от атомно-абсорбционни анализи): **Zn** (95,87) > **Cr** (64,91) > **Rb** (34,40) > **Li** (32,49) > **Pb** (19,62) > **Cu** (5,59) > **Ni** (4,95) > **Cd** (2,08) > **Cs** (1,63) в „Есенниците“ – VIII участък; **Zn** (65,89) > **Cr** (58,35) > **Pb** (31,50) > **Rb** (29,19) > **Ni** (21,45) > **Li** (11,06) > **Cu** (6,55) > **Cd** (2,08) > **Cs** (1,38) във „Ветово“ – IV участък-запад и **Zn** (62,38) > **Cr** (24,23) > **Li** (23,20) > **Rb** (17,71) > **Cu** (9,48) > **Ni** (8,76) > **Pb** (6,89) > **Cd** (2,27) > **Cs** (1,14) в „Саръгол“ – гнездо 21. Присъствието им в *глинестата фракция* най-често се обяснява със сорбция от каолинит, по-рядко железни оксиди или включването им в структурата на глинести или железосъдържащи минерали. Количественото им разпределение зависи от степента на каолинизация на привнесения материал (тъй като с напредване на процеса повечето от елементите-примеси се изнасят), химичния състав на излужващите води, както и от хетерогенността на подхранващата провинция.

## ЛИТЕРАТУРА

- Аладжова-Хрисчева, К. 1984. Стратиграфия на еоценските седименти при с. Белослав, Варненско. – *Сп. на БГД*, XLV, 1, 33–44.
- Бакалов, П. 1923. Ново еоценско находище в България. – *Год. на СУ, II, Физ.-матем. факултет*, XIX, 1а, 205–206.
- Бончев, Е. 1957. Геология на България. С., Нар. Просвета, 252 с.
- Гунчев, Г. 1935. Лъсът в Северна България. Кратък преглед на лъсовия въпрос. – *Изв. на Бълг. Геогр. д-во* (кор. 1936), 3, 16–79.
- Гълъбов, Ж. 1946. Четвъртични наслаги и четвъртична морфология. – В: *Основи геол. Б-я, С.*, 197–207.
- Коен, Е. 1946. Полезните изкопаеми в България. – В: *Основи геол. Б-я, С.*
- Койчев, Х. 1951. Произход на каолина. Първични и вторични каолинови находища. Произход на каолиновите находища в Североизточна България. – *Минно дело*, 325–332.
- Кръстев, Т., Т. Кръстева. 2003. Палеокарстът и каолиновите находища в Североизточна България. С., Тер АРТ, 240 с.
- Куделиев, К., С. Йорданова, Д. Чолакова. 1968. Геохимични изследвания в района на каолиновите пясъци в Североизточна България, III. По въпроса за произхода на каолиновите пясъци и на мантийните глинени. – *Сб. науч. трудове НИС – ВМГИ*, 1055–1067.
- Петров, П., Г. Айданлийски, Ц. Илиев. 1994. Седиментология и генезис на каолин-кварцовите пясъци от находище „Маргарита – 2“, Шуменско. – *Год. МГУ*, 40, 1, 63–78.
- Рускова, Н. 1968. Изследвания върху минералния състав на алевропесъчливите фракции от каолиновите пясъци в Североизточна България. – В: Юбил. Геол. сборник, БАН, 201–212.
- Рускова, Н. 1969. Изследвания върху минералния състав на „мантийните“ глинени от каолиновите пясъци в Североизточна България. – *Изв. на ГИ, сер. рудни и нерудни пол. изкоп.*, XVIII, 157–168.

- Рускова, Н. 1972. Вулканогенен кварц от средносарматските пясъци в Североизточна България. – *Сп. на БГД*, 33, 3.
- Рускова, Н., В. Цонев. 1971. Каолиновите пясъци около село Орляк, Толбухинско. – *Изв. на ГИ, сер. рудни и нерудни пол. изкоп.*, XIX – XX, 159–173.
- Рускова, Н., О. Каравастева, М. Йовчев. 1976. Минералогична природа на Ti-примеси в каолините на Североизточна България. – *Сп. на БГД*, XXXVII, 1, 97–101.
- Чешитев, Г. 1952. Някои основни въпроси върху каолина в Североизточна България и неговия произход. – *Год. на Гл. дир. геол. и мин. пр.*, А, 5, 178–197.
- Яранов, Д. 1961. Граница плиоцен – плейстоцен и стратиграфия на кватернера в България. – *Сп. на БГД*, 22, 2, 187–204.
- Angelova, D. 1999. The Paleokarst in North East Bulgaria. Relations with kaolin deposits. European Conference “Kars 1999. From landscape to karstic geosystems. Karst dynamics, structures and indicators. Crands Causses, Vercors”. – *Etudes de Geographie Physique*, Suppl. (28).
- Bahranowski, K., E. M. Serwicka, L. Stoch, P. Strychariski. 1993. On the possibility of removal of non-structural iron from kaolinite-group minerals. – *Clay Minerals*, 28, 379–391.
- Chantawong, V., N. W. Harvey, V. N. Bashkin. 2003. Comparison of Heavy Metal Adsorptions by Thai Kaolin and Ballclay. – *Water, Air, and Soil Pollution*, 148, 1-4, 111–125.
- Dolcater, D. L., J. K. Syers, M. L. Jackson. 1970. Titanium as free oxide and substituted forms in kaolinites and other soil minerals. – *Clay and Clay minerals*, 18, 71–79.
- Hogg, C. S., P. J. Malden, R. E. Meads. 1975. Identification of iron-containing impurities in natural kaolinites using the Mossbauer effect. – *Min. Mag.*, 40, 89–96.
- Maynard, R. N., N. Millman, J. Iannicelli. 1969. A method for removing titanium dioxide impurities from kaolin. – *Clay and Clay minerals*, 17, 59–62.
- Sayin, S. A. 2007. Origin of kaolin deposit: Evidence from the Hisarcik (Emet-Kutahya) deposit, Western Turkey. – *Turkish J. of Earth Sci.*, 16, 77–96.
- Shoval, S., G. Panczer, M. Boudelle. 2008. Study of the occurrence of titanium in kaolinites by micro-Raman spectroscopy. – *Optical Materials*, 30, 11, 1699–1705.

*Постъпила май 2013 г.*