

Стоян Джамбазов<sup>1</sup>, Огнян Малинов<sup>2</sup>, Албена Йолева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София; *djam@uctm.edu*

<sup>2</sup>"Гравелита" ООД, 1505 София

**РЕЗЮМЕ.** Находище "Маджари" се намира в североизточни Родопи, в района на с. Маджари. Геологията на находището е представена от кисели олигоценски вулканогенни и вулканогенно-седиментогенни скални образувания на Перперешкия трахириолитов комплекс, покрити трансгресивно от олигоцен-миоценските седименти на Вълчеполската моласова задруда. В пределите на находището туфозните олигоценски скали са засегнати от двукратна нискотемпературна хидротермално-метасоматична аргилизация от каолинит-монтморилонитов тип, формираща сиви до сивозелени и червенокафяво обагрени глинести литотела. Движението на флуидните разтвори в южното слабо наклонено на север-североизток бедро на постседиментационното Бряговско-Вълчеполско структурно понижение се е контролирано както от стръмни запад-северозападни и североизточни разломни структури от разседено-отседен тип, така и от стратоидни зони на разупътнение и фазиране с южна вергентност. В резултат на стратоидния структурен контрол продуктивните литотела в находището имат подчертан псевдослоист облик с редуване на червенокафяви (набогатени с хематит) и сиви до сивозелени нива с дебелини от 4 до 10 м. Въз основа на съдържанието на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в глинестата сировина в находището са отделени два вида каолинит-монтморилонитови глини. Глина "Редолит-1" е основна със съдържание на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20-29%, а глина "Редолит-2" е средно кисела, със съдържание на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16-20%. Глините са с червен цвят след изпичане и са подходящи за участие в състави на керамични маси за производство на клинкерни тухли и плочки по методите на полусухо пресузване и пластично формоване.

GEOLOGICAL, MINERALOGICAL AND PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF KAOLINITE-MONTMORILLONITE CLAYS FROM THE MADZHARI DEPOSIT (EASTERN RHODOPES) AS RAW MATERIAL FOR CLINKER CERAMICS

Stoyan Djambazov<sup>1</sup>, Ognyan Malinov<sup>2</sup>, Albena Yoleva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia; *djam@uctm.edu*

<sup>2</sup>Gravelita Ltd., 1505 Sofia

**ABSTRACT.** The Madzhari deposit is located in northeastern Rhodope Mountains near the Madzhari village. The geological structure of the deposit is presented mostly by acid Oligocene volcanic and volcanic-sedimentary rocks that belong to Perperek trachiyrolite complex, covered transgressively by the Oligocene-Miocene sediments of the Valchepol molasse. In the area of the deposit the tuffose Oligocene rocks are altered by kaolinite-montmorillonite type of low-temperature hydrothermal-metasomatic argillisation. The rocks are turned grey to grey-green or red-brown. The fluid flow in the southern limb of the post-sedimentary Bryagovo-Valchepol structural descension, which is dipping gently to NNE, is controlled by steeply dipping to WNW and NE directed normal and strike-slip fault structures as well as by parallel extension zones dipping to south. Due to the parallel pattern of the structures the producible lithological bodies in the deposit have pseudo-bedding occurrence such as the alternation of 4 to 10 m thick red-brown (hematite-rich) and grey to grey-green levels. Based on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents in the clay raw material in the deposit, there are two types of kaolinite-montmorillonite clays defined. Redolite-1 clay is acid with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content between 20-29%, where Redolite-2 clay is semiacid with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents as low as 16-20%. The clays are red coloured after firing and are suitable for ceramic compositions for the production of clinker bricks and tiles using semi-dry pressing and plastic molding methods.

## Въведение

В североизточните Родопи, в района на с. Маджари са установени червенообагрени каолинит-монтморилонитови глини, които Горанов (1960; 1982) разглежда като преотложена изветрителна кора в основата на Вълчеполската моласова задруда, а Тодорова (1970; 1972) – като площна сиалитна изветрителна кора.

Анализът на резултатите от геологкото проучване на находище "Маджари", извършени от "Гравелита" ООД,

показват, че каолинит-монтморилонитовите глини в находището са продукт на седиментна и полициклична приразломна нискотемпературна хидротермално-метасоматична дейност. На аргилизация са подложени кисели вулкански и вулканогенно-седиментогенни туфозни скали с олигоценска възраст.

В настоящата разработка се представят данни за геологките особености на находището, генезиса и характеристиката на каолинит-монтморилонитовите глини. Въз основа на определените физико-механични свойства е

установено, че каолинит-монтморилонитовите глини с техноложко наименование глина "Редолит" са подходяща сировина за клинкерна керамика.

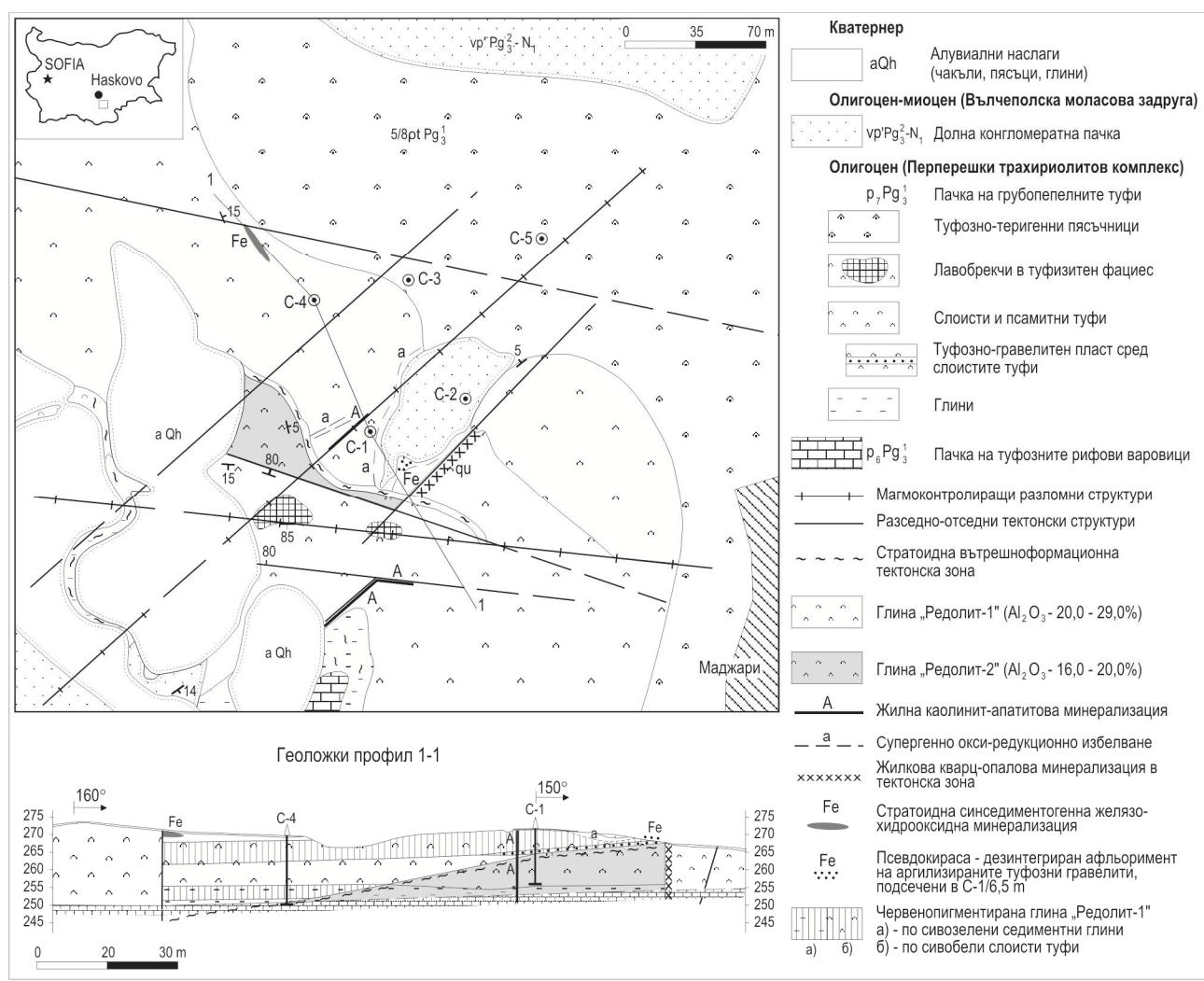
## Експеримент и резултати

**Методика на изследване.** Геологкият строеж на находище "Маджари" е изучен посредством проучвателни работи, включващи картировка, изкопни и сондажни дейности. По две профилни линии са прокарани 5 броя сондажи с дълбочини от 16.00 до 19.80 m с диаметър на сондиране ф110 mm по целия ствол на сондажа. Достоверността на проучването е гарантирана от високия процент извадена ядка 85-95%. Съобразно целите на проучването опробването на сондажните и изкопните изработки е извършено на секции в зависимост от дебелината на подсечените литотела. Химичният състав на сировината е изучен посредством АЕ SICP анализ след алкално стапяне и разтваряне с киселина, класически химични методи на изсушена при 105°C проба. Минералният състав на сировините е определен посредством рентгенодифрактометричен анализ (XRD) с използването на дифрактометър DRON-3M с Co-K α-ълчение ( $\lambda=1.7903 \text{ \AA}$ , 28 mA ток и 40 kV напрежение) и дифрактометър D2 Phaser (Bruker AXS), работещ с Ni-фильтрувано Cu рентгеново лъчение в интервала 5°-70° 2θ

при условия 30 kV и 10 mA. Физико-механичните свойства на изследваните сировини, като нормална формовъчна влажност, пластичност, въздушна и огнева свиваемост, механична якост на суво и след изпичане при 900, 1000 и 1100°C, както и водопогълщащостта са определени по стандартни методики за изследване на керамични материали.

**Геологки строеж.** В геологкия строеж на находище "Маджари" (фиг. 1) участват олиоценски и олиоцен-миоценски скални образувания, относящи се към Перперешки трахириолитов комплекс (Георгиев, Милованов, 2003; 2006) и Вълчеполската моласова задруга, номинирана от Горанов (1982) като Вълчеполска моласова свита.

**Перперешки трахириолитов комплекс ( $\rho t Pg_3^1$ ).** В областта на находище "Маджари" комплексът е представен от пачките на туфозните рифови варовици ( $P_6$ ) и грубопепелните туфи ( $P_7$ ). Туфозните рифови варовици са най-старите скали, разкриващи се в областта на находището. Афльориментите им са много ограничени, а в дълбочина се явяват добра граница на разпространение на грубопепелните туфи, респективно и на продуктивните каолинит-монтморилонитови глини. Пачката на



Фиг. 1. Специализирана геологка карта на находище „Маджари“

грубопепелните туфи покрива нормално варовиците от предходната пачка. Тя е представена от седиментни, седиментно-вулканогенни и интрузивно-вулканогенни скални разновидности. Дебелината на пачката съобразно съвременния ерозионен срез е в диапазона от 0 м (западно от находището) до около 40 м (източно от него). Покрива се трансгресивно от Вълчеполската моласова задруга. В основата на пачката се установяват глинисти седименти с дебелина до 5.3 м (С-ж 4). В най-долната си част те са представени от сивозелена блещива глина, включваща деформирани сантиметрови лещи, набогатени с органика (фиг. 2). Над нея следва твърда кафяво-червена блещива глина с реликтови петна от предходната. Върху глинистите седименти следва незакономерна алтернация на туфозно-седиментни скали (псамитни и пепелни туфи, туфозни пясъчници и гравелити, а С3 от находището – и на туфозни конгломерати). Подводният характер на седиментацията се бележи от набогатяването на отделни туфозни пластове с оолитно-пизолитни желязосъдържащи агрегати, формиращи на места самостоятелни стратоидни литотела с дебелина до 40 см (фиг. 3). Специфична особеност за пачката на грубопепелните туфи в находище "Маджари" е наличието на отчетливи секущи тела от лавобрекчи в гърлов (туфизитен) фациес (фиг. 1 и 4).



Фиг. 2. Навлачен тектонски контакт на сивозелена монтморилонитова глина с туфозните рифови варовици С-4/19.5 м



Фиг. 3. Оолитно-пизолитен пласт с желязо-хидроксидна минерализация

**Вълчеполска моласова задруга** (*vp Pg<sup>2</sup>-Ng<sub>1</sub>*). В областта на находище "Маджари" Вълчеполската моласова задруга е представена от дребно до среднокъсов конгломерат, включващ прослойки от глини, пясъци и гравелити. Седиментите ѝ лежат с отчетлив трансгресивен контакт върху аргилизираните на места грубопепелни туфи (пачка P<sub>j</sub>) от Перперешкия трахириолитов комплекс. Максималната остатъчна дебелина на теригенните седименти, явяващи се разкривка на проучените продуктивни каолинит-монтморилонитови глини, е 3.5 м (С-ж 2).



Фиг. 4. Лавобрекчи в гърлов (туфизитен) фациес: а) субвертикален интрузивен контакт с псамитни туфи; б) текстурен облик на лавобрекчите

**Структурно-тектонска характеристика.** Структурно-тектонските особености в областта на находище "Маджари" са от съществено значение, тъй като са един от основните фактори за локализацията на каолинит-монтморилонитовата глиниеста сировина. В регионален план находището се намира в южното слабо наклонено на С-СИ бедро на силно асиметричната Бряговска синклинала (Карагюлева, 1955; непубликувани данни). Вследствие на отчетлив тектонски натиск от север към юг, в изграждащите я скални комплекси се наблюдава реактивиране на систематични разломни структури от разседно-отседен тип с посоки 3-С3/И-ЮИ и СИ/ЮЗ, както и формиране на такива от навлачен тип (фиг. 5).



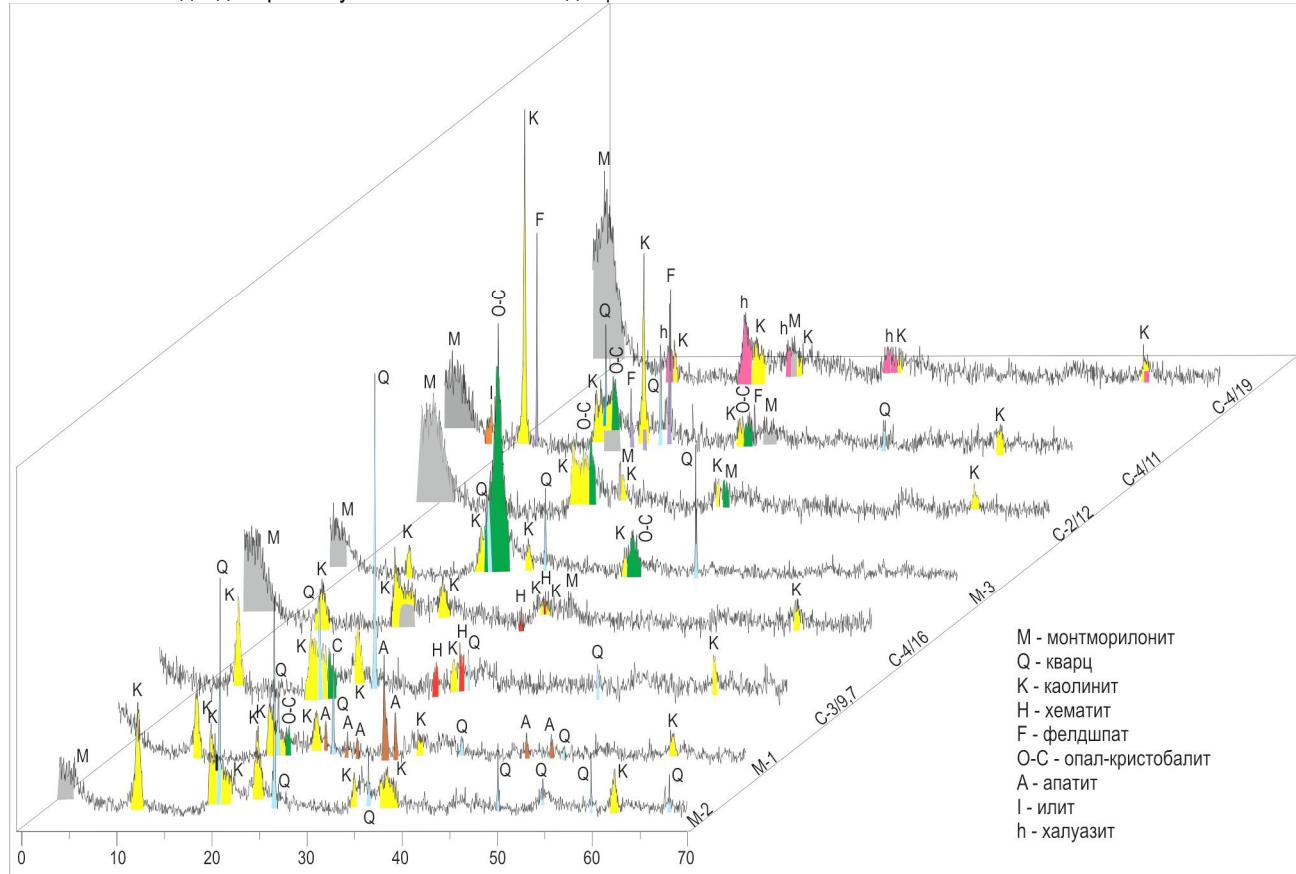
Фиг. 5. Макрофлазерна текстура в навлачна зона по туфозните рифови варовици; 300 м южно от находище "Маджари"

Находище "Маджари" е привързано към отчетлив тектонски възел, формиран от пресичането на субвертикални 3-С3 и СИ разломни структури, в съчетание с етажирани стратоидни зони на флализиране (фиг. 1). Хидротермалните прояви по тези зони имат отчетлив полихронен характер и са представени от неколкократно проявени нискотемпературни хидротермално-метасоматични процеси (аргилизация и окварциране) (фиг.

6). Движенията по тектонските зони продължават и през неотектонския етап, за което свидетелстват окси-редукционните процеси, извършващи се по систематични пукнатинни системи в червенообагрените каолинит-монтморилонитови глини, както на повърхността, така и в дълбочина (фиг. 7-8).

#### Генезис на каолинит-монтморилонитови глини. Системният подход при изучаването на находище

“Маджари” показва, че продуктивната глинеста сировина е формирана в резултат на полициклична дейност. Тя включва глинеста седиментация от монтморилонитов тип, приразломно проявена нискотемпературна хидротермално-метасоматична аргилизация от каолинит-монтморилонитов и каолинит-хематитов тип, както и супергени окси-редукционни изменения по глинестите материали.



Фиг. 6. РРФА на глинестите минерализации в находище “Маджари”; C-4/19 – седиментен монтморилонитов тип; C-4/11 – каолинит-монтморилонитов тип по псамитни туфи; C-2/12 – каолинит-монтморилонитов тип по лавобреки; M-3 – опал-кристобалит-каолинитов тип по псамитни туфи; C-3/9,7 – каолинит-хематитов тип по аргилизирани туфи; M-1 – каолинит-апатитов жилен тип; M-2 – десилифицирани и деоксидирани каолинит-хематитови аргилизити по туфозни скали



Фиг. 7. Окси-редукционно избелване на червени каолинит-хематитови глини в приповърхностна линейна пукнатинна зона



Фиг. 8. Окси-редукционно избелване на червени каолинит-хематитови глини в секущи пукнатинни системи в дълбочина C-1/6.0 m

В находище "Маджари" нормални глинисти седименти се установяват в основата на пачката на киселите грубопепелни туфи. Минералният им състав е представен от монтморилонит с незначително участие на халуазит и каолинит (фиг. 6, С-4/19). Седиментацията им се е осъществила в плитководен басейн, съдейки по наличието на маломощни лещи от органика в тях. Глините са сивозелени силно блещиви, вследствие на нашистяването им в навлачна структура, засегнала и тяхната подложка от органогенен варовик.

Най-мащабна проява в находището има нискотемпературната хидротермално-метасоматична аргилизация. Вследствие на движението на флуидните потоци по субвертикални и свързани с тях стратоидни разломни структури, част от туфозните скали от пачката на киселите грубопепелни туфи са претърпели дълбока промяна. Първоначално във формирания структурен възел от З-СЗ и СИ разломни структури вулканогенно-седиментогенните и вулкано-интрузивни скали са засегнати от валова (фиг. 1), а встрани от него – и от специфична жилно-щокверкова аргилизация (фиг. 9).



Фиг. 9. Жилно-щокверкова аргилизация по пасмитни туфи

Минералният състав на тези аргилизити е представен от каолинит, монтморилонит, опал-кристобалит, хематит и апатит, в които като реликтови минерали съобразно изходните туфозни скали се фиксираят илит, кварц и калиев фелдшпат. В зависимост от изходните туфозни скали, каолинит-монтморилонитовите глини имат сивобял цвят за аргилизираните туфи с преобладаваща витрокластична компонента или сивозелен – за пасмитните туфозни разновидности. На по-късен етап от хидротермалния процес, вследствие на набогатяване на флуидните разтвори с железни иони и движението им по реактивирани стратоидни зони, се е стигнало до формирането на две отчетливо пигментирани в червено нива с дебелина от 4.1 m (долно) до над 8.4 m (горно). Рентгеноструктурните изследвания показват, че червеният цвят се дължи на минерала хематит (фиг. 6, С-4/16 и С-3/9.7). Като финална фаза на хидротермалния процес в находището се разглеждат установените субвертикални жили от каолинит-апатитова минерализация, пресичащи както видимо непроменените туфи, така и червенообагрените каолинитови глини (фиг. 6, М-1; фиг. 10).



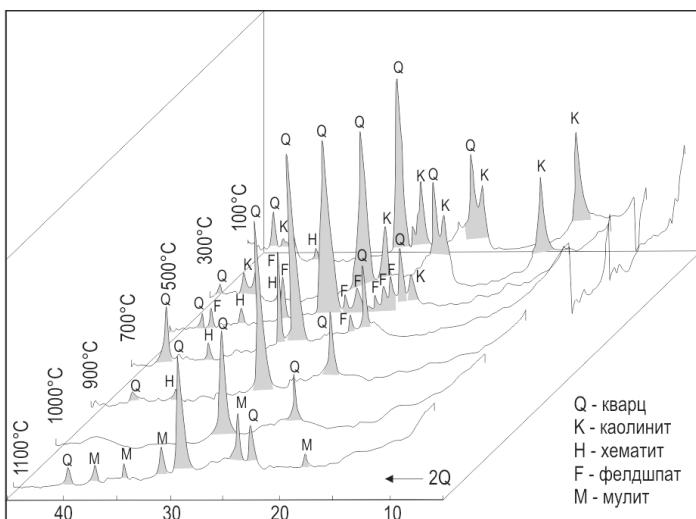
Фиг. 10. Жилна каолинит-апатитова минерализация пресича червени каолинит-хематитови глини

В резултат на неотектонска активизация по разломните структури в находището и движението по тях на пукнатинни инфилтратационни води се наблюдават специфични окси-редукционни изменения (частична десилификация и деоксидация) (фиг. 6, М-2) по отношение на изходната минерализация (фиг. 6, С-3/9.7), както в приповърхностните разкрития в областта на сондаж №1, така и в дълбочина (фиг. 7). Вследствие на миграция на желязото, червенообагрените каолинитови глини са пукнатинно избелени. Зона на валово избелване с дебелина до 1 m по червената каолинитова глина се установява и непосредствено под теригенните седименти на Вълчеполската моласа. Частичната десилификация се изразява от разграждането на опал-кристобалитовата компонента. За постседиментационния процес на избелване свидетелства наличието на реакционна приконтактна лимонитизация по долнището на теригенните седименти само в областта на съвременния ерозионен срез.

### Минерален състав, химични и физико-механични показатели на каолинит-монтморилонитови глини

**Минерален състав.** В резултат на седиментационни и нискотемпературни хидротермално-метасоматични процеси в находище "Маджари" полезното изкопаемо е представено от каолинит-монтморилонитови глини. За охарактеризиране на сировината в керамично отношение е изучен нейният фазов състав в температурния диапазон 100-1100°C (фиг. 11).

**Химичен състав.** По отношение на основните скалообразуващи оксиди полезното изкопаемо в находището е с променлив състав (табл. 1). Въз основа на съдържанието на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в глинестата сировина са отделени два вида каолинит-монтморилонитови глини, изграждащи отчетливо разграничени литотела (фиг. 1). Глина "Редолит 1" е основна със съдържание на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20-29%, а глина "Редолит 2" е среднокисела, със съдържание на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16-20%. Завишението съдържания на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  са причина за насищено червения цвят след изпечане.



Фиг. 11. РФА на глина "Редолит-1" в диапазона 100-1100°C

Таблица 1. Химичен състав на глина "Редолит" в находище "Маджари"

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Zn}$
"Редолит-1"	20.11-28.51 24.00	48.91-63.25 56.69	2.03-9.14 4.98	0.28-1.74 0.74	0.13-1.12 0.37	0.26-1.01 0.56	8.31-15.34 10.97
"Редолит-2"	16.84-19.81 19.44	62.96-68.27 64.02	2.85-4.84 4.11	0.67-1.25 1.00	0.25-0.84 0.50	0.19-0.54 0.33	7.29-9.05 8.44

**Физико-механични свойства.** Основните физико-механични свойства на глина "Редолит-1" в суроно и изпечено състояние са изучени посредством стандартни керамични методики (табл. 2).

Таблица 2. Физико-механични свойства на глина "Редолит-1"

В суроно състояние	
Относителна влажност, %	21.7
Абсолютна влажност, %	27.7
Пластичност по Пфеферкорн, %	24.5
Въздушна свиваемост, %	4.4
Коефициент на чувствителност при сушене, %	1.7
Механична якост на огъване, MPa	1.5
В изпечено състояние	
Механична якост на огъване, MPa	
- 900°C	2.76
- 1000°C	4.22
- 1100°C	5.99
Обща свиваемост	
- 900°C	5.2
- 1000°C	9.0
- 1100°C	14.0
Водопогълщащаемост	
- 900°C	22.5
- 1000°C	18.1
- 1100°C	13.5

## Заключение

Извършените геологопроучвателни работи по глинестите сировини от находище "Маджари" показваха, че каолинит-монтморилонитовите глини са формирани в резултат на седиментна и полициклична хидротермално-метасоматична дейност по олигоценските седиментнотуфозни скали на Перперекския трахириолитов комплекс. Установени са два типа глини в зависимост от

съдържанието на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в тях: глина "Редолит-1" със съдържание 20-28% и глина "Редолит-2" – 16-20%. Определените физико-механични свойства на глина "Редолит-1" показват, че глината е основна, среднопластиична, с невисока въздушна свиваемост. Поради високото съдържание на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  тя е труднотопима – условие за образуване на мулит, гарантиращ висока механична якост на керамичните маси, в които ще се влага. След изпичане глината има наситеночервен цвят и е подходяща за участие в състави на червени керамични маси за клинкерни тухли и плочки.

## Литература

- Георгиев, В., П. Милованов. 2006. Магмени литостратиграфски единици в Източните Родопи IV. Кърджалийска група. – Минно дело и геология, 10, 2, 41-44.
- Горанов, А. 1960. Литология на палеогенските отложения в част от Източните Родопи. – Трудове върху геологията на България, сер. Геохимия и полезни изкопаеми, 1, 259-310.
- Тодорова, Т. 1970. Върху възрастта на известителните кори в Родопите. – Изв. Геол. инст., сер. Стратиграфия и литология, 19, 243-247.
- Тодорова, Т. 1972. Върху генезиса на феритните образувания в Източните Родопи. – Изв. Геол. инст., сер. Стратиграфия и литология, 21, 221-229.
- Georgiev, V., P. Milovanov. 2003. Magmatic complexes in the Momchilgrad depression (Eastern Rhodopes). – Ann. Univ. Min. Geol., 46, part 1.
- Goranov, A. 1982. Paleogene mollase. – In: Mollase Formation in Bulgaria. Guidebook, Commission IX, W. G. 3.3, Sofia, 38-46.

Препоръчана за публикуване от  
Катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми", ГПФ