

ГЕОЛОЖКО, МИНЕРАЛОЖКО И ФИЗИКО-МЕХАНИЧНО ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА КАОЛИНИТ-МОНТМОРИЛОНИТОВИ ГЛИНИ ОТ НАХОДИЩЕ "МАДЖАРИ" (ИЗТОЧНИ РОДОПИ) КАТО ПОТЕНЦИАЛНА СУРОВИНА ЗА КЛИНКЕРНА КЕРАМИКА

Стоян Джамбазов¹, Огнян Малинов², Албена Йолева¹

¹Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София; djam@uctm.edu

²"Гравелита" ООД, 1505 София

РЕЗЮМЕ. Находище "Маджари" се намира в североизточни Родопи, в района на с. Маджари. Геоложкият строеж на находището е представен от кисели олигоценски вулканогенни и вулканогенно-седиментогенни скални образувания на Перперешкия трахириолитов комплекс, покрити трансгресивно от олигоцен-миоценските седименти на Вълчеполската моласова задруга. В пределите на находището туфозните олигоценски скали са засегнати от двукратна нискотемпературна хидротермално-метасоматична аргилизация от каолинит-монтморилонитов тип, формираща сиви до сивозелени и червенокафяви обогатени глинести литотела. Движението на флуидните разтвори в южното слабо наклонено на север-североизток бедро на постседиментационното Бряговско-Вълчеполско структурно понижение се е контролирало както от стръмни запад-северозападни и североизточни разломни структури от разседно-отседен тип, така и от стратоидни зони на разуплътнение и флазиране 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 m. Въз основа на съдържанието на Al_2O_3 в глинестата суровина в находището са отделени два вида каолинит-монтморилонитови глинени. Глина "Редолит-1" е основна със съдържание на Al_2O_3 20-29%, а глина "Редолит-2" е средно кисела, със съдържание на Al_2O_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 пресуване и пластично формование.

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

Stoyan Djambazov¹, Ognyan Malinov², Albena Yoleva¹

¹University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia; djam@uctm.edu

²Gravelita 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 trachiryolite 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 Al_2O_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 Al_2O_3 content between 20-29%, where Redolite-2 clay is semiacid with Al_2O_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 червенообогатени каолинит-монтморилонитови глинени, които Горанов (1960; 1982) разглежда като преотложена изветрителна кора в основата на Вълчеполската моласова задруга, а Тодорова (1970; 1972) – като площна сиалитна изветрителна кора.

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

показват, че каолинит-монтморилонитовите глинени 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 геоложките особености на находището, генезиса и характеристиката на каолинит-монтморилонитовите глинени. Въз основа на определените физико-механични свойства е

установено, че каолинит-монтморилонитовите глини с техноложко наименование глина „Редолит“ са подходяща суровина за клинкерна керамика.

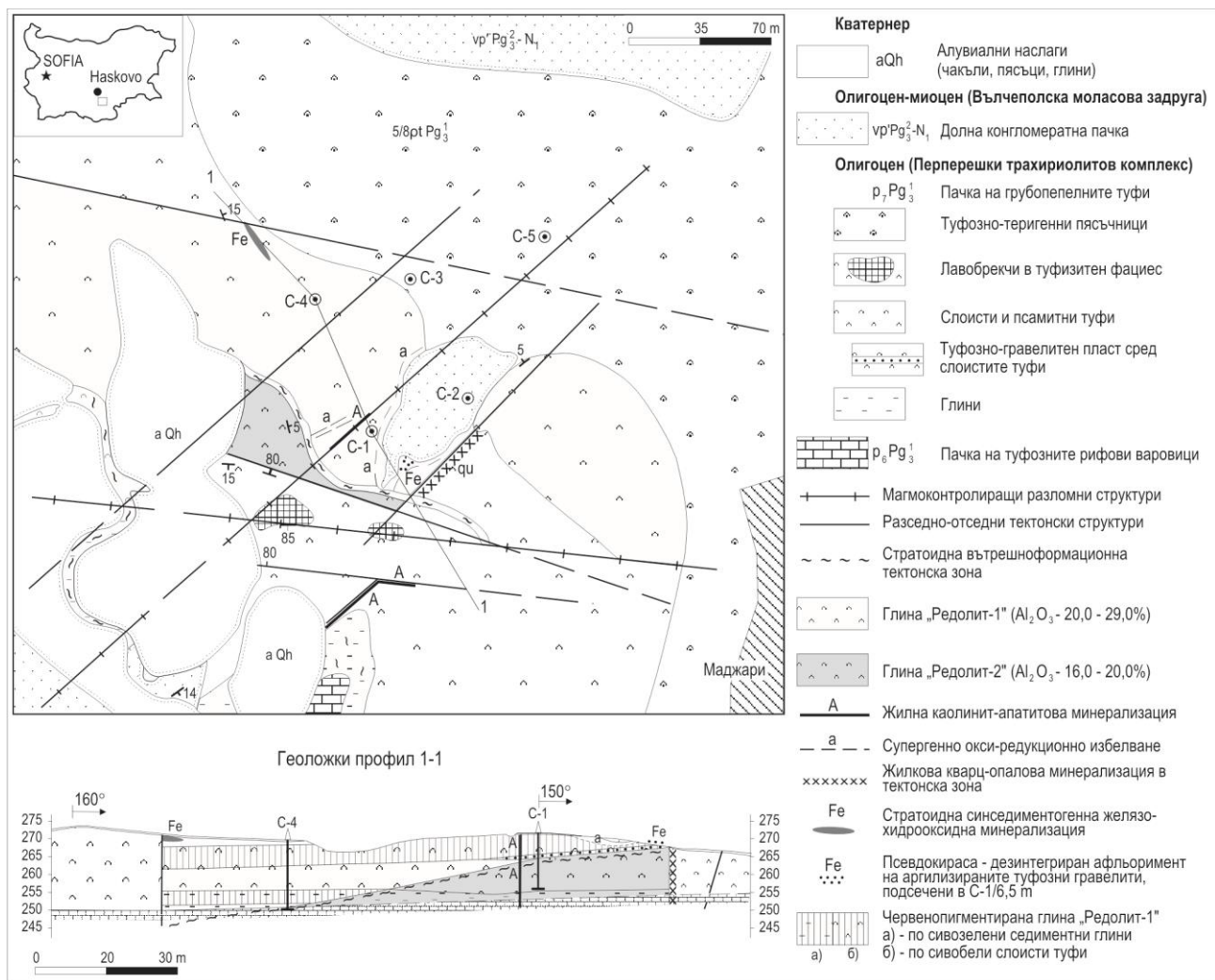
Експеримент и резултати

Методика на изследване. Геоложият 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 $\phi 110$ 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 суровината 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 суровините е определен посредством рентгенодифрактометричен анализ (XRD) с използването на дифрактометър DRON-3M с Co-K α -лъчение ($\lambda=1.7903 \text{ \AA}$, 28 mA ток и 40 kV напрежение) и дифрактометър D2 Phaser (Bruker AXS), работещ с Ni-филтрувано Cu рентгеново лъчение в интервала 5°-70° 2 θ

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

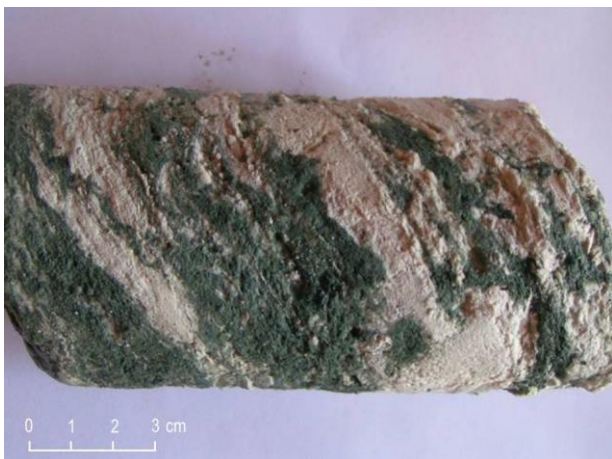
Геоложки строеж. В геоложкия строеж на находище „Маджари“ (фиг. 1) участват олигоценски и олигоцен-миоценски скални образувания, отнасящи се към Перперешкия трахириолитов комплекс (Георгиев, Милованов, 2003; 2006) и Вълчеполската моласова задруга, номинирана от Горанов (1982) като Вълчеполска моласова свита.

Перперешки трахириолитов комплекс (рt Pg₃¹). В областта на находище „Маджари“ комплексът е представен от пачките на туфозните рифови варовици (P₆) и грубопепелните туфи (P₇). Туфозните рифови варовици са най-старите скали, разкриващи се в областта на находището. Афлориментите им са много ограничени, а в дълбочина се явяват долна граница на разпространение на грубопепелните туфи, респективно и на продуктивните каолинит-монтморилонитови глини. Пачката на



Фиг. 1. Специализирана геоложка 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 m (западно от находището) до около 40 m (източно от него). Покрива се трансгресивно от Вълчеполската моласова задруга. В основата на пачката се установяват глинести седименти с дебелина до 5.3 m (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 глинестите седименти следва незакономерна алтернация на туфозно-седиментни скали (псамитни и пепелни туфи, туфозни пясъчници и гравелити, а СЗ от находището – и на туфозни конгломерати). Подводният характер на седиментацията се бележи от набогатяването на отделни туфозни пластове с оолитно-пизолитни железосъдържащи агрегати, формиращи на места самостоятелни стратоидни литотела с дебелина до 40 cm (фиг. 3). Специфична особеност за пачката на грубопепелните туфи в находище “Маджари” е наличието на отчетливи секущи тела от лавобрекчи в гърлов (туфизитен) фацис (фиг. 1 и 4).



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



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

Вълчеполска моласова задруга (вр Pg₃²-Ng₁). 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 P₇) от Перперешкия трахириолитов комплекс. Максималната остатъчна дебелина на теригенните седименти, явяващи се разкривка на проучените продуктивни каолинит-монтморилонитови глини, е 3.5 m (С-ж 2).



Фиг. 4. Лавобрекчи в гърлов (туфизитен) фацис: 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 глинеста суровина. 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 З-СЗ/И-ЮИ и СИ/ЮЗ, както и формиране на такива от навлачен тип (фиг. 5).



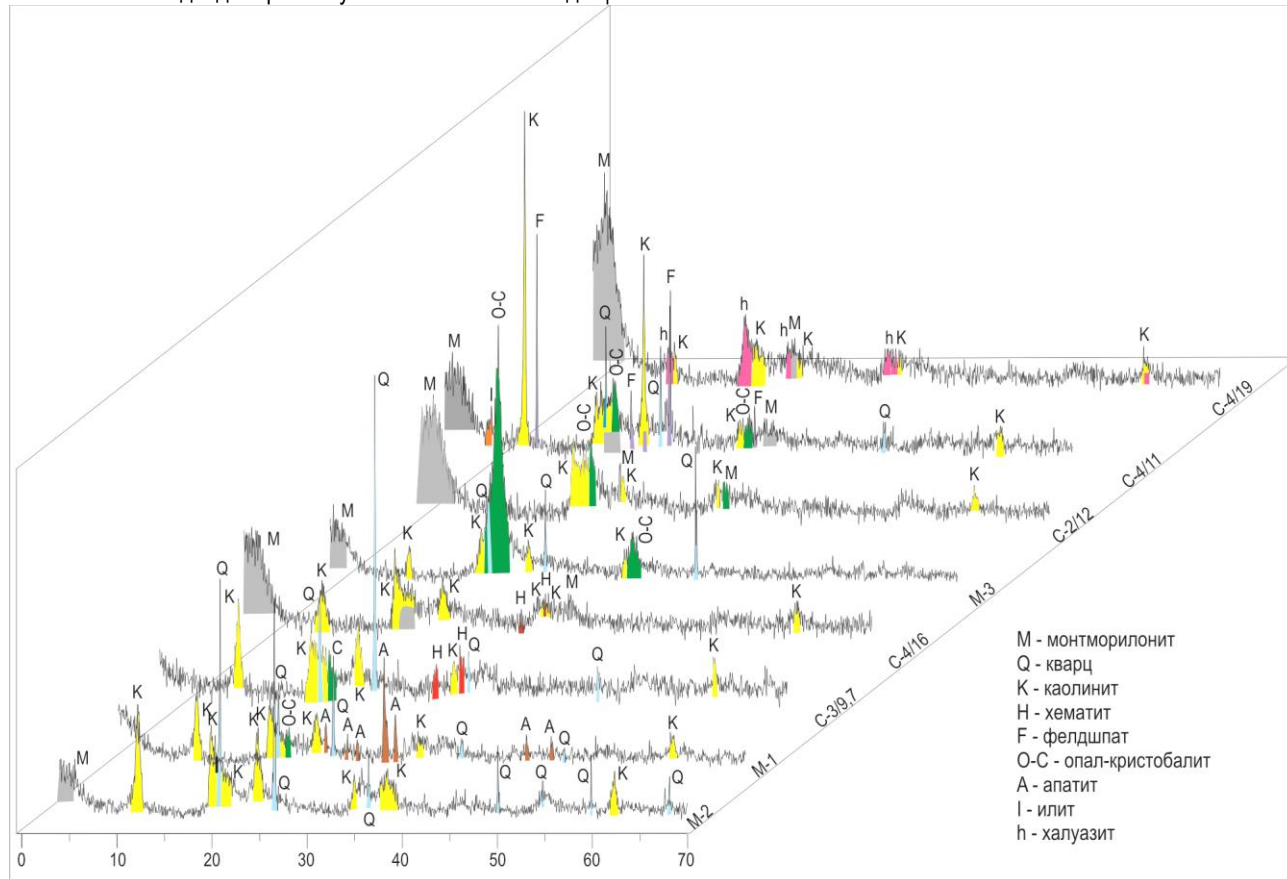
Фиг. 5. Макрофлазерна текстура в навлачна зона по туфозните рифови варовици; 300 m южно от находище “Маджари”

Находище “Маджари” е привързано към отчетлив тектонски възел, формиран от пресичането на субвертикални З-СЗ и СИ разломни структури, в съчетание с етажирани стратоидни зони на флазиране (фиг. 1). Хидротермалните прояви по тези зони имат отчетлив полихронен характер и са представени от неколккратно проявени нискотемпературни хидротермално-метасоматични процеси (аргилизация и окварцяване) (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).

“Маджари” показва, че продуктивната глинеста суровина 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 супергенни окси-редукционни изменения по глинестите материали.

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



Фиг. 6. РФА 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 лавобрекчи; M-3 – опал-кристобалит-каолинитов тип по псамитни туфи; C-4/16 – хематит-каолинитов тип по седиментни глини; C-3/9,7 – каолинит- хематитов тип по аргилизирани туфи; M-1 – каолинит-апатитов жилен тип; M-2 – десилицифирани 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 глинести 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 нашествияването им в навлачна структура, засегнала и тяхната подложка от органогенен варовик.

Най-масабна 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 псамитни 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 фиксират илит, кварц и калиев фелдшпат. В зависимост от изходните туфозни скали, каолинит-монтморилонитовите глинени 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 йони 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 червенообогрените каолинитови глинени (фиг. 6, М-1; фиг. 10).



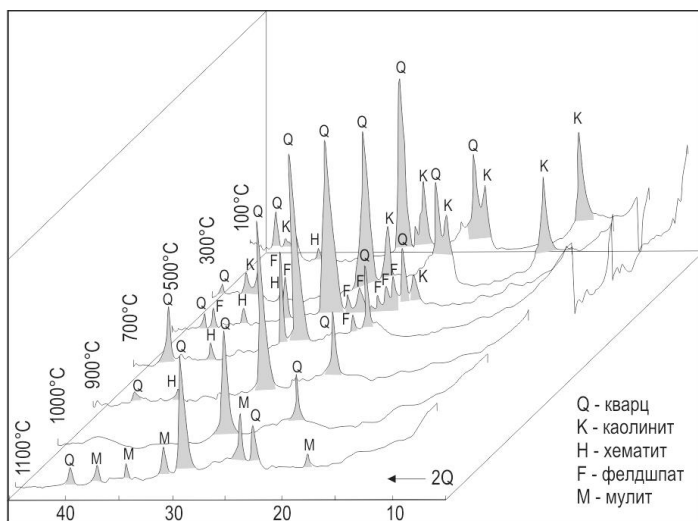
Фиг. 10. Жилна каолинит-апатитова минерализация пресича червени каолинит-хематитови глинени

В резултат на неотектонска активизация по разломните структури в находището и движението по тях на пукнатинни инфилтрационни 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, червенообогрените каолинитови глинени 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 глинени

Минерален състав. В резултат на седиментационни и нискотемпературни хидротермално-метасоматични процеси в находище “Маджари” полезното изкопаемо е представено от каолинит-монтморилонитови глинени. За охарактеризиране на суровината 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 Al_2O_3 в глинестата суровина са отделени два вида каолинит-монтморилонитови глинени, изграждащи отчетливо разграничени литотела (фиг. 1). Глина “Редолит 1” е основна със съдържание на Al_2O_3 20-29%, а глина “Редолит 2” е среднокисела, със съдържание на Al_2O_3 16-20%. Завишените съдържания на Fe_2O_3 са причина за наситено червения цвят след изгличане.



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

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

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	ЗН
"Редолит-1"	<u>20.11-28.51</u> 24.00	<u>48.91-63.25</u> 56.69	<u>2.03- 9.14</u> 4.98	<u>0.28-1.74</u> 0.74	<u>0.13-1.12</u> 0.37	<u>0.26-1.01</u> 0.56	<u>8.31-15.34</u> 10.97
"Редолит-2"	<u>16.84-19.81</u> 19.44	<u>62.96-68.27</u> 64.02	<u>2.85-4.84</u> 4.11	<u>0.67-1.25</u> 1.00	<u>0.25-0.84</u> 0.50	<u>0.19-0.54</u> 0.33	<u>7.29-9.05</u> 8.44

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

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

В сурово 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, МПа	1.5
В изпечено състояние	
Механична якост на огъване, МПа	
- 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
Водопоглъщаемост	
- 900°C	22.5
- 1000°C	18.1
- 1100°C	13.5

Заклучение

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

съдържанието на Al₂O₃ 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, среднопластична, с невисока въздушна свиваемост. Поради високото съдържание на Al₂O₃ тя е труднопима – 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 изветрителните 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