

ГЕНЕЗИС И ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПРИРОДНИ ФЛИНТИ ОТ НАХОДИЩА В СЕВЕРОИЗТОЧНА БЪЛГАРИЯ

Димитър Мочев¹, Митко Маринов², Васил Белогушев³, Иван Нишков⁴

¹ МГУ „Св.Иван Рилски“, 1700 София, E-mail: dmochev@start.bg

² "МИНТЕХ"ООД, 1322 София

³ Национален геофонд-МОСВ, 1000 София

⁴ МГУ „Св. Иван Рилски“, 1700 София

РЕЗЮМЕ. Природните силицити, съпътстващи варовиците в баремските, абтските и албски седименти притежават уникални качества, които ги правят използвани в цялата история на човешкия бит и техниката. И днес, подходящо подготвени те конкурират редица високотехнологични изделия и материали. Силицитовите конкреции и фино зърнести силицитите могат да бъдат използвани в приложения основаващи се на техните физически, механични и химически качества. Физическите и механичните свойства на природните флинткови конкреции, основани на скритокристалната им структура, минералния строеж и химически състав, определят тяхното широко използване, поради тяхната твърдост, якост, жилавост, абразивност, абразивоустойчивост, целителност, лом, полируемост. Най-едрият зърномер се прилага като материал за производството на инструменти отначалото на ранния палеолит и до средата на миналия век като режещи и други инструменти, могат да бъдат въвеждани и днес в производствената и аналитичната практика. Доброто познаване на генезиса на минералите и находищата им е от особена полза за изучаване на техните свойства и приложимостта им. Изследване на свойствата на едрите фракции е предмет на настоящата работа. Кинетиката на смилане и автогенно смилане при различни технологични условия са основния обем на извършените изследвания. Целта на изпитанията е получаването на данни за добива и производството на материали за керамичната индустрия при пълноценното използване на природния ресурс.

GENESIS AND TECHNICAL USING OF NATURAL FLINTS OF THE DEPOSITS IN N.-E. BULGARIA

Dimitar Mochev¹, Mitko Marinov², Vasil Belogushev³, Ivan Nishkov⁴

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, e-mail: dmochev@start.bg

² "MINTECH" Ltd, 1322 Sofia

³ National Geofond-MOEW, 1000 Sofia

⁴ University of Mining and Geology, 1700 Sofia

ABSTRACT. The natural silicites of the Baram, Apt and Alb lime sediments possess unique properties, subsequently they are of the use during the whole human history, as well as in the mode of life, as in the technics. Even now-a-days, properly beneficiated, they compete some of high-tech articles and materials in the industry. Silicite concretions and fine sized silicites should be involved in usage due to their physical, mechanical and chemical features. The physical and the mechanical properties of the natural flint concretions, because of their cryptocrystalline structure, mineral compound and chemical constituents, define their wide application grounded on the hardness, strength, stringiness, abrasivity, abrasion steadiness, sectility, crumbling, polish ability. The most coarse granules have been in the instrument production at the very beginning of the paleolite and up to the middle of the last century as cutting and other instruments, and also they could and are involved in the modern production and analytical practice. The profound knowledge of the genesis of the minerals and their deposits should be very important for the research of their technical properties. A study of the features of the coarse sizes is the subject of the present work. Specifying the grinding kinetics, also in the case of autogenous grinding, including the preparing of the grinding media in different technological conditions is the main volume of the research. The resulting data could be used during the winning and production of ceramic raw materials, as well as for the complete using of the natural resources.

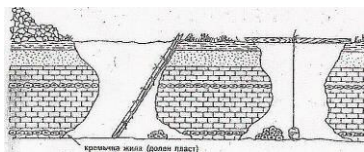
Въведение

Ръчната каменна мелница днес е символа натезък и моонотонен труд. Горен камък – „чукало“, долен – „хаван“ – раздробяване чрез удар, горен подвижен камък и долен – хромел – първите (в аспекта на съвременните понятия на развитието на човешката цивилизация) два метода на раздробяване използвани от човека датират със сигурност от поне 40000 до 30000 преди Р.Хр (Златева-Узунова, Р. Курчатов, 2002). Според други данни раздробяването чрез стриване се датира 50000 г. преди Р.Хр., а това чрез удар – значително по-рано (Rudgley, 1999). Втората основна техника от първа необходимост за бита – създаването на огън – датира в ранния неолит в своята най-съвършена форма – и се произвежда чрез два елемента от минерален произход: здрав, жилав индустриален минерал и пиритен образец с

„груб“ размер (Baykal-Seeher, 1990). И в двата феномена откриваме присъствието на едроразмерни силицитови конкреции наричени днес fire stone, Feuerstein, çakmaktaş, огнен камък или кремък.

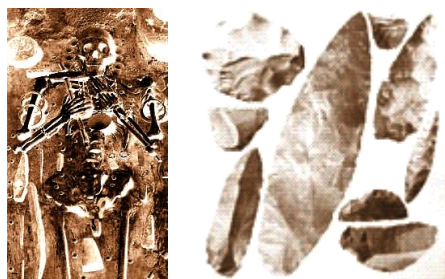
На лице са развити системи за открит и подземен добив на съпътстващи варовиковия седимент силикатни фази с датировка поне 4000 до 6000 г. преди Р.Хр. в ареали близки до ледниковите образувания в Европа (Grime Graves – Ю. Англия) и поне 30000 г. преди това в по-комфортни климатични условия – в долината на р. Нил в Назлет Хатер и Назлет Сафаха. Системи се състоят от едромасабни в простирание и дълбочина траншеи и подземни системи разкрити с шахти на дълбочина поне 30м. и развити системи подземни галерии в петата на шахтите и етажни системи, следващи прослойките на ценния компонент с висок коефициент на наситеност на

пласта. Цитираните системи – фиг.1 – са илюстрация на назоваването днес 3 технически качества на флинта в 3 формации, наричани toppings(topstone), wallstone и floorsrone.



Фиг 1. Система за подземен добив Grim grave (Rudgley, R. 1999)

Това са понятия, формулирани за халколитния период, но следва да бъдат актуални и днес от етапа на проучването до направлението за търговска реализация на продуктите. Искаме да отбележим, и факта, че следващите след добива в технологичната верига първична подготовка на полезното изкопаемо, изработването на сечива и инструменти, включително хирургически и включително за извършване на черепни операции, е довело до създаването на индустриален елит, който може да бъде сравнен само с миньорско-металургичната „каста“ в Германия едва вече през XII –XVI век от нашата ера. Следва да се отбележи в отношение и доказаният факт, че производството и разпространението на изделия и заготовки от кремък в палеолита, неолита и халколита и раннобронзовата епоха е свързано с използването на първите разменни стойности, съпътства се от силно развита търговия и търговска транспортна инфраструктура, докато на територията на Зап. Европа, така и на Балканите и Мала Азия с център на производството в Източна Мизия. Последното е факт включително до средата на миналия век (Marinov, 1941).



Фиг 2. Неолитни и халколитни приспособления (Варненски некропол)

Генезис

Кремък или флинт са силициево-оксидни минерално скални образувания с утаечен произход, привързани към карбонатните платформени пластови проявления. Изграждащите минерални кристални и скритокристални структури са преобладаващо халцедон, опал и кварц. В структурата на последния се наблюдават фрагменти на кристобалит и тридимит. Като примеси и включения макроскопски се наблюдават карбонати, глинести минерали, сулфати, фосфати, водни алумосиликати, вода твърди въглеродороди, съединения на Mn и Fe и други мафични минерали (Nachev, 1984; Nachev, 1986). Кремъчното вещество, освен финозърнесто – пелитова фракция, образува и твърди и неправилно оформени тела с размери до над 400-500mm, конкреции, верижни лентови

и прослойкови струпвания. Всички тези фактори са съществени при определяне на генезиса и имат много голямо значение за потребителските свойства на суровината. Своеобразието и структурния състав на кремъка дефинира неговите физико-механични свойства, най-съществените от които са: висока твърдост (6,5 до 7,14 по Моос), жилавост, висока плътност, ниска изтриваемост, висока абразивност, цепителност, мидест лом, висока химическа чистота – включени са предимно SiC и примеси на Fe, Mn и други оцветители. Счита се, че първичните едроразмерни флинтови образувания са изцяло в горните етажи на долната креда. Интересните струпвания са в изветрителната част на барема и апта, и се срещат като прослойки върху, или като пълнеж в пукнатините и разломите, и карстовите образувания под или в долната част на плейстоценските наслаги, под льосовата покривка и хумуса.

Приложение

В археологически и етноложки аспект кремъчните конкреции и техните полупродукти съпътстват човешкото битие като материал за бита и техниката, както в древните цивилизации, така и в „почти“ съвременните самобитни общества. В отношение на развитието на съвременната наука и техника днес се изоставя в „ноу-хау“-то за използваемост и изученост на находищата. У нас все още се извършва стихийен, извъннормативен, порочен добив на кремък и с безвъзвратни загуби при добива в ситните зърнометрични фракции, считани за неизползваеми. Оporочени са редица „традиционни“ места за добив, т.н. кариери „Кривня“, „Дряновец“ и в най-продуктивния в стари времена район – ареала между Нови пазар и Каолининово. Утвърждаването на запасите следва да се извършва с отчитане на използваемостта на материала, базирана на всички споменати по-горе физико-механични и химически качества. Следва да се има пред вид не само приложението като мелеща среда в керамичната индустрия, но и останалите потенциални приложения основани на абразивоустойчивост, абразивност, якост и химическа активност, включително като модификатор на полимери, съставка на полимерни композити и други специфични приложения. За сжаление за разлика от древността в ново време добивът е извършван неорганизирано и безотчетно, на места разкрити на повърхността, т.е. където кватернерните материали са отнесени и почвеният слой е измит.

Постановка на проблема

Керамичните суровини за масовото производство у нас на стенни и подови плочки може да се класифицират като суровини за керамика за вътрешни облицовки: стенна керамика, подова керамика, теракота и гранитогрес. Като първо приближение може да се счита, че изходният материал е идентичен – кварцов пясък, фелдшпатов „пясък“, глинести съставки, носители на алкалоземни метали. Приближението се основава на подобната смилаемост на преобладаващата част от материала, с изключение на карбонатите. По отношение на едрината на захранването на мелниците, зърнометрията е предимно на пясъчната фракция – около 1 до 0,1mm и пелитовата – под 0,056mm. Пак като първо приближение приемаме, че

смилаемостта на мелещата среда – природни флинткови конкреции – е от същия порядък като на смилания материал и поради приложимостта изцяло на „изхабената“ част от мелещата среда, може да се приеме модела „автогенно смилане“. Практиката на керамичното производство е приела зърнометрия на смилащата среда в размерите от 40-60mm до 160-180mm, разпределени в 3 контролирани зърнометрични класи, с равномерно разделени интервали на размера, с преобладаваща тежест на средната зърнометрична класа – 80 до 120mm. По отношение на смилаемостта, при приетите постановки за еднакъв порядък и автогенност, следва да се позволим на енергиен закон с експериментални поправки, основани на мащабно подобие. За кинетиката на смилане се придържаме към най-семплото линейно диференциално нехомогенно уравнение от първи ред:

$$\frac{dq}{dt} = K \cdot q_0 \quad /1/$$

Предполагаме изправяне на експерименталните кинетични криви в полулогаритмичен мащаб и нормално разпределение на разсейването на експерименталните данни при изравняване по права, откъдето следва експоненциална траектория на кинетичното уравнение на смилането, разглеждано като автогенно.

Различаваме четири фази в цялостния период на отработване на мливините тела:

- Груба обработка, при която се постига почти овална форма на суровото тяло и се сваля основната част от външните покрития,
- Изглаждане на овалната форма и окончателно изчистване на повърхността,
- Същинска работа на телата, при което редуцията на обема е в границите от началния до долния лимит на регламентираната зърнометрия, и
- Фаза на окончателно отработване на средата – паразитен период.

Следователно факторът форма в нашия случай има основно значение и се нуждае от висока степен на формализация.

За описание на зърнометричните разпределения ползваме разпределенията *логаритмично-нормално*, GGS (*Gates-Gaudin-Schuhmann*), *RRSB* (*Rosin-Rammler-Sperling*), (*Schubert*, 1974), според най-високата корелация и задоволителен доверителен интервал.

От дефинираните по-горе четири фази на работа на елементите на мелещата среда следва заключението, че зависимостите между основните показатели на смилането – производителност и разход на енергия – следва да апроксимираме с различен подход за всяка фаза. Във фазата на груба обработка може да се очаква валидността на закона за зависимост, основана на пропорционалност на новообразувания обем, а за последната на този за разрушената контактна повърхност. Следователно на лице е основание да се търсят зависимости, основани на експеримента и принципа на подобие.

Експериментална част

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Изследвани са мливините качества на природни флинткови конкреции, продукт на експериментален добив от участък „Кривня-запад“ на Площ за търсене и проучване „Кривня-Гецово“, разположена в общините Цар Калоян, Разград и Ветово (Отчет, 2007г.). Материалът е добит от открити траншеи и подготвен посредством ръчна сепарация на размерни класи 40-80mm, 80-120mm и 120-160mm. Експерименталните проби са подбрани с оглед оползотворяването на телата с груба форма и повишена напуканост. Смилането е в инерционни хавани и лабораторна мелница с обем 6 л, при съотношение $T_v:T_e=1:1$, в режими:

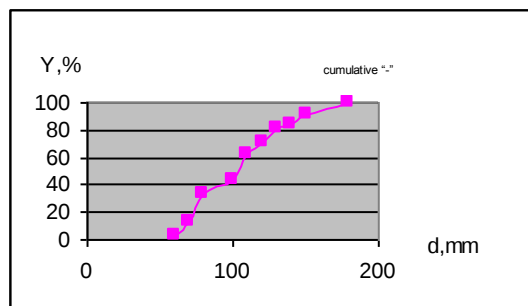
- Автогенно смилане
- Смилане на керамични маси за стенни плочки, подови плочки и гранитогрес,
- С добавки и без добавки.

Използвани са добавки органични киселини: винена, бензоена, оксалова, салицилова и лимонена и неорганични електролити: борна и фосфорна киселини.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

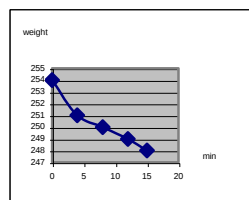
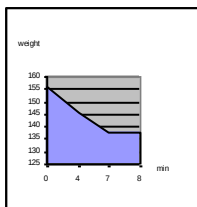
Изследването на суровините е проведено в дефинираните по-горе режими на четири фази: 1. Обкатаване; 2. Изтриваемост на мелещата среда в режим автогенно смилане без керамична маса; 3. Смилане на керамични маси – за стенна керамика, за подова керамика, гранитогрес; 4. Същото със смилащи добавки.

Типична зърнометрична характеристика на проба от изследваната суровина е изобразена на фиг.3.

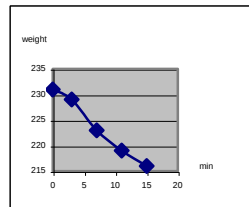
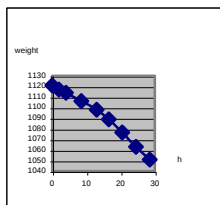


Фиг. 3. Зърнометрия на експериментална проба – кумулативна подситова фракция

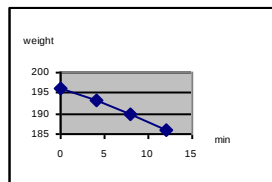
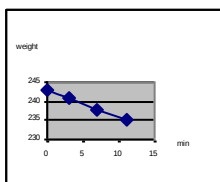
Следващите графики представят кинетиката на смилане при различните режими. Както следва да се очаква кривите, при работа със среда с форма по-близка до естествената са с по-ниска „степен на гладкост“, докато при технически „по-съвършените“ форми – след предварителна обработка – дори окомерно може да се отчете и по-гладка кинетична зависимост. Това се получава и при по-прецизната статистическа обработка на експерименталните данни, със съответното отражение на корелационните зависимости. Фиг. 5а илюстрира процеса на дефинитивно автогенно смилане, т.е. механичното изнасяване на предварително обработените природни тела „на празен ход“. Следващите експериментални зависимости на фигурите 5б и на 6 а и б показват най-добрите резултати от ефекта на химически добавки върху кинетиката на смилането.



а/
Фиг. 4. Кинетика на смилане, а/ обкатаване на тела с овална форма, б/ обкатаване на тела с „лоша“ форма.



а/
Фиг. 5. а/ Кинетика при автогенно смилане, б/ износване на телата при добавка салицилова киселина



а/
Фиг. 6. Кинетика на смилане с добавка на фосфорна киселина –а/ и на оксалова киселина

Най-добър се оказва ефектът от действието на лимонената и оксаловата киселини и получените при тях експериментални резултати почти съвпадат. Все пак трябва да отбележим и факта че последващите физико-химични и термични процеси в керамичната технология са особено чувствителни към веществата създаващи редукционна среда и следователно най-оптималния режим на смилане може и да не е приемлив за самото керамично производство.

Опитни промишлени проби дават основания да се предполага, че при подготовка и провеждане на същинското смилане при регламенти, основани на извършените до тук изследвания може да се очаква съкращаване на времето на смилане в керамичното производство от порядъка на 30%.

Обсъждане на резултатите

Използването на кремъчна мелеща среда в мелниците с периодично действие в керамичната индустрия е позната практика. За подобряване на процеса на смилане при нея, като и особено за пълноценното и по-успешно оползотворяване на природната суровина изследването на поведението на тази мелеща среда в процеса на смилане има своето значение, както твърдим и в заключението на предходния параграф.

Зърнометричното разпределение на сепарирани природни флинтви конкреции се апроксимира добре с функцията RRSB, с коефициент на корелация от 0,62 до 0,76 в отделните проби при разсейване около изравнителната крива в границите на 2σ .

Кинетичните криви при грубата и фината обработка на телата се изравняват по логаритмично-нормален закон с коефициенти на корелация както следва:

- За грубата обработка от 0,54 до 0,58;
- При обкатаване на овални тела и същинско автогенно смилане от 0,65 до 0,82 с разсейване в рамките на 3σ , и
- При моделиране на реалния процес със суровина за керамична маса – 0,74 до 0,88, като вида на масата не влияе съществено на грешката.

Предварителните изчисления показват, че пренасянето на лабораторните резултати може да бъде приемливо чрез мащабен преход по критериално уравнение с безразмерни

множители $\left(\frac{V_n}{V_e}\right)$ – обем и $\left(\frac{D_n}{D_e}\right)$ – диаметър на

мелницата, съответно на степен α и β , които следва да се прецизират експериментално.

Особено при използване на най-грубите сурови фракции факторът форма очевидно е от много съществено значение, но за съжаление формализирането на този показател за фракциите със зърнометрии, превишаващи тези от EU-стандартите за строителни материали не е намерило своето приложение.

Авторите изразяват своята благодарност на „Хан Аспарух“ АД и „Каолин“ АД за поддръжката при разработването на представената работа.

Литература

- Златева-Узунова, Р. Курчатов, В., 2002, Параметри каменного производства и пути распространения видов сырья в раннебронзовую эпоху на территории Верхнефракийской низменности, Болгария. *Восточно-европейский археологический журнал*, 3(16) май-июнь.
- ОТЧЕТ на технологични изследвания на природни флинтви конкреции. *Геоложки доклад за находище „Кривня-запад“ по Договор за проучване с МОСВ от 15.10.2003г. /Разрешение №248/26.09.2003г., МОСВ 15 март 2007г.*
- Baykal-Seeher, A., 1990, Silex und Obsidianindustrien in West- und Mittelanatolien vom Neolithikum bis zum Ende der Frühbronzezeit ausgehend vom Demircihuyuk. *Dissertation*, EKV, Tübingen, 239 S.
- Marinov, W., 1941, Das Deli-Orman (Suedteil). *Landschaftsuntersuchungen. Bibl. „Landschaftskunde Bulgariens“*, No 4, Sofia, 245 S.
- Nachev, I., K.Kanchev, 1984, Aptian and Quaternary Flint in East Bulgaria. *In: III rd International Seminar in Petroarcheology Reports*, Plovdiv.
- Nachev, I., 1986, Distribution and Evolution of the Siliceous Rocks in Bulgaria. *Sofia, Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Scienc*, t.39, 8, pp. 81-83.
- Rudgley, R., 1999. *The Lost Civilizations of the Stone Age*, London-New York, 397 pp.
- Schubert, H., 1974, *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Bd.I : Kennzeichnung von Koermerkolektiven*, VEB Deu. Verl.f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 360 S.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Обогатяване и рециклиране на суровини", МТФ