

УДК 553.042.347

Т.П. Волкова (д-р геол.наук, проф.), Д.В. Волошин
Донецкий национальный технический университет, г. Донецк, Украина

Сравнительная оценка качества известняков Еленовского месторождения

В статье детально рассмотрены генетические аспекты формирования показателей качества известняков. На основе требований отраслей промышленности к качеству сырья проведена сравнительная оценка известняков Еленовского месторождения. Сделаны рекомендации для подсчета запасов по сортам и использования известняка в промышленности.

Ключевые слова: известняк, сорт известняка, показатели качества.

Известняки имеют чрезвычайно широкую область применения. Их используют в строительной отрасли для получения бетона, строительной извести, декоративно-облицовочного камня, для кладки стен, заливки фундаментов и т.д. Кроме того они широко применяются в цементной, металлургической, пищевой, целлюлозно-бумажной, нефтехимической, коксохимической, кожевенной, стекольной, кабельной, резиновой, лакокрасочной отраслях промышленности и сельском хозяйстве. Так же применяют в таких областях, как электросварка (мел для покрытия электродов), для полировки предметов из перламутра и цветных металлов, для теплоизоляции технологического оборудования и строительных конструкций. Ежегодное отраслевое потребление известняка показано на рис.1.

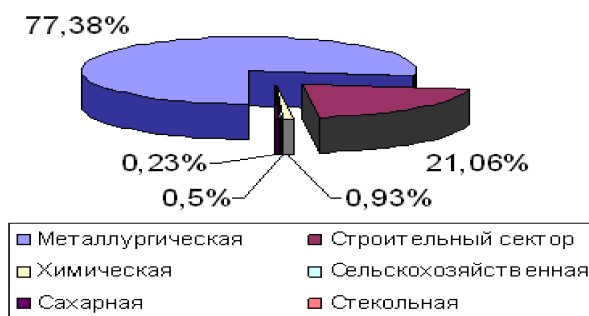


Рис. 1. Отраслевое использование известняка в 2009 году.

По данным Горного бюро США мировое потребление карбонатного сырья достигло 3,5-5,0 млрд. т. в год. В Украине, главным образом, известняк используют в металлургической промышленности. Металлургия составляет 40% ВВП Украины. Потребление известняка в металлургии составляет 77,38%, 15 млн. тонн этих известняков идет на производство извести, используемой в выплавке стали. Внедрение новых технологических процессов в металлургии требует повышения качества флюсового известняка по химическому составу и механической крепости [1]. Истощение запасов качественного сырья эксплуатируемых месторождений и закрытие карьеров в связи с обострением экологических проблем потребовало экстренного ввода в эксплуатацию новых месторождений. Пополнение дефицита высококачественных известняков планируется за счет введения в эксплуатацию Еленовского месторождения. Поэтому оценка качественных показателей для различных отраслей промышленности на месторождениях известняков весьма актуальна. Этому вопросу уделено особое внимание в общегосударственной программе развития минерально-сырьевой базы Украины на период до 2030 года по разделу «неметаллическое сырьё для металлургии» подраздел «Флюсовые известняки и доломиты».

Широта использования карбонатного сырья зависит от показателей качества. Для известняков определяющими показателями качества являются показатели CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, R₂O=Na₂O+K₂O, S, P. Каждая отрасль промышленности предъявляет свои требования к качеству известняков (табл. 1).

Табл. 1. Требования отраслей промышленности к качеству известняков

Отрасли промышленности	Показатели качества, %							
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	S*10 ⁻²	P*10 ⁻²
Металлургия	≥ 49	3,5	≤ 4	Σ ≤ 3			0,35	0,06
Ферросплавы	Σ ≥ 51							
Пищевая	≥ 95	≤ 1,5	≤ 2,5	Σ ≤ 1,5		≤ 0,25	≤ 0,02	
Цементная	≥ 45	2,0-4,0				0,5 – 1	0,7-0,13	0,02-0,04
Бумажная	≥ 52	≤ 1,5	2	Σ ≤ 1				
Строительная	≥ 47,6	3,36	8,0	Σ ≤ 3				
Химическая	≥ 90	≤ 1,36	≤ 3	Σ ≤ 1				
Сельско-хозяйственная	≥ 97	≤ 1			≤ 1		≤ 0,15	≤ 0,01

Главным полезным компонентом известняков является оксид кальция, который должен иметь максимальное количество. В зависимости от его содержания известняк дополнительно делят по сортам. К вредным примесям относятся сера и фосфор, поэтому их содержание должно быть как можно меньше. Сера и фосфор во флюсовых известняках являются вредными примесями, переходящими в металл, поэтому они строго нормируются. Остальные оксиды относятся к числу балластных компонент и для некоторых отраслей промышленности также нормируются. Чем меньше сам известняк содержит кремнезема, тем лучше.

Наиболее качественные флюсовые известняки используются металлургической промышленностью. При доменной плавке кислых железных руд известняк в виде кусков применяется в качестве основного флюса. Он переводит пустую породу руды, примеси серы, золу топлива в жидкий подвижный шлак. Доломитизированные известняки, с повышенным содержанием магния, делают шлаки более жидкими, снижают температуру плавления руды при плавке в доменных печах. Поэтому оксид магния в доменном производстве играет роль полезного компонента качества. В сталелитейном (мартеновском) производстве доломитизированные известняки в качестве флюса не применяются, так как магнезия не способствует переходу в шлак серы и фосфора из металла.

Качество известняка определяется не только химическим составом, но и физико-механическими свойствами (крепостью, устойчивостью к стиранию, кусковатостью и т.д.). Мелкозернистые, относительно пористые породы - наиболее применимы для изготовления флюсов [3].

В пищевой промышленности известь и углекислый газ, получаемые в обжиге известняка, применяются при производстве сахара в процессе очистки свекловичных соков. Дополнительные требования предъявляются к содержаниям: нерастворимого остатка (не более 2,5%); CaSO₄ (не более 0,2%); K₂O+Na₂O (не более 0,25%). Прочность известняков должна быть не менее 100 кг/см². Размеры кусков не менее 60 мм. На производство 1 тонны сахара расходуется 0,3–0,5 т. известняка.

В бумажной промышленности известняк используется для производства извести и сернистой кислоты, необходимых в технологическом процессе получения целлюлозы из древесины.

В тех случаях, когда вариабельность качественных показателей существенно сказывается на качестве конечного продукта или на эффективности технологического процесса, предусмотрено выделение отдельных сортов для отраслей промышленности [2]. Так, например, известняки для производства строительной воздушной извести делятся на три сорта (табл. 2).

Известняк – это порода осадочного происхождения, представляющая собой химическое соединение кальция с кислородом (CaCO₃). Кроме того, обычно он содержит примеси магнезита, доломита, кварца, глинистых минералов.

Табл. 2. Качество известняков для строительной промышленности

Сорта	Содержание показателей качества, %		
	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
А	≥95	≤2,5	≤2
Б	≥82	≤10	≤8
В	≥50	≤40	≤8

Преобладающая часть карбонатных осадков образуется в специфических условиях осадкообразования: теплой, мелководной морской среде, характеризующейся прозрачностью. Организмы являются материалом для образования обломочных отложений с широким диапазоном размеров частиц и образуют большие массы химически осажденных известняков. После того как карбонатный осадок сформировался, он подвергается действию гидрологических процессов. Любое движение воды, вызванное сильными течениями или волнами, стимулирует рост организмов, способствует удалению CO₂ в процессе фотосинтеза. Последний зависит от глубины, которая является важным фактором, контролирующим скорость карбонатообразования. Поскольку большая часть карбонатных осадков имеет органическое происхождение, то они в основном являются автохтонными. Терригенные карбонатные пески или алевриты исключительно редки из-за большой растворимости CaCO₃ в пресной воде. На больших глубинах при увеличении давления и уменьшении температуры воды повышается растворимость, следовательно, и содержание углекислоты. Это ведет к растворению попадающих на эти глубины карбонатных раковин. Несколько глубже располагается зона карбонатной компенсации, где количество поступающего материала равно его растворению. В современных океанах в зависимости от широты, биологической продуктивности и других факторов она изменяется от 3,5 до 5,5 км. Несмотря на наличие скоплений раковинного детрита в отложениях умеренного и холодного климата, аналогами известняков геологического прошлого являются в основном осадки современных низких широт [3].

Таким образом, тип организмов, колебания уровня моря, скорость погружения, гидрографические факторы и климат обуславливают появление всех разновидностей известняков и доломитов, известных в геологической истории. Указанные фациальные обстановки касаются карбонатных пород в целом – как известняков, так и доломитов. Вместе с тем, существуют и определенные различия условий образования и тех и других. В общем виде: известняки – это отложения мелководных открытых морей со среднеокеанической соленостью, а доломиты – это отложения практически только мелководных водоемов, причем нередко повышенной солености.

Основные массивы известняков и доломитов представляют собой чистое карбонатное вещество и содержат всего несколько процентов глинистого или алевритового нерастворимого остатка. Такие «загрязняющие» компоненты (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃) в составе известняка отрицательно сказываются на качестве сырья. Типичный известняк состоит, в основном, из микрита. Это микрокристаллический низкомагнезиальный кальцит, представляющий собой первоначальный известковый ил. Целый ряд факторов среды, в которой формируются известняки и которая напрямую зависит от фациальных условий их формирования, оказывает влияние на химический состав, физико-механические и другие свойства известняков. Что в свою очередь отражается на качестве сырья. К таким факторам относят перекристаллизацию, выщелачивание, доломитизацию, окремнение, карстообразование и др. [4].

Одним из важнейших вторичных процессов в карбонатных породах является процесс доломитизации, когда в результате воздействия магнийсодержащих вод на известняки, кальцит последних превращается в доломит, вплоть до полного замещения известняков доломитами. В настоящее время установлено, что примерно по этой схеме в определенных условиях происходит раннедиагенетическая доломитизация известковых осадков. Такие процессы известны и при катагенезе. Для этого необходима постоянная подача магния и столь же постоянный вынос растворимых продуктов реакции, т.е. система должна быть открытой. Подобные условия реализуются в хорошо проницаемых породах, где возможен активный водообмен. Поэтому пелитоморфные и микрозернистые известняки в катагенезе практически не доломитизируются, в то время как биоморфные и органогенно-обломочные известняки иногда доломитизируются

весьма интенсивно. Карбонаты магния осаждаются из щелочных растворов при $pH > 7,4$ [4]. При этом в известняках повышается содержание магния. При фациальных условиях с соленостью воды более 12-15% происходит вторичная сульфатизация карбонатных пород, происходит образование минералов сульфатов – гипса и ангидрита. Это приводит к повышению содержания серы, ухудшению физико-механических свойств и негативно сказывается на качестве сырья.

Привнос минералов железа возможен в условиях повышения щелочности среды. Так, гидраты окислов железа устойчивы при $pH < 2,3-3$. Сидерит образуется при $pH = 7-7,2$. Наиболее распространенные в осадочных породах пирит и марказит, характеризуют резко восстановительную обстановку и отрицательные значения Eh. Повышенные содержания железа в известняках резко ограничивают их применение во многих отраслях промышленности.

Нередко в карбонатных отложениях отмечаются процессы окремнения. Это линзы, конкреции, жеоды, замещение органических остатков. Источник кремнезема двоякий. В одних случаях SiO_2 попадает в осадок в виде опаловых скелетов различных организмов – радиолярий, губок и др., а затем перераспределяется в той же породе с образованием различных морфологических форм. В других случаях он вносится в породу пластовыми и поверхностными водами. Кремнезем выпадает из кислых, слабокислых и нейтральных растворов. В щелочной среде он растворим. Наличие кремния в известняках носит двоякий характер. С одной стороны, известно, что более окремненные разновидности известняков менее подвержены процессам карстообразования. С другой – кремний замещает CaO, снижая таким образом качество известняка [4].

Таким образом, можно выделить две группы фациальных обстановок, формирующих сырье для отдельных отраслей промышленности. Первая группа соответствует относительно неглубоким, спокойным морским условиям, без значительного влияния постгенетических процессов. При этом формируется чистый известняк, без примесей, с высоким содержанием CaO, который необходим для пищевой, бумажной, химической и сельскохозяйственной отраслей промышленности. Если известняк используется в качестве вспомогательного, второстепенного для производственного процесса сырья (цветная и черная металлургия, строительная промышленность и др.), то содержание CaO может быть не столь высоким. Но к содержанию MgO и физико-механическим свойствам предъявляются более высокие требования. Такое сырье можно получить из месторождений, сформированных в прибрежных, лагунных условиях, с повышенной соленостью и активным гидродинамическим режимом [6].

Еленовское месторождение, являющееся частью Донецкого бассейна, начало формироваться в конце верхнего девона. В верхнем девоне вдоль южной границы современного Донбасса начали возникать разломы кристаллической плиты. Одновременно к северу от этих разломов наметилась область опускания, куда и проникло верхнедевонское море, а следом за ним моря более позднего времени. Девонские отложения выходят на поверхность только в бассейне р.Кальмиус. Выше лежат породы каменноугольного и пермского возрастов. Сланцево-известняковая толща залегает в основании карбона Донецкого бассейна. Она накапливалась в глубоководных морских условиях. На известняках согласно лежит толща песчано-глинистых отложений с пластами угля. Мощность ее превышает 12000 м. Глубокое море, существовавшее в нижнем карбоне, затем сменилось мелководным. Частые пласты угля свидетельствуют о многократной смене морских и прибрежных условий, а большая мощность карбона говорит о геосинклинальных условиях развития Донбасса. Отложения карбона согласно перекрыты породами перми. Нижнекаменноугольная толща пород, к которой приурочены полезные ископаемые, представлена отложениями турнейского и визейского ярусов.

Турнейский ярус подразделяется на четыре горизонта: C_{1ta} , C_{1tb} , C_{1tc} и C_{1td} . Породы горизонта C_{1ta} залегают трансгрессивно на верхнем девоне, литологически делятся на два подгоризонта: C_{1ta_1} и C_{1ta_2} . Породы подгоризонта C_{1ta_1} представлены черными и темно-серыми высококременистыми битуминозными известняками с прослойками известковистых углисто-глинистых сланцев. Почти по всей толще известняков наблюдается неравномерная доломитизация. Высокая степень доломитизации некоторых интервалов позволяет относить породы к доломитизированным известнякам и доломитам. Разрез подгоризонта C_{1ta_1} заканчивается внутрипластовой брекчией, состоящей из обломков известняка, сцементированного известково-глинистым материалом. Максимальная мощность пород подгоризонта C_{1ta_1} на

Еленовском месторождении 63 м. Она уменьшается на восток, составляя на участке «Восточный рудник» 40-44 м.

Подгоризонт C_{1ta_2} сложен пятнистыми доломитизированными известняками, доломитами и сливными известняками. Они переслаиваются с маломощными прослойками глинистых сланцев, количество которых снизу вверх уменьшается. Известняки C_{1ta_2} имеют сливную или мелкозернистую структуру. Цвет их серый. Благодаря присутствию включений глинистого и битуминозного вещества, цвет породы изменяется до темно-серого и черного. Химический состав известняков характеризуется относительно высоким содержанием кремниевой кислоты и полуторных окислов. Мощность подгоризонта C_{1ta_2} на месторождении 56 м, а отдельных участках увеличивается до 70 м.

Породы горизонта C_{1tb} , как и C_{1ta} , подразделяются на два подгоризонта: C_{1tb_1} и C_{1tb_2} . Подгоризонт C_{1tb_1} представлен серыми, мелко- и среднезернистыми доломитами, известняками доломитизированными и, частично, известняками. Он является основным объектом разведки на доломиты. Доломиты и доломитизированные известняки описываемого подгоризонта внешне отличаются от карбонатных пород подгоризонта C_{1tb_2} отсутствием слоев глинистых сланцев, равномерной степенью доломитизации и большей размерностью зернистости по всей толще пород. Доломиты C_{1tb_1} имеют мелкозернистую структуру, с хорошо раскристаллизованными мелкозернистыми и среднезернистыми зёрнами карбонатов: доломита (0,1-0,5 мм) и кальцита (0,7-0,8 мм). Для стратиграфических подгоризонтов C_{1ta_1} , C_{1tb_1} и C_{1tb_2} , образующих магнезиальную толщу нижнекарбонатовых пород, характерны следующие общие для них процессы вторичной минерализации. Пиритизация захватывает низы доломитовой толщи. Проявляется она в виде образований тонких прожилков и гнезд пирита по плоскостям напластования, в мелких трещинах и кавернах. Размер образований пирита не превышает нескольких сантиметров.

Кальцитизация захватывает подгоризонты C_{1ta_2} , и C_{1tb_1} . Включения кальцита в форме гнезд и прожилков размером от нескольких миллиметров до 5-6 см составляют иногда до 15% объема породы. Окварцевание карбонатных пород на месторождении проявляется в виде выполнения мелких пустот щетками и друзами стеклянно-прозрачных, хорошо ограненных кристаллов кварца размером 0,5-5 мм. На всех участках месторождения среди включений вторичного кальцита встречаются гнезда флюорита фиолетового цвета. Флюорит в виде тонких пленок и мелких зерен встречается и в вышележащих известняках, включая и стратиграфический C_{1vd} .

Магнезиальная толща нижнекаменноугольных отложений заканчивается прослойками аркозовых песчаников, четко разделяя подгоризонты C_{1tb_1} и C_{1tb_2} . Мощность аркозовых песчаников от 0,2 до 2 м. Мощность отложений подгоризонта C_{1tb_1} на месторождении 32-64 м, на участке, который рассматривается, - 46 м. Подгоризонт C_{1tb_2} имеет на месторождении мощность 22-28 м, а на участке «Восточный рудник» - 24 м. Будучи самым нижним в известняковой толще пород, он составлен сливными, синевато-серыми, обычно прочными, иногда выщелоченными и закарстованными известняками, с тонкими прослойками глинистых сланцев нижней части.

Горизонт C_{1tc} почти полностью сложен толстослойными, серыми и светло-серыми, разномерными известняками. Однообразие разреза разномерных известняков нарушается включением 5-7-метровой пачки черных и темно-серых полусливных известняков, которые иногда содержат линзовидные слои кремней. Минералогический состав известняков: кальцит (зёрна до 0,1 мм), кварц (до 0,2 мм). Общее количество кварца в породе не превышает 1%. Мощность горизонта C_{1tc} на месторождении 32-56 м, на участке «Восточный рудник» - 42 м.

Известняки горизонта C_{1td} - самые верхние из турнейских отложений района. Делятся на две пачки. Нижняя пачка мощностью 18-20 м сложена сливными серыми и синевато-серыми известняками, верхняя пачка мощностью 6-8 м - черными и темно-серыми, тонкозернистым и мелкозернистыми известняками. Верхняя пачка часто расщепляется на маломощные слои, залегающие среди сливных известняков. Общая мощность турнейского яруса на участке «Восточный рудник» составляет около 25 м.

Визейские отложения согласно залегают на известняках горизонта C_{1td} . Они широко распространены в северной части Еленовского месторождения. Промышленный интерес представляет нижняя часть толщи: известняки горизонтов C_{1vb} , C_{1vc} и, частично, C_{1vd} . Визейская толща делится на 7 горизонтов - от C_{1va} к C_{1vg} включительно. Горизонт C_{1va} отличается незначительной мощностью (5-6 м) и литологической выдержанностью. Сложен мелко- и

среднезернистыми черными битуминозными известняками, которые переслаиваются с битуминозными углисто-глинистыми сланцами. Горизонт C_{1vb} представлен однообразной 10-метровой пачкой среднезернистых серых и темно-серых известняков. По плоскостям напластования встречаются линзовидные слои известково-глинистого сланца и редко – желваки черных кремней. Горизонт C_{1vc} представлен однообразной 26-метровой пачкой серых среднезернистых известняков, фаунистически и литологически подобных C_{1vb} . Отличительным признаком этих известняков является наличие в их верхней части выдержанного слоя известняков с черными и серыми желваками кремня мощностью 0,25-0,30 м. Горизонт C_{1vd} - мощная толща (82 м) средне- и тонкозернистых, серых и темно-серых, толстослойных известняков. Среди однообразной толщи выделяются сильно окремненные тонкие прослойки, а также линзовидные слои глинистых сланцев мощностью до 5 см. Особенно большое количество кремнистых слоев имеют верхняя (18-20 м) и нижняя (20 м) части горизонта. Большое сходство известняков горизонта C_{1vd} с подстилающими известняками C_{1vc} затрудняет их расчленение. Наиболее точным критерием для этого может быть различие их химического состава (в частности, содержание нерастворимого остатка).

Детальное изучение качества известняков Еленовского месторождения заключалось в расчете статистических характеристик показателей качества на каждом стратиграфическом горизонте (см. табл. 3).

Табл. 3. Значения качественных показателей известняков восточной части Еленовского месторождения

Качественные показатели известняков	Средние значения показателей качества всей продуктивной толщи, %	Средние значения показателей качества по стратиграфическим горизонтам, %						
		C_{1vd}	C_{1vb+c}	C_{1va}	C_{1td}	C_{1tc}	C_{1tb}	C_{1ta}
CaO	47,33	52,73	52,47	47,16	52,77	50,76	38,59	36,67
MgO	10,58	0,65	0,85	1,44	0,89	0,65	11,87	13,46
SiO ₂	3,08	3,15	1,86	6,76	2,11	3,95	3,12	2,95
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	0,67	0,6	0,5	0,9	0,83	0,48	0,4	0,3
S*10 ⁻²	6	4	5	2	6	3	6	5
P*10 ⁻³	3	2	2	3	3	3	3	2

В результате были сделаны выводы, позволяющие рекомендовать использование известняков Еленовского месторождения в промышленности:

1. При осреднении показателей на всю мощность месторождения наблюдается значительное снижение качественных характеристик известняков. В этом случае сырье сможет использоваться только цементной промышленностью.

2. Значительное снижение качества известняков вызвано вторичными процессами, резко увеличивающими содержание серы, фосфора. Это ограничивает их применение в металлургии. Наиболее негативным фактором является карстообразование, переводящее сырье в некондиционное.

3. При оценке качества месторождения по стратиграфическим горизонтам значительно расширяются возможности использования для каждого конкретного потребителя известняка.

4. Подсчет запасов по сортам и отработку Еленовского месторождения следует проводить погоризонтно с учетом мощности каждого слоя.

5. Большая часть пород стратиграфического горизонта C_{1ta_1} являются некондиционными.

Библиографический список

1. Михайлов В.А. [Электронный ресурс] / В.А.Михайлов, М.М.Курило, Н.Ю.Галкина // Определение зависимости между рентабельностью горнодобывающих предприятий и технико-экономическими характеристиками отечественных месторождений флюсового карбонатного сырья. – 2009. – Загл. с титул. экрана. – Свободный доступ из сети Интернет. – http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/znpigns/2008_16/Mykhailov.pdf.

2. Блоха Н.Т. Карбонатные породы производства строительной извести / Н.Т.Блоха, В.И.Кольбах, В.С.Марков. - М.: Недра, 1980. – 52 с.
3. Чилингар Д.В. Карбонатные породы: генезис, распространение, классификация / Д.В.Чилингар, Г.Д.Бисселл, Р.В.Фэйрбридж. - М.: Мир, 1970. - Том I. - 395 с.
4. Кузнецов В.Г. Литология. Осадочные горные породы и их изучение / В.Г. Кузнецов. - М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2007. – 511 с.
5. Букринский В.А. Геометрия недр: учебник для вузов: 2-е изд., перераб. и доп. / В.А. Букринский. – М.: Недра, 1985. - 526 с.
6. Постникова И.Е. Методы изучения карбонатных формаций платформенных областей / И.Е. Постникова; Науч. ред. В.А.Крыжановский, И.Е.Постникова. – М., 1988. – 205 с.

© Волкова Т.П., Волошин Д.В., 2011

Стаття надійшла до редакції 03.07.2011.

Т.П. Волкова, Д.В. Волошин
Донецький національний технічний університет, м.Донецьк, Україна

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ЯКОСТІ ВАПНЯКІВ ОЛЕНІВСЬКОГО РОДОВИЩА

У статті детально розглянуті генетичні аспекти формування показників якості вапняків. На основі вимог галузей промисловості до якості сировини проведена порівняльна оцінка вапняків Єленівського родовища. Зроблені рекомендації для підрахунку запасів по сортах і використання вапняку в промисловості.

Ключові слова: вапняк, сорт вапняка, показники якості.

T.P. VOLKOVA, D.V. Voloshin
Donetsk national technical university, Donetsk, Ukraine

COMPARATIVE QUALITY EVALUATION OF ELENOVSKIY LIMESTONES DEPOSIT.

In article genetic aspects of formation of indicators of quality of limestones are in details considered. On the basis of requirements of industries to quality of mineral raw materials the comparative estimation of limestones of the Elenovsky deposit is spent. Recommendations for calculation of stocks on sorts and limestone uses in the industry are made.

Keywords: limestone, sort of limestone, indicators of quality.