

Типизация и разпространение на окислените сидеритни руди в находище Кремиковци

Н. Зидаров, Ж. Дамянов, Б. Зидарова

Институт по приложна минералогия, БАН, 1000 София

N. Zidarov, Ž. Damyanov, B. Zidarova — *Types and distribution of oxidized siderite ores in Kremikovtsi deposit.*

The natural types and varieties of iron ores in the deposit of Kremikovtsi occur as mineral aggregates of industrial importance which form mappable mineral bodies. On the basis of differences in mineral composition, structural features and colour, quantitative relationships between the main minerals and grade of oxidation of siderite, the following main ore types and varieties are distinguished: 1. primary siderite ores (1.1. siderite, 1.2. chamoisite-siderite); 2. partially oxidized siderite ores (limonite-siderite, barite-limonite-siderite, siderite-limonite, siderite-barite-limonite, quartz-siderite-limonite, quartz-siderite-barite-limonite, siderite-rhodochrosite-limonite); 3. limonite ores (barite-limonite, quartz-barite-limonite, romanechite-limonite, pyrolusite-romanechite-limonite); 4. hematite ores (limonite-barite-quartz-hematite). Table 2 shows data on the distribution of ore-forming minerals in per cents, the variations in their chemical composition and the differences in the oxidation coefficient ($K_{ox} = F_2O_3 / FeO + F_2O_3$). Fig. 1 illustrates their distribution in the northern part of Kremikovtsi opencast around hypsometric level 490 ± 6 m.

The oxidation grade and the distribution of the mineral ore types and varieties trace a vertical zoning of the oxidized zone. Two zones are divided: upper — with complete and regular oxidation (limonite and hematite ores) and lower — with irregular oxidation (partially oxidized siderite ores). The latter is further subdivided into two subzones: lower — with irregular weak oxidation (limonite-siderite ores) and upper — with irregular intensive oxidation (siderite-limonite ores).

Different morphogenetic types of siderite formed in the process of oxidation of the ores (plate I).

Results of independent polygradient magnetic separation processing of the main natural types of oxidized siderite ores show essential differences in respect of the output of class 0.074 mm for same grinding times, exposure of iron minerals after grinding and their extraction into the concentrate, the content of iron in the concentrate and the efficiency of the processing. It was established that the mineralogical features, not the chemical composition of the ores, were the main factor in the processing. This was used to divide four technological grades of iron ores in the deposit — siderite, partially oxidized siderite, limonite and hematite ores (table 3). They form sufficiently large ore bodies with cross sections of the order of 20-50 m and horizontal dimensions controlled mainly by the block subdivision of Kremikovtsi thrust sheet. This would enable a selective production and processing of the technological types of ores and would increase significantly the extent of deep processing of Kremikovtsi iron ores.

Key words: Kremikovtsi deposit, natural and technological ore types, siderite, siderite-limonite, limonite-siderite and limonite ores, topomineralogy.

В последните години в долните хоризонти на рудник Кремиковци започна разкриването и изземването на съществени количества сидеритна и сидерит-лимонитна руда, чиито специфични минералого-геохимични и структурно-текстурни особености ги отличават от главния промишлен тип (лимонитен) руда в находището.

Предмет на настоящата работа е топоминераложкото изследване на зоната на частично окислените сидеритни руди в северния борд на карьерата около хипсометрично ниво 490 ± 6 m, включващо отделянето на различните природни типове и разновидности в нея, изучаването на формата, размерите и характера на пространственото разпределение на изградените от тях тела и обуславящите ги фактори. Направен е опит за обвързване на топоминераложките изследвания с получените данни от полиградиентната маг-

нитна сепарация на различните природни типове и разновидности железни руди, групирани в три технологички сорта. Тези изследвания са необходим етап, предшествуващ стерео-топоминераложката и геолого-технологичката картировка, ориентирани към оконтуриването на технологични типове и сортове руди с оглед оптималното усвояване на суровините. Те могат да представляват интерес и в методично отношение, доколкото този модерен изследователски подход към суровините е все още в стадий на разработка (Пирогов и др., 1988; Дмитриев и др., 1989; Кононови и др., 1990), а у нас с редки изключения (Зидаров и др., 1987) практически не се прилага.

Природни типове окислени сидеритни руди

Геоложкият строеж и характерът на минерализацията на Кремиковското находище са многократно коментирани в нашата литература. Те са сравнително пълно реферирани от Панайотов (1974) и Канурков (1988), поради което на тях специално няма да се спираме.

Основните типове железни руди в находището са отделени от първите му изследователи (Панайотов, Станев, 1958¹; Панайотов, 1969). Те и всички след-

Таблица 1

Типове железни руди от находище Кремиковци

Table 1

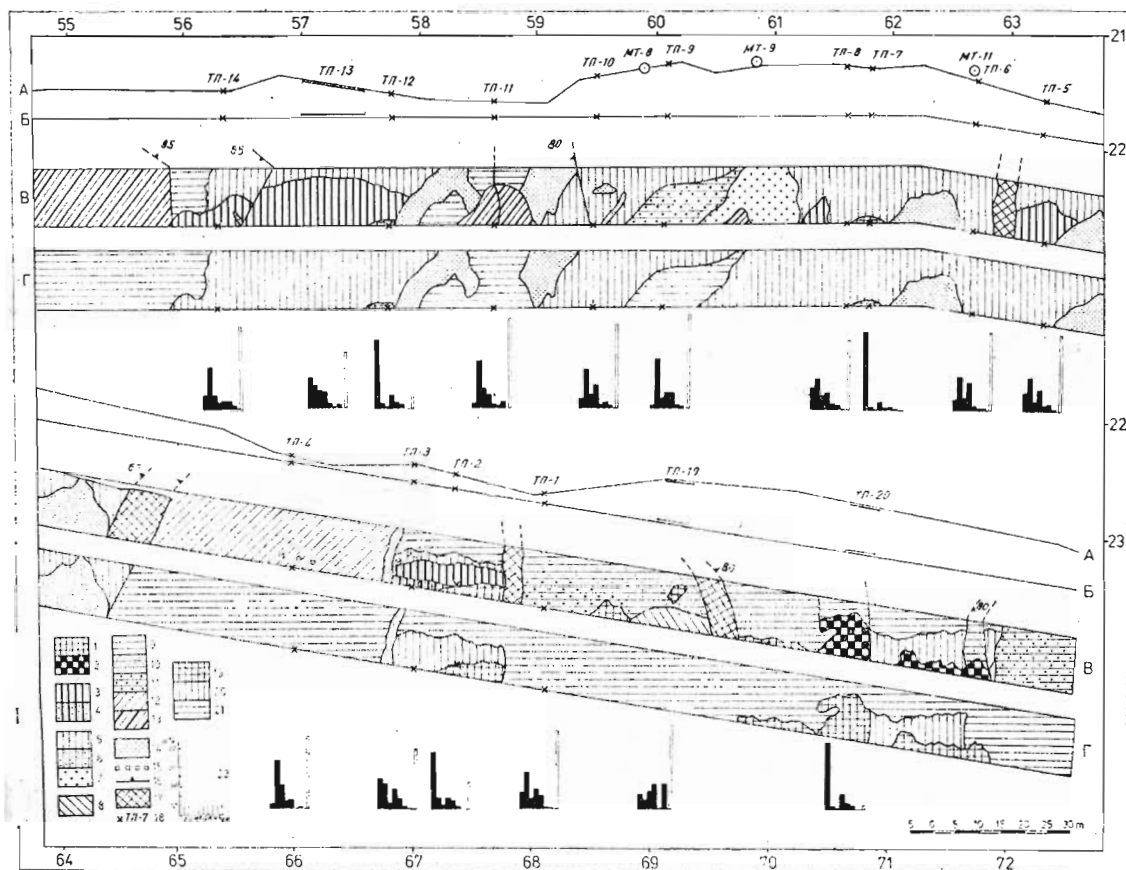
Types of iron ore from Kremikovtsi deposit

Източник	Типове руда		
	лимонитна	сидеритна	хематитна
Панайотов В., Станев И., 1958 ¹ Панайотов В., 1969	Fe > 20 % а) нискоманганова; б) нормална; в) високоманганова	Fe > 15 % а) нискоманганова; б) нормална; в) високоманганова	Fe > 20 %
Йовчев Й., 1961	с повишено съдържание на Mn и BaSO ₄ I сорт: Mn = 0—5 % II сорт: Mn = 5—9 % III сорт: Mn = 10—11 %	с високо съдържание на Mn и BaSO ₄ I сорт: Mn = 0—5 % II сорт: Mn > 5 %	с ниско съдържание на Mn и Pb — не се разделя на сортове
Канурков Г., 1977 Канурков Г., 1988	а) апосидеритови; б) апоанкеритови По начин на образуване: а) на пряко заместване б) на преотлагане	манганосидеритови анкеритови	+
Атанасов В. и др., 1979 ²	а) апосидеритови; б) апосульфидни I сорт: Mn ≤ 5 % II сорт: Mn = 5—10 % III сорт: Mn > 10 %	с повишено съдържание на Mn I сорт: Mn < 5 % II сорт: Mn > 5 %	+
Ратиев Л. и др., 1985 ³	Образуван по: а) манганосидерит; б) анкерит; в) феродоломит; г) сулфидни минерали	+	+

Забележка: (+) — описана от съответния автор.

¹ В. Панайотов, Ив. Станев. 1958. Доклад за детайлните геолого-проучвателни работи на железорудното месторождение Кремиковци, извършени през 1955—1957 г. Геофонд КГ.

ващи — Йовчев (1961), Атанасов и др. (1979²), Ратиев и др. (1985³), разделят балансовите руди на четири основни типа: лимонитна, сидеритна, хематитна и баритна, както и на сортове по съдържание на манган и желязо (табл. 1). С генетичен характер са типовете лимонитни руди, отделени от Канурков (1977, 1988).

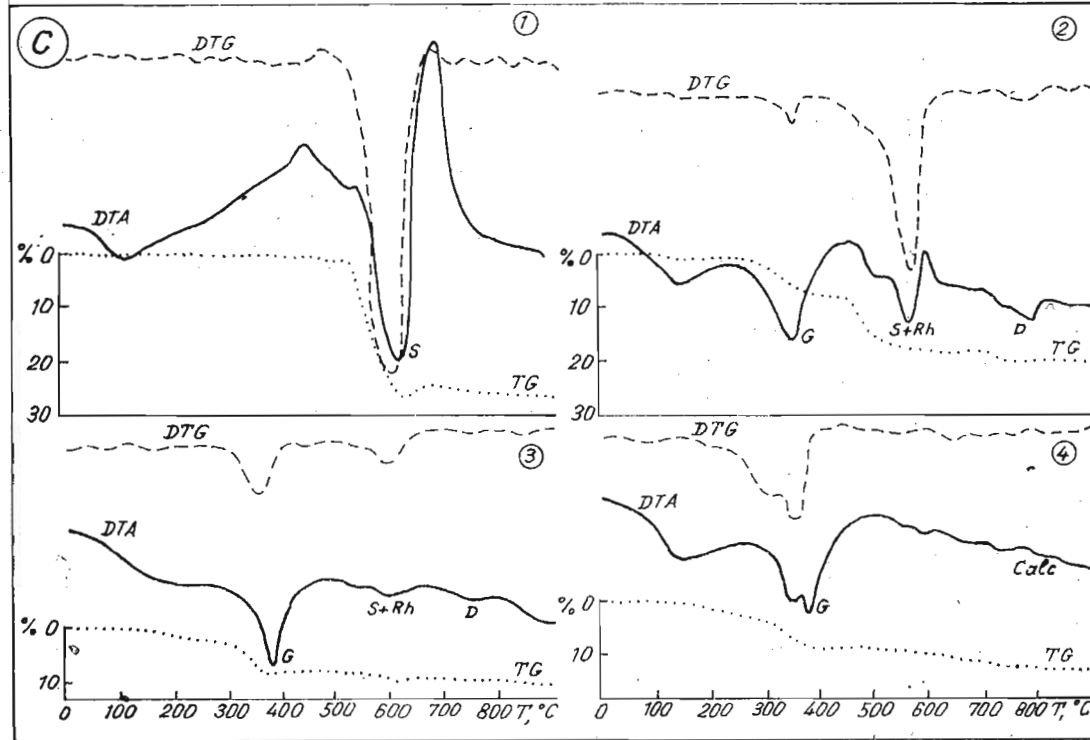
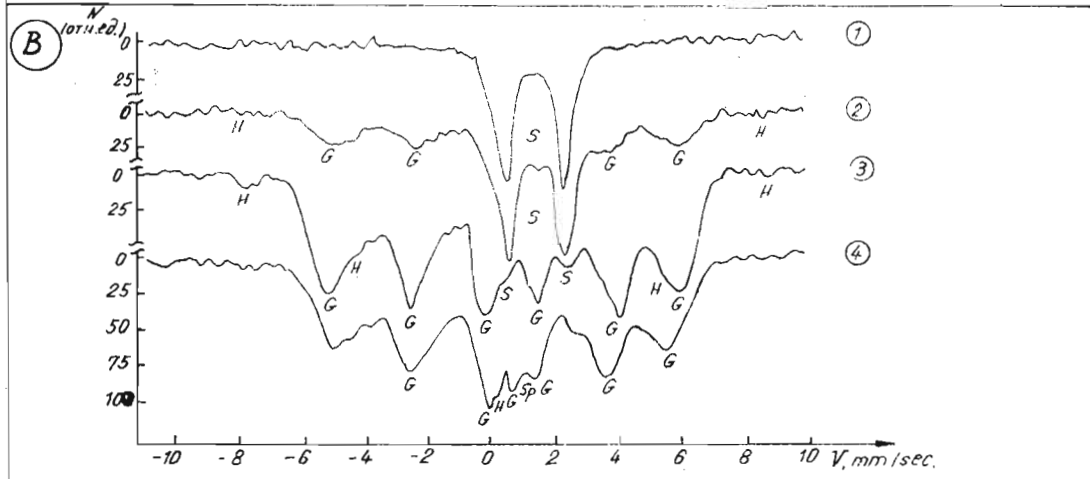
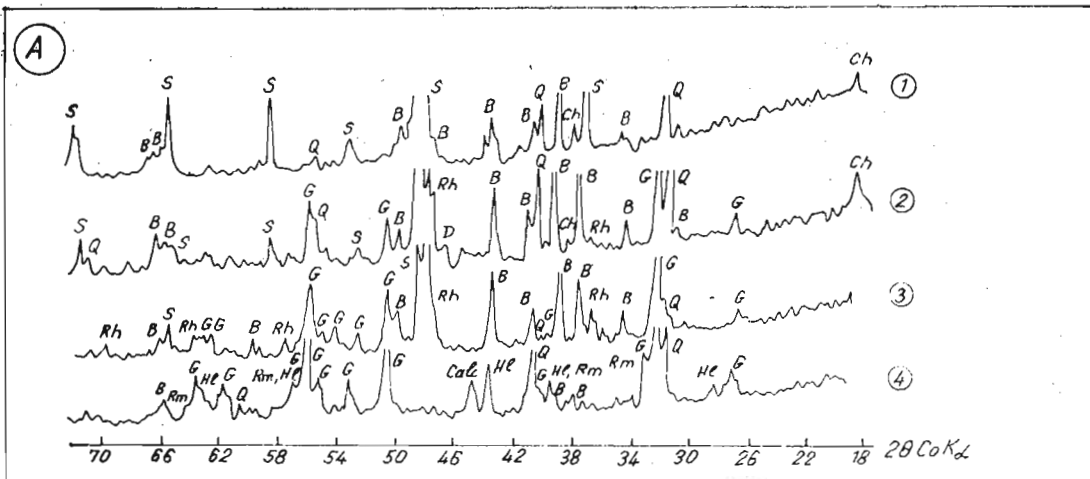


Фиг. 1. Топоминералогичен план на северния бряг на рудник Кремиковци между хоризонти 484 и 496 m. Природни типове руди: 1 — сидеритни; 2 — шамозит-сидеритни; 3 — лимонит-сидеритни; 4 — барит-лимонит-сидеритни; 5 — сидерит-лимонитни; 6 — сидерит-барит-лимонитни; 7 — кварц-сидерит-барит-лимонитни; 8 — хематитни руди (лимонит-барит-кварц-хематитни); 9 — лимонитни; 10 — барит-лимонитни; 11 — кварц-барит-лимонитни; 12 — романешит-лимонитни; 13 — пиролузит-романешит-лимонитни; 14 — баритна суровина; 15 — сулфидна минерализация (пирит-галенит-халкопиритна); 16 — разломни нарушения; 17 — тектонизирани зони; 18 — техноложка проба №. Техноложки сортове руди; 19 — сидеритни; 20 — частично окислени; 21 — лимонитни; 22 — хистограми за разпределението на минералите в груповите проби

Fig. 1. Topomineralogical plan of the northern border of Kremikovtsi opencast between levels 484 m and 496 m. Natural types of ore: 1 — siderite; 2 — chamosite-siderite; 3 — limonite-siderite; 4 — barite-limonite-siderite; 5 — siderite-limonite; 6 — siderite-barite-limonite; 7 — quartz-siderite-barite-limonite; 8 — hematite (limonite-barite-quartz-hematite); 9 — limonite; 10 — barite-limonite; 11 — quartz-barite-limonite; 12 — romanechite-limonite; 13 — pyrolusite-romanechite-limonite; 14 — barite raw material; 15 — sulphide mineralization (pyrite-galenite-chalcopyrite); 16 — faults; 17 — tectonic zones; 18 — technological sample №. Technological grades of ore: 19 — siderite; 20 — partially oxidized; 21 — limonite; 22 — histograms of distribution of the minerals at the bulk samples

² В. Атанасов, Т. Маринов, А. Султанов и др. 1979. Минерален състав на първичната и вторичната полиметална минерализация на находище Кремиковци и петрографска характеристика на вместващите скали. Отчет на договор № 589/1977 г., НИС ВМГИ, София.

³ Л. Ратиев, П. Попов, С. Бакърджиев и др. 1985. Геолого-структурна и минералогическо-химична характеристика на основните типове руди в находище Кремиковци, с оглед търсенето на нови обогатителни технологии и методи за перспективна оценка на качеството на добиваната руда. Отчетен доклад, част I—III, Фонд НИИЧМ.



Понятията „типове руди“ и „сортове руди“, използвани от предишните изследователи за рудите от находище Кремиковци, са всъщност само икономически категории независимо от названията, отразяващи главния съдържащ се в тях минерал, респ. компонент. Ако находището се разглежда като система от йерархично организирани природни тела, то естественият им ред е: минерал — агрегат (руда) — геоложко тяло (рудно тяло) — находище. Едва от тази позиция можем да разглеждаме природните типове руди като агрегати от минерали с икономическо значение, изграждащи картируеми рудни тела в рамките на находището.

Отделянето на природните минераложки типове и разновидности руди, разкривани около хоризонт 490 ± 6 m, е направено по макроскопски картируеми типоморфни белези. От тях най-информативни се оказаха:

- минералният състав — определяни са сидерит, лимонит (хидрогьотит), хематит, романешит, пиролизит, барит и кварц, които на терена са лесно диагностируеми;
- текстурните особености и цвят;
- количествените съотношения на главните минерали;
- степента на окисление на сидерита.

Последните два белега са оценявани при картировката визуално. Уточнени са посредством лабораторни изследвания на 20 броя групови проби по 50—60 kg всяка, взети от борда на кариерата и взривения материал в основата ѝ, чисто местоположение е показано на фиг. 1.

Количествената оценка на минералния състав на пробите е извършена, като е приложен методичният подход, използван от Николаева и др. (1986) и по-подробно описан от Д а м я н о в (1992).

Съдържанието на карбонатите в пробите е определяно въз основа на данните за загубите в теглото за съответните диапазони на декарбонатизация на главните фази: сидерит-родохрозит ($450\text{—}600^\circ\text{C}$), доломит-анкерит-манганокалцит ($700\text{—}900^\circ\text{C}$) (фиг. 2, С). За преизчисляването на процентното съдържание са използвани данни от микросондовите анализи на карбонати от изследваните проби с кристалохимични формули за сидерита (магнезиево-манганов сидерит) $=(\text{Fe}_{0.66}\text{Mn}_{0.20}\text{Mg}_{0.13}\text{Ca}_{0.01})\text{CO}_3$ и родохрозита $=(\text{Mn}_{0.80}\text{Ca}_{0.12}\text{Mg}_{0.06}\text{Fe}_{0.02})\text{CO}_3$. Тъй като декарбонатизацията на сидерита и родохрозита е в един и същ температурен интервал, разделното им определяне е направено по данните от рентгеноструктурния фазов анализ (по относителното присъствие на родохрозит — фиг. 2, А) и съдържанието на FeO и MnO от химичните анализи.

Количеството на железните хидроокиси е преизчислено въз основа на тегловните загуби в температурния диапазон на дисоциация на FeOOH ($280\text{—}450^\circ\text{C}$) (фиг. 2, С) и е контролирано съобразно резултатите от химичните анализи за Fe_2O_3 и мьосбауеровите данни (фиг. 2, В). Хематитът е определян с мьосбауерова спектроскопия (фиг. 2, В) след приспадане на количествата на сидерита и хидрогьотита.

Количеството на мангановите хидроокиси е преизчислено съобразно съдържанието на MnO_2 от химичните анализи с отчитане на средно теоретичното отношение MnO_2/MnO , което според Рой (1986) е около 9 за романешита и около 12 за холандита. Предвид преобладаването на романешит в кремиковските руди за тях е приета стойност на това отношение 10.

Фиг. 2. Дифрактограми (А), Мьосбауерови спектри (В), ДТГ и ТГ графики (С) на проби от минераложки типове руди: 1 — сидеритна; 2 — лимонит-сидеритна; 3 — сидерит-лимонитна; 4 — лимонитна. Минерални фази: S — сидерит; G — гьотит; B — барит; Q — кварц; H — хематит; Rh — родохрозит; Rm — романешит; D — доломит; Ch — хлорит (шамозит); G^{SP} — суперпарамагнитен гьотит; Calc — калцит; Hl — холандит

Fig. 2. Diffractograms (A), Mössbauer spectra (B), DTG and TG diagrams (C) of samples of the mineralogical types of ore: 1 — siderite; 2 — limonite-siderite; 3 — siderite-limonite; 4 — limonite. Minerals: S — siderite; G — goethite; B — barite; Q — quartz; H — hematite; Rh — rhodochrosite; Rm — romanechite; D — dolomite; Ch — chlorite (chamosite); G^{SP} — superparamagnetic goethite; Calc — calcite; Hl — hollandite

Таблица 2

Характеристика на железните руди от находище Кремиковци по елементи на типизация

Table 2

Features of the Kremikovtsi iron ores on the elements of typification

Зоналност по степен на окисление	Типизация на железните руди		Минерален състав, % (X_{\min} — X_{\max})					
	типове	разновидности	S	G	M	B	Q	H
Горна зона Хемана пълно и титни равномерно окисление		4. Лимонит-барит-кварц-хематитни	—	16	10	19	27	27
	Лимонитни	3. 4. Пиролузит-романешит-лимонитни	5	49	20	14	4	6
		3. 3. Романешит-лимонитни	5	51	25	8	9	1,5
		3. 2. Кварц-барит-лимонитни	3	50	10	16	16	2
	3. 1. Барит-лимонитни	—	—	—	—	—	—	
Долна зона на неравномерно окисление	Подзона на неравномерно окисление	2. 7. Сидерит-родохрозит-лимонитни	15	35	25	15	1	8
		2. 6. Кварц-сидерит-барит-лимонитни	17	38	10	20	13	0,5
		2. 5. Кварц-сидерит-лимонитни	21	32	10	14	15	6
		2. 4. Сидерит-барит-лимонитни	10—19	35—40	9—14	22—29	3—6	2—3
		2. 3. Сидерит-лимонитни	15—23	32—44	14—15	7—1	6—8	1—4
		Подзона на неравномерно слабо окисление	2. 2. Барит-лимонит-сидеритни	32	27	6	21	11
		2. 1. Лимонит-сидеритни	32—68	11—25	3—18	8—17	5—9	0—4
Зона на първични сидеритни руди	Сидеритни	1. 2. Шамозит-сидеритни	70	3	1	16	6	0
		1. 1. Сидеритни	70—80	3—5	0,4—1	9—14	3—6	0—1

Забележка: S — сидерит; G — гьотит; M — манганови минерали; B — барит; Q — кварц; H —

Съдържанията на барита и кварца се лимитират от данните на химичните анализи (табл. 2). Отчетено е, че в някои проби с по-голямо количествено участие на хидрогьотит, романешит-холандит и шамозит част от SiO_2 и BaO влизат в състава на тези минерали, затова съдържанията на кварца и барита са частично коригирани. Предполага се, че съдържанието на Al_2O_3 в първичните руди е почти изцяло свързано с железните хлорити.

Степента на окисление, отразяваща количествените съотношения на сидерита и хидрогьотита в рудите, се контролира по коефициента на окисление $K_{\text{OK}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}$, който при сидеритните руди е под 0,15, при лимонит-сидеритните — 0,15—0,50, при сидерит-лимонитните — 0,50—0,85, а при лимонитните — над 0,85 (фиг. 1 и табл. 2).

Химичен състав, % (X_{\min} — X_{\max})							K _{ок}	Характеристика	№ на група проба
A	Fe	Mn	BaSO ₄	SiO ₂	CaO	Pb			
1	26	5	18	28	1	0,04	0,97	Червено-кафяви кавернозни и охрести руди с гнезда от В и Q	19
3	39,4	10	14	4	0,80	0,02	0,93	Кавернозни руди с охрест, коломорфен и плътен лимонит, с баритни гнезда и прожилки от кварц и романешит	11
0,5	39,5	10	8	9	0,64	0,3	0,76		4
3	40	7	16	18	0,44	0,02	0,97	Тъмнокафяви до черни пращести руди (разновидности 3.3 и 3.4)	9
—	28—33	4—8	24	4—8	3	—	—		
1	31	10	17	1,1	1,65	0,75	0,81	Сидеритни блокове с прожилки от барит, включени в плътни и охрести лимонити с гнезда от кварц, родохрозит, налепи от романешит. Руди с 5; 6; 10	15
1,5	30	6	19	13	0,5	0,05	0,82	кавернозна, ивичеста или петниста текстура и реликтови структури	1
2	28	6	12	17	1,5	0,02	0,80		17
3—7	28—30	6—6,5	22—29	3—6	2—3	0,02—0,03	0,80—0,86		
5—8	31—37	6—9	7—18	7—8	1,9—2,33	0,02—0,16	0,67—0,85		8; 14
3	29	6	21	13	0,5	0,5	0,64		3
1—4	28—33	7—8	7—16	4—10	0,4—2,0	0,02—0,25	0,26—0,58		2; 13; 16; 18
4	27	8	16	6	0,8	0,02	0,05	Масивен сидерит (1.1. — сив; 1. 2. — сивозелен) с баритни прожилки	20
3,5—4	27—30	8—9	9—13	3—6	0,8—1	0,02	0—0,12		7; 12

хематит; А — други минерали.

На тази основа са отделени следните минераложки типове и разновидности руди, попадащи в обсега на хоризонт 490 ± 6 m:

1. ПЪРВИЧНИ СИДЕРИТНИ РУДИ

1.1. Сидеритни

1.2. Шамозит-сидеритни

2. ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕНИ СИДЕРИТНИ РУДИ

2.1. Лимонит-сидеритни

2.2. Барит-лимонит-сидеритни

- 2.3. Сидерит-лимонитни
- 2.4. Сидерит-барит-лимонитни
- 2.5. Кварц-сидерит-лимонитни
- 2.6. Кварц-сидерит-барит-лимонитни
- 2.7. Сидерит-родохрозит-лимонитни

3. ЛИМОНИТНИ РУДИ

- 3.1. Барит-лимонитни
- 3.2. Кварц-барит-лимонитни
- 3.3. Романешит-лимонитни
- 3.4. Пиролузит-романешит-лимонитни

4. ХЕМАТИТНИ РУДИ (лимонит-барит-кварц-хематитни)

5. БАРИТНА СУРОВИНА

Характеристиката на горните типове и разновидности железни руди по елементи на типизация е дадена в табл. 2.

Пространствено разпределение на рудите на хоризонт 490 ± 6 m

Обзорни карти и разрези на основните типове железни руди в находището са съставяни от предишните изследователи (П а н а й о т о в, 1969; К а н у р к о в, 1977; Р а т и е в и др., 1985³). Тъй като ядковият материал от проучвателните сондажи не е запазен, стереокартиране на рудните тела и разпределението на материалите в тях не бе възможно да се направи, още повече че данните от химичния анализ на рудите не могат еднозначно да се обвържат с минералния им състав. По тези причини и доколкото изследванията са ориентирани към частично окислените сидеритни руди, за детайлно топоминераложко изучаване беше избран разрезът на находището в северния борд на кариерата, между хоризонти 484 и 496 — в основата на хоризонт 484 започва широкото развитие на сидеритни руди, а над хоризонт 496 са представени главно железноокисни руди. Съставеният топоминераложки план в мащаб 1:500, отговарящ на основния план на рудника, е по състояние на разработките към м. 09. 1989 г. Картировката на изкуствен вертикален разрез на рудните тела с височина 12 m при дължина около 430 m обуславя нейния линейен характер.

Топоминераложкият план на северния борд на рудник Кремиковци между хоризонти 484 и 496 m (фиг. 1) се състои от три части, обвързани по план-разграфката на рудника:

А — контур на борда на кариерата върху хоризонталния план на хоризонт 484 с обозначение на местата на взетите групови проби;

Б — линия на пресичането на хоризонт 484 с вертикалната равнина, върху която е проектиран закартираният борд на кариерата;

В — топоминераложки план на северния борд на кариерата, представляващ по същество вертикален разрез на разкритите минерални тела (същият е отместен в южна посока за прегледност). На него е отразено положението на телата от отделните минераложки типове руди и са показани напречните на борда на кариерата тектонски зони и разломи, както и изходището им на стъпалото на хоризонт 496.

Честотата на разпределяне на минералите и степента на окисление ($K_{ок}$) са показани на хистограмите под съответните проби.

Степента на окисление и пространственото разпределение на минераложките типове и разновидности руди в съответствие с изложените данни (фиг. 1 и табл. 2) обуславят вертикална зоналност на окислителната зона на находището. Могат да се отделят две зони — горна, на пълно и равномерно окисление (лимонитни руди), и долна, на неравномерно окисление (частично окислени сидеритни руди), с две подзони — долна, на неравномерно слабо окисление (лимонит-сидеритни), и горна, на неравномерно силно окисление (сидерит-лимонитни и техните разновидности).

В участъка, разположен между линиите 67 и 68 от вертикалната разграфка (фиг. 1), се наблюдава пълно развитие на тези зони в тяхната нормална суперпозиция. Проявени са и цементационни процеси по впръснати сулфиди между зоната на първичните сидеритни руди и подзоната на неравномерно и слабо окисление, които се маркират по появата на самородна мед.

Образуваните в долната подзона лимонит-сидеритни тела са с плащообразна форма, което е илюстрирано на фиг. 1. Те са разположени нормално над собствено сидеритните руди, обикновено в диапазон от 3—8 m. Сидерит-лимонитните руди са над тях в интервала от 12—18 m, въпреки че се наблюдават случаи на редуциране на дебелината им за сметка на лимонитните руди от зоната на пълното и равномерно окисление.

Напречното сечение на телата в закартираната част от находището (фиг. 1) е от порядъка 20—30, рядко до 50 m. Хоризонталните им размери се определят до голяма степен от блоковото разчленяване на Кремиковския навлак (С т а н е в, П а н а й о т о в, 1964; К а л а й д ж и е в, 1982), което е свързано с развитието на:

1. Система тектонски нарушения с дебелина 1—5 m и посока 350—10°, почти вертикални или с наклон на запад по-голям от 70°, в които първичният сидеритен материал е силно брекчиран и в тяхната плоскост са вместени снопове от тънки баритни жили. Тези нарушения (Братински разломи по К а л а й д ж и е в, 1982) са свързани с тектонската дейност по най-старата и дългоживуща структура в района — Прибойнишкия разлом, който според П и р о н к о в (1975) е заложен още през каледоно-херцинския цикъл, а през алпийския се проявява като значителен десен разсед-отсед.

2. Система разседи с мощност 3—10 m, с посока 25—45° и наклон на северозапад 65—75° (Централно-Кремиковски разломи по К а л а й д ж и е в, 1982). В тяхната плоскост сидеритът е силно брекчиран и пукнатините са запълнени с баритни прожилки и гнезда.

3. Система разломи с посока около 70—100°, принадлежащи към Негушевския разломен сноп, по един от които е вместена баритна жила, фрагменти от която са картирани в северния борд на кариерата между хоризонти 484 и 496 (фиг. 1).

4. Система разломи (десни разсед-отседи) с посока 135—155° и наклон на изток-североизток 80° (Падарски разломи по Калайджиев, 1982). Те са маломощни, обикновено са като останалите системи разломи и по тях се наблюдават съвременни тектонски огледала в лимонитите.

Разломите от първите три системи и оперяващите ги пукнатини са били проводящи за разтворите, отложили баритното и сулфидно орудяване, докато тези от последната оформят съвременния блоков строеж на находището. Всяка от тях обаче е била и проводник на повърхностните води, обуславящи развитието на окислителните процеси. По този начин се е получила мозайка от малки блокове, по които контактуват различни минераложки типове руди, отличаващи се както по насищането с барит и кварц, така и по отношение на степента на окисление и преразпределението на мангановата компонента (П а н а й о т о в, 1966). Особено сложна е картината в зоната на неравномерно окисление, в която контурът на телата и тяхното допълнително стратифициране по степен на окисление са в тясна зависимост не само от системите на тектонско разломяване, а и от колебанията на нивото на грунтовете води през плиоценския и постплиоценския етап (П а н а й о т о в, 1964).

Навярно в постплиоценския етап местният ерозионен базис периодически се е изменял, съобразно с което периодите на активизация и релаксация при издигането на Софийската котловина са обусловили периодичното активиране на процесите на фронта на окисление и стадийното им протичане по схема, подобна на описаната от З и д а р о в (1972).

Изменение на сидеритната руда в процеса на окисление

В находище Кремиковци са представени няколко морфогенетични типа сидерит, характеризиращи се с твърде неравномерен относителен дял в общата железокarbonатна рудна маса (Damyanov, Ratiev, in press).

Основните рудни тела са изградени почти изцяло от магнезиево-манганов сидерит, представен от дребнозърнести агрегати с размери на зърната 0,06—0,1 mm. В близост със сулфидната и баритната минерализация те са прекристализирали в едрозърнести (размер на зърната 0,15—0,20 mm) без съществени изменения в състава. В сред дребнозърнения сидерит се наблюдават локални натрупвания от микрокристален (пелитоморфен) сидерит (размери на зърната под 0,01 mm). Всяка от тези разновидности реагира по специфичен начин на окислителните агенти и процесите на хипергенеза. Началото на изменението започва около стилолитовите шевове, хлоритови прожилки, микропукнатини и пори. По-нататък процесът напредва по посока към вътрешността на агрегатите.

В дребнозърнения сидерит изменението се маркира от формирането на хидрогьотит по протежение на междузърновите шевове (табл. I, 2). При напредване на процеса започва разтваряне и изнасяне на сидерита от периферията към вътрешността на зърната, като се образуват микрокавернозни структури.

В микрозърнените сидерити окислението продължава, докато слабо кристализираният хидрогьотит изцяло замести първичния карбонат — образуват се масивни агрегати от микропорест хидрогьотит.

В окислението на едрозърнения сидерит съществено значение придобиват целителните плоскости и други направления в кристалните зърна, отличаващи се със структурни нарушения (дефектност, срастъчни плоскости, трансляционни равнини). Изменението на сидерита се съпровожда с псевдоморфоза на неговите зърна от недобре кристализирал хидрогьотит (табл. I, 1). В случая заместването се осъществява посредством окисление „in situ“, без пренос на желязо и мобилизация само на манган. Известно е (Канурков, 1977; Тигу, Сопеин, 1983), че окислението на сидерита води до намаляване на обема на скалата с около 30%. В резултат новосформиранияте агрегати са микрокавернозни (табл. I, 3), а хидрогьотитът е с ниска отражателна способност, слабо анизотропен, с жълто-кафяви вътрешни рефлексии, а съдържанието на MnO_2 в него е 1—4%.

Впоследствие микрокаверните се запълват изцяло или частично от т. нар. от Канурков (1973) „стъкловиден“ хидрогьотит — по-едрозърнест, с по-висока отражателна способност и нормални вътрешни рефлексии (табл. I, 4), понякога асоцииращ със слоеве от влакнест хематит. С напредване на окислението се отлагат романешит, холандит с включени в тях хидрогьотитови сферолити и дендрити.

Вследствие намаляването на обема на сидеритната руда при окислението ѝ се формират гнезда и прожилки, запълнени първоначално от радиалнолъчест хидрогьотит (табл. I, 5), а по-късно от родохрозит (табл. I, 6), супергенен сферолитов сидерит, манганокалцит и калцит в прилизително същата последователност на образуване.

Хематитът в зоната на частична окисление е слабо развит. Той е вторично образувание и се наблюдава предимно като дребни петна в едрокавернозните агрегати (поръба на каверните и рядко по-навътре в хидрогьотита) или във вид на слоеве от влакнести агрегати сред радиалнолъчестия хидрогьотит. Само в отделни участъци в източната част на северния борд се засебават малки тела със сравнително по-високо съдържание на вторичен хематит (фиг. 1, табл. 2).

Описаните особености в изменението на сидеритната руда в началния стадий на процеса на хипергенеза са указание за смяна на характера на средата от окислителна (формиране на хидрогьотит и малко хематит) в редукиционна (формиране на вторични карбонати на Mn, Fe и Ca). По-късно в горните части на находището и на някои участъци от изследваната зона хипергенезата продължава с ново окисление на описаните по-горе минерални асоциации. Хидрогьотитът е устойчив минерал в зоната на хипер-

генеза, докато родохрозитът в обстановка на висок окислителен потенциал се окислява в пиролузит (фиг. 1: пиролузит-романешит-лимонитни руди). При наличие в разтворите на Ва, К, Рb се формират вторични манганови хидроокиси — романешит, холандит, коронадит, криптомелан.

Технологички сортове окислени сидеритни руди

Железните руди от находище Кремиковци независимо от отделените още при проучването основни техни типове и сортове (табл. 1) постъпват в обогатителната фабрика като един тип суровина, чиито качества се регламентират от действащата заводска нормала ЗН-13-100-83/1983.

На практика това се постига посредством шихтоване на различните руди съобразно техния химичен състав. Доскоро за обогатяването на тези руди е прилаган метода на магнетизиращо пържене с последваща магнитна сепарация в ниско интензивно магнитно поле (Пушкар ов, 1977).

Поради разкриването на все по-големи обеми от частично окислени и неокислени сидеритни руди старата технология, настроена за лимонитни руди, се оказва неефективна поради невъзможността за съвместното обогатяване на сидеритни и лимонитни такива при един и същ режим на магнетизиращо пържене.

Понастоящем е преминато към обогатяване с полиградиентна магнитна сепарация (ПМС) както от екологички, така и от изтъкнатите технологични съображения (Гергев и др., 1977).

Съществуваха сериозни основания да се очаква различно поведение в процеса на ПМС на отделните природни типове руди, поради което те бяха подложени на обогатяване с ПМС. Съгласно изискванията на заводската нормала по-голямата част на нашите групови проби се отнасят към първосортните руди (фиг. 3), като изключение правят преди всичко пробите от неизменената сидеритна руда. Съдържанията на Мп и $BaSO_4$ са в рамките на установените граници (фиг. 3 в, с). Съществува относителна обособеност на отделните групови проби с гранична стойност на Мп = 7%. Сидеритните и лимонит-сидеритните са винаги със съдържание на Мп под 7%, докато сидерит-лимонитните оформят две групи: с Мп под и над 7%. Както се вижда от фиг. 3, сидеритните и смесените руди с нормално (под изискванията) съдържание на $BaSO_4$ и SiO_2 са с Мп над 7%, докато кварцовите и баритните разновидности са с Мп под 7%. В една четвърт от пробите SiO_2 надхвърля допустимите изисквания (фиг. 3 d).

Въз основа на данните за минералния състав и съобразно изискванията на заводската нормала груповите проби са обединени в 6 броя малкообемни технологички проби, представящи следните типове и разновидности руди: сидеритна — № 1', лимонит-сидеритна — № 2', сидерит-лимонитна — № 4' и № 6', кварц-сидерит-лимонитна — № 3', и барит-сидерит-лимонитна — № 5' (фиг. 3).

Резултатите от обогатяването им с ПМС, подробно изложени на друго място (Дамьянов, 1992), показват сериозни различия в поведението на природните типове руди по отношение на:

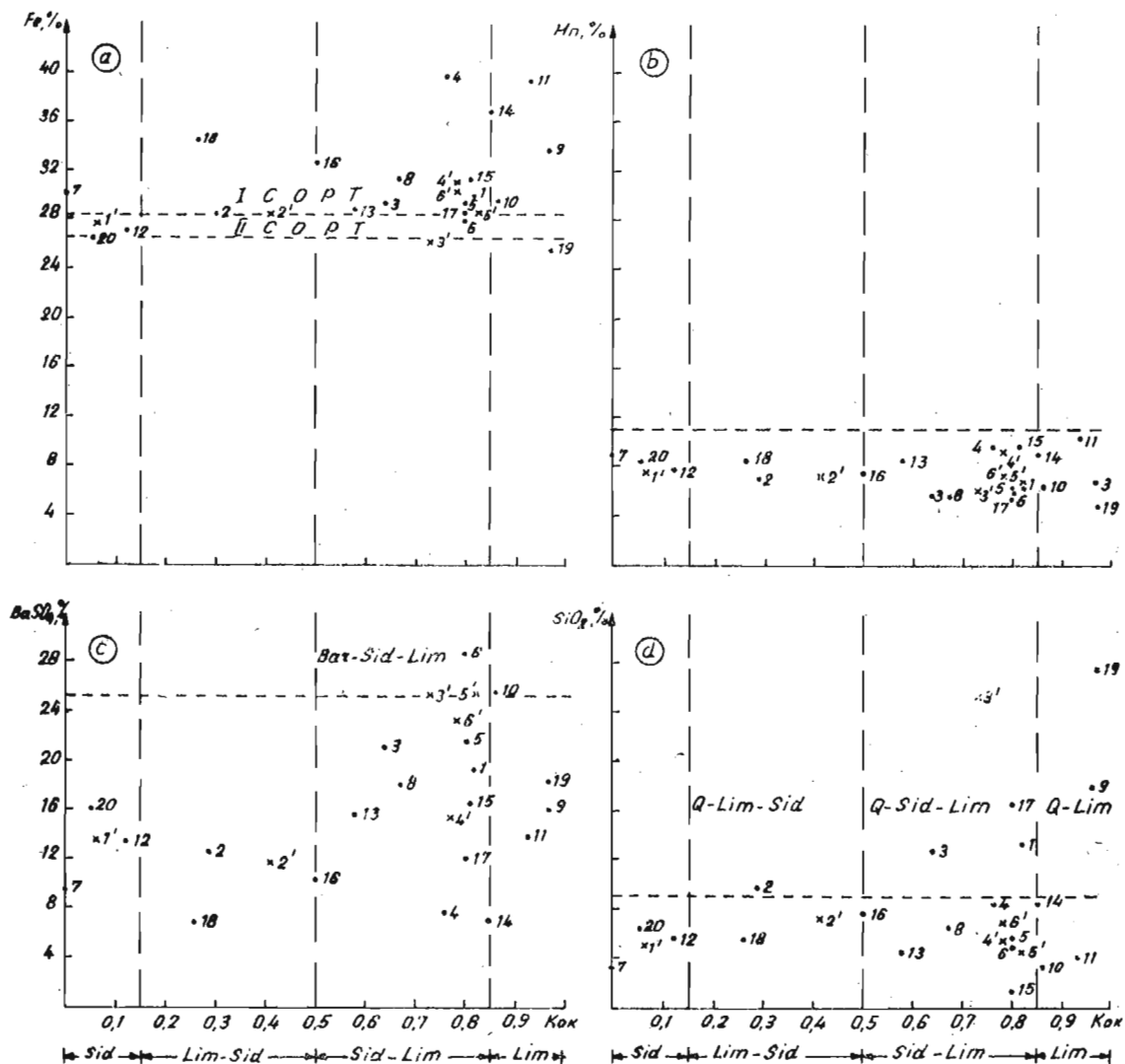
- добива на класа -0,074 mm за еднакво време на смилане;
- разкриване на железните минерали след смилане;
- извличане на железните минерали в концентрата;
- съдържание на желязо в концентрата;
- ефективността на ПМС.

Това ни дава основание да отделим три технологички сорта железни руди — сидеритни, лимонитни и частично окислени сидеритни (табл. 3), както и сорт хематитна руда, който не е предмет на настоящото изследване.

Самостоятелното обогатяване с ПМС на всеки от тях предполага възможности за селективния им добив, и то от достатъчно големи и засебени тела. Както се вижда от фиг. 1, Г, на която е показано разпределението на телата от трите технологички сорта

руди в северния борд на карьерата, в тази част на находището се обособяват три достатъчно големи тектонски предопределени блока, подходящи за селективен добив. Средният от тях е хорстовидно издигнат и в него основно са представени сидеритните и частично окислените сидеритни руди, докато съседните са от лимонитни руди.

Частично окислените сидерит-лимонитни руди, които са локално обособени на изследваното хипсометрично ниво, са нискокачествени, трудно обогатими с ПМС и с



Фиг. 3. Разпределение на типовете и разновидностите железни руди от хоризонт 490 ± 6 m според заводската нормала: — — — — — граници на съдържание на компонентите по заводската нормала: а — $Fe > 28,5\%$ (I сорт); $Fe > 26,5\%$ (II сорт); б — $Mn < 11\%$; в — $BaSO_4 < 25,5\%$; д — $SiO_2 < 9\%$; 1, 2, 3, ..., 20 — № на пробата; 1', 2', 3', ..., 6' — № на малкообемна техноложка проба. Типове руди: Sid — сидеритна; Lim-Sid — лимонит-сидеритна; Sid-Lim — сидерит-лимонитна; Lim — лимонитна

Fig. 3. Distribution of the iron ore types and varieties at the level 490 ± 6 m, according to the actual company standard: (— — — — —) — limits of the component contents: а — $Fe > 28,5\%$ (I grade); $Fe > 26,5\%$ (II grade); б — $Mn < 11\%$; в — $BaSO_4 < 25,5\%$; д — $SiO_2 < 9\%$; 1, 2, 3, ..., 20 — № of the bulk sample; 1', 2', 3', ..., 6' — № of the small-volumetric technological sample. Ore types: Sid — siderite; Lim-Sid — limonite-siderite; Sid-Lim — siderite-limonite; Lim — limonite

Таблица 3

Някои основни характеристики на предлаганите технологски сортове железни руди

Table 3

Some main characteristics of the proposed technological grades of iron ore

Сорт руда	$K_{ок} = \frac{FeO + Fe_2O_3}{FeO + Fe_2O_3}$	Добив на класа -0,074 mm за 16 min смилане, %	Освобождение на железните минерали след смилане, %	Съдържание на химичните елементи в концентрати от ПМС, %				
				Fe		Mn	Ba	SiO ₂
				ненакален концентрат	накален концентрат			
„сидеритна“	0—0,15	82	~95	32—34	45—47	8—9	<2	4—5
„частично окислена сидеритна“	0,15—0,85	66—70	~85	34—38	40—44	9—11	2—4	5—6
„лимонитна“	0,85—1,00	~70	~65	38—42	44—48	10—12	3—5	5—6
шихтована руда*	0,70—0,75	~70	75	40—41	46—47	10—12	2—3	5—6

Забележка: *шихтована руда — 60% лимонитна, 25% сидеритна и 15% хематитна руда. Данните са взети от Георгиев, Р. и др. 1984. Полупромишлени изследвания по схема с полиградиентна магнитна сепарация. Отчетен доклад, фонд КНИППИ „Нипроруда“.

ограничено разпространение в находището, поради което при възможност по-добре би било да се изземват периодично или да се складира на отделен отвал.

По този начин селективният добив и обогатяването на кремиковските руди съобразно отделените технологски сортове биха дали възможност за комплексно оползотворяване на сидеритните руди (Д а м я н о в, 1991) и биха повишили съществено степента на дълбочинна преработка на кремиковските железни руди.

Заклучение

Изложените в настоящата работа резултати, макар и с опитно-методична насоченост, доказват достатъчно ясно целесъобразността на топоминераложкия подход при изучаването на кремиковските руди.

Ефективността от тяхната преработка би се повишила значително, ако се премине към селективен добив и обогатяване на четири отделни сорта железни руди — лимонитни, сидеритни, частично окислени сидеритни и хематитни. Основен определящ фактор за обогатяването им са техните минераложки особености, а не химичен състав.

Считаме, че съдбата на Кремиковското находище е свързана с изграждането на модерна система за управление добива на железните руди в него. А тя е немислима без създаването на стерео-топоминераложка и геолого-технологичка карта за находището, отчитащи обособяването и на други технологични сортове руди (напр. пригодни за пигменти), както и наличието на някои вредни компоненти (Hg, Tl), правещи екологично несъвместим добива на някои от минераложките им разновидности.

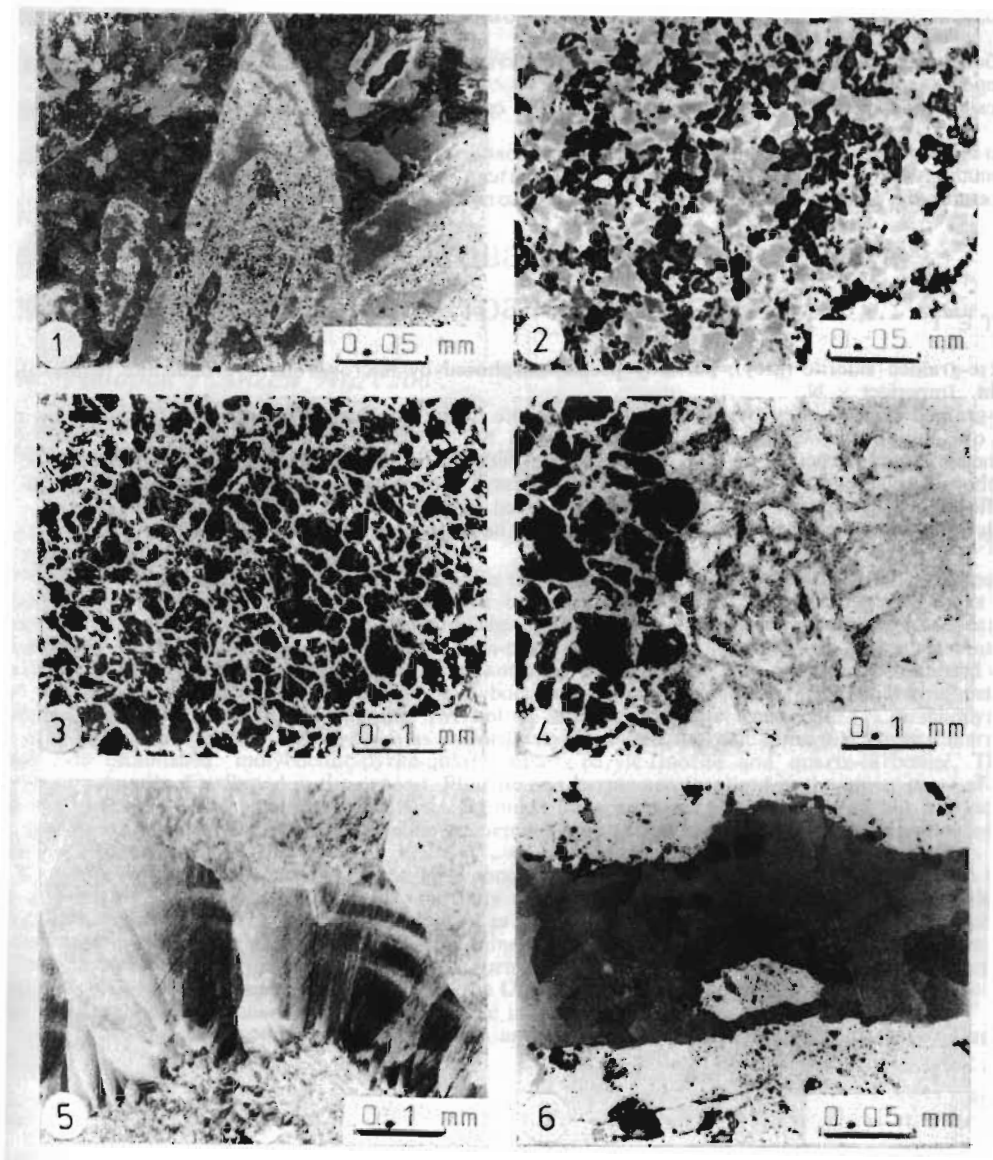
Настоящата работа бе осъществена с помощта на любезното съдействие и спонсорирането от страна на НПП ДОРЧМ и колегите от геоложкия отдел на рудник Кремиковци, както и на специалистите от ИПМ К. Кънчев, С. Христов и Е. Семкова, за което авторите им изказват благодарност.

Топоминераложкото и технологично-минераложкото картиране са дело на Н. Зидаров и Б. Зидарова, минераложките изследвания на типовете руди и резултатите от обогатяването им — на Ж. Дамянов, а типизацията на рудите и текста — на тримата автори.

Литература

- Георгиев, Р., А. Пушкарров, Н. Семков, Н. Петров, Ф. Стамов, К. Ковачев, Д. Стоянов. 1977. Технология за обогатяване на кремиковската руда по метода на полиградиентна магнитна сепарация. — В: *Проблеми на комплексното използване на кремиковската руда*. С., т. I, 120—128.
- Дамьянов, Ж. 1991. Геолого-минераложки предпоставки за комплексно екоособно оползотворяване на сидеритната руда от находище Кремиковци. — В: *Резюме на Нац. науч. конф. „Опазване на неживата природа в България“*. С., 19—21.
- Дамьянов, Ж. 1992. Минераложка оценка на продуктите от полиградиентната магнитна сепарация на сидеритни и частично окислени руди от находище Кремиковци. — *Минно дело и геология*, 47, 5, 23—28.
- Дмитриев, Э. В., М. И. Черновский, А. С. Журавлев, И. П. Богданова, Ю. Л. Грицай. 1989. Геолого-технологическое картирование окисленных железистых кварцитов Валькинского месторождения в Криворогском бассейне. — *Геол. рудн. местор.*, № 5, 80—87.
- Зидаров, Н. 1972. Стадийност на минералообразователните процеси в окислителната зона на Маданските оловно-цинкови находища. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 33, 3, 283—295.
- Зидаров, Н., Б. Зидарова, А. Секиранов, И. Климов. 1987. Топоминераложко изследване на флуоритовата минерализация от рудник „Славянка“, Благоевградско. — *Рудообраз. проц. и мин. находища*, 26, 31—53.
- Йовчев, И. 1961. *Полезни изкопаеми в България. Черни метали*. С., Техника. 146 с.
- Калайджиев, С. 1982. Нови данни за структурните особености на Кремиковското рудно поле. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 43, 2, 159—171.
- Канурков, Г. 1973. Минераложки изследвания на хидрогьотитовите разновидности и влиянието на „хидрогьотитовата“ вода върху физичните им свойства. — *Изв. геол. инст., сер. рудни и нерудни полез. изкоп.*, 22, 95—112.
- Канурков, Г. 1977. Генетични типове лимонити в находище Кремиковци. — *Рудообраз. проц. и мин. находища*, 6, 17—26.
- Канурков, Г. 1988. *Железнорудните находища в България*. С., Техника. 280 с.
- Кононов, О. В., Л. Д. Евлевская, С. М. Ключарева, Ф. П. Черпуха, Г. А. Семочкин, И. Д. Устинов. 1990. Опыт минерального-технологического картирования Мо—W руд. — *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 6, 88—97.
- Николаева, Э., И. Спирина, В. Коровушкин, Р. Юдин, Л. Солнцева, А. Бронкин, В. Лифиренко, Н. Якубовская, А. Булкин, Т. Башлыкова. 1986. Минералы железа в комплексных окисленных рудах. *Зап. Всес. мин. общ.*, 115, 4, 478—489.
- Панайотов, В. 1964. Разпределение на оловото в Кремиковското находище във връзка с някои изменения на палеогеографските условия в района. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 1, 65—73.
- Панайотов, В. 1966. Върху някои особености в разпределението на мангана в Кремиковското железорудно находище. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 2, 127—134.
- Панайотов, В. 1969. *Кремиковското железорудно находище*. С., Наука и изкуство. 100 с.
- Панайотов, В. 1974. Железорудно месторождение Кремиковци. — В: *„Дванадцать рудных месторождений Болгарии“*, IV симпозиум МАГРАМ, Варна, 254—263.
- Пирогов, Б. И., Г. С. Порохов, И. В. Холошин, В. И. Тарасенко. 1988. *Технологическая минералогия железных руд*. Л., Наука. 304 с.
- Пиронков, П. 1975. Опыт за палеодинамичен анализ на Западнобалканския дълбочинен разлом в Западнобългарския мегаблок през алпийския тектонски цикъл. — *Геотект., тектонофиз. геодинам.*, 1, 22—45.
- Пушкарров, А. 1977. Възможности за усъвършенствуване на действащата схема за обогатяване на кремиковската руда. — В: *Проблеми на комплексното използване на кремиковската руда*. С., т. I, 96—102.
- Рой, С. 1986. *Месторождения марганца*. М., Мир. 591 с.
- Станев, И., В. Панайотов. 1964. Нови данни за геоложкия строеж на Локорско-Буховския район и Кремиковското находище. — *Изв. НИГИ*, 1, 33—68.
- Датуанов, Z., L. Ratiev. 1993. Genetic types of siderite from Kremikovtsi deposit, Bulgaria. — *Geol. Balc.*, 23, (in press).
- Thiry, M., J. F. Sognein. 1983. Pétrologie d'une séquence d'altération de carbonate de fer de chapeau de fer du gisement de sidérite de Estère (Pyrénées Orientales) — *Sci. géol. Mem.*, 73, 195—205.

(Постъпила на 20. IX. 1991 г.)



Сп. на Българското геологическо д-во, кн. 3

Н. Зидаров, Ж. Дамянов, Б. Зидарова — Типизация и разпространение на окислените сидеритни руди в находище Кремиковци.

ТАБЛИЦА I

1. Едрозърнест сидерит (сиво), частично псевдоморфозиран от микропорест хидрогьотит (бяло). Частично $\times N$
2. Дребнозърнест сидерит (сиво), заместен по междузърнови шевове от хидрогьотит (бяло) с образуване на каверни (черно). Отражена светлина, II N
3. Клетъчна микротекстура на пълно заместване на сидерит от хидрогьотит (бяло). Отражена светлина, II N
4. Като сн. 3, но каверните са запълнени със „стъкловиден“ хидрогьотит (бяло). Отражена светлина, II N
5. Радиалнолъчести агрегати от хидрогьотит. Отражена светлина, II N
6. Прожилка от родохрозит (сиво) в кварц-хидрогьотитов агрегат. Отражена светлина, II N

PLATE I

1. Coarse-grained siderite (grey), partially pseudomorphosed by microporous hydrogoethite (white). Reflected light. Imperfect $\times N$.
2. Fine-grained siderite (grey) replaced by hydrogoethite (white) among the intergrained boundaries with formation of solution cavities (black). Reflected light, II N.
3. Framework microstructure of total replacement of siderite by hydrogoethite (white). Reflected light, II N.
4. As photo 3, but the cavities are filled up with "glassy" hydrogoethite (white). Reflected light, II N.
5. Needle-shaped aggregates of hydrogoethite. Reflected light, II N.
6. Veinlet of rhodochrosite (grey) in quartz-hydrogoethite aggregate. Reflected light, II N.