

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОД ПЕРМСКОГО КРАЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ ПРИГОДНОСТИ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

Меньшикова Е. А., Казымов К. П., Исаева Г. А., Манькова Т. В., Мещеряков К. А.

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия (614990, Пермь, ГСП, ул. Букирева, 15), e-mail: mineral@psu.ru

Приведены результаты рентгенофлуоресцентного и термического анализов пород, отобранных из магматических образований на востоке Пермского края. Рассмотрены основные критерии пригодности сырья для производства базальтового волокна: модуль кислотности, определяемый по химическому составу породы, и параметры процессов плавления. Учитывая технологию производства, сырье, применяемое для производства минерального волокна, среди прочих своих характеристик, должно быть легкоплавким, характеризоваться быстрым переходом в расплав без остатка первоначальной кристаллической фазы. На основании проведенных исследований сделаны выводы о потенциальной пригодности пород как сырья для производства базальтового волокна. Установлено, что изменения пород под воздействием регионального метаморфизма не оказали существенного влияния на химический состав, но для ряда образцов определили существенные энергозатраты на плавление и нестабильность вещества по массе.

Ключевые слова: магматические породы, базальт, каменное волокно, вулканизм.

RESEARCH OF ROCKS FROM PERM REGION FOR ASSESSMENT AS A RAW MATERIAL FOR THE PRODUCING OF BASALT FIBER

Menshikova E. A., Kazymov K. P., Isaeva G. A., Mankova T. V., Mescheryakov K. A.

Perm State University, Perm, Russia (614990, Perm, Bukireva street), e-mail: mineral@psu.ru

The results of X-ray fluorescence and thermal analyzes of patterns of igneous rocks from the east of Perm region are in the article. The basic criteria of raw for the production of basalt fiber: module acidity, determined by the chemical composition of the rocks, and the parameters of the melting processes were done. Considering the technology of production, raw materials used for production of mineral fibers, among their other characteristics, should be a low-melting, characterized by a rapid transition into the melt without the rest of the original crystalline phase. Based on the research of the potential suitability of the rock as a raw material for the production of basalt fiber conclusions were done. The changes of the rocks after the influence of regional metamorphism had not significant influence on the chemical composition, but for a few of samples were identified significant energy consumption for melting and volatile substances by weight.

Key words: igneous rocks, basalt, mineral fiber, volcanism.

Введение

На территории Пермского края в пределах Уральской складчатой области сосредоточено большое количество разновозрастных магматических тел габбро-базальтовой группы. Сложные процессы формирования базитовых пород выражаются в изменчивости их состава и строения не только в разных массивах, но и в пределах одного магматического тела. Поэтому, несмотря на широкую распространенность основного магматизма в пределах региона, вопрос о возможности использования уральского сырья для производства базальтовых волокон остается нерешенным. В декабре 2011 года стартовал научный проект «Оценка минерально-сырьевой базы Пермского края для обеспечения производства высокотехнологичного базальтового волокна». В рамках данного проекта был выполнен

обзор фондовой и опубликованной литературы по габбро-базальтовым комплексам территории Пермского края.

Большая часть магматических образований распространена в горных районах северо-восточной части Пермского края, труднодоступность которых создает проблемы для их отработки. Часть магматических тел находится в пределах Вишерского заповедника, имеющего статус особо охраняемой природной территории федерального значения, что уже законодательно ограничивает возможность их использования. Поэтому в качестве объектов опробования было решено выбрать образования, развитые на территории Горнозаводского района Пермского края [6].

В июне 2012 года прошли первые полевые исследования и были опробованы объекты, принадлежащие к *Сарановскому* ($v\eta-v\sigma R_{3gr}$), *Журавликскому* ($v-\xi R_{3\dot{z}r}$), *Кусьинскому* ($\omega-\varepsilon V_1ks$), *Усьвинскому* ($v\beta D_{1us}$) комплексам плутонических и *Щегровитской* ($R_{3\dot{z}g}$) свите вулканических основных пород.

Методы исследования. Из отобранных проб, предварительно раздробленных до 1,0 мм и сокращенных до аналитической пробы массой 100–150 г, отбирались представительные навески для проведения исследований с применением рентгенофлюоресцентного и термогравиметрического анализов.

Для рентгенофлюоресцентного анализа, целью которого явилась оценка химического состава анализируемых образцов магматических пород, отбиралась навеска, массой около 10 г, которая дополнительно измельчалась на мельнице Pulverizette 1 фирмы «FRITSCHE» (ФРГ) до размера частиц 15–10 мкм. В соответствии с требованиями методики пробоподготовки 2 г истертой пробы тщательно смешивались с воском в соотношении 1:4 (1 часть воска – 0,5 г и 4 части истёртой пробы – 2 г). На прессе под давлением 20 т на универсальной испытательной машине ZWICK Z-250 фирмы ZWICK/ROEL (ФРГ) из полученной смеси изготавливалась таблетка диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты. Измерение проводилось с использованием программы Silicates, составленной на основе калибровочных кривых на рентгенофлюоресцентном спектрометре последовательного типа действия S8 TIGER фирмы «BRUKER» (ФРГ).

Экспериментальные термогравиметрические исследования выполнены на термоанализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch-Geratebau GmbH (ФРГ). Использовалось синхронное сочетание методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического (термовесового) анализа (ТГ). Термический анализ, исследующий поведение вещества в процессе нагревания, в первом приближении позволяет оценить процессы, происходящие при производстве каменного волокна. Образец массой около 2–5 г измельчался и квартовался. Представительная навеска массой около 10 мг помещалась в

корундовый тигель и нагревалась до температуры 1450 °С со скоростью 30 °С в минуту. Указанная часть эксперимента моделировала процесс плавления анализируемого вещества. Далее с ориентировочной скоростью 10 °С в минуту проводилось охлаждение для выявления процессов возможной кристаллизации вещества.

Результаты. Исследованные породы по данным полевого описания в основном представлены метабазами, метагаббродолеритами и метапикритами [5]. Обобщенные показатели вещественного состава исследованных образцов по данным рентгенофлюоресцентного анализа представлены в таблице 1. Содержание SiO₂ варьирует в пределах 37–54 %, наиболее низкие содержания характерны для пород Кусьинского и Сарановского комплексов, высокие – для метабазальтов Щегровитского комплекса. Сумма щелочей изменяется в пределах 0,4–8,1 %, среднее – 4,3 %. На диаграмме TAS большинство пород попадает в поле нормально-щелочных, меньшая часть относится к умеренно-щелочному ряду (рис. 1).

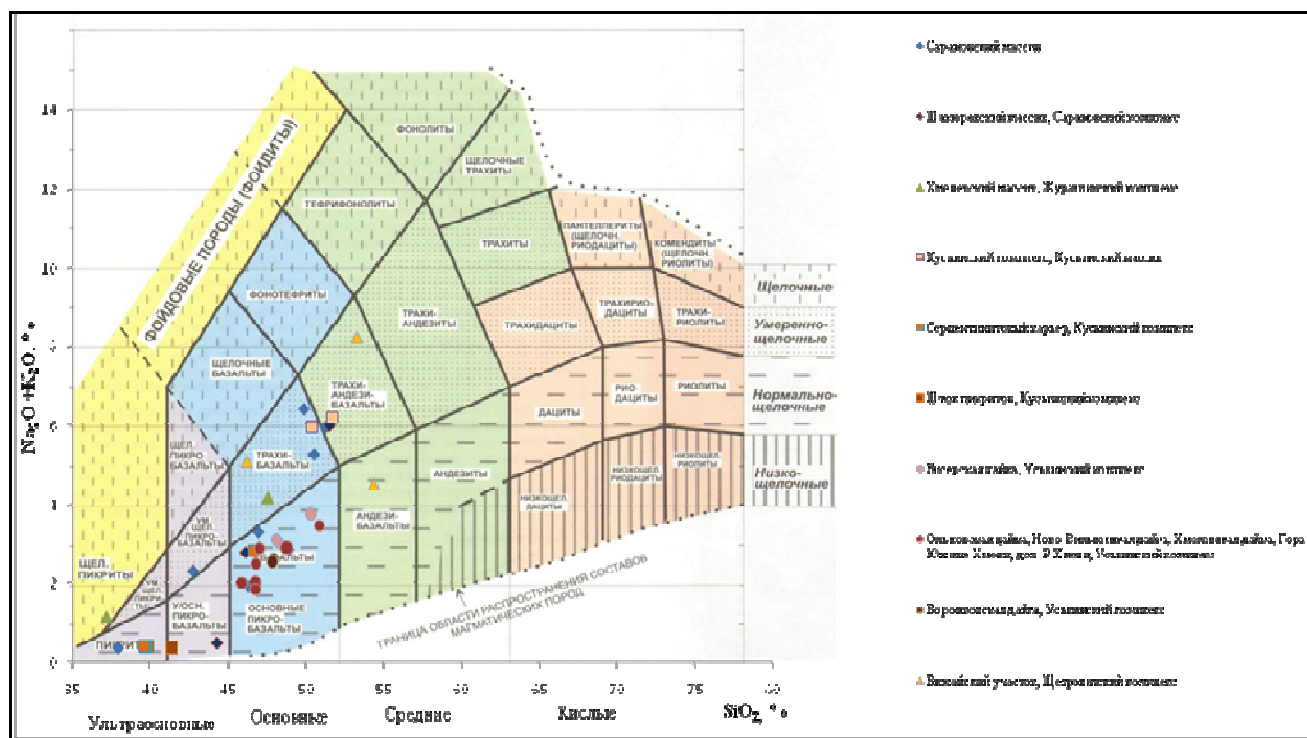


Рис. 1. Диаграмма сумма щелочей – кремнезем (TAS) [5]

Наиболее распространенным показателем, определяющим пригодность сырья для производства базальтового волокна и его качества, является модуль кислотности M_k :

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$$

где SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO – содержание соответствующих оксидов в сырье или расплаве, мас. % [2].

Таблица 1

Обобщенные показатели химического состава базальтоидов Пермского края по результатам рентгенофлуоресцентного анализа

Элементы и соединения	Комплекс, свита									
	Щегрови-тская свита	Сарановский комплекс		Журав-ликский комплекс	Кусьинский комплекс		Усьвинский комплекс		Щегро-витская свита	
	Объект									
	Сарановский массив, северный фланг	Шаковский массив	Хмельёвский массив	Кусьинский массив	«Серпентинитовый карьер» Шток пикритов	Бисерская дайка	Вильвенская, Хмельёвская дайка, Гора Южные Хмели, дайка левого склона дол.	Воронковская дайка	Вижайский участок	
SiO ₂	50,19	42,36	47,26	57,12	51,08	41,47	48,98	47,60	47,91	51,30
TiO ₂	2,83	0,46	0,53	2,46	1,69	1,19	1,60	1,20	1,24	3,26
Al ₂ O ₃	13,44	10,75	12,55	9,02	14,70	4,65	13,67	13,61	12,57	14,41
Fe ₂ O ₃	14,46	8,18	7,67	13,02	15,39	12,29	13,69	12,58	12,25	16,09
MnO	0,19	0,10	0,13	0,15	0,26	0,21	0,18	0,16	0,17	0,21
CaO	7,63	7,77	9,74	7,08	5,75	3,82	9,52	11,07	10,95	4,07
MgO	5,75	23,09	12,27	8,11	3,35	33,98	6,97	7,79	8,18	5,56
Na ₂ O	4,02	1,44	2,43	1,76	4,94	0,82	2,57	2,14	2,22	4,88
K ₂ O	1,11	0,09	0,70	1,37	1,14	0,06	0,72	0,38	0,36	1,07
P ₂ O ₅	0,48	0,03	0,01	0,09	0,67	0,16	0,11	0,09	0,10	0,53
S	0,0073	0,0327	0,0178	0,024	0,0100	0,0094	0,0463	0,0116	0,0100	0,0073
Ba	0,0419	0,0149	0,0305	0,0923	0,0471	0,0127	0,0196	0,0163	0,0150	0,0337
Cr	0,0098	0,0871	0,1570	0,0121	0,0000	0,1181	0,0095	0,0215	0,0212	0,0151
Cu	0,0025	0,0064	0,0037	0,0048	0,0033	0,0062	0,0096	0,0066	0,0051	0,0023
Zn	0,0122	0,0078	0,0050	0,0097	0,0156	0,0132	0,0162	0,0083	0,0084	0,0170
Pb	0,0013	0,0009	0,0013	0,0015	0,0014	0,0004	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012
Ni	0,0059	0,0904	0,0151	0,0069	0,0048	0,0736	0,0076	0,0084	0,0071	0,0060
Sr	0,0384	0,0178	0,0550	0,0406	0,0311	0,0041	0,0187	0,0138	0,0161	0,0122
V	0,0239	0,0159	0,0209	0,0378	0,0067	0,0150	0,0369	0,0334	0,0328	0,0231
Rb	0,0016	0,0003	0,0014	0,0019	0,0014	0,0003	0,0019	0,0011	0,0010	0,0014
Zr	0,0140	0,0062	0,0081	0,0150	0,0176	0,0084	0,0097	0,0081	0,0086	0,0157
Ga	0,0023	0,0016	0,0014	0,0018	0,0029	0,0013	0,0022	0,0020	0,0020	0,0028
La	0,0022	0,0003	0,0009	0,0014	0,0056	0,0015	0,0011	0,0008	0,0006	0,0026
Nb	0,0015	0,0011	0,0011	0,0013	0,0040	0,0018	0,0012	0,0011	0,0011	0,0017
C	0,5250	5,4467	6,4025	0,53	0,9080	1,0966	1,8133	3,3450	3,9450	0,0062
Сумма	100,78	100,00	100,00	100,97	100,01	100,02	100,00	100,09	100,01	101,55
Мк	4,92	2,11	3,05	12,98	7,25	1,31	3,98	3,33	3,16	7,60

Однако утвержденного значения Мк для сырья на производство разных видов базальтовой продукции в настоящее время нет. В ГОСТ 4640-93 «Вата минеральная. Технические условия» нижний предел определен на уровне не менее 1,2–1,6 [1]. Согласно опубликованным данным [3] для однокомпонентных шихт рекомендуют Мк со значением не менее 1,5–1,8 до 4. Рекомендуемый диапазон значений для производства непрерывного волокна 4,7–6,5 [4]. Разработчики Украины и Грузии в качестве эталонного сырья рекомендуют породы своих месторождений, значение Мк которых согласно опубликованным результатам химического состава находится в пределах значений 3,18–5,56 (среднее 4,11) и 3,15–6,1 (среднее 4,3), соответственно.

Таким образом, с учетом всех указанных опубликованных данных, Мк сырья для производства различных видов изделий из базальтового сырья находится в интервале от 1,2 до 6,5. На рис. 2 в графической форме приведены соотношения рекомендованного интервала показателя Мк и его наблюдаемые значения в исследованных образцах пород Пермского края.

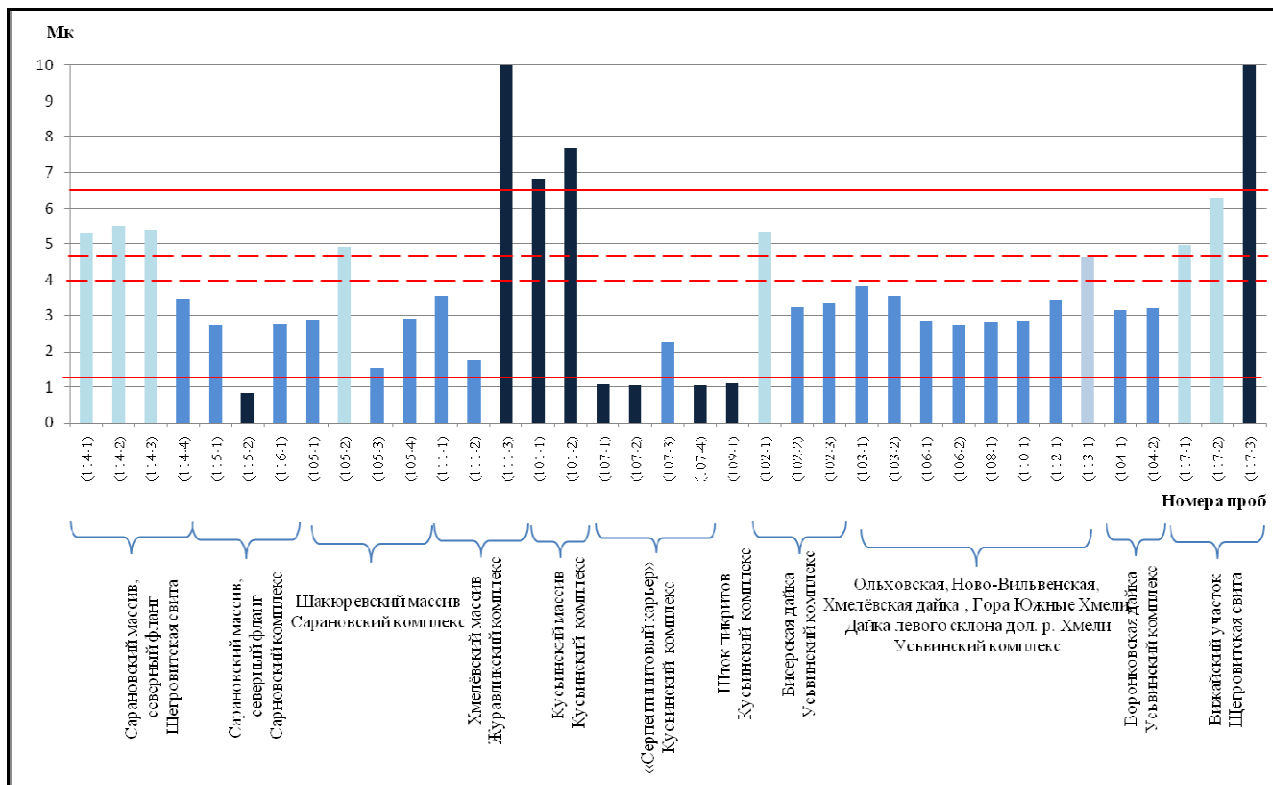


Рис. 2. Гистограмма распределения значений Мк по пробам

Учитывая технологию производства, сырье, применяемое для производства минерального волокна, среди прочих своих характеристик, должно быть легкоплавким, характеризоваться быстрым переходом в расплав без остатка первоначальной кристаллической фазы. Методом, позволяющим детально анализировать эти процессы, является термический анализ. Результаты синхронного термического анализа (ДСК/ТГ) приведены в таблице 2.

Проведенные термические исследования подтвердили присутствие в исследуемых образцах вторичных минералов, которые в процессе нагревания проявляют себя серией эндозффектов с потерей массы, обусловленной удалением структурной воды. В целом, общая потеря массы в процессе нагревания для большей части исследованных образцов незначительна 1–5 %.

Существенные потери массы (10–18 %), обусловленные преимущественно дегидратацией, отмечены для серпентинизированных метапикритов Кузьинского комплекса (пробы 107–1, 107–2, 107–4, 109–1) и серпентинита Сарановского массива (проба 115–2), а

также образцов метадолерита Ново-Вильвенской дайки (106–1, 106–2). Процесс плавления данных образцов характеризуется высокими энергозатратами, что в сочетании с существенными потерями массы в процессе нагревания и низкими значениями M_k не позволяет рассматривать их в качестве перспективного сырья для производства каменного волокна.

Высокие энергозатраты наблюдаются и у метагаббродолерита Ольховской дайки Усьвинского массива (проба 103–2 – -2345 Дж/г), а также metabазальтов Щегровитской свиты (северный фланг Сарановского массива, пробы 114–1 – 114–4). При этом по M_k породы Щегровитской свиты входят в обозначенный нами интервал и могут быть рекомендованы для производства базальтового волокна.

Породы Сарановского комплекса, отобранные из одноименного массива, представленные по данным полевого описания метагабброанортозитом (образец 115–1) и метагаббродолеритом (образец 116–1), характеризуются незначительными энергозатратами на плавление (-778,9 и -668,9 Дж/г соответственно). С учетом M_k в диапазоне значений 2,7–2,8 и отсутствием выраженной кристаллизации при охлаждении расплава они могут применяться для изготовления минеральной ваты.

Фактором, ограничивающим использования метаэссекситов Кусьинского массива (пробы 101–1, 101–2), является высокий M_k (6,8 и 7,7 соответственно), при этом процесс плавления указанных образцов характеризуется низкими энергозатратами (-855,5 и -896,9 Дж/г соответственно) и отсутствием выраженной кристаллизации при охлаждении расплава.

Согласно результатам проведенных исследований, с учетом комплекса лимитирующих фактов – величины M_k , приемлемых энергозатрат на плавление, стабильности по массе в процессе нагревания, отсутствия выраженной кристаллизации при охлаждении, неплохие показатели отмечены у пород Шакуревского массива (за исключением пробы 105–3, представленной серпентинизированной дунит-гарцбургитовой породой), и metabазальтов Вижайского участка (за исключением пробы 117–3 с $M_k=11,5$).

Породы Журавликского и Усьвинского комплексов с учетом величины M_k (менее 4) могут быть рекомендованы в основном для производства минеральной ваты. При этом согласно полученным предварительным результатам метагаббродолериты Бисерской дайки (проба № 102–1) и дайки левого склона долины р. Хмели (проба 113–1) могут быть использованы как сырье для непрерывного волокна (M_k 5,3 и 4,6 при низких энергозатратах -547,9 и -800,2 Дж/г, соответственно, стабильности по массе, отсутствии кристаллической фазы в охлажденном расплаве).

Таблица 2

Характерные эффекты на термических кривых образцов базальтоидов Пермского края

№№	Номер и характер пробы	Процесс нагревания					Процесс охлаждения
		Дополнительные эффекты (пик, °С / потеря массы,%)	Начало плавления °С	Пик плавления °С	Конец плавления °С	Энергозатраты Дж/г	Пик кристаллизации °С
1.	Проба 101–1	–	1140	1209,1	1330	-855,5	Незначительный 1195,5
2.	Проба 101–2	-	1155	1187,1	1321	-896,9	Нет эффектов
3.	Проба 102–1	566,0/1,38	1132	1212,1	1317	-547,9	Нет эффектов
4.	Проба 102–2	588,0/0,58 948,1/0,77	1124	1204,1	1317	-699,8	Незначительный 1306,7
5.	Проба 102–3	–	1131	1200,2	1324	-1073	Незначительный 1280,0
6.	Проба 103–1	585,5/0,90 949,2/0,70	1136	1210,4	1331	-729,2	Незначительный 1303,5
7.	Проба 103–2	-	1108	1183,2	1322	-2345	Нет эффектов
8.	Проба 104–1	590,0/- 944,1/-	1131	1198,8	1324	-1065	Незначительный 1295,2
9.	Проба 105–1	609,0/-	1141	1207,7	1331	-765,4	Незначительный 1105,1
10.	Проба 105–2	952,0/-	1136	1206,8	1322	-668,2	Нет эффектов
11.	Проба 105–3	618,6/0,95 1016,1/0,89	1175	1240,0	1339	-1013	Незначительный 1113,5
12.	Проба 105–4	608,1/0,50 958,7/0,55	1139	1202,8	1341	-798,5	Незначительный 1107,8
13.	Проба 106–1	597,4/-	1160	1194,2	1326	-765,3	Незначительный 1340,0
14.	Проба 106–2	605,2/-	1122	1199,4	1347	-1589	Незначительный 1349,0
15.	Проба 107–1	-/6,99	–	1227,1	–	–	Нет эффектов
16.	Проба 107–2	-/8,57	1084	1124,3	1320	-1878	Нет эффектов
17.	Проба 107–3	611,8/1,35	1147	1189,8	1320	-1107	Нет эффектов
18.	Проба 107–4	–	–	–	–	–	Нет эффектов
19.	Проба 108–1	589,0/0,81 930,0/0,36	1129	1193	1341	-1021	Нет эффектов
20.	Проба 109–1	843,4/6,22	–	1198,6	–	–	Нет эффектов
21.	Проба 110–1	-/0,54 -/0,84	1152	1193,5	1345	-878,2	Нет эффектов
22.	Проба 111–1	592,2/1,11	1129	1203,4	1325	-826,2	Незначительный 1172,0
23.	Проба 111–2	599,2/0,75	1149	1196,7	1337	-981,9	Незначительный 1297,5
24.	Проба 111–3	–	1133	1239,0	1329	-692,1	Нет эффектов
25.	Проба 112–1	-/0,88 -/0,82	1138	1177	1323	-657	Нет эффектов
26.	Проба 113–1	565,0/1,33	1147	1198,7	1345	-800,2	Незначительный 1207,5
27.	Проба 114–1	574,5/0,84	1109	1177,4	1325	-1569	Незначительный 1172,3
28.	Проба 114–2	–	1139	1170,4	1316	-1501	Незначительный 1195,4
29.	Проба 114–3	577,3/0,53 747,0/1,10	1113	1170,2	1319	-1170	Незначительный 1217,8
30.	Проба 114–4	578,7/1,17	1134	1181,1	1320	-1161	Незначительные 1183,5 1278,8
31.	Проба 115–1	603,8/1,80	1161	1221,6	1329	-778,9	Незначительный 1229,4
32.	Проба 115–2	834,0/10,33	–	1175,8	–	–	Нет эффектов
33.	Проба 116–1	593,1/0,50 -/1,0	1140	1201	1323	-668,9	Незначительные 1086,3 1330,0
34.	Проба 117–1	566,2/1,89	1125	1179,4	1337	-1045	Незначительный 1113,2
35.	Проба 117–2	578,7/1,55	1109	1183,3	1340	-936,6	Незначительный 1109,6
36.	Проба 117–3	592,2/0,31	1090	1214,5	1341	-907,6	Нет эффектов

Выводы. Результаты проведенных исследований показывают, что базальтоиды, распространенные на территории Пермского края, могут быть пригодны для производства базальтового волокна, в том числе и высокотехнологичного. Изменения пород под воздействием регионального метаморфизма не оказали существенного влияния на химический состав, но для ряда образцов определили существенные энергозатраты на плавление и нестабильность вещества по массе. В условиях неоднородности массивов магматических пород стабильное качество готовой продукции может быть обеспечено постоянным контролем качества сырья перед применением его в технологическом цикле.

Список литературы

1. ГОСТ 4640–93. Вата минеральная. Технические условия.
2. Джигирис Д. Д., Махова М. Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
3. Матвеев Г. М., Раскина Э. М., Горшков С. В. и др. Габбро-базальтовое сырье для производства минерального волокна. – М.; Пермь: ВНИИЭСМ, 2003. – 96 с. (Серия 6. Промышленность полимерных, мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов: аналит. обзор; вып. 1–2).
4. Патент Российской Федерации № 2102342, 20.01.1998.
5. Петрографический кодекс России. – СПб.: ВСЕГЕИ, 2008. – С. 115. – 200 с.
6. Суслов С. Б., Зорин В. Н., Кинев А. Н. и др. Информационный отчет по геологическому доизучению масштаба 1:200 000 Горнозаводской площади. Лист О-40-ХVII. Пермь. 2004.ТФ, Пермь.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края (научный проект МИГ «Оценка минерально-сырьевой базы Пермского края для обеспечения производства высокотехнологичного базальтового волокна»).

Рецензенты:

Осовецкий Борис Михайлович, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры минералогии и петрографии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.

Наумов Владимир Александрович, доктор геолого-минералогических наук, директор Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.