

УДК 552.517 (477.63)

А.І. СТЕЦЕНКО, С.К. КОШАРНА, В.В. ІВАНЧЕНКО

ФОРМУВАННЯ КАРБОНАТНИХ ВІДКЛАДІВ ПІД ВПЛИВОМ ІНФІЛЬТРАЦІЙ З ХВОСТОСХОВИЩА ЦГЗК (КРИВИЙ РІГ)

Анотація. Досліджені сучасні травертини Криворізького залізорудного басейну. Породи утворюють горизонтальні верстви та лінзи потужністю від кількох сантиметрів до 0,5 м. Колір травертину білий, світло-сірий, рідше зеленкуватий, блідо-рожевий. Текстура шарувата пориста. Структура дрібнозерниста, приховано кристалічна. Головним породоутворюючим мінералом є кальцит (арагоніт). Другорядне значення мають кварц, біотит, гетит (лимоніт). Карбонат утворює натічні сфероїдальні агрегати, кірки, плівки. Хімічний склад травертину: CaO (48,73%), SiO₂ (4,44%), MgO (0,56%), FeO (1,07%), Fe₂O₃ (0,96%), MnO (0,5%). Втрати при прожарюванні 43,24%. Емісійним спектральним аналізом встановлено незначний вміст (2–10 мг/кг) Ni, Cr, Cu, Pb і V. Досліджені травертини приурочені до джерел у фундаменті дамби хвостосховища гірничо-збагачувального комбінату. У їх утворенні беруть участь і природні, і техногенні процеси. Зміна обстановки в місцях розвантаження води подібна до умов утворення природного травертину. Техногенно-природні травертини Криворіжжя мають високі тепло- та звукоізоляційні властивості, задовільний декоративний вигляд та дуже низький, до повної відсутності, вміст важких металів. Вони можуть знайти використання у будівництві та виробництві екологічно чистих матеріалів іншого призначення.

Ключові слова: травертини, мінеральний і хімічний склад, природні та техногенні процеси утворення, можливості використання.

Вступ

На території Криворізького басейну розташована велика кількість гірничих підприємств, з діяльністю яких пов'язані значні зміни довкілля. Особливо навантаженими є ділянки геологічного середовища, наближені до хвостосховищ, відстійників, шламосховищ та інших накопичувачів подрібнених та зволжених промислових відходів. З них у водоносні горизонти та поверхневі природні водотоки інфільтрується технологічна вода, насичена легкорозчинними солями. Дослідження пов'язаних з ними мінеральних новоутворень мають важливе значення, оскільки дозволяють прогнозувати розвиток природно-техногенних процесів у навколишньому середовищі.

Одним з новоутворених об'єктів гірничої промисловості є хвостосховище ПРАТ «Центральний гірничо-збагачувальний комбінат» (ЦГЗК). Воно розташоване у тальвегах балок Велика та Мала Лозуватка, в центрально-західній частині Кривого Рогу на відмітках 95–115 м над рівнем моря. До хвостосховища скидаються відходи збагачення магнетитових кварцитів ЦГЗК у вигляді пісків та високомінералізованих стічних вод. Щорічні надходження пісків становлять 7,8 млн тонн із вмістом магнітного заліза близько 7,0% [13]. Важка фракція відходів накопичується у картах наміву хвостосховища, а відносно очищена вода частково повертається до ставка оборотної води

шламосховища, звідки знову забирається для потреб збагачувальної фабрики. Повернення води забезпечується шляхом стікання її до дренажних систем, розташованих по периметру хвостосховища (рис. 1).

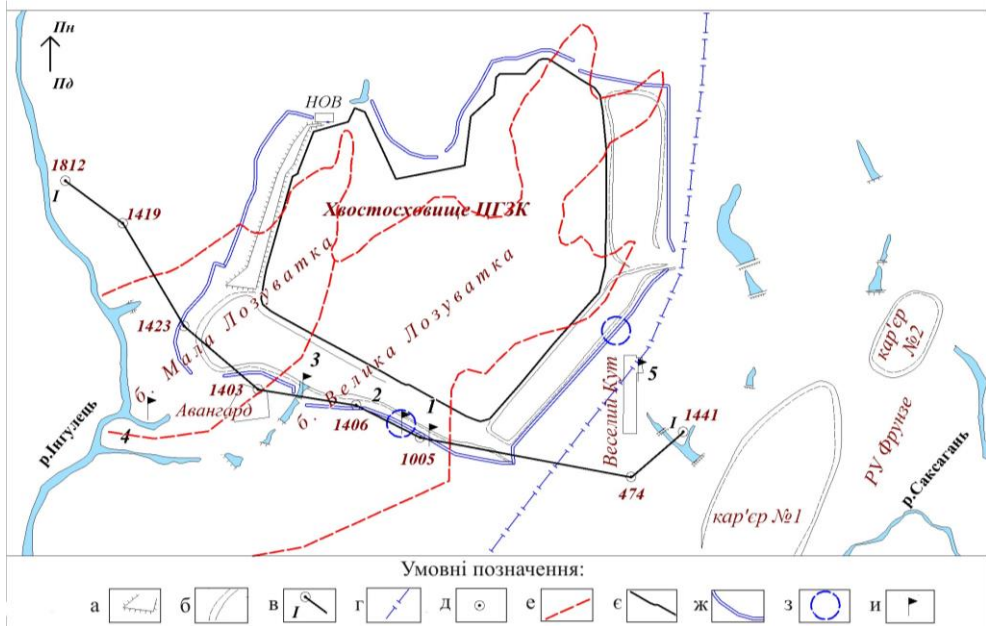


Рис. 1 – Карта-схема району досліджень: а – дамба хвостосховища ПРАТ «ЦГЗК»; б – контури упорних призм; в – лінія геологічного розрізу І-І (рис. 2); г – лінія водорозділу; д – гідроспостережні свердловини; е – контури балок; є – контур хвостосховища; ж – дренажна система хвостосховища; з – місця виходу джерел високомінералізованої води; и – місця відбору проб, 1-5 – номери проб

Втрата води внаслідок випаровування з поверхні дзеркала хвостосховища, дренажу через упорні призми (дамби) і до водоносних горизонтів змушує підприємство постійно поповнювати запаси води із річки Інгулець, біля с. Авангард. По периметру хвостосховища утворилися штучні джерела, через які високомінералізована вода дренає з-під дамби хвостосховища у напрямку річки Інгулець, промислових об'єктів та населених пунктів Криворізького району (рис. 1). Насичені штучні розчини-водотоки поширюються у навколишньому середовищі, дренають товщу палеоген-неогенових осадових порід і змінюють їх природний стан [7]. Безпосередньо у місцях витoku їх із-під дамби хвостосховища автори встановили поклади травертину. Нижче наведена характеристика даних утворень техногенно-природного походження.

Мета роботи: визначити мінералого-літологічні та генетичні особливості травертину, утвореного внаслідок витoku високомінералізованої води з хвостосховища гірничо-збагачувальних комбінатів.

Завдання: встановити мінеральний склад, генетичні ознаки та морфологічні особливості проявів гіпергенного мінерало- та літогенезу, на прикладі хвостосховища ЦГЗК, дослідити вплив техногенних водойм на сучасне геологічне середовище.

Об'єкти: природно-техногенні травертини, пов'язані з джерелами виходу високомінералізованої води у навколишнє середовище в районі хвостосховища ЦГЗК.

Методи дослідження: польові роботи, оптична і растрова електронна мікроскопія (РЕМ), мікрозондовий аналіз (МА), хімічні та спектральні аналізи.

Геологічний нарис району досліджень

Криворізький басейн є складною структурою, що простягнулася в близькому до меридіонального напрямку більш ніж на 100 км. Максимальна ширина смуги метаморфічних порід на широті Первомайського родовища залізистих кварцитів складає 11 км, мінімальна – в центральній частині Лихманівської залізородної смуги – близько 200 м [1].

Вік метаморфічних порід Криворізького басейну ранньо-середньо протерозойський – 2700–2100 млн років [2]. Смугу метаморфічних порід із заходу та сходу обрамляють масиви гранітів, гнейсів та мігматитів архейського віку (близько 3000 млн років) [8].

Докембрійські утворення перекриті осадовими породами кайнозойського віку. Залягання їх верств близьке до горизонтального. Потужність осадового чохла в різних районах Кривбасу змінюється від декількох метрів до 120 метрів [3]. У районі досліджень осадовий чохол представлений відкладами палеогенової, неогенової та четвертинної систем від верхнього міоцену (N_{12b}) до голоцену (Q_2) (рис. 2, табл. 1) [4].

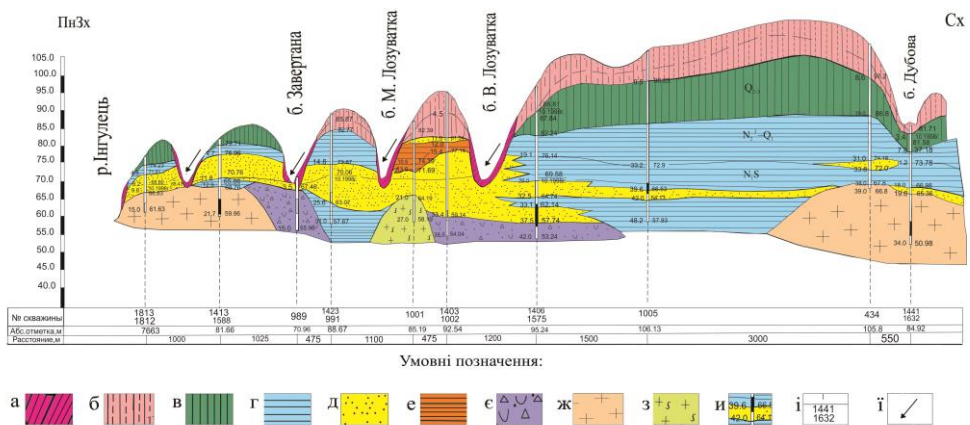


Рис. 2 – Геологічний розріз осадового чохла по лінії I-I (рис. 1) (за Є.І. Варьохом, з доповненнями); а – ґрунтово-рослинний шар; б – суглинки лесоподібні жовто-бурі, палеві з прошарками реліктових ґрунтів; в – суглинки червоно-бурі; г – глини сірі, зеленувато- та блакитно-сірі; д – піски; е – глини червоно-бурі; є – кора вивітрювання кристалічних порід докембрію; ж – жильні апліто-пегматоїдні граніти; з – плагіограніт-мігматити; и – свердловини; і – номери свердловин; ї – місця утворення техногенно-природного травертину

Результати і обговорення

На вивченій території встановлені джерела виходу техногенної води із-під упорних призм хвостосховища ЦГЗК. Прориви води мають періодичний характер і пов'язані з перенасиченням хвостів збагачення ЦГЗК водою під впливом атмосферних опадів. Під час водонасичення в даних ділянках утворюються водні потоки з підвищеною гідрокарбонатною мінералізацією.

В тальвегах балок навколо хвостосховища ЦГЗК автори виявили поклади травертину, що залягають на розмитій поверхні четвертинних лесоподібних суглинків з прошарками чорнозему. Вапняки утворюють субгоризонтальні верстви та лінзи потужністю від кількох сантиметрів до 0,5 м (рис. 3). Вони суттєво відрізняються від карбонатних осадових порід сарматського віку у відслоненнях балок Велика та Мала Лозуватка і не пов'язані з їх перевідкладенням.

Таблиця 1 – Стратиграфічна колонка до розрізу І-І (рис. 2)
(за В.А. Захаровим, з доповненнями)

Загальна стратиграфічна шкала						Регіональна стратиграфічна шкала			Стратиграфічні підрозділи					
Епоха	Ера	Система	Відділ	Підвідділ	Ярус	Регіони (горизонти)	Підрегіони	Висхідні індекси	Літологічний склад	Потужність, м	Характеристика стратиграфічних підрозділів			
ФАНЕРОЗОЙСЬКА	КАЙНОЗОЙСЬКА	ЧЕТВЕРТИНА	ГОЛОЦЕН								Травертини білі, жовто-сірі			
									0,5	Грунтово-рослинний шар				
									1	Суглинки лесо-подібні жовто-бурі, палеві з прошарками реліктових ґрунтів				
									10	Суглинки червоно-бурі				
									10	Товща червоно-бурих глин				
		НЕОГЕНОВА	ПЛЕЙСТОЦЕН	Верхній	Акечагильський						30	Товща алювіальних пісків. Піски цегляно-червоні з лінзами і прошарками мулистих глин		
											9			
				МІОЦЕНОВИЙ	ПЛЕЙСТОЦЕН	Нижній	Кімерійський							Гелісові верстви. Мергелі і вапняки, рідко піски, глини. В основі розрізу з прошарками та лінзами пісків різнозернистих.
													20	Товща вапняків і мергелів. В основі розрізу розвинуті піски глинисті і глини.
													15	Збручські верстви. Перешарування пісків і глин, рідко зустрічаються мергелі, дегритові вапняки.
Середньопридніпровський район УЩ														
Криворізько-Кременчуцький УФЗ														
Протерозой		Pr	gl		0-700	Глеюватська світа. Сланці біотитові, гранат-біотитові, актиноліт-біотитові, інколи з графітом. Прошарки металевролітів, метапісковиків та метаконгломератів.								

Поверхня верств травертину має вигляд субгоризонтальних площадок, терас та напливів, що спускаються каскадом в напрямку гирла балок. Мінерали, з яких складається порода, утворюють лускоподібні, таблитчасті агрегати, щітки, кірки і вицвіти на поверхні порід, з яких побудована дамба. Відклади травертину в ділянках максимального розвитку (на відстані 5–15 м від джерел мінералізованої води) сягають в ширину близько 4–4,5 м. Далі вони простежуються по водотоках і затухають через 30–50 м, де потужність шару зменшується до 2–3 см (рис. 3).



а



б

Рис. 3 – Субгоризонтальні відклади природно-техногенного травертину у тальвезі балки Велика Лозуватка (а) та сформовані ними ступінчаті форми мікрорельєфу (б)

Макроскопічно порода біла, світло-сіра, рідше зеленкувата та блідо-рожева. Текстура грубо-шарувата, лускувата, пориста. Структура дрібнозерниста, прихованокристалічна (рис. 4а). Місцями травертин утворює пухку землисту або грудкувату масу незцементованих часточок всередині пачок щільної будови або на їх поверхні. У формуванні відслонень беруть участь різновеликі уламки залізистих кварцитів зі схилів упорної призми хвостосховища та велика кількість рослинних залишків, покритих кірками, щітками та вицвітами хемотронних карбонатів (рис. 4б). Карбонатний склад агрегатів підтверджує бурхлива реакція з розчином HCl .



а



б

Рис. 4 – Техногенно-природні карбонатні новоутворення: а – малопотужні верстви травертину, частково забарвлені гідроксидами заліза, без збільшення; (б) – кірка карбонатів на глибі залізистого кварциту. Тальвег балки у підніжжі упорної призми хвостосховища ПРАТ ЦГЗК

Під мікроскопом порода має білий з коричневим відтінком колір, шарувата, місцями плямиста з великою кількістю пустот (рис. 5). Шаруватість зумовлена тонким чергуванням мікроверств прихованокристалічного карбонату, глинистих мінералів та гетиту. Ділянками породоутворюючі мінерали утворюють концентрично-зональні натічні агрегати.

Мінеральний склад: головним породоутворюючим мінералом травертину являється кальцит (можливо арагоніт), вторинні мінерали – кварц, біотит, гетит, акцесорні – рутит, магнетит, мартит, хлорит. Реліктові уламки

вміщуючих порід представлені зернами залізистих кварцитів, жильного кварцу, гранітів тощо.

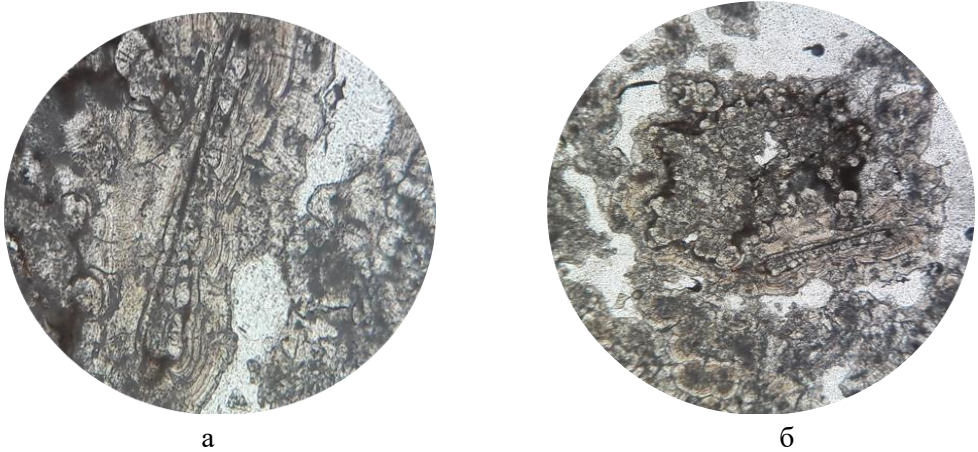


Рис. 5 – Травертин під мікроскопом: а – мікрошаруватий; б – концентрично-зональний з великою кількістю пустот. Прозорий шліф, ніколі паралельні, збільшення $25^{\times}$

Карбонати молочно-білі, рожеві, жовто-коричневі від домішків гетиту, зустрічаються незабарвлені виділення. Кристали спостерігаються рідко. Основна форма агрегатів – сфероїд. Скупчення сфероїдів утворюють натічні форми (рис. 6а) та кірки, щітки і плівки (рис. 6б).

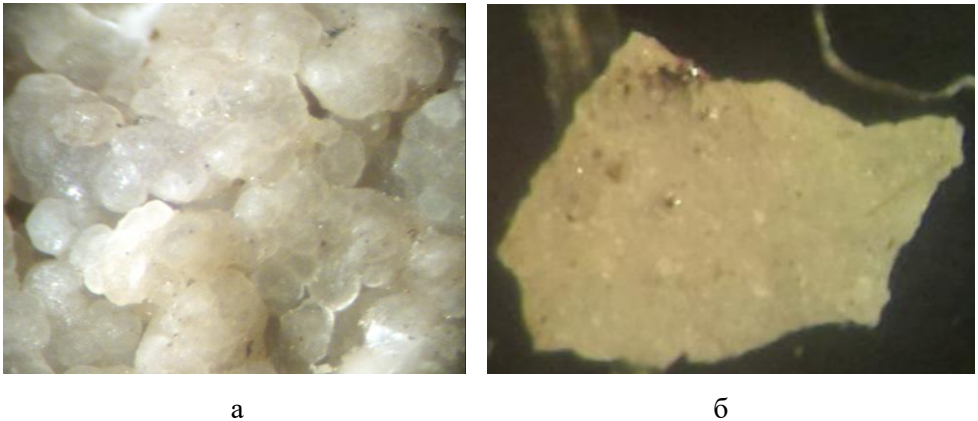
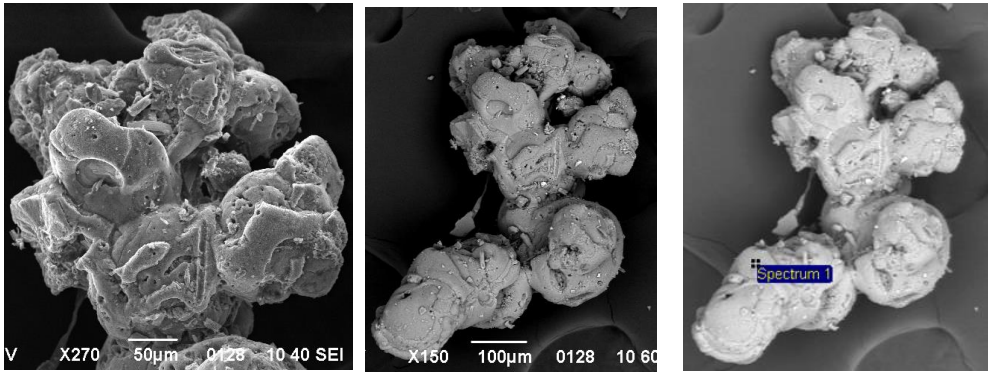


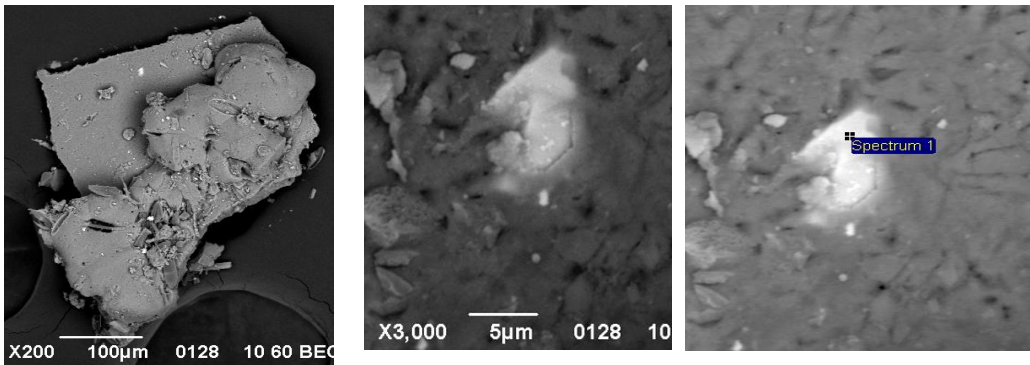
Рис. 6 – Форми виділення карбонатів: а – сфероїдальні натічні агрегати; б – кірки, щітки і плівки. Бінокуляр, збільшення: а – $300^{\times}$; б – $200^{\times}$

Під *електронним мікроскопом* натічні форми карбонатів мають вигляд грудкуватих агрегатів, напливів, стяжін, сфероїдальних утворень прихованокристалічної внутрішньої будови (рис. 7). За даними мікрозондового аналізу, їх склад відповідає кальциту. Можливі домішки опалу, гіпсу, галогенідів. Уламкові зерна гематиту (мартиту) з матеріалу дамби хвостосховища покриті зональною оторочкою гіпергенного гетиту (лімоніту) (рис. 8, б).



Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
C	21.50	29.15	78.77	CO ₂
Si	0.38	0.22	0.81	SiO ₂
S	0.20	0.10	0.50	SO ₃
Cl	0.82	0.38	0.00	
Ca	13.66	5.55	19.11	CaO
O	63.45	64.60		
Totals	100.00			

Рис. 7 – Натічні агрегати природно-техногенного кальциту. РЕМ, МЗ



Element	Weight %	Atomic %
C	17.14	25.41
S	0.34	0.19
Cl	0.30	0.15
Ca	25.75	11.43
O	56.46	62.82
Totals	100.00	

а

Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
Fe	69.94	40.00	100.00	Fe ₂ O ₃
O	30.06	60.00		
Totals	100.00			

б

Рис. 8 – Кірки і грудкуваті натічні агрегати карбонатів (а) з уламковими зернами гематиту в «сорочці» гіпергенного гетиту (б). РЕМ, МЗ

У хімічному складі травертину домінує CaO (48,73%), на другому місці – SiO₂ (4,44%), незначна кількість MgO (0,56%). Відмічається незначний вміст заліза: FeO (1,07%) та Fe₂O₃ (0,96%). Втрати при прожарюванні склали 43,24%. Результати хімічного аналізу свідчать, що травертин майже повністю складається з карбонату кальцію.

Результати спектрального аналізу карбонатних новоутворень та інших осадів у тальвезі балки Велика Лозуватка наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Елементи-домішки у складі донного осаду балки Велика Лозуватка, за даними спектрального аналізу, (мг/кг)

№ пр.	H, м	Ni	Cr	Cu	Pb	Sc	Ba	Y	Mn	Co	Ti	V	Zr	Nb	Ga	Be	Yb
1	87	20	20	20	10	10	100	30	400	3	1000	40	80	1	4	2	2
2	81	3	2	5	2	0	0	0	400	0	10	5	0	0	0	0	0
3	77	20	40	20	10	20	300	40	400	3	2000	40	200	2	4	2	3

Примітки: 1. Аналізом не встановлені хімічні елементи: P, Ag, H₂, Bi. 2. H – висота над рівнем моря. Відстань місць відбору проб від упорної призми хвостосховища: пр. 1 – 3 м; пр. 2 – 20 м; пр. 3 – 200 м. Матеріал проб: пр. 1 – суглинка зі значною домішкою чорнозему; пр. 2 – травертин; пр. 3 – записочені суглинка з чорноземом.

З наведених даних видно, що досліджений травертин має суттєві геохімічні особливості, що відрізняють його від природних осадових порід у районі досліджень. Порода збагачена лише CaO і тільки за вмістом Mn схожа з іншими осадками району досліджень. Вміст останніх хімічних елементів значно нижчий, а Sc, Ba, Y, Co, Zr, Nb, Ga, Be, Yb взагалі не визначені спектральним аналізом. Таким чином, карбонатні новоутворення виявилися значно «чистішими» за рівнем як важких металів (Ni, Cr, Cu, Pb, Ti, V, Co), так і рідкоземельних елементів (Sc, Y, Zr, Nb, Ga, Be, Yb).

Наведені дані свідчать про чистоту хімічних процесів в умовах сучасного осадконакопичення без участі у них домішок важких металів. У процесі формування травертину бере участь суто гідрокарбонат кальцію, який під впливом зміни термодинамічних умов розкладається на нерозчинний карбонат кальцію, чисту воду та вуглекислий газ [14]:



Утворення травертину відбувається звичайно з падінням тиску, пов'язаного з виходом підземних вод на поверхню. Воно супроводжується асиміляцією виділеного CO₂ рослинами або дифузіїєю в атмосферу внаслідок інтенсивного руху води. У результаті відбувається хімічна реакція, в якій виділяється нерозчинний у воді карбонат кальцію [6].

З таблиці також видно, що вміст важких металів у пробах змінюється від вершини до гирла балки. На ділянках сучасного формування травертинових новоутворень вміст майже усіх важких металів різко падає і навіть досягає нуля, а в напрямку до гирла балки знову зростає. Це може свідчити про розчинення та вимивання з осаду окремих хімічних елементів водою, що депонує з виявлених джерел. Розчинення мало вибіркового характеру, оскільки вміст Ni, Cu, Pb, Mn, Co, V, Ga і Be в осадах не змінився.

Висновки

Технологічна вода, що циркулює в оборотному циклі ГЗК, збагачена різноманітними розчинними солями, у тому числі гідрокарбонатом кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Значні обсяги депонування її з об'єму хвостосховищ у геологічне середовище призводять до активізації процесів сучасного осадкоутворення. Розвантаження техногенних та змішаних природно-техногенних вод на денну поверхню супроводжується осадженням розчинених солей. Йому сприяє зміна температур, рН середовища та підвищення концентрації внаслідок випарювання води. Карбонатна порода, утворена з вуглекислих джерел, може бути віднесена до *травертину*. Досліджені травертини приурочені до джерел у фундаменті дамби хвостосховища ГЗК і за походженням є техногенно-природними. Вони локалізовані на денній поверхні виключно в зоні витоку та випаровування високомінералізованої технологічної води ГЗК. Зміна умов в місцях розвантаження подібна до умов утворення природного травертину [9, 11, 12].

У стратиграфічному відношенні, охарактеризовані породи відносяться до голоценового відділу четвертинної системи. На геологічному розрізі ділянки їх поширення обмежуються мережею балок, де вони локально перекривають суглинки лесоподібні жовто-бурі, палеві з прошарками реліктових ґрунтів. Разом з перлами арагоніту [5], рудними грауваками [10], травертини доповнюють перелік техногенно-природних осадкових порід, що в сучасну геологічну епоху утворюються в межах Криворізького басейну.

Техногенно-природні травертини Криворіжжя мають високі тепло- та звукоізоляційні властивості, задовільний декоративний вигляд та дуже низький, до повної відсутності, вміст важких металів. Вони можуть знайти використання у житлово-комунальному будівництві та виробництві екологічно чистих матеріалів іншого призначення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Акименко Н. М., Белевцев Я. Н., Горошников Б. И. и др. Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна // Москва: Госгеолтехиздат, 1957. – 280 с.
2. Белевцев Я.Н., Белевцев Р.Я. Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна // Киев: Наукова думка, 1981. – 48 с.
3. Белевцев Я.Н., Тохтуев Г.В., Стрыгин А.И. и др. Геология криворожских железорудных месторождений // Киев: Изд. АН УССР, 1962. – Т. 1 – 484 с., т. 2 – 567 с.
4. Євтехов В.Д. Етапи формування комплексної мінерально-сировинної бази залізорудних родовищ Криворізько-Кременчуцького лінеamentу // Відомості Академії гірничих наук України. – 1997. – №4. – С. 111–114.
5. Євтехов В.Д. «Шахтні перли» Криворізького басейну. Геолого-мінералогічний вісник. – 2002. – №2.
6. Свинко Й. Травертини (вапнякові туфи) // Тернопільський енциклопедичний словник: у 4 т. / редкол.: Г. Яворський та ін. – Тернопіль: Видавничо-поліграфічний комбінат «Збруч», 2008. – Т. 3 : П – Я. – 708 с. – ISBN 978-966-528-279-2. – С. 463–464.
7. Стеценко А.І., Іванченко В.В. Основні джерела та чинники техногенного впливу на осадкові породи центральної частини Кривбасу. East European Scientific Journal, 2016, №12, part 1, p. 39–46.
8. Щербак Н.П., Бартницький Е.Н., Луговая И.П. / Изотопная геология Украины: [монография]. – К.: Наукова думка, 1981. 247 с.

9. Harper E.M., Palmer, T.J. and Alphey, J.R. (1997) Evolutionary response by bivalves to changing Phanerozoic sea-water chemistry. *Geological Magazine* 134: 403–407.
10. Ivanchenko V.V., Belitskaya M.V., Smirnov Y.Y., and Ilyina A.S. Changes in river sedimentation caused by the influence of the modern system of Ukraine. Third Plenary Conference and Field Trip From the Caspian to Mediterranean: Environmental Change and Human Response during the Quaternary. Astrakhan, Russia. 22–30 September 2015. *Proceedings*. P. 91–96.
11. Palmer, T.J. and Wilson, M.A. (2004) Calcite precipitation and dissolution of biogenic aragonite in shallow Ordovician calcite seas. *Lethaia* 37: 417–427.
12. Schmittner Karl-Erich and Giresse Pierre (1999) "Micro-environmental controls on biomineralization: superficial processes of apatite and calcite precipitation in Quaternary soils", Roussillon, France. *Sedimentology* 46/3: 463–476.
13. <https://cgok.metinvestholding.com/ru/about/structure>
14. <https://ru.wikipedia.org/wiki/>

Стаття надійшла до редакції 07.09.2017