

O PRODUKTACH DZIAŁALNOŚCI SIARCZANOWYCH WÓD KARBONSKICH W KOPALNI „PREZYDENT”

UKD 549.766.42:553.492.5:622.51:551.491.4(438.232)

W spągu starych wyrobisk poeksploatacyjnych z lat 1913—1914, prowadzonych w pokładzie 510, na głębokości 160 m (+120 m npm) w kop. „Prezydent”. znaleziono tłusty, silnie plastyczny, biały osad o miąższości ok. 0,5 m, którego nagromadzenie w rejonie występowania wynosi szacunkowo ok. 10 000 m³.

WŁASNOŚCI FIZYCZNO-OPTYCZNE

Występujący w kop. „Prezydent” osad przedstawia substancję barwy białej, w stanie naturalnego zawilgocenia zawierającą znaczną ilość wody adsorbcyjnej, w dodatku tłąstą, śliską i silnie plastyczną. Osad ten nie rozpuszcza się w wodzie, ale tworzy szybko koagulującą zawiesinę, natomiast rozpuszcza się w kwasach. Po wysuszeniu od stanu pełnego zawilgocenia do temp. 110°C traci wodę w ilości 94,63%. Produktem suszenia jest biała, pylista substancja zbita o gęstości masy 2270 kg/m³ i trwałości w skali Mohsa 1,5—2.

Pod mikroskopem polaryzacyjnym stwierdzono, że w skład badanej substancji wchodzi bezbarwne kryształki o pokroju romboedrycznym, przeciętnej wielkości 15—30 η, wykazujące doskonałą łupliwość według ściany 001 i słabo ujemny relief. Oznaczony w sposób imersyjny średni współczynnik załamania światła $n = 1,495 (\pm 0,005)$. Przy nikolach skrzyżowanych stwierdzono dwójłomność $\Delta n = 0,017$ oraz ką wygaszania światła $c/Z = 42^\circ$. W postaci nieznacznych domieszek zaobserwowano także ziarenka izotropowe, o współczynniku załamania światła $n = 1,485$,

które odpowiadałyby alofanowi oraz silnie dwójłomne kryształki węglanów (dolomitu).

SKŁAD CHEMICZNY

Analizę chemiczną opisywanej substancji przedstawiono w tab. I (analiza nr 1). Jak z niej wynika w składzie badanej substancji za główne składniki uważać trzeba: Al₂O₃, SO₃ i H₂O, których stosunki molekularne mają się mniej więcej jak 2:1:11. Wskazywałoby to na obecność substancji chemicznej bardzo bliskiej formule Al₄SO₄(OH)₁₀·5H₂O, a więc będącej uwodnionym, zasadowym siarczanem glinu. Jako składniki występujące podrzędnie wymienić trzeba SiO₂, MgO, CaO i Fe₂O₃.

Na podstawie badań mikroskopowych, które wykazały w substancji głównej obecność domieszek mineralnych w postaci alofanu i dolomitu, przeliczono analizę nr 1 z tab. I na składniki mineralne. Skład mineralny przedstawiałby się następująco:

	alofan	6,87%	wag. —	1925	(stos. mol.)	
	dolomit	1,80	„ —	414 *	„	
zasadowy	Al ₂ O ₃	38,54	„ —	3780	„	
siarczan	SO ₃	16,10	„ —	2000	„	
glinu	H ₂ O	37,12	„ —	20625	„	
	Fe ₂ O ₃	0,16	„ —	10	„	
Razem 100,59% wag.				—	28754	„

* CO₂ przyjęto w ilości potrzebnej na związanie CaO i MgO w dolomit.

Tabela I

TABELA ANALIZ CHEMICZNYCH

Nr analizy	1		2	
	% wag.	stosunki molek. $\times 10\ 000$	% wag.	stosunki molek. $\times 10\ 000$
K ₂ O	ślady	—	n.o.	—
Na ₂ O	ślady	—	n.o.	—
CaO	0,50	89	n.o.	—
MgO	0,41	118	n.o.	—
Al ₂ O ₃	41,08	4 055	43,0	4 210
Fe ₂ O ₃	0,16	10	0,3	21
SO ₃	16,10	2 000	15,6	1 950
H ₂ O	39,80	22 000	38,7	21 500
SiO ₂	1,65	275	2,4	399
P ₂ O ₅	—	—	ślady	—
TiO ₂	—	—	n.o.	—
MnO	ślady	—	n.o.	—
BeO	ślady	—	n.o.	—
Razem	99,70	28 547	100,0	27 080

Objaśnienia: analiza nr 1 — biały osad z kop. „Prezydent” (analityk mgr inż. Anna Kopiec)
 analiza nr 2 — basaluminit z kop. „Lodge”, Irchester, Northamptonshire (według C. Hintze, 1960)
 n.o. — składnika nieoznaczono, — brak składnika

Pomijając w powyższym składzie mineralnym domieszki w postaci alofanu, dolomitu i tlenków żelaza oraz przeliczając Al₂O₃, SO₃ i H₂O do 100, otrzymujemy skład chemiczny czystego, zasadowego siarczanu glinu:

Al ₂ O ₃	42,00% wag.	— 4119	(stos. mol.)
SO ₃	17,54	„ — 2192	„
H ₂ O	40,46	„ — 22477	„

W otrzymanym czystym chemicznie zasadowym siarczanie glinu stosunki molekularne Al₂O₃:SO₃:H₂O, wyrażone liczbami całkowitymi, mają się jak: 17:9:92, co odpowiadałoby wzorowi chemicznemu 17Al₂O₃·9SO₃·xH₂O (x = ca 92). Spektrograficznie wykazano w badanej substancji obecność następujących pierwiastków śladowych: Mn, Be, K, Na, Cd, Cr, Cu, Ni, B i As.

BADANIA TERMICZNO-RÓŻNICOWE

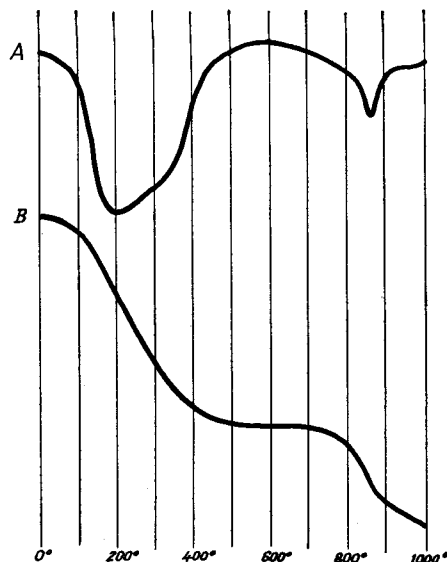
Krzywa termiczno-różnicowa (ryc. 1) wykazuje dwa główne efekty endotermiczne, a mianowicie w temp. 200°C, co wiąże się z utratą wody oraz w temp. 860°C, co może świadczyć o rozkładzie siarczanów (4).

BADANIA RENTGENOGRAFICZNE

Analiza rentgenograficzna (tab. II nr 1) wykazała rentgenogram trudny do porównania z rentgenogramami wzorcowymi (tab. II analizy nr 2, 3, 4 i 5). Wprawdzie można dopatrywać się pewnego podobieństwa strukturalnego badanej substancji z minerałami o podobnym składzie chemicznym, niemniej najbardziej zbliżony do badanej substancji rentgenogram basaluminitu o wzorze 5Al₂O₃·3SO₃·32H₂O (tab. II, analiza nr 2) odbiega jeszcze znacznie poza dopuszczalne odchylenia pozwalające na identyfikację.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że występująca w kop. „Prezydent” biała,



Analiza termiczno-różnicowa białego osadu z kopalni „Prezydent”.

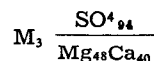
A — krzywa termiczno-różnicowa, B — krzywa dehydratacji.

plastyczna substancja, pod względem chemicznym przedstawia uwodniony, zasadowy siarczan glinu. Obliczone z analizy chemicznej stosunki molekularne Al₂O₃:SO₃:H₂O, mające się jak: 17:9:92 pozwalają wnioskować, że formuła chemiczna badanej substancji ma postać 17Al₂O₃·9SO₃·xH₂O (x = ca 92). Spośród minerałów aluminowych podobny skład chemiczny, jak to widać z analizy nr 2 (tab. I) wykazuje basaluminit, a także felsöbanit (3, 7), należące do minerałów grupy aluminitu-cyanotrychitu (6).

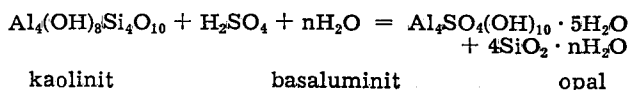
Należy nadmienić, że basaluminity występujące w różnych złożach wykazują znaczne różnice rentgenograficzne, wynikające prawdopodobnie z obecności mieszaniny o zmiennym stosunku basaluminitu do hydrobasaluminitu (1).

GENEZA OSADU

Jednym z warunków powstawania osadów siarczanowych tego typu jest obecność kwaśnych wód siarczanowych w złożu. W centralnej części siódła głównego, a więc także w obrębie obszaru górniczego kop. „Prezydent” przeważają wody złożowe typu SO₄-Ca-Mg (tab. III analiza nr 2), których mineralizacja wzrasta nieraz do 5 g/l, a charakter wybitnie siarczanowy utrzymuje się do znacznych głębokości (5). Analiza chemiczna wody w kop. „Prezydent” (tab. III analiza nr 1) z bliskiego sąsiedztwa występowania osadu siarczanowego oraz inne analizy wód z kop. „Prezydent” wykazują istotnie cechy wód silnie siarczanowych, o wzorze składu chemicznego według Kurlowa



Charakter kwasowy tej wody, wyrażający się pH = 4,6 oraz kwasowością równą 0,8 mval/l wskazuje na obecność zdysocjonowanych jonów kwasu siarkowego. Agresywny charakter wód siarczanowych w stosunku do skał karbońskich, zwłaszcza zawierających skalenie lub produkty ich przeobrażeń, tj. kaolinit, wyraża się ich rozkładem przebiegającym prawdopodobnie zgodnie z następującą reakcją chemiczną:



SKŁAD CHEMICZNY WODY KOPALNIANEJ

Nr analizy	1			2			
	Zawartość jonów w 1 l wody	mg/l	mval	% mval	mg/l	mval	% mval
Kationy:							
Fe ³⁺	3,14	0,17	0,89	n.o.	—	—	
Mn ²⁺	14,60	0,53	1,21	n.o.	—	—	
Ca ²⁺	356,10	17,77	40,28	600,6	29,94	51,70	
Mg ²⁺	256,20	21,07	48,34	308,7	25,30	43,80	
Na ⁺	81,60	3,55	8,14	120,8	—	4,50	
K ⁺	16,40	0,42	0,96	—	—	—	
NH ₄ ⁺	0,16	0,08	0,18	n.o.	—	—	
Razem	728,20	43,59	100,00	1030,1	—	100,00	
Aniony:							
CO ₃ ²⁻	18,00	0,53	1,18	183,1*	30,00	5,10	
SO ₄ ²⁻	2020,50	42,50	94,34	2610,7	54,20	92,50	
NO ₃ ⁻	0,05	—	—	n.o.	—	—	
NO ₂ ³⁻	0,06	—	—	n.o.	—	—	
Cl ⁻	72,00	2,02	4,48	50,8	1,42	2,40	
Razem	2110,61	45,05	100,00	2844,6	85,62	100,00	

Objasnienia: analiza nr 1 — woda z kop. „Prezydent” (według materiałów TMG kop. „Prezydent”)
 analiza nr 2 — woda z centrum siódła głównego (wg J. Pałysa, 1966).
 * oznaczono jako HCO₃.

Tabela III

TABELA ANALIZ RENTGENOSTRUKTURALNYCH

Analiza nr 1		Analiza nr 2		Analiza nr 3		Analiza nr 4		Analiza nr 5	
d	A	d	A	d	A	d	A	d	A
7,236	3	14,66	9	12,15	10	11,25	10	12,15	10
5,667	1	11,69	10	9,05	9	9,39	6	9,89	9
4,988	1	8,86	7	7,01	5	7,10	5	8,77	6
4,572	5	7,26	5	5,82	6	5,68	0,5	7,00	3
4,188	5	5,65	3	5,25	6	5,27	2	5,88	4
3,795	5	5,28	2	4,64	9	4,68	8	5,25	3
3,383	2	4,98	4	3,81	6	4,29	3	4,45	7
3,028	4	4,64	1	3,58	7	3,89	6	4,12	6
2,859	4	4,41	1	3,41	6	3,52	4	3,80	5
2,687	2	4,27	6	3,19	5	3,35	3	3,56	5
2,591	1	3,98	5	3,03	5	3,17	5	3,29	5
2,469	1	3,77	6	2,78	4	2,94	0,5	3,01	4
2,285	5					2,83	6	2,86	3
2,191	5					2,73	4	2,67	6
2,073	3							2,43	2
1,956	1								
1,886	5								
1,764	2								
1,673	1								
1,622	1								
1,515	1								
1,436	4								

Analiza nr 1: biały osad z kop. „Prezydent” o wzorze chemicznym
 $17Al_2O_3 \cdot 9SO_3 \cdot xH_2O$, ($x = ca 92$)
 Analizy nr nr 2, 3, 4 i 5: basaluminy według H. Bassett, T.H. Goodwin
 1949, str. 2278
 Analiza nr 2: $5Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot xH_2O$, ($x = ca 32$)
 Analiza nr 3: $2Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot xH_2O$, ($x = ca 10$)
 Analiza nr 4: $11Al_2O_3 \cdot 6SO_3 \cdot xH_2O$, ($x = ca 66$)
 Analiza nr 5: $13Al_2O_3 \cdot 6SO_3 \cdot xH_2O$, ($x = ca 83$)
 Analiza nr 1: I w skali 7 stopniowej
 Analizy nr nr 2, 3, 4 i 5: w skali 10 stopniowej

Produktem agresywnej działalności wód siarczanowych, wchodzących w reakcje chemiczne ze skałami karbońskimi są osady będące pod względem chemicznym uwodnionymi, zasadowymi siarczanami glinu. Utworzenie się tak znacznej ilości tego osadu, w stosunkowo niedługim czasie, jest godnym uwagi

przejawem procesów geochemicznych, zachodzących współcześnie w specyficznym środowisku, którego charakter określa obecność wód typu siarczanowego.

Praktyczne zastosowanie siarczanu glinu ma miejsce m. in. w farbiarstwie, garbarstwie i papiernictwie. Przemysły te jednak wymagają siarczanu glinu o wysokiej czystości chemicznej. Siarczan glinu, występujący w kop. „Prezydent” tak wysokiej czystości nie wykazuje, ale mógłby znaleźć zastosowanie jako środek do oczyszczania wód lub materiał hydroizolacyjny (2).

LITERATURA

- Bassett H., Goodwin T. H. — The Basic Aluminium Sulphates. Journal of the Chemical Society, 1949, nr 7.
- Foerst W. — Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, 1953.
- Hintze C. — Handbuch der Mineralogie. 1960.
- Kubisz J. — Studium minerałów grupy alunitu-jarosytu. Pr. geol. 1964, nr 22.
- Pałys J. — O genezie solanek w górnym karbonie na Górnym Śląsku. Roczn. PTG, 1966, t. XXXVI, z. 2.
- Strunz H. — Mineralogisches tablice, 1962.
- Winchell A. N. — Elements of optical Mineralogy, 1959.

SUMMARY

The paper presents a mineralogic-chemical description of a white aluminium sulphate sediment, found to occur in old workings. The sediment has been laid down as a result of the activity of sulphate mine water that affects the coal-bearing rocks.

РЕЗЮМЕ

В работе дана минералого-химическая характеристика белого осадка сульфата алюминия, отложившегося в древних горных выработках при воздействии сульфатных вод на породы, вмещающие угольные пласты.