

Irena PLUTA

Główny Instytut Górnictwa, Katowice

Adam MARCOL, Wojciech BAŃK

Kopalnia Węgla Kamiennego "Marcel", Wodzisław

SIARCZANY W SKAŁACH I WODACH KOPALNI "MARCEL" W ŚWIETLE BADAŃ IZOTOPOWYCH

Streszczenie. Siarczany znajdujące się w skałach i wodach utworów karbonu zachodniej części kopalni "Marcel" pochodzą z ewaporatów lub minerałów siarczanowych okresu trzeciorzędu. Przedostały się one do karbonu z wodami. W wyniku przeobrażenia składu chemicznego wód będącego efektem desulfatyzacji oraz mieszania nastąpiła cementacja skał kalcytem i krystalizacja barytem. Osady te powstały po ostatniej transgresji morskiej w trzeciorzędzie.

SULPHATES IN ROCKS AND WATERS OF THE MARCEL COAL MINE INFERRED FROM ISOTOPIC DATA

Summary. Sulphates in rocks and mine waters of the western part of the Marcel Coal Mine originate from evaporites and mineral deposits (gypsum or anhydrite) of the Tertiary formation. Sulphates flowed into the Carboniferous formation with waters. The changes of chemical composition of waters are caused by the desulphatation process and precipitation of calcite in the rocks at the level 200 m. During the mixing process of waters containing sulphates and barium the crystallization of barite took place. The deposits were created after the last marine transgression in the Tertiary.

Sulphates of the western part of the Marcel Coal Mine will remain in water resources until the coal resources are run out.

Studies of isotope data in sulphates are very important tool in recognition of age of the processes between the rocks and waters of the Carboniferous formation in the Upper Silesian Coal Basin.

1. Wprowadzenie

Kopalnia "Marcel" położona jest na południowo-zachodnim obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Pod względem stratygraficznym obszar kopalni podzielony jest na dwa rejony. Część zachodnia kopalni znajduje się w południowo-wschodniej rejonie niecki jejkowickiej, a część wschodnia w południowo-zachodnim rejonie niecki chwałowickiej. Takie położenie kopalni powoduje, że do jej wyrobisk dopływają wody różniące się składem chemicznym. W części wschodniej z górotworu karbońskiego wypływają przede wszystkim solanki zawierające w swoim składzie między innymi bar i izotopy radu, natomiast w części zachodniej wody charakteryzujące się obecnością siarczanów. Występowanie tych różnych składników w wodach powoduje, że po ich wymieszaniu w wyrobiskach górniczych następuje wytrącenie trudno rozpuszczalnego osadu, a tym samym oczyszczenie wód ze szkodliwych pierwiastków. Proces ten jest bardzo korzystny, gdyż powoduje likwidację zanieczyszczenia praktycznie u źródła jego powstania. Stąd istotne jest, aby reakcja wytrącania siarczanu baru i radu przebiegała w sposób ciągły. Warunkiem jest dopływ do kopalni "Marcel" wód zawierających siarczany. Aby stwierdzić, czy jony te będą stale obecne w wodach należy określić ich pochodzenie.

Siarczany w wodach kopalnianych mogą mieć różną genezę. Ich stężenie może być stałe, związane z pochodzeniem wód lub zmienne, zależne od warunków panujących w wyrobiskach górniczych i prowadzonych prac [np. 1]. Najbardziej znaczącym i stałym źródłem siarczanów w przyrodzie są ewaporaty zawierające minerały siarczanowe (przede wszystkim gips i anhydryt) pochodzące z różnych epok geologicznych [2].

Do wód kopalnianych mogą się również przedostać siarczany pochodzące z procesów utleniania minerałów siarczkowych (głównie pirytu lub markasytu) pospolicie występujących w skałach karbońskich, a także z anhydrytu lub gipsu oraz odpadów przemysłowych stosowanych w technologiach górniczych [np. 3]. W takich przypadkach ilość siarczanów uwalnianych do wód jest różna i zależna od warunków umożliwiających przebieg reakcji utleniania (obecność tlenu, bakterii), miejsca prowadzenia prac górniczych, ilości i rodzaju stosowanych związków, odpadów przemysłowych itp.

W ramach pracy wykonano badania mające na celu określenie pochodzenia siarczanów występujących w zachodniej części kopalni "Marcel". Przeprowadzono szczegółowe obserwacje wód dopływających do kopalni oraz skał w pobliżu miejsc ich wypływów, badania składu chemicznego, a w przypadku siarczanów również składu izotopowego siarki ($\delta^{34}\text{S}$) i

tłenu ($\delta^{18}\text{O}$). Badania zostały sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu celowego nr 2561/C.T12-9/99 pt.: "Wypełnianie pustek podziemnych odpadami przemysłowymi jako sposób minimalizowania zanieczyszczenia środowiska wodnego powodowanego wodami odprowadzanymi z kopalń".

2. Warunki geologiczne i hydrogeologiczne kopalni "Marcel"

Kopalnia "Marcel", jak już wspomniano, leży w południowo-zachodnim obszarze GZW. Do zachodniej części kopalni, która znajduje się w południowym i wschodnim rejonie niecki jejkowickiej, dopływają wody zawierające siarczany. Eksploatacja węgla w tym rejonie obejmuje warstwy porębskie i jakłowieckie. Nadkład karbonu zbudowany jest z utworów czwartorzędowego i trzeciorzędowego. Osady czwartorzędowe mają grubość od kilku do około 20 m, natomiast osady trzeciorzędowe miocenu od kilku do około 140 m. Z takiej budowy geologicznej wynikają warunki hydrogeologiczne panujące w poszczególnych utworach.

Generalnie wody powierzchniowe, wody poziomu czwartorzędowego oraz wody słabo zawodnionego poziomu trzeciorzędowego występujące w soczewkach, czy też utworach piaszczystych, nie mają wpływu na warunki hydrogeologiczne panujące w karbonie. Karboński poziom wodonośny charakteryzuje się w przeważającej części zasobami statycznymi. Jednakże w strefach, gdzie miąższość trzeciorzędowego maleje do kilku metrów, możliwa jest infiltracja wód z powierzchni.

3. Metodyka badań

W latach 1998-1999 przeprowadzono obserwacje skał karbońskich oraz wypływów wód na wszystkich poziomach kopalni, tj.: 200, 400, 600, 800 i 900 m. Pobrano próbki wód oraz niektórych skał w pobliżu miejsc ich wypływu. W wodach analizowano główne składniki chemiczne: chlorki, siarczany, kwaśne węglany, sód, wapń i magnez, zgodnie z polskimi normami, a także jony żelaza ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) kolorymetrycznie w fotometrze SQ300 wzorcem Spectroquat. Ponadto w siarczanach wytrąconych z wód i pobranych ze skał określono skład izotopów siarki ($\delta^{34}\text{S}$) i tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) standardową metodą spektrometrii masowej. Skały analizowano metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (XRF).

Badania chemizmu wód i skał wykonano w Głównym Instytucie Górniczym w Katowicach, a składu izotopowego siarczanów w Pracowni Spektrometrii Mas Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

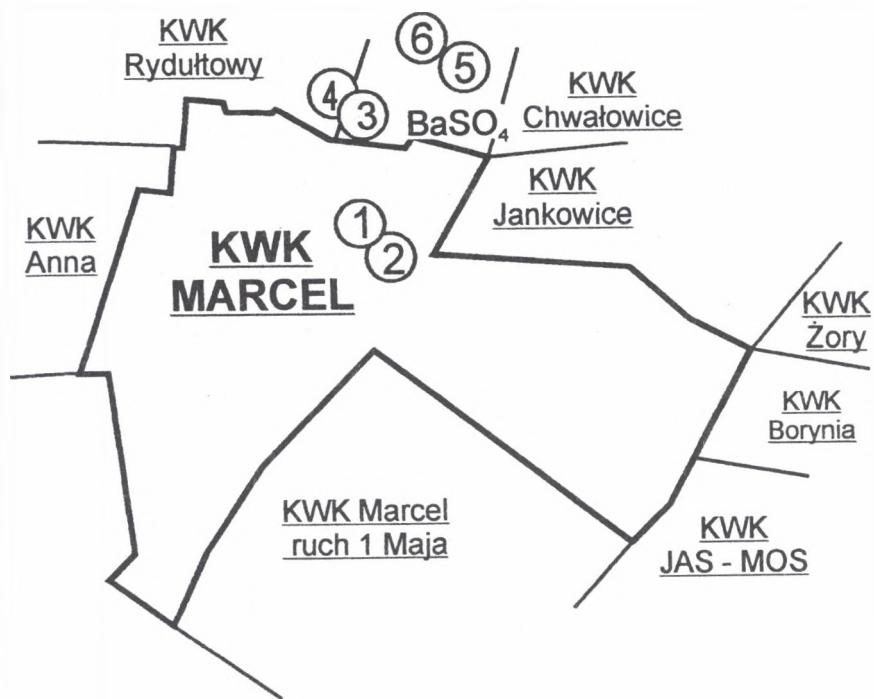
4. Chemizm wód dopływających do części zachodniej kopalni "Marcel"

Analizy wód dopływających w zachodniej części kopalni "Marcel" na poziomy: 200, 400, 600, 800 i 900 m wykazały, że różnią się one składem chemicznym. W wodach zaobserwowano strefowość hydrochemiczną polegającą na wzroście mineralizacji (stężenia chlorków) z głębokością. Na poziomach 200 i 400 m występują wody o mineralizacji od około 1,0 do 1,5 g/dm³, natomiast na poziomie 600 m wody o mineralizacji do 3,5 g/dm³. Na poziom 800 m dopływają wody słone i solanki o mineralizacji od około 24 do 59 g/dm³, a na poziom 900 m już tylko solanki o mineralizacji sięgającej do 215 g/dm³. Przykładowe wyniki analiz wybranych składników chemicznych z wód pochodzących z poszczególnych poziomów przedstawiono w tabeli 1, a miejsca ich pobrania na obszarze górniczym kopalni na rys. 1.

Tabela 1

Zawartość wybranych składników chemicznych wód dopływających na poziomy:
200, 400, 600 i 900 m zachodniej części kopalni "Marcel"

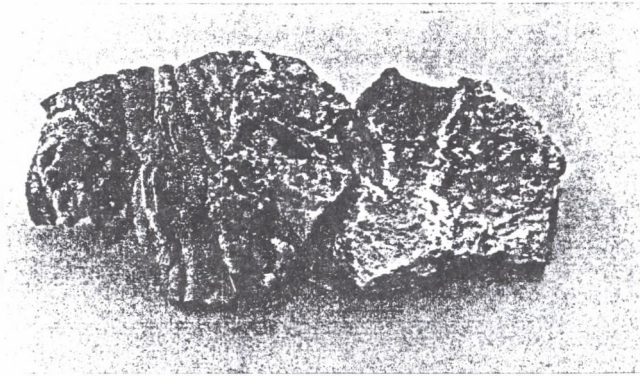
Nr próby	Miejsce poboru wody	Cl ⁻ g/dm ³	SO ₄ ²⁻ mg/dm ³	HCO ₃ ⁻ mg/dm ³	Na ⁺ g/dm ³	Ca ²⁺ mg/dm ³	Mg ²⁺ mg/dm ³	Fe ³⁺ +Fe ²⁺ mg/dm ³
1	Chodnik główny Pokł. 624 poz. 200m	198	555	275	105	214	85	0,03
2	Chodnik pokł. 626/2, Poz. 200 m	156	197	317	215	92	32	< 0,03
3	Przekop równoległy Poz. 400 m	148	380	410	515	76	28	< 0,03
4	Przekop północny poz. 600 m	675	745	910	1015	56	32	< 0,03
5	Kanał ściany M-5, pokł. 703/1-2, poz. 900 m	75150	2940	65	41645	4180	2200	6,8
6	Chodnik ściany M-10, pokł. 703/1-2, poz. 900 m	129990	1560	12	64850	7650	5350	15



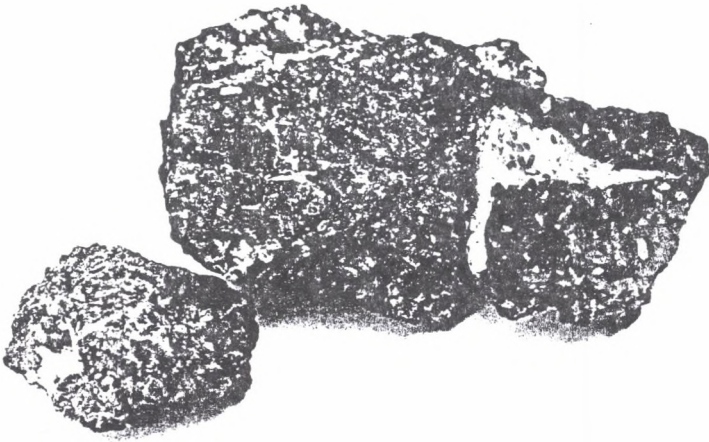
Rys. 1. Obszar górniczy kopalni "Marcel" z miejscami pobrania wód i skał
 Fig. 1. Field of the Marcel Coal Mine with the sampling points

5. Skład chemiczny skał z utworów karbońskich

W czasie pobierania wód na poziomie 200 m w warstwach porębskich w pokładzie 624 stwierdzono skałę węglanową (rys. 3), natomiast na poziomie 900 m w pokładzie 703/1-2 okruszczenia barytowe (rys. 4). Skład chemiczny skały węglanowej przedstawiono w tabeli 2. Wyniki analizy wskazują, że jest to głównie kalcyt. Okruszczenia barytowe występujące w węglu mają skład opisany w tabeli 3.



Rys. 2. Skala węglanowa (kałcyt) z pokładu 624 kopalni "Marcel"
 Fig. 2. Carbonate rock (calcite) from the Marcel Coal Mine



Rys. 3. Baryt w węglu z pokładu 703/1-2 kopalni "Marcel"
 Fig. 3. Specimen of barite from the Marcel Coal Mine

Tabela 2

Skład chemiczny skały węglanowej

Składnik chemiczny	% wag
SiO ₂	0,02
Al ₂ O ₃	0,02
Fe ₂ O ₃	0,16
CaO	72,24
MgO	0,69
Na ₂ O	0,08
K ₂ O	0,03
SO ₃	2,27
P ₂ O ₅	0,15

Tabela 3

Skład chemiczny okruszcowań barytu w węglu

Składnik chemiczny	% _{wag}
BaSO ₄	94,1
CaSO ₄	3,3
SrSO ₄	1,6

6. Skład izotopów siarki i tlenu w siarczanych

Z badanych wód oraz skał strącono siarczany i poddano analizie ich skład izotopowy: siarki ($\delta^{34}\text{S}$) i tlenu ($\delta^{18}\text{O}$). Wyniki przedstawiono w tabelach 4 i 5.

Tabela 4

Skład $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ siarczanów wód kopalni "Marcel"

Nr próbki wody	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ‰
1	+ 3,81	+ 1,37
2	+ 4,18	- 0,72
3	+ 3,96	+ 1,51
5	+ 29,27	+ 16,27
6	+ 25,00	+ 14,04

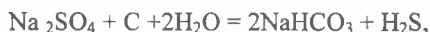
Tabela 5

Skład $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ siarczanów ze skał

Nazwa skały	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ‰
Siarczany skały wę- głanowej (kalcyt)	+ 4,26	+ 1,22
Baryt w węglu	+ 20,24	+ 6,74

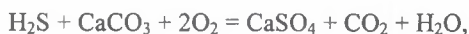
7. Interpretacja wyników

Z badań procesu tworzenia kalcytu wynika, że reakcje, które odgrywają w nim decydującą rolę można opisać następującymi równaniami [np. 4]:



Pierwsza reakcja to desulfatyżacja, która zachodzi pod wpływem węgla występującego w związkach organicznych. W utworach karbońskich zawierających pokłady węgla, w których panują warunki redukcyjne, całkowity rozkład siarczanów jest ułatwiony. W wyniku tego procesu siarczany zostają zredukowane do aktywnego hydrogeochemicznie siarkowodoru. Druga reakcja to kalcytacja, która zachodzi często w wyniku wymieszania wód zawierających znaczne stężenia jonów Na^+ i HCO_3^- z wodami o przewadze jonów Ca^{2+} i Cl^- .

Najczęściej po wytrąceniu kalcytu następują dalsze przemiany hydrogeochemiczne osadu. W obecności tlenu i agresywnego H_2S tworzą się siarczany i piryt zgodnie z równaniami:



Efektom tych procesów jest obecność siarczanów w skale węglanowej.

Mając na uwadze wyżej przedstawione reakcje, do powstania kalcytu w kopalni "Marcel" doszło najprawdopodobniej w wyniku przeobrażenia chemizmu wód w warunkach redukcyjnych górotworu karbońskiego.

Badania składu izotopów siarki i tlenu siarczanów występujących w wodach zachodniej części kopalni "Marcel" na poziomach 200 i 400 m wykazały zbliżone ich wartości wahające się od +3,81‰ do +4,18‰ w przypadku $\delta^{34}\text{S}$ i od -0,72‰ do +1,51‰ w przypadku $\delta^{18}\text{O}$. Na poziomie 200 m stwierdzono skalę węglanową - kalcyt. Z badań składów izotopów siarki i tlenu siarczanów znajdujących się w kalcytynie wynika, że $\delta^{34}\text{S}$ wynosi w nich +4,26‰, a $\delta^{18}\text{O}$ +1,22‰. Skład ten jest praktycznie taki sam jak w wodach wypływających z utworów karbońskich w tym rejonie kopalni. Wartości te wskazują na jedno źródło siarczanów.

W procesie tworzenia kalcytu siarczany uległy redukcji do siarkowodoru pod wpływem związków organicznych zawartych w skałach karbońskich. W przypadku redukcji skład izotopów siarki produktu reakcji - siarkowodoru wzbogaca się w lekki izotop siarki ^{32}S , co powoduje zmianę $\delta^{34}\text{S}$ o około -20‰ [5]. Tak więc siarka będąca źródłem siarczanów zawartych

w kalcycie charakteryzowała się składem $\delta^{34}\text{S}$ około +24‰, Wartość ta jest charakterystyczna dla ewaporatów i minerałów siarczanowych (gipsów i anhydrytów) trzeciorzędu w Polsce i na świecie [np. 2,6,7]. Cementacja skał kalcylem nastąpiła więc najprawdopodobniej po ostatniej transgresji morskiej w trzeciorzędzie.

Na poziomie 900 m w utworach karbońskich zachodniej części kopalni "Marcel" stwierdzono w węglu baryt. Związek ten powstał najprawdopodobniej w wyniku wymieszania wód zawierających siarczany z wodami wzbogaconymi w bar. Siarczan baru stwierdzony w węglu charakteryzuje skład izotopowy: $\delta^{34}\text{S}=+20,24\%$ i $\delta^{18}\text{O}=+6,74\%$. Wartość $\delta^{34}\text{S}$ wskazuje, że siarczany, które go strąciły, pochodziły z rozpuszczania ewaporatów okresu trzeciorzędu. Składy izotopowe charakterystyczne dla siarczanów z tego okresu w GZW określono dla wód wypływających z miocenu w kopalni "Chwałowice" [8]. Skład izotopów siarki $\delta^{34}\text{S}$ wynosi w nich około +21‰, a skład izotopów tlenu $\delta^{18}\text{O}$ około +11‰.

W wodzie z chodnika ściany M-10 w zachodniej części kopalni "Marcel" stwierdzono skład izotopowy siarczanów: $\delta^{34}\text{S}=+25\%$ i $\delta^{18}\text{O}=+14\%$. Zbliżone do tych wartości są składy izotopów siarki i tlenu siarczanów z ewaporatów miocenu zapadliska przedkarpackiego (Wieliczka, Gacki, Piaseczno, Horyniec); $\delta^{34}\text{S}$ w zakresie od +21,6‰ do +24,6‰ i $\delta^{18}\text{O}$ w przedziale od +10,8‰ do +14,4‰ [10].

W wodzie z kanału ściany M-5 skład izotopów siarki w siarczanach wynosił: $\delta^{34}\text{S}=+29,27\%$, a $\delta^{18}\text{O}=+16,27\%$. Występuje w nich prawie 2,5-krotny wzrost $\delta^{34}\text{S}$ w stosunku do $\delta^{18}\text{O}$ w porównaniu z siarczanami wody ściany M-10. Są to zmiany charakterystyczne dla procesu bakteryjnej redukcji siarczanów [11]. Procesy bakteryjne uaktywniają się, gdy woda zostaje wzbogacona w tlen (^{18}O). Woda dopływająca do kanału M-5 mogła zostać do-tleniona w czasie jej dopływu do tego wyrobiska i w tych warunkach nastąpiła aktywność bakteriologiczna.

8. Podsumowanie

Siarczany występujące w skałach i wodach utworów karbonu zachodniej części kopalni "Marcel" pochodzą najprawdopodobniej z ewaporatów zawierających minerały siarczanowe (gips lub anhydryt) okresu trzeciorzędu. Przedostały się one do utworów karbonu z wodami. W wyniku przeobrażenia chemizmu wód, będącego efektem procesów: desulfatacji, wymieszania i wytrącania, na poziomie 200 m w karbonie nastąpiła cementacja skał kalcylem, a

na poziomie 900 m krystalizacja barytu. Badania izotopowe siarczanów ($\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$) wskazały, że osady kalcytu i barytu powstały po ostatniej transgresji morskiej w trzeciorzędzie.

Siarczany będą stale obecne w wodach dopływających do zachodniej części kopalni, aż do wyczerpania się ich zasobów.

Badania izotopów siarki i tlenu siarczanów w wodach i skałach kopalni "Marcel" wskazały, że można na ich podstawie wnikać w naturę procesów współdziałania wód ze środowiskiem skalnym oraz określić okres w którym miały one miejsce.

Podziękowanie

Autorzy serdecznie dziękują Panu prof. dr hab. Stanisławowi Hałasowi za cenne uwagi i dyskusję wyników pracy.

LITERATURA

1. Pluta I.: Siarczany w wodach kopalń Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego, Przegląd Górniczy, nr 7-8, 1999, 1-18.
2. Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I.: The age of sulphur and oxygen isotopes in marine sulphate and their method interpretation. *Chemical Geology*, 28, 1980, 199-259.
3. Pluta I.: Wykorzystanie badań izotopów siarczanów do identyfikacji wód w prognozach zagrożenia wodnego kopalń południowo-zachodniego obszaru GZW. *Przegląd Górniczy*, nr 6, 2000, 18-21.
4. Macioszczyk A.: *Hydrogeochemia*. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1987, 43-83.
5. Thode H.G.: *Stable isotopes in assessment of natural and anthropogenic sulphur in the environment*, John Wiley & Sons Ltd, Ed. By H.R. Krouse and V.A. Grinenko, 1991, 2-25.
6. Bukowski K., Szaran J.: Zawartość tlenu i siarki w anhydrytach z serii solonośnej Wieliczki i Bochni, *Przegląd Geologiczny*, 1997, nr 8, 816-818.
7. Kasprzyk A.: Oxygen and sulfur isotope composition of Badenian (Middle Miocene) gypsum deposits in southern Poland; a preliminary study. *Geological Quarterly*, 1997, T.41, nr 1, 53-60.
8. Pluta I.: Wykorzystanie badań izotopowych siarki i tlenu w siarczanach do identyfikacji ich pochodzenia w wodach kopalni "Chwałowice". *Materiały III Konferencji "Ochrona*

- środowiska w aspekcie gospodarki wodnej i gospodarczego wykorzystania odpadów i metanu w Rybnickim Okręgu Przemysłowym”, *Jastrzębie* 1998, 55-60.
9. Pierre C.: *Evaporites and Hydrocarbons*. Columbia University Press. New York 1988, 300-344.
 10. Parafiniuk J., Hałas S.: Sulfur- and oxygen-isotope composition as the genetic indicator for celestite from the Miocene evaporites of the Carpathian Foredeep, *Slovak Geol. Mag.*, 3, 2, 1997, 131-134.
 11. Ricchiunto T.E., McKenzie J.A.: Initial Reports of the Deep See Drilling Project. 42 (1), 1978, 657-660.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

Abstract

The Marcel Coal Mine is situated in the southwestern part of the Upper Silesian Coal Basin (USCB). Waters flowing into mine working in western part of this coal mine containing sulphates but in the eastern part containing barium. Barium discharged in waters caused problems with sediments in pipes and pump in coal mine and environmental pollution. Specific situation is in the Olza Collector. In this pipeline mine waters discharged from most coal mines of the southwestern part of USCB create deposits, which contain mainly barium sulphate. Purification of mine waters from barium is therefore necessary. The release of barium can be reduced by treating sulphates. Studies of the source of sulphates by the isotopic data: sulphur ($\delta^{34}\text{S}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) were performed.

Sulphates in carbonate rock, barite in coal and mine waters of the western part of the Marcel Coal Mine were investigated. The isotopic composition of sulphur and oxygen in sulphates have been shown that these are originate from mineral deposits (gypsum or anhydrite) of the Tertiary formation. Sulphates flowed into the Carboniferous formation with waters. The changes of chemical composition of waters are caused by the desulphatation process and precipitation of calcite in the rocks at the level 200 m. During the mixing process of waters containing sulphates and barium the crystallization of barite took place. The deposits were created after the last marine transgression in the Tertiary. Sulphates of the western part of the Marcel Coal Mine will remain in water resources until the coal resources are run out. In this case it is important, because is necessary by treating the waters which contain barium.

Studies of isotope data in sulphates are very important tool in recognition of age of the processes between the rocks and waters of the Carboniferous formation in the Upper Silesian Coal Basin.