

Bronisława HANAK,
Politechnika Śląska, Gliwice
Andrzej PORSZKE
Laboratorium Inżynierii Ładowej LABOTEST, Katowice

KIERUNKI PRZEOBRAŻEŃ MINERAŁÓW W STARYCH ZWAŁOWISKACH ODPADÓW POWĘGLOWYCH

Streszczenie. Na przykładzie zwałowiska KWK Siemianowice zbadano skład mineralny odpadów powęglowych ze strefy całkowicie przepalonej. Stwierdzono znaczny stopień przeobrażenia minerałów pierwotnych i obecność licznych nowo powstałych minerałów wtórnych, charakterystycznych dla metamorfizmu termicznego. Są to minerały cechujące się znaczną odpornością na wietrzenie fizyczne i chemiczne.

DIRECTIONS OF ALTERATION OF MINERALS IN OLD COAL MINING WASTE DUMP

Summary. The mineral composition of the coal mining wastes of the Siemianowice Coal Mine was investigated. The samples were taken in the overburned zone. The primary minerals were highly transformed. Moreover lots of secondary minerals typical for thermal metamorphism were observed. These minerals have a big resistance for the physical and chemical weathering .

1. Wprowadzenie

Odpady powęglowe, górnicze i przerobcze zawierają różnej wielkości okruchy skał płonnych, węgla i minerałów tworzących domieszki w węglu. Charakteryzują się dużą zmiennością składu petrograficznego, przy zwykle dominującym udziale ilowców i mułowców [5,11]. W przeszłości niemal jedyną formą utylizacji odpadów było ich deponowanie na zwałowiskach, bez stosowania profilaktyki przeciwozarowej. Z uwagi na to odpady w starych zwałowiskach ulegały nie tylko działaniu procesów naturalnych, jak

np. nieustannie zachodzącemu wietrzeniu fizycznemu i chemicznemu, lecz także intensywnym przemianom termicznym podczas pożarów zwałowisk.

Oddziaływanie termiczne na odpady powęglowe makroskopowo zaznacza się zmianą zabarwienia z szarego (w różnych odcieniach) na beżowe, ceglastoczerwone, brązowe i szarobrunatne, występowaniem żużli powstałych z częściowego lub całkowitego przetopienia materiału skalnego oraz zespojenia poszczególnych fragmentów skalnych ze sobą [8,10].

W składzie mineralnym termicznie przeobrażonych odpadów, z uwagi na ich skład petrograficzny, występują w różnym stopniu przeobrażone minerały ilaste, kwarc, substancje węglową, łuszczyki, w mniejszym stopniu skalenie (plagioklasy), okruchy skalne, siarczki żelaza i minerały akcesoryczne. Ponadto, istotną rolę w składzie mineralnym odgrywają nowo powstałe wysokotemperaturowe składniki, jak: tlenki żelaza (hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), spinele (magnetyt Fe_3O_4 , hercynit FeAl_2O_4 , spinel $\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$), wysokotemperaturowe odmiany krzemianów i glinokrzemianów (α -kwarc, $\alpha\text{-SiO}_2$, trydymit, krystobalit, oliwiny $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, hedenbergit $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, diopsyd $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$, kordieryt $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$), a w szczególności jego odmiana – indialit, mullit $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, sillimanit Al_2SiO_5) [7,8].

Procesy hipergeniczne, zachodzące w zwałowiskach przez cały okres ich istnienia, po ustąpieniu procesów termicznych odznaczają się powstawaniem na powierzchniach okruchów minerałów wtórnych krystalizujących z roztworów, jak: gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, epsomit MgSO_4 lub opisywanych przez Twardowską [15] uwodnionych siarczanów żelaza typu jarosytu $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, melanterytu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kopiapitu $\text{Fe}_{14}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{18} \cdot 63\text{H}_2\text{O}$, halotrychitu $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ i alunogenu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, a także wodorotlenków żelaza. Smith i Shumate [13] wskazują również na występowanie czterowodorowego siarczanu żelazawego $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nie spotykanego w warunkach naturalnych.

Celem niniejszej pracy była identyfikacja i charakterystyka składu mineralnego próbek odpadów powęglowych całkowicie przepalonych, na podstawie wyników badań dyfraktometrycznych i mikroskopowych.

Próbki do badań pobrano ze stref całkowicie przepalonych, rozpoznanych na podstawie obserwacji terenowych dokonanych na zwałowisku KWK Siemianowice. Ponadto zbadano i porównano skład chemiczny ilowców, pochodzących z wyróżnionych w zwałowisku trzech stref o różnym stopniu termicznego przeobrażenia. Uzyskane dane mogą istotnie wpływać na możliwości praktycznego wykorzystania przepalonych odpadów powęglowych zarówno w budownictwie, jak i do rekultywacji i rekonstrukcji terenów zdegradowanych.

2. Charakterystyka zwałowiska odpadów powęglowych KWK Siemianowice

Odpady powęglowe na zwałowisku KWK Siemianowice zdeponowane były do 1956 r. W jego zachodniej części zdeponowane zostały najstarsze odpady powęglowe pochodzące z eksploatacji pokładów 501, 504, 506 i 510 z warstw siódłowych, natomiast w części centralno-wschodniej najmłodsze, pochodzące z eksploatacji pokładów 615 i 620 z warstw porębskich. Eksploatację zwałowiska odpadów powęglowych KWK Siemianowice zaplanowano dwuetapowo. Pierwszy etap, rozpoczęty w 1999 roku, objął zachodnią część składowiska, gdzie występują obecnie odpady o grubookruchowym uziarnieniu i silnym stopniu przeobrażeń termicznych, tworząc przy tym twardą, zespojoną bryłę. Ze względu na bardzo trudną eksploatację metodami mechanicznymi, a jednocześnie zakaz stosowania metod strzałowych, eksploatację w tej części zwałowiska do dnia dzisiejszego zaniechano. Drugi etap rozbiórki tego zwałowiska rozpoczęto w roku 2001; objął on jego centralną i wschodnią część, na której wstępnie oceniono, że zdeponowanych jest ponad 350 tys. ton odpadów. W tej części zwałowiska KWK Siemianowice zdeponowane są odpady, w profilu których wyróżnić można dwie charakterystyczne części – część górną, występującą do głębokości około 10 m od jego powierzchni, składającą się z naprzemianległych warstw przeważnie luźnych odpadów powęglowych o granulacji od bardzo drobnoziarnistej do gruboziarnistej, o zmiennym stopniu przeobrażeń termicznych, oraz część dolną zwałowiska, o miąższości od kilku do kilkunastu metrów, która charakteryzuje się silnym stopniem przepalenia, tworzącą jedną zespojoną bryłę odpadów powęglowych, nie zawierającą luźnych drobnoziarnistych frakcji.

Na podstawie cech makroskopowych odpadów powęglowych w zwałowisku KWK Siemianowice wyróżniono trzy strefy oddziaływania termicznego:

- strefę I zawierającą materiał skalny makroskopowo nie wykazujący cech termicznego oddziaływania, którą stanowi mieszanina odpadów od drobno- do gruboziarnistych. Makroskopowo rozpoznawalne okruchy stanowią przede wszystkim fragmenty ilowców i mułowców oraz nieznaczne ilości węgla. Większość okruchów wykazuje barwę ciemnoszarą, silnie zwięzłą teksturę z często zaznaczającą się podzielną łupkową. Niektóre fragmenty skał pokryte są drobnokrystalicznymi minerałami wtórnymi, świadczącymi o zachodzących procesach hipergenicnych w obrębie tej części składowiska. Poza obecnością nielicznych okruchów skoksowanego węgla, nie obserwowano tu widocznych makroskopowo przejawów oddziaływania termicznego.

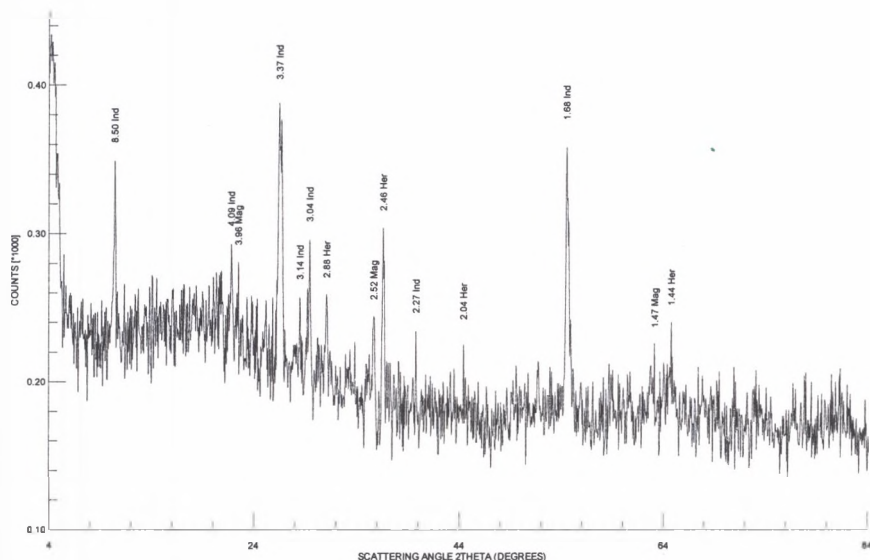
Znaczny udział (około 25% wag.) wykazuje tu luźny materiał drobnoziarnisty pochodzący bądź z degradacji grubszych okruchów powstałych w czasie składowania, bądź z rozkruszenia w wyniku wzbogacania węgla;

- strefę II zawierającą materiał częściowo przepalony o frakcji drobno- i gruboziarnistej, barwy rdzawopomarańczowej z pojedynczymi okruchami skalnymi o barwie brunatnej, bądź jasnokremowej. W składzie petrograficznym tej strefy wyróżniono termicznie zmienione iłowce i mułowce oraz nieznaczną ilość okruchów piaszczowców, a także spoielonych łupków węglowych. W znikomych ilościach obecne są produkty przeobrażeń termicznych tych skał w postaci żużli. Zdecydowana większość okruchów skalnych poza zmianą zabarwienia wykazuje cechy typowe dla tych skał, jedynie w fragmentach skalnych przejawiających wyższy stopień przeobrażeń termicznych stwierdzono spękania i podwyższoną porowatość związaną z ich odgazowaniem. Okruchy te charakteryzują się także ciemniejszymi barwami w odcieniach brunatnych, a ich powierzchnie wykazują często szklisty połysk. Występujące w tej strefie żużle odznaczają się barwą ciemnoszarą, prawie czarną, szklistym połyskiem i bardzo wysoką porowatością, przypominającą teksturę pumeksu. Na powierzchniach okruchów skalnych obserwuje się także krystalizację minerałów wtórnych. W strefie tej obecne są dość liczne, luźne ziarna (około 20% wag.) trudne do identyfikacji makroskopowej z uwagi na małe wymiary;
- strefę III całkowicie przepaloną, składającą się z silnie spieczonego i w znacznym stopniu przetopionego materiału grubookruchowego. Wykazuje on barwy od ciemnobrunatnej, miejscami ciemnoszarej, poprzez odcienie barw czerwonych do jasnokremowych. W składzie petrograficznym odspojonych z warstwy przyspagowej okruchów wyróżniono silnie przeobrażone termicznie fragmenty o pierwotnych cechach iłowców i mułowców oraz piaszczowców. Występują także znaczne ilości porowatych żużli i zbitych spieków, tworzących się na odsłoniętych powierzchniach okruchów. Produkty przeobrażeń skał drobnoziarnistych – iłowców, mułowców charakteryzują się występowaniem podłużnych otwartych spękań, na powierzchni których utworzyły się warstewki spieku o charakterystycznym połysku tłusto-szklistym, lub półmetalicznym. Żużle posiadają zmienne zabarwienie, wysoką porowatość i szklisty połysk. W produktach przeobrażeń piaszczowców obserwuje się stopniowe przetopienie poszczególnych składników aż do przejścia w substancję szklistą o barwie od ciemnobrunatnej do czarnej.

Udział wymienionych stref na odstłoniętych powierzchniach zwałowiska jest zmienny, gdyż występują one w formie nieregularnie zalegających warstw lub nieforemnych dużych skupisk.

3. Skład mineralny i chemiczny termicznie przeobrażonych odpadów powęglowych

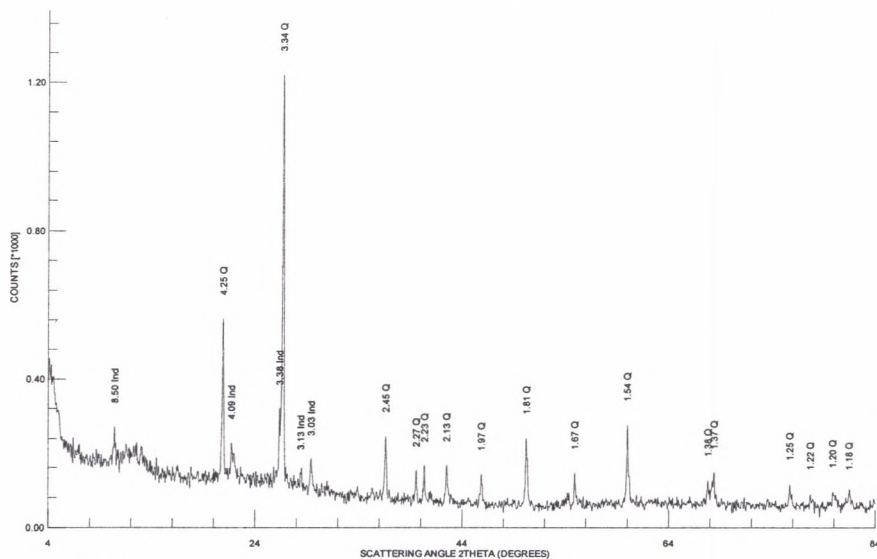
Do podstawowych minerałów tworzących skały ilaste GZW należą między innymi kaolinit $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ i illit $(K,H_3O)Al_2[(OH)_2|AlSi_3O_{10}]$. Analizując próbki termicznie przeobrażonych odpadów metodą dyfraktometryczną, nie stwierdzono jednak charakterystycznych refleksów dla tych minerałów. Można zatem sądzić, że w trakcie oddziaływania wysokich temperatur na te skały nastąpiła ich dehydroksylacja, która dla kaolinitu następuje w przedziale $400 \div 600^\circ C$ (powstaje bezpostaciowy rentgenograficznie bezwodnik – metakaolinit), natomiast dla illitu w przedziale temperatur $550 \div 650^\circ C$. W próbkach termicznie przeobrażonych iłowców ze strefy III na wielu dyfraktogramach dostrzega się refleksy spineli, przede wszystkim hercynitu (linie – 2,88; 2,46; 2,04; 1,44 Å) (rys. 1).



Legenda: Her – hercynit; Ind – indialit; Mag – magnetyt

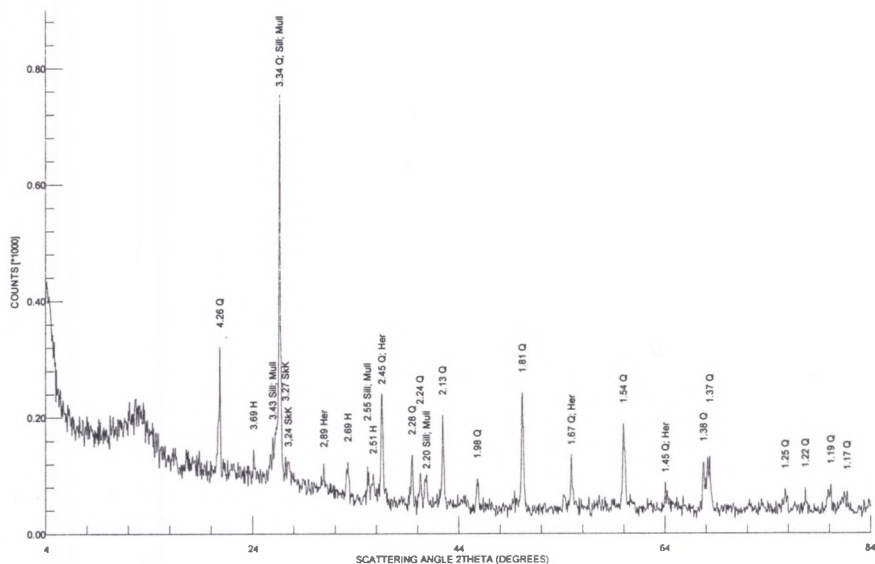
Rys. 1. Dyfraktogram silnie przeobrażonego termicznie iłowca ze strefy III
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the highly transformed claystone from the III zone

Faza spinelowa mogła powstać wg Szymańskiego [14] z przeobrażeń kaolinitu w temperaturze $897 \pm 997^\circ\text{C}$, a także z przeobrażeń illitu, począwszy od temperatury $800 \pm 850^\circ\text{C}$, wzrastająca do $1100 \pm 1200^\circ\text{C}$ i obecna do 1400°C [3,6]. Obok spineli w próbkach tych obserwowano także linie wysokotemperaturowej odmiany kordierytu – indialitu (linie – 8,50; 4,09; 3,37; 3,14; 3,04; 1,68 Å) (rys. 1), krystalizującego najprawdopodobniej ze stopu w temperaturze powyżej 830°C [2], jak również magnetytu (linie – 3,96; 2,52; 1,47 Å) (rys. 1). W termicznie przeobrażonych skałach okrucowych dominującym składnikiem mineralnym jest kwarc, którego refleksy obserwowano na wszystkich dyfraktogramach tych skał (linie – 4,25; 3,34; 2,45; 2,27; 2,23; 2,13; 1,97; 1,81; 1,67; 1,54; 1,8; 1,37; 1,25, 1,22; 1,22; 1,19; 1,18 Å) (rys. 2 i 3). Obserwowane mikroskopowo okrucy kwarcu wykazywały bardzo często siatkę nieregularnych spękań, tworząc charakterystyczne formy brukowe, co może świadczyć o zmianie ich objętości przy przejściu z modyfikacji β -kwarc w odmianę α w temperaturze około 573°C [14] lub w odmianę α -SiO₂ przy ogrzaniu do 950°C [16]. W próbkach o najwyższym stopniu przeobrażeń obserwowano ponadto owalne, wrzecionowate, klinowate i sztyletowate ziarna kwarcu bez wyraźnej siatki spękań lub przy jej całkowitym braku, o znacznie mniejszych rozmiarach. Tak wykształcony kwarc mógł powstać w trakcie ochładzania stopu jako paramorfoza po odmianie α -SiO₂ [16], jak również może stanowić wtórną odmianę krzemionki – trydymit, powstającą w 870°C [1].



Legenda: Ind – indialit; Q – kwarc

Rys. 2. Dyfraktogram silnie przeobrażonego termicznie piaskowca ze strefy III
 Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the highly transformed sandstone from the III zone



Legenda: H – hematyt; Her – hercynit; Mull – hullit; SkK – skałen potasowy; Sill – sillimanit

Rys. 3. Dyfraktogram silnie przeobrażonego termicznie piaskowca ze strefy III
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the highly transformed sandstone from the III zone

Podobnie jak w termicznie przeobrażonych iłowcach, tak i w skałach okruchowych licznie obserwowano występowanie indialitu, identyfikowanego zarówno metodą dyfraktometryczną (rys. 2), jak i mikroskopową. Rzadziej natomiast w skałach okruchowych aniżeli w skałach ilastych identyfikowano hercynit (rys. 3). Obok kwarcu i indialitu w skałach okruchowych bardzo często obserwowano występowanie sillimanitu i mullitu, tworzącego się poprzez krystalizację ze stopu lub rekrystalizację innych składników okruchowych, takich jak miki czy minerały ilaste. Dyfraktometrycznie identyfikowany na podstawie efektów: 3,43; 3,34; 2,55; 2,20 Å (rys. 3). Występowanie tych składników świadczy o temperaturze, jaka musiała oddziaływać na te skały w wyniku pożaru w zwałowisku, wynoszącej w granicach od 900 do 1400°C [4,9,12,14]. O tak wysokiej temperaturze oddziałującej na te skały świadczyć może także powszechnie obserwowany mikroskopowo krystalizujący ze stopu wtórny hematyt, identyfikowany także dyfraktometrycznie (efekty: 3,69; 2,69; 2,51 Å) (rys. 3). W mniejszych ilościach obserwowano także krystalizację fajalitu oraz hedenbergitu. W typowych składnikach skał okruchowych, takich jak: muskowit, biotyt czy skałen, obserwowano mikroskopowo bardzo daleko idące zmiany cech optycznych, co odzwierciedlało się także na dyfraktogramach w postaci zaniku charakterystycznych efektów dla tych minerałów.

Na powierzchniach niektórych fragmentów odpadów powęglowych, niezależnie od strefy z jakiej pochodziły, obserwowano występowanie minerałów krystalizujących z roztworów.

Rozpoznano wśród nich gips oraz epsomit. Minerale te świadczą jednoznacznie o niestających procesach wietrzeniowych, jakie zachodzą w zwałowisku nawet po wygaśnięciu procesów termicznych. Przemiany, jakie zaszły w odpadach w trakcie oddziaływania termicznego, spowodowały utworzenie nowych faz, które charakteryzuje znacznie większa odporność na procesy wietrzeniowe.

Przeobrażenia w kierunku stabilniejszych układów charakteryzuje także porównawcza analiza chemiczna próbek pobranych z różnych stref zwałowiska (tab. 1).

Tabela 1

Podstawowy skład chemiczny termicznie przeobrażonych iłowców ze strefy I, II i III
(wartości podano w % wag.)

Składnik	Skład chemiczny termicznie przeobrażonych iłowców ze strefy		
	I	II	III
SiO ₂	49,17	57,92	62,98
Al ₂ O ₃	23,37	22,27	23,14
Fe ₂ O ₃	15,46	12,22	7,01
FeO	0,01	0,33	0,41
Na ₂ O	1,49	1,18	0,05
K ₂ O	0,10	0,07	0,04
CaO	2,48	1,93	2,06
MgO	1,39	1,34	2,47
SO ₃	śląd.	0,00	0,00
S	0,25	0,03	0,22
Cl ₂	0,08	0,12	0,01
Wilgoć	0,94	0,30	0,00
Straty prażenia	4,33	0,93	0,00
Suma	99,07	98,64	98,39

Analizując podstawowy skład chemiczny iłowców pobranych z różnych stref oddziaływania termicznego zwałowiska, można zauważyć, że wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia termicznego tych skał wyraźnie wzrasta zawartość SiO₂, od ok. 49% w iłowcu ze strefy I, do ok. 63% w iłowcu ze strefy III. Odnotowano tu także wzrost zawartości żelaza Fe²⁺ od 0,01% FeO w próbce ze strefy I aż do 0,41% FeO w próbce ze strefy III, przy jednoczesnym spadku zawartości Fe³⁺ z ok. 15% Fe₂O₃ do ok. 7% Fe₂O₃. Wyraźną tendencję spadkową, w zależności od wzrostu stopnia przeobrażenia termicznego iłowców,

obserwowano także w przypadku wartości takich parametrów, jak: straty prażenia, wilgotność, Na_2O i K_2O . Również zawartość Cl_2 charakteryzuje się mniejszym udziałem w próbce ze strefy III w stosunku do próbek ze strefy I i II. Pozostałe składniki nie wykazują wyraźnych tendencji w zależności od stopnia przeobrażenia termicznego tych odpadów.

4. Podsumowanie wyników badań i wnioski

Odpady powęglowe na starych zwałowiskach wykazują znaczne zróżnicowanie stopnia przeobrażeń termicznych, jak to wynika z badań na przykładzie zwałowiska KWK Siemianowice. Na tej podstawie w zwałowiskach można wydzielić trzy strefy obejmujące powierzchnie zawierające odpady: od nieprzepalonych (strefa I), poprzez częściowo przepalone (strefa II) do całkowicie przepalonych (strefa III).

Procesy termiczne, oddziałujące na odpady sprzyjały tworzeniu się nowych minerałów w skałach pierwotnie ilastych, jak kordieryt (indialit), magnetyt, α -kwarc, α - SiO_2 , wtórne odmiany kwarcu – trydymit. Obecność tych minerałów świadczy o oddziaływaniu na składniki pierwotne temperatury o wysokości co najmniej 850°C .

W skałach okrucowych częsta obecność syllimanitu i mullitu oraz hematytu wskazuje, że składniki pierwotne mogły się przeobrażać pod wpływem temperatury od 900 do 1400°C . Najliczniej występujące w skałach przepalonych nowo utworzone minerały, głównie spinele, syllimanit, kordieryt (indialit), odmiany wysokotemperaturowe kwarcu, są pospolitymi składnikami skał strefy metamorfizmu wysokich temperatur i niskich ciśnień. Charakteryzują się przeważnie wysoką twardością i znaczną odpornością na wietrzenie fizyczne i chemiczne.

Przemianom termicznym odpadów powęglowych towarzyszą zmiany ich pierwotnego składu chemicznego, co pokazały wyniki badań łowców w różnym stopniu przeobrażonych. Najbardziej widoczne zmiany to wzrost zawartości SiO_2 , obniżenie zawartości Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O oraz spadek udziału strat prażenia i wilgotności, wraz ze wzrostem stopnia termicznego przeobrażenia próbek. Należy jednak zaznaczyć, że opisane zmiany składu chemicznego (z wyjątkiem zawartości SiO_2 i strat prażenia) mogą być też częściowo wynikiem pierwotnego zróżnicowania tego składu w łowcach, przed pojawieniem się termicznego oddziaływania.

Z opisanych w pracy zmian składu mineralnego i chemicznego odpadów powęglowych pod wpływem termicznego oddziaływania podczas pożarów na starych zwałowiskach wynika następujący wniosek:

Zmiany składu mineralnego oraz zaobserwowane zmiany składu chemicznego mogą korzystnie wpływać na zachowanie się przepalonych odpadów jako surowca do budownictwa (drogowego, hydrotechnicznego), głównie z uwagi na pojawienie się wysokotemperaturowych minerałów o wysokiej twardości i dużej odporności na wietrzenie.

Zmiany te można uznać także za niekorzystne, jeśli przeobrażone termicznie odpady będą poddawane rekultywacji biologicznej na zwałowiskach i innych terenach zdegradowanych, gdyż mogą utrudniać rozwój procesów glebotwórczych.

LITERATURA

1. Bielankin D.S., Iwanow B.W., Łapin W.W.: Petrografia kamieni sztucznych. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1957.
2. Bolewski A., Manecki A.: Mineralogia szczegółowa. Wydawnictwo PAE, Warszawa 1993.
3. Brindley G.W.: X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London 1951.
4. Brindley G.W., Udagawa S.: High temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties, I, Kaolinite-mica-quartz mixtures with 25% weiter quartz. J. Am. Cer. Soc. 43. No. 2, 1960.
5. Chodyniecka L., Adamczyk Z.: Zmienność mineralogiczna odpadów powęglowych z KWK Jankowice. Zeszyty Naukowe Polit. Śl., seria Górnictwo, z. 253, nr 1371, Gliwice 1997.
6. Grim R.E.: Applied Clay Mineralogy. New York – Toronto – London 1962.
7. Kapuściński T.: Badania mineralogiczne próbek odpadów powęglowych z hałd górniczych. Praca niepublikowana. Archiwum Instytutu Geologii Stosowanej Pol. Śl., Gliwice 1978.
8. Nowak J.: Zmienność składu mineralnego odpadów pod wpływem procesów zachodzących na składowisku nr IV KWK Nowy Wirek. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, nr 116, Wrocław 2006.
9. Pffferkorn G., Ohnemüller W., Urban H.: Untersuchungen zu Feintextur von Ziegeln. TJZ – Zbl. 85, 2/3 1961.
10. Porszke A.: Wpływ zmienności parametrów geotechnicznych odpadów powęglowych na możliwość ich wykorzystania w budownictwie drogowym. Zeszyty Naukowe Polit. Śl., seria Górnictwo, nr 1599, Gliwice 2003.
11. Skarżyńska K.: Odpady powęglowe i ich zastosowanie w inżynierii lądowej i wodnej. Wyd. A R, Kraków 1997.
12. Slaughter M., Keller W.D.: High-Temperature Phases from Impure kaolin Clays. Am.Ceram.Soc.Bull. 38, XII 1959.
13. Smith E.E., Shumate K.S.: Sulfide to sulfate reaction mechanism, Ohio State University Research Foundation, Program Number FWPCA Grand No 14010 FPS, Columbus, Ohio, February 1970.
14. Szymański A.: Mineralogia techniczna. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1997.
15. Twardowska I.: Mechanizm i dynamika ługowania odpadów karbońskich na zwałowiskach. Prace i Studia pod red. Stefana Jarzębskiego nr 25, Wyd. PAN 1981.
16. Wyderko-Deleka M., Bolewski A.: Mineralogia spieków i grudek rudnych. Wydawnictwa AGH, Kraków 1995.