

## КАЛИЕВЫЕ КВАСЦЫ - ПЕРВАЯ НАХОДКА В КИЗЕЛОВСКОМ УГОЛЬНОМ БАССЕЙНЕ

S. S. Potapov, T. N. Moroz, N. G. Maximovich

### POTASSIUM ALUM IS THE SECOND POINT IN KIZEL COAL BASIN

The description of a find first for Kizel coal basin of potassium alum  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  is given. Results of X-ray, IR-spectroscopic and Raman researches of potassium alum are resulted.

В материалах предыдущего семинара «Минералогия техногенеза-2005» нами [4] была описана первая для Кизеловского угольного бассейна и вторая для техногенного объекта находка редкого минерала флюорэллестадита  $Ca_{10}[(SO_4)_3(SiO_4)_3]_6F_2$  (гекс. синг.) — фтористого конечного члена подгруппы эллестадита. Первая находка флюорэллестадита была сделана Б. В. Чесноковым в 1982 г. на северном терриконе шахты № 44 в Челябинском угольном бассейне в районе г. Копейска на Южном Урале. В настоящей статье расскажем еще об одной первой для Кизеловского угольного бассейна находке калиевых квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (куб. синг.), которая была сделана С. С. Потаповым летом 2002 г. во время совместных полевых работ с сотрудниками лаборатории геологии техногенных процессов Естественнонаучного института на отвале шахты «Им. 40 лет Октября» [3]. Здесь с северо-западной подработанной бульдозером стороны отвала обнаружена крупная глыба слежавшегося красного горельника\*, под карнизом которой на площади более  $1\text{ м}^2$  отложились обильные белоснежные слегка влажные почковатые минеральные образования (рис. 1) Следует заметить, что горение отвала было не столь активным. Во всяком случае, на плакоре отвала не обнаружено ни при знаков горения, ни каких бы то ни было фумарольных образований: ни битуминозной коры, ни отложений серы, ни сульфатных кор. Тем не менее, на южной сильно подработанной стороне видно классическое строение горелого отвала с зонами красного горельника и непрогорелыми черными блоками. К слову сказать, калиевые квасцы являются эфемерной, неустойчивой минерализацией; — они, в зависимости от погодных условий, то растворяются, то кристаллизуются вновь. И вид их агрегатов год от года изменяется (рис. 2). Не вызвало сомнений, что белые минеральные образования являются сульфатами. Действительно, рентгенограмма отобранного белого вещества соответствует калиевым квасцам (рис. 3).



Рис. 1. Глыба красного горельника с почковатыми новообразованиями калиевых квасцов. Отвал шахты «Им. 40 лет Октября» Кизеловского угольного бассейна. Съемка 2002 г.



Рис. 2. Общий вид глыбы красного горельника с новообразованиями калиевых квасцов. Там же. Видно некоторое отличие формы выделения квасцов. Съемка 2003 г.

В природе калиевые квасцы встречаются в виде налетов и выполнений трещинок в аргиллитовых породах и бурых углях, содержащих вкрапленность пирита и марказита. Минерал в этих условиях возникает при воздействии на богатые щелочами алюмосиликаты серной кислоты, образовавшейся при выветривании сульфидов. Встречается также в фумаролах и сольфатарах как продукт вулканической деятельности, например, на Везувии. Несмотря на довольно экзотический генезис, в мире калиевые квасцы встречаются довольно широко и в разных обстановках и месторождениях [2]. На Урале калиевые квасцы отмечались в геогенной обстановке начиная с последней трети XVIII в. выдающимися натуралистами П. Палласом, И. Германом, В. Севергиным и достоверно определен В. А. Бечиной в зонах окисления колчеданных руд Блявинского и Гайского месторождений [1]. В техногенных условиях обнаружен в горелых угольных отвалах Кладно (Чехия) и упомянут Б. В. Чесноковым как ограниченно распространенный минерал в фумаролах Челябинского угольного бассейна [7].

В отвалах Кизеловского угольного бассейна калиевые квасцы являются первой находкой. Причем, в отличие от находок их в Челябинском угольном бассейне, калиевые квасцы на отвале шахты «Им. 40 лет Октября» не являются фумарольными образованиями. Генезис калиевых квасцов здесь связан с дренированием сернокислых вод сквозь глыбу обожженного и слегка спекшегося аргиллитового материала (так называемого красного горельника), с разложением богатой щелочами алюмосиликатной матрицы и взаимодействием продуктов разложения с серной кислотой.

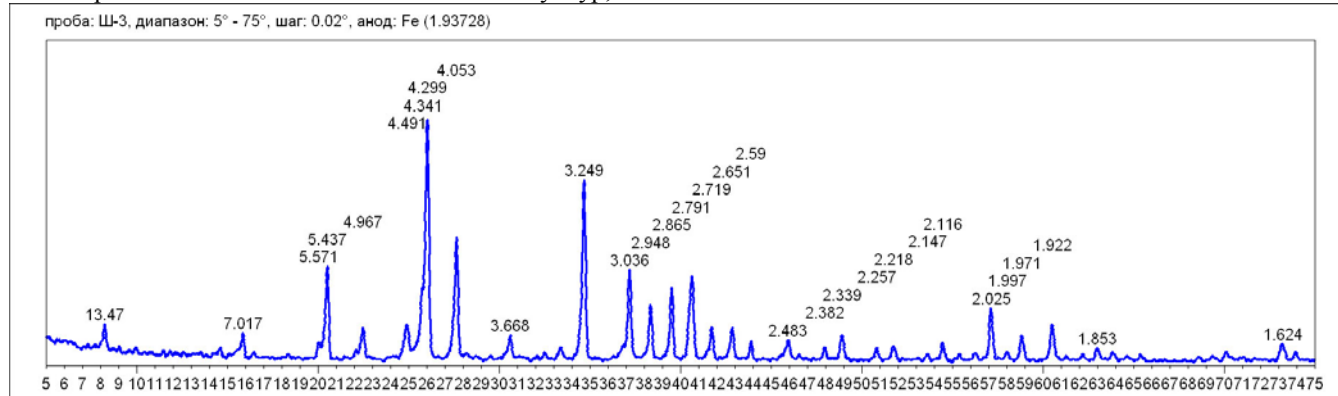


Рис. 3. Рентгенограмма калиевых квасцов с отвала шахты «Им. 40 лет Октября». Дифрактометр ДРОН-2.0;  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Оператор П. В. Хворов (ИМин УрО РАН).

Справедливости ради следует отметить, что калиевые квасцы в горелых отвалах Кизеловского угольного бассейна отмечались ранее сотрудниками лаборатории геологии техногенных процессов Естественнонаучного института [5], но материалы в открытой печати не были опубликованы. История их обнаружения такова. Н. Г. Максимович и А. Ю. Кулаткина в полевой сезон 1988 г. опробовали отвалы Кизеловского угольного бассейна, в частности, шахт «Калинина» и «Ключевская», в основном с точки зрения негативного воздействия на окружающую среду и рассматривали отвалы как мощные источники техногенного загрязнения. Пробы грунта отбирались для проведения из них водных вытяжек с последующим изучением ионного состава. Для этих целей из отвала отбирался чаще дезинтегрированный сыпучий материал. Иногда отбирались куски породы, особенно когда в них наблюдались необычные минеральные образования. В последующем это делалось целенаправленно. Поскольку работали с минеральным субстратом, то планировали изучение не только химического, но и минерального состава горелых отвалов. Зимой 1999 г. Н. Г. Максимович был на стажировке в МГУ, где совместно с В. Г. Шлыковым был проведен рентгеноструктурный анализ проб из шахтных отвалов.

Проба 115 была отобрана 5 июля 1988 г. в районе шахты «Калинина» близ г. В. Губаха в 50 м выше автомобильного моста на правом берегу р. Косьва. В ней визуально четко выделялось две составные части — темная и светлая. Эти части были разделены. Рентгеновский анализ был выполнен у черной части для фракций 0.05—0.1 и 2—3, и в ней установлены: кварц, мусковит, флогопит, каолинит, хлорит, гематит, барит, ярозит. Светлая часть проанализирована без разделения на фракции по крупности, и в ней выявлены три основные фазы: кварц, гематит и калиевые квасцы. Последнему минералу на рентгенограмме отвечают основные линии: 4.296; 4.064; 2.95.

Проба 581 была отобрана 17 августа 1988 г. на горелом и уже не действующем коническом отвале (терриконе) шахты «Ключевская», с северо-восточной части напротив обогатительной фабрики на высоте порядка 2 м по склону. Проба представляла собой белые и светло-зеленые «натечные» минеральные новообразования, формирующие корочки на кусках известняков, или карбонатных пород. В её составе рентгенометрически установлена сульфат-карбонатная ассоциация: алунит, ангидрит, билинит, галотрихит, алуноген, *шестиводный сульфат калия и алюминия* —  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , кальцит, доломит с примесью кварца. *Шестиводный сульфат калия и алюминия* рентгенометрически отмечался и в пробах с отвала шахты «Калинина»; его главные линии на рентгенограммах: 4.66; 4.22; 4.06; 3.77; 3.68; 3.599; 3.17. Можно предположить, что шести водный сульфат калия и алюминия в этих пробах образовался из гипотетических калиевых квасцов при их дегидратации.

Если на отвалах шахт «Калинина» и «Ключевская» сульфаты калия и алюминия, в том числе, и калиевые квасцы встречены в ассоциации со многими другими минералами, то на отвале шахты «Им. 40 лет Октября» калиевые квасцы образуют мономинеральные агрегаты, выросшие на алюмосиликатный субстрат красных горельников, что позволило отобрать их для детальных

Потапов С. С., Мороз Т. Н., Максимович Н. Г. Калиевые квасцы – первая находка в Кизеловском угольном бассейне // Минералогия техногенеза – 2006. – Миасс-Кунгур, 2006. – С.69-77.

исследований. Отобранная монофракция калиевых квасцов с отвала шахты «Им. 40 лет Октября» изучена с помощью метода инфракрасной спектроскопии (ИКС) и метода комбинационного рассеяния света (КРС). ИК- и КР- спектры регистрировались на спектрофотометрах фирмы Bruker FT-IR VERTEX 70 (с использованием метода вакуумного прессования таблеток 1.8 мг навески образца со спектрально чистым KBr) и RFS 100/S с возбуждением КР-спектра линией 1064 нм лазера АИГ:Nd<sup>3+</sup>.

ИК- и КР-спектры исследуемого минерала показаны на рис. 4. В них проявляются характерные для сульфатов полосы. Для свободного тетраэдрического аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в ИК-спектре из четырех колебаний активны только колебания  $\nu_3$  (1105 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_4$  (611 см<sup>-1</sup>), тогда как в КР-спектре активны все четыре колебания. В кристаллическом окружении возможно как расщепление этих колебаний, так и снятие запрета по симметрии с колебаний  $\nu_1$  (983 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_2$  (450 см<sup>-1</sup>). Наиболее интенсивные колебания в ИК-спектре - валентные,  $\nu_3$  SO<sub>4</sub>, расположены в области 950—1200 см<sup>-1</sup>. В спектрах наблюдаются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний сульфат ионов в области 605, 686, 1100 см<sup>-1</sup>. Самая интенсивная ИК-полоса имеет плечи ~1060 и 1190 см<sup>-1</sup>. Имеется интенсивное поглощение в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп, характерное для гидросульфатов. ИК-спектр в основных чертах идентичен спектру KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O.

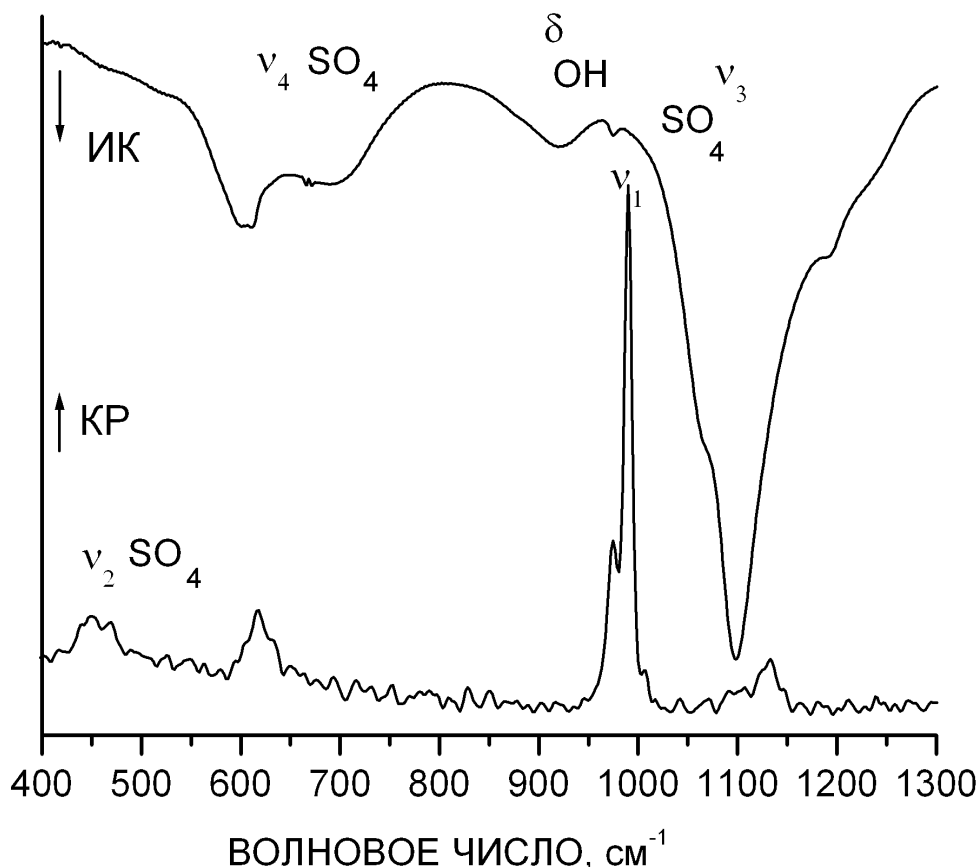


Рис. 4. Инфракрасный спектр (верхняя кривая) и спектр комбинационного рассеяния света (нижняя кривая) калиевых квасцов с отвала шахты «Им. 40 лет Октября».

При нагревании в различных температурных условиях полосы ИК-спектра претерпевают существенные изменения, что говорит о перестройке структуры уже при температуре 70° С и деструкции образца при дальнейшем нагревании (рис. 5). В ИК-спектре исследуемого образца, растертого в этаноле и высушенного при температуре 70° С наблюдаются следующие полосы сульфат-ионов:  $\nu_3$  — широкий не полностью разрешенный триплет с максимумом около 1145 см<sup>-1</sup> и плечами 1220 и 1075 см<sup>-1</sup>, аналогичная по форме полоса  $\nu_4$  в области 600 см<sup>-1</sup>, а также слабая широкая полоса 880 см<sup>-1</sup>. Для KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O характерна потеря 9 молекул воды при 64.5° С. Зарегистрированные в исходном образце деформационные (~1640 см<sup>-1</sup>, 920 см<sup>-1</sup>) и валентные



Потапов С. С., Мороз Т. Н., Максимович Н. Г. Калиевые квасцы – первая находка в Кизеловском угольном бассейне // Минералогия техногенеза – 2006. – Миасс-Кунгур, 2006. – С.69-77.

( $\sim 3390\text{ см}^{-1}$ ,  $2975\text{ см}^{-1}$ ,  $2480\text{ см}^{-1}$ ) колебания ОН групп в ИК-спектрах полностью исчезают при температуре нагрева образца порядка  $180^\circ\text{ С}$ .

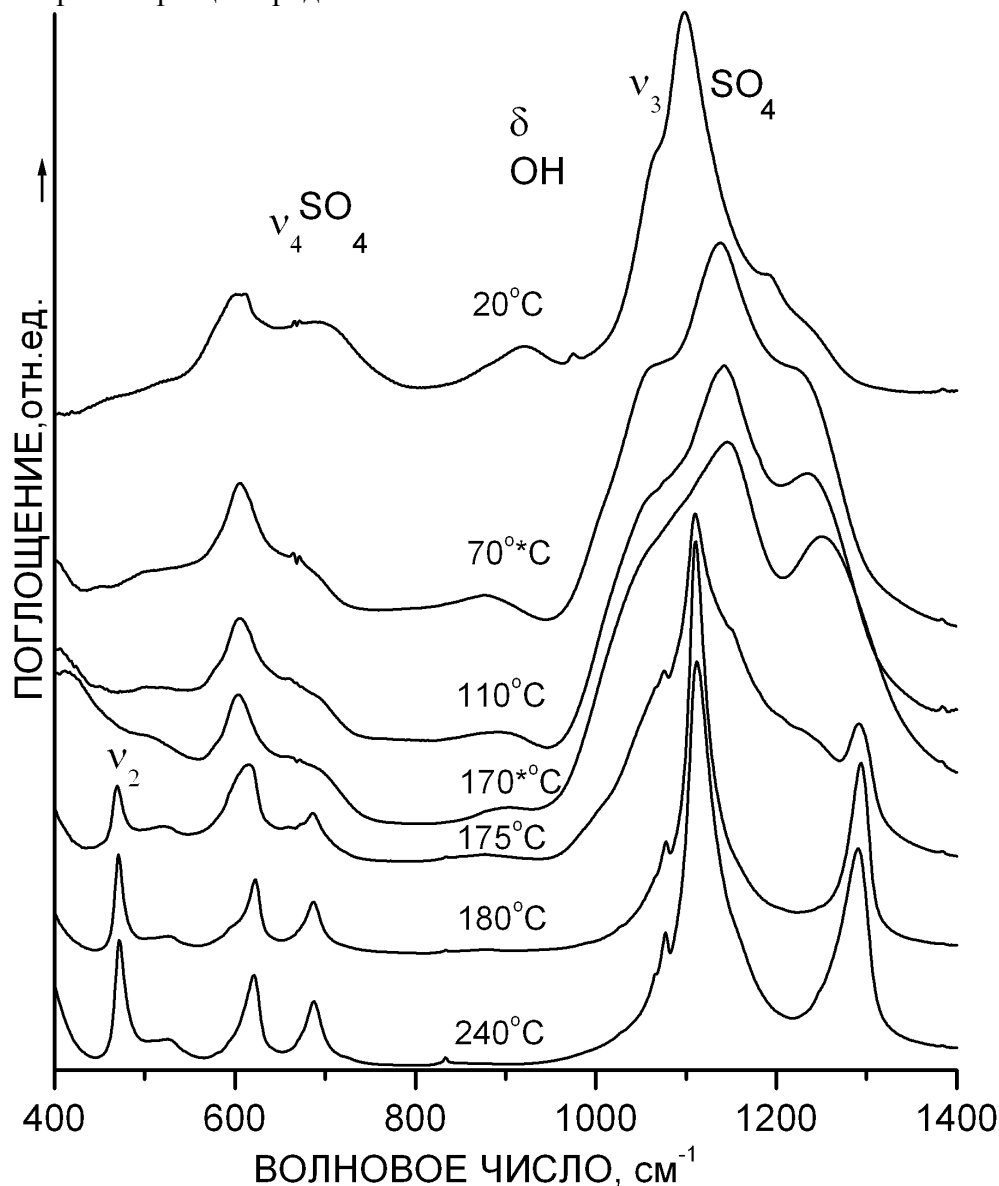


Рис. 5. Инфракрасные спектры калиевых квасцов при нагреве в таблетке KBr.\* — предварительный нагрев исходного образца.

Таким образом, калиевые квасцы в Кизеловском угольном бассейне достоверно установлены на отвалах шахт «Им. 40 лет Октября» и «Калинина» и гипотетически предполагается их образование на отвале шахты «Ключевская».

Авторы благодарят Н. В. Паршину за техническое обеспечение исследований и Д. С. Потапова за помощь при проведении полевых работ, а также П. В. Хворова и В. Г. Шлыкова за съемку рентгенограмм.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-05-64680.*

\* Красный горельник, в отличие от спека (интенсивно горевшего и поэтому превратившегося в буро-красную массу из сварившихся кусков горелых пород), представляет собой менее интенсивно горевшие участки, или слои угольного террикона, сложенные рыхлыми родами от кирпично-красного до розоватого и розовато-желтого цвета в зависимости от степени термической проработки [6].

Потапов С. С., Мороз Т. Н., Максимович Н. Г. Калиевые квасцы – первая находка в Кизеловском угольном бассейне // Минералогия техногенеза – 2006. – Миасс-Кунгур, 2006. – С.69-77.

#### Литература

1. Белогуб Е. В., Щербакова Е. П., Никандрова Н. К. Сульфаты Урала- Миасс: УрО РАН, 2005. 128 с.

2. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С, Пэлач Ч, Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. II, полутом 1 / Под ред. Д. П. Григорьева. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1953. 774 с.

3. Потапов С. С., Блинов С. М. Геоэкологическая ситуация в Кизеловском угольном бассейне на основе изучения техногенных минерализации // Уральский минералогический сборник № 12. Миасс: ИМинУрО РАН, 2002. С. 204-219.

4. Потапов С. С., Мороз Т. Н., Потапов Д. С., Титов А. Т. Флюорэлластадит из Кизеловского угольного бассейна - вторая точка находки в техногенном объекте // Минералогия техногенеза-2005. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 70-77.

5. Разработка методических основ и технологий предотвращения негативных последствий техногенных изменений геологической среды Западного Урала. Отчет о научно-исследовательской работе (заключительный) / Научн. руководитель Н. Г. Максимович. Пермь, 1990. 366 с.

6. Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза).М: Наука, 1991. 152 с.

7. Чесноков Б. В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (Сообщение десятое - обзор результатов за 1982-1996 гг.) // Уральский минералогический сборник № 7. Миасс: ИМин УрО РАН, 1997. С. 5-32.