

ZŁOŻA WĘGLA KAMIENNEGO W POLSCE JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO PIERWIASTKÓW KRYTYCZNYCH

COAL DEPOSITS IN POLAND AS A POTENTIAL SOURCE OF CRITICAL RAW MATERIALS

Justyna Jurek - AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, WGGiOŚ, Katedra Geologii Złóżowej i Górniczej

Oceniono stan przeprowadzonych badań pierwiastków krytycznych w węglu kamiennym. Zwrócono uwagę na konieczność poszerzenia zakresu badań dla uzyskania odpowiedzi na pytanie czy polskie złoża węgla kamiennego można traktować jako potencjalne źródło niektórych pierwiastków krytycznych. Zbadano wstępnie korelację pomiędzy zawartością pierwiastków krytycznych oraz innych składników popiołów węgla kamiennych. Stwierdzono istnienie statystycznie istotnych zależności korelacyjnych między niektórymi pierwiastkami krytycznymi i minerałami ilastymi (glinokrzemianami), siarczkami żelaza oraz związkami fosforu. Należy to jednak zweryfikować dla liczniejszych, reprezentatywnych zbiorów danych.

Słowa kluczowe: węgiel kamienny, pierwiastki krytyczne, korelacja

The state of the study of critical elements in coal conducted so far have been assessed. The necessity to enlarge the scope of the study in order to obtain the answer to the question, whether or not the Polish coal deposits can be regarded as a potential source of selected critical elements have been noted. The correlation between critical raw materials and other components of coal ashes have been initially examined. Statistically significant correlations between certain critical raw materials and clay minerals (aluminosilicates), iron sulfides and phosphate compounds have been found. They should be, however, verified for larger, representative data sets.

Key words: coal, critical raw materials, correlation

Wstęp

Rozwój nowych technologii, głównie branży motoryzacyjnej i elektronicznej jest w znacznej mierze uzależniony od dostępności oraz cen niektórych surowców/kopalin. W celu zapewnienia bezpieczeństwa surowcowego krajów UE, komisja europejska w raporcie *“The Raw Minerals Minerals Initiative-Meeting our critical Needs for growth and jobs in Europe”* z 2008 roku oraz raporcie grupy roboczej *“Raw Minerals Supply Group”* z 2010 roku przedstawiła listę pierwiastków krytycznych, których brak spowodowałby zachwianie gospodarki oraz całkowite uzależnienie od krajów nie wchodzących w jej skład. Pojęcie pierwiastków krytycznych zostało wprowadzone w 2008 roku przez Komitet ds. Kopalin Krytycznych dla Gospodarki Stanów Zjednoczonych [17]. Termin ten został przejęty przez Komisję Europejską. Miano pierwiastków krytycznych otrzymały te surowce/kopalin, których deficyt mógłby mieć istotne konsekwencje ekonomiczne dla całej gospodarki krajów Unii Europejskiej. W raportach dokonano oceny sytuacji surowcowej krajów członkowskich, przedstawiono szereg zaleceń w celu poprawy polityki dostaw strategicznych surowców, aby

zmniejszyć ryzyko ich niedoborów. Ponadto opracowano listę 14 najważniejszych surowców, które uznano za istotne dla gospodarki UE m.in.: **antymon, beryl, kobalt, fluoryt, gal, german, grafit, ind, magnez, niob, metale grupy platyny, pierwiastki ziem rzadkich (REE), tantal oraz wolfram.**

Poszukiwanie obszarów perspektywicznych pozyskiwania pierwiastków krytycznych oraz procesów ponownego ich odzyskiwania stało się jednym z głównych zadań UE. Impulsem do działania w tym kierunku była prowadzona polityka gospodarcza krajów nie wchodzących w skład Unii Europejskiej. Najlepszym tego przykładem są Chiny, które obecnie kontrolują ponad 90% rynku pierwiastków rzadkich oraz są głównym producentem mało znanych pierwiastków m.in. europu, praeodymu, galu, germanu, indu, antymonu czy fluorytu. Pierwiastki te są głównie wykorzystywane w przemyśle samochodowym, w branży elektronicznej, medycznej, telekomunikacyjnej oraz do produkcji tworzyw sztucznych.

W artykule tym zwrócono uwagę na istotność (range), możliwość pozyskiwania niektórych pierwiastków z polskich złóż węgla kamiennego uznanych za krytyczne m. in.: berylu, germanu, kobaltu, molibdenu, wanadu, galu, skandu.

Oceniono stan przeprowadzonych badań w tym zakresie oraz zweryfikowano statystyczną istotność korelacji pomiędzy tymi pierwiastkami.

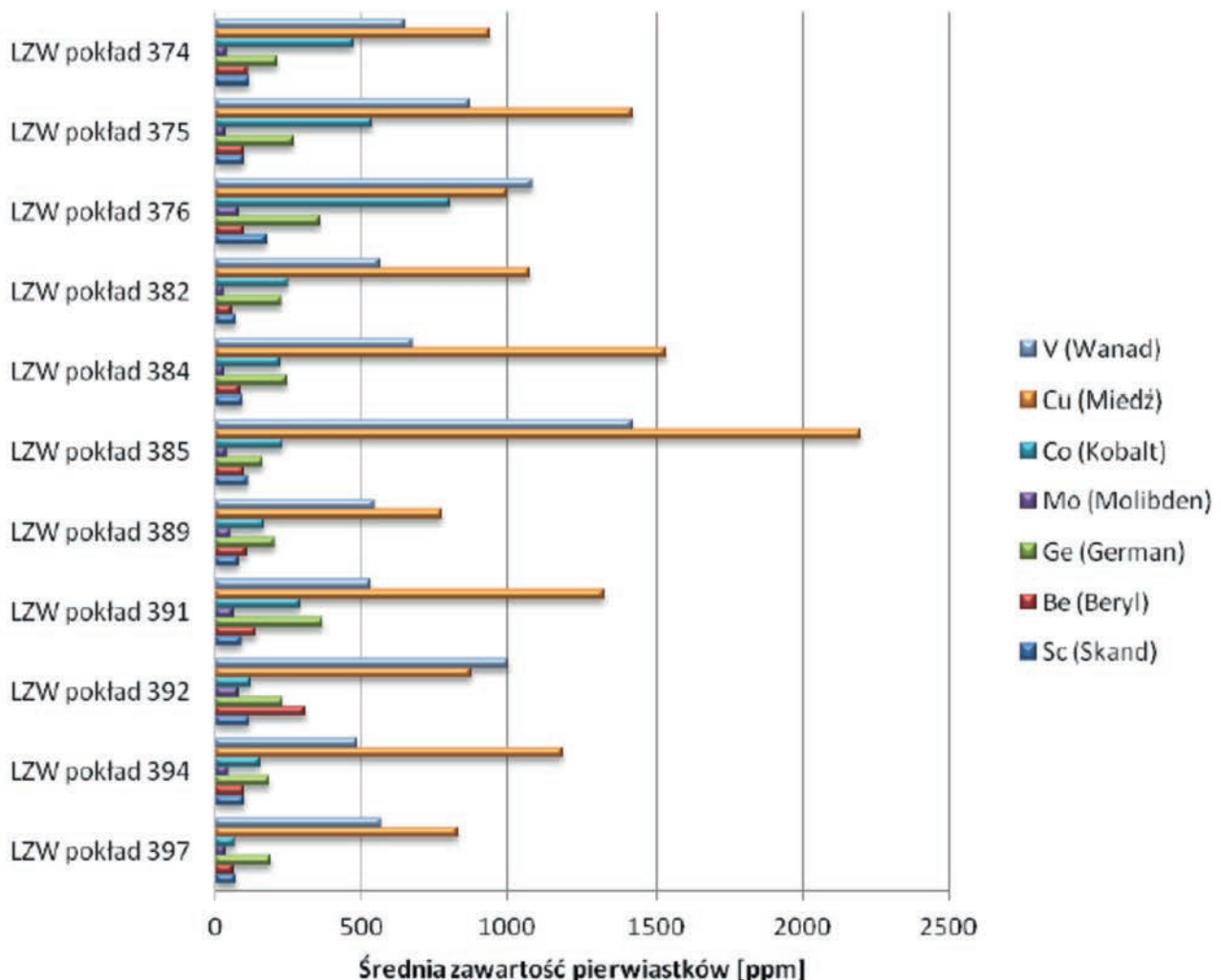
Pierwiastki krytyczne jako podstawa wysoko wyspecjalizowanych technologii

Analiza występowania i zawartości m. in. Be, Ge, Co, Mo, V, Ga, Sc jest w pełni uzasadniona ze względu na niezwykle właściwości i zastosowania tych pierwiastków w przemysłach wysokich technik. **Beryl** stosowany jest do wyrobu okienek do lamp rentgenowskich, w żyroskopach, częściach komputerowych, produkcji tranzystorów, zestawów półprzewodników oraz części mikroelektronicznych [8]. **Skand** wykorzystywany jest głównie w konstrukcjach lotniczych oraz w lampach błyskowych. **Lantan** znajduje zastosowanie w metalurgii oraz w produkcji: katalizatorów samochodowych, nowoczesnych silników elektrycznych, filtrów optycznych, szkła, proszków polerskich, barwników, nawozów, włókien izolacyjnych [16]. **German** znajduje zastosowanie głównie w przemyśle elektronicznym. Używa się go do produkcji elementów półprzewodnikowych (diod, tranzystorów), ogniw słonecznych, mikroczipów jak również wykorzystywany jest w medycynie (chemioterapia) [17]. **Kobalt** stosowany jest do produkcji superstopów, z których tworzone są elementy turbin w odrzutowych silnikach lotniczych, części generatorów energii elektrycznej np. turbiny

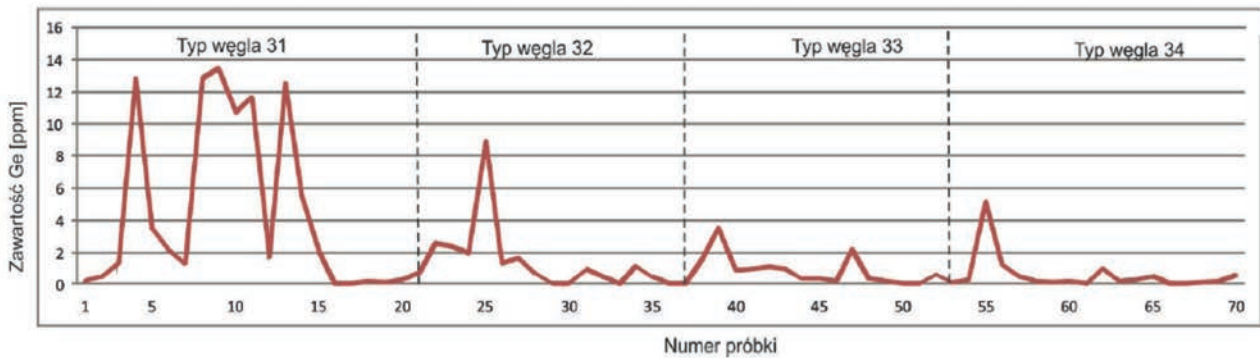
w elektrowniach gazowych. Wykorzystywany jest także do produkcji ostrzy narzędzi skrawających (obróbka metali), szkła, koronek urządzeń wiertniczych, baterii doładowywanych (telefony komórkowe i laptopy), przemysle motoryzacyjnym (napęd hybrydowy) oraz implantów protetycznych [7]. **Wanad** wykorzystuje się w branży motoryzacyjnej (produkcja części samochodowych m.in. silników, resorów, kół zębatach, sworzni) ze względu na jego właściwości, które poprawiają parametry stali, podnosząc jej odporność na ścieranie, uderzenie, rozciąganie i zginanie. Znajduje także zastosowanie w innych dziedzinach m.in.: w transporcie kolejowym, elektrotechnice, radiotechnice oraz przemyśle zbrojeniowym [13]. **Skand** wykorzystywany jest konstrukcjach lotniczych. **Gal** stosowany jest m. in. do produkcji wysokotemperaturowych termometrów, półprzewodników, tranzystorów, laserów, mikroczipów, stopów niskotopliwych, dysków optycznych [17].

Stan badań pierwiastków krytycznych w polskich złożach węgla kamiennego

Historia badań polskich złóż węgla kamiennego pod względem zawartości pierwiastków krytycznych sięga ponad 50 lat. Naukowcy, którzy zajmowali się tą problematyką to m. in.: Winnicki (1964), Cebulak, Rózkowska (1983), Plewa (1990), Rózkowska, Parzentny (1990), Parzentny (2008), Smółka-Danielowska (2010), Smakowski (2011), Smakowski,

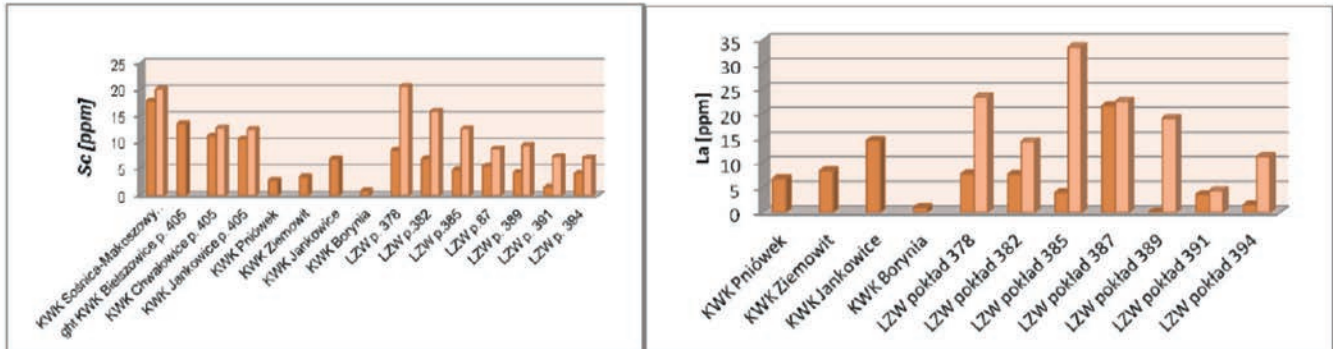


Rys. 1. Średnia zawartość pierwiastków krytycznych w popiołach węgla LZW (Źródło danych: Plewa, 1990)
Fig. 1. Average concentrations critical raw materials in the Lublin Coal Basin (Source of data: Plewa, 1990)



Rys. 2. Zawartość germanu w pokładzie 510 w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (Źródło danych: Winnicki, 1964)

Fig. 2. The content of Ge rmanium in coal of seam 510 in Upper Silesian Coal Basin (Source of data: Winnicki, 1964)



Rys. 3. Zawartość skandiu i lantanu w węglach z wybranych kopalń w Polsce (Źródło danych: Całus-Moszeko, Białecka 2013)

Fig. 3. Concentrations Sc and La in the polish coal deposits (Source of data: Całus-Moszeko, Białecka 2013)

Galos (2011), Radwanek-Bąk (2011), Całus-Moszeko (2012), Całus-Moszeko, Białecka (2013).

Ważniejsze wyniki dotychczasowych badań podsumowano w formie zgeneralizowanej w poniższych punktach:

- Badania węgla kamiennego wykonane już w 1964 roku przez Winnickiego dowiodły, że zawartość germanu jest uzależniona od stopnia uwęglenia węgla (wraz ze wzrostem uwęglenia spada zawartość germanu). Jego tezę zilustrowano na rysunku 2.
- Pozyskiwanie pierwiastków krytycznych z popiołów węgla jest najbardziej perspektywicznym kierunkiem. Tezę tę potwierdzają dotychczasowe wyniki badań, w których stwierdzono wyższą koncentrację tych pierwiastków w popiole węgla niż w samym złożu (*in situ*) [2, 15, 18]. Już w 1987 roku wątek wykorzystania popiołów poruszył Hycnar, który zwrócił uwagę na możliwość wykorzystania popiołów lotnych do produkcji koncentratów metali, mając na uwadze racjonalne wykorzystanie surowców. Hycnar zwrócił uwagę na zasadność selektywnego składowania popiołów, co umożliwi wykorzystanie ich w przyszłości [6].
- W węglu kamiennym Górnego Śląska stwierdzono występowanie kobaltu, szacując jego zasoby na 400 tys. ton oraz znaczne ilości silnie rozproszonego wanadu. Zaobserwowano również podwyższone zawartości berylu w popiołach węgla kamiennych GZW, szacując jego zasoby na około 97 tys. ton [19].
- Obecnie w Polsce nie prowadzi się odzysku pierwiastków krytycznych z węgla i produktów jego spalania. Zapotrzebowanie kraju na pierwiastki krytyczne w większości pokrywane jest importem.
- Rozpatrując złoża węgla kamiennego jako potencjalne źródło pierwiastków krytycznych bardziej perspektywiczne jest Lubelskie Zagłębie Węglowe aniżeli Górnośląskie

Zagłębie Węglowe. Potwierdzają to wyniki dotychczasowych badań [2, 14, 22]. Ich rezultat w formie wykresów przedstawiono na rysunku 1 i 3.

- Brak jest opracowanej technologii pozyskiwania pierwiastków krytycznych ze stałych i ubocznych produktów spalania krajowych węgla kamiennych.

W ramach dotychczasowych badań, z uwagi na skromne z reguły liczebnościowo zbiory danych, nie było możliwe dokonanie opisu i modelowania struktury zmienności przestrzennej pierwiastków krytycznych np. przy zastosowaniu metod geostatystycznych. Brak jest również oceny błędów procesu opróbowania złóż węgla prowadzonego dla oznaczenia zawartości tych pierwiastków, które mogą znacząco rzutować na dokładność szacowania ich zasobów [9, 10]. Na swoje kompleksowe opracowanie czeka również zagadnienie metodyki szacowania zasobów i zasad ich dokumentowania [12].

Badanie korelacji

Próbę zbadania siły korelacyjnego związku zawartości niektórych pierwiastków krytycznych oznaczonych w popiołach węgla Lubelskiego Zagłębia Węglowego oraz Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (*kopalnie: Anna, Zofiówka, Sośnica-Makoszowy, Chwałowice, Jankowice, Pniówek, Ziemowit, Borynia*) przeprowadzono za pomocą współczynników korelacji parametrycznej Pearsona oraz korelacji nieparametrycznej Spearmana. Kierując się klasyfikacją Niecica [11] za korelacje wartości zainteresowania uznano te, dla których wartości współczynnika korelacji były większe od 0,3 pod warunkiem, że były one jednocześnie statystycznie istotne na poziomie istotności $\alpha=0,05$. W obliczeniach wykorzystano dane z Lubelskiego Zagłębia Węglowego zawarte w pracach Plewy [15], Całus-Moszeko i Białeckiej [2] oraz z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego przedstawione pracach Winnickiego [23], Ratajczaka [18] oraz

Całus-Moszek i Białeckiej [2].

Na podstawie wyników analizy korelacji (tab. 1) dla danych z popiołów węgla LZW stwierdzono statystycznie istotną korelację (współczynnik korelacji Pearsona 0,6-0,76) pomiędzy parami pierwiastków: Sc - Mo, Sc - Co, Sc-V, Be - Mo, Ge - Co.

Korelacja przeprowadzona na podstawie 68 prób dla

popiołów węgla GZW pomiędzy zawartością germanu i wytypowanymi składnikami (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3) wykazała zależność między Ge i SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (tab. 2). Na tej podstawie można domniemywać powiązania germanu z obecnością minerałów ilastych (glinokrzemiany uwodnione). Znak ujemny przed współczynnikiem korelacji pomiędzy Ge a SiO_2 , Al_2O_3 informuje, że wzrostowi zawartości glinokrze-

Tab. 1. Korelacje zawartości pierwiastków krytycznych w popiołach węgla LZW (wyróżniono wartości istotne statystycznie dla $p < 0,05$)

Tab. 1. Correlations critical raw materials content in fly ash in the Lublin Coal Basin (significant values marked)

Parametr [ppm] N=11	Współczynniki korelacji											
	Be		Cu		Ge		Mo		Co		V	
	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona
Sc	0,427	0,241	0,164	0,047	0,191	0,439	0,473	0,661	0,482	0,756	0,636	0,614
Be	1	1	-0,136	-0,181	0,209	0,110	0,582	0,658	0,073	-0,173	0,027	0,271
Cu			1	1	0,136	-0,110	-0,318	-0,321	0,364	0,177	0,100	0,571
Ge					1	1	0,191	0,575	0,582	0,623	0,255	-0,019
Mo							1	1	0,018	0,306	0,100	0,289
Co									1	1	0,282	0,329
V											1	1

Objaśnienia: - 0,5-0,7 – korelacja słaba - 0,7-0,9 – korelacja wyraźna (wg Niecica [11])

Tab. 2. Wyniki korelacji pomiędzy Ge a innymi składnikami popiołów węgla GZW (wyróżniono wartości istotne statystycznie dla $p < 0,05$)

Tab. 2. Results correlations between Germanium and other elements fly ash in the Upper Silesian Coal Basin (significant values marked)

Parametr [% wag] N=68	Współczynnik korelacji											
	SiO_2		Al_2O_3		Fe_2O_3		CaO		MgO		SO_3	
	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona
Ge	-0,348	-0,320	-0,405	-0,392	0,531	0,296	0,192	0,302	0,154	0,275	0,198	0,192

Objaśnienia: - 0-0,3 – brak korelacji - 0,3-0,5 – korelacja bardzo słaba - 0,5-0,7 – korelacja słaba (wg, Niecica [11])

Tab. 3. Wyniki korelacji zawartości pierwiastków krytycznych w popiołach polskich złóż węgla kamiennego (wyróżniono wartości istotne statystycznie dla $p < 0,05$)

Tab. 3. Results correlations critical raw materials content in fly ash polish coal deposits (significant values marked)

Parametr N=5 [ppm]	Współczynnik korelacji																	
	Co		Cu		La		Ce		Sm		Eu		Tb		Yb		Lu	
	S*	P*	S*	P*	S*	P*	S*	P*	S*	P*	S*	P*	S*	P*	S*	P*	S*	P*
Be	0,90	0,89	0,90	0,71	0,90	0,70	0,30	-0,10	0,30	0,19	0,80	0,49	0,67	0,56	0,98	0,82	0,80	0,44
Co	1	1	1,00	0,95	0,70	0,74	-0,10	-0,17	-0,10	-0,01	0,50	0,42	0,31	0,35	0,98	0,95	0,50	0,42
Cu			1	1	0,70	0,65	-0,10	-0,21	-0,10	-0,15	0,50	0,36	0,31	0,16	0,98	0,93	0,50	0,35
La					1	1	0,60	0,54	0,60	0,61	0,90	0,82	0,87	0,81	0,82	0,86	0,90	0,90
Ce							1	1	1,00	0,92	0,80	0,71	0,82	0,74	0,10	0,10	0,80	0,81
Sm									1	1	0,80	0,84	0,82	0,92	0,10	0,21	0,80	0,86
Eu											1	1	0,87	0,89	0,67	0,65	1,00	0,96
Tb													1	1	0,50	0,51	0,87	0,91
Yb															1	1	0,67	0,65
Lu																	1	1

Objaśnienia: - 0,7-0,9 – korelacja wyraźna, - 0,9-1 – korelacja bardzo wyraźna (wg, Niecica [11])

S*- nieparametryczny współczynnik korelacji: Spearmana

P*- parametryczny współczynnik korelacji Pearsona

Tab. 4. Korelacja pomiędzy zawartością pierwiastków krytycznych a innymi składnikami popiołów polskich złóż węgla kamiennego (wyróżniono wartości istotne statystycznie dla $p < 0,05$)

Tab. 4. Correlations between critical raw materials and other elements fly ash polish coal deposits (significant values marked)

Parametr N=5 [ppm]	Współczynnik korelacji							
	CaO		MgO		MnO		P ₂ O ₅	
	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona	Spearmana	Pearsona
Cu	0,60	0,59	-0,60	-0,51	-0,34	-0,44	0,98	0,99
Mo	0,10	-0,22	-0,40	-0,73	-0,89	-0,95	0,82	0,66
La	0,90	0,74	0,00	0,21	0,11	0,11	0,56	0,60
Nd	-0,15	-0,17	0,98	0,79	0,23	0,31	-0,55	-0,60
Yb	0,67	0,73	-0,41	-0,17	-0,29	-0,22	0,92	0,89

Objaśnienia: ■ - 0,7-0,9 – korelacja wyraźna ■ 0,9-1 – korelacja bardzo wyraźna (wg Niecia [11])

mianów towarzyszy spadek średnich zawartości germanu. Istnienie statystycznie istotnej korelacji pomiędzy germanem i Fe₂O₃ (współczynnik Spearmana równy 0,53) może świadczyć o związku niektórych pierwiastków krytycznych z siarczkami żelaza. Podobne analizy odnoszące się do pierwiastków ziem rzadkich wykonał Hower i Querol, których rezultatem było stwierdzenie związku REE z minerałami ilastymi i związkami fosforu [2].

Zbadano również zależność korelacyjną pomiędzy Cu, Mo, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu a innymi składnikami popiołów SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, P₂O₅ (tab. 3) w oparciu o wyniki oznaczeń składu chemicznego popiołów [18]. Badanie przeprowadzono dla bardzo skromnego zbioru danych liczącego 5 próbek, dlatego uzyskane wyniki należy traktować jako orientacyjne. Analiza wykazała dodatnią, bardzo wyraźną siłę związku korelacyjnego pomiędzy parami składników: Cu - P₂O₅, Yb - P₂O₅, La - CaO, Nd - MgO oraz ujemną, bardzo wyraźną korelację pomiędzy Mo - MnO. Stwierdzono wyraźny związek pomiędzy pierwiastkami krytycznymi a P₂O₅ co może wskazywać na związek tych pierwiastków z związkami fosforu, potwierdzając spostrzeżenia Howera [2]. Wysoką korelację zaobserwowano również pomiędzy: Be - Co, Be - Cu, Be - Yb, Co - Cu, Co - Yb, Cu - Yb, La - Eu, La - Lu, Ce - Sm, Sm - Tb, Sm - Eu, Eu - Tb, Eu - Lu (tab. 4). Zależności te związane są prawdopodobnie z współwystępowaniem tych pierwiastków w kompleksach metaloorganicznych w węglu. Bardzo wyraźna korelacja ($r > 0,9$) kobaltu z miedzią wynika z współwystępowania tych pierwiastków.

Znaczna część przeprowadzonych analiz korelacji była nieistotna statystycznie. W przypadkach, w których stwierdzano istnienie statystycznie istotnej zależności, współczynniki korelacji Spearmana były wyższe od współczynników korelacji Pearsona. Wynika to z właściwości współczynnika Spearmana, który jest bardziej odporny na wartości odstające w zbiorze danych. Ponadto testowanie statystycznej istotności

współczynnika korelacji Spearmana nie wymaga założenia o normalności rozkładu korelowanych zmiennych.

Podsumowanie

Dotychczas przeprowadzone badania polskich złóż węgla kamiennego nie są wystarczające dla wiarygodnej oceny zasobów pierwiastków krytycznych w węglu oraz produktach jego spalania. Brak jest badań opisujących strukturę zmienności pierwiastków krytycznych oraz ich rozmieszczenie w węglonośnej serii złożowej. Opracowania wymagają ponadto metodyka opróbowania pokładów węgla dla oznaczania zawartości pierwiastków krytycznych, metodyka szacowania ich zasobów oraz zasady ich dokumentowania. Kompleksowe badania złóż perspektywicznych, prowadzące do oceny zasobów i rozmieszczenia pierwiastków krytycznych są niezbędne do określenia odpowiedniej technologii ich odzysku.

Przeprowadzone badania korelacji wykazały związek pierwiastków krytycznych z minerałami ilastymi (glinokrzemianami), siarczkami żelaza oraz minerałami fosforu.

Wysokie korelacje ($r > 0,9$ i $0,7 < r < 0,9$ dla $p < 0,05$) stwierdzono pomiędzy: Be - Co, Be - Cu, Be - Yb, Co - Cu, Co - Yb, Cu - Yb, La - Eu, La - Lu, Ce - Sm, Sm - Tb, Sm - Eu, Eu - Tb, Eu - Lu, Cu - P₂O₅, Yb - P₂O₅, La - CaO, Nd - MgO, Mo - MnO. Ich modele regresji mogą posłużyć do predykcji zawartości pierwiastków.

Większość otrzymanych wyników ze względu na zbyt małą liczbę danych należy jednak traktować jako przybliżone. Z tego powodu konieczne jest powtórzenie badań na reprezentatywnych zbiorach danych dla zweryfikowania wiarygodności uzyskanych zależności korelacyjnych.

Mając na uwadze fakt, że Polska posiada największe zasoby węgla kamiennego spośród krajów członkowskich UE, wykonanie rozszerzonych badań pierwiastków krytycznych występujących w węglu kamiennym i produktach jego spalania może się przyczynić do rozszerzenia oferty surowcowej polskich zakładów górniczych i przetwórczych na rynku europejskim oraz umocnić pozycję naszego kraju w Unii Europejskiej.

Literatura

- [1] Całus-Moszek J., *Występowanie metali ziem rzadkich w warunkach polskich węgla kamiennych*. Praca z działalności statutowej GIG, Główny Instytut Górnictwa (niepublikowana), Katowice, 2012
- [2] Całus-Moszek J., Białecka B., *Analiza możliwości pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 29, z. 1, 2013
- [3] Cebulak S., Różkowska A., *Korelacja pokładów węgla w Centralnym Regionie Węglowym na podstawie badań geochemicznych*. Kwart. Geolog., t. 27, 1983
- [4] *Committee on Critical Mineral Impacts on the U. S. Economy-Minerals, Critical Minerals and the U.S. Economy- Committee on Earth Resources*, National Research Council of National Academies- Washington (D.C.) USA, 2008
- [5] *Critical raw materials for the UE- Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*. EU Commission Enterprise and Industry, 2010
- [6] Hycnar J., *Metody wydzielania koncentratów metali z popiołów elektrownianych*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, nr 19, 1987
- [7] Lewicka E., *Kobalt- wyjątkowy metal wielu zastosowań*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 23, z. 2, 2007
- [8] Madej M., *Beryl i jego związki – występowanie, zastosowanie i ocena narażenia*. Bezpieczeństwo Pracy - Nauka i Praktyka nr 5, 1999
- [9] Mucha J., Wasilewska M., *Ocena błędów opróbowania złóż – statystyczny niezbędnik geologa górniczego*. Górnictwo Odkrywkowe, nr 2-3, 2009
- [10] Mucha J., Wasilewska-Błaszczak M., *Opróbowanie złóż do badań chemicznych i jego dokumentowanie – oczekiwania i rzeczywistość*. Górnictwo Odkrywkowe, Wrocław, R. LIV, nr 2, 2013
- [11] Nieć M., *Geologia kopalniana*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, s. 300, 1990.
- [12] Nieć M., Kurek S., Preidl M., *Zagadnienia dokumentowania zawartości pierwiastków śladowych w złożach węgla*. Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalni stałych, Wyd. AGH, Kraków, 1990
- [13] Nowak, M., *Vanad*. Niedziałki, nr 2/99 (30), 1999
- [14] Parzentny H., *Variability of La, Sc, Th, and U contents in bituminous coals of formation in coal basin (LCB)*. Transactions of the VSB Technical University of Ostrava Civil Engineering Series 2, 2008
- [15] Plewa M., *Pierwiastki śladowe w węglu Lubelskiego Zagłębia Węglowego*. Mat. II Seminarium Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalni stałych, Wyd. AGH, Kraków, 1990
- [16] Podbiera – Matysik K., Gorazda K., Wzorek Z., *Kierunki zastosowania i pozyskiwania metali ziem rzadkich*. Czasopismo Techniczne. Chemia, Politechnika Krakowska, z. 16, 2012
- [17] Radwanek-Bąk B., *Zasoby kopalni Polski w aspekcie oceny surowców krytycznych Unii Europejskiej*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t.27, z. 1, 2011
- [18] Ratajczak T., Gawel A., Górniak K., Muszyński M., Szydłak T., Wyszomirski P., *Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgla kamiennych i brunatnych*. Polskie Towarzystwo Mineralogiczno- Prace Specjalne, z. 13, 1999
- [19] Smakowski T., Ney R., Galos K., red., *Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2008*. Wydawnictwo IGSMiE PAN, 2010
- [20] Smakowski T. J., *Surowce mineralne- krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski*. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią. PAN nr 81, 2011
- [21] Smakowski T., Galos K., *Bilans Gospodarki Surowcami mineralnymi Polski i Świata 2009*. IGSMiE PAN, Kraków, 2011
- [22] Smółka- Danielowska D., *Rare earth elements in Ely ashes created Turing the coal burning process in certain coal-fired Power plants operating in Poland – Upper Silesian Industrial Region*. Journal of Environmental Radioactivity 101/11, 2010
- [23] Winnicki J., *German a nieorganiczna substancja mineralna w węglu pokładu 510 w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym*. Prace GIG 18 (1964). Komunikat nr 354, 1964



Fot. Andrzeja Borowicz

Szurpiły - składowisko rdzeni