

Justyna AUGUŚCIK*

Przegląd metod oznaczania i szacowania zasobów germanu w polskich złożach węgla kamiennego

Streszczenie: W artykule przedstawiono dotychczas stosowane metody oznaczania i szacowania zasobów germanu oraz innych pierwiastków śladowych występujących w polskich złożach węgla kamiennego. Analiza opracowań publikowanych pozwoliła przedstawić prawidłowości występowania stref z podwyższoną zawartością germanu. Zwrócono uwagę na mankamenty w opisie opróbowania w dotychczasowych publikacjach. Zaproponowano wykorzystanie do szacowania zasobów pierwiastków krytycznych wcześniej niestosowanych do tego celu metod geostatystycznych. Przedstawiono planowany przebieg procesu badania germanu dla potrzeb szacowania jego zawartości i zasobów.

Słowa kluczowe: german, pierwiastki krytyczne, węgiel kamienny, geostatystyka

Review of Methods of Assaying and Resources Estimation of Germanium in Coal Deposits of Poland

Abstract: In the paper, existing methods of evaluation of Germanium and other trace elements in Polish coal deposits are presented and discussed. It was possible to present rules and principles of occurrence of zones of higher Germanium contents on the basis of available publications. It has been proposed to apply geostatistical methods (not used before) for evaluation of critical raw materials. The full course of the estimation of Germanium contents and its resources in Polish coal deposits has been presented. The attention has been paid on drawbacks of sampling description in available publications.

Key words: germanium, critical raw materials, coal, geostatistics

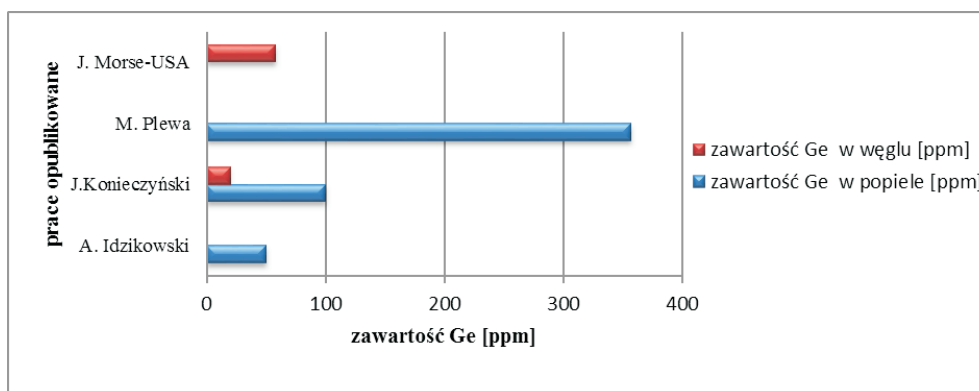
* Mgr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, WGGiOŚ, Katedra Geologii Złożowej i Górniczej, Kraków.

Wprowadzenie

W substancji organicznej węgla i jego przerostach płonnych oprócz składników podstawowych występuje cały szereg pierwiastków określanych jako śladowe. Należy do nich m.in. german. Pierwiastek ten został odkryty przez niemieckiego chemika Clemensa Alexandra Winklera w 1886 roku. Brak samodzielnych złóż rud Ge oraz możliwość zastosowania tego pierwiastka w różnych gałęziach przemysłu spowodowało, że Ge po jego odzysku ze złóż węgla kamiennego może stanowić dodatkowe źródło dochodów kopalni. Historia badań Ge zawartego w węglu kamiennych sięga lat pięćdziesiątych XX w. Zagadnieniu występowania germanu w węglu kamiennym w polskich zagłębiach węglowych poświęcono cały szereg publikacji, ich autorami byli m.in.: Idzikowski (1959, 1960), Pendas (1964, 1966), Winnicki (1964, 1973), Widawska-Kuśmierska (1981), Rózkowska (1982, 1984), Cebulak i Rózkowska (1983), Marczak (1985), Plewa (1989), Parzentny (1989), Nieć, Kurek i Preidl (1990a,b,c), Całus-Moszek i Białecka (2013). W literaturze tej wykazano pewne prawidłowości występowania Ge:

- zwiększoną koncentrację germanu stwierdzono w stropie pokładu węgla; dowiodły tego m.in. badania przeprowadzone w GZW w pokładzie 510 (Winnicki 1964; Hawley 1955);
- zwiększenie zawartości tego pierwiastka zaobserwowano na wychodniach pokładów oraz w częściach przyuskokowych złoża (Winnicki 1964);
- stwierdzono znaczne zawartości Ge w częściach przyspągowych pokładu węgla, jednak nie wszystkie badania potwierdziły te wyniki;
- koncentracja Ge zależy od stopnia uwęglenia węgla, wraz ze wzrostem uwęglenia węgla spada zawartość tego pierwiastka; największe koncentracje stwierdzono w węglach typu 31 (Winnicki 1964);
- większe zawartości germanu spotyka się w węglach niskopopiołowych, jednak nie wszyscy naukowcy podzielili ten pogląd;
- podwyższone koncentracje stwierdzono w próbach popiołów pobranych z poziomów pokładu bogatych w wityrny;
- german wykazuje wyraźny związek z bioakumulacją (Plewa 1990);
- wyższe zawartości germanu stwierdzono w produktach spalania węgla niż w próbach węgla (rys. 1);
- zaobserwowano zwiększenie zawartości germanu w popiele, w miarę zmniejszenia się zawartości popiołu w węglu (Goldschmit 1935; Katczenkow 1948; Morgan i Davies 1937);
- zwiększoną koncentrację Ge zauważono w rejonach kontaktu węgla ze sfalerytem jak i innymi złożami rudnymi (Stadnichenko, Murata, Zubovic, Hufschmidt 1953).

Dotychczas nie opracowano dokładnej metodyki szacowania zasobów Ge i innych pierwiastków, które obecnie uzyskiwały miano pierwiastków krytycznych. Brak jest jednoznacznych rozwiązań dokumentowania i oznaczania tych pierwiastków. Budzi to potrzebę kompleksowego opracowania metodyki opróbowania pokładów węgla dla oznaczania zawartości pierwiastków krytycznych, a w konsekwencji przedstawienia metodyki szacowania ich zasobów.



Rys. 1. Zestawienie wyników badań zawartości germanu w węglu kamiennym i w produktach jego spalania (Nieć, Kurek, Preidl 1990c)

Fig. 1. Results of examination of Germanium contents in coal and products of its combustion (Nieć, Kurek, Preidl 1990c)

Oznaczanie germanu w węglu kamiennym

Wybór metody analitycznej jest zależny m.in. od postawionego zadania analitycznego, składu mineralnego próby, dokładności oznaczeń, jak również od oczekiwanego terminu wykonania analizy oraz jej kosztów.

Charakterystycznymi minerałami, w których występuje Ge w węglu kamiennym i jego przerostach, to m. in. sfaleryt, chalkopiryty, bornit, arsenopiryty, pirotyn, piryty (markasyt), muskowit, serycyt. W związku z tym obliczenie zasobów Ge powinno odbyć się w próbach minerałów wyżej wymienionych lub ich koncentratów.

W pracach naukowych oznaczenia Ge prób węgla oraz produktów jego spalania przeprowadzano za pomocą różnych metod: absorpcji atomowej (AAS), kolorymetrycznych, aktywacji atomowej, fluorescencji rentgenowskiej oraz półilościowych i ilościowych metod spektralnych. W latach dziewięćdziesiątych XX w. do oznaczania zawartości Ge z prób popiołów węgla stosowano metodę analizy spektralnej o wykrywalności 5 ppm (Nieć i in. 1990a). Rozwój metodyki badań (analiz chemicznych) daje nam współcześnie możliwości korzystania z bardzo czułych i dokładnych metod. Jednakże nie ma metody, która zdecydowanie byłaby preferowana do oznaczania Ge.

Metody szacowania zasobów pierwiastków śladowych

Obecnie znanymi metodami obliczenia zasobów pierwiastków śladowych są metody pośrednie: mineralogiczna i korelacyjna.

Metoda mineralogiczna znajduje zastosowanie dla złóż, w których składnik główny jest w znacznym rozproszeniu, dlatego wykrycie pierwiastków śladowych oraz wiarygodne oznaczenie ich zawartości na podstawie próbek pobranych bezpośrednio ze złóż nie jest

praktycznie możliwe. Metoda ta wymaga dysponowania koncentratem minerałów użytecznych lub czystym minerałem. Koncentraty, jak i czysty minerał uzyskuje się w warunkach laboratoryjnych zwykle z próbek pobranych w złożu, poprzez łączenie tych prób w celu uzyskania większej ilości materiału do badań.

Znając zawartości pierwiastka w koncentracie lub czystym mineralu można ocenić jego zawartość w złożu oraz oszacować jego zasoby (Nieć 1990):

$$Q_{\text{śl}} = \frac{100 Q_g P_{\text{śl}}}{P_{\text{gk}}}$$

lub

$$Q_{\text{śl}} = \frac{Q_g b_g}{a_g} \cdot P_{\text{gśl}}$$

Objaśnienia:

- Q_g – zasoby głównego składnika użytecznego, tworzącego minerał, w którym występuje dany pierwiastek śladowy,
- b_g – masa cząsteczkowa tego minerału,
- a_g – masa atomowa składnika głównego,
- $p_{\text{śl}}$ – zawartość pierwiastka śladowego w koncentracie [g/t],
- p_{gk} – zawartość składnika głównego w koncentracie [%],
- $p_{\text{gśl}}$ – zawartość składnika śladowego w mineralu tworzonym przez składnik główny.

Występowanie pierwiastka śladowego w kilku minerałach komplikuje określenie jego zawartości. Dysponując danymi z oznaczenia pierwiastka śladowego we wszystkich minerałach, w których występuje, można teoretycznie wyliczyć jego zawartość korzystając z układu równań. Obliczenia te powinny opierać się na wystarczającej ilości analiz koncentratu w celu osiągnięcia odpowiedniej przeciętnej zawartości tych pierwiastków.

Metoda korelacyjna jest stosowana, gdy pierwiastek śladowy związany jest tylko z jednym minerałem, a jego zawartość w mineralu jest stała. Zasoby pierwiastka śladowego Q_y określa się na podstawie korelacji jego zawartości y z zawartością innego składnika x , począwszy od ustalenia postaci funkcji, która scharakteryzuje tę współzależność (Nieć 1990).

W Polsce stosunkowo jeszcze mało rozpowszechnionymi metodami obliczania zasobów są metody geostatystyczne, które dotychczas nie znalazły zastosowania do obliczenia zasobów pierwiastków śladowych. Wskazane jest podjęcie próby zastosowania bardziej zaawansowanych metod geostatystycznych, mając na uwadze, że podstawowa metoda krigingu zwyczajnego (*ordinary kriging*) może nie sprostać postawionemu zadaniu z uwagi na skomplikowany i intensywny charakter zmienności pierwiastków śladowych. Z metodycznego punktu widzenia celowe byłoby zbadanie przydatności do szacowania Ge i innych pierwiastków śladowych bardziej wyrafinowanych procedur geostatystyki nieliniowej, takich jak: kriging uniwersalny (*universal kriging*), indykatorowy (*indicator kriging*),

probabilistyczny (*probability kriging*), dysjunktywny (*disjunctive kriging*) lub symulacja geostatystyczna. Pozytywne wyniki estymacji za pomocą tych metod pozwolą na dokładniejszy opis rozmieszczenia Ge i innych pierwiastków śladowych oraz rzetelne obliczenie ich zasobów. Umożliwi to ponadto rozwiązanie kwestii doboru właściwej gęstości sieci opróbowania dla potrzeb szacowania zawartości i zasobów germanu.

Proponowana metodyka szacowania zasobów germanu w węglu kamiennym oraz weryfikacja wcześniej stwierdzonych prawidłowości jego występowania w pokładach powinna obejmować następujące kroki:

- wyznaczenie pól doświadczalnych;
- pobranie zdublowanych prób bruzdowych przyjmując rozmiary bruzdy: szerokość 0,15 m i głębokość od 0,05 m do 0,10 m o masie próby minimalnej nie mniejszej niż 10 kg według PN-G-04501:1988. Pobranie i przeprowadzenie analizy chemicznej zdublowanych prób pozwoli na określenie zmienności lokalnej danego pierwiastka. Mankamentem większości dotychczasowych publikacji jest brak m.in.: opisu poboru próbek, rozmieszczenia opróbowania (brak map lokalizacji), informacji o masie pobranych próbek (w obowiązującej do 1998 roku normie PN-81/G-04501 nie była sprecyzowana masa próby, dopiero w normie PN-G-04501:1998, która zastąpiła obowiązującą normę od 1981 roku, określono minimalną masę próby, która wynosi 10 kg). Przed przystąpieniem do opróbowania danego obszaru objętego analizą niezbędny jest dobór miejsc opróbowania, zaplanowanie odpowiedniej ilości prób oraz odpowiednie ich rozmieszczenie (projektowanie i stworzenie map lokalizacji opróbowania). Pobrane próby węgla powinny być reprezentatywne dla badanego obszaru badań;
- określenie średnich zawartości germanu, rozpoznanie i scharakteryzowanie tła geochemicznego w celu wykrycia zależności korelacyjnych pomiędzy germanem a innymi składnikami węgla kamiennego (Jurek 2014). Badanie zdublowanych prób węgla powinno być wykonane przynajmniej w dwóch niezależnych akredytowanych laboratoriach ze względu na trudności z oznaczaniem germanu w węglu kamiennym. Badania prób kontrolnych mają na celu ilościową ocenę błędów przygotowania próbek do analizy chemicznej i samej analizy chemicznej (Mucha i Wasilewska 2009);
- wyznaczenie i okonturowanie stref z wysoką zawartością germanu;
- oszacowanie błędów oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych metodami statystycznymi;
- weryfikację wymienionych wcześniej prawidłowości występowania germanu w węglu;
- przeprowadzenie interpolacji zawartości germanu za pomocą metod geostatystycznych oraz skonstruowanie na tej podstawie map izolinowych;
- zbadanie prawidłowości rozmieszczenia germanu w przekroju pokładu;
- oszacowanie zasobów oraz wyznaczenie wielkości błędów oszacowań.

Podsumowanie

Dotychczas przeprowadzone badania germanu w węglu kamiennym pozwoliły przedstawić generalne prawidłowości występowania podwyższonych stref koncentracji germanu.

Obecnie brak jest metody oznaczania zawartości Ge, która byłaby zdecydowanie preferowana i zalecana.

Należy podjąć próbę sprawdzenia możliwości i celowości stosowania metod geostatystycznych do szacowania zasobów germanu ze szczególnym uwzględnieniem metod geostatystyki nieliniowej (kriging uniwersalny, indyktorowy, probabilistyczny, rozłączny, symulacja geostatystyczna).

Brak kompleksowej metodyki opróbowania, oznaczania oraz szacowania zasobów germanu oraz innych pierwiastków śladowych powoduje, że uzyskiwane dotychczas wyniki są niejednoznaczne.

Praca wykonana w ramach badań statutowych AGH WGGiOŚ nr 11.11.140.320.

Literatura

- Całus-Moszek, J. i Białecka, B. 2013. Analiza możliwości pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 1.
- Cebulak, S. i Rózkowska, A. 1983. Korelacja pokładów węgla w Centralnym Rejonie Złożowym Lubelskiego Zagłębia Węglowego na podstawie badań geochemicznych. *Kwart. Geol.* t. 27.
- Hawley, J.E. 1955. Germanium content in some Nova Scotian coals. *Economic Geology* 50, 5.
- Idzikowski, A. 1959. O występowaniu niektórych mikroelementów w węglach kamiennych warstw rudzkich i siodłowych na Górnym Śląsku. *Arch. Miner.* t. 23, nr 2, s. 271.
- Jurek, J. 2014. Złóża węgla kamiennego w Polsce jako potencjalne źródło pierwiastków krytycznych. *Górnictwo Odkrywkowe* r. 45, nr 2–3.
- Marczak, M., 1985. Geneza i prawidłowości występowania pierwiastków śladowych w węglach złoża Chełm w Lubelskim Zagłębiu Węglowym. *Prace naukowe UŚ* Nr 748, Katowice.
- Mucha, J. i Wasilewska, M. 2009. Ocena błędów opróbowania złóż – statystyczny niezbędnik geologa górniczego. *Górnictwo Odkrywkowe* r. 50, nr 2–3.
- Nieć, M. 1990. *Geologia kopalniana*. Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Nieć i in. 1990a – Nieć, M., Kurek, S. i Preidl, M. 1990a. *Zagadnienia dokumentowania zawartości pierwiastków śladowych w złożach węgla. Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalni stałych*. Wyd. AGH, Kraków.
- Nieć i in. 1990b – Nieć, M., Kurek, S. i Preidl, M. 1990b. *Wytyczne dokumentowania geologicznego występowania pierwiastków śladowych w złożach węgla*. Praca niepublikowana. Arch. KGZiG AGH.
- Nieć i in. 1990c – Nieć, M., Kurek, S. i Preidl, M. 1990c. *Analiza danych literaturowych dotyczących pierwiastków śladowych w złożach węgla*. Praca niepublikowana. Arch. KGZiG AGH.
- Parzenty, H. 1989. Różnice w zawartości i sposobie związania niektórych pierwiastków w węglu GZW w profilu pojedynczego pokładu. *Przegl. Górn.* nr 4.
- Pendias, H. 1964. Badania geochemiczne węgla z pokładów warstw wałbrzyskich i białokamięskich Zagłębia Wałbrzyskiego. *Kwart. Geol.* 8.
- Pendias, H. 1966. Badania geochemiczne węgla z pokładów warstw zaclerskich Zagłębia Wałbrzyskiego. *Kwart. Geol.* 10.
- Plewa, M. 1989. *Nowe oznaczenia pierwiastków śladowych, niestwierdzonych dotychczas w węglu brunatnym i kamiennym wybranych złóż polskich*. Spraw. z posiedzeń Kom. Nauk Geol. PAN Kraków.
- Plewa, M. 1990. Pierwiastki śladowe w węglu Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Mat. II Seminarium Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalni stałych*, Wyd. AGH, Kraków.

- Rózkowska, A. 1982. Geochemiczna charakterystyka węgla kamiennych z głębokich otworów centralnej i południowej części GZW. *Techn. Posz. Geol.* nr 2.
- Rózkowska, A. 1984. Wyniki badań geochemicznych węgla kamiennych z głębokich otworach centralnej i południowej części GZW. *Techn. Posz. Geol.* nr 2.
- Widawska-Kuśmierska, J. 1981. Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych. *Prz. Górn.* XXXVII.
- Winnicki, J. 1964. German a nieorganiczna substancja mineralna w węglu pokładu 510 w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. *Prace GIG 18* (1964). Komunikat nr 354.

