

**Ірина БУЧИНСЬКА, Галина ЛАЗАР,
Олена ШЕВЧУК, Любомир САВЧИНСЬКИЙ**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

ГЕОХІМІЯ ГЕРМАНІЮ ВУГІЛЛЯ ЛЬВІВСЬКО-ВОЛИНСЬКОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО БАСЕЙНУ

Германій у вугіллі поширений дуже нерівномірно. Проаналізовано його вміст для пластів $v_6, n_7, n_8, n_8^b, n_9$ Червоноградського геолого-промислового району Львівсько-Волинського басейну.

Щоб встановити вертикальну залежність, зіставили результати спектральних аналізів концентрації германію для цих пластів. Спостерігається зменшення концентрацій металу знизу догори стратиграфічним розрізом.

Побудовано карту зміни концентрацій германію для вугілля вугільного пласта v_6 . За даними спектральних аналізів вміст Ge змінюється в широких межах – від 0 до 28 г/т. Проаналізовано 116 спектральних аналізів. Мінімальні концентрації металу характерні для центральної частини району, максимальні – для північно-західної і південно-східної. Його середня концентрація у пласті – 2,8 г/т. Це, імовірно, пов'язано зі зміною палеогеографічних і палеотектонічних чинників, що визначали наявність біогеохімічних бар'єрів, які формували гумусовий горизонт торфовищ. Аналізуючи просторове розміщення шахтних полів за табличними даними для пластів n_7, n_8, n_8^b, n_9 , отримуємо аналогічні результати (зменшення вмісту Ge у центральній частині). Такий розподіл металу по латералі в межах вугільних пластів можна пояснити поглинанням Ge в органічній масі торфів.

Ключові слова: германій, спектральні аналізи, вугілля, вугільні пласти, Львівсько-Волинський басейн.

Германій – рідкісний елемент, який є сировиною багатоцільового використання в промисловості зі значними перспективами щодо розширення напрямів застосування. Його споживання у світі останніми роками є стабільним та оцінюється в межах 100–110 т/рік. Він є напівпровідником, який у чистому вигляді проводить струм і є особливо ефективним у випадку високих частот і низьких робочих напруг, є прозорим для частини інфрачервоного спектра як у кристалічному, так і склоподібному стані, має надзвичайно високий показник заломлення та низьку хроматичну дисперсію (Бурлуцький, Курило, 2012). Головні напрями споживання металу виникли й розвиваються завдяки його корисним властивостям, які визначають можливість використання германію в електронних пристроях, сонячних батареях, енергетиці, приладах нічного бачення, оптичних системах лінз і волоконної оптики. Окремо виділяють його здатність прискорювати процеси полімеризації. Це призвело до того, що ціни на діоксид германію та сам метал зросли на 35–50 %.

Основним джерелом можливого отримання металу є вугілля, запаси та масштаби видобутку якого майже необмежені. Вітчизняна мінерально-сировинна база характеризується значними запасами супутнього германію та перспективами його освоєння під час комплексної розробки вугільних родовищ. За даними ДНВП «Геоінформ», запаси германію в Україні підраховані на 217 шахтних полях та ділянках і оцінюються як великі, з вмістом металу від 0,3–1,3 г/т (в антрацитах) до 3,8–9,2 г/т (у низькометаморфізованому вугіллі). При цьому вважають, що промислове значення має лише коксівне вугілля з середнім вмістом металу 4,5 г/т (Мінеральні ресурси..., 2009).

Комплексне використання вугілля, включаючи супутні корисні копалини, і зменшення негативного впливу на навколишнє середовище полягає у вивченні закономірностей розподілу «малих» і токсичних елементів та їхньої генези в ході геологічної історії. Такі дослідження спрямовані на можливість оптимізації видобутку, збагачення і раціонального використання вугілля та розширення сировинної бази рідкісних й ультрарідкісних елементів за рахунок нетрадиційного джерела – вугільних родовищ.

Питанню геохімії вугілля, супутніх корисних копалин і компонентів вугільних родовищ присвячена низка робіт (Погребіцький, 1960; Ломашов, Лосев, 1962; Широков, Седенко, 1965; Сапрыкин, Богданов, 1967; Клер, 1979), у яких викладені методичні рекомендації з проведення промислової оцінки вугільних родовищ.

У колі фахівців з геохімії вугілля чільне місце належить Я. Е. Юдовичу. У його працях систематизовано дані про малі, рідкісні й ультрарідкісні елементи-домішки у вугіллі Донбасу та басейнів світу. Детально досліджувалися токсичні елементи, які є небезпечними для довкілля: миш'як, ртуть, берилій, фтор, хлор, селен та ін. (Юдович и др., 1985; Юдович, 1978; Юдович, Кетрис, 2005). Також були розглянуті елементи, які добуваються з вугілля (германій, уран), і ті, які можуть мати економічне застосування в майбутньому (берилій, молібден та ін.).

Щоб встановити області зносу та визначити тип живлення палеоторфовищ, можна використовувати аналіз розподілу елементів-домішок у вугільному пласті. Це більш широке завдання. Ми ж виклали лише частину досліджень з геохімії вугілля, що стосується вмісту і закономірностей розміщення германію у вугільному пласті.

Про проблеми супутнього вилучення германію під час комплексної розробки вугільних родовищ писали вже з 60–70-х років ХХ ст. Найбільшу увагу дослідники приділяли закономірностям розподілу германію у вугіллі, його органічній та неорганічній частині. Описано форми його знаходження у вугіллі та геологічні умови розподілу у вугільних родовищах.

Існує значна кількість чинників, які впливають на вміст германію у вугіллі. Одночасно врахувати їх дуже складно. Розподіл елемента між органічною і зольною частинами вугілля пов'язаний з внутрішніми (сорбційні чи біогенні) та зовнішніми (хемогенні, інфільтраційні) чинниками нагромадження. Концентрації та закономірності розподілу германію у вугіллі залежать від петрографічного складу порід областей зносу, розміщення торфовища щодо до провінцій живлення та інтенсивності фізичних і хімічних процесів вивітрювання в басейні седиментації (Кулиненко, 1967).

Германій пов'язаний, в основному, з органічною речовиною вугілля. Малозольне вугілля, зазвичай, містить велику кількість цього елемента. Його зв'язок з органічною речовиною є трьох типів: силами сорбції, через функціональні групи органічних речовин вугілля (гумати), у конденсованих структурах вугілля.

Питання походження германію у вугіллі є дискусійним. Розглянемо основні гіпотези нагромадження германію у вугіллі, які частково перекликаються і доповнюють одна одну: шляхом привносу рослин («біологічна концентрація»); у період розкладу рослинних чи тваринних решток за рахунок видалення рухомих мінеральних компонентів і концентрації тих елементів, що утворюють нерозчинні металоорганічні сполуки чи оксиди; на стадії вуглефікації завдяки адсорбції (Манская, Дроздова, 1964; Ратынский, 1965; Кулиненко, 1967; Юдович, 1978; Юдович, Кетрис, 2005).

Багато дослідників (Ратынский, 1965; Юдович, 1978) зазначають, що германій концентрується у вітреновій частині вугілля, особливо в неокислений. Найбільш багаті германієм вітрени характеризуються найнижчими сорбційними властивостями. Це факт, який підтверджує те, що нагромадження Ge мало б відбуватися на ранній стадії утворення вугілля. У цей період вуглеутворення метал привноситься водними розчинами та зв'язується гуміновими кислотами в дуже стійкі германійорганічні комплекси.

Загальні тенденції концентрації та розподілу германію такі: 1) спостерігається обернена залежність між ступенем метаморфізму вугільної речовини і вмістом у ній германію; 2) його розміщення у вугільних пластах нерівномірне, фіксуються підвищені концентрації на контактах пластів (у покрівлі та підшві); 3) вміст германію є в прямій залежності від ступеня геліфікації вугільної речовини і в оберненій – від зольності вугілля; 4) його основним носієм у вугіллі є первинно неокислені компоненти органічної частини вугілля (вітрен, ксилен, ксилівітрен).

Германій у вугіллі поширений дуже нерівномірно. Значно відрізняються за середнім вмістом германію окремі пласти і ділянки родовищ, родовища в цілому, басейни і більші регіони. У Львівсько-Волинському басейні (ЛВБ) він міститься в пробах золи вугілля всіх вугільних пластів нижнього карбону (Бартошинская и др., 1980). Коефіцієнт зустрічання у вугіллі візейського ярусу коливається від 50 до 100 % і становить у середньому 76 %, у вугіллі серпуховського ярусу – від 32 до 100 %, у середньому – 69 %. Концентрація германію у вугіллі візейського ярусу коливається від десятитисячних до сотих (у середньому тисячні) часток процента, у вугіллі серпуховського – від десятитисячних до тисячних (у середньому десятитисячні) часток процента. У першому випадку його вміст більший від кларкового, у другому – відповідає кларку. Загалом є деяка тенденція до зменшення концентрацій та поширення германію знизу догори розрізом нижнього карбону (табл. 1).

Ми побудували карту змін концентрацій германію для вугілля вугільного пласта v_6 і проаналізували його вміст для пластів n_7, n_8, n_8^B, n_9 Червоноградського геолого-промислового району. У роботі використовували спектральні аналізи середньопластових проб, виконані спеціалізованими лабораторіями Львівської геологорозвідувальної експедиції та Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України у 80–90-х роках минулого століття.

Т а б л и ц я 1. Германій у вугіллі нижнього карбону Львівсько-Волинського басейну (Бартошинская и др., 1980)

Ярус	Світа	Коефіцієнт зустрічання, %			Концентрація у вугіллі, %		
		від	до	середнє	від	до	середнє
Візейський	Володимирівська	75	100	87	–	0,01–0,09	0,001–0,009
	Устилузька	50	100	77	0	0,001–0,009	< 0,001
	Порицька	50	100	80	0	0,001–0,009	0,001–0,009
	Середнє по ярусу	76			0,001–0,009		
Серпуховський	Іваницька	32	100	74	0	0,001–0,009	< 0,001
	Лішнянська	60	100	93	0	0,001–0,009	< 0,001
	Бужанська	75	100	69	0	0,001–0,009	< 0,001
	Середнє по ярусу	75			< 0,001		

Опробування проводили по дев'яти шахтних полях з різною частотою відбору проб, що було зумовлено промисловою, а не науковою необхідністю. Використання даних аналізів середньопластових проб не дає можливості простежити зміну кількості металу по товщині пласта та дослідити його максимальний вміст у приконтактних зонах, але дозволяє окреслити основну тенденцію поширення германію за простяганням пластів.

Пласт v_6 є основним промисловим пластом нижньої вугленосної підформації вугленосної товщі ЛВБ, що зберігає робочу потужність на значних площах (Корреляція..., 2007; Перспективи..., 2010). Його промислова розробка може продовжити термін експлуатації діючих шахт. Всебічне дослідження пласта і вивчення геохімічних особливостей вугілля є необхідною частиною для окреслення цілісної картини розвитку вугленосного басейну. Пласт v_6 лежить у верхній частині іваницької світи серпуховського ярусу нижнього карбону, належить до нижньої болотно-морської вугленосної підформації, переважно характеризується паралічним типом осадоагромадження (Корреляція..., 2007). Загальна регресивна спрямованість осадоагромадження призводила до відступу моря в південно-західному напрямку, унаслідок чого поступово поширювалися континентальні умови нагромадження. Виникали умови, сприятливі для формування торф'яників. Вважається, що найбільш відповідними вони були в центральній та південній частинах басейну (Перспективи..., 2010). Пласт складений клареновим та дюрено-клареновим маловідновним і перехідним за відновленістю вугіллям зі значною перевагою мацералів групи інертиніту над мацералами групи ліптиніту (Узіюк, 2009).

Германій за простяганням пласта v_6 поширений дуже нерівномірно (рисунок). За даними спектральних аналізів, його концентрація змінюється в широких межах – від 0 до 28 г/т. Ми проаналізували 116 спектральних аналізів і дійшли висновків, що:

– мінімальні концентрації металу, характерні для центральної частини району, локалізовані в наближенні до розмивів;



Схема поширення германію по пласту v_6 (масштаб 1 : 100 000):

1 – ізолінії концентрації германію, г/т; 2 – ізолінії глибини залягання пласта v_6 ; 3 – шкала концентрацій, г/т; 4 – розмиви вугільного пласта v_6 ; 5 – тектонічні порушення; 6 – свердловини; 7 – межі шахтних полів Червоноградського геолого-промислового району Львівсько-Волинського басейну

– максимальні концентрації спостерігаються на північному заході і південному сході району.

Саме до південно-східної частини пласта прурочені декілька проб з максимально високими концентраціями елемента. Так, на полі шахти Великомоствівська № 9 зафіксовані значення 28 г/т (св. 9469) і 10 г/т (св. 9503), на полі шахти Червоноградська № 2 – 16 г/т (св. 9641). Середня концентрація германію по пласту – 2,8 г/т (табл. 2). Такий розподіл концентрацій, імовірно, пов'язаний зі зміною палеогеографічних та палеотектонічних чинників, що визначали наявність біогеохімічних бар'єрів, які формували гумусовий горизонт торфовищ.

Щоб встановити вертикальну залежність, ми зіставили результати спектральних аналізів концентрації германію для пластів n_7, n_8, n_8^B, n_9 (див. табл. 2). Кількість проб для кожного пласта була досить представницькою та становила 29, 140, 119 і 16 проб відповідно. Загальна тенденція не суперечить твердженню про те, що кількість германію зменшується догори стратиграфічним розрізом.

Таблиця 2. Узагальнені результати аналізів вмісту германію вугільних пластів Червоноградського геолого-промислового району

Шахтні поля	Пласти вугілля				
	v_6	n_7	n_8	n_8^B	n_9
2, 5, 9 ВМ	$\frac{1,1-28 (14)^*}{4,8}$	$\frac{0-2,6 (2)}{1,3}$	$\frac{2,1-4,0(3)}{1,9}$	$\frac{2-3 (3)}{2,46}$	
4 ВМ	$\frac{0,97-9,5 (19)}{1,4}$	$\frac{0-6,2 (8)}{2,6}$	$\frac{0-4 (28)}{0,5}$	$\frac{0-16 (19)}{0,38}$	
1 ЧГ	$\frac{1-7,8 (10)}{1,86}$		$\frac{0-3,23 (20)}{0,3}$	$\frac{0-2,8 (13)}{1,14}$	
5 ЧГ			0 (8)	$\frac{0-3,6 (8)}{0,4}$	
6 ЧГ	$\frac{0,92-9,5(9)}{2,1}$			$\frac{0-7,4 (12)}{1,9}$	$\frac{0-3,5 (4)}{1,25}$
7 ВМ	$\frac{1,0-3,8 (45)}{0,34}$	$\frac{0-3,1 (16)}{1,15}$	$\frac{0-29 (16)}{1,15}$	$\frac{0-2,8 (15)}{1,02}$	$\frac{0-10 (7)}{1,9}$
10 ВМ	$\frac{0,93-4,7 (9)}{2,08}$		$\frac{0-5,0 (26)}{1,0}$	$\frac{0-10 (45)}{1,4}$	$\frac{0-3,8 (5)}{1,64}$
6 ВМ	$\frac{3,6-8,3 (3)}{5,95}$		$\frac{0,46-4 (4)}{2,2}$		
2 ЧГ	$\frac{1,3-16 (7)}{4,1}$	$\frac{0-5,2 (3)}{2,6}$	0 (5)	$\frac{0-3,9 (4)}{1,2}$	
4 ЧГ			$\frac{0-8,3 (30)}{3,2}$		
Середнє по пласту	2,82	1,91	1,4	1,34	1,59

* найменше значення–найбільше значення (кількість вимірів)
середнє

Висновки. Германій у вугіллі ЛВБ поширений дуже нерівномірно. Спостерігається зменшення концентрацій металу знизу догори стратиграфічним розрізом (див. табл. 2). По латералі пласта v_6 спостерігаються часті зміни концентрації металу та фіксується тенденція до збільшення його вмісту в крайових зонах палеоторфовища. Аналогічні результати (зменшення вмісту Ge у центральній частині) отримуємо аналізуючи просторове розміщення шахтних полів за табличними даними для пластів n_7 , n_8 , n_8^B , n_9 . Імовірно, такий розподіл металу по латералі в межах вугільних пластів пояснюється механізмом сорбційного нагромадження Ge в органічній масі торфів на ділянках з посиленим водно-мінеральним живленням, яке виникає в крайових ділянках палеоторфовища.

Бартошинская Е. С., Бык С. И., Казаков С. Б. Геохимическая характеристика углей нижнего карбона Львовско-Волынского бассейна // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1980. – № 54. – С. 84–93.

Бурлуцький М. С., Курило М. М. Сучасний стан ринку й перспективи розвитку мінерально-сировинної бази германію в Україні // Мінеральні ресурси України. – 2012. – № 4. – С. 14–18.

Клер В. Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. – М. : Недра, 1979. – 272 с.

Корреляція карбонових угленосних формацій Львовско-Волынского и Люблинского бассейнов / В. Ф. Шульга, А. Здановски и др. – Киев : Варта, 2007. – 428 с.

Кулиненко О. Р. К вопросу о происхождении германия в углях // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1967. – № 7. – С. 53–65.

Ломашов И. П., Лосев Б. И. Германий в ископаемых углях. – М. : Изд-во Академии наук, 1962. – 165 с.

Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. – М. : Наука, 1964. – 315 с.

Мінеральні ресурси України та світу / під ред. Т. Д. Білошапської. – К. : ДНВП Геоінформ України, 2009. – 602 с.

Перспективи промислової вугленості глибоких горизонтів Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. Стаття 1. Морфологія серпуховського вугільного пласта v₆ і особливості його утворення / І. Костик, М. Матрофайло, В. Шульга, М. Король // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 3–4 (152–153). – С. 27–45.

Погребицкий Е. О. О некоторых закономерностях распределения германия в углях Донецкого бассейна. – М. : Недра, 1960. – 362 с.

Ратынский В. М. О путях поступления германия в ископаемых углях // Проблемы геохимии. – М. : Недра, 1965. – С. 298–306.

Сапрыкин Ф. Я., Богданов В. В. Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на германий и другие редкие элементы. – М. : Недра, 1967. – 312 с.

Узіюк В. І. Вихідний рослинний матеріал, петрографічний склад, відновлення і відбивна здатність вугілля пласта v₆ Львівсько-Волинського басейну // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2009. – Вип. 23. – С. 123–140.

Широков А. З., Седенко С. М. Геология и геохимия твердых горючих ископаемых. – М. : Недра, 1965. – 147 с.

Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. – Л. : Наука, 1978. – 262 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 654 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. – Л. : Наука, 1985. – 239 с.

Стаття надійшла
01.10.14

**Iryna BUCHYNSKA, Halyna LAZAR,
Olena SHEVCHUK, Lyubomyr SAVCHYNSKY**

**GEOCHEMISTRY OF GERMANIUM OF COAL
OF THE LVIV-VOLYN COAL BASIN**

The distribution of germanium in coal is very uneven. Individual layers and areas of deposits differ in the average content of germanium. In the Lviv-Volyn Basin germanium is found in samples of ash coal in all coal seams of the Lower Carboniferous. The concentration of this metal has been analyzed for seams n_7 , n_8^b and n_9 of the Chervonohrad geological-producing region of the Lviv-Volyn Basin.

For the purpose of establishing dependence we have correlated results of spectrum analysis of the concentration of germanium for seams v_6 , n_7 , n_8 and n_8^b . One can observe the decrease in the concentration of the metal upwards the stratigraphic section.

The map of the change in the concentration of germanium was compiled for coal of the seam v_6 . According to data of spectrum analyses the concentration of Ge is estimated to range from 0 to 28 g/t. We have analysed results of 116 spectrum analyses. Minimum concentrations of the metal are characteristic of the central part of the region localized close to washouts. Maximum concentrations are observed in the northern-west and the southern-east of the study region. The average concentration of germanium throughout the seam is 2.8 g/t. This is probably connected with the change in paleogeographic and paleotectonic factors that determined the availability of biogeochemical barriers forming the humus horizon of the peat bogs. Analogous results (decrease in the concentration of Ge in the central part) we can obtain for seams n_7 , n_8 , n_8^b , n_9 while analyzing the spatial location of the mine fields based on the tabulated data. Such lateral distribution of the metal within the limits of coal seams is explained by the mechanism of sorption accumulation of Ge in organic mass of peats.