

ZMIENNOŚĆ ZAWARTOŚCI PIERWIĄSTKÓW KRYTYCZNYCH (Be, Co, Ga, Ge) W WĘGLU KAMIENNYM LZW

VARIABILITY IN THE CONTENT OF CRITICAL ELEMENTS (Be, Co, Ga and Ge) IN BITUMINOUS COAL OF THE LUBLIN COAL BASIN

JUSTYNA AUGUŚCIK¹, MONIKA WASILEWSKA-BŁASZCZYK¹, JERZY WÓJTOWICZ¹, MARTYNA PASZEK¹

Abstrakt. Przeprowadzone badania węgla kamiennego złoża Bogdanka, leżącego w obrębie Lubelskiego Zagłębia Węglowego (LZW) wykazały, że analizowane pierwiastki (Co, Ga, Ge) charakteryzują się dużą zmiennością. Wyjątek stanowił beryl (Be), który cechuje się zmiennością przeciętną. Badania korelacji między pierwiastkami potwierdziły wyniki wcześniejszych badań dotyczących występowania statystycznie istotnej korelacji między galem i kobaltem (Ga–Co). Otrzymane wyniki badań zawartości poszczególnych pierwiastków krytycznych były dalece odbiegające od dotychczas prezentowanych w opracowaniach naukowych publikowanych i niepublikowanych dla LZW. Badania te nie potwierdziły postulowanych wcześniej prawidłowości i wysokich koncentracji tych pierwiastków w węglach LZW. Uwierzytelniono jednak znacznie większe koncentracje tych pierwiastków w spągu pokładów. Analiza kontrolna prób wykonana w dwóch niezależnych laboratoriach wykazała duże rozbieżności w wynikach oznaczeń, szczególnie w odniesieniu do zawartości germanu; prawdopodobnie jest to związane z bardzo niskimi zawartościami tego pierwiastka i trudnościami jego oznaczania.

Słowa kluczowe: pierwiastki krytyczne, beryl, gal, german, kobalt, węgiel kamienny, korelacja, LZW.

Abstract. The research on bituminous coal from the Lublin Coal Basin (LCB) has shown high variability of the chemical elements Co, Ge and Ga. An exception is beryllium that features medium variability. Analysis of the correlation between the elements confirms the results of previous studies on the occurrence of the statistically significant correlation between gallium and cobalt. The obtained contents of particular critical elements differed much more from those presented up-to-date in both published and unpublished scientific reports on the LCB. The research did not confirm regularities and high concentrations of the elements in the LCB coals, as postulated earlier. However, much higher concentrations of the elements were detected in the seam footwalls. The control analysis of the samples performed by two independent laboratories indicated huge discrepancies in the results, especially for the content of germanium, due to very low values and difficulty in marking this element.

Key words: critical elements, beryllium, gallium, germanium, cobalt, hard coal, correlation, Lublin Coal Basin.

WSTĘP

Komisja europejska w najnowszym raporcie (Report..., 2014) uznała m.in. german, gal, kobalt i beryl za pierwiastki krytyczne dla gospodarki Unii Europejskiej (UE). Pierwiastki te wpisano na listę pierwiastków krytycznych ze względu na ich szczególne właściwości i zastosowanie w przemyśle High-technology. Ciągły wzrost zapotrzebowania na te pierwiastki oraz obiecujące wyniki badań prezentowane w opra-

cowaniach naukowych w latach 80. i 90. XX w., dotyczące zawartości pierwiastków krytycznych w węglu kamiennym Lubelskiego Zagłębia Węglowego (LZW) oraz produktach jego spalania, były inspiracją do zbadania i zweryfikowania stwierdzonych wówczas zawartości Be, Co, Ga, Ge (Cebulak, Rózkowska, 1983; Nieć i in., 1990a, b, c; Plewa, 1990).

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Złożowej i Górniczej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: jauguscik@geol.agh.edu.pl, wasilews@agh.edu.pl, jwojtowicz@agh.edu.pl, paszek.martyna@gmail.com.

ZAKRES I METODY BADAŃ

Zasadniczym celem badań była wstępna ocena zawartości pierwiastków krytycznych: Be, Co, Ga, Ge w pokładach węgla kamiennego złoża Bogdanka (LZW) oraz weryfikacja wcześniej stwierdzonych zawartości tych pierwiastków. Badania obejmowały zaprojektowanie i wykonanie opróbowania oraz określenie zawartości tych pierwiastków w pobranych próbkach. Opróbowanie przeprowadzono w przerostach płonnych oraz w węglu z trzech udostępniionych górniczo pokładów węgla kamiennego: 391, 385/2, 382. Średnie miąższości omawianych pokładów na obszarze badań wynosiły odpowiednio: 2,70, 1,50, 3,15 m. W każdym pokładzie utworzono jedno badawcze stanowisko opróbowania, skąd pobrano próbki bruzdowe (fig. 1). Z pokładu 391 (poziomu 990) pobrano 15 próbek bruzdowych. Z każdej bruzdy wycięto 2 próbki odcinkowe z części przyspągowej oraz środkowej pokładu, łącznie pobierając z pokładu 30 próbek odcinkowych. Z pokładu 382 (poziomu 864) pobrano również 15 próbek bruzdowych, a z każdej bruzdy wycięto dwie próbki odcinkowe – w części przyspągowej i w przeroście płonnym pokładu. Jedynie z pokładu 385/2 (poziomu 960) pobrano 10 próbek bruzdowych, nie zwiększając wybiegu opróbowania, jak w przypadku pozostałych badanych pokładów (fig. 2). Niewielka miąższość pokładu 385/2 węgla kamiennego na obszarze badań umożliwiła wykonanie opróbowania zarówno części przyspągowej, środkowej, jak i przystropowej pokładu (fig. 2). Masa pojedynczej próbki odcinkowej wynosiła ok. 2 kg. Odległość prób odcinkowych była uzależniona od miąższości pokładu, a ich długości wynosiły od 20 do 25 cm. Probki do analizy laboratoryjnej zapakowano w worki foliowe wyposażone w wodoodporną metryczkę. Probki z jednego stanowiska badawczego zostały włożone w większe opisane numerem pokładu worki, a następnie wywiezione na powierzchnię (fig. 3).

Do analizy laboratoryjnej wyselekcjonowano próbki, które miały pokazać zmienność koncentracji pierwiastków w profilu pionowym pokładu (część przystropowa, centralna

i przyspągowa pokładu węgla kamiennego) oraz potwierdzić wcześniej postawione przez naukowców tezy na temat podwyższonej zawartości tych pierwiastków w przerostach płonnych. Do tego celu do analizy chemicznej wybrano 12 spośród 90 próbek, pobranych z pokładów:

- 391 – dwie próbki odcinkowe z części przyspągowej (węgiel błyszczący – wityryn, węgiel zmineralizowany) oraz z części środkowej pokładu (węgiel błyszczący – wityryn, widoczna słaba mineralizacja siarczkami żelaza w spękaniach);
- 382 – cztery próbki odcinkowe, dwie próbki z części przyspągowej pokładu (węgiel półbłyszczący – klaryn) i dwie próby z przerostu płonnego (iłowiec smugowany węglem);
- 385/2 – dwie próbki bruzdowe (6 próbek odcinkowych) oddalonych od siebie o 28 m, z części stropowej pokładu węgiel błyszczący – wityrynit, z części środkowej i z części przyspągowej węgiel półbłyszczący – klaryn).

Analiza laboratoryjna obejmowała przygotowanie próbek węgla kamiennego do analizy chemicznej oraz oznaczenie pierwiastków: Be, Co, Ge, Ga. Do badań wytypowano początkowo 5 próbek, a oznaczenia przeprowadzono w jednym z krajowych laboratoriów, techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją płomieniową. Weryfikację otrzymanych wyników wykonano, przeprowadzając analizy w akredytowanym laboratorium ACME Lab. w Kanadzie, rozszerzając zakres analizy laboratoryjnej oraz zwiększając liczbę prób. Badania kontrolne przeprowadzono metodą Ultratrace by ICP Mass Spec. (AQ251-EXT) dla 10 próbek węgla kamiennego i 2 próbek z przerostu płonnego, pochodzących z analizowanych pokładów (391, 382, 385/2). Otrzymane wyniki opracowano klasycznymi metodami statystycznymi.

W ramach opisu probabilistycznego obliczono podstawowe miary statystyczne oraz wykonano graficzną prezentację danych w postaci wykresów „ramka-wąsy” oraz rozkładu

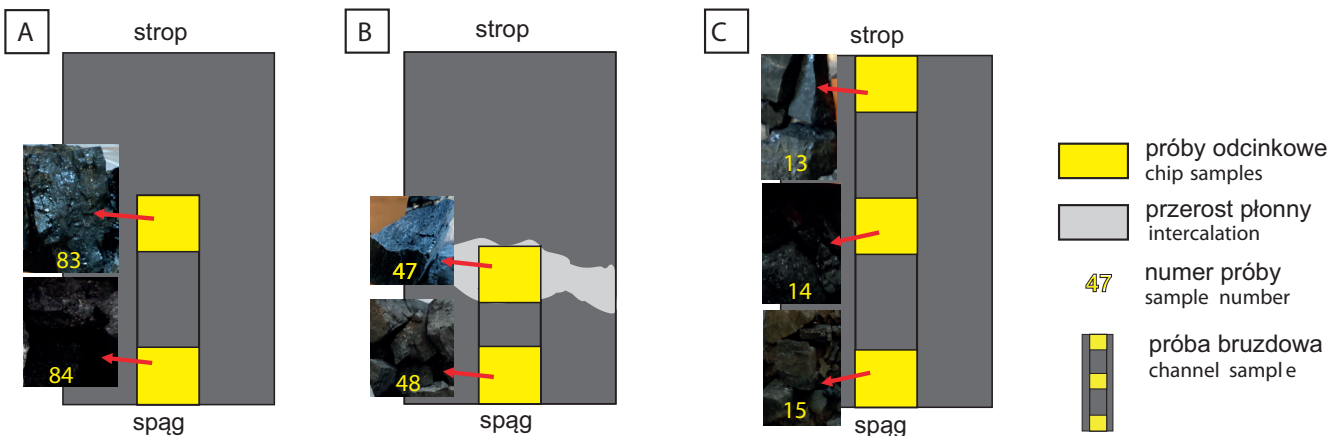


Fig. 1. Schemat poboru próbek z pokładów 391 (A), 382 (B), 385/2 (C) (w pionie)

Scheme of coal seams nos. sampling 391 (A), 382 (B), 385/2 (C) (vertical)

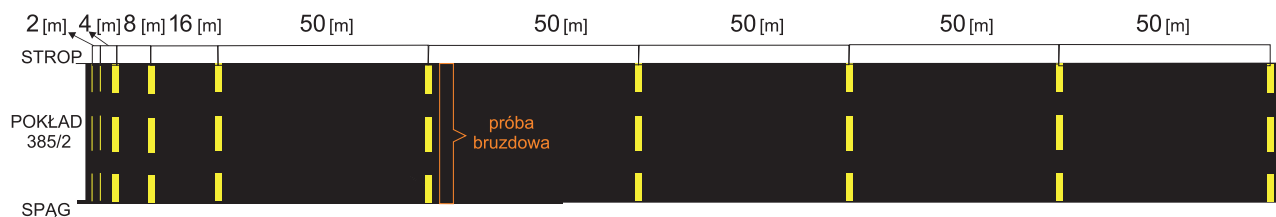


Fig. 2. Schemat opróbowania pokładu 385/2 (w poziomie)

Scheme of coal seam sampling no. 385/2 (horizontal)

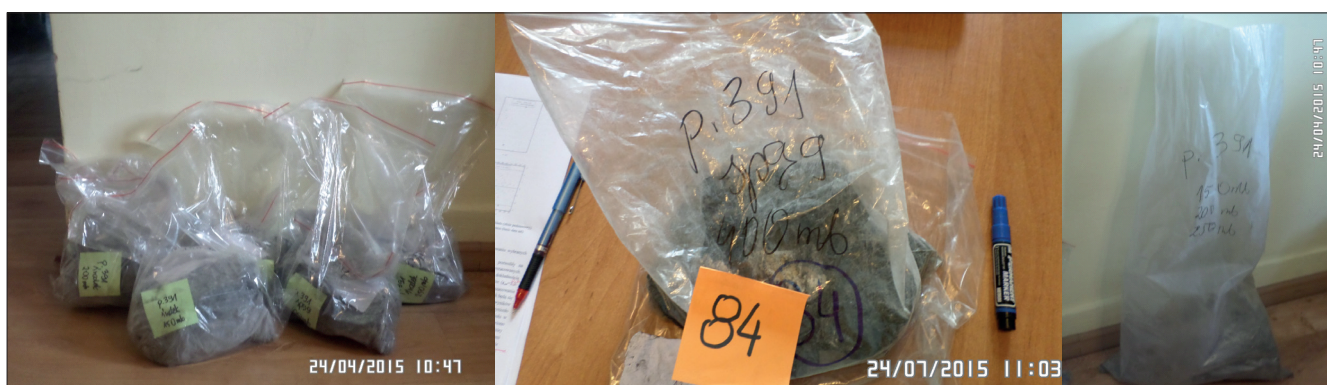


Fig. 3. Próby pobrane z wyrobisk górniczych

Samples from mine workings

prawdopodobieństwa. Przeprowadzono testowanie normalności rozkładu badanych pierwiastków. W przypadku pierwiastków, dla których należało odrzucić hipotezę zerową o normalności rozkładu, dobrano alternatywny model statystycznie istotny. Wybrane modele rozkładów posłużyły do obliczania prawdopodobieństwa wystąpienia na analizowanym obszarze wartości poszczególnych pierwiastków powyżej i poniżej średniej ich zawartości stwierdzonej w światło-

wych węglach i wartości klarku dla skał osadowych (Ketris, Yudovich, 2009). W celu określenia wzajemnej zależności zawartości pierwiastków krytycznych w węglu kamiennym wykonano statystyczną analizę korelacji rang Spearmana. Ostatnim etapem badań była analiza kontrolna oznaczeń, przeprowadzonych w dwóch niezależnych laboratoriach oparta na 5 próbach.

STATYSTYCZNA OCENA ZMIENNOŚCI PIERWIASTKÓW KRYTYCZNYCH (Be, Co, Ga, Ge)

W ramach opisu statystycznego zawartości analizowanych pierwiastków, obliczono podstawowe parametry statystyczne, które przedstawiono w tabeli 1. Otrzymane wyniki oznaczeń były bardzo zaskakujące i dalece odbiegające od dotychczas prezentowanych w publikowanych i niepublikowanych opracowaniach naukowych, dotyczących zawartości pierwiastków krytycznych w węglu kamiennym LZW oraz produktach jego spalania.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1, zmienność rozpatrywanych pierwiastków (Co, Ga, Ge) w sensie klasyfikacji Baryszewa należy uznać za dużą (40–100%) przy czym najmniejszą zmiennością cechuje się gal, największą german, natomiast kobalt zajmuje pozycję pośrednią. Wyjątek stanowi tu beryl, który charakteryzuje się

zmiennością przeciętną (20–40%). Współczynnik asymetrii kobaltu i galu wskazuje na dodatnią quasi-asymetrię rozkładu, natomiast rozkład prawdopodobieństwa germanu cechuje się asymetrią umiarkowaną. Jedynie w przypadku berylu stwierdzono ujemną (lewostronną) asymetrię. Na podstawie wykonanych wykresów ramka-wąsy stwierdzono występowanie w przypadku zawartości berylu i germanu nielicznych wartości odstających i anomalnych (fig. 4).

Wstępne badania normalności rozkładu na podstawie zstandaryzowanych współczynników asymetrii i ekscesu wykazały, że rozkłady empiryczne zawartości kobaltu i galu można aproksymować rozkładem normalnym, ponieważ moduły wartości zstandaryzowanych współczynników asymetrii i ekscesu są mniejsze od wartości 2. Potwierdziły to

Tabela 1

Zestawienie podstawowych parametrów statystycznych zawartości wybranych pierwiastków krytycznych (Co, Ga, Ge, Be)

Basic statistical parameters of selected critical elements (Co, Ga, Ge, Be)

Parametry statystyczne wyników oznaczeń próbek pobranych z węgla kamiennego (obliczenia wykonano dla N = 10 próbek)	Be	Co	Ga	Ge
Średnia arytmetyczna [ppm]	3,0	12,1	2,95	0,62
Odchylenie standardowe [ppm]	1,05	9,47	1,55	0,56
Współczynnik zmienności [%]	35,1%	78,3%	52,6%	90,9%
Minimum [ppm]	0,7	2,0	0,6	0,2
Maksimum [ppm]	4,0	24,5	5,2	2,1
Wyniki badań laboratoryjnych zawartości pierwiastków w dwóch próbach z przerostu w pokładzie węgla kamiennego	Be	Co	Ga	Ge
Próba 1 [ppm]	1,4	23,3	3,7	<0,1
Próba 2 [ppm]	1,6	8,6	2,4	<0,1

bardziej precyzyjne testy, m.in. Kołmogorowa–Smirnowa i Shapiro–Wilka, co zaprezentowano w tabelach 2 i 3 oraz wykresy rozkładu prawdopodobieństwa (*Quantile Plots*) (fig. 5).

W przypadku zawartość germanu i berylu hipotezę o normalności ich rozkładu odrzucono (tab. 2) już na podstawie zestandaryzowanych współczynników asymetrii i ekscesu, co potwierdził przeprowadzony na dalszym etapie badań test Shapiro–Wilka (tab. 3). Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku germanu i berylu przeprowadzone testy normalności rozkładu: Kołmogorowa–Smirnowa i Shapiro–Wilka dały odmienne wyniki, co może wynikać z konserwatywności testu Kołmogorowa–Smirnowa. Zdecydowanie lepsze wyniki zawartości berylu i germanu otrzymano dla

alternatywnych rozkładów teoretycznych: rozkładu *Inverse Gaussian* dla germanu i rozkładu *Smallest Extreme Value* dla berylu (fig. 5, tab. 3). Na podstawie dobranych rozkładów teoretycznych obliczono prawdopodobieństwo wystąpienia zawartości oznaczanych pierwiastków Be, Co, Ga, Ge w odniesieniu do wartości klarkowych dla węgla światowych i skał osadowych (tab. 4). Badania te wykazały, że w przypadku Be i Co jest duże prawdopodobieństwo wystąpienia zawartości powyżej wartości klarkowych dla światowych węgla kamiennych oraz skał osadowych.

Analizę korelacji wykonano za pomocą współczynników korelacji rang Spearmana, ponieważ testowanie statystycznej istotności współczynnika korelacji Spearmana nie wy-

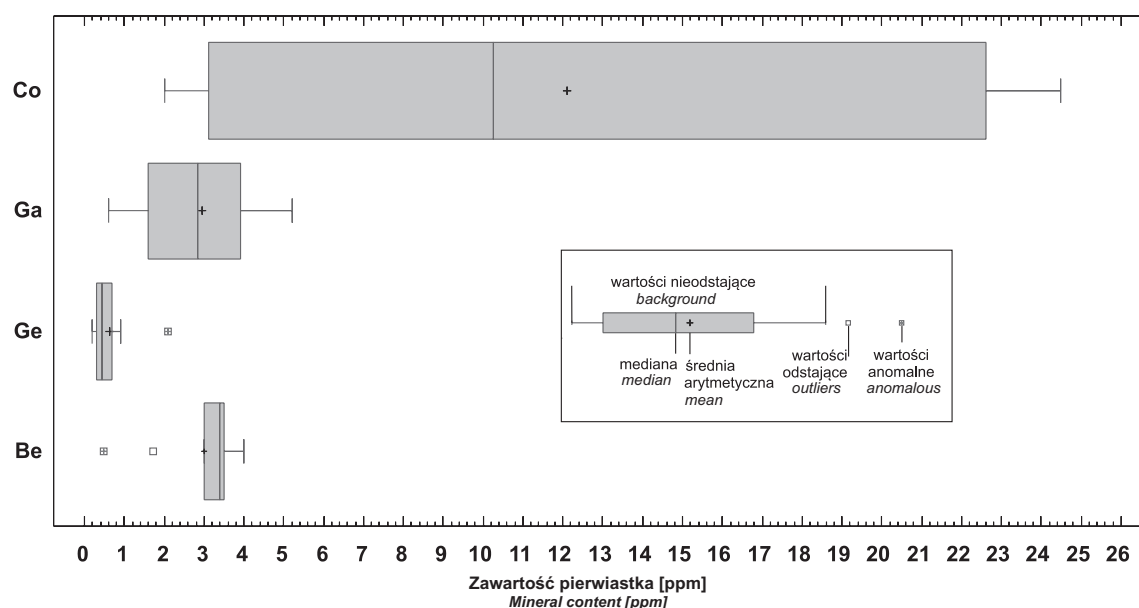


Fig. 4. Wykres „ramka-wąsy” dla berylu, kobaltu, galu i germanu

Box-and-whiskers plot for beryllium, cobalt, gallium and germanium elements

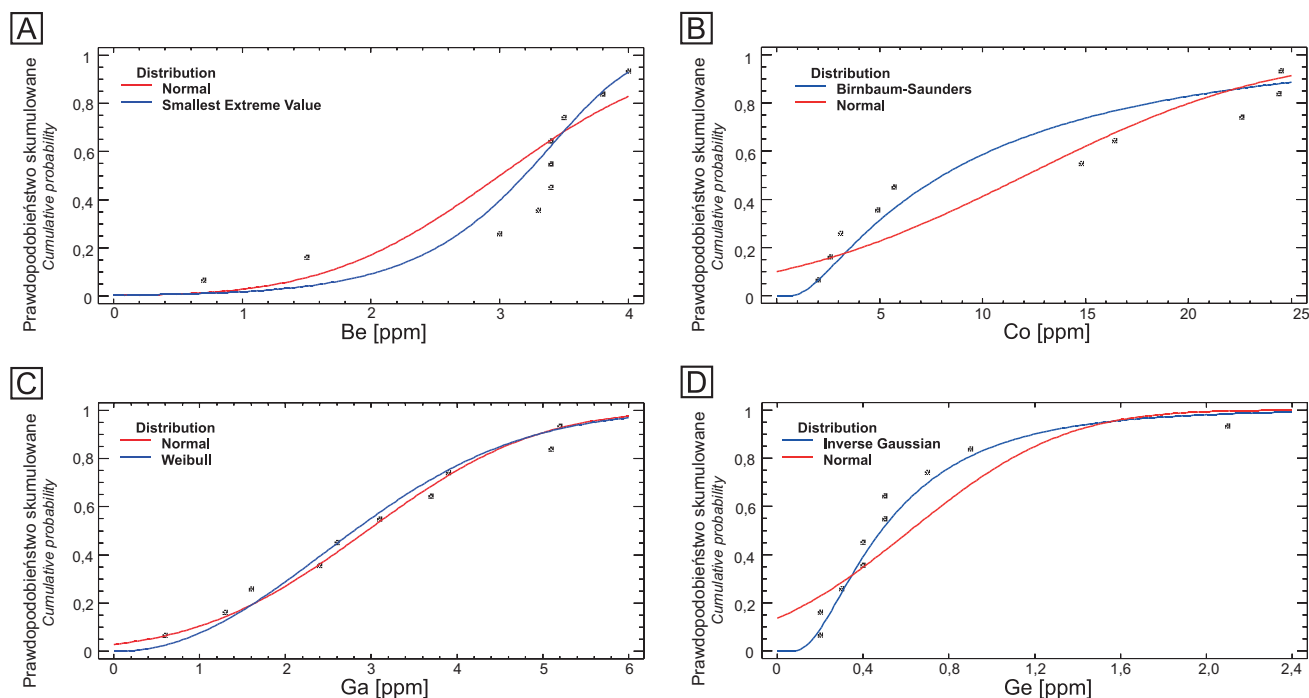


Fig. 5. Wykresy rozkładu prawdopodobieństwa (*Quantile*) dla berylu (A), kobaltu (B), galu (C) i germanu (D)

Quantile plots of probability distribution for beryllium (A), cobalt (B), gallium (C) and germanium (D) elements

Tabela 2

Zestawienie wyników testowania normalności rozkładu zawartości kobaltu, berylu, germanu i galu

Result of normality distribution tests for cobalt, beryllium, germanium and gallium contents

Pierwiastek	Test			
	Zestandaryzowane współczynniki asymetrii (g_{1st}) i ekscesu (g_{2st})		Kołmogorowa–Smirnowa	Shapiro–Wilka
	g_{1st}	g_{2st}	p-Value	
Be	-2,10	1,15	0,286	0,006
Co	0,37	-1,25	0,557	0,051
Ga	0,12	-0,63	0,999	0,816
Ge	3,06	4,03	0,399	0,001

p-Value – empiryczny poziom istotności rozumiany, jako maksymalne dopuszczalne prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju
p-Value – empirical statistical significance level comprehended as acceptable maximum probability of committing type I error

Tabela 3

Zestawienie rozkładów teoretycznych wraz z wynikami testowania

Juxtaposition of theoretical distributions including test results

Pierwiastek	Model teoretyczny	Test	
		Kołmogorowa–Smirnowa	Shapiro–Wilka
		p-Value	
Be	Normal	0,286	0,001
	Smallest Extreme Value	0,503	
Co	Normal	0,557	0,051
	Birnbaum–Saunders	0,652	
Ga	Normal	0,999	0,816
	Weibull	0,999	
Ge	Normal	0,399	0,001
	Inverse Gaussian	0,890	

Tabela 4

Prawdopodobieństwo wystąpienia zawartości oznaczanych pierwiastków Be, Co, Ge w analizowanych pokładach LZW poniżej (<) i powyżej (>) wartości klarkowych dla węgla światowych i skał osadowych

Probability of occurrence of Be, Co and Ge contents in some LCB seams below (<) and above (>) clarke values for global bituminous coals and sedimentary rocks

Pierwiastek	Model	Prawdopodobieństwo wystąpienia wartości			
		< Skały osadowe KLARK**	> Skały osadowe KLARK**	< Węgiel kamienny**	> Węgiel kamienny**
Be	Normal	0,15	0,85	0,17	0,83
	Smallest Extreme Value	0,08	0,92	0,09	0,91
Co	Normal	0,58	0,42	0,26	0,74
	Birnbaum–Saunders	0,71	0,29	0,38	0,62
Ga	Normal	1,00	0,00	0,98	0,02
	Weibull	1,00	0,00	0,97	0,03
Ge	Normal	0,92	0,08	0,999	0,001
	Inverse Gaussian	0,93	0,07	0,99	0,01

** Dane literaturowe – Ketris, Yudovich, 2009

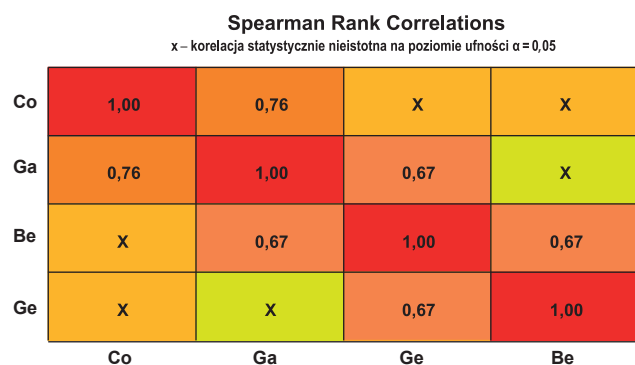
** Literature data – Ketris, Yudovich, 2009

maga założeń o normalności rozkładów korelowanych zmiennych. Współczynnik ten jest bardziej odporny na wartości odstające i anomalie występujące w zbiorze danych. Badanie to wykazało istnienie statystycznie istotnej korelacji między Ga–Co, Ge–Ga i Ge–Be (fig. 6). Pierwiastki te nie tworzą własnych minerałów, mogą tylko stanowić podstawienia diadochowe. Podczas analizy nie zaobserwowano innych statystycznie istotnych zależności między pierwiastkami. Należy także zaznaczyć, że analiza statystyczna obejmowała tylko 10 próbek, dlatego otrzymane wyniki należy traktować jako przybliżone.

Bardzo wstępne badania próbek pobranych z przerostu płonnego w pokładzie węgla kamiennego, wykazały znacznie niższe zawartości analizowanych pierwiastków (Be, Ge) niż w próbkach z węgla kamiennego. Dla zawartości Co i Ga

stwierdzono porównywalne koncentracje tego pierwiastka w przerostie płonnym i w próbkach pobranych z węgla kamiennego (tab. 1). Przeprowadzone badania nie potwierdziły prawidłowości występowania Ge w pokładach węgla, które wykazano dla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) oraz węgla kamiennych w Nova Scotia, dotyczących m.in. podwyższonych stref koncentracji w przerostach płonnym oraz zwiększonej koncentracji germanu w stropie pokładu węgla (Hawley, 1955; Winnicki, 1964). Przeprowadzone badania wskazały jednak prawidłowości dotyczące podwyższonej koncentracji kobaltu i galu w spągu pokładu.

Dla przykładu otrzymane wyniki porównano z badaniami z wcześniejszych opracowań naukowych (fig. 7). Obserwowane tak duże różnice w wynikach mogą być związane z możliwościami technicznymi oznaczania pierwiastków 30–40 lat temu, ale także mogą wynikać z natury geologicznej ich występowania. Pierwiastki te występują okresowo, koncentrują się w pewnych strefach (często w strefach uskoku – strefach zaburzonych tektonicznie). Interpretację utrudnia fakt, że w badaniach Plewy brak jest informacji, z których rejonów pokładów pochodził węgiel, który trafił



0,5–0,7 – korelacja słaba
0.5–0.7 – weak correlation

0,7–0,9 – korelacja słaba (wg Niecia, 1990)
0.7–0.9 – distinct correlation (after Nieć, 1990)

←

Fig. 6. Wartości współczynników korelacji rang Spearmana między parami zawartości: kobaltu, germanu, galu i berylu

Results of rank correlation between cobalt, germanium, gallium and beryllium

do elektrowni i z którego pobrano próby do badań laboratoryjnych.

Z uwagi na potrzebę skonfrontowania otrzymanych wyników analiz pierwiastków krytycznych (Ge, Ga, Be, Co) z danymi literaturowymi (Ketris, Yudovich, 2009) obliczono współczynnik wzbogacenia (EF), korzystając z następujących wzorów:

– współczynnik wzbogacenia dla pierwiastka w węglu kamiennym próbek LZW $EF^* = \frac{p_i}{o_i} [-]$

– współczynnik wzbogacenia dla pierwiastka w węglu kamiennym na świecie $EF^{**} = \frac{s_i}{o_i} [-]$

gdzie:

p_i – średnia zawartość danego pierwiastka w węglu kamiennym próbek LZW

s_i – średnia zawartość danego pierwiastka w węglu kamiennym na świecie,

o_i – KLARK dla skał osadowych.

Zestawienie wyników dotyczących średniego występowania pierwiastków krytycznych w węglach kamiennych na świecie i skałach osadowych (**) (Ketris, Yudovich, 2009) oraz stwierdzonych średnich zawartości dla próbek pobranych z LZW (*) przedstawiono na figurze 8.

Wstępne badania zawartości pierwiastków krytycznych wykazały, że koncentracje kobaltu i berylu w próbkach węgla LZW są znacznie wyższe niż w światowych węglach kamiennych (Ketris, Yudovich, 2009) (fig. 8). W analizowanych próbkach LZW zawartość galu jest natomiast dwa razy niższa niż w węglach światowych, a w przypadku germanu można zaobserwować niemal czterokrotnie niższą zawar-

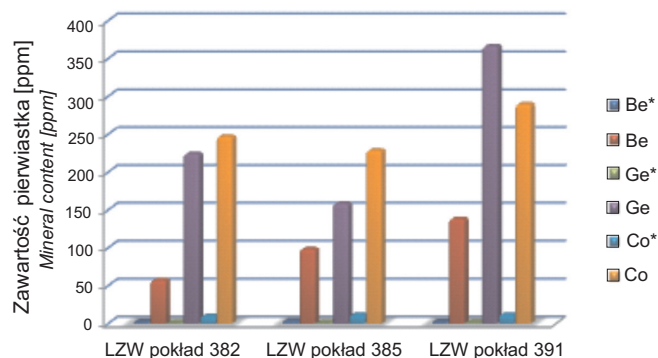


Fig. 7. Średnia zawartość kobaltu (Co), berylu (Be), germanu (Ge) w popiołach z węgla z kilku pokładów z ograniczonego obszaru LZW (źródło danych: Plewa, 1990) oraz średnia zawartość Be, Co, Ge w węglu LZW*

* wyniki własne

Mean content of Co, Be and Ge in fly ash from the LCB (source of data: Plewa, 1990) and mean content of Co, Be and Ge in coals from the LCB*

* own data

tość, co dobrze prezentuje obliczony wskaźnik wzbogacenia (EF) (fig. 8). Niskie wartości obliczonych wskaźników dowodzą słabych perspektyw odzysku germanu oraz galu z węgla kamiennego z LZW. Podobne wyniki otrzymali Strugała i in. (2014) dla węgla kamiennych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

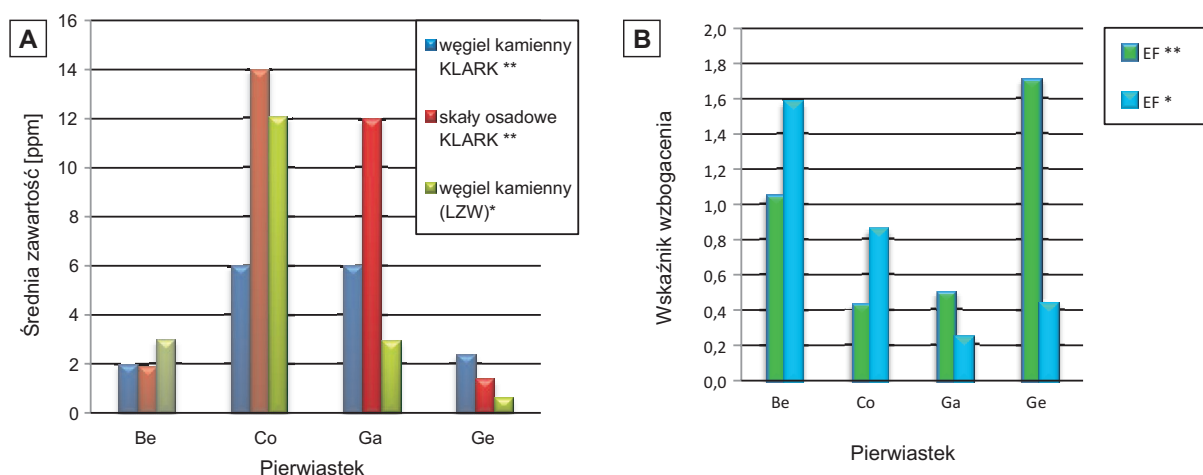


Fig. 8. A. Porównanie średniej zawartości Co, Ga, Be, Ge w węglu kamiennym LZW* z węglami kamiennymi oraz skałami osadowymi na świecie**. B. Zestawienie wskaźników wzbogacenia dla pierwiastków w węglu kamiennym dla próbek z LZW (EF^*) i na świecie (EF^{**})

* dane własne; ** dane literaturowe (źródło: Ketris, Yudovich, 2009)

A. Comparison of average concentrations of Co, Be, Ga and Ge in bituminous coal from the LCB* with global bituminous coal**.

B. Summary of Enrichment Factor of elements in coal samples from the LCB (EF^*) and world wide (EF^{**})

* own data; ** literature data (source: Ketris, Yudovich, 2009)

ANALIZA KONTROLNA

Wstępnej oceny wiarygodności oznaczeń Be, Co, Ge opartej na 5 próbkach, w których oznaczono zawartości pierwiastków w dwóch niezależnych laboratoriach (krajowym i zagranicznym – ACME Lab.) dokonano na podstawie średnich względnych różnic (\bar{d}_R) i **średnich względnych absolutnych różnic** (\bar{D}_R):

– średnia względnych różnic (błąd systematyczny) (\bar{d}_R):

$$\bar{d}_R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{z_i^* - z_i}{z_i} * 100\%$$

– średnia względnych absolutnych różnic (błąd losowy) (\bar{D}_R):

$$\bar{D}_R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|z_i^* - z_i|}{z_i} * 100\%$$

gdzie:

N – liczba danych,

z_i^* – oznaczenia zawartości pierwiastka w próbce „i” (laboratorium 1),

z_i – oznaczenia kontrolne zawartości pierwiastka w próbce „i” (laboratorium 2).

Analiza kontrolna badanych próbek wykazała bardzo istotne różnice między oznaczeniami pierwiastków w dwóch niezależnych laboratoriach. Największe różnice w oznaczeniach stwierdzono w przypadku germanu, mniejsze dla berylu, a stosunkowo małe dla kobaltu. Świadczą o tym obliczo-

ne miary dokładności oznaczeń: średni błąd losowy (\bar{D}_R) wynosi od 18,3 do 333,4%, średni błąd systematyczny (\bar{d}_R) mieści się w przedziale od 18,3 do 316,1%. Największe rozbieżności analiz stwierdzono w oznaczeniach pierwiastków z przerostu płonnego. Odrzucenie z oceny wiarygodności oznaczeń próby pobranej z przerostu płonnego pokładu w przypadku dwóch oznaczanych pierwiastków berylu i kobaltu obniżyło 5-krotnie występujący błąd systematyczny oraz 4-krotnie błąd losowy, co zaprezenowano w tabeli 5. Rozbieżność wyników może być spowodowana trudnościami oznaczenia pierwiastków o bardzo niskich zawartościach.

Tabela 5

Zestawienie wyników oceny wiarygodności oznaczeń Be, Co, Ge

Juxtaposition of reliability evaluation
for Be, Co and Ge determinations

Pierwiastek	\bar{D}_R [%] (N = 5)	\bar{d}_R [%] (N = 5)	\bar{D}_R^* [%] (N = 5)	\bar{d}_R^* [%] (N = 5)
Be	43,6	42,13	10,2	8,4
Co	18,3	18,3	19,2	19,2
Ge	333,4	316,1	84,2	62,6

* Bez przerostu płonnego; \bar{D}_R – średnia względnych absolutnych różnic, \bar{d}_R – średnia względnych różnic, N – liczba danych

* Without gangue; \bar{D}_R – mean absolute relative difference, \bar{d}_R – mean relative difference, N – number of samples

WNIOSKI

Przedstawione analizy pozwalają sformułować następujące wnioski:

1. Zawartości analizowanych pierwiastków (Co, Ga, Ge) charakteryzują się dużą zmiennością, wyjątek stanowi beryl, który cechuje się zmiennością przeciętną. Badania normalności rozkładu wykazały, że w przypadku zawartości galu i kobaltu brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy o normalności rozkładu. Rozkład zawartości germanu lepiej charakteryzuje krzywa rozkładu *Inverse Gaussian*, a w przypadku berylu rozkład *Smallest Extreme*.
2. Badania korelacji rang Spearmana ujawniły, a zarazem potwierdziły wcześniejsze badania dotyczące istnienia statystycznie istotnej wyraźnej korelacji między Co–Ga oraz wykazały zależność między: Ge–Ga i Ge–Be.
3. Wstępne badania próbek pobranych z przerostu płonnego w pokładzie węgla wykazały znacznie niższe zawartości Ge i Be niż w próbach węgla kamiennego. Zawartości Co i Ga w węglu kamiennym i przerostie płonnym są natomiast porównywalne.
4. Wstępne wyniki badań, obejmujące opróbowanie wytypowanych pokładów węgla Kopalni „Bogdanka” oraz dokonane w pobranych próbach oznaczenia zawartości pierwiastków krytycznych, okazały się wysoce niezado-

walające w przypadku germanu i galu. Oznaczone zawartości tych pierwiastków są bardzo niskie (prawie 4-krotnie niższe w przydatku germanu i ok. 2-krotnie niższe dla galu w porównaniu z zawartościami klarkowymi dla światowych węgla kamiennych) i nieinteresujące przemysłowo z punktu widzenia możliwości i opłacalności ich przyszłego odzysku. W przypadku berylu otrzymano także stosunkowo niskie zawartości (niewiele wyższe od zawartości klarkowych). Jedynie dla kobaltu stwierdzono dwa razy wyższe wartości niż wartości klarkowe. Uzyskane rezultaty należy uznać za zaskakujące i dalece odbiegające od informacji i wyników badań prezentowanych w opracowaniach naukowych w latach 60. i 90. XX w., dotyczących zawartości pierwiastków krytycznych w węglu kamiennym Lubelskiego Zagłębia Węglowego oraz produktach jego spalania. Otrzymane rozbieżne wyniki mogą być spowodowane możliwościami aparatury, jaka była stosowana 30–40 lat temu oraz strefowym i nierównomiernym występowaniem tych pierwiastków w pokładzie węgla.

5. Analiza kontrolna badanych próbek wykazała bardzo znaczące różnice między oznaczeniami pierwiastków w dwóch niezależnych laboratoriach. Wyższe zawartości

pierwiastków stwierdzono w próbach węgla kamiennego, oznaczonych w krajowym laboratorium. Potwierdzają to obliczone błędy: średni błąd losowy (\bar{D}_R) wyniósł od 10,2 do 84,2%, średni błąd systematyczny (\bar{d}_R) mieścił się w przedziale od 8,4 do 62,6%. Największe rozbieżności w analizach stwierdzono w oznaczeniach próbek z przerostu płonnego. Rozbieżność wyników może

być spowodowana trudnościami oznaczenia pierwiastków o bardzo niskich zawartościach oraz zastosowaniem dwóch różnych technik oznaczania pierwiastków.

Praca została zrealizowana w ramach grantu dziekańskiego (nr 15.11.140.625) oraz częściowo z badań statutowych Katedry Geologii Żyłowej i Górniczej (nr 11.11.140.320) w 2016 roku.

LITERATURA

- CEBULAK S., RÓŻKOWSKA A., 1983 — Korelacja pokładów węgla w Centralnym Rejonie Węglowym Lubelskiego Zagłębia Węglowego na podstawie badań geochemicznych. *Kwart. Geol.*, **27**: 25–40.
- HAWLEY J.E., 1955 — Germanium content of some Nova Scotian coals. *Economic Geol.*, **50**: 517–534.
- KETRIS M.P., YUDOVICH Ya.E. 2009 — Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol.*, **78**, 135–148.
- NIEĆ M., 1990 — Geologia Kopalniana. Wydaw. Geol., Warszawa.
- NIEĆ M., KUREK S., PREIDL M. 1990a — Zagadnienia dokumentowania zawartości pierwiastków śladowych w złożach węgla. *W: Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalni stałych*: 185–190. Wydaw. AGH, Kraków.
- NIEĆ M., KUREK S., PREIDL M. 1990b — Wytyczne dokumentowania geologicznego występowania pierwiastków śladowych w złożach węgla [pr. niepubl.]: 1–15. Arch. KGZiG AGH, Kraków.
- NIEĆ M., KUREK S., PREIDL M., 1990c — Analiza danych literaturowych dotyczących pierwiastków śladowych w złożach węgla [pr. niepubl.]: 1–21. Arch. KGZiG AGH, Kraków.
- PLEWA M., 1990 — Pierwiastki śladowe w węglu Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *W: II Seminarium „Metodyka Rozpoznawania i Dokumentowania Złóż Kopalni Stałych”*. Wydaw. AGH, Kraków, 169–184.
- STRUGAŁA A., MAKOWSKA D., BYTNAR K., ROZWADOWSKA T., 2014 — Analiza zawartości wybranych pierwiastków krytycznych w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennego. *Zesz. Nauk. IGSMiE PAN*, **17**, 4: 77–88.
- REPORT on critical raw materials for the EU, 2014 — Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Internet: http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/documents/index_en.htm.
- WINNICKI J., 1964 — German a nieorganiczna substancja mineralna w węglu pokładu 510 w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. *Pr. GIG*, **18**, komunikat nr 354: 167–195.

SUMMARY

The aim of the research was preliminary assessment of the content of critical elements (beryllium, cobalt, gallium and germanium) in coal seams nos. 391, 382 and 385/2 of the Bogdanka bituminous coal deposit (LCB), as well as verification of previously identified contents of these elements. For this purpose, experimental sampling was designed and performed in selected areas, and the content of these elements was determined.

Statistical analysis shows high variability in the Co, Ga and Ge content. The only exception is beryllium which reveals medium variability. Statistical tests of empirical distributions of the gallium and cobalt contents can be approximated with the normal distribution. The germanium content distribution is better characterized by the inverse Gaussian curve, while the beryllium content distribution is best described by the smallest extreme distribution.

Due to the lack of normality distribution and the presence of outliers and anomalous beryllium and germanium contents, a correlation analysis was carried out with the use of Spearman's rank correlation coefficient. The results show a statistically significant and distinct correlation between Co

and Ga ($r = 0.76$), and slightly weaker correlation between the Ge and Ga ($r = 0.67$) and Ge and Be ($r = 0.67$).

The contents of Ge and Be in samples collected from gangue are significantly lower than in samples from bituminous coal seams, however, the values are comparable.

It should be noted that the data used in this study came from a small part of the deposit currently available with mining workings, and the dataset was relatively poor. Therefore, the results should be considered as preliminary.

The research results, including the sampling of coal seams in the Bogdanka mine and determinations of the content of critical elements, are highly unsatisfactory as regards germanium and gallium. The contents of these elements are very low (almost four times lower in the case of germanium and approximately twice for gallium, if we compare them with the clarke values in global bituminous coals). They are also not interesting from the industrial point of view and profitability of their future recovery. Relatively low contents (slightly higher than the clarke values) were also obtained for other critical elements.

