

<https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2023.4.284910>
УДК 550.422 (477.83)

Поширення германію у вугіллі Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну

І.В. Бучинська*, М.М. Матрофайло, А.В. Побережський, О.О. Ступка, Г.І. Лазар

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна
E-mail: ibuchynska@ukr.net; mmatrofaylo@gmail.com; andriy.poberezhskyy@gmail.com; stupkaoksana@gmail.com; lazarhalyna@i.ua

*Автор для кореспонденції

Distribution of germanium in the coal of the Lviv-Volyn Basin

I. V. Buchynska*, M. M. Matrofailo, A. V. Poberezhskyy, O. O. Stupka, H. I. Lazar

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

*Corresponding author

Germanium – rare element, it is a raw material of multipurpose usage and it is included in the list of “critically important minerals” confirmed by the European Commission. The mineral base of Ukraine is characterized by considerable reserves of accompanying germanium and prospects of its development during the complex mining development of coal deposits. Purpose of the work is to study the origin of germanium in the course of the geological history of the formation of coal-bearing deposits and to establish the law-governed nature of its distribution as the element-admixture in coal of the Lviv-Volyn Basin.

Germanium in coal of Lviv-Volyn Basin is present in samples of the coal ash in all coal seams the Lower and Middle Carboniferous. The concentration of germanium for the seams v_6 , n_7 , n_8 , n_8^b , n_9 was analyzed in the Chervonohrad geological-industrial region (Mezhyrichanske and Zabuzke fields). The article analyzes and constructs a map of germanium concentrations for coal of the seam v_6 for the Chervonohrad geological-industrial region of Lviv-Volyn Basin. Along the lateral of the seam one can fix the rise in the concentration in the edge zones of paleopeatbog. Such distribution is explained by the mechanism of sorption accumulation of Ge in the organic mass of peats in the areas of increased water-mineral supplying.

Data received while executing prospecting in the Lyubelske field of Lviv-Volyn Basin were analyzed. Coal of the seams n_7^b , n_8^b , n_9 , b_1 of the Lyubelska-3 site that is planned from burning with the energy purposes, simultaneously may be used as source of germanium.

At stratigraphic interval of the upper alluvial-lacustrine-marshy-lagoonal subformation of the Carboniferous formation of the Lviv-Volyn Basin (Bashkirian stages) the coal of the South-Western coal-bearing region (the Lyubelske field) is more germanium-bearing than coal from the Chervonohrad geological-industrial region (Mezhyrichanske and Zabuzke fields).

The uneven distribution of germanium concentration is characteristic of the coal seams of the Lviv-Volyn Basin. The wave-like character of the distribution of concentrations is caused by the process of sedimentation which is subordinated to consedimentary movements that influenced the water regime of paleopeatbogs, lithological and facies changing of the coal-bearing deposits as a whole.

Keywords: germanium; concentration; coal; coal seams; Lviv-Volyn Basin.

Цитування: Бучинська І.В., Матрофайло М.М., Побережський А.В., Ступка О.О., Лазар Г.І. Поширення германію у вугіллі Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Геологічний журнал*. 2023. № 4 (385). С. 35–49. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2023.4.284910>

Citation: Buchynska I.V., Matrofailo M.M., Poberezhskyy A.V., Stupka O.O., Lazar H.I. 2023. Distribution of the germanium in the coal of the Lviv-Volyn Basin, *Geologičnij žurnal*, 4 (385): 35–49. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2023.4.284910>

© Видавець Інститут геологічних наук НАН України, 2023. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

© Publisher Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, 2023. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ

В Україні зосереджені поклади корисних копалин, які входять до переліку критичних для ЄС, США та Канади. В липні 2021 р. Україна та Європейський Союз уклали Меморандум про стратегічне партнерство щодо сировинних ресурсів. Ще в 2019 р. Європейською Комісією був затверджений список з 30 сировинних матеріалів, названих «критично-важливими мінералами», який станом на 2023 р. доповнений ще чотирма мінералами. Рідкісні метали та критичні мінерали є фундаментом для нової промислової революції та успішної «зеленої» трансформації економіки Європейського Союзу. В нашій державі наявні 20 критичних копалин, що містяться в переліку критичних для ЄС. Одним з ключових елементів цього списку є германій, основним джерелом можливого отримання якого є вугілля (Перелік..., 2023).

Германій – елемент, який є сировиною багаточільового використання в промисловості зі значними перспективами щодо розширення напрямів його застосування. Це напівпровідник, 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 здатність германію прискорювати процеси полімеризації. Споживання германію у світі останніми роками є стабільним та оцінюється в межах 100–110 т/рік. Ціни на діоксид германію та сам метал зросли на 35–50 % (Бурлуцький, Курило, 2012).

На сьогодні глобальні напрями застосування германію – це волоконна та інфрачервона оптика і каталізatori полімеризації ПЕТ-пластику. Варто зазначити, що в ЄС германій як каталізатор полімеризації ПЕТ-пластику та в електронній промисловості не використовують. За даними практикуму SCREEN, 2019,

споживання германію в ЄС становить 38,7 т/рік, а використання його розподіляється між трьома галузями: інфрачервона оптика (47 %), оптичні волокна (40 %), супутникові сонячні батареї (13 %) (Родовища..., 2021).

Вугілля – найважливіше джерело германію в світі. Мінерально-сировинна база України 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..., 2009). Державним балансом України станом на 2012 р. обліковані запаси германію в кам'яному вугіллі Донецького і Львівсько-Волинського басейнів загалом становлять понад 92 880 т (Сивий та ін., 2013).

Проблеми супутнього вилучення мікрокомпонентів вугілля

Германій як елемент у земній корі загалом є дефіцитним, але не дуже рідкісним (середній вміст германію в корі близько 1,6 г/т). Він характеризується літофільною, халькофільною, сидерофільною та органофільною поведінкою (Höll et al., 2007).

Кам'яне вугілля вважається потенційним джерелом ряду критичних елементів і заслуговує на особливу увагу через підвищений вміст германію, берилію, скандію, кобальту, ванадію, а також молібдену, сурми, галію і лантаноїдів. Питанням про вилучення цих елементів при комплексній розробці вугільних родовищ зацікавилися ще з 60–70-х років ХХ ст. На сьогодні більшість світових технологій вилучення мікрокомпонентів вугілля пов'язана з вугільною золою (coal fly ash – CFA), що утворюється під час спалювання пиловугільного палива на вугільних електростанціях. Це промисловий побічний продукт, який є забруднювачем навколишнього середовища. В різних пробах CFA було ідентифіковано приблизно 316 окремих мінералів і 188 мінеральних груп (Blissett, Rowson, 2012).

В роботі (Alastuey et al., 2001) вказується, що за останнє десятиліття споживання вугілля у світі зросло на 50 %, в основному завдяки економічному зростанню Китаю. Аналіз та актуальна оцінка процесів свідчить, що в усьому світі генерується щороку 750 млн т СФА. Значна частина річного виробництва СФА має бути утилізована. Традиційно це захоронення зазначених відходів у різного типу звалищах. Актуальним у всьому світі є питання відновлення корисних мікрокомпонентів вугілля. Так, в Іспанії ведуться інтенсивні роботи по відновленню германію, галію і ванадію із золи, що утворюється в процесі газифікації вугілля на електростанції комбінованого циклу інтегрованої газифікації (IGCC) Puertollano. Завод Puertollano IGCC потужністю 335 МВт (ISO) є найбільшим у світі діючим заводом газифікації. Вугілля Puertollano є високолетким бітумінозним, при його газифікації утворюється зола з відносно високим вмістом цінних металів (Alastuey, 2001). Це сприяло проведенню досліджень щодо оцінки потенційного процесу вилучення та відновлення германію та галію (Arroyo et al., 2014). Згідно з експериментальними випробуваннями, проведеними у лабораторії та дослідній установці, були підібрані оптимальні умови екстракції германію та досягнуті високі виходи його екстракції (до 77 %) при відносно низьких витратах води та часу.

Вважається, що на сьогодні германій є єдиним рідкісним елементом, який все ще успішно видобувається з вугілля, і більше половини світового споживання германію забезпечується з цього джерела (Seredin, Finkelman, 2012).

Погляди на походження германію вугільних пластів

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), в яких викладені методичні рекомендації з проведення промислової оцінки вугільних родовищ. У колі фахівців з геохімії вугілля чільне місце належить Я.Е. Юдовичу. В його працях систематизовано дані про малі, рідкісні й ультрарідкісні елементи-домішки у вугіллі Донбасу та басейнів світу. Детально досліджувалися токсичні еле-

менти, які є небезпечними для довкілля: миш'як, ртуть, берилій, фтор, хлор, селен та ін. (Юдович, 1978; Юдович и др., 1985; 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.). Аналіз розподілу елементів-домішок у вугільному пласті можна використовувати для встановлення області зносу та визначення типу живлення палеоторфовищ. Вирішення цього завдання потребує повного дослідження та аналізу поширення комплексу мікроелементів.

Існує значна кількість чинників, які впливають на вміст германію у вугіллі. Рудоутворення у вугленосних структурах може відбуватися при торфоаккумуляції, діагенезі органічної речовини або епігенезі (Seredin, 2012).

Розподіл елемента між органічною і зольною частинами вугілля пов'язаний з внутрішніми (сорбційними чи біогенними) та зовнішніми (хемогенними, інфільтраційними) чинниками нагромадження. Концентрації та закономірності розподілу германію у вугіллі залежать від петрографічного складу порід областей зносу, розміщення торфовища щодо провінцій живлення та інтенсивності фізичних і хімічних процесів вивітрювання в басейні седиментації (Кулиненко, 1967).

Питання походження германію у вугіллі є дискусійним. Розглянемо основні гіпотези, які частково перекликаються і доповнюють одна одну: германій у вугіллі нагромаджується 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 внаслідок адсорбції (Манская, Дроздова, 1964; Ратынский, 1965; Кулиненко, 1967; Юдович, 1978; Юдович, Кетрис, 2005).

Германій пов'язаний переважно з органічною частиною вугілля та вуглистих порід. Малозольне вугілля зазвичай найбільше містить германію. Його зв'язок з органічною речовиною є трьох типів: силами сорбції, через функціональні групи органічних речовин вугілля (гумати), у конденсованих структурах вугілля. Германій накопичується внаслідок сорбції органічною речовиною сполук металів

з поверхневих або підземних вод різного походження при седименто- або діагенезі, рідше вторинному окисненні. Встановлено, що зональні і циклічні геохімічні закономірності латерального і вертикального розповсюдження елементів тісно пов'язані з умовами торфо- та осадонакопичення (Юдович и др., 1985).

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

Германій присутній в вугільних пластах усіх вугленосних формацій світу. Наведемо дані по окремих родовищах світу та погляди дослідників на походження германію у вугіллі.

Робота (Mastalerz, Drobniak, 2012) містить дані по двох пенсильванських розрізах високолеткого кам'яного вугілля штату Індіана: Спрінгфілдська вугільна ланка Петербурзької формації (Springfield Coal) та Данвільська вугільна ланка з Даггерської формації (Danville Coal). Діапазони зміни концентрацій германію у вугіллі становлять від 1,54 до 38,0 г/т (середнє 9,40 г/т) для Springfield Coal та від 2,50 до 26,70 г/т (середнє 14,19 г/т) – для Danville Coal. Вказується, що германій демонструє симетричний розподіл із максимальним збагаченням у підшві і покрівлі вугільних пластів. Зроблено висновок, що, імовірно, він пов'язаний з мінеральною речовиною (переважно глинами, іноді з піритом) або з органічною речовиною вугілля.

Родовище германію Lincang (провінція Юньнань, південно-західний Китай) є одним із найбільших родовищ германію у світі, запаси становлять приблизно 1000 т германію із середнім вмістом приблизно 850 г/т (Rui-Zhong Hu et al., 2009). Родовище знаходиться у вугільних пластах міоценової формації Бангмай і пов'язане з гранітним батолітом, розташованим поруч. Формація Бангмай розділена на вісім одиниць, три з яких є вугільними. Вугільні пласти, перешаровані кременистими породами та вапняками, є германієносними, а вугільні

пласти, що не перешаровуються відповідними породами, не містять германію. Максимальна концентрація зазвичай фіксується на перетині розломів, що січуть вугільні пласти в різних напрямках. У збагачених германієм прошарках вугілля знаходиться вкраплений пірит. Германій в основному пов'язаний з органічною речовиною вугілля і зосереджений у верхній і нижній частинах вугільних пластів, на контакті з шаруватими кременистими породами. Автори вважають, що циркулюючі гідротермальні розчини вилуговували велику кількість германію та інших елементів із гранітів у фундаменті. Ці розчини потрапляли у вугільний басейн переважно вздовж розломів. Германієносні поклади утворилися внаслідок взаємодії між германієм з розчинів, що циркулювали розломами, та органікою вугільних пластів.

У роботі (Makowska et al., 2016) проаналізовано проби вугілля різних марок, відібрані з Верхньосілезького вугільного басейну та з однієї шахти Люблінського вугільного басейну Польщі. Дослідження показали, що вміст германію в проаналізованих пробах знаходиться у діапазоні 0,08–1,28 г/т. На підставі аналізів відзначено відсутність зв'язку між вмістом елемента та зольністю досліджуваного вугілля. Для вугілля Верхньосілезького вугільного басейну спостерігається залежність між вмістом германію в золі та глибиною пласта.

Виконані дослідження кам'яного вугілля родовища Богданка, розташованого в межах Люблінського вугільного басейну, показали, що аналізовані елементи (Co, Ga, Ge) характеризуються високою мінливістю (Auguścik et al., 2016). Проведені статистичні дослідження проб, відібраних з трьох пластів. Зафіксовано низький вміст германію. Наводяться такі дані про германій (г/т): мінімум – 0,20, максимум – 2,10, середнє значення – 0,62, стандартне відхилення 0,56. Наголошується на значній змінності елемента – коефіцієнт варіації 90,9 %.

Узагальнюючи, можна сказати, що дослідження показали наявність германію у вугіллі незалежно від марки. Його можна знайти як у торфі, так і в бурому чи кам'яному вугіллі. Вважається, що основним фактором впливу на кількість германію у вугільних пластах є сорбція германію з водних розчинів при торфоутворенні. Припускають, що особливе значення має хімічна сорбція германію гуміновими сполуками.

Відмінності концентрацій германію у вугіллі є наслідком різних умов формування торфу. Підвищений вміст германію в покрівлі та підосві вугільного пласта пояснюють сорбцією елемента з циркулюючих у пласті вод у процесі діagenезу і вуглефікації.

Переважає більшість дослідників вважають, що вугілля містить германій у вугільних мацералах. Його основним носієм у вугіллі є первинно неокислені компоненти органічної частини вугілля (вітрен, ксилен, кsilовітрен). Вміст германію прямо залежить від ступеня геліфікації вугільної речовини та обернено – від зольності вугілля. Не встановлено чіткого зв'язку між вмістом германію у вугіллі та його маркою. Окремі дослідники (Makowska et al., 2016) вважають, що у вільній мінеральній речовині германій пов'язаний перш за все з піритом та з карбонатами кальцію і магнію.

Загалом, германій у вугіллі поширений дуже нерівномірно. Значно відрізняються за середнім вмістом германію окремі пласти і ділянки родовищ, родовища в цілому, басейни і більші регіони.

Постановка задачі, об'єкт досліджень

Метою роботи є вивчення геохімічних особливостей вугілля Львівсько-Волинського басейну (ЛВБ), встановлення закономірностей розподілу германію як елемента-домішки та його походження в ході геологічної історії формування вугленосних покладів.

Об'єкт досліджень – вугільні пласти Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну, розподіл германію по стратиграфічному розрізу вугленосної площі та по заляганню пластів вугілля. В роботі проаналізовано вміст германію для вугільних пластів $v_6, n_7, n_8, n_8^B, n_9$ та побудовано карту зміни концентрацій германію для вугілля пласта v_6 Червоноградського геолого-промислового району ЛВБ; проаналізовано дані, отримані при проведенні розвідувальних робіт на вугілля Любельського родовища ЛВБ щодо збагачення вугілля на германій.

У роботі використано спектральні аналізи середньопластових проб, виконані спеціалізованими лабораторіями Львівської геологорозвідувальної експедиції та Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України у 80–90-х роках ХХ ст. Опробування проводили з різною частотою

відбору проб, яка була зумовлена промисловою, а не науковою необхідністю. Використання даних аналізів середньопластових пробах не дає можливості прослідкувати зміну кількості металу по товщині пласта та дослідити його максимальний вміст у приконтартових зонах, але дозволяє окреслити основну тенденцію поширення германію по простяганню пластів.

Поширення германію у вугленосній формації Львівсько-Волинського басейну

Львівсько-Волинський кам'яновугільний басейн – це площа розвитку вугленосних відкладів із пластами вугілля нижнього (візейський та серпуховський яруси – візе, намюр А), а також середнього (низи башкирського ярусу – намюр В, С, низи вестфалу А) карбону, яка розміщена на крайньому заході України у верхній течії р. Західний Буг. Вугленосні відклади утворюють паралічну нижньо-середньокарбову вугленосну формацію. ЛВБ є південно-східним продовженням Люблінського вугільного басейну, який розташований на території Польщі. В сукупності вони утворюють генетично єдиний Львівсько-Люблінський басейн, що знаходиться в межах однойменного тектонічного прогину. Загальна площа басейну на території України становить 11 400 км² (включно з Ковельською вугленосною площею), а розвідана та освоєна промисловістю частина басейну – близько 1000 км² (Корреляція..., 2007).

До складу басейну входять Волинське, Забузьке, Сокальське, Межирічанське, Тяглівське, Любельське основні родовища та окремо розташоване Бузьке родовище та ряд вугленосних площ і ділянок (рис. 1). Відклади ЛВБ містять близько 99 вугільних пластів і пропластків потужністю від 0,05 до 2,5 м. Поклади вугілля спостерігаються в розрізі всього карбону із збільшенням їх кількості від нижніх горизонтів до верхніх. Глибина залягання пластів робочої потужності (понад 0,6 м) від 250 до 750 м. За марочним складом вугілля басейну належить до довгополуменевого, газового, жирного і коксівного (Павлюк та ін., 2015). У басейні більш низькі (порівняно з Донбасом) і загальні показники якості вугілля, яке характеризується меншою теплотворністю і більш високою зольністю.

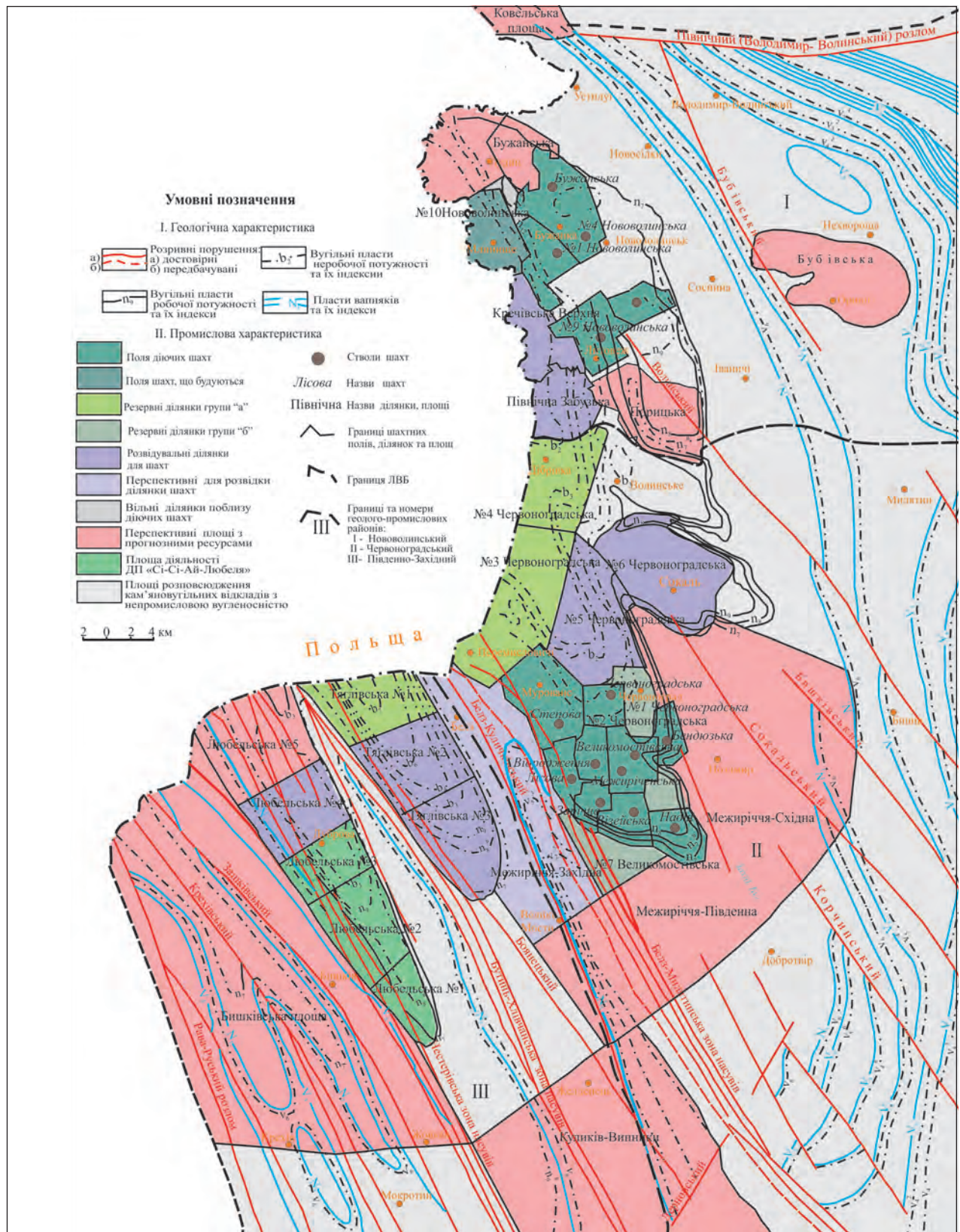


Рис. 1. Геолого-промислова карта Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну, масштаб 1:200 000 (за матеріалами ДП «Західукргеологія», ДП «Волинвугілля», ДП «Львіввугілля» (2002), опрацьовано І.В. Бучинською (2023))

Fig. 1. Geological and industrial map of the Lviv-Volyn coal basin, scale 1:100,000 (based on the materials of the DHP "Zakhidukrheolohiya", VO "Volynvuhillya", DHP "Lvivvuhillya" (2002), elaborated by I.V. Buchynska (2023))

Шахтами розробляються шість вугільних пластів ($n_7^H, n_7, n_7^B, n_8, n_8^B$ і n_9). Всі вони знаходяться в бужанській світі башкирського ярусу середнього карбону.

На основі комплексного формаційного аналізу загалом ЛВБ розглядається як нижньо-середньокарбонова вугленосна формація паралічного типу, яка утворилась в межах передового прогину Галіцид і західного схилу Українського щита. В її складі виділяють дві підформації: нижня – болотно-морська регресивна і верхня – алювіально-болотно-лагунна регресивно-трансгресивна, границя між якими за новою стратиграфічною схемою кам'яновугільних відкладів Львівського палеозойського прогину відповідає нижній границі бужанської світи і проводиться по покрівлі морських аргілітів (посідонієвий горизонт РШ), які залягають на вапняку N_4 , а за відсутності аргілітів і шару вапняку N_4 – по підшві вугільного пласта n_3 (Корреляція..., 2007; Вдовенко и др., 2013).

Верхня вугленосна підформація охоплює вугленосні відклади нижньої і середньої башкирського ярусу, представлених верхньою частиною любельської, бужанською, морозовичівською, поромівською і кречівською світами (Корреляція..., 2007). Відрізняються від нижньої широким розвитком континенталь-

них і перехідних фацій і вдвічі більшим вмістом вугілля. Найбільш високу промислову вугленосність мають відклади бужанської світи, які включають понад 20 вугільних пластів і прошарків. Робочу потужність на великих площах мають вугільні пласти $n_7^H, n_7, n_7^B, n_8, n_8^0, n_8^B, n_8^5, n_9, b_1, b_2, b_3, b_4$, які в різних співвідношеннях є основними промисловими пластами на всіх родовищах ЛВБ.

Германій у вугіллі ЛВБ поширений дуже нерівномірно, але присутній в пробах золи вугілля всіх вугільних пластів нижнього карбону (Бартошинская и др., 1980). Коефіцієнт зустрічальності 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 відсотка, у вугіллі серпуховського – від десятитисячних до тисячних (у середньому десятитисячні) часток відсотка. У першому випадку його вміст більший від кларкового, у другому – відповідає кларку. Загалом спостерігається деяка тенденція до зменшення концентрацій та поширення германію знизу догори по розрізу нижнього карбону Червоноградського геолого-промислового району (табл. 1).

Таблиця 1. Германій у вугіллі нижнього карбону Червоноградського геолого-промислового району ЛВБ (Бартошинская и др., 1980)

Table 1. Germanium in Lower Carboniferous coal of the Chervonohrad geological and industrial region of Lviv-Volyn Basin (Bartoshinskaya et al., 1980)

Ярус	Світа	Коефіцієнт зустрічальності, %			Концентрація у вугіллі, %		
		від	до	середнє	від	до	середнє
Башкирський	Бужанська	75	100	69	0	0,001–0,009	< 0,001
	Лишнянська	60	100	93	0	0,001–0,009	< 0,001
Серпуховський	Іваничівська	32	100	74	0	0,001–0,009	< 0,001
	Середнє по ярусу		75			< 0,001	
Візейський	Порицька	50	100	80	0	0,001–0,009	0,001–0,009
	Устилузька	50	100	77	0	0,001–0,009	< 0,001
	Володимирська	75	100	87	–	0,001–0,009	0,001–0,009
	Середнє по ярусу		76			0,001–0,009	

Нами було систематизовано дані про вугільні пласти Червоноградського геолого-промислового району як частини басейну з інтенсивним розвитком вуглевидобувного комплексу і відповідно максимальною кількістю аналізів. Для встановлення вертикальної залежності зміни концентрацій германію по стратиграфічному розрізу були проаналізовані результати спектральних аналізів концентрації германію для пластів n_7 , n_8 , n_8^a , n_9 (табл. 2). Кількість проб для кожного пласта була досить представницькою і становила 29, 140, 119 і 16 проб, відповідно.

Аналіз змін концентрацій мікроелементів-домішок вугілля (зокрема германію) в межах залягання одного вугільного пласта є науково доцільним. Такі дослідження дають змогу оха-

рактеризувати палеоторфовище певного віку та встановити геологічні передумови утворення вугільних покладів. З такою метою нами вивчалось поширення германію у вугіллі пласта v_6 , який знаходиться у верхній частині іванічівської світи серпуховського ярусу нижнього карбону.

Пласт v_6 є основним промисловим пластом нижньої вугленосної підформації карбонів товщі ЛВБ, що зберігає робочу потужність на значних площах (Корреляція..., 2007; Костик та ін., 2010). Промислове значення пласт v_6 має на окремих полях шахт Забузького, Межирічанського родовищ Червоноградського геолого-промислового району, на Любельському, Тяглівському родовищах та ділянці Межиріччя-Західна Південно-Західного вугленосного

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

Table 2. Generalized results of analyzes of germanium content of coal seams of the Chervonohrad geological and industrial region of Lviv-Volyn Basin

Шахти, шахтні поля	Пласти вугілля				
	v_6	n_7	n_8	n_8^a	n_9
Межирічанська, «Надія»	$\frac{1,1-28}{4,8 (14)^*}$	$\frac{0-2,6}{1,3 (2)}$	$\frac{2,1-4,0}{1,9 (3)}$	$\frac{2,0-3,0}{2,46 (3)}$	-
«Відродження»	$\frac{0,97-9,5}{1,4 (19)}$	$\frac{0-6,2}{2,6 (8)}$	$\frac{0-4,0}{0,5 (28)}$	$\frac{0-16}{0,38 (19)}$	-
1ЧГ	$\frac{1-7,8}{1,86 (10)}$	-	$\frac{0-3,23}{0,3 (20)}$	$\frac{0-2,8}{1,14 (13)}$	-
5ЧГ	$\frac{0,92-9,5}{2,1 (9)}$	-	0 (8)	$\frac{0-3,6}{0,4 (8)}$	-
6ЧГ	-	-	-	$\frac{0-7,4}{1,9 (12)}$	$\frac{0-3,5}{1,25 (4)}$
Зарічна	$\frac{1,0-3,8}{0,34 (45)}$	$\frac{0-3,1}{1,15 (16)}$	$\frac{0-2,9}{1,15 (16)}$	$\frac{0-2,8}{1,02 (15)}$	$\frac{0-10}{1,9 (7)}$
Степова	$\frac{0,93-4,7}{2,08 (9)}$	-	$\frac{0-5,0}{1,0 (26)}$	$\frac{0-10}{1,4 (45)}$	$\frac{0-3,8}{1,64 (5)}$
Лісова	$\frac{3,6-8,3}{5,95 (3)}$	-	$\frac{0,46-4,0}{2,2 (4)}$	-	-
Червоноградська	$\frac{1,3-16}{4,1 (7)}$	$\frac{0-5,2}{2,6 (3)}$	0 (5)	$\frac{0-3,9}{1,2 (4)}$	-
4ЧГ	-	-	$\frac{0-8,3}{3,2 (30)}$	-	-
Середнє по пласту	2,82	1,91	1,4	1,34	1,59

* Тут і в табл. 3 у чисельнику наведено значення «від – до», г/т; у знаменнику – середнє; у круглих дужках – кількість вимірів.

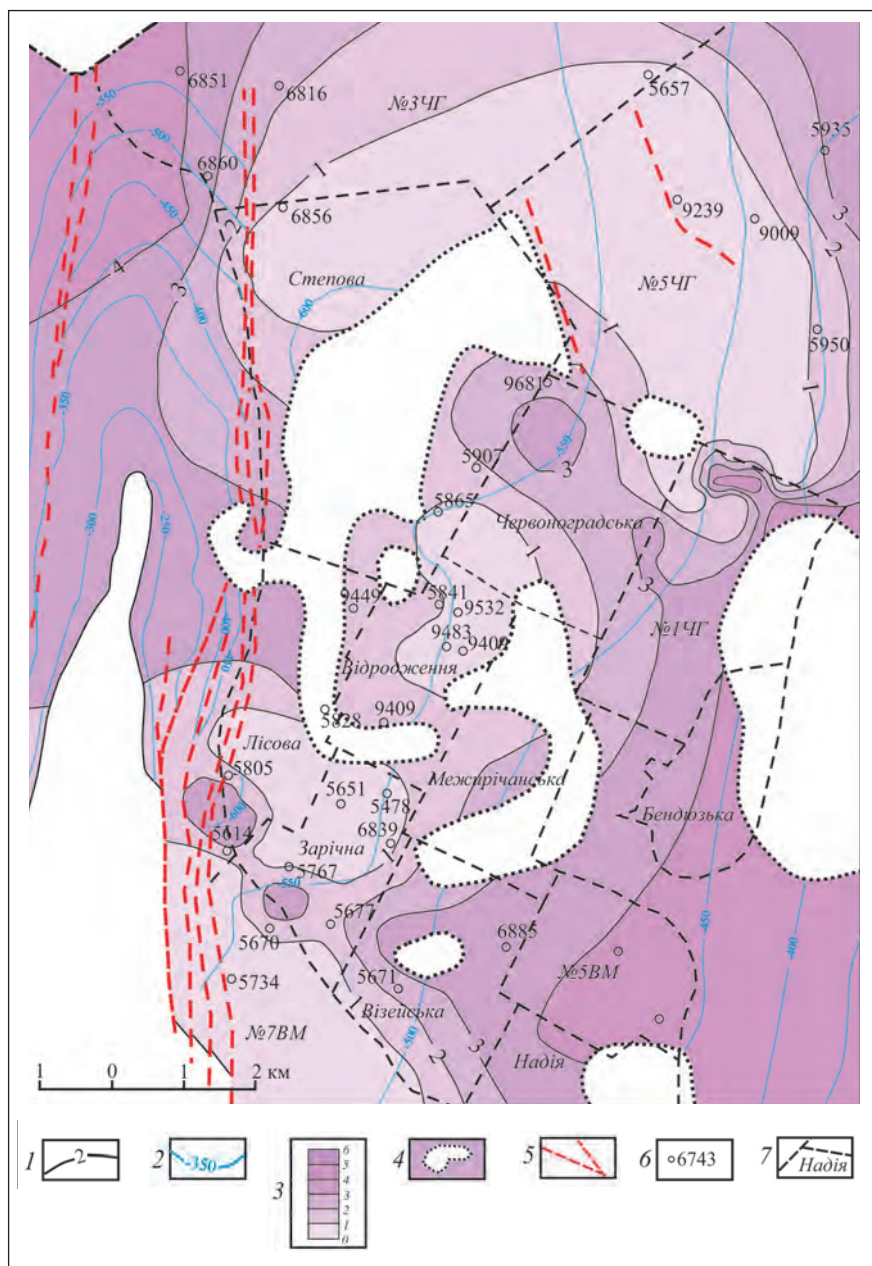


Рис. 2. Схема поширення германію по пласту v_6 Червоноградського геолого-промислового району ЛВБ, масштаб 1:100 000 (склали І.В. Бучинська, Г.І. Лазар, 2014): 1 – ізолінії концентрації германію, г/т; 2 – ізолінії глибини залягання пласта v_6 ; 3 – шкала концентрацій, г/т; 4 – розмиви вугільного пласта v_6 ; 5 – тектонічні порушення; 6 – свердловини; 7 – межі шахтних полів Червоноградського геолого-промислового району ЛВБ

Fig. 2. Scheme of the distribution of germanium in the v_6 layer Chervonograd geological-industrial district of the Lviv-Volyn coal basin, scale 1:100,000 (compiled by I.V. Buchynska, G. I. Lazar, 2014): 1 – germanium concentration isolines, g/t; 2 – isolines of the depth of the layer v_6 ; 3 – concentration scale, g/t; 4 – erosion of coal seam v_6 ; 5 – tectonic disturbances; 6 – wells; 7 – boundaries of mine fields of the Chervonograd geological-industrial district of Lviv-Volyn Basin

району (Костик та ін., 2010). Їого 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 переважно характеризується паралічним типом осадоагромадження (Корреляція..., 2007), загальна регресивна спрямованість якого призводила до відступу моря в південно-західному напрямку, внаслідок чого поступово поширювалися континентальні умови, сприятливі для формування палеоторфовищ і палеогеографічних систем. Вважається, що найбільш

придатні для формування торфовищ умови були в центральній та південній частинах басейну (Костик та ін., 2010). Пласт v_6 містить кларенове та дюрено-кларенове маловідновне і перехідне за типом відновленості вугілля зі значною перевагою мацералів групи інертиніту над мацералами групи ліптиніту (Узіюк, 2009).

Складена схема поширення германію по пласту v_6 в межах Забузького, Межирічанського родовищ Червоноградського геолого-промислового району (рис. 2). Германій поширений нерівномірно. За даними спектральних аналізів його концентрація змінюється в широких межах від 0 до 28 г/т. Проаналізовано 116 спектральних

аналізів. Мінімальні концентрації металу характерні для центральної частини району, локалізовані в наближенні до розмивів; максимальні концентрації спостерігаються на північному заході і південному сході району.

До південно-східної частини пласта приурочені декілька проб з максимально високими концентраціями елемента. Так, на полі шахти «Надія» 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 (див. табл. 2). По латералі пласта v_6 фіксується тенденція до збільшення його вмісту в крайових зонах палеоторфовища. Це, імовірно, пов'язано зі зміною палеогеографічних і палеотектонічних чинників, що визначали наявність біогеохімічних бар'єрів при формуванні гумусового горизонту палеоторфовища. Такий розподіл металу в межах вугільного пласта пояснюється механізмом сорбційного нагромадження германію в органічній масі торфів на ділянках з посиленням водно-мінеральним живленням, яке виникає в крайових ділянках палеоторфовища.

Любельське родовище Південно-Західного вугленосного району є одним із основних резервів поповнення видобувного шахтного фонду ЛВБ (див. рис. 1). Воно розташовано в південно-західній частині ЛВБ у межах Карівської синклінали і належить до найбільш складних у тектонічному відношенні родовищ ЛВБ, що підтверджено даними сейсморозвідувальних і геологорозвідувальних робіт, які виявили значну кількість розривних

порушень (Бучинська, Матрофайло, 2021; Костик та ін., 2021). В процесі розвідувальних робіт на вугілля, як основного виду сировини, на Любельському родовищі проводилися випробувальні роботи, зосереджені на отриманні даних про збагачення вугілля на германій та інформації про поширення токсичних і потенційно токсичних компонентів.

На основі узагальнення та систематизації матеріалу спектральних аналізів середньопластових проб, виконаних ДП «Сі-Сі-Ай-Любеля» (2016) при проведенні геолого-економічної оцінки запасів кам'яного вугілля родовища, встановлено, що всі вугільні пласти Любельського родовища містять германій (табл. 3). В таблиці наведено вміст германію у вугіллі пластів Любельського родовища ЛВБ (за матеріалами ДП «Сі-Сі-Ай-Любеля», 2016). В інтервалі верхньої алювіально-озерно-болотно-лагунової підформації кам'яновугільної формації ЛВБ (вугільні пласти бужанської та морозовичівської світ) для Любельського родовища спостерігається збільшення германію вгору по стратиграфічному розрізу.

Варто зазначити, що для деяких пластів чи їхніх ділянок характерні промислові концентрації, що визначено за існуючими кондиціями для вугілля Донецького басейну (понад 2,5 г/т вугілля). При аналізі результатів опробувань видно, що більш германієносні вугільні пласти приурочені до верхньої частини розрізу (n_8^5 , b_1 , b_3). Нижня частина розрізу характеризується нижчими показниками вмісту германію (пласти n_7 , n_7^B , n_8 , n_8^B) (Бучинська, Лазар, 2019).

Таблиця 3. Вміст германію у вугіллі пластів Любельського родовища ЛВБ (за матеріалами ДП «Сі-Сі-Ай-Любеля», 2016)

Table 3. Content of germanium in the coal seams in the Lubelske field of Lviv-Volyn Basin (based on the materials of the SE “C-C-I-Lyubelia”, 2016)

Ділянки родовища	Вугільні пласти							
	n_7	n_7^B	n_8	n_8^B	n_8^5	n_9	b_1	b_3
	Германій*, г/т вугілля							
Любельська № 1–2	0,60–7,0 2,3 (18)	1,1–6,0 2,54 (20)	1,0–2,7 1,6 (30)	0,7–5,1 2,9 (10)	2,5–4,5 3,5 (2)	0,9–3,9 2,2 (15)	0,4–11,7 3,9 (11)	0,9–6,2 3,63 (8)
Любельська № 3	0,6–4,5 2,0 (26)	1,0–3,5 2,54 (26)	1,0–3,0 1,7 (6)	0,7–5,1 2,9 (15)	2,9–4,5 3,7 (3)	1,2–4,0 2,4 (17)	1,4–11,6 3,9 (18)	0,8–7,2 3,6 (9)

Прикладом нерівномірного хвилеподібного розповсюдження елемента по площі може бути пласт n_7 . За даними ДП «Сі-Сі-Ай-Любеля», в межах ділянки Любельська № 3 пласт умовно можна розділити на дві частини. Такий розподіл корегуються поширенням вугілля певних марок. У західній і південно-західній частинах вміст германію сягає 0,6–1,7 г/т. У межах марки К вміст германію становить 0,8–0,6 г/т. Більші концентрації 2,5 г/т спостерігаються в східному і північно-східному напрямках (площа поширення вугілля марки Ж) і приурочені до зон сингенетичних заміщень вугільного пласта.

Отже, вугілля пластів Любельського родовища ЛВБ германієносне. Середні концентрації германію в промислових вугільних пластах коливаються в межах 2,2–3,9 г/т. При дослідженні ділянки Любельська № 3 за висновками Інституту вугільних енерготехнологій (ІВЕ) НАН України (м. Київ, 2015 р.), вугілля пластів n_7^B , n_8^B , n_9 , b_1 , яке планується використовувати для спалювання в енергетичних цілях, попутно може використовуватися як джерело германію. Підраховані запаси германію за фактичним вмістом в енергетичному вугіллі ділянки Любельська № 3 за категорією C_2 становлять 248,41 т.

Систематизація та аналіз даних, наведених у табл. 2 і 3, демонструє зміну концентрацій германію загалом по басейну. Можна говорити, що в стратиграфічному інтервалі верхньої алювіально-озерно-болотно-лагунової підформації вугілля Південно-Західного вугленосного району ЛВБ (Любельське родовище) є більш германієносним, ніж вугілля Червоноградського геолого-промислового району (Межирічанське і Забузьке родовища). За матеріалами ДП «Сі-Сі-Ай-Любеля», германій у вугіллі Любельського родовища може бути пов'язаний з сапропелевим вугіллям і значним вмістом у контактній частині вугільних пластів тонкорозсіяного піриту (Кулиненко, 1967). Дані про германієність вугілля пластів нижньої болотно-морської регресивної підформації Любельського родовища відсутні.

Висновки

Вугілля Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну характеризується нерівномірним розподілом концентрації германію. Хвилеподібний характер розподілу концентрацій по пластах спричинений процесом седиментації, який підпорядковується конседиментаційним тектонічним рухам, що впливали на водний режим палеоторфовищ, літологічну і фаціальну мінливість вугленосних відкладів у цілому. Різка зміна палеогеографічних умов викликала значні порушення у водоймах газового режиму, а також соленості, що могло сприяти виникненню геохімічних бар'єрів. Часті зміни та нерівномірність розподілу германію свідчать про суттєвий вплив коливальних рухів незначної амплітуди, які загалом не змінювали типу седиментації, а лише диференціювали геохімічну ситуацію (Лелик, Шульга, 1991).

В стратиграфічному інтервалі верхньої алювіально-озерно-болотно-лагунової підформації кам'яновугільної формації ЛВБ (башкирський ярус) вугілля Південно-Західного вугленосного району (Любельське родовище) є більш германієносним, ніж вугілля Червоноградського геолого-промислового району (Межирічанське і Забузьке родовища). Для нижньої болотно-морської регресивної підформації максимально високі концентрації германію встановлені у вугільному пласті v_6 на полі шахти «Надія» (28 г/т) і Червоноградська № 2 (16 г/т) Червоноградського геолого-промислового району.

При проектуванні економічно вигідних технологічних схем вуглевидобутку потрібно враховувати весь комплекс показників щодо освоєння супутніх корисних копалин і компонентів вугілля. Вивчення наявності та розподілу мікроелементів-домішок (зокрема германію) дозволяє розглядати вугілля як полімінеральну сировину. Комплексний підхід до видобування вугілля з вивченням вмісту і поширення мікроелементів у вугіллі та перспективності їх промислового використання дасть можливість досконало оцінити потенціал вугленосної товщі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 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.
- Biloshapska T.D. (Ed.). 2009. Mineral resources of Ukraine and the world. Kyiv: DNVP “Heoinform Ukrainy” (in Ukrainian).
- Бурлуцький М.С., Курило М.М. Сучасний стан ринку й перспективи розвитку мінерально-сировинної бази германію в Україні. *Мінер. ресурси України*. 2012. № 4. С. 14–18.
- Бучинська І.В., Матрофайло М.М. Перспективи нарощування мінерально-сировинної бази Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Гірнична геологія та геоecологія*. 2021. № 1. С. 5–23. <https://doi.org/10.59911/mgg.2786-7994.2020.1.234260>
- Бучинська І.В., Лазар Г.І. Германієносність вугілля Любельського родовища Львівсько-Волинського басейну. *Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні: зб. тез наук. конф., присвяченої 50-річчю Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (Київ, 14–16 трав. 2019 р.)*: у 2-х т. Київ: НАН України, ІГМР ім. М.П. Семененка. Т. 2. С. 31–32.
- Вдовенко М.В., Полетаєв В.І., Шульга В.Ф. Стратиграфія карбону Львівського палеозойського прогину. *Стратиграфія верхнього протерозою, палеозою та мезозою України*. Київ: Логос. 2013. Т. 1. С. 316–331.
- Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. Москва: Недра, 1979. 272 с.
- Корреляция карбоновых угленосных формаций Львовско-Волынского и Люблинского бассейнов: Радзивилл А.Я. (ред.). Киев: Варта. 2007. 427 с.
- Костик І.О., Бучинська І.В., Побережський А.В. Класифікація запасів вугілля Тяглівського і Любельського родовищ Південно-Західного вугленосного району Львівсько-Волинського басейну за основними природними показниками. *Геол. журн.* 2021. № 1 (374). С. 53–69. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.1.214013>
- Костик І., Матрофайло М., Шульга В., Король М. Перспективи промислової вугленосності глибоких горизонтів Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. Ст. 1. Морфологія серпуховського вугільного пласта v_6 і особливості його утворення. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2010. № 3–4 (152–153). С. 27–45.
- Кулиненко О.Р. К вопросу о происхождении германия в углях. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1967. № 7. С. 53–65.
- Лелик Б.І., Шульга В.Ф. Особливості розподілу рідких і розсіяних елементів у вугленосній формації Львівсько-Волинського басейну. *Доп. АН УРСР*. 1991. № 1. С. 70–73.
- Ломашов И.П., Лосев Б.И. Германий в ископаемых углях. Москва: Изд-во АН СССР, 1962. 165 с.
- Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. Москва: Наука, 1964. 315 с.
- Мінеральні ресурси України та світу: Білошапська Т.Д. (ред.). Київ: ДНВП «Геоінформ України», 2009. 602 с.
- Павлюк М.І., Побережський А.В., Бучинська І.В. Перспективи розвитку вуглевидобувного комплексу Львівсько-Волинського басейну (Любельське родовище). *Геологія горючих копалин: досягнення і перспективи*: матеріали міжнар. наук. конф. (Київ, 2–4 верес. 2015 р.). Київ, 2015. С. 61–65.
- Перелік критичної сировини ЄС збільшився – Єврокомісія затвердила проект Регламенту [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – 06.04.2023. – Режим доступу: <https://brdo.com.ua/news/perelik-krytychnoyi-syrovyny-yes-zbilshyvsa-uevrokomisiya-zatverdyla-proyekt-reglamenta/> (дата звернення 30.06.2023).
- Погребницкий Е.О. О некоторых закономерностях распределения германия в углях Донецкого бассейна. Москва: Недра, 1960. 362 с.
- Ратынский В.М. О путях поступления германия в ископаемых углях. *Проблемы геохимии*. Москва: Недра, 1965. С. 298–306.
- Родовища критичної мінеральної сировини України. Стан і перспектив.: Рудько Г. І. (ред.). Київ–Чернівці: Бу-крек, 2021. 248 с.
- Сапрыкин Ф.Я., Богданов В.В. Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на германий и другие редкие элементы. Москва: Недра, 1967. 312 с.
- Сивий М., Паранько І., Іванов Є. Географія мінеральних ресурсів України. Львів: Простір М, 2013. 683 с.
- Узіюк В.І. Вихідний рослинний матеріал, петрографічний склад, відновлення і відбивна здатність вугілля пласта v_6 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. Москва: Недра, 1965. 147 с.
- Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей. Ленинград: 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. Ленинград: Наука, 1985. 239 с.
- Alastuey A., Jiménez A., Plana F., Querol X., Suárez-Ruiz I. Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain. *International Journal of Coal Geology*. 2001. Vol. 45, iss. 4. P. 247–265. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(00\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(00)00036-7)
- Arroyo F., Font O., Chimenos J.-M., Fernández-Pereira C., Querol X., Coca P. IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application. *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol.124. P. 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.004>

- Auguścik J., Wasilewska-Błaszczak M., Wójtowicz J., Paszek M. Zmienność zawartości pierwiastków krytycznych (Be, Co, Ga, Ge) w węglu kamiennym LZW. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2016. Vol. 466. P. 7–16. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0009.4755>
- Blissett R.S., Rowson N.A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*. 2012. Vol. 97. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.024>
- Höll R., Kling M., Schroll E. Metallogenesis of germanium: A review. *Ore Geology Reviews*. 2007. Vol. 30, iss. 3–4. P. 145–180. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.034>
- Makowska D., Wierońska F., Strugała A., Kosowska K. Germanium content in Polish hard coals. *E3S Web Conf. 1st International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development (SEED 2016)*. 2016, Vol. 10. P. 1–6. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000121>
- Mastalerz M., Drobnik A. Gallium and germanium in selected Indiana coals. *International Journal of Coal Geology*. 2012. Vol. 94. P. 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.007>
- Rui-Zhong Hu, Hua-Wen Qi, Mei-Fu Zhou, Wen-Chao Su, Xian-Wu Bi, Jian-Tang Peng, Hong Zhong. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review. *Ore Geology Reviews*. 2009. Vol. 36, iss. 1–3. P. 221–234. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.02.007>
- Seredin V.V. From coal science to metal production and environmental protection: A new story of success. *International Journal of Coal Geology*. 2012. Vol. 90–91. P. 1–3 <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.006>
- Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*. 2012. Vol. 76. P. 253–289. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016>

Надійшла до редакції 27.07.2023

Надійшла у ревізованій формі 13.10.2023

Прийнята 26.11.2023

REFERENCES

- Alastuey A., Jiménez A., Plana F., Querol X., Suárez-Ruiz I. 2001. Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain. *International Journal of Coal Geology*, 45, 4: 247–265. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(00\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(00)00036-7)
- Arroyo F., Font O., Chimenos J.-M., Fernández-Pereira C., Querol X., Coca P. 2014. IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application. *Fuel Processing Technology*, 124: 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.004>
- Auguścik J., Wasilewska-Błaszczak M., Wójtowicz J., Paszek M. 2016. Zmienność zawartości pierwiastków krytycznych (Be, Co, Ga, Ge) w węglu kamiennym LZW. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 466: 7–16. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0009.4755>
- Bartoshinskaya Ye.S., Byk S.I., Kazakov S.B. 1980. Geochemical characteristics of coals of the Lower Carboniferous in the Lvov-Volyn basin. *Geologiya i geokhimiya goryuchikh iskopaemikh*, 54: 84–93 (in Russian).
- Biloshapska T.D. (Ed.). 2009. Mineral resources of Ukraine and the world. Kyiv: DNVP “Heoinform Ukrainy” (in Ukrainian).
- Blissett R.S., Rowson N.A. 2012. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*, 97: 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.024>
- Buchynska I.V., Matrofailo M.M. 2021. Prospects for expanding the mineral and raw material base of the Lviv-Volyn coal basin. *Hirnycha heolohiia ta heokolohiia*, 1: 5–23. <https://doi.org/10.59911/mgg.2786-7994.2020.1.234260> (in Ukrainian).
- Buchynska I.V., Lazar H.I. 2019. Germanium content of coal from the Lubelskie deposit of the Lviv-Volyn basin. *Achievements and prospects for the development of geological science in Ukraine: a collection of theses of the Scientific Conference dedicated to the 50th anniversary of the Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation named after M.P. Semenenko (Kyiv, May 14–16, 2019): in 2 vols..* Kyiv: NAS of Ukraine, IGMOF named after M.P. Semenenko, 2, pp. 31–32 (in Ukrainian).
- Burlutskyi M.S., Kurylo M.M. 2012. The current state of the market and prospects for the development of the mineral-syrovine base of germanium in Ukraine. *Mineralni resursy Ukrainy*, 4: 14–18 (in Ukrainian).
- Höll R., Kling M., Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium: A review. *Ore Geology Reviews*, 30, 3–4: 145–180. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.034>
- Kler V.R. 1979. The study of accompanying minerals during the exploration of coal deposits. Moscow: Nedra (in Russian).
- Kostik I., Matrofailo M., Shulga V., Korol M. 2010. Prospects of industrial coal content of deep horizons of the Lviv-Volyn coal basin. Article 1. Morphology of the Serpukhov coal seam v_6 and features of its formation. *Geologiya i geokhimiya goryuchikh kopalyn*, 3–4 (152–153): 27–45 (in Ukrainian).
- Kostyk I.O., Buchynska I.V., Poberezhsky A.V. 2021. Classification of coal reserves at the Tyaglivske and Lyubelske fields of the south-western coal-bearing region of the Lviv-Volyn Basin based on the main natural indicators. *Geolichnij žurnal*, 1 (374): 53–69. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.1.214013> (in Ukrainian).
- Kulinenko O.R. 1967. To the question of the origin of germanium in coal. *Izv. AN SSSR. Ser. Geol.*, 7: 53–65 (in Russian).

- Lelyk B.I., Shulha V.F. 1991 Features of the distribution of liquid and scattered elements in the coal-bearing formation of the Lviv-Volyn Basin. *Dop. AN URSSR*, 1: 70–73 (in Ukrainian).
- Lomashov I.P., Losev B.I. 1962. Germanium in fossil coals. Moscow: Publ. AN SSSR (in Russian).
- Makowska D., Wierońska F., Strugała A., Kosowska K. 2016. Germanium content in Polish hard coals. *E3S Web Conf. 1st International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development (SEED 2016)*, 10:1–6. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000121>
- Manskaya S.M., Drozdova T.V. 1964. Geochemistry of organic matter. Moscow: Nauka (in Russian).
- Mastalerz M., Drobniak A. 2012. Gallium and germanium in selected Indiana coals. *International Journal of Coal Geology*, 94: 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.09.007>
- Mineral resources of Ukraine and the world. Biloshapska T.D. (Ed.). 2009. Kyiv: DNVP "Heoinform Ukrainy" (in Ukrainian).
- Pavliuk M.I., Poberezhskiy A.V., Buchynska I.V. 2015. Prospects for the development of the coal mining complex of the Lviv-Volyn Basin (Lyubel deposit). *Geology of fossil fuels: achievements and prospects: materials of the International Scientific Conference (Kyiv, September 2–4, 2015)*. Kyiv, pp. 61–65 (in Ukrainian).
- Pogrebitskii Ye.O. 1960. On some patterns of germanium distribution in beehives of the Donetsk Basin. Moscow: Nedra (in Russian).
- Radzivil A.Ya. (Ed.). 2007. Correlation of Carboniferous coal-bearing formations of the Lviv-Volyn and Lublin basins. Kyiv: Varta (in Russian).
- Ratinskii V.M. 1965. On the routes of germanium entry into fossil coals. *Problemi geokhimii*. Moscow: Nedra, pp. 298–306 (in Russian).
- Rudko H I. (Ed.). 2021 Deposits of critical mineral raw materials of Ukraine. Status and prospects. Kyiv–Chernivtsi: Bukrek (in Ukrainian).
- Rui-Zhong Hu, Hua-Wen Qi, Mei-Fu Zhou, Wen-Chao Su, Xian-Wu Bi, Jian-Tang Peng, Hong Zhong. 2009. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review. *Ore Geology Reviews*, 36, 1–3: 221–234. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.02.007>
- Saprikin F.Ya., Bogdanov V.V. 1967. Methodological guide for the study and evaluation of coal deposits for germanium and other rare elements. Moscow: Nedra (in Russian).
- Seredin V.V. 2012. From coal science to metal production and environmental protection: A new story of success. *International Journal of Coal Geology*, 90–91: 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.006>
- Seredin V.V., Finkelman R.B. 2012. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 76: 253–289. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016>
- Shirokov A.Z., Sedenko S.M. 1965. Geology and geochemistry of solid fossil fuels. Moscow: Nedra (in Russian).
- Syvyi M., Paranko I., Ivanov Ye. 2013. Geography of mineral resources of Ukraine. Lviv: Prostir M (in Ukrainian).
- The list of EU critical raw materials has increased – the European Commission has approved the draft Regulation. <https://brdo.com.ua/news/perelik-krytychnoyi-syrovyny-yes-zbilshyvnya-yevrokomisiya-zatverdyla-proyekt-reglamenta/> (accessed 30.06.2023).
- Uziuk V.I. 2009. Initial plant material, petrographic composition, recovery and reflectivity of coal seam v6 of the Lviv-Volyn basin. *Visn. Lviv. un-tu. Ser. Geol.*, 23: 123–140 (in Ukrainian).
- Vdovenko M.V., Polietaiev V.I., Shulha V.F. 2013. Carboniferous stratigraphy of the Lviv Paleozoic Trough. *Stratigraphy of the Upper Proterozoic, Paleozoic and Mesozoic of Ukraine. Vol. 1*. Kyiv: Logos, pp. 316–331 (in Ukrainian).
- Yudovich Ya.E. 1978. Geochemistry of fossil coals. Leningrad: Nauka (in Russian).
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. 2005. Toxic elements-impurities in fossil coals. Yekaterinburg: UrO RAN (in Russian).
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Merts A.V. 1985. Elements-impurities in fossil hives. Leningrad: Nauka (in Russian).

Received 27.07.2023

Received in revised form 13.10.2023

Accepted 26.11.2023

Поширення германію у вугіллі Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну

І.В. Бучинська*, М.М. Матрофайло, А.В. Побережський, О.О. Ступка, Г.І. Лазар

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна

E-mail: ibuchynska@ukr.net; mmatrofaylo@gmail.com; andriy.poberezhskyy@gmail.com; stupkaoksana@gmail.com; lazarhalyna@i.ua

*Автор для кореспонденції

Германій – рідкісний елемент, є сировиною багатоцільового використання та входить до списку «критично-важливих мінералів», затвердженого Європейською Комісією. Мінерально-сировинна база України характеризується значними запасами супутнього германію та перспективами його освоєння під час комплексної розробки вугільних родовищ. Мета роботи – вивчення походження германію в ході геологічної історії формування вугленосних покладів; встановлення закономірностей його розподілу як елемента-домішки у вугіллі Львівсько-Волинського басейну.

Германій у вугіллі названого басейну присутній в пробах золи вугілля всіх вугільних пластів нижнього і середнього карбону. У Червоноградському геолого-промисловому районі (Межирічанське і Забузьке родовища) досліджено вміст германію для пластів $v_6, n_7, n_8, n_8^B, n_9$. В статті проаналізовано та побудовано карту концентрацій германію для вугілля пласта v_6 у Червоноградському геолого-промисловому районі Львівсько-Волинського басейну. По латералі пласта фіксується збільшення вмісту в крайових зонах палеоторфовища. Такий розподіл пояснюється механізмом сорбційного нагромадження германію в органічній масі торфів на ділянках з посиленням водно-мінеральним живленням.

Проаналізовано дані, отримані при проведенні розвідувальних робіт на Любельському родовищі Львівсько-Волинського басейну. Вугілля пластів n_7^B, n_8^B, n_9, b_1 ділянки Любельська № 3, що планується спалювати в енергетичних цілях, попутно може використовуватися як джерело германію.

В стратиграфічному інтервалі верхньої алювіально-озерно-болотно-лагунної підформації кам'яновугільної формації Львівсько-Волинського басейну (башкирський ярус) вугілля Південно-Західного вугленосного району (Любельське родовище) є більш германієносним, ніж вугілля Червоноградського геолого-промислового району (Межирічанське і Забузьке родовища).

Вугільним пластам зазначеного басейну властивий нерівномірний розподіл концентрацій германію. Хвилеподібний характер розподілу концентрацій спричинений процесом седиментації, який підпорядковується конседиментаційним тектонічним рухам, що впливали на водний режим палеоторфовищ, літологічну і фаціальну мінливість вугленосних відкладів в цілому.

Ключові слова: германій; концентрація; вугілля; вугільні пласти; Львівсько-Волинський басейн.