

УДК 553.9:553.493.57(477.62)

209 - 214

Канд. геол.-мин. наук КУЩ О.А. (ДонНТУ), инж. БУРЛУЦКИЙ Н.С. (Госпромгорнадзор МЧС Украины, г. Киев)

ГЕРМАНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ УГЛЕЙ ЛИСИЧАНСКОГО ГЕОЛОГО-ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА ДОНБАССА

Германий не так прочен, как титан или вольфрам. Он не может служить почти неисчерпаемым источником энергии, как уран или плутоний. Не свойственна ему и высокая электропроводность, сделавшая медь главным металлом электротехники. И не германий, а железо – главный элемент нынешней техники в целом. Тем не менее, этот элемент – один из самых важных для технического прогресса. Замечательна чувствительность германия (как, впрочем, и других полупроводников) не только к внешним воздействиям. На свойства германия сильно влияют даже ничтожные количества примесей. Не менее важна химическая природа примесей. Добавка элемента V группы позволяет получить полупроводник с электронным типом проводимости. Так готовят ГЭС (германий электронный, легированный сурьмой). Добавив же элемент III группы, мы создадим в нем дырочный тип проводимости (чаще всего это ГДГ – германий дырочный, легированный галлием). Сочетание областей с электронной и дырочной проводимостью легло в основу самых важных полупроводниковых приборов – диодов и транзисторов. Германиевые диоды и триоды нашли широкое применение в радиоприемниках и телевизорах, счетно-решающих устройствах и в разнообразной измерительной аппаратуре.

Германий применяют и в других первоначально важных областях современной техники: для измерения низких температур, для обнаружения инфракрасного излучения и т.д.

Под натиском кремния, арсенида галлия и других полупроводников германий утратил положение главного полупроводникового материала. В 1968 г. в США производилось уже намного больше кремниевых транзисторов, чем германиевых. Тем не менее, и сейчас позиции германия достаточно прочны.

Во-первых, он значительно дешевле кремния.

Во-вторых, некоторые полупроводниковые приборы проще и выгоднее делать по-прежнему из германия, а не из кремния.

В-третьих, физические свойства германия делают его практически незаменимым при изготовлении приборов некоторых типов, в частности туннельных диодов. И, кроме того, во многих лабораториях мира сейчас идут интенсивные поиски «посторонних» покрытий, применение которых позволило бы использовать планарную технологию и для производства германиевых приборов.

Все это дает основание полагать, что значение германия всегда будет велико.

Для всех вышеуказанных областей нужен германий очень высокой чистоты – физической и химической. Химическая чистота должна быть такая, чтобы количество вредных примесей не превышало одной десятиллионной процента ($10^{-7}\%$). Физическая чистота – это минимум дислокаций, нарушений в кристаллической структуре. Для достижения ее выращивают монокристаллический германий: весь слиток – один кристалл.

В последнее время германий нашел свое применение и в медицине.

Так, для медицинских нужд наиболее широко германий первыми начали применять в Японии. Испытания различных германийорганических соединений в опытах на животных и в клинических испытаниях на людях показали, что они в разной

степени положительно влияют на организм человека. Прорыв наступил в 1967 г., когда доктор К.Асаи обнаружил, что органический германий, способ синтеза которого был ранее разработан в СССР, обладает широким спектром биологического действия.

Среди биологических свойств органического германия можно отметить его способности: обеспечивать перенос кислорода в тканях организма; повышать иммунный статус организма; проявлять противоопухолевую активность.

Органический германий предотвращает развитие так называемой кровяной гипоксии, возникающей при уменьшении количества гемоглобина, способного присоединить кислород (уменьшении кислородной ёмкости крови), и развивающейся при кровопотерях, отравлении окисью углерода, при радиационных воздействиях. Наиболее чувствительны к кислородной недостаточности центральная нервная система, мышца сердца, ткани почек, печени. Следует отметить, что среди немногих растений, способных абсорбировать германий и его соединения из почвы, лидером является женьшень (до 0.2%), широко применяемый в тибетской медицине. Германий также содержат в себе чеснок, камфара и алоэ, традиционно используемые для профилактики и лечения различных заболеваний человека. В растительном сырье органический германий находится в форме полуоксида карбоксиэтила. В настоящее время синтезированы органические соединения германия – сесквиоксаны с пиримидиновым фрагментом. Это соединение близко по структуре к природному соединению германия, содержащемуся в биомассе корня женьшеня.

Германий относится к редким микроэлементам, присутствует во многих пищевых продуктах, но в микроскопических дозах. Рекомендуемая суточная доза германия в органической форме составляет от 8 до 10 мг. Проведенные эксперименты показали, что в той же России недостаток германия составляет от 80 до 90% от необходимой нормы, поэтому возник вопрос о создании германийсодержащего препарата. Поэтому японскими учеными в конце прошлого столетия был создан первый препарат с содержанием органического германия «Германий-132», использующийся для коррекции иммунного статуса при различных заболеваниях человека.

В России биологическое действие германия изучалось давно, но создание первого российского препарата «Гермавит» стало возможным только в 2000 году, когда финансы в развитие науки и, в частности, медицины стали вкладывать российские бизнесмены, понимающие, что здоровье нации требует самого пристального внимания, а его укрепление является важнейшей социальной задачей нашего времени.

Органический германий обладает ярко выраженной способностью доставлять кислород в любую точку организма и обеспечивать его взаимодействие с ионами водорода. Кроме сильных антиоксидантных свойств GE-132 обладает целым рядом характеристик, представляющих большой интерес для производителей косметических средств. Антиоксидантные свойства, значительно превышающие действие витамина С, витамина Е и коэнзима Q10, вместе с великолепной физико-химической стабильностью позволяют GE-132 быстро уничтожать вреднейшие для здоровья свободные радикалы. Он усиливает иммунитет и поддерживает защитные функции организма, связанные со способностью стимулировать выработку интерферона.

Для кожи человека, подвергающейся воздействию изменчивой внешней среды, очень важную роль играют вещества, способствующие эффективной работе основных биохимических механизмов клеток кожи. GE-132 является веществом, которое в микродозах жизненно необходимо для жизнедеятельности клеток и имеет принципиальное значение для сохранения молодости кожи. В отличие от других антиоксидантов, GE-132 очень устойчив к воздействию воздуха и света. Кроме того, он не проникает глубоко под кожный покров, действуя только в месте нанесения

препарата. Все эти уникальные свойства позволяют GE-132 защищать кожу от воздействия внешней среды и омолаживать ее. Можно с уверенностью сказать, что применение германия в косметических препаратах - новая концепция в борьбе со старением кожи.

Следует заметить, что на сегодняшний день на рынке германия присутствует оживление - цены на диоксид германия и на металлический германий медленно, но неуклонно идут вверх, благодаря резкому сокращению его производства в Китае и некоторому возвращению спроса.

По оценкам европейских потребителей, производство германия в Китае составляет чуть более 10% от общемирового, и в этом году оно будет меньше обычного примерно на 15 тонн из-за производственных проблем, обозначившейся нехватки концентрата и реорганизации промышленности. Долгое время фактором давления на цены было как раз напротив избыточное предложение германия, но в этом году европейские потребители допускают снижение производства в Китае едва ли не на треть. Как ожидается, снижение производства металлического германия в этом году может составить 10-12 тонн, т.е. очень близко к 10% от годовых объемов глобального рынка, составляющих примерно 130-140 тонн.

По оценкам экспертов производство германия в Украине составляет 1-3 т.[1]

Кроме нехватки предложения, которое является основным фактором повышения цены в последнее время на германий, значительное влияние оказывает также улучшение спроса в важнейших "конечных" секторах применения германия, таких, как инфракрасное оборудование и волоконная оптика. Кроме того, периодически происходит рост глобального спроса, прежде всего в Японии, на ПЭТ-материалы (полиэтилена терефталат), в производстве которых германий используется в качестве катализатора. В настоящий момент японцы достаточно активно ведут покупки германия, и в ближайшее время признаков ослабления этих закупок не видно.

Мировые тенденции показывают, что потенциал роста цен для германия огромный (в конце 1980-х годов цены на диоксид германия спокойно доходили до 4000\$/кг). По информации зарубежных источников, предложения по металлическому германию "уже" перевалили за 900 \$/кг, а по диоксиду превысили 670-680 \$/кг.

Что касается химических и физических свойств этого важного химического элемента. Германий занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами (№ 32 в периодической системе элементов), представляет собой серовато-белое хрупкое вещество; $t_{пл}=959,2^{\circ}\text{C}$, $t_{кип}>2850^{\circ}\text{C}$, плотность равна $5,35 \text{ г/см}^3$ [2].

Существование элемента экасилиция - аналога кремния - предсказано Д.И.Менделеевым еще в 1871 году, а в 1886 году один из профессоров Фрейбергской горной академии открыл новый минерал серебра - аргиродит. Этот минерал затем был передан профессору технической химии Клеменсу Винклеру для полного анализа. Довольно быстро он выяснил, что серебра в минерале 74,72%, серы - 17,13%, ртути - 0,31%, закиси железа - 0,66%, окиси цинка - 0,22%. И почти 7% веса нового минерала приходилось на долю некоего непонятного элемента, скорее всего, еще неизвестного. Винклер выделил неопознанный компонент аргиродита, изучил его свойства и понял, что действительно нашел новый элемент - предсказанный Менделеевым экасилиций. Такова вкратце история элемента с атомным номером 32 [3].

Примененный Винклером способ выделения германия похож на один из нынешних промышленных методов получения элемента №32. Вначале германий, содержащийся в аргиродите, был переведен в двуокись, а затем этот белый порошок нагревали до $600...700^{\circ}\text{C}$ в атмосфере водорода. Реакция очевидна: $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$. Так был впервые получен относительно чистый германий.

В земной коре германия не очень мало – $7 \cdot 10^{-4}\%$ ее массы. Это больше, чем свинца, серебра, вольфрама. Германий обнаружен на Солнце и в метеоритах. Германий есть на территории всех стран. Но промышленными месторождениями минералов германия, по-видимому, не располагает ни одна промышленно-развитая страна.

Германий очень рассеян. Минералы, в которых этого элемента больше 1%, – аргиродит (Ag_8GeS_6), содержащий 5.7% германия, германит ($\text{CuS} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$), содержащий до 10% Ge, ультрабазит и другие, включая открытые лишь в последние десятилетия реньерит, штотит, конфильдит и плюмбогерманит – большая редкость. Они не в состоянии покрыть мировую потребность в этом важном элементе. А основная масса земного германия рассеяна в минералах других элементов, в углях, в природных водах, в почве и живых организмах. В каменном угле, например, содержание германия может достигать десятой доли процента.

Словом, германий – всюду и нигде. Поэтому способы концентрирования германия очень сложны и разнообразны. Они зависят, прежде всего, от вида сырья и содержания в нем этого элемента.

Германий присутствует в природе только в связанном состоянии и никогда в свободном. Крупные запасы германиевых минералов редки, но сам элемент широко встречается в составе других минералов, особенно в сульфидах (чаще всего в сульфидах цинка и силикатах). Кроме того, как уже указывалось выше, германий встречается в угольных пластах.

Германий почти так же хрупок, как стекло, и может соответственно себя вести. По внешнему виду германий нетрудно спутать с кремнием. Эти элементы не только конкуренты, претендующие на звание главного полупроводникового материала, но и аналоги. Впрочем, несмотря на сходство многих технических свойств и внешнего облика, отличить германиевый слиток от кремниевого довольно просто: германий в два с лишним раза тяжелее кремния (плотность – 5,33 и 2,33 г/см³ соответственно).

В последнее время одним из важнейших источников получения германия в США и Англии становится каменный уголь. Отметим, что в СССР уголь являлся основным источником получения германия. Согласно современным требованиям содержание германия в энергетических углях должно превышать 10 г/т (воздушно-сухого веса), в коксующихся – 3 г/т. Государственный баланс германия по каменноугольным месторождениям Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов по состоянию на 01.01.2006 г. составлен по 212 шахтным полям и участкам, в том числе по 82 действующим шахтам. [4]

Угли с промышленными содержаниями германия занимают 20-30% площадей шахтных полей Донбасса. Следует отметить, что оценка германиеносности угольных пластов Донбасса проводилась при проведении геологоразведочных и эксплуатационных работах. Содержание германия определялось фотокolorиметрическим и спектральным полуколичественными методами в Центральной химической лаборатории и лабораториях тематических экспедиций ПО "Укруглегеология" согласно ГОСТа 10175-75 и ГОСТа 12711-77. В результате проведенных исследований установлено, что повышенное содержание германия в углях характерно для Петропавловского, Красноармейского и Лисичанского углепромышленных районов.

Наличие повышенных концентраций германия в пластах угля связывают, в основном, с тремя возможными путями его накопления:

1. Накопление германия в минеральной основе растительных тканей в процессе роста растений за счет извлечения корнями из почвы и почвенных вод. В золе ныне живущих растений папоротников содержание германия доходит до нескольких десятых долей процента. Проведенные опыты выращивания растений на искусственно

обогащенных почвах также подтвердили усвояемость и способность растениями накапливать рассеянные элементы [5]. Однако, это не исключает необходимости привноса все новых порций германия в торфяник со стороны, так как иначе получится замкнутый круговорот без накопления ввиду того, что здесь более поздние генерации растений произрастают уже не на минеральной почве, а на останках прежних генераций.

2. Накопление за счет захвата германия разложившимися останками растительных тканей из проточных вод и вод, периодически поступающих в торфяник в моменты наводнений из области сноса терригенных осадков угленосной толщи [6]. В этом случае считается, что германий может находиться в углях в трех формах:

- а) в виде металлоорганических соединений;
- б) в сорбированном состоянии (сорбция органическим веществом);
- в) как рудный или минеральный компонент терригенного материала.

Перенос германия в торфяник происходил в воднорастворимом состоянии (природные гели), при этом наиболее благоприятным условием для его накопления в углях являлось совместное поступление в торфяник солей германия и железа. Перенос германия водными потоками, значение рН и сопутствующие элементы обуславливают наблюдающуюся локальность в распространении повышенных его содержаний в ископаемых углях. Германий в угольных пластах сингенетичен их накоплению, а распределение элемента в них, по-видимому, контролируется фациальными условиями их накопления и первых стадий образования.

3. Существует также мнение о возможности накопления германия в пласте уже после захоронения последнего в процессе диагенеза вмещающих пород и еще позже либо за счет погребенных вод осадочной толщи или за счет подъемных вод и эманаций [7, 8, 9].

Установлена прямо пропорциональная зависимость между содержанием германия и выходом летучих веществ, а также толщиной пластического слоя, характеризующих стадии метаморфизма углей. С увеличением степени метаморфизма (и соответственно уменьшением выхода летучих) снижается содержание германия, обладающего летучестью. Наибольшее количество германия приурочено к пластам угля низкой степени метаморфизма (марки Д, ДГ, Г) [10].

Систематическое же изучение германия и других редких элементов в углях Луганской (на то время Ворошиловградской) области началось в 1955 году с момента выхода в свет постановления Совета Министров СССР «О расширении сырьевой базы германиевого сырья».

По результатам работ научно-исследовательских институтов, а также геологических организаций, на тот момент и в более позднее время было установлено, что максимальные содержания германия в пределах Донецкого угольного бассейна сконцентрированы в шахтопластах Лисичанского района. Последние были выбраны в качестве сырьевой базы для детальных исследований и извлечения германия из летучих зол при сжигании углей в топках котлоагрегатов.

Изучению были подвергнуты вскрытые горными работами шахт Лисичанского геолого-промышленного района пласты k_7^1 , k_8^8 , k_8^H , l_1^1 , l_2^1 , l_3 , l_4 , l_5 , l_6 .

Было установлено, что содержание германия в отдельных пластах достигает 25-30 г/т, а в отдельных пачках пластов оно увеличивается до нескольких сот граммов. В пересчете на золу в отдельных точках встречены содержания до нескольких килограммов. [11]

В стратиграфическом разрезе угленосных отложений систематического изменения содержаний германия в пластах, которое было бы связано только с стратиграфическим положением пласта, не отмечено.

Наиболее низко залегающий пласт h_8 , располагающийся в средней части толщи исследуемого района, пласт k_8 и соответственно в ее верхах – l_6 имеют одинаково высокие содержания германия (около 20-25 г/т), а промежуточные пласты – более низкие его содержания. Поэтому можно сделать вывод, что, скорее всего, намечается связь повышенных содержаний указанного элемента с преобладающими континентальными условиями образования основной части разреза. [12]

В 70-х годах прошлого столетия были начаты попытки промышленного извлечения германия из углей Лисичанского района. В городе Северодонецке Луганской области построили "полупроводниковый" цех для "оборонки". Работал он на сырье из местных луганских, в том числе и лисичанских угольных пластов. Даже из привезенного сахалинского угля извлекали германий, а также дефицитные галлий и скандий. Конечно, сегодня цех заброшен, шахты, где добывали ценный уголь, закрываются как нерентабельные. Учитывая, что на сегодняшний день цена на германий в мире приближается к цифре 1000 \$/кг, учет и попутное извлечение германия из углей позволит пересмотреть его себестоимость, преysкурантную цену, а в конечном счете – рентабельность предприятий, добывающих уголь, содержащий промышленные концентрации германия.

Промышленное освоение германия углей Лисичанского района Донбасса ставит задачи скорейшего детальнейшего геологического изучения закономерностей и основных факторов распределения германия в углях. Тщательное и целенаправленное изучение этих вопросов даст возможность прогнозировать участки с повышенным его содержанием, что в свою очередь позволит уменьшить затраты на проведение целевых геологоразведочных работ на этих участках.

Освоение германиеносных углей Донбасса, как комплексного полезного ископаемого, может стать одним из шагов по выходу из кризиса угледобывающей отрасли Украины в целом.

Библиографический список

1. Гурский Д.С. и др. Металлические полезные ископаемые – Киев-Львов: Изд-во „Центр Европы”, 2005. – Т.1. – 785 с.
2. Большая Советская Энциклопедия. – М.: Советская Энциклопедия, 1971. – Т.6. – С. 359-360.
3. Ломашов И.П., Лосев Б.И. Германий в ископаемых углях. – М.:Изд-во АН СССР, 1962.–163с.
4. Державний баланс запасів корисних копалин України на 01.01.2005 р. Германий. – К.: ДНВП „Геоінформ України”, 2005. – 268 с.
5. Погребницкий Е.О. О некоторых закономерностях распределения германия в углях Донецкого бассейна. – М.: Недра, 1960.-362с.
6. Кулачкова А.Ф., Пономарев Т.Н., Сапрыкин Ф.Я. Германий в углях СССР. – М.: Труды ВСЕГЕИ, 1959. – 65 с.
7. Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкин Ф.Я. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. – М.: Наука, 1988. – 256 с.
8. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Германий в углях. – Сыктывкар, 2004. - 216 с.
9. Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. - М.: Недра, 1979. – 272 с.
10. 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.
11. Белоконов В.Г. и др. Геологический отчет о подсчете запасов германия в угольных пластах Лисичанского района Донбасса. - К.: УТГФ, 1961. – 1162 с.
12. Шустин Б.Г., Мурич В.Н. Геологический отчет «Анализ содержания малых элементов в энергетических углях Лисичанского геолого-промышленного района как сырьевой базы для разработки Генеральной схемы размещения предприятий по получению зольных уносов, обогащенных германием (по состоянию на 01.01.1989 г.)». - К.: УТГФ, 1989. - 431 с.