Pesquisas em Geociências

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

Estudo do Germânio no Carvão de Charqueadas, RS

Dione Alves Pintaúde, Josete Dani Sánchez
Pesquisas em Geociências, 12 (1): 53-68, Set./Dez., 1979.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/21760>

Publicado por

Instituto de Geociências

Portal de Periódicos **UFRGS**

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br

Políticas: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

Submissão: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

Diretrizes: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

Data de publicação - Set./Dez., 1979.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

ESTUDO DO GERMÂNIO NO CARVÃO DE CHARQUEADAS, RS.

Dione Alves Pintaúde *
Josete C. Dani Sánchez **

SINOPSE

A média de germânio encontrada para o carvão de Charqueadas foi 25 ppm. O mais alto valor foi 480 ppm (carvão brilhante). Expressivo é o número de amostras em que esse elemento não foi detectado (51,5%). Não foi constatado nenhum aumento de germânio na direção do topo ou base de uma mesma camada, não revelando assim, esse elemento, uma tendência preferencial de enriquecimento.

Foram divergentes os valores de germânio, para uma mesma camada de carvão, nos diferentes perfis estudados.

O carvão brilhante apresentou os mais altos teores de germânio; o carvão listrado apresentou teores superiores ao carvão opaco.

As amostras com teores de cinzas inferiores a 25% apresentaram concentrações de germânio superiores à média. Outrossim, as de valores superiores a 50% de cinzas apresentaram traços ou ausência de germânio.

O teor de germânio no carvão de Charqueadas se encontra relacionado com a matéria carbonosa.

Para as amostras estudadas, mais de 50% dos macerais estão representados pela vitrinite.

ABSTRACT

The germanium average in Charqueadas Coal is 25 ppm and the most elevated value determined is 480 ppm (bright coal). Significant is the number of samples in which that element was not detected (51,5%). No preferential direction of germanium enrichment was revealed along the studied profiles.

The values of germanium had been divergent for the same coal seam along the different studied profiles.

Bright coal presented the highest contents of germanium and banded coal presented higher contents than dull coal.

The samples with ash contents less than 25% presented germanium proportions higher than the average ratio; those with more than 50% of ashes presented only traces or absence of germanium.

Germanium contents in Charqueadas coal are related with carbonaceous material.

To a greater number of samples, more than 50% of macerated material is represented by vitrinite.

INTRODUÇÃO

A importância econômica do germânio surgiu durante a Segunda Guerra Mundial, quando se fez necessária a obtenção de um metal com propriedades condutoras que pudesse ser obtido com elevado grau de pureza e fosse facilmente manuseável.

O germânio é um elemento siderófilo e calcófilo. Aparece disperso nos silicatos substituindo isomorficamente o silício, devido a semelhança de seus raios iônicos (Ge^{+4} : 0,44 Å e Si^{+4} : 0,39 Å).

*UFRGS, CNPq

**CIENTEC, RS.

Trabalho recebido para publicação em 14/12/78.

O germânio é constituinte essencial de três minerais: argirodita, germanita e renierita. As esfaleritas podem conter quantidades apreciáveis desse elemento, e são, atualmente, sua principal fonte, sendo obtido como subproduto da refinação do zinco.

Os carvões minerais constituem outra importante fonte de obtenção do germânio. O teor médio apontado para os mesmos é de 5-6 ppm. A concentração mínima desse elemento, com valor econômico, nas cinzas de carvão é de aproximadamente 0,05%. A concentração comercialmente interessante situa-se entre 0,1 e 0,2%. Tem sido objeto de investigação de pesquisadores de vários países, entre os quais Inglaterra, Rússia e Estados Unidos, a possibilidade de obtenção de germânio em usinas de gás, centrais térmicas e coquearias.

Urdininea e Pintaúde (1972) estudaram os elementos menores nos carvões das jazidas das bacias carboníferas de Butiá-Leão e Candiota, RS. A distribuição dos teores para os elementos estudados, do topo para a base das camadas, é relativamente regular. O germânio, porém, mostrou uma tendência de distribuição heterogênea para ambas as jazidas. Houve um relativo enriquecimento em Butiá-Leão, para os elementos menores, quando comparado à Candiota, excetuando-se esta observação para Ge, Ni e Co. O teor médio de germânio foi de 85 ppm e o valor máximo 420 ppm.

Saeson e Huffmann (1975) analisaram diversos elementos menores, inclusive germânio, em cinco amostras de carvão da jazida carbonífera de Charqueadas, RS. O valor encontrado para este elemento foi inferior a 20 ppm.

Desconhece-se, para os carvões brasileiros, um estudo sistemático da distribuição e variação do germânio, assim como suas relações com a matéria orgânica e macerais, tópicos que aqui serão abordados.

LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA

A Jazida Carbonífera de Charqueadas localiza-se no vale do Rio Jacuí, cerca de 40 km a oeste de Porto Alegre, RS. A bacia tem forma alongada na direção leste-oeste, e abrange parte dos municípios de São Jerônimo, Triunfo, Guaíba e Canoas. Sua largura é de cerca de 06 km e o comprimento conhecido é de 30 km. O carvão está associado à Formação Rio Bonito, Sub Grupo Guatá, Grupo Turbarão. (fig. n.ºs 1 e 2).

ASPECTOS GERAIS SOBRE O CARVÃO

O carvão de Charqueadas está associado principalmente a folhelhos e siltitos. As camadas de carvão variam de espessura, como também se dividem em camadas menores, estando intercaladas com camadas de folhelhos ou siltitos.

Macroscopicamente podemos distinguir, nas camadas estudadas, três tipos de carvão:

- a) Carvão brilhante, correspondendo à presença de vitrênio;
- b) Carvão opaco, rico em durênio e fusênio;
- c) Carvão listrado, apresentando sucessivos leitos de carvão opaco e brilhante. Este tipo supera, em quantidade, os demais.

A jazida carbonífera de Charqueadas apresenta cinco camadas distintas de carvão, denominadas pela empresa mineradora, do topo para a base: SB, MB, I₁F, I₂B, I₃B.

SB — Camada superior, carvão brilhante,

MB — Camada média, carvão brilhante,

I₁F — Primeira camada inferior, carvão opaco,

I₂B — Segunda camada inferior, carvão brilhante,

I₃B — Terceira camada inferior, carvão brilhante.

São mineradas as camadas I₁F e I₂B, eventualmente a camada MB.

As amostras estudadas pertencem as camadas MB, I₁F e I₂B, correspondendo aos furos de sondagem n^{os} 8, 10, 13, 20 e 26, cujas coordenadas aparecem abaixo:

N ^o	N	E
8	688.090.00	460.960.00
10	689.547.43	459.204.28
13	689.650.00	457.800.00
20	686.850.00	454.800.00
26	688.350.00	452.050.00

Os perfis descritivos dos furos de sondagem estudados, aparecem na tabela n^o 3 e fig. n^o 3.

MÉTODO ANALÍTICO

A determinação espectrográfica direta de germânio em carvões apresenta algumas dificuldades devido a baixa concentração muitas vezes inferior ao limite de detecção do elemento. Assim sendo, a determinação do mesmo é realizada nas cinzas.

Muitas são as publicações sobre a determinação de germânio em cinzas de carvões (1, 3, 7, 8, 11, 12, 15 e 18).

Goldschmidt (1930) foi o primeiro pesquisador a fazer uso do método espectroográfico para análise de cinzas de carvão. Analisando cinzas de carvão procedentes do distrito de Newcastle, Inglaterra, determinou o elevado teor de 1,6% de GeO₂.

Não se conhece a forma pela qual o germânio ocorre no carvão. Diversos pesquisadores previnem o analista sobre uma diminuição do teor de germânio, ao queimar-se uma amostra de alto teor orgânico a temperaturas acima de 500°C, porque cloreto de germânio, óxido de germânio e sulfeto de germânio volatilizam ou formam compostos voláteis, podendo a sua formação acarretar perdas de germânio.

Sawson e Huffmann (1975) após vários testes, a temperaturas altas como 1000°C, sugerem uma quima do carvão a 525°C.

Waring (1954) realizou vários ensaios, com variações de temperaturas de 400°C a 1000°C, com aquecimentos rápidos ou graduais, com grandes e pequenas áreas de contato e nenhuma variação no teor de germânio foi constatada.

Nos carvões de Charqueadas (RS), foram efetuados ensaios a 450°C, 600°C e 800°C, e nenhuma variação foi determinada no teor de germânio.

Dois gramas de carvão finamente pulverizados foram queimados a 450°C, durante 7 horas, até a eliminação completa da matéria carbonosa. As cinzas foram moídas (200 mesh) e misturadas com grafite na relação 1:1.

Testada a possibilidade do uso de estanho como padrão interno, com o objetivo de melhorar a sensibilidade e precisão do método, os resultados não foram satisfatórios, pois isto acarretaria uma diluição da amostra, o que faria baixar ainda mais o teor de germânio, que para a maioria das amostras se situou próximo a 10 ppm. Por este motivo optamos pelo uso do método espectroquímico da energia total, com um limite de detecção de 10 ppm.

Os padrões foram obtidos a partir de uma matriz com composição semelhante as cinzas dos carvões analisados. A linha analítica foi Ge 3039,06 Å.

Reprodutibilidade

Para o teste de reprodutibilidade foi queimada dez vezes a amostra n.º 116 contendo 215 ppm de germânio. O coeficiente de variação foi calculado pela seguinte fórmula:

$$v = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{d^2}{n-1}}$$

$\bar{x}$ – média das concentrações

d – desvio padrão

n – número de determinações

O desvio-padrão foi igualmente calculado e aparece na Tabela n.º 1.

TABELA N.º 1

N.º DA AMOSTRA	N.º DE DETERMINAÇÕES	MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO	DESVIO PADRÃO
116	10	215	1,5	3,3

Equipamento

Espectrógrafo de rede Web Carl Zeiss Jena, montagem Ebert, dispersão 7,37 Å/mm na primeira ordem e fenda 0,010 mm. Arco de corrente contínua de 220 V e 15 A. Foram utilizadas chapas Kodak tipo SA-1

CONSIDERAÇÕES E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Origem do Germânio nos Carvões Minerais

Zubovic, Stadnichenko e Sheffey (1961) estudando carvões dos Estados Unidos, observaram que o germânio é o elemento que apresenta o maior grau de enriquecimento em cinzas de carvão. O coeficiente de enriquecimento máximo comparado à crosta terrestre é de 1600 a 2800 (5).

Martim Perez (1963) cita, concordando com vários pesquisadores, três hipóteses para explicar a origem do germânio em cinzas de carvão:

1) O germânio pode acumular-se como consequência dos processos vitais das plantas (que originaram o carvão) e concentrar-se posteriormente por decomposição das mesmas. Essa hipótese foi sugerida por Goldschmidt (1937).

Concordando com Martim Perez (op.cit), a variação de germânio nos carvões constitui prova contra tal hipótese, a não ser que este fenômeno esteja complementado por posteriores fenômenos de enriquecimento.

2) Por sorção de germânio.

a) Em dissolução aquosa, a partir de águas em contato com as capas de carvão já formado.

b) Em estado gasoso, a partir da circulação de gases entre o material carbonoso contendo compostos voláteis de germânio.

Headlee (1953) e Hawley (1955) em estudos feitos em carvões dos Estados Unidos (West Virginia) e Canadá respectivamente, observaram que todos os elementos traços com exceção do germânio, estão regularmente distribuídos em uma camada de carvão. Este elemento apresenta uma maior concentração na parte superior e inferior da camada carbonífera, sendo detectado apenas traços na parte média da camada. Estas observações, comprovadas também por outros pesquisadores, vem de encontro à segunda hipótese.

3) O germânio pode fazer parte dos constituintes minerais, depositando-se com o material orgânico que deu origem ao carvão.

Travin (1960) aponta como fatores secundários para acumulação de germânio, condições geotectônicas.

Zahradnik, Tyroler e Vondrákova (1960) citam um crescente enriquecimento desse elemento nas proximidades de algumas falhas. Martim Perez cita que variações regionais possam talvez ser explicadas pela presença ou ausência de mineralizações adjacentes à zona carbonífera.

RELAÇÃO ENTRE O TEOR DE CINZAS E O CONTEÚDO DE GERMÂNIO

Pela análise do teor de cinzas, ensaios realizados em trinta amostras, e cujos dados aparecem na tabela nº 4, observamos que as amostras com os mais altos teores de germânio correspondem a carvões com menor quantidade de cinzas (menor que 25%).

Goldschmidt (1935) realizou diversas determinações de germânio em cinzas de carvões que o levaram a conclusão que existe uma relação linear inversa entre o logaritmo da concentração de germânio e o teor de cinzas. Esta relação indica que esse elemento está vinculado à matéria orgânica do carvão (tab. nº 2).

TABELA Nº 2

TOTAL % CINZA	1,6	3,6	8,8	14,1	27,5
GeO ₂ % NA CINZA	0,2	0,1	0,01	0,01	0,001 0,01

Goldschmidt (1935).

Pela observação da tabela nº 4 (a seguir), as amostras com teores de cinzas inferiores a 25% apresentam valores de germânio superiores a 20 ppm. No intervalo de 25 a 50% de cinzas, os teores de germânio situaram-se entre 10 e 20 ppm. Amostras com valores superiores a 50% de cinzas apresentaram traços ou ausência de germânio. As amostras de nºs 74 (carvão listrado) e nºs 110, 111, 115 e 116 (carvão brilhante), com os mais altos valores para germânio, correspondem respectivamente aos mais baixos teores de cinzas.

Em decorrência do elevado teor de cinzas (≈ 45%) do carvão de Charqueadas, seria de esperar valores inexpressivos de germânio.

RELAÇÃO ENTRE O TEOR DE GERMÂNIO E OS CONSTITUINTES PETROGRÁFICOS DO CARVÃO

São contraditórias as opiniões sobre um possível relacionamento entre os constituintes petrográficos do carvão e o conteúdo de germânio.

Ratynskii (1943) e (1960) associa quase toda a concentração de germânio ao vitrênio. Como esta forma petrográfica apresenta a mínima capacidade de adsorção, em contraste com o fusênio, o fenômeno é explicado pela adsorção de germânio a partir de suas soluções por um carvão em formação.

“Durante sua formação o vitrênio passa por um estado de gelificação durante o qual tem lugar a adsorção do germânio” (14).

Zubovic (1961) na análise de alguns constituintes petrográficos do carvão de Northern Great Plains Coal Province, observou quantidades apreciáveis de elementos menores no fusênio. Em contraste, alguns carvões de outras províncias dos Estados Unidos apresentaram um índice mais elevado de concentração no vitrênio.

Martim Perez (1963) observa que o germânio se encontra mais concentrado no vitrênio.

Hawley (1955) estudando carvões do Canadá não observou nenhuma relação entre o conteúdo desse elemento e a proporção de vitrênio, clarênio ou durênio.

Oito amostras dos diversos furos de sondagens estudados foram selecionadas, dentro de uma faixa de variação no teor de germânio, buscando um possível relacionamento com os macerais do carvão. Os dados obtidos aparecem na tabela nº 5.

Para a maioria das amostras, mais de 50% dos macerais estão representados pela vitrinita. Inexpressiva é a presença da exinita.

Pelo estudo feito, observamos que existe uma tendência de enriquecimento de germânio associada à presença de vitrinita, assim como uma relação inversa entre o material mineral e a presença de Ge. Isto pode ser comprovado pela amostra nº 114 (folhelho carbonoso); a mesma apresentou 48% de minerais e < 10 ppm de Ge. Concordando com a opinião de Martim Perez (1963) é conveniente ressaltar a observação feita na análise petrográfica da amostra nº 74 (com alto teor de Ge), onde a estrutura celular dos tecidos vegetais estão em curso de gelificação. Observa-se ainda a transformação da huminita em vitrinita.

TABELA Nº 3

FURO SONDAGEM	AMOSTRA	Ge ppm	PROFUN- DIDADE (m)	CAMADA	LITOLOGIA
8	001	nd	197,75		Folhelho carbonoso conglo- merático
8	003	88	198,21	MB	Carvão opaco – vitrinita com pirita
8	004	37	198,31	MB	Carvão listrado
8	005	nd	198,54	MB	Carvão opaco
8	006	nd	198,64		Folhelho carbonoso
8	007	nd	200,35		Folhelho carbonoso
8	008	<10	204,35		Folhelho carbonoso
8	009	18	204,40		Carvão opaco com níveis de vitrinita
8	010	<10	204,50	I ₁ F	Carvão opaco
8	011	30	204,67	I ₁ F	Carvão opaco com níveis de vitrinita
8	012	<10	204,76	I ₁ F	Carvão opaco com fraturas mineralizadas
8	013	10	204,91	I ₁ F	Carvão opaco
8	014	14	204,96	I ₁ F	Carvão opaco com níveis de vitrinita
8	015	12	205,30	I ₁ F	Carvão opaco
8	016	15	205,49	I ₁ F	Carvão opaco com níveis de vitrinita e mineralização
8	017	<10	205,64	I ₁ F	Carvão listrado
8	018	14	205,91	I ₁ F	Carvão opaco

FURO SONDAGEM	AMOSTRA	Ge ppm	PROFUN- DIDADE (m)	CAMADA	LITOLOGIA
8	020	nd	206,40		Folhelho cinza-chumbo
8	021	nd	209,20		Siltito arenoso
8	022	nd	209,43	I ₂ B	Carvão opaco
8	023	nd	209,48	I ₂ B	Carvão opaco
8	024	48	209,78	I ₂ B	Carvão opaco
8	025	10	210,08	I ₂ B	Carvão opaco com vários ní- veis de vitrinita
8	026	125	210,50	I ₂ B	Carvão listrado
8	028	nd	211,10	I ₂ B	Base do folhelho carbonoso
10	029	nd	242,12		Folhelho carbonoso
10	030	16	242,20	I ₁ F	Topo de carvão listrado
10	031	10	242,50	I ₁ F	Meio do carvão listrado
10	032	10	243,00	I ₁ F	Meio do carvão listrado
10	033	nd	243,50	I ₁ F	Base do carvão listrado
10	034	nd	243,65		Folhelho carbonoso
10	035	nd	245,90		Folhelho carbonoso
10	036	26	246,02	I ₂ B	Carvão brilhante rico em vi- trinita
10	037	<10	246,09	I ₂ B	Topo do carvão listrado rico em vitrinita
10	038	10	246,50	I ₂ B	Meio do carvão listrado rico em vitrinita
10	039	72	246,97	I ₂ B	Carvão listrado rico em vitri- nita
10	040	<10	247,30	I ₂ B	Base do carvão listrado
10	041	nd	247,50		Folhelho carbonoso
10	042	<10	248,00		Folhelho carbonoso
10	043	nd	237,20	MB	Carvão opaco
10	044	nd	221,12		Folhelho carbonoso
26	046	nd	220,25		Topo do folhelho carbonoso
26	047	17	220,70		Folhelho carbonoso
26	049	50	220,95		Folhelho carbonoso
26	050	nd	221,00		Folhelho carbonoso
26	051	<10	221,05		Folhelho carbonoso
26	052	<10	222,15		Folhelho carbonoso
26	053	nd	223,35		Folhelho carbonoso
26	054	nd	225,55		Folhelho carbonoso
26	055	14	226,15	I ₁ F	Topo do carvão opaco

FURO SONDAGEM	AMOSTRA	Ge ppm	PROFUN- DIDADE (m)	CAMADA	LITOLOGIA
26	056	12	226,42	I ₁ F	Base do carvão opaco
26	057	nd	227,15		Siltito
26	059	nd	228,30		Topo do folhelho carbonoso com vitrinita
26	060	14	228,70	I ₂ B	Meio do folhelho carbonoso
26	061	<10	232,23		Topo do carvão opaco
26	062	16	232,50		Carvão listrado
26	063	10	233,78		Carvão listrado
26	064	nd	234,00		Carvão listrado
26	065	nd	234,73		Topo do carvão opaco
26	066	<10	235,00		Meio do carvão opaco
26	067	16	235,63		Base do carvão opaco com vários níveis de vitrinita
26	068	nd	237,78		Siltito
26	069	nd	240,38		Siltito
26	070	nd	245,00		Siltito muito alterado ou a- renoso
26	071	nd	248,71		Siltito argiloso
26	072	nd	250,00		Siltito muito alterado ou a- renoso
13	073	nd	213,20	MB	Folhelho carbonoso
13	074	450	213,59		Carvão listrado
13	075	nd	213,80		Folhelho carbonoso
13	076	nd	214,59	MB	Topo do carvão listrado
13	077	11	214,75	MB	Base do carvão listrado
13	078	nd	215,80	MB	Meio do siltito
13	079	nd	215,87		Topo do carvão opaco
13	080	17	216,00		Carvão opaco
13	081	10	216,15	MB	Carvão listrado
13	082	nd	217,00		Siltito cinza-chumbo
13	083	nd	218,00		Siltito cinza-chumbo
13	084	nd	219,30		Siltito cinza-chumbo
13	085	nd	220,30		Siltito cinza-chumbo
13	086	nd	220,50		Folhelho carbonoso
13	087	14	220,85	I ₁ F	Carvão opaco
13	088	14	221,00	I ₁ F	Carvão listrado
13	089	10	221,35	I ₁ F	Carvão opaco
13	090	<10	222,00	I ₁ F	Carvão listrado

FURO SONDAGEM	AMOSTRA	Ge ppm	PROFUN- DIDADE (m)	CAMADA	LITOLOGIA
13	091	nd	222,40	I ₁ F	Base do carvão opaco
13	093	10	225,65		Siltito
13	094	16	225,70	I ₂ B	Topo do carvão listrado
13	095	10	226,55	I ₂ B	Carvão listrado
13	096	nd	227,00	I ₂ B	Carvão listrado
13	097	14	227,85	I ₂ B	Base do carvão listrado
13	098	19	228,10	I ₂ B	Carvão opaco
13	099	nd	228,40		Folhelho carbonoso
13	100	11	228,65	I ₂ B	Topo do carvão opaco
13	101	nd	229,55	I ₂ B	Base do carvão opaco com raros níveis de vitrinita
13	102	nd	230,55		Siltito
13	104	nd	235,15		Siltito arenoso
13	105	<10	236,60		Siltito
20	107	10	206,85		Folhelho carbonoso
20	108	nd	208,70		Folhelho carbonoso
20	109	nd	208,80		Folhelho carbonoso
20	110	480	209,00	MB	Carvão brilhante
20	111	130	209,20	MB	Carvão brilhante
20	112	15	210,02	MB	Topo do 2. ^o carvão brilhante
20	114	<10	210,80	MB	Folhelho carbonoso
20	115	70	211,34	MB	Base do 3. ^o carvão brilhante
20	116	215	211,40	MB	Topo do 4. ^o carvão brilhante
20	117	nd	212,10		Folhelho carbonoso

TABELA Nº 4

AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO DO CARVÃO	TEOR DE CINZAS %	TEOR DE Ge ppm
055	Carvão opaco	46,4	14
056	Carvão opaco	37,5	16
059	Folhelho carbonoso	56,3	nd
061	Carvão opaco	49,0	<10
062	Carvão listrado	46,9	16
065	Carvão opaco	47,5	nd
066	Carvão opaco	69,5	<10
067	Carvão opaco	50,0	16
074	Carvão listrado	22,3	450
077	Carvão listrado	38,3	11
080	Carvão opaco	49,9	17
088	Carvão listrado	30,5	14
089	Carvão opaco	41,6	10
090	Carvão listrado	42,0	<10
091	Carvão opaco	60,5	nd
094	Carvão listrado	29,0	16
095	Carvão listrado	31,9	10
096	Carvão listrado	53,3	nd
097	Carvão listrado	41,7	14
098	Carvão opaco	42,7	19
100	Carvão opaco	37,6	10
101	Carvão opaco	49,0	nd
108	Folhelho carbonoso	73,7	nd
109	Folhelho carbonoso	70,5	nd
110	Carvão brilhante	17,3	480
111	Carvão brilhante	19,4	130
112	Carvão brilhante	35,3	15
114	Folhelho carbonoso	65,7	<10
115	Carvão brilhante	22,3	76
116	Carvão brilhante	19,8	215

TABELA Nº 5

AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO DO CARVÃO	Ge ppm	*VITRINITA	*EXINITA	*INERTINITA	**HUMINITA	**LIPTINITA	MATERIAL MINERAL
49 (Furo 26)	folhelho carbonoso	50	50	—	33	—	—	17
74 (Furo 13)	carvão listrado	450	—	—	20	66	6	8
80 (Furo 13)	carvão opaco	17	—	—	24	58	1	17
110 (Furo 20)	carvão brilhante	480	77	6	13	—	—	4
112 (Furo 20)	carvão brilhante	15	66	7	20	—	—	7
114 (Furo 20)	folhelho carbonoso	<10	21	1	30	—	—	48
115 (Furo 20)	carvão brilhante	76	83	3	9	—	—	5
116 (Furo 20)	carvão brilhante	215	79	4	11	—	—	6

- Os teores dos macerais correspondem a % por volume.
- *Vitrinita, exinita e inertinita são macerais da hulha.
- **Huminita e liptinita são macerais do linhito.
- As análises petrográficas foram realizadas no laboratório de Petrografia de carvão, (CIENTEC, RS).

CONSIDERAÇÕES SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE GERMÂNIO NOS PERFIS ESTUDADOS

O valor médio de germânio encontrado para o carvão de Charqueadas foi de 25 ppm.* O furo de sondagem n.º 20 (carvão brilhante – camada MB) apresentou o mais alto valor para esse elemento, 480 ppm. É expressivo o número de amostras em que o germânio não foi detectado. (Tabela n.º 3 e fig. n.º 4).

Muitos pesquisadores observaram grandes flutuações na concentração de germânio ao longo das camadas de carvão, concordando com os dados obtidos para Charqueadas, em que este elemento não revelou uma direção preferencial de enriquecimento, ou seja, não ficou constatado nenhum aumento de germânio, na direção do topo ou da base de uma mesma camada de carvão.

Headle (1953) entretanto, em estudos realizados com os carvões de West Virgínia (USA), constatou que a mais alta concentração de germânio está a uma polegada do fundo da camada de carvão. Esta concentração diminui de 1 ppm a 3 ppm até atingir 3 polegadas do fundo. Teor constante de germânio ocorre nas 3 polegadas superiores da camada, porém, em menor concentração. Hawley (1955) também chegou à semelhante conclusão.

McClelland (1953) verificou que o germânio apresentou uma variação horizontal e vertical.

Forstecue (1954) estudando germânio e outros elementos traços em carvões canadenses, verificou que este elemento tem uma distribuição errática, confirmando a nossa observação.

No carvão de Charqueadas, com algumas exceções, para os diferentes furos de sondagem, a mesma camada apresentou valores divergentes.

No furo de sondagem n.º 8, a camada I₁F (carvão listrado e opaco) revelou verticalmente uma distribuição dentro da média, com uma relativa uniformidade. Para o mesmo furo de sondagem, a camada MB (carvão listrado e opaco) apresentou uma amostra com 88 ppm. Na camada I₂B, dois pontos apareceram acima da média, amostra n.º 024 (carvão opaco) e amostra n.º 026 (carvão listrado) com 48 e 125 ppm, respectivamente.

No furo de sondagem n.º 26, também para a camada I₁F (carvão opaco) a variação de germânio foi regular, com valores abaixo da média. Na camada I₂B, os teores variaram de 10 a 16 ppm, com algumas amostras com teores de germânio não detectável.

Para o furo de sondagem n.º 13, a camada I₁F (carvão opaco e listrado) apresentou valores abaixo da média, porém, com uma distribuição regular. Nenhum ponto significativo apareceu para a camada I₂B. A camada MB (carvão opaco e listrado) apresentou valores abaixo da média. É conveniente ressaltar o teor de germânio apresentado pela amostra 74 (carvão listrado), com 450 ppm.

No furo de sondagem n.º 10, a camada I₂B (Carvão listrado) apresentou um valor com 72 ppm, porém, várias amostras com 10 ppm de germânio. A camada I₁F (carvão listrado) mostrou uma distribuição dentro da média. A camada MB revelou ausência de Ge.

O furo de sondagem n.º 20 apresentou as amostras com os mais altos teores de germânio. A mais alta concentração para esse elemento apareceu nesse furo com 480 ppm.

Independente da profundidade, o carvão listrado apresentou teores de germânio superiores ao carvão opaco. Ao mesmo tempo, o carvão brilhante (apesar do pequeno número de amostras) apresentou os mais altos teores para o mesmo elemento.

CONCLUSÕES

- 1) O valor médio de germânio, para o carvão de Charqueadas, foi 25 ppm. O mais alto valor foi 480 ppm (carvão brilhante). Expressivo é o número de amostras em que esse elemento não foi detectado. (51,6%).

*Obs.: Algumas amostras com teores de germânio bem acima da média, fizeram com que esta se elevasse.

- 2) Pelos dados obtidos, observamos que o germânio não revelou uma tendência preferencial de enriquecimento ao longo dos perfis estudados, ou seja, não ficou constatado nenhum aumento desse elemento na direção topo ou base de uma mesma camada.
- 3) Constatamos que o carvão brilhante (apesar do pequeno número de amostras) apresentou os mais altos teores de germânio. Também o carvão listrado apresentou teores superiores ao carvão opaco.
- 4) No carvão de Charqueadas, com algumas exceções, para os diferentes furos de sondagem estudados, a mesma camada apresentou valores divergentes.
- 5) Pelo estudo feito, observamos que existe uma tendência de enriquecimento de germânio associada à presença de vitrinita.
- 6) Pode ser afirmado que o teor de germânio presente no carvão de Charqueadas se encontra relacionado com a quantidade de matéria carbonosa.
- 7) As amostras com teores de cinzas inferiores a 25% apresentaram concentrações de germânio superiores à média. As amostras com valores superiores a 50% de cinzas, apresentam traços ou ausência de germânio.
- 8) Pelos dados obtidos para o carvão de Charqueadas, não é economicamente viável a obtenção de germânio.

AGRADECIMENTOS

Expressamos nossos agradecimentos ao Prof. Milton L.L. Formoso, Eng.^o Raul Moreira e Srta. Ivanda Catarina Leal Coelho pelo auxílio recebido na realização deste trabalho.

Um agradecimento especial é devido à Prof. Zuleika C. Correa da Silva e Eng.^a Joanna Nahus pela revisão do texto. Ainda à esta última somos gratas pela realização das análises petrográficas. Agradecemos à Copelmi pela doação das amostras.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. 1961. *Spectrochemical analysis*. 2.ed. London, Addison-Wesley. cap. 20, p.248-50.
- FORTESCUE, J.A.C. 1954. Germanium and other trace elements in some wetern canadian coals. *American Mineralogist*, Washington, 39: 510-19.
- FREDERICK, W.J.; WHITE, J.A; BIBER, H.E. 1954. Determination of germanium in coal, ash and flue dust. *Analytical Chemistry*, Easton, Pa., 26 (8): 1328-30.
- GOLDSCHMIDT, V.M. 1930. Existência de germânio em carbones y productos carbonosos. *Nachrichten Gesellschaft von Wissenschaften zu der Gottingen*, Mathematisch-physikalische, Gottingen, 3: 398-401.
- . 1935. Rare elements in coal ashes. *Ind. Eng. Chem.*, 27 (9): 1100-7.
- . 1937. Principios de la distribución de elementos químicos en minerales y rocas. *Journal of Chemical Society*, London, 1: 655-73.
- HARRIS, P.G. 1954. Spectrochemical determination of germanium in silicates. *Analytical Chemistry*, Easton, Pa., 26 (4): 737-9.
- HAWLEY, J.E. 1955. Germanium content of some scotian coals. *Economic Geology*, Lancaster, 50: 517-32.
- HEADLEE, A.J.W. & HUNTER, R.G. 1953. Elements in coal ash and their industrial significance. *Ind. Eng. Chem.*, 45 (3): 548-51.
- . 1953. Germanium and other elements in coal and possibility of their recovery. *Mining Engineering*, New York, 5: 1011-4.
- HUNTER, R.G. & HEADLEE, A.J.W. 1950. Spectrographic analysis of coal and coal ash. *Analytical Chemistry*, Easton, Pa., 22 (3): 441-5.
- KRAUSE, H.H. & JOHNSON, O.H. 1953. Analytical methods for germanium. *Analytical Chemistry*, Easton, Pa., 25 (1): 134-8
- MCCLELLAND, W.R. 1953. *Germanium resources of the British Commonwealth of Nations*. London, Scientific Liasion Officer.
- PEREZ, A.M. 1963. Contenido en germanio de los carbones minerales españoles. *Boletin Informativo. Instituto Nacional del Carbón*, Oviedo, 12 (58): 12-27.
- PITT, G.J. & FLETCHER, M.F. 1955. Spectrographic determination of germanium in coal and flue dust. *Spectrochimica Acta*, Berlin, 7: 214-8.
- RATYNSKII, V.M. 1943. Enriquecimiento de germanio en carbones. *Compte Rendu de l'Academie e Sciences de L'URSS*, 40: 198-200; *Chemical Abstract*, Easton, Pa., 38: 6246, 1944.

- & STERENBERG, L.E. 1960. Relación entre el germanio y los componentes petrográficos de los carbones. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 130: 180-200; *Chemical Abstract*, Easton, Pa., 56: 6269, 1962.
- SAWSON, V.E. & HUFFMAN JR., C. 1975. *Guidelines for sample collecting and analytical methods used in the U.S. Geological Survey for determining chemical composition of coal*. Geological Survey.
- TRAVIN, A.B. 1960. Regularidad de la distribución del germanio en los carbones del W de Sibéria. *Geol. i Geofiz. Akad. Nauk SSSR, Sibir Otdel*, 2: 57-73; *Chemical Abstract*, Easton, Pa., 55: 8203, 1961.
- URDININEA, J.S.A. & PINTAÚDE, D.A. 1972. Elementos menores nos carvões das jazidas das bacias carboníferas de Butiá-Leão e Candiota, RS. *Mineração e Metalurgia*, Rio de Janeiro, 331: 10-15.
- WARRING, C.L. & TUCKER, W.P. 1954. Effect of ashing temperature on the volatility of germanium in low-rank coal samples. *Analytical Chemistry*, Easton, Pa., 26 (7): 1198-9.
- ZAHRADNIK, L.; TYROLER, J.; VONDRÁKOVA, Z.D. 1960. Geoquímica del germanio en la cuenca hulla de Plzen. *Vestník ústřed. ústravu geol.*, 25: 459-68; *Chemical Abstract*, Easton, Pa., 55: 12184, 1961.
- ZUBOVIC, P.; STADNICHENKO, T.; SHEFFEY, N.B. 1961. Geochemistry of minor elements in coals of the Northern Great Plains Coal Province. *Geological Survey Bulletin*, Washington, 1117A.