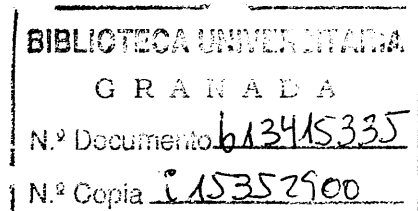


CONTENIDO EN GERMANIO DE LOS  
CARBONES MINERALES ESPAÑOLES

por

Antonio Martín Pérez  
Doctor en Ciencias Químicas



Visado en Granada a 26 de  
enero de 1.963.

El Catedrático padrino

Fdo.: José María Fontboté  
Mussolas, Catedrático de  
la Facultad de Ciencias Geo-  
lógicas de Granada.

Trabajo presentado para as-  
pirar al Grado de Doctor en  
Ciencias, Sección de Geoló-  
gicas.

Granada, 25 de enero de  
1.963.

Fdo.: Antonio Martín Pérez,  
Licenciado en Ciencias Geo-  
lógicas.

Hago constar mi gratitud al Dr.D. José María Fontboté Mussolas, Catedrático de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad de Granada, bajo cuya dirección se realizó este trabajo, por sus consejos sobre el planteamiento y desarrollo del mismo.

Agradezco, así mismo, la colaboración prestada en la realización de esta TESIS a los siguientes Organismos: O.C.D.E., Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Bilbao, Facultad de Ciencias Geológicas de Granada y Empresas explotadoras de minas de carbón de España.

## OBJETO DE LA TESIS

Dado el creciente uso industrial del germanio, como se mic on duc tor, y el hecho de que se esten utilizando los carbones minerales, de ciertas cuencas, como fuente de este elemento, para poder satisfacer la demanda del mis mo, hemos considerado de interés emprender la busca sis tem ática de concentraciones explotables de germanio en las principales cuencas carboníferas de España.

Este estudio proporciona además datos valiosos para es ta ble ce r algunas consideraciones geoquímicas sobre su distribución en el carbón y contribuye a un mejor con o no ci m ie n to de la geoquímica del elemento en considera-  
ción.

Finalmente, hemos pretendido poner de manifiesto el in ter és que encierran los carbones como posible fuente no solo de germanio sino también de otros elementos tra za de valor industrial.

-----

INDICE DE MATERIAS

Página

R E V I S I O N E S B I B L I O G R A F I C A S .

REVISION BIBLIOGRAFICA SOBRE LA CONCENTRACION  
DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES.

Objeto de la revisión bibliográfica.....	1
Introducción.....	2
1. PAISES EN QUE SE HAN HECHO DETERMINACIONES SO BRE EL CONTENIDO DE GERMANIO EN SUS CARBONES..	5
2. CONTENIDO MEDIO DE GERMANIO EN CARBONES MINE- RALES.....	8
3. COMPARACION DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN LOS CARBONES CON LA DE ESTE ELEMENTO EN LAS ROCAS SEDIMENTARIAS, EN GENERAL.....	10
4. DISTRIBUCION DEL GERMANIO EN EL CARBON	
A) Variación vertical.....	11
B) Variación horizontal.....	12
C) <del>El</del> Distribución del germanio entre los compo- nentes petrográficos del carbón.....	13
5. RELACION ENTRE EL CONTENIDO EN GERMANIO Y EN CENIZAS, DE LOS CARBONES.....	16
6. CONCENTRACION DE GERMANIO EN PEQUEÑOS DEPOSI- TOS CARBONOSOS AISLADOS.....	18
7. ORIGEN DEL GERMANIO DE LOS CARBONES MINERALES.	19
8. GERMANIO EN HOLLINES, COQUE Y OTROS PRODUC- TOS DERIVADOS DEL CARBON.....	30
9. RECUPERACION DEL GERMANIO.....	34
10. IMPORTANCIA ECONOMICA DEL GERMANIO.....	40

11. ALGUNAS DE LAS REVISIONES BIBLIOGRAFICAS PUBLICADAS SOBRE EL GERMANIO.....	43
 <u>REVISION BIBLIOGRAFICA SOBRE METODOS DE DETER-</u> <u>MINACION DE GERMANIO EN CARBONES Y PRODUCTOS</u> <u>DERIVADOS.</u>	
1. TOMA DE LA MUESTRA.....	45
2. DESCOMPOSICION DE LA MUESTRA	
A) Método de incineración.....	46
B) Otros métodos.....	48
C) Métodos de descomposición de productos deri- vados del carbón (cenizas, hollines, etc.)...	48
3. SEPARACION DEL GERMANIO DE OTROS CONSTITUYENTES DE LA MUESTRA	
A) Separación del germanio como sulfuro.....	50
B) Separación del germanio por destilación.....	50
C) Separación del germanio por extracción con tetracloruro de carbono.....	51
4. METODOS DE DETERMINACION	
A) Métodos gravimétricos.....	53
B) Métodos colorimétricos.....	53
C) Métodos espectrográficos.....	54
D) Otros métodos.....	57
5. METODOS DE DETERMINACION DE GERMANIO EN PRODUC- TOS DERIVADOS DEL CARBON.....	58

P A R T E E X P E R I M E N T A L.

DETERMINACION ANALITICA DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES Y EN OTRAS SUBSTANCIAS.

1. MUESTRAS DE CARBONES.....	60
2. DESCOMPOSICION DE LAS MUESTRAS.....	62
3. SEPARACION DEL GERMANIO DE OTROS CONSTITUYENTES DE LAS CENIZAS.....	63
4. METODO DE DETERMINACION ANALITICA DE GERMANIO....	65
5. DETERMINACION CUALITATIVA DE GERMANIO.....	68
6. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN OTRAS SUBSTANCIAS, DISTINTAS DEL CARBON, ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO	
A) Determinación de germanio en nódulos de pirita.	69
B) Determinación de germanio en sedimentos silíceos.....	69
C) Determinación de germanio en cinabrio y en cuarcitas con vetas e impregnaciones del mismo.....	70

ESTUDIO DEL CONTENIDO DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES ESPAÑOLES.

I. LIGNITOS

1. ZONAS DE LIGNITOS DE ESPAÑA.....	71
2. GERMANIO EN LIGNITOS DE ESPAÑA	
Procedencia de las muestras de lignitos estudiadas (TABLA I).....	73
Mapa mostrando la localización de las muestras de lignitos estudiadas.....	75

Contenido de germanio en muestras de lignitos de España (TABLA II).....	76
Contenido de germanio en muestras de lignitos de la provincia de Teruel (TABLA III).....	80
3. INTERVALO DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN LIGNITOS ESPAÑOLES.....	81
4. CONCENTRACION DE GERMANIO EN PEQUEÑOS LECHOS DE LIGNITO DE LA PROVINCIA DE GRANADA (TABLA IV)	85

II. HULLAS

1. ZONAS DE HULLAS DE ESPAÑA.....	90
2. GERMANIO EN HULLAS DE ESPAÑA	
Procedencia de las muestras de hulla estudiadas (TABLA V).....	93
Mapa mostrando la localización de las muestras de hulla estudiadas.....	95
Contenido de germanio en hullas de las provincias de Córdoba, Cuenca, León y Sevilla (TABLA VI)	96
A) Germanio en hullas de Asturias	
Procedencia de las muestras de hulla de Asturias (TABLA VII).....	98
La cuenca central hullera asturiana.....	99
Mapa mostrando la localización de las muestras de hulla estudiadas en la cuenca central.	102
Contenido de germanio en hullas de la cuenca del Nalón (TABLA VIII).....	103
Pozo Santa Eulalia.-Contenido de germanio en sus carbones (TABLA IX). Consideración de los resultados.....	105
Grupo Pumarabule.-Contenido de germanio en	

sus carbones (TABLA X). Consideración de los resultados.....	112
Contenido de germanio en hullas de la cuenca del Caudal (TABLA XI).....	117
Contenido de germanio en hullas de La Camocha y Quirós (TABLA XII).....	119
B) La cuenca hullera de Puertollano.....	120
Contenido de germanio en hullas de la provincia de Ciudad Real (TABLA XIII).....	126
Contenido de germanio en las pizarras bituminosas de Puertollano (TABLA XIV).....	127
Consideración de los resultados.....	128
3. INTERVALO DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN HULLAS.....	131

### III. ANTRACITAS

1. ZONAS DE ANTRACITAS DE ESPAÑA.....	135
2. GERMANIO EN ANTRACITAS DE ESPAÑA	
Procedencia de las muestras de antracita estudiadas (TABLA XV).....	137
Mapa mostrando la localización de las muestras de antracita estudiadas.....	139
Contenido de germanio en muestras de antracita de España (TABLA XVI).....	140
3. INTERVALO DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN ANTRACITAS.....	142

### IV. CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL CONTENIDO DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES DE ESPAÑA.

1. INTERVALO DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN	
---	--



	<u>Página</u>
CARBONES MINERALES DE ESPAÑA.....	146
2. RESUMEN DE LOS VALORES OBTENIDOS PARA LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES (TABLA XVII).....	150
3. DISTRIBUCION DEL GERMANIO EN EL CARBON	
A) Distribución del germanio dentro de las capas de carbón.....	151
B) Variación regional de la concentración de germanio (TABLAS XVIII, XIX y XX).....	152
4. RELACION ENTRE EL CONTENIDO DE GERMANIO Y DE CENIZAS EN LOS CARBONES MINERALES	
A) Consideraciones generales (TABLA XXI)....	155
B) Concentración de germanio asociada a los minerales sulfurados secundarios del carbón (TABLA XXII).....	159
C) Posibilidades de explotación del germanio en carbones de España.....	161
V. <u>CONTENIDO DE GERMANIO EN DIVERSAS SUBSTANCIAS.</u>	
1. CONCENTRACION DE GERMANIO EN DIVERSAS SUBSTANCIAS RELACIONADAS CON LOS CARBONES MINERALES (TABLA XXIII).....	163
2. CONTENIDO DE GERMANIO EN MUESTRAS DE CINABRIO DE LAS MINAS DE ALMADEN (TABLA XXIV)...	165
<u>CONCLUSIONES</u> .....	168
<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	172

-----

REVISION BIBLIOGRAFICA

SOBRE

LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN  
CARBONES MINERALES.

---

Objeto de la revisión bibliográfica

En esta revisión bibliográfica se recopila y resume la información publicada, asequible, sobre la presencia de germanio en carbones minerales y productos derivados de ellos.

Su finalidad es divulgar, en nuestra Patria, las directrices de las investigaciones realizadas sobre el particular y poner de manifiesto el interés que encierran los carbones como posibles fuentes no sólo de germanio sino también de otros elementos traza.

Esta revisión bibliográfica justifica, pues, el estudio que hemos realizado sobre el contenido de germanio en los carbones de las principales cuencas carboníferas españolas y además sugiere diversos temas de investigación sobre la geoquímica del germanio



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

## Introducción

El germanio fué aislado en el año 1.886 por Winkler (217), en Freiburg, a partir de la argirodita,  $4Ag_2S \cdot GeS_2$ . Su existencia había sido predicha por Newland (148) y Mendeleef (133), quien le denominó "eka-silicio". Sin embargo, hasta muy recientemente, en que se han desarrollado los fundamentos de la física del estado sólido, el germanio no ha adquirido interés comercial como "semiconductor" en el campo de la electrónica. Durante mucho tiempo se investigó sobre el germanio y sus compuestos, pero este metal constituía una simple curiosidad científica. Mellor (131) recopila su historia, sus propiedades y las de sus compuestos ( ver apartado 11 de esta Revisión Bibliográfica).

El germanio es un elemento raro, en la corteza terrestre, donde investigaciones recientes estiman que su concentración oscila entre 1 y 7 p.p.m. (52,64).

Estudios de la distribución del germanio en las diversas porciones de los meteoritos (52) indican que el germanio es un elemento siderofilo y calcofilo y, por tanto, los minerales sulfurados deben ser mas ricos en dicho ele-mento que las rocas silicatadas, como, en efecto, sucede. En estas ultimas el germanio se encuentra ampliamente disperso, sustituyendo al silicio isomorficamente, a causa de que su radio iónico ( $Ge^{4+}$ , 0,44 Å) (64) es similar al del  $Si^{4+}$  (0,39 Å) (64).

El germanio es constituyente esencial de sólo tres mine

rales: la argirodita,  $4Ag_2S.GeS_2$ , en el que fué descubierto; la germanita (43),  $7CuS.FeS.GeS_2$ , mineral encontrado despues de la Primera Guerra Mundial, en las minas de cobre de Tsumeb, SW de Africa, y la renierita (209),  $(Cu,Fe)_3(Fe,Ge,Zn,Sn)(S,As)_4$ , de reciente descubrimiento en la mina de cobre Principe Leopoldo en Kipushi, Congo Belga. Los depósitos de los dos primeros están, en la actualidad, exhaustos o son extremadamente raros y en cuanto al último no se conocen sus disponibilidades.

Se ha encontrado cantidades pequeñas de germanio en diversos minerales y rocas (metales nativos, sulfuros, óxidos, carbonatos, haluros, sulfatos, fosfatos, silicatos, rocas, carbón, etc.). Estas trazas no pueden, sin embargo, recuperarse económicamente del mineral o roca nada mas que en contados casos, como subproducto durante la recuperación de los metales principales.

Las blendas, que pueden contener desde trazas a unas décimas de unidad por ciento de germanio, son, en la actualidad, la principal fuente de este elemento, de las que se recupera como subproducto en el curso de la refinación del cinc. Se ha comprobado que las blendas más ricas en el citado elemento son las correspondientes a depósitos fermados a más baja temperatura, tales como los de los distritos del Tri-Estado (Missouri, Oklahoma, Kansas) y de Wisconsin, fuente principal de germanio en los Estados Unidos de América (206).

Debido a la creciente demanda de este elemento por la Industria, no abastecida suficientemente por los minerales anteriormente citados, los investigadores de varios países estudian otras fuentes, siendo la más importante entre ellas los carbones minerales.

El conocimiento de esta fuente es directamente atribuible al Profesor Goldschmidt. En 1.930, hizo un examen espectrográfico de una muestra de carbón de la colección del Instituto de Mineralogía de Göttingen, etiquetada "Coal from the Main Seam, Hartley, near Newcastle" (61,63); esta muestra resultó contener diversos elementos raros, entre ellos el germanio, el cual estaba presente en concentraciones poco usuales para este tipo de sedimentos (aproximadamente, 1% de germanio en sus cenizas). Examinadas, posteriormente, otras muestras de carbón del mismo distrito, por Goldschmidt (63,66), se confirmaron los resultados obtenidos inicialmente.

Ya en 1.933, la organización Fuel Research (172) inicia una investigación sobre el contenido de germanio en carbones británicos.

-----

1. PAISES EN QUE SE HAN HECHO DETERMINACIONES SOBRE EL  
CONTENIDO DE GERMANIO EN SUS CARBONES.

Debido al interés económico y científico que plantea el enriquecimiento del germanio en los carbones minerales, son numerosos los investigadores, de diversos países, que realizan investigaciones sobre el particular, habiéndose hecho determinaciones del contenido de germanio en carbones de los siguientes países:

Alemania: Otte, 1.953 (156); Leutwein y Rösler, 1.956(117).

Argentina: Laxon y Maneschi, 1.950 (119).

Australia: Cooke, 1.938 (35); Pilkington, 1.957 (158).

Canadá: Fortescue, 1.954 (54); Hawley, 1.955 (77).

Checoslovaquia: Simek, 1.940 (183); Simek, Coufalik y Stadler, 1.948 (184); Santrucek, 1.958 (162).

Corea: Dong Seon Kim y Ha Sun Lee, 1.959 (110).

España: López Azcona y Camuñas Puig, 1.948 (121) (+).

---

(+) En el trabajo publicado por estos autores, se citan los valores obtenidos espectrográficamente para la concentración de varios elementos traza en carbones asturianos, haciendo referencia al germanio para indicar "que sólo se aprecia aparentemente en la mitad de los ejemplares, y en proporciones cercanas al límite de su sensibilidad espectral".

Estados Unidos: Stadnichenko, Murata y Axelrod, 1.950(189).  
Stadnichenko, Murata, Zubovic y Hufschmidt,  
1.953 (190); Headlee y Hunter, 1.951 (79)  
y 1.955 (81); Schleicher y Hambleton, 1.954  
(178); Schleicher, 1.959 (177).

Hungría: Benko y Szádeczky-Kardoss, 1.957 (18).

India: Mukherjee y Dutta, 1.948 (140), 1.949(141) y 1.950  
(142); Iyer y Sundaram, 1.956 (99); Das, 1.958 (41).

Inglaterra: Reports of Fuel Research Board, 1.935 y 1.936  
(172); Jones y Miller, 1.939 (102); Chemical  
Research, 1.947 (29); Reynolds, 1.948 (173);  
Horton y Aubrey, 1.950 (83); Aubrey, 1.952  
(12); Hallan y Payne, 1.958 (76).

Italia: Bertetti, 1.954 (19); Abbotto, 1.960 (1).

Japón: Inagaki, 1.951 (86), 1.952 (87) y 1.953 (88); Yo-  
shinaga Oka y colaboradores, 1.955 (151), 1.956  
(152) y 1.956 (153).

Noruega: Butler, 1.953 (25).

Nueva Zelanda: Wilson y Rothbaum, 1.950 (216).

Polonia: Kowski y Trzebiatowski, 1.960 (112); Kranz y  
Withowska, 1.961 (113).



Portugal: Brito, 1.955 (22).

Rumania: Mantea y Petrescu, 1.959 (130).

Unión Soviética: Zibermintz, 1.938 (226); Zibermintz, Ru  
sanov y Kostrikin, 1.939 (227); Egorov  
y Kalinin, 1.940 (47); Vakhruskov, 1.940  
(210); Ratynskii, 1.943 (167) y 1.946 (169);  
Katchenkov, 1.948 (108); Volkov, 1.958  
(212); Bunina, 1.958 (24).

Unión Sudafricana: Kunstmann y Hammersma, 1.955 (115).

Yugoslavia: Jovanović, 1.958 (103).



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

## 2. CONTENIDO MEDIO DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES

El intervalo de variación de la concentración de germanio en carbones minerales es muy amplio. Goldschmidt (62) señala un factor de enriquecimiento máximo en las cenizas del carbón, con respecto a la corteza terrestre, de 1.600 a 2.800, y un factor de enriquecimiento medio de 70 a 120.

Las más altas concentraciones de germanio se han encontrado en troncos ya mineralizados y trozos de lignitos aislados en sedimentos. Stadnichenko y colaboradores (190) señalan concentraciones de germanio de hasta 7,5% en las cenizas de troncos ligníticos de edad cretacea distribuidos esporádicamente en la Llanura Costera Atlántica de los Estados Unidos.

Concentraciones de germanio comprendidas entre 0,5 y 1% en las cenizas de carbones, de depósitos carboníferos, han sido indicadas por algunos autores (1, 47, 61, 167, 188, 226, 227). Las concentraciones de germanio comercialmente interesantes, de la mayoría de los carbones, están comprendidas entre 0,1 y 0,2% de Ge en cenizas.

A causa del amplio intervalo de variación de la concentración de germanio en los carbones, no solo de una misma cuenca, sino también, a veces, para los de una misma mi  
na, es difícil establecer el valor medio de dicha concen

tración, en general. Sólo se han citado en la literatura, hasta ahora, valores medios para carbones de algunos países y fundamentalmente para regiones de los mismos.

Teniendo en cuenta los valores publicados por diversos autores (12, 61, 66, 77, 115, 151, 152, 153, 158, 167, 177, 183, 190, 226, 230, .....), el valor medio de la concentración de germanio en carbones minerales parece estar comprendida entre 5 y 6 p.p.m.



El germanio, elemento raro y disperso, se encuentra en los carbones y otros tipos de minerales de la corteza terrestre, de los cuales se han reportado cantidades particularmente altas en el carbón de la zona de El Zardón, en el Estado de Sonora, México. Este tipo de carbón, el cual constituye un intervalo de variación de concentración de germanio en los carbones que es el mayor que en la corteza de los otros tipos de rocas, puede existir también en otros tipos de rocas intrusivas y en otros tipos de rocas que se encuentran en la corteza de los continentes.

### 3. COMPARACION DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN LOS CARBONES CON LA DE ESTE METAL EN LAS ROCAS SEDIMENTARIAS, EN GENERAL.

El contenido medio de germanio en rocas sedimentarias varía, según diversos investigadores, entre 1 y 7 p.p.m. (51, 166, 66), intervalo que coincide con el valor estimado, según datos espectrográficos recientes (52), para el contenido medio de germanio en la corteza terrestre.

Por tanto, el valor medio de germanio en los carbones es del mismo orden que la concentración de germanio en otros tipos de sedimentos y, en general, en la corteza terrestre.

Sin embargo, existen dos diferencias fundamentales entre los carbones y otro tipo de materiales de la corteza terrestre, en general, y de las rocas sedimentarias, en particular, desde el punto de vista de la recuperación del germanio. En primer lugar, es de destacar, como ya hemos señalado, el gran intervalo de variación de la concentración de germanio en los carbones minerales, mucho mayor que en la mayoría de los otros materiales y, por tanto, pueden existir carbones con concentraciones de germanio interesantes económicamente. En segundo lugar, es de hacer notar la facilidad de detección y recuperación del germanio a partir de los carbones, ya que hasta un 99% de su totalidad puede eliminarse por combustión y, por tanto, aumentar así, en una enorme proporción, la concentración del citado elemento.

#### 4. DISTRIBUCION DEL GERMANIO EN EL CARBON.

Una de las características fundamentales del hecho geológico del enriquecimiento del germanio en los carbones minerales es su irregular distribución.

##### A. Variación vertical ( a lo ancho de las capas de carbón).

Es admitido (77, 108, 115, 151, 153, 212, 190, 226), de modo general, el hecho de que el germanio no está uniformemente distribuido a lo ancho de las capas de carbón, sino que tiende a concentrarse en el techo, en el muro o en ambos; y en el caso de capas de estructura compleja, formadas por capas estrechas separadas por estratos arcillosos o carboarcillosos, en las capas mas externas. Este enriquecimiento es independiente de si el carbón de esos horizontes de alto o bajo contenido en cenizas.

Headlee (79) estudia en detalle la variación vertical de la concentración de germanio en dos capas de carbón de alto contenido en germanio, mediante análisis de secciones distantes 1/4 de pulgada en muestras en forma de columna. Observa una disminución progresiva del contenido en ese metal del techo hacia el centro de una de las capas y una disminución también gradual del muro hacia el centro de la otra capa, pero a partir de la 3ª sección.

El germanio está usualmente ausente o sólo en muy peque

ñas concentraciones en los horizontes rocosos adyacentes a la capa de carbón y en los que constituyen las intercapas (64, 157,...).

En las capas de carbón de estructura homogénea la concentración de germanio es mayor en las capas mas delgadas (212).

Stadnichenko, Murata, Zubovic y Hufschmidt (190) señalan en una capa de carbón de la mina Tuss, en Montana (U.S.A.), un marcado enriquecimiento de germanio hacia el centro de la misma.

Mantea y Petrescu (130) han observado que el germanio generalmente ocupa casi todo el grosor de algunas capas de lignito, fundamentalmente en aquellas de bajo contenido en cenizas ( inferior al 10%).

#### B. Variación horizontal( a lo largo de las capas de carbón).

Tambien es un hecho comprobado, por gran número de investigadores, las grandes fluctuaciones que se observan, a veces, en la concentración de germanio a lo largo de las capas de carbón, incluso entre puntos distantes sólo unos metros.

Estas variaciones regionales pueden tal vez explicarse (190) por la presencia o ausencia de mineralizaciones adyacentes a la zona carbonífera. Lógicamente, el germanio puede ser introducido en las rocas de un área durante la formación de un depósito de cinc o durante su subsecuen

te meteorización. Algunos autores han señalado la presencia de germanio en el agua de algunas minas de cinc (144) y de carbón (49). Si pudiera establecerse alguna relación concreta entre las mineralizaciones regionales y el contenido de germanio en los carbones, se dispondría de una valiosa guía en la localización de los carbones germaníferos.

Headlee (79) indica que los cambios de concentración de germanio en los carbones dentro de un área son similares a aquellos de la materia volátil, la cual, según la ley de Hilt, "en una serie de capas de carbón, disminuye con la profundidad".

Lomashov (120) señala una relación entre el contenido en germanio en un carbón y su grado de metamorfismo y por tanto de su grado de carbonización o mineralización. Travin (202) observa la ausencia de germanio en antracitas de la cuenca de Kuznetsk, el cual posiblemente fué volatilizado durante las últimas etapas del metamorfismo.

Hallam y Payne (76) observaron, al estudiar las porciones carbonosas de dos formas de turba, "wood-like" y "jet", que la primera o forma altamente mineralizada da concentraciones de germanio, en general, inferiores a las de la forma "jet" o forma orgánica coloidal.

### C. Distribución del germanio entre los componentes del carbón.

Por examen microscópico de secciones delgadas y superfi-

cies pulidas del carbón es posible reconocer los restos de las plantas que lo originaron. La terminología de los diferentes tipos de restos vegetales que se reconocen ha adquirido bastante complicación en la literatura.

En el cuadro adjunto se exponen las dos nomenclaturas más usuales.

La mayor parte de los investigadores (10, 34, 17, 69, 83, 87, 89, 151, 167, 170, 190,....) establecen que el germanio se encuentra más ampliamente concentrado, en las hu-llas, en el vitreno, constituyente del carbón de brillo vitreo y fractura concoidea, y despues en el clareno; y en los lignitos en su parte leñosa. Sin embargo, Gordon y Saprykin (70) estudian la distribución del germanio en lignitos y observan que el germanio está presente en to-dos los componentes petrográficos del carbón. Para una mues-tra obtienen los siguientes resultados: vitreno, el 34%; dureno, 41,8% y el fuseno 20,8%. En general, observan un aumento de la concentración de germanio del fuseno al vitreno; el germanio está ausente de las esporas.

Hawley (77) no observa, en carbones de Nueva Escocia(Ca-nadá), ninguna clara relación entre el contenido en ger-manio y la proporción de vitreno, clareno y dureno.

-----



CUADRO 1.- Componentes petrográficos del carbón.

Macerales	Componentes petrográficos	
	Term. inglesa (Stones)	Term. americana (Thiessen)
FUSITA	FUSENO	MINERAL CHARCOAL
TELITA	VITRENO	ANTHRAXYLON
VITRITA		
CLARITA	CLARENO	ATTRITUS TRASLUCIDO
DURITA	DURENO	ATTRITUS OPACO

5. RELACION ENTRE EL CONTENIDO EN GERMANIO Y EN CENIZAS DE LOS CARBONES.

Goldschmidt (66) realizó determinaciones de la concentración de germanio sobre varias muestras de carbón lavado y sin lavar, así como la Fuel Research Station (172). Ambos estudios mostraron que el contenido de germanio en las cenizas de los carbones aumenta notablemente con la limpieza del carbón. Vistelius (211) ha comprobado el resultado obtenido por Goldschmidt por evaluación matemática de los datos analíticos de concentraciones de germanio superiores al 0,001%; existe una relación lineal inversa entre el logaritmo de la concentración de germanio y el contenido de cenizas. Esta relación inversa indica que el germanio está vinculado a la materia orgánica del carbón. Este hecho ha sido comprobado por numerosos investigadores (47, 48, 115, 156, 167, 227, 229,..). Para carbones de bajo contenido en cenizas (5-10%), el germanio es aportado predominantemente por la sustancia carbonosa pura. Un trabajo de Horton y Aubrey (83) sobre tres vitrenos puros de la cuenca de Barnsley ha mostrado que prácticamente la totalidad del germanio en estos vitrenos está asociada con la sustancia carbonosa pura.

Yoshinaga Oka y colaboradores (153) señalan que la concentración de germanio en los lignitos del Japón, por ellos estudiados, es independiente del contenido en cenizas y del contenido en compuestos orgánicos (betún,

celulosa, ácidos húmicos y lignina).

Aubrey (12), como resultado de un estudio realizado en carbones de Inglaterra, indica que parte de la concentración del germanio está asociada a la materia mineral, aunque normalmente es inferior a la contenida en la materia carbonosa. En un trabajo posterior (14) señala que en la materia orgánica de un carbón existe una concentración de germanio de 5 p.p.m. y en la substancia mineral 7 p.p.m. El contenido en germanio permanece constante para concentraciones de cenizas de hasta un 20%. Gordon, Volkov y Menkovskii (71) realizan un estudio de las di-versas fracciones que constituyen el carbón, previa ex-tracción con disoluciones apropiadas, y llegan a la conclusión de que el germanio está presente en los carbones en dos formas: unido a la materia orgánica, como humatos de germanio, y a la parte mineral del carbón.

Se ha determinado el contenido de germanio (190) en las piritas contenidas en muestras de carbones ricos en ger-manio, y se ha observado que dicha concentración es infe-rior al 0,002%. Este hecho, de la pequeña concentración de germanio asociada a los minerales sulfurados secundarios del carbón, contrasta violentamente con la existen-cia de blendas y otros sulfuros ricos en germanio, plan-teando un interesante problema geoquímico sobre el ori-gen de dichos sulfuros.

- - - - -

6. CONCENTRACION DE GERMANIO EN PEQUEÑOS DEPOSITOS  
CARBONOSOS AISLADOS.

Stadnichenko y colaboradores (189, 190) han indicado gran des concentraciones de germanio, hasta un 7,5% de Ge, en las cenizas de troncos de Cupressinoxylon wardi, enterrados en los lugares donde crecieron, ya mineralizados, y distribuidos esporádicamente en arcillas y arenas cretácicas del Distrito de Columbia (U.S.A.). Estos investigadores localizaron también en las pizarras supradycentes a una capa de carbón en Klein, Montana, un tronco o tocón conteniendo una gran concentración de germanio, de 3 a 5% de Ge, en contraposición con el carbón de la capa, en el cual la concentración de germanio máxima encontrada fué de 0,02%. Este hecho ha sido igualmente observado por Yoshinaga Oka y colaboradores (153) para muestras análogas en lignitos del Japón y también en Inglaterra por Jones y Miller (102).

Mrázek y Vlasek (139) señalan cantidades de 0,25 a 0,27% de Ge en restos de plantas mineralizadas.

Egorov y Kalinin (46) y Headlee y Hunter (79) han encon trado enriquecimientos de germanio, similares a los indi cados anteriormente, en fragmentos y bandas de carbón aislados en areniscas y esquistos arcillosos de Kazakhstan y W. de Virginia, respectivamente; Reynolds (173) se ñala concentraciones insospechadamente altas de otros ele mentos menores, como V, Cr y Ni, en condiciones análogas en Inglaterra.

7. ORIGEN DEL GERMANIO EN LOS CARBONES MINERALES.

La concentración y distribución selectiva de elementos raros en la corteza terrestre, en la mayor parte de los casos, viene regida por las propiedades atómicas ~~elóni-~~cas especiales de los mismos. Sin embargo, en el caso de la concentración de elementos raros en las cenizas de ciertos depósitos carbonosos, no es tan evidente una relación tan simple, si consideramos que se trata de un grupo muy heterogéneo de elementos con un comportamiento geoquímico y químico muy diferente. Entre esos elementos, enriquecidos en las cenizas de los carbones, es de destacar el germanio, cuyo coeficiente de enriquecimiento máximo, con respecto a la corteza terrestre, de 1.600 a 2.800 (62), es superior al de la mayoría de los otros elementos raros. Zubovic, Stadnichenko y Sheffey (231) han estudiado 15 elementos traza, concentrados en los carbones de los Estados Unidos, observando que el germanio presenta el mayor grado de enriquecimiento entre todos ellos.

Como resultado de las investigaciones realizadas, hasta ahora, se sugieren diversas posibilidades para explicar dicho enriquecimiento de germanio:

1. El germanio pudo acumularse como consecuencia de los procesos vitales de las plantas, que originaron el carbón, y concentrarse posteriormente por descomposición de las mismas.

2. Por sorción (+) del germanio:

a) En solución acuosa, a partir de aguas en contacto con las capas de carbón ya formado o de la masa vegetal que dió origen al mismo.

b) En estado gaseoso, a partir de gases conteniendo compuestos volátiles de germanio al circular entre los materiales carbonosos.

3. Dicho elemento químico pudo formar parte de la materia mineral que se depositó con el material orgánico, que dio origen al carbón.

La primera posibilidad fué sugerida inicialmente por Goldschmidt (63) en los siguientes términos: Las soluciones del suelo disuelven los componentes inorgánicos del subsuelo, de acuerdo con la solubilidad de cada uno de ellos. Estas soluciones penetran en la planta a través de sus raíces y la materia mineral se deposita donde es más fuerte la evaporación, fundamentalmente en las hojas. Al acumularse, posteriormente, las hojas y restos en general de la planta en la superficie del suelo, se transforman en sustancias húmicas. Tiene entonces lugar una lixiviación fraccionada. Los constituyentes minerales mas solubles se lavan, de las citadas sustancias, por las aguas de las lluvias, mientras que los compuestos escasamente

---

(+) Traducción de la palabra inglesa sorption.

solubles e insolubles se concentran en la capa de humus, pudiendo precipitarse, en algunos casos, como compuestos organometálicos complejos. Por este proceso pudo concentrarse el germanio en la capa superior del humus en los suelos de los bosques. El autor observó un enriquecimiento de algunos elementos, entre ellos el germanio, en las cenizas del humus de bosques de robles y hayas de Sabarburg, al N. de Cassel (Alemania), hecho también observado por Ratynskii (169) y en el mismo grado, en substancias similares de Rusia. Por supuesto, pueden también intervenir, en algunos casos, procesos biológicos, aunque para la mayoría de los elementos parece tratarse esencialmente de un proceso físico inorgánico, en el que la planta actúa fundamentalmente como un agente de filtración y evaporación.

El producto final del proceso será un subsuelo privado de la mayor parte de los constituyentes raros y una capa de humus, más superior, rica en dichos elementos. Estas suposiciones parecen confirmarse por la sociación, bastante frecuente, de capas de carbón con arenas refractarias y arcillas, que yacen debajo, desprovistas de componentes solubles.

Pueden constituir pruebas a favor de la acumulación biológica del germanio en los carbones, los trabajos de Cornec (37), quien señala la presencia del citado elemento en plantas marinas; de Zbinden (225) que lo detecta en las cenizas de la leche, y fundamentalmente el de Geilmann y

Brünger (58) que observaron que las plantas (avena y cebada) fijan de soluciones nutritivas ricas en germanio cantidades de ese elemento del mismo orden que los valores encontrados por Goldschmidt en carbones.

La existencia de germanio en troncos y restos leñosos carbonizados ha sido establecida por varios investigadores (12, 61, 79, 190). Breger y Schopf (21), como consecuencia de un estudio microscópico de materiales carbonosos existentes en las pizarras de Chattanooga, Tennessee, y de Ohio, Ohio, establecen que la madera debía portar ya el germanio cuando, en forma de troncos o restos leñosos, flotaba en la cuenca de deposición.

Sí el germanio y otros elementos raros fueron concentrados por las plantas mientras ellas vivían, podría esperarse que el factor que regula el grado de enriquecimiento sea la propia especie vegetal. Es sabido que muchas plantas pueden acumular ciertos elementos que se encuentran en la proximidad de los yacimientos minerales (*Violacalaminaria* et *zinci*, el Zn; *Equisetum arvense*, el Au; *Viscaria alpina*, el Cu; etc.). Horton y Aubrey (83) han argumentado que la gran variación encontrada, por ellos, en el contenido en elementos raros en un vitreno, aislado en una misma capa en varias localidades, constituye una evidencia desfavorable para la acumulación biológica. Este argumento es débil, sin embargo, por la falta de seguridad de que las mismas especies de plantas estén representadas en las diversas localidades.



A nuestro entender, la variación vertical de la concentración de germanio en las capas de carbón, constituye una prueba en contra de su acumulación biológica, a no ser que esté complementada por ulteriores fenómenos de enriquecimiento.

La segunda posibilidad, también sugerida primeramente por Goldschmidt (61,66), ofrece circunstancias particularmente favorables para la concentración del germanio en el carbón, bien por simple sorción o por precipitación como sulfuro, posteriormente, dado el bajo potencial de oxidación del medio, que daría lugar a que los compuestos de azufre pasaran a  $\text{SH}_2$ .

En oposición a la hipótesis corriente de que las acumulaciones de germanio en el carbón se forman bajo condiciones reductoras, parece estar la existencia de concentraciones relativamente altas de germanio (0,11-7,5%) en las cenizas de un fuseno del Jurásico inferior, dadas las condiciones en que se ha encontrado (188).

Ha sido comprobado experimentalmente, por diversos investigadores, que el humus tiene considerable capacidad para la absorción de una gran variedad de cationes en solución y de retenerlos en combinación estable. Este proceso, parece ser que, ha sido el responsable del enriquecimiento en uranio de algunos lignitos, a partir de los estratos supradyacentes, de los cuales el U ha sido li

xiviado, concentrándose de un modo especial en la parte superior de las capas de lignito (176). Este hecho está, por otra parte, de acuerdo con las circunstancias, anteriormente citadas, de la asociación de capas de carbón con arenas y arcillas desprovistas de componentes solubles.

Ershov (48) estudia el complejo de elementos químicos que se combinan con el carbón por sorción. Utiliza el método de electrodiálisis para separar este complejo. La ausencia del germanio en el complejo de sorción de los elementos del carbón, conduce a dicho investigador a concluir que el citado metal debe estar presente fundamentalmente como un compuesto organometálico.

Gordon (67) estudia la adsorción del germanio por el carbón activado, lignito, hulla, ácidos húmicos libre y gel de sílice. Señala que los resultados obtenidos pueden explicarse por la reacción del germanio con los grupos hidroxilo de los ácidos húmicos, grupos que tienen mayor capacidad de reacción en el lignito que en la hulla.

Ettinger (50) indica la desactivación natural del carbón y, por tanto, la disminución de su capacidad de sorción, como una consecuencia de los efectos térmicos del metamorfismo de contacto.

La mayor parte del germanio del carbón (224) está ligado al mismo por procesos de adsorción química, mientras que la física juega un papel secundario; sin embargo, al

gunas peculiaridades de la distribución del germanio en las capas de carbón se explican por adsorción física, por ejemplo, la cantidad creciente de germanio en la proximidad de algunas fallas.

Los principales factores (203) que regulan la acumulación del germanio en carbones son los siguientes: las condiciones geotéctónicas de la formación del carbón; la localización de las áreas erosionadas y zonas de acumulación; el grado de meteorización química de las rocas que son fuente del germanio; la concentración del germanio en las aguas que penetran en el carbón durante la sedimentación; la magnitud y el tiempo de la formación de la turba; la facies, y la estructura del carbón.

Zilbermintz, Rusanov y Kostrikin (227) consideran que el origen del germanio en el carbón puede estar relacionado con las soluciones acuosas correspondientes a los minerales efusivos. Fundamentan su opinión en las indicaciones de Goldschmidt sobre la concentración de dicho elemento en los minerales de cinc, formados a partir de soluciones frías.

Egorov y Kalinin (47) refieren la acumulación de germanio a la edad geológica del carbón considerado y explican la presencia de germanio también por la adsorción de este metal por el carbón a partir de rocas que lo contienen y de las soluciones que circulan; esta hipótesis también es sostenida por Katchenkov (108).

Ershov y Shcheglova (49) han señalado la presencia de germanio, un contenido medio de  $1,5 \text{ mg Ge/m}^3$ , en las aguas de varias minas de la cuenca de Kizelov (U.R.S.S.).

Zubovic, Stadnichenko y Sheffey (228) han estudiado la relación entre el contenido de elementos traza en el carbón y las rocas que pueden haber actuado como posibles suministradoras de esos elementos.

Zahradnik, Tyroler y Vondráková (224) sugieren que el germanio contenido en los carbones de la cuenca de Plzen puede proceder fundamentalmente de los granitos y venas de minerales adyacentes a la cuenca. El transporte de germanio debió ser más grande en el período de intenso volcanismo y mineralización, en que las soluciones circulantes eran más ricas en germanio.

Ratynskii tiene en cuenta, por primera vez, la estructura petrográfica del carbón para abordar la cuestión del origen de su enriquecimiento en germanio (168). Según este investigador (167, 170) casi toda la concentración de germanio, en el carbón, está ligada a una forma petrográfica particular, el vitreno. La concentración del citado elemento en el vitreno, componente del carbón con la mínima capacidad de adsorción, en contraste con el fuseno, que tiene la máxima entre todos los componentes, excluye la posibilidad de la adsorción de este metal, a partir de sus soluciones, por un carbón ya formado. En el curso de su formación, el vitreno pasa por un estado de gelificación durante el cual tiene lugar la adsorción del germanio.

Gordon y Motina (69) estudian la interrelación del germanio con los otros constituyentes minerales de las cenizas del carbón, para determinar la etapa de la formación del mismo, durante la cual tuvo lugar el enriquecimiento en dicho elemento. Parece ser que existe, fundamentalmente en el vitreno, una asociación paragenética entre el germanio y los metales alcalinoterreos, lo cual hace suponer que el germanio estaba ya presente en la masa vegetal, que originó el carbón, en la etapa de turba.

Según Volkov (212) la sorción del germanio, en los depósitos de carbón de la región de Moscow, tuvo lugar durante la etapa de turba, a partir de las soluciones procedentes de las áreas vecinas. El grado de sorción es función de las condiciones en que se produjo el proceso, siendo máxima en las zonas con las aguas estancadas y escasa aireación. El germanio sorbido forma compuestos organometálicos.

Pogrebitskii (160) indica que el germanio encontrado en los carbones de la cuenca del Donetz es singenético en su acumulación y su distribución viene determinada por las condiciones ambientales reinantes durante la primera etapa de la formación del carbón. Formaciones del tipo "reduced" son las más favorables.

Manskaya (128) estudia la posibilidad de formación de humatos de germanio e n condiciones experimentales similares a las supuestas por Volkov como necesarias para la

adsorción del germanio. Al tratar turba con solución acuosa de germanio, obtiene que el 32% de dicho elemento pasa a los ácidos húmicos, el 46,5% a los ácidos fúlvicos y al rededor del 20% permanece en el resto de la turba. La cantidad de germanio que pasa a los ácidos húmicos depende del pH de la solución acuosa de germanio, siendo el pH optimo el comprendido entre 1,0 y 2,4. Los humatos de germanio son amorfos a los rayos X.

El pH del medio y la duración del contacto de la masa del gel con las soluciones de germanio afecta grandemente a la precipitación del germanio (203).

La posibilidad sugerida de la sorción del germanio en estado gaseoso, a partir de gases conteniendo compuestos volátiles de ese elemento, viene confirmada por la presencia del germanio en las aguas de fuentes termales de varios países (131, 143, 207, 208).

En realidad, la tercera posibilidad apuntada para explicar la acumulación del germanio en carbones, ha sido ya considerada al estudiar el enriquecimiento de dicho elemento por sorción en carbones en estado de formación.

La masa vegetal debió ser desprovista por levigación y autclasificación, durante el tiempo de su flotación en la cuenca de deposición, de tierras y substancias solubles; el germanio en solución acuosa, en condiciones óp-

timas, pasaría a la masa del gel, formado por los detritus vegetales, precipitando en forma de humatos de germanio.

Es difícil estimar la aportación de germanio por la materia mineral que se depositó con la substancia orgánica, que originó el carbón, ya que la levigación previa y las reacciones bioquímicas experimentadas por los vegetales hulleros dieron lugar a que la clase y proporción de las cenizas de los carbones no sean comparables, de ninguna manera, a las de la madera de los bosques actuales.

-----

Los datos ya expuestos demuestran que el germanio se encuentra en los carbones y en las cenizas de los hornos de coque, y en las cenizas de los hornos de fundición.

Los autores (1, 2) analizaron con gran cuidado las cenizas de varias procedencias, principalmente de Alemania, y encontraron cantidades de germanio que oscilan entre 0,005 y 1,400 g. de Ge.

Los resultados de la investigación en Inglaterra fueron los siguientes: en este país, el germanio se encuentra en las cenizas de los hornos de fundición, Matthey & Co. (1911) que a su vez hallaron de un gran número de hornos de fundición de

8. GERMANIO EN HOLLINES, COQUE Y OTROS PRODUCTOS DERIVADOS DEL CARBON.

Las investigaciones de Goldschmidt sobre el enriquecimiento del germanio en los carbones interesaron a Morgan y Davies, quienes estudiaron (136) la posibilidad de extraer germanio de los carbones británicos. Sin embargo, como observaran que la distribución del germanio en los carbones no es uniforme y que al quemar el carbón era imposible evitar pérdidas considerables de germanio, con el procedimiento por ellos utilizado, dirigieron su atención a los hollines de las instalaciones industriales, que queman carbón, en los que parte del germanio volatilizado podría acumularse, como ya había señalado Ramage (165) del galio, elemento que también se concentra, y en proporciones similares, en los carbones.

Morgan y Davies (136) examinaron una gran selección de hollines de varias procedencias, principalmente de fábricas de gas, y encontraron concentraciones de germanio que oscilaban entre 0,00 y 1,40% de Ge.

Posteriormente se realizaron en Inglaterra investigaciones, en este sentido, primero por la General Electric Co. y después por Johnson, Matthey & Co. Ltd., que han mostrado que hollines de un gran número de fábricas de gas en Inglaterra contienen germanio en varias proporciones, que pueden llegar hasta el 2%. Aubrey (13) ha encontrado con-



centraciones de germanio en esos materiales de hasta el 3%. Una más minuciosa investigación en diversas partes de las fábricas de gas, ha mostrado que existen cantidades industrialmente recuperables de germanio en algunos subproductos (polvos y hollines) de la manufactura del gas de generador, siendo pequeñas las concentraciones de germanio en los productos en cuestión de fábricas de gas de agua.

La existencia de germanio en los hollines de las fábricas de gas, en cantidades apreciables, es inesperada, ya que dichas instalaciones se alimentan usualmente de coque y cisco de coque, productos originados, como se sabe, a altas temperaturas y en atmósfera reductora. Era lógico esperar que la mayor parte de dicho metal se volatilizase durante el período de coquización y pasase a los líquidos amoniacales y alquitranosos separados del gas de hulla. Algunos investigadores han encontrado cantidades relativamente altas de germanio en los productos últimamente citados (38, 97, 111, 136, 145, 198, 220, 226).

Powell, Lever y Walpole (161) señalan que carbones conteniendo originariamente 0,003% de germanio cuando se coquizan retienen casi la totalidad de dicho elemento.

Quando se quema el coque con un suministro de aire limitado, para originar gas de generador, el germanio retenido en el coque se marcha con el gas, probablemente en la forma de sus óxidos o sulfuros de germanio divalentes, muy volátiles por encima de los 700°C. Si se enfría el

gas antes de quemarlo, la mayor parte del germanio se deposita en la forma de un polvo negro que contiene del 30 al 70% de carbón y algunos constituyentes metálicos. Sí, sin embargo, el gas se quema mientras está todavía caliente, el germanio se convierte en su óxido que se deposita en las partes más frías del sistema de chimeneas; esta es la fuente más interesante de germanio. La composición de estos hollines varía considerablemente, pero contienen fundamentalmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , además de algunos compuestos volátiles de plomo, cinc y arsénico.

Los hollines de fábricas de gas, centrales térmicas y coquerías, como posibles fuentes de germanio, han sido objeto de investigación de numerosos autores (13, 35, 38, 97, 104, 105, 110, 111, 113, 115, 136, 146, 158, 198), de varios países, fundamentalmente de Inglaterra, Rusia, Estados Unidos y Japón y, en segundo término, de Australia, India, Unión Sudafricana, Corea, Hungría..... Según Chirnside y Cluley (16) unas 2.000 Tns/año de germanio se disipan en los hollines de Inglaterra.

Indudablemente, de la consideración de las investigaciones realizadas, la concentración de germanio en las diversas partes de las instalaciones que queman carbón (fábricas de gas, coquerías, centrales térmicas, ..... ) depende de las características de esas instalaciones y de las condiciones reinantes durante la realización de los procesos correspondientes. Según Aubrey (13) la recuperación del germanio es más un problema de la captura física de las partículas sólidas que de la tempera-



9. RECUPERACION DEL GERMANIO.

Como se ha indicado anteriormente, existen pequeñas cantidades de germanio en algunos minerales de cinc. Cuando el mineral tostado se trata con ácido sulfúrico para obtener una solución de sulfato de cinc, que permita la obtención del cinc electrolítico, el germanio se disuelve también y, a menos que se elimine, interfiere seriamente en la deposición electrolítica del citado metal. Este fué el origen de la primera recuperación comercial de este elemento, llevada a cabo por McCutcheon en mineral del Tri-Estado (U.S.A.). En unión con H.R. Harner, ambos de la Eagle-Picher, Co., desarrollaron la primera planta piloto, que en 1.941 producía ya germanio relativamente puro.

Durante la II Guerra Mundial, el Gobierno de los Estados Unidos requirió germanio para investigaciones en electrónica. Se comprobó, entonces, que el germanio obtenido por la Eagle-Picher, Co. no era suficientemente puro todavía, aunque fuese del 99,99%. Lark-Horovitz y Whaley, de la Universidad de Purdue, llevaron a cabo la labor de purificación del germanio, que condujo a la utilización de este metal en artificios electrónicos.

Grandes cantidades de hulla se usan en todos los países del mundo para fabricar coque, que posteriormente se utilizará en la producción de gas de generador. En la

combustión de este gas el germanio se volatiliza. Al enfriarse los gases de combustión, gran parte del germanio volatilizado, junto con algunos otros constituyentes metálicos, se deposita en el hollín de las chimeneas. Morgan y Davies (136) fueron los primeros en investigar las posibilidades de recuperar el germanio de los hollines de Inglaterra.. El proceso usado consistía en tratar el hollín con suficiente ácido clorhídrico para asegurar que, una vez completada la reacción del clorhídrico con todos los constituyentes solubles en ácido, la concentración en ClH libre sea aproximadamente 6N. Al hervir dicha mezcla, el germanio destila como  $Cl_4Ge$ , junto con  $Cl_3As$  y solución de ClH de punto de ebullición constante. Para eliminar el arsénico se procedía a una redestilación por medio de una columna de fraccionamiento, mientras que una corriente de cloro pasaba a través de la solución, para retener el arsénico en estado de  $Cl_5As$ .

Paralelamente a la busca de germanio en los hollines de las chimeneas, se inició la de algunas otras concentraciones fortuítas o condensaciones posibles de este elemento en las partes más frías de las plantas industriales usadas para la producción de gas, de generador y de hulla. Diversos métodos han sido propuestos para la recuperación de germanio de líquidos amoniacales, alquitran, procedentes de la fabricación de coque, y de humos (93, 98, 107, 111, 135, 197, 198, 223, 226).

Los primeros intentos de extracción industrial realizados

en la G.E.C. Research Laboratory, Inglaterra, se hicieron siguiendo, en líneas generales, el procedimiento de Morgan y Davies. Pronto, sin embargo, se hizo evidente que varios hollines respondían de modo diferente a este tratamiento. No era posible recuperar cuantitativamente el germanio; en la mayor parte de los casos, el residuo síliceo insoluble retiene gran parte de dicho elemento. Diversos investigadores someten las cenizas u hollines, como paso previo de la destilación con  $\text{ClH}$  (1:1), a diversos tratamientos: fusión con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y  $\text{C}$  (3:1) (95); eliminación de la sílice como  $\text{SiF}_4$  (132); fusión con álcalis (146, 198); formación de un régulo metálico (31, 150, 161); .....

Por otra parte, la destilación con  $\text{ClH}$  presenta los inconvenientes de la naturaleza corrosiva de las soluciones y vapores y que la cloración con y sin agentes reductores tampoco da buenos resultados para producir germanio suficientemente puro. Algunos autores, en vez de proceder a la destilación del germanio, como  $\text{Cl}_4\text{Ge}$ , precipitan dicho elemento con  $\text{SH}_2$  (135, 171), con tanino (94, 138), ...

Los métodos inglese (150, 161), al parecer, han resuelto favorablemente la recuperación del germanio de las cenizas y hollines del carbón de la manera que esquematizamos a continuación: El hierro es un buen colector del germanio y si el hollín se funde con agentes reductores y con flujos, hidróxidos y carbonatos alcalinos, que se combinen con la sílice, alúmina y otros óxidos no reducibles, los elementos que lo son (hierro, arsénico, germanio, azufre,

etc.) pueden ser obtenidos en forma de un régulo metálico fusible, que contiene más del 90% del germanio; el régulo al ser tratado con una corriente de cloro, después de haberlo sido con solución diluida de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ , permite el paso del germanio al estado de cloruro soluble. El  $\text{Cl}_4\text{Ge}$ , así formado, puede destilarse, constituyendo el llamado  $\text{Cl}_4\text{Ge}$  crudo, que contiene algo de cloruro de arsénico y debe ser sometido a una purificación posterior.

Los métodos americanos (150) de recuperación del germanio, de las substancias en cuestión, no han sido publicados con detalle. Probablemente (78) implican los siguientes pasos: 1º Fusión o su equivalente; 2º Precipitación del germanio como sulfuro; 3º Conversión del sulfuro en cloruro anhidro; 4º Destilación del cloruro.

Para la purificación del  $\text{Cl}_4\text{Ge}$  el método americano (150) emplea la destilación múltiple en presencia de cloro y ácido clorhídrico. El proceso británico (161) es muy similar, excepto que usa columnas adiabáticas y un paso adicional de reflujo con cobre, para eliminar las pequeñas trazas de arsénico.

El  $\text{Cl}_4\text{Ge}$  puro se hidroliza en agua destilada a  $\text{GeO}_2$ , que se lava y seca. El  $\text{GeO}_2$  se reduce a germanio metal pulverulento por calentamiento a  $650^\circ\text{C}$ . en atmósfera de hidrógeno. El polvo se funde a  $1,100^\circ\text{C}$ , en atmósfera inerte, para formar lingotes (161).

Se han descrito diversos métodos de recuperación de germanio en hollines (35, 45, 94, 95, 96, 111, 118, 132, 146,

161, 196, 201, .....).

Para usos electrónicos el germanio se suele purificar por recristalización (150). El metal, contenido en un recipiente de grafito, se funde, en un horno de tubo horizontal, a unos 1.000°C. en atmósfera inerte o en el vacío. Por enfriamiento lento, de un extremo a otro, del metal fundido las impurezas se concentran en los extremos del lingote, dejando la sección del centro relativamente pura. Posteriores cristalizaciones de la parte central permiten obtener el metal de la pureza deseada.

En la preparación del germanio para artificios electrónicos se utilizan diferentes técnicas (150). Monocristales de germanio se obtienen por siembra de la masa fundida de germanio; otros tipos de germanio para tales usos se obtienen por presión, calentamiento, enfriamiento o aleación con pequeñas cantidades de otros metales.

Los carbones germaníferos deben lavarse (80), para eliminar la mayor parte de la materia mineral extraña (pizarras, pirita y calcita, fundamentalmente), antes de quemarlos y proceder a la extracción del germanio. Carbones sometidos a flotación a densidad a 1,30 contienen sólo un 3% de cenizas. Si el carbón no se ha lavado antes de quemarlo, la mayor parte de la ceniza fina inherente puede separarse de la ceniza extraña, más gruesa y pesada, también por flotación. Por tanto, el germanio en los carbones puede concentrarse por minado selectivo (ver apartado 4 de esta Revisión bibliográfica) y lavado del carbón.



Algunos autores han propuesto métodos especiales de concentración y recuperación del germanio de los carbones y de sus cenizas (34, 93, 155, 171, 193).

cuando en la extracción de germanio se emplea el método de concentración por electrolisis, se debe tener en cuenta que el potencial de reducción de los iones de germanio es de 1.20V, pero al aplicar la corriente en una dirección se puede concentrar el germanio en el cátodo, como se muestra en la figura 1. En el caso de la electrolisis de las cenizas de carbón, se debe tener en cuenta que el potencial de reducción de los iones de germanio es de 1.20V, pero al aplicar la corriente en una dirección se puede concentrar el germanio en el cátodo, como se muestra en la figura 1. En el caso de la electrolisis de las cenizas de carbón, se debe tener en cuenta que el potencial de reducción de los iones de germanio es de 1.20V, pero al aplicar la corriente en una dirección se puede concentrar el germanio en el cátodo, como se muestra en la figura 1.

Además, el germanio puede ser de un tipo p o de un tipo n, dependiendo de la cantidad de impurezas que contiene. En el caso de un tipo p, el germanio actúa como un semiconductor de tipo p, y en el caso de un tipo n, actúa como un semiconductor de tipo n. Esto es importante tenerlo en cuenta al momento de diseñar los dispositivos que se utilizarán para la extracción y recuperación del germanio.

10. IMPORTANCIA ECONOMICA DEL GERMANIO.

La importancia económica del germanio surgió durante la II Guerra Mundial, como consecuencia de sus propiedades "se-  
miconductoras" y ha ido en aumento al crecer el interés de los semiconductores en el campo de la electrónica, siendo el germanio en la actualidad un elemento importante.

Un "semiconductor", como el germanio, se caracteriza porque sólo un electrón por cada millón de átomos puede trans  
portar corriente eléctrica. Sin embargo, sus propiedad más importante es que el número de transportadores puede va-  
riarse más de 1.000 veces al modificar su estructura elec-  
trónica, por introducción de pequeñas cantidades de impu-  
rezas, por ejemplo. Esto permite controlar la corriente. Además del germanio se utilizan otros semiconductores: si-  
licio, selenio, óxido de cobre y algunos otros, objeto de recientes investigaciones ( sulfuro de plomo; titanatos de hierro, cromo, vanadio; etc. ).

Sin embargo, el germanio parece ser de un interés particu-  
lar, no como sustitutivo del silicio, sino a causa de pro-  
piedades específicas: su resistencia eléctrica, 42.000 ve-  
ces la resistencia del cobre, aumenta con la temperatura hasta 165°C., para luego disminuir; se expande al en-  
friarse; propiedades fotoeléctricas; transparencia a la luz infrarroja; al sustituir al silicio origina vidrios de alto índice de refracción y alta dispersión; eutéctico de fusión

oro-germanio muy bajo, etc. Estas propiedades le hacen apto para las siguientes aplicaciones: díodos, triodos, artificios fotoeléctricos, rectificadores, lámparas fluorescentes, unidades ópticas, vidrios especiales, aleaciones oro-germanio para trabajos dentales, etc. Los díodos, triodos, fotocélulas y rectificadores de germanio han reemplazado grandemente, en la actualidad, a los clásicos tubos de vacío, a causa de que son mucho más pequeños (un díodo corriente tiene el tamaño de un grano de trigo), más ligeros, mucho más resistentes al choque y sólo requieren una pequeña fracción de la corriente exigida por aquéllos.

Se han publicado, recientemente, varios trabajos sobre la aplicación del germanio en la investigación moderna y en la tecnología (32, 56, 74, 100, 185).

La producción comercial de  $\text{GeO}_2$  (150) comenzó en 1.941 por la Eagle-Picher, Co., principal productora en la actualidad. Hasta esa fecha era una simple curiosidad científica y, como es frecuente en estos casos, se vendía a muy elevados precios (600 ptas/gr.). En 1.948 la producción de  $\text{GeO}_2$  en los Estados Unidos de América era de unos 450 Kg./año; en 1.951 se calculó en unos 2.250 a 2.700 Kg./año; en 1.955, unos 6.750 a 9.000 Kg./año y para 1.956, unos 18.000 Kg./año. No se poseen datos más recientes para los Estados Unidos y tampoco hemos encontrado cifras para la producción en Europa, fundamentalmente en la Unión Soviética, que debe producir cantidades notables. En 1.950, Johnson, Matthey & Co. Ltd. inicia la recuperación del germanio, en Inglate-

rra, a partir del carbón y productos derivados.

El precio del germanio metal en Estados Unidos es normalmente de 45.000 ptas./Kg. (Eagle-Picher, Co.) y el  $\text{GeO}_2$  a 20.000 ptas/Kg. Naturalmente cantidades más pequeñas se venden a precios aún más altos.

Unas cenizas de carbón con un contenido en germanio del 0,2% valdrían unas 4.500 ptas./Tn.

La concentración mínima de germanio en cenizas con valor de recuperación es de aproximadamente 0,05% de Ge.

-----

11. ALGUNAS DE LAS REVISIONES BIBLIOGRAFICAS PUBLICADAS  
SOBRE EL GERMANIO.

Gilson y Selvig, 1.944 (59): Elementos traza en cenizas  
de carbones.

Fleischer y Harder, 1.945 (52): Geoquímica del germanio.

The Times Review of Industry, 1.948 (200): Propiedades y  
aplicaciones del germanio.

Radecker, 1.950 (163): Metalurgia del germanio y otros  
elementos.

Johnson, 1.952 (101): Compuestos inorgánicos del germanio.

Asai y Ynagaki, 1.952 (11): Germanio en el carbón. Distribu  
ción del Ge en carbones japoneses.

Headlee, 1.953 (78): Germanio y otros elementos en el car  
bón. Posibilidad de recuperación.

Inagaki, 1.954 (90, 91) y 1.955 (92): Revisión de las téc  
nicas de producción de germanio en minerales de  
cinc, germanita, hollines y líquidos procedentes  
de coquerías.

Kedrov, 1.954 (109): Revisión histórica.

Schreiter, 1954 (180): Procesos de recuperación del germanio de los carbones.

Jovanović, 1.958 (103): Posibles fuentes de germanio en Yugoslavia.

Yurovskii, 1.958 (221): Revisión de las investigaciones realizadas en Rusia sobre la recuperación de varios elementos, entre ellos el germanio, de los carbones.

Shmanenkov, 1.959 (182): Utilización, fuentes y geoquímica del germanio.

-----

**REVISION BIBLIOGRAFICA**

**SOBRE**

**METODOS DE DETERMINACION DE GERMANIO  
CARBONES Y PRODUCTOS DERIVADOS.**

---

1. TOMA DE LA MUESTRA.

Dada la variación vertical de la concentración de germanio en las capas de carbón, para obtener muestras representativas de las mismas, deben perforarse dichas capas en toda su anchura y tomar material a lo largo de toda la perforación.

Generalmente, recomiendan los investigadores (75, 78, 80, 190), obtener dichas muestras serrando una columna de carbón a lo largo de toda la capa. Este método de muestreo, convenientemente realizado, en algunas minas, requiere mucho menos tiempo que tomar las muestras mediante acanalamiento, ofreciendo además la ventaja de que permite estudiar detalladamente la variación vertical gradual de la concentración de germanio. Para ello, la muestra, en forma de columna, se corta en el laboratorio en bloques de tamaño apropiado, a distancias determinadas, a partir del techo o del muro. Sin embargo, la fragmentación o división natural de la columna de carbón, por los planos de debilidad, originados por el cambio en el carácter de la deposición, proporciona bloques idóneos. Este tipo de muestreo permite, además, la preparación de secciones delgadas y otras muestras especiales para estudios petrográficos y químicos.

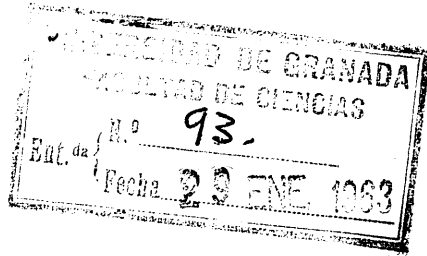
Las dimensiones de la muestra dependen (190), como es lógico, de los estudios a realizar con dicha muestra.

- - - - -





UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Facultad de Ciencias  
LABORATORIO DE GEOLOGÍA



Tengo el honor de acompañarle un ejemplar de la tesis elaborada bajo mi dirección por D. Antonio Martín Pérez, para optar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas, con el ruego de tramitar las reglamentarias diligencias con vistas a su lectura en esta Facultad.

Dios guarde a V. muchos años.

Granada, 26 enero 1963

Firmado: José M. Fontboté

posición  
para la  
te, la de  
mento en  
su concen  
emás, la  
e la cali  
  
e fábricas  
tengan al  
teria mi-  
emento es  
es de com-  
estigadores  
ren pérdi-  
ción cuando  
2C. Pocos  
ores para  
de incine-  
ados, ade-  
nálisis a-

Sr. Secretario de la Facultad de Ciencias. Universidad  
de

GRANADA

search Station,

2. DESCOMPOSICION DE LA MUESTRA.

A) Método de incineración.- El método de descomposición del carbón por incineración es el más sencillo para la determinación química del germanio; por otra parte, la de terminación espectrográfica directa de dicho elemento en el carbón presenta algunas dificultades cuando su concen tración se aproxima a sus valores mínimos y, además, la materia carbonosa ejerce un efecto adverso sobre la cali dad de la fotografía del espectro.

El hecho de que los hollines de las chimeneas de fábricas de gas y los subproductos de las coquerías, contengan al germanio en concentraciones más altas que la materia mineral del carbón original, implica que dicho elemento es volátil bajo, al menos, determinadas condiciones de combustión o gasificación del carbón. Algunos investigadores (2, 39, 63, 65, 137, 67, 194) señalan o sugieren pérdidas de germanio durante el proceso de incineración cuando se realiza a temperaturas superiores a los 500°C. Pocos datos, sin embargo, son aportados por esos autores para mostrar esas pérdidas y sobre las condiciones de incineración. Algunos de esos trabajos fueron realizados, además, cuando aún no se disponía de métodos de análisis apropiados.

En una investigación realizada por la Fuel Research Station,

Greenwich, Inglaterra (44) no se observaron pérdidas de germanio incinerando el carbón a 400°C; las pérdidas señaladas a 900°C. caen dentro del error experimental reportado en ese trabajo.

Crossley (40), Waring y Tucker (213) y Aubrey y Payne (15) han realizado investigaciones sobre las citadas pérdidas de germanio durante el proceso de incineración del carbón, en función de diversos factores: temperatura, rapidez de calentamiento, área superficial ocupada por la muestra, espesor de la capa, ventilación y adición de determinadas sustancias (15). No se observaron pérdidas detectables de germanio cuando el proceso se realiza en buenas condiciones oxidantes y el calentamiento procede de un modo gradual, incluso hasta temperaturas próximas a los 1.000°C. Bajo estas condiciones (213), los haluros, óxidos y sulfuros de germanio volátiles e inestables, se oxidan a  $\text{GeO}_2$ , estable.

Según los datos experimentales hallados por Gordon (68), las pérdidas de germanio, detectables ya a los 600°C., son originadas por el CO que se forma durante la descomposición térmica del carbón, a consecuencia de la formación de carbonilos de germanio.

Son numerosos (7, 17, 26, 106, 129, 159,.....) los métodos químicos y espectrográficos, de determinación de germanio en carbones, que utilizan el método de incineración para la descomposición del carbón.

Urbanek (205) como paso previo de la incineración de car-

bón y productos carbonosos, a 500-550°C., trata esos materiales con una mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  y evapora a sequedad.

B) Otros métodos de descomposición.- Además del método de incineración, indicado anteriormente, se han propuesto otros métodos para la descomposición de muestras de carbón y productos carbonosos.

Se han señalado: combustión en bomba calorimétrica, seguida de fusión con carbonato sódico (33); incineración en presencia de carbonato sódico y fusión posterior (33); incineración con carbonato cálcico a 480°C y después a 1000°C (55); incineración con  $\text{CaO}$  y  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  a 700-800°C. (147); incineración con  $\text{OMg}$  y  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$  a 500°C. (17).

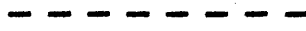
En los procedimientos de digestión propuestos se utilizan diferentes ácidos y mezclas de ellos:  $\text{PO}_4\text{H}_3$  (134);  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  (147);  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  (149);  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , con dicromato potásico (204).

C) Métodos de descomposición de productos derivados del carbón (cenizas, hollines y otras sustancias).- Se han propuesto métodos de fusión y digestión para la descomposición de muestras de esas sustancias.

Entre los primeros, se han empleado los siguientes flujos:  $\text{OHNa}$  (28);  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (4);  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{S}$  (3);  $\text{CO}_3\text{K}_2$  y  $\text{NO}_3\text{K}$  (129);  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (33).

-Las mezclas ácidas para la digestión de las muestras indi-

casos anteriormente son:  $\text{FH}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (5, 6);  $\text{FH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  (106);  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  (114).



reciben de agua de las diferentes transferencias  
efectuadas en el curso de este proceso  
con los procedimientos anteriores.

transferencia de calor para el agua. Este es  
el resultado de las diferentes transferencias  
de calor que se producen en el proceso.  
transferencia de calor, etc. etc. en la que  
se obtiene el agua caliente que se utiliza  
en el proceso de transferencia de calor, que se  
aprovecha para el proceso de transferencia  
de calor, etc. etc. etc. etc. etc. etc. etc.  
interior de la superficie de los cilindros  
de transferencia de calor.

transferencia de calor, etc. etc. etc. etc.  
transferencia de calor, etc. etc. etc. etc.  
transferencia de calor, etc. etc. etc. etc.

### 3. SEPARACION DEL GERMANIO DE OTROS CONSTITUYENTES DE LA MUESTRA.

La mayor parte de los procedimientos de determinación del germanio, propuestos en la bibliografía, son selectivos pero no específicos del germanio. Por ello, es necesario una separación de éste de los elementos interferentes, previa a la aplicación del método de determinación.

Tres son los procedimientos usuales:

A ) Separación del germanio como sulfuro.- Esta separación ha sido utilizada, por diversos autores (3, 4, 28), en la determinación gravimétrica de germanio con tanino.

La interferencia de As, Sb, Bi, Mo y Sn, en la determinación colorimétrica del citado elemento con fenilfluorona, excluye el uso de este método de separación, que no impide el acompañamiento del germanio por dichos elementos. De ellos, el arsénico, muy corrientemente asociado con el germanio, interfiere en la mayoría de los métodos usados para la determinación de este elemento.

B) Destilación del germanio como  $\text{Cl}_4\text{Ge}$ .- Es el método más empleado, fundamentalmente como paso previo al método colorimétrico de la fenilfluorona.

La destilación se realiza normalmente a partir de soluciones en ácido clorhídrico (1:1).

El As(III) es el elemento más difícil de eliminar en esta separación, a causa de que codestila con el  $\text{Cl}_4\text{Ge}$ . Se ha propuesto por ello (42) el empleo de la destilación fraccionada en corriente de  $\text{Cl}_2$ . Sin embargo, en el método de determinación colorimétrica con fenilfluorona, la relativa baja sensibilidad del reactivo para el arsénico sugiere (33) que una simple destilación sin tales precauciones, podría permitir una separación adecuada del elemento en cuestión.

C) Extracción con  $\text{Cl}_4\text{C}$  del  $\text{Cl}_4\text{Ge}$  (179)..- Se realiza a partir de soluciones fuertemente ácidas en  $\text{ClH}$ , de 8 a 9 M. Ha sido propuesta, por diversos autores, para la separación directa de trazas de germanio, preparatoria para la determinación fotométrica con diversos reactivos (hematoxilina oxidada,  $\text{SH}_2$ , molibdato, fenilfluorona, etc.). Usualmente se utiliza como paso previo al método de la fenilfluorona, reactivo que reúne las condiciones más idóneas de determinación de germanio en cantidades traza.

De los elementos que interfieren en la determinación con fenilfluorona, sólo el As(III) es extraído en grandes cantidades por el  $\text{Cl}_4\text{C}$  en medio  $\text{ClH}$  9M. Pero si el extracto es agitado (179) posteriormente con agua y la solución acuosa tratada con fenilfluorona, según método de Cluley, no interfiere el arsénico. Los vanadatos liberan  $\text{Cl}_2$  en medio fuertemente clorhídrico, debiéndose agregar, en el caso de que se compruebe su presencia, un ligero exceso de sulfato ferroso antes de la extracción con  $\text{Cl}_4\text{C}$ , para evi-

tar la destrucción del reactivo colorimétrico. Los nitratos también deben estar ausentes, por igual razón.

Losev y colaboradores (122, 123, 124) han estudiado la acción de ondas ultrasónicas y de la radiación sobre la halogenación y extracción del germanio.

-----

El presente documento es el resultado de un trabajo de investigación que se ha desarrollado en el Instituto de Física y Química de la Universidad de Sevilla, durante el curso 1967-68. El autor desea agradecer especialmente a los señores D. J. García y D. J. Rodríguez por su colaboración en la realización de los experimentos y a los señores D. J. García y D. J. Rodríguez por su colaboración en la realización de los experimentos y a los señores D. J. García y D. J. Rodríguez por su colaboración en la realización de los experimentos.



4. METODOS DE DETERMINACION.

A) Métodos gravimétricos.- En "Chemical Research, 1.938-46" (28) se determina germanio en hollines por fusión con OHNa, separación de dicho elemento con SH<sub>2</sub> y determinación gravimétrica con tanino.

Frederick y colaboradores (55) desarrollan un método en el cual el germanio se separa por destilación como Cl<sub>4</sub>Ge y se precipita como germanomolibdato de cinconina.

Se ha propuesto la determinación de germanio por pesada como germanato de magnesio (99) o como GeO<sub>2</sub> (137, 191, 192), después de su precipitación como sulfuro o como tanato (191).

B) Metodos colorimétricos.- El único método colorimétrico universalmente utilizado para la determinación de germanio en carbones y productos derivados está basado en la reacción de dicho elemento con la fenilfluorona (60). Dicho método, cuatro veces más sensible que el método del azul de molibdeno, fué propuesto por Cluley (33). La solución alcohólica de dicho reactivo da una reacción coloreada con el Ge<sup>4+</sup>, en soluciones clorhídricas o sulfúricas, debida a la formación de un complejo. Al cabo de relativamente poco tiempo, dicho compuesto tiende a precipitar, pero el uso de un coloide protector (goma arábiga, gelatina, ...) estabiliza el color.

Almond, Crowe y Thompson (7) modifican el procedimiento de

Cluley de determinación de germanio en carbones y productos carbonosos; la modificación simplifica el método anterior y proporciona una sensibilidad de 2 p.p.m. Mide a = 510 m . Se han propuesto además otras modificaciones (17, 106, 134, 147, 181).

Kunstmann y Müller (116) encuentran que el método de la fenilfluorona da valores altos en presencia de cantidades tan pequeñas como 0,004% de Mn, debido a la oxidación del ClH a Cl<sub>2</sub>; esta interferencia se puede eliminar agregando SO<sub>4</sub>Fe en el matraz de destilación antes de la adición del ClH.

Bannerjee y Colliss (16) han publicado un método colorimétrico de determinación rápida de diversos elementos traza, entre ellos el germanio, en cenizas de carbones.

C) Métodos espectrográficos.— Los métodos colorimétricos son más sensibles que los espectrográficos, pero los resultados obtenidos son más susceptibles de no siempre representar toda la cantidad de germanio presente; por otra parte, los métodos gravimétricos y titrimétricos no son apropiados para estas concentraciones. Por ello, diversos investigadores recurren a métodos espectrográficos.

Como hemos indicado anteriormente, la determinación espectrográfica directa del germanio en el carbón presenta diversas dificultades, por lo cual, la mayoría de los autores lo determinan en sus cenizas. Hegemann, Biesen y Kostyra (82) dan detalles sobre un método para determinar es

espectrofrácticamente trazas de germanio sin previa incineración del carbón.

En el método cuantitativo utilizado por la Federal Bureau Of Mines (U.S.A.) el límite más bajo de determinación del germanio es de 50 p.p.m., aunque concentraciones inferiores a 20 p.p.m. puede detectarse cualitativamente. Gregorowicz (73) determina concentraciones de germanio, en las cenizas, dentro del intervalo 0,003 a 0,3%; Pitt y Fletcher (159) señalan como límite más bajo para la detección de germanio, 6 p.p.m.; Szádeczky-Kardoss y Benko (195) describen un método espectrográfico apropiado para concentraciones entre 0,01 y 0,001%; Malinek (127), en su método para la determinación de germanio en cenizas de alquitran, da una desviación standard de 8,6% en un intervalo de 0,01 a 1,0% de Ge. Mantea, Petrescu y Trita (129) usan un método de enriquecimiento previo a la determinación espectrográfica de germanio.

Diversos autores (27, 55, 125, 154, 159, 164, 178, 190, 195) utilizan el arco, como medio de excitación, y, algunos otros, la chispa (77).

Utilizan el Bi como standard interno la Federal Bureau of Mines y varios otros investigadores (55, 125, 178); Pitt y Fletcher (159) y Szádeczky-Kardoss y Benko (195) usan óxido estánnico; Hawley (77), negro de rodio; Ganguly y Dutta (57), cobre; Arnautov (8), cadmio; Gregorowicz (73), emplea un electrodo auxiliar de cobre, conteniendo 0,1 % de Ni, que da una línea de níquel, como standard; Malinek (127),

hierro; Smith (187) cree que, al menos, dos standards internos son necesarios; Radmacher y Hessling (164),  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; O'Neil y Suhr (154), preparan el standard interno por adición de 0,5% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y 1,4% de  $\text{OCd}$  a  $\text{SO}_4\text{K}_2$  fundido; Stadnichenko y colaboradores (190) usan standards de comparación que tienen como base pegmatita. En el método propuesto por Slavin (186) y desarrollado por Headlee y Hunter (84), para la determinación de elementos traza en carbón y en sus cenizas, el standard empleado era las cenizas de un carbón, de composición conocida, a las que se incorpora una mezcla de 20 óxidos, en distintas concentraciones.

Smith (187) usa un tampón de grafito para hacer las muestras más conductoras y  $\text{CO}_3\text{Li}$  para reducir la volatilidad de algunos elementos; O'Neil y Suhr (154) usan una atmósfera controlada de  $\text{CO}_2$  para suprimir las bandas de CN; Radmacher y Hessling (164) mezclan las cenizas con  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ , funden a líquido claro y el fundido frío es mezclado con grafito y todo prensado para formar un electrodo; Pitt y Fletcher (159) mezclan las cenizas de los carbones con solución tampón de  $\text{CO}_3\text{Li}$  y una pequeña cantidad de  $\text{SnO}_2$ , como standard interno; Bronshtein, Sendul'skaya y Shpirt (23) mezclan las cenizas con polvo de carbón y  $\text{ClNa}$  (1:1) y agregan 0,1% de  $\text{SnO}_2$ , como standard interno.

Otros métodos espectrográficos propuestos para la determinación de germanio en cenizas de carbones son los de Inagaki (85), Arnautov (9) y Rusanov y colaboradores (174).

D) Otros métodos. - Bradacs, Ladenbauer y Hecht (20) determinan el contenido de germanio en blendas y cenizas de carbón con la ayuda de un isótopo radiactivo de germanio ( $\text{Ge}^{71}$ ). El procedimiento no es cuantitativo.

Campbell y Carl (26) desarrollan cuatro métodos para determinar germanio en el carbón y en cenizas del mismo, usando técnicas de fluorescencia de rayos X; el límite más bajo de detección para tres de los métodos es de 0,01% y para el cuarto de 0,0002 a 0,0004% de Ge. Abbolito (1) determina dicho elemento en lignitos de Umbría mediante un método de fluorescencia de rayos X.

Subrahmanyan y Mandhavan (194), Weclowska y Popanda (215), Weclowska (214) y Maleczki (126) describen métodos polarográficos para la determinación de germanio, y otros elementos traza, en cenizas de carbón y hollines.

Los resultados obtenidos, por los métodos polarográficos y de fluorescencia de rayos X, son comparables a los obtenidos por métodos espectrográficos y espectrofotométricos, para las concentraciones de germanio existentes en carbones.

-----

5. METODOS DE DETERMINACION DE GERMANIO EN PRODUCTOS DERIVADOS DEL CARBON.

Takano y colaboradores (199) y Gottfried y Yára (72) proponen métodos de determinación de germanio en líquidos amoniacales, procedentes de fábricas de gas. Los primeros destilan dichos líquidos en medio  $\text{ClH}$  y  $\text{ClO}_3\text{K}$  al 10%. El  $\text{Cl}_2$  que destila con el  $\text{Cl}_4\text{Ge}$  se elimina por adición de  $\text{SO}_3\text{HK}$  antes de proceder a agregar el reactivo colorimétrico, la fenilfluorona. Gottfried y Yára utilizan un procedimiento, que da resultados más reproducibles, basado en que la mezcla del líquido problema,  $\text{NaOH}$  al 20% y  $\text{Br}_2$  se calienta hasta líquido claro y la solución así obtenida, decolorada con  $\text{HCO}_2\text{H}$ , se extrae con  $\text{Cl}_4\text{C}$ , según el procedimiento de Schneider y Sandell (179); el germanio se determina colorimétricamente según el método de la fenilfluorona de Cluley.

Tung Ku y Sung-Chün Ting (114) proponen un método de determinación rápida de germanio en hollines, barros, escorias y humos, basado en la digestión con  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y  $\text{NO}_3\text{H}$ , extracción con  $\text{Cl}_4\text{C}$  y éste con  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 - \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , evaporación a sequedad en presencia de  $\text{SO}_4\text{HK}$  y determinación con fenilfluorona.

Malinek (127) indica un método espectrográfico de determinación de constituyentes inorgánicos en cenizas de alquitran. Yoshida (218) t Yoshida y Nakagawa (219) proponen mé

todos con igual fin, basados en la separación por medio de centrifugación y extracción con tolueno y cresol; analizan los constituyentes inorgánicos, entre ellos el germanio, en cada una de las fracciones obtenidas (agua, polvo de carbón y residuo de combustión).

Nazarenko y colaboradores (147) determinan germanio en minerales, carbón y productos industriales derivados del carbón. Los materiales orgánicos se queman con  $\text{O}_2$  y  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  a  $700 - 800^\circ\text{C}$ ; los óxidos y silicatos se digieren con  $\text{HF}$  y  $\text{HNO}_3$  concentrados, y los sulfuros con  $\text{HNO}_3$  concentrado, seguido de  $\text{HF}$  y  $\text{HNO}_3$  hasta oxidación total de los sulfuros.

-----

PARTE EXPERIMENTAL

---



**DETERMINACION ANALITICA  
DE GERMANIO EN**

**CARBONES MINERALES Y OTRAS SUBSTANCIAS.**

1. MUESTRAS DE CARBONES.

Siendo los carbones, en general, poco homogéneos y dada la variación vertical y horizontal de la concentración de germanio en las capas de carbón, era de interés el realizar la toma de muestra de modo que ofreciese la máxima garantía de representar fielmente la composición media de dichas capas. Desgraciadamente, a causa de dificultades de diversa índole, no hemos podido tomar personalmente la mayor parte de las muestras estudiadas en el presente trabajo. Al solicitar dichas muestras a las diversas Empresas explotadoras de las principales minas de carbón de España, se les indicaba la necesidad de realizar la toma de muestra de la manera más apropiada para el tipo de investigación a realizaf. Fundamentalmente insistimos, en ese sentido, en la toma de muestras de aquellas capas de carbón que resultaron presentar un enriquecimiento importante en germanio, al ser solicitadas nuevas muestras que confirmasen nuestros resultados analíticos iniciales y que permitiesen un estudio más completo de la distribución del citado elemento dentro de los lechos de carbón.

En la revisión bibliográfica sobre métodos de determinación de germanio en carbones y sustancias relacionadas, incluida en este trabajo, se dan las normas recomendadas por diversos autores para la toma de las muestras.

Las muestras de carbón estudiadas en nuestra investigación,

en general, son de carbón todo-uno, conteniendo algunas de ellas gran cantidad de pizarras, arcillas u otros sedimentos, procedentes, al parecer, de intercalaciones en las capas de carbón y del techo y muro de las mismas.

Las muestras recibidas en el Laboratorio fueron reducidas a un polvo basto, que se conserva en frascos bien cerrados. Para las determinaciones, se ha reducido una parte de dichas muestras a polvo fino (80 mallas/cm<sup>2</sup>) en su totalidad, mediante un molinillo eléctrico.



[Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.]

2. DESCOMPOSICION DE LAS MUESTRAS.

Para la descomposición de las muestras de carbón, adoptamos, tras diversas experiencias, el método de incineración a 550°C., en un horno de mufla, en buenas condiciones oxidantes.

Procedimiento:

Colocar 1 gr. de las muestras de carbón, previamente pulverizado y seco, extendidas en una delgada capa, en cápsulas de aluminio, de unos 7 cm. de diámetro y 1,5 cm. de profundidad, en un horno de mufla frío, con control de temperatura. Elevar muy gradualmente la temperatura, no sólo para evitar pérdidas mecánicas, a causa de una expulsión demasiado rápida de la materia volátil, sino también para facilitar la oxidación de las substancias minerales y fundamentalmente el germanio. Deben asegurarse, por ello, buenas condiciones oxidantes durante el período de incineración. Una vez alcanzada la temperatura de 550°C., se mantiene durante una hora y media aproximadamente, según el tipo de carbón.

-----

### 3. SEPARACION DEL GERMANIO DE OTROS CONSTITUYENTES DE LAS CENIZAS.

Dado que la determinación colorimétrica del germanio con fenilfluorona, método utilizado en este trabajo, es selectiva pero no específica de dicho elemento, se ha procedido a su separación previa de los iones interferentes por medio de su destilación en forma de  $\text{Cl}_4\text{Ge}$ .

Hemos montado un dispositivo que permite realizar simultáneamente varias destilaciones y obtener una recuperación cuantitativa del germanio. En la FIGURA 1, pueden apreciarse los detalles de dicha instalación.

#### Procedimiento:

Una vez frías y pesadas las cenizas del carbón, objeto del análisis, se transfieren cuantitativamente, con la ayuda de un embudo de plástico y un pincelito, al matraz de destilación; se agregan, a continuación, 20ml de solución de  $\text{ClH}$  (1:1), teniendo cuidado de evitar salpicaduras por desprendimiento de gases, y se somete a calentamiento suave, previa puesta a punto del dispositivo de destilación, de modo que destilen unos 2 ml por minuto, hasta que se recojan unos 15 ml, en la bureta graduada dispuesta para este fin.

-----

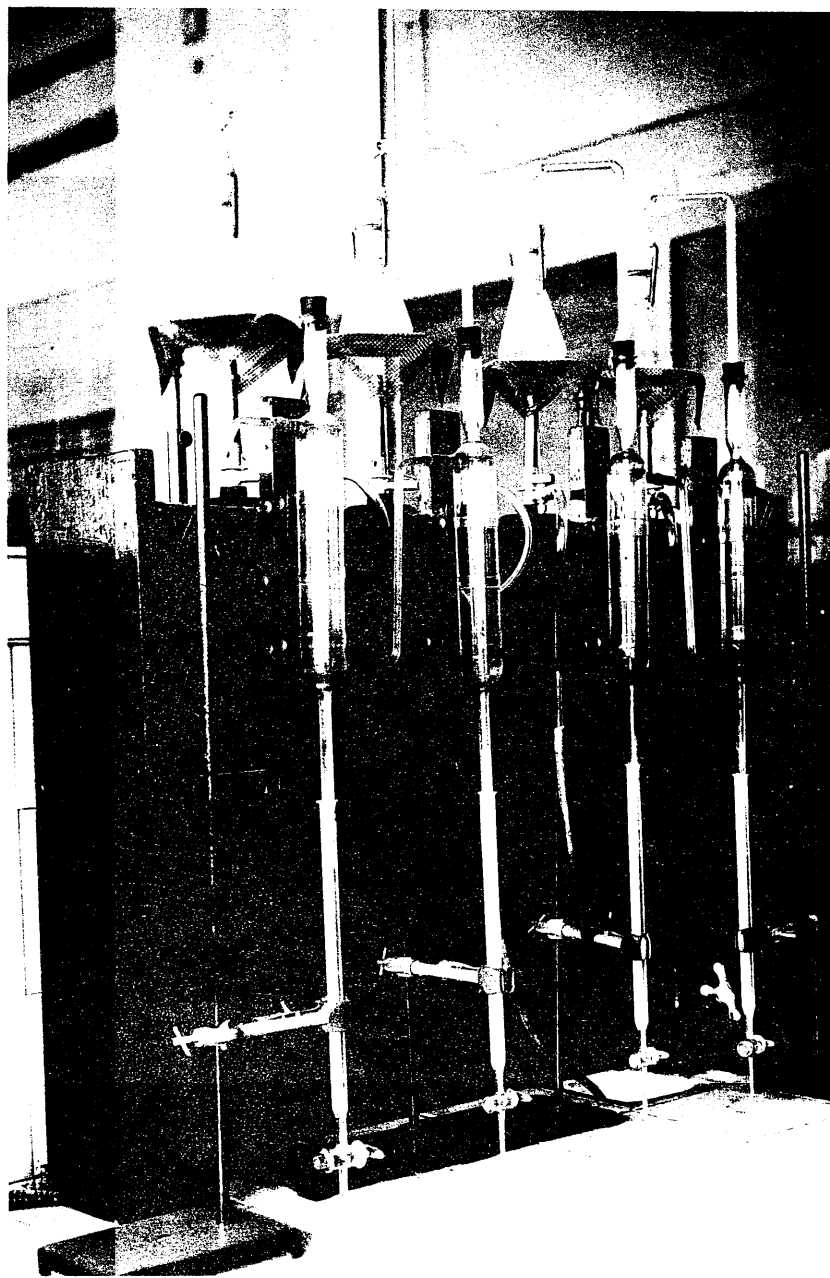


FIGURA 1.- Dispositivo de destilación del  $\text{Cl}_4\text{Ge}$ .

#### 4. METODO DE DETERMINACION ANALITICA DE GERMANIO.

Utilizamos una modificación del método de Cluley (33), tras una revisión bibliográfica de los métodos propuestos para la determinación de germanio en cenizas de carbones y haber ~~realizado~~ algunas experiencias. Se ha comprobado que el método de la fenilfluorona de Cluley es suficientemente satisfactorio y sensible para la determinación de germanio en el intervalo de concentraciones que pueden presentarse en carbones, intervalo en el que se cumple la ley de Beer.

Se utiliza una acidez 0,6 N de ClH, con la que se ha comprobado existe la máxima sensibilidad.

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro UVIS PEK-HILGER, a una  $\lambda = 510 \text{ m}\mu$ , en la cual la interferencia del exceso de reactivo es mínima.

##### Reactivos:

Solución de goma arábiga.-

Disolver 1,25 gr. de goma arábiga pura en 250 ml de agua caliente; enfriar y filtrar.

Solución de fenilfluorona.

Disolver 0,1500 gr. de fenilfluorona, purísima (R.A.) en una mezcla de 425 ml de alcohol etílico de 96° y 25 ml de solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:6). Calentar ligeramente en baño de

agua, enfriar y diluir a 500 ml con alcohol etílico de la concentración indicada anteriormente.

Solución de ClH (1:1).

A 1 litro de ácido clorhídrico concentrado,  $d = 1,8$  y  $22^{\circ}$  Bé., añadir otro litro de agua destilada.

Solución patrón de germanio.

Disolver 0,1440 gr. de  $\text{GeO}_2$ , R.A., en unos 20 ml de solución de  $\text{OHNa}$  0,1N y llevar a 1.000 ml, en un matraz aforado y contrastado, con agua destilada. Esta solución contiene 100  $\mu\text{gr.}$  de Ge /ml.

Como solución de trabajo se utiliza otra diez veces más diluida que la anterior.

#### Curva patrón:

A matraces aforados de 50 ml agregar 0, 1, 2, 3, 4, 5 ml de la solución diluida de germanio (0,10, 20, 30, 40 y 50  $\mu\text{gr.}$  de germanio). Neutralizar exactamente con ClH 0,05N. Agregar suficiente agua destilada para llevar a 20 ml a proximadamente; añadir, a continuación, 5 ml de solución de goma arábica y 5 ml de solución de ClH (1:1) y mezclar bien. Enfriar a  $20^{\circ}\text{C}$  y adicionar 10 ml de solución de fe nilfluorona, enrasar a 50 ml y agitar bien. Dejar la solución en reposo una hora y medir en un espectrofotómetro a una  $\lambda = 510 \text{ m}\mu$ . Con los resultados obtenidos representar graficamente la curva patrón.



Hemos utilizado un espectrofotómetro UVISPEK-HILGER, en las siguientes condiciones: sensibilidad 5; rendija 0,05 y cubetas de vidrio de 10 mm.

Procedimiento:

Con 5 ml del destilado, se opera como se indica en la preparación de la curva patrón, pero sin añadir los 5 ml de solución de ClH (1:1), que ya están incluidos en el destilado. Comparar frente a un blanco, que contenga los mismos reactivos y en igual proporción que las muestras problema.

5. DETERMINACION CUALITATIVA DE GERMANIO.

En el destilado, y antes de proceder a la determinación espectrofotométrica de germanio en el mismo, se ha proce-  
dido a una determinación semicuantitativa por el proce-  
dimiento que se indica a continuación:

Se deposita una gota de la solución-reactivo de fenilfluorona sobre un papel de filtro (Albet, nº 240). Sobre la mancha amarilla así obtenida, despues de una pausa para permitir la evaporación del alcohol etílico del reactivo, se coloca una gota del destilado, procedente de las cenizas a investigar. La aparición de una mancha rosada, más o menos intensa, indica de una manera aproxima-  
da la concentración de germanio.

-----

6. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN OTRAS SUBSTANCIAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO.

A) Determinación de germanio en nódulos de pirita.

Transferir 0,5 gr. de la muestra, finamente pulverizada y seca, a una cápsula de platino y añadir 3 ml de solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1), 3 ml de ácido nítrico concentrado y unas gotas de solución de FH del 46 %. La adición del  $\text{NO}_3\text{H}$  debe realizarse muy poco a poco y agitando, para evitar pérdidas mecánicas de la muestra, por desprendimiento tumultuoso de vapores de  $\text{NO}_2$ . Mezclar y evaporar hasta humos blancos densos de ácido sulfúrico. Enfriar, añadir 2-3 ml de agua destilada y volver a evaporar a humos densos. Repetir otra vez dicha operación. Desintegrar el residuo, obtenido al evaporar a casi sequedad, con unos ml de agua destilada y en caliente. Neutralizar y agregar 25 ml de solución de ClH (1:1), previa adición al neutralizado de la cantidad de ClH concentrado necesaria para que éste sea de la concentración indicada anteriormente. Destilar, a continuación, en presencia de un exceso de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  que evite la formación de  $\text{Cl}_2$ . Después se procede como se ha indicado anteriormente (apartados 3 y 4).

B) Determinación de germanio en sedimentos silíceos.

Para la descomposición de las muestras se han seguido, en líneas generales, el procedimiento de digestión áci-

da con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , FH y  $\text{NO}_3\text{H}$  de Hybbinette y Sandell (+).

En la muestra descompuesta se procede a la separación del germanio como  $\text{Cl}_4\text{Ge}$ , por destilación en medio clorhídrico, y a su determinación colorimétrica con fenilfluorona (ver apartados 3 y 4).

C) Determinación de germanio en cinabrio y en cuarcitas impregnadas del mismo.

1 gr. de la muestra, finamente dividida y seca, se trata, en una cápsula de platino, con una cantidad de FH proporcional a la cuarcita que contenga la muestra; unos 10 ml de dicho ácido son suficientes en la mayor parte de los casos. Mezclar bien. Evaporar a sequedad en baño maría. Añadir al residuo, una vez frío, de 2 á 5 gr., según la cantidad de cinabrio, de una mezcla de persulfato potásico y bisulfato potásico. Fundir a líquido claro. Dejar enfriar y transferir el fundido con 25 ml de solución de  $\text{ClH}$  (1:1) al matraz de destilación. Destilar y determinar colorimétricamente el germanio según las normas expresadas anteriormente.

-----

(+). A.G. Hybbinette y E.B. Sandell: Determinación de germanio en rocas silicatadas.- Ind.Eng.Chem., Anal.ed., 14, 715-16, 1.942.

I. LIGNITOS

1. ZONAS DE LIGNITOS EN ESPAÑA (+).

Provincia de Barcelona.

Existe un importante asomo lignitífero que abarca las cuencas de Berga-Figols, Nou-Serch y Vallcebre, compuesto de dos capas explotables que tienen algunas intercalaciones de margas y calizas de espesor variable.

Provincia de Teruel.

Es la zona de lignitos más importante de España, extrayéndose de sus minas actualmente la mitad de la producción nacional.

La cuenca más importante se extiende, en forma de élipse, desde las inmediaciones de Utrillas hasta Palomar, pasando por Escucha. Está constituida por seis capas, "capas de Utrillas".

La cuenca de Ariño-Allorca-Andorra, objeto de explotación y estudio de la Empresa Nacional "Calvo Sotelo", está constituida por dos a cuatro capas, con una potencia de 1,50 á 4,50 m. llegando en la zona de Ariño hasta los 10 y 15 m.

Otras cuencas de menor importancia son las siguientes: Castellote, Gargallo-Estercuel-Crevillón, Lillo-Portalrrubio-Los Olmos, Aliaga y Alcaine-Foz de Calanda.

---

(+) Según la publicación del Sindicato Nacional del Combustible.- Carbón 1.961.

Provincia de Zaragoza.

La zona lignitífera se extiende por la **orilla** izquierda del Ebro, en las cercanías de Fayón y Mezquinenza, alargándose hacia el Norte por las inmediaciones del río Cinca. Está constituida por tres capas, siendo una de ellas la base de la explotación, en la mayoría de las minas.

Otras zonas de lignitos.

Existen yacimientos lignitíferos aislados en los siguientes lugares: cuenca de Baleares (Alaró-Lloseta-Sineu); cuenca de Escarpe-Almatret-Margó, en Lérida; Préjano, en Logroño; Las Rozas, en Santander, y Cestona en Guipúzcoa.

Señalaremos, además, la existencia de varias minas aisladas en Arenas del Rey, Granada; Alhama, Murcia; Salas de los Infantes, Burgos, y Uña, Cuenca. Todas ellas están en la actualidad inactivas.

-----

2. GERMANIO EN LIGNITOS DE ESPAÑA.

TABLA I. Procedencia de las muestras de lignito estudiadas.

Muestra	Empresa	Situación	Cuenca
1-4	RAMIS BERNAT, S.A.	BALEARES Lloseta y Selva	Alaró-Lloseta-Sineu
5-7	M. SOLIVELLAS COLL	Selva	Alaró-Lloseta-Sineu
1-4	CARBONES DE BERGA, S.A.	BARCELONA Figols, Serchs y La Nou	Berga-Figols
5-10	SERCHS, S.A.	Saldes y Vallcebre	Vallcebre
1	MINAS DE ARENAS DEL REY	GRANADA Arenas del Rey	
1	LA CARBONIFERA DEL EBRO, S.A.	LERIDA Serós	Escarpe-Almatret-Margó
2-5	CLORATITA, S.A.	Almatret	Escarpe-Almatret-Margó
1	MINAS Y FERROCARRIL DE UTRILLAS, S.A.	TERUEL Utrillas y Escucha	Utrillas-Escucha-Paloma de Arroyos.



TABLA I (continuación)

Muestra	Empresa	Situación	Cuenca
2	CAÑADA, S.A.	Alloza	Ariño-Allorca-Andorra
3-6	E.N.C.A.S.O.	Alloza, Oliete, Andorra, Ariño	Ariño-Allordá-Andorra
7		Castellote	Castellote
8-9	LANCIS PERALES, G.	Escucha	Utrillas-Escucha-Paloma de Arroyos.
10-12	MINAS E INDUSTRIAS DE ALIAGA, S.A.	Aliaga	Aliaga
1	CARBONES DE CIDACOS	Préjano	
		LOGROÑO	
1	COMPAÑIA EXPLOTADORA DE LA MINA PREVISION.	Mequinenza	Mequinenza-Fayón
		ZARAGOZA	

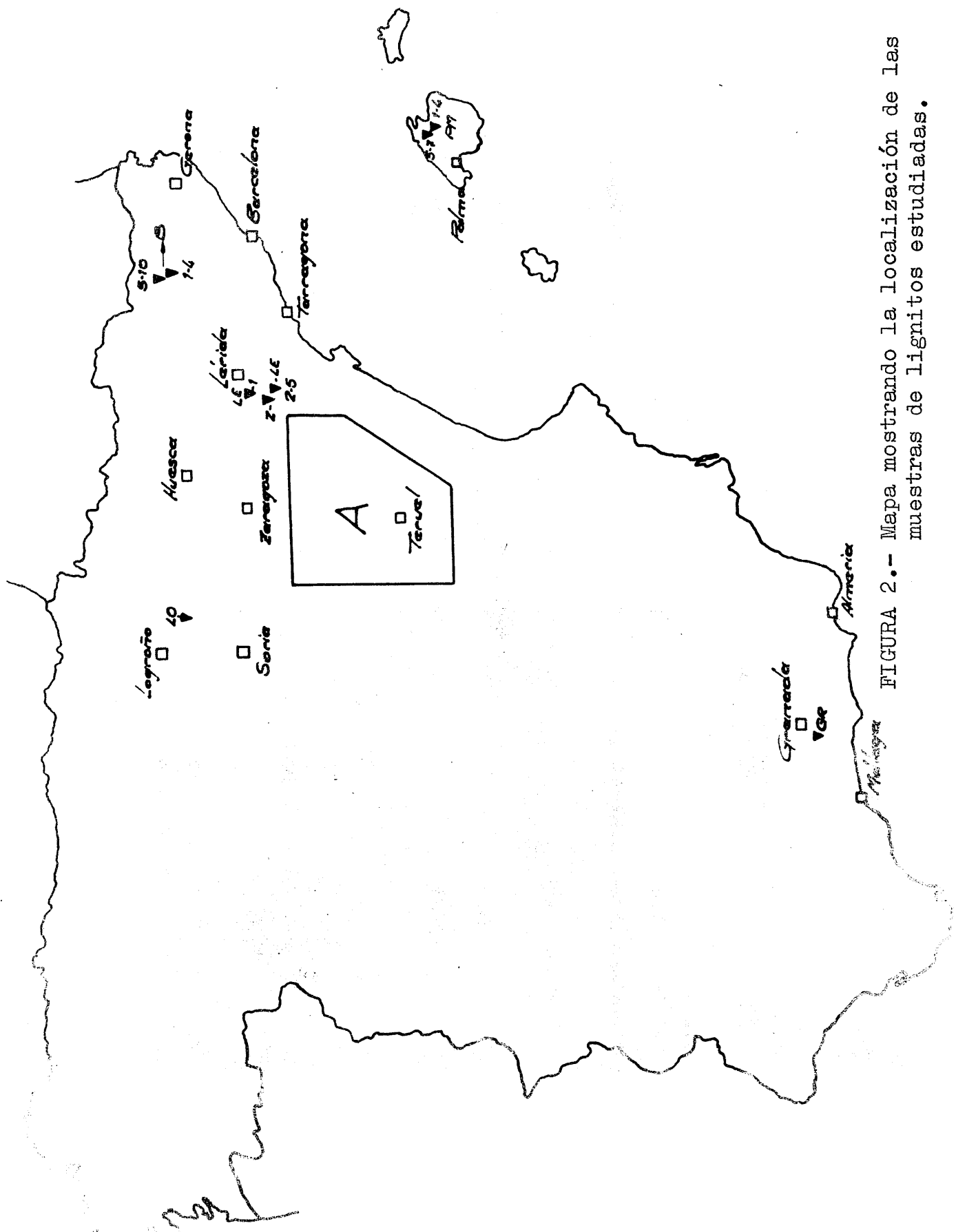


FIGURA 2.- Mapa mostrando la localización de las muestras de lignitos estudiadas.

TABLA II. Contenido de germanio en muestras de lignitos de España.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
PM-1	23,80	0,0015	3,6	Mina Lealtad. Capas Gorda y Rosa
PM-2	51,10	0,0000	0,0	Mina Lealtad. Capas AB y G.
PM-3	26,70	0,0004	1,2	Mina San Antonio II. Capa Prima Derecha.
PM-4	34,10	0,0009	3,0	Mina San Antonio II. Capa Neo.
PM-5	25,40	0,0006	1,5	Mina San Cayetano II. Capa Gorda.
PM-6	22,00	0,0007	1,5	Mina San Cayetano II. Capa Rosa.
PM-7	30,70	0,0000	0,0	Mina San Cayetano II. Capa Bonita.
B-1	6,10	0,0049	3,0	Coto Matilde. Capa 2ª. Explotación 105.
B-2	5,70	0,0024	1,4	Coto Matilde. Capa 2ª. Explotación 107.
B-3	5,80	0,0000	0,0	Coto Matilde. Capa 3ª. Explotación 105.
B-4	9,60	0,0030	3,0	Coto Matilde. Capa 3ª. Explotación 107.
B-5	4,00	0,0000	0,0	Vallcebre. 1ª Capas de Transversal.
B-6	15,70	0,0000	0,0	Vallcebre. 2ª Capas de Transversal.

TABLA II (continuación)

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
B-7	18,30	0,0013	2,4	Vallcebre. 3ª Capas de Transversal.
B-8	4,30	0,0034	1,5	Vallcebre. 1ª Capas de Tumi.
B-9	7,70	0,0000	0,0	Vallcebre. 2ª Capas de Tumi.
B-10	12,30	0,0000	0,0	Mina Campos. Capa Unica.
GR-1A	30,30	0,0010	3,0	Arenas del Rey. Capa principal. Techo.
GR-1B	23,40	0,0000	0,0	Arenas del Rey. Capa principal. Centro.
GR-1C	46,50	0,0000	0,0	Arenas del Rey. Capa principal. Muro.
LE-1A	9,50	0,0000	0,0	Mina Separada. Techo de la capa.
LE-1B	8,70	0,0000	0,0	Mina Separada. Centro de la capa.
LE-1C	33,00	0,0000	0,0	Mina Separada. Muro de la capa.
LE-2	20,50	0,0012	2,5	Mina Tres Amigos. Capa inferior.
LE-3	21,00	0,0000	0,0	Mina Tres Amigos. Capa superior.

TABLA II (continuación)

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
LE-4	45,50	0,0000	0,0	Mina Tres Amigos. Capa tercera.
LE-5	15,30	0,0023	3,5	Mina Andresita. Capa superior.
LE-6	18,10	0,0013	2,4	
LO-1	19,50	0,0000	0,0	Mina Noviembre Tres. Capa nº 1.
Z-1	11,50	0,0016	1,8	Coto Minero "Previsión-San Pedro".

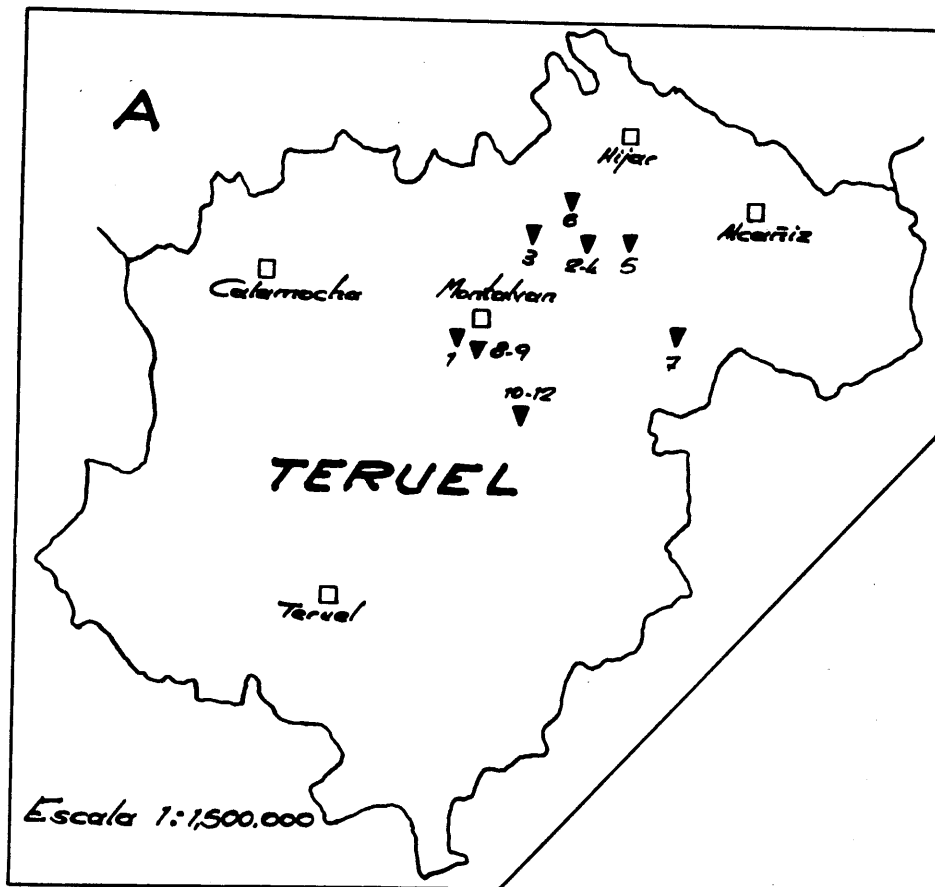


FIGURA 3.- Mapa mostrando la localización de las muestras estudiadas de lignitos de la provincia de Teruel.

TABLA III. Contenido de germanio en muestras de lignitos de Teruel.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
T-1A	28,00	0,0011	3,0	Coto M. Utrillas.Granceado sin lavar.
T-1C	12,00	0,0032	3,9	Coto M. Utrillas.Granceado lavado.
T-2A	51,70	0,0013	7,2	Todo-uno. CAÑADA, S.A. (Alloza).
T-3A	52,70	0,0006	3,3	Mina Rosa Cinta(Oliete). Todo-uno.
T-4	46,80	0,0005	2,4	Mina La Oportuna(Alloza). Todo-uno.
T-5A	43,80	0,0011	4,8	Mina Andorrana(Andorra). Todo-uno.
T-6A	37,90	0,0008	3,0	Mina Innominada(Ariño). Todo-uno.
T-7A	66,80	0,0000	0,0	Castellote. Todo-uno.
T-7B	10,70	0,0072	7,7	Castellote. Azabache.
T-8	9,70	0,0000	0,0	Mina Aún Hay Caso(Escucha). Capa 4ª.
T-9	23,10	0,0010	2,4	Mina Aún Hay Caso(Escucha). Capa 6ª.
T-10	13,60	0,0040	5,3	Mina Hoya Marina(Aliaga). Capa 3ª.
T-11	11,00	0,0027	3,0	Mina Hoya Marina(Aliaga). Capa 4ª.

### 3. INTERVALO DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN LIGNITOS.

Los resultados de análisis para el contenido de germanio en las cenizas de lignitos y en lignitos, de España, se han recogido en las TABLAS II y III y se han representado gráficamente en las FIGURAS 4 y 5, que expresan cualitativamente el intervalo y tipo de distribución de dichos valores.

La concentración de germanio en cenizas de lignitos, FIGURA 4, cubre un intervalo que va desde 1 á 100 p.p.m., estando los valores más frecuentes comprendidos en la región de 5 a'50 p.p.m.

Los valores de la concentración de germanio en lignitos, FIGURA 5, muestran una distribución menos amplia, entre 1 y 10 p.p.m., siendo la región de 2 á 5 p.p.m. la que presenta mayor número de muestras.

Entre las muestras de lignito estudiadas, 15 no contienen germanio.

Para la obtención de los valores medios de la concentración de germanio en cenizas de lignitos y en lignitos, de España, se ha llevado a cabo un estudio estadístico cuantitativo con 42 de las muestras analizadas. Los valores medios parciales, correspondientes a las provincias productoras de lignitos que figuran en la TABLA I, y de las que se han analizado muestras, han sido ponderados multiplicándolos por un factor que tiene en cuenta la produc-



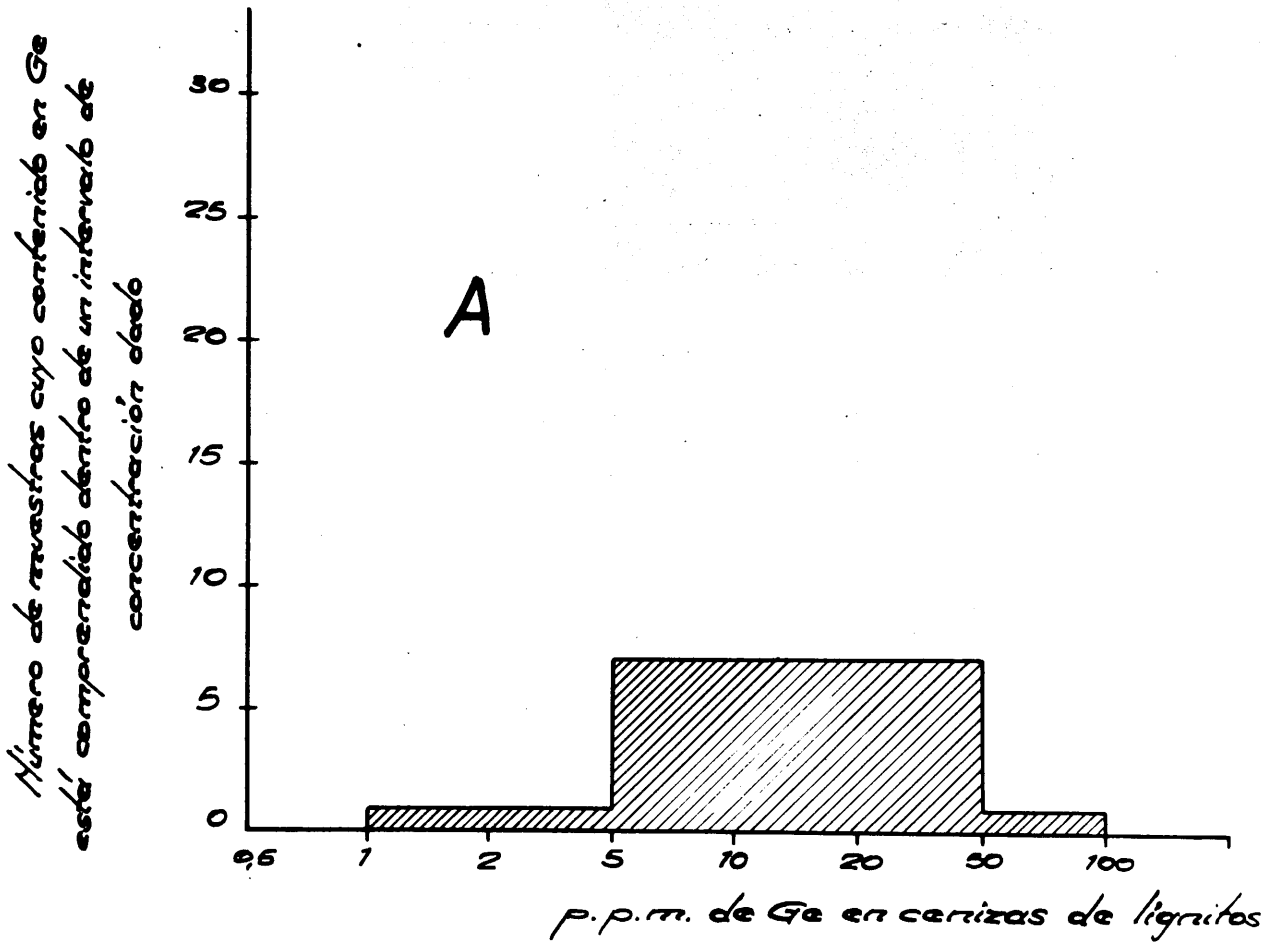


FIGURA 4.- Histograma de frecuencias de los valores del contenido de germanio en cenizas de lignitos.

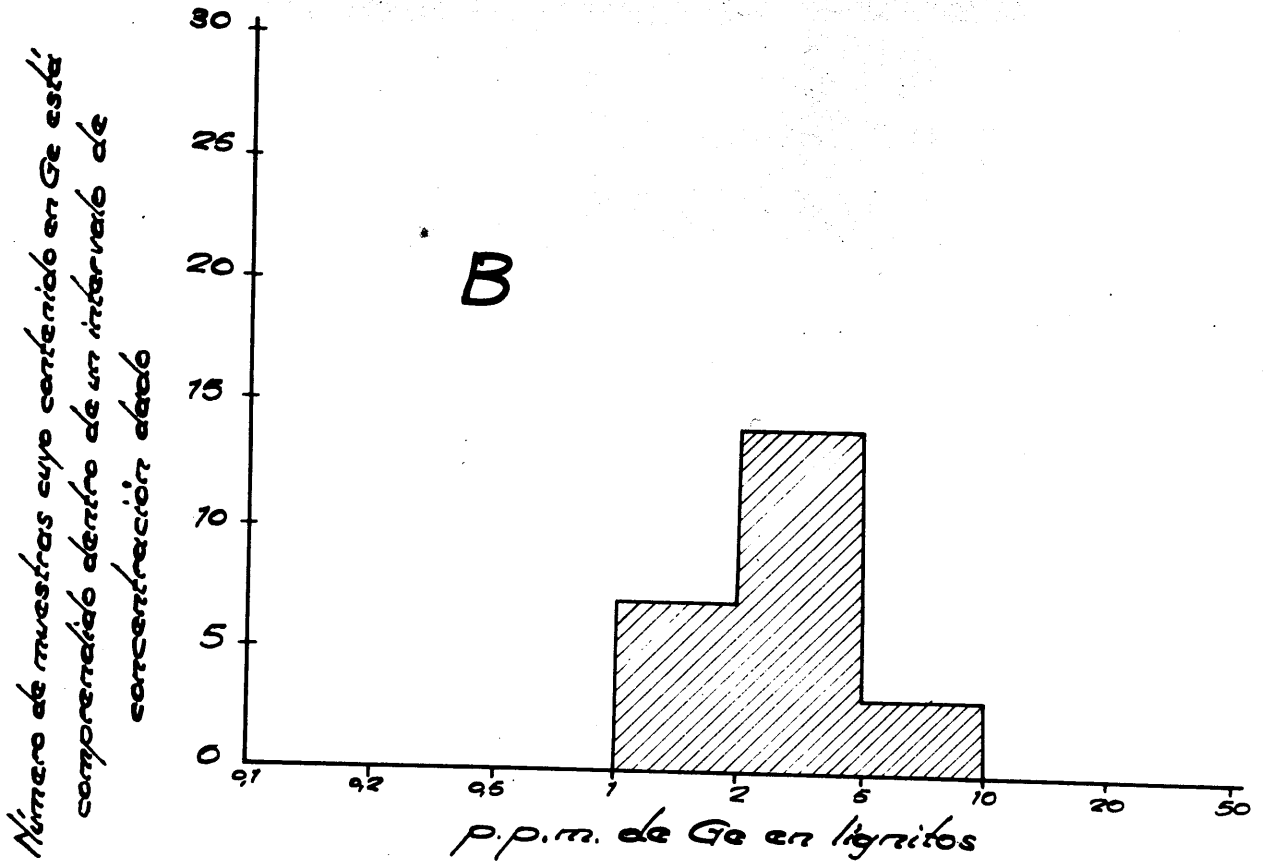


FIGURA 5.- Histograma de frecuencias de los valores del contenido de germanio en lignitos.

ción media de lignitos de cada provincia en el período de tiempo comprendido entre los años 1.941 y 1.960 (+).

Los valores medios totales obtenidos para la concentración del citado elemento en cenizas de lignitos y en lignitos y las desviaciones típicas e intervalos de confianza, con una probabilidad del 95%, de dichos valores medios, se dan en el cuadro adjunto.

CUADRO 2. Concentración media de germanio en lignitos.

	Valor medio (p.p.m.)	Desv. típica (p.p.m.)	Interv.confianza del 95% (p.p.m.)
Germanio en lignitos	2,25	1,2	0,0 - 4,5
Germanio en cenizas de lignito.....	15,4	4,1	7,4 - 23,4

Es de notar la alta desviación del valor medio de la concentración de germanio en las cenizas de lignitos, a causa de la gran dispersión que presentan los tanto por ciento de cenizas de los carbones y al bajo número de muestras conseguidas.

---

(+). Estadística general de producción, importación y distribución directa de carbones minerales.- Ministerio de Industria (1.960).

#### 4. CONCENTRACION DE GERMANIO EN PEQUEÑOS LECHOS DE LIGNITO DE LA PROVINCIA DE GRANADA.

Varios investigadores (ver 6 de la Revisión bibliográfica de germanio en carbones minerales) han señalado un enriquecimiento de germanio en pequeños depósitos de lignitos, aislados en el seno de otros sedimentos.

Al analizar una muestra de lignito (GR-2) procedente de la colección de minerales de la Facultad de Ciencias Geológicas de Granada, en la que figuraba como lugar de su yacimiento El Fargue (Granada), se observó una concentración de germanio relativamente alta (TABLA IV). Desgraciadamente no se conoce su localización exacta, por lo que no se pudieron analizar otras muestras del mismo depósito o yacimiento.

Sin embargo, dicha muestra debe proceder de las formaciones carbonosas que, en forma de capas muy estrechas (10 cm., como máximo), se hallan intercaladas en el paquete de margas arcillosas, sobre el que se asientan las instalaciones de la Fábrica de Pólvoras del Fargue. Dicho paquete, de aproximadamente 70 m. de potencia, que constituye el flanco sur de un anticlinal, descansa sobre unos conglomerados rodados y está cubierto, discordantemente, por el conglomerado "Alhambra", horizontal. El buzamiento medio de dicho paquete es de unos 15°.

Analizadas muestras de lignito y de margas carbonosas de

las distintas bandas que se observan en el corte de dicho paquete por el río Beiro, obtuvimos los resultados que se exponen en la TABLA IV. En ella se incluye también el valor de la concentración de germanio correspondiente a una muestra de lignito hallada en condiciones análogas en la provincia de Badajoz.

En la FIGURA 6, no realizada a escala, sólo se pretende indicar de modo aproximado la disposición relativa de los distintos lechos del citado paquete, en disposición vertical.

TABLA IV.- Contenido de Ge en pequeños lechos y depósitos de lignito de las provincias de Granada y Badajoz.

Muestra	% de Ge en muestra ( $10^{-4}$ )	Indicaciones
GR-2	21,0	No se conoce su localización exacta.
GR-3	0,0	Paquete del río Beiro. Capa 1ª.
GR-4	10,2	" " " " Capa 2ª.
GR-5A	5,5	" " " " Capa 3ª.Techo.
GR-5B	4,1	" " " " Capa 3ª.Centro.
GR-5C	1,8	" " " " Capa 3ª.Muro.
GR -6	1,8	" " " " Capa 4ª.
GR-7	0,6	" " " " Capa 5ª.
GR-8	11,3	" " " " Capa 6ª.
GR-9	1,8	" " " " Capa 7ª.
GR-10	0,0	" " " " Capa 8ª.
GR-11	0,0	" " " " Capa 9ª.
GR-12	0,6	" " " " Capa 10ª.

TABLA IV (Continuación)

Muestra	% de Ge en muestra ( $10^{-4}$ )	Indicaciones
GR-13	0,7	Paquete del río Beiro. Capa 11ª.
GR-14	0,0	Pantano de Cubillas.
GR-15	3,6	Restobal.
BA-1	2,4	Zalamea de la Serena (Badajoz).

De la consideración de la TABLA IV, se deducen los siguientes hechos:

- A) En todas las muestras se observa un enriquecimiento de germanio inferior al encontrado en la muestra GR-2.
- B) La variación de la concentración de germanio, en las muestras del paquete del río Beiro, con la profundidad ofrece las siguientes particularidades: Dicha concentración disminuye muy gradualmente con la profundidad desde A a B (FIGURA 6), haciéndose máxima, sin embargo, en la banda o capa 6ª, inferior al lecho de conglomerados B ( de unos 8 m. de potencia), para volver a disminuir gradualmente otra vez.

El primer hecho podría, tal vez, explicarse teniendo en cuenta que las muestras de lignito analizadas fueron tomadas, en el caso del paquete del río Beiro, de la parte de las capas que aflora en las laderas del barranco, formado por el citado río, Las aguas de las lluvias, al barrer las laderas, pudieron extraer, en parte, el germanio.

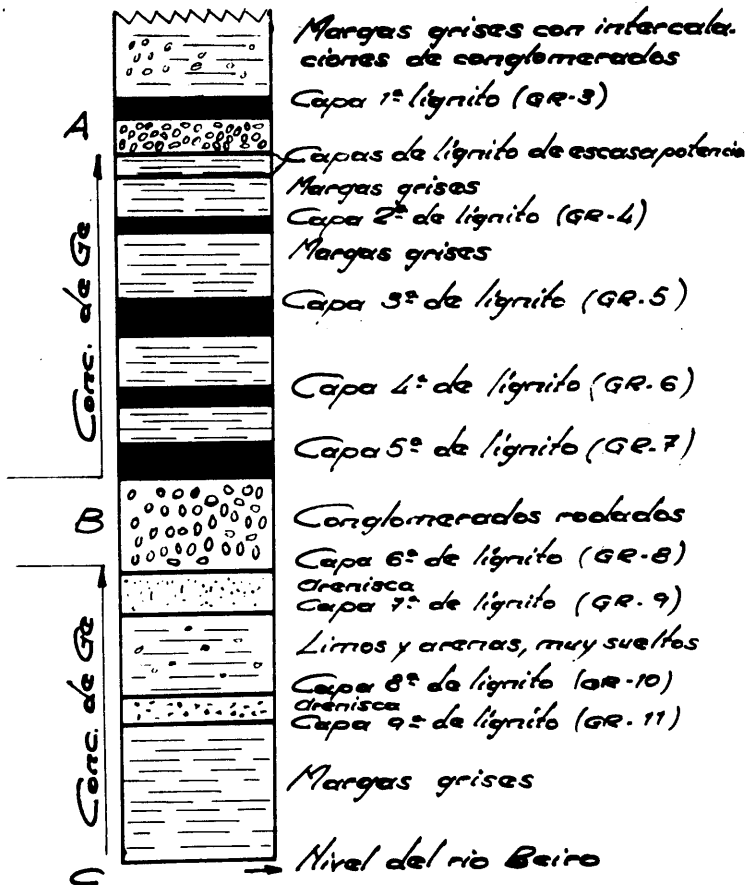


FIGURA 6.- Disposición relativa de las bandas de lignito.

Posiblemente aquellas zonas de las capas de lignito menos expuestas a la acción de las aguas meteóricas tengan mayor concentración de germanio.

En cuanto al segundo hecho, parece como si la concentración de germanio viniese regida por la posición de los lechos de conglomerados. Esto hace pensar que lavados de distinta duración e intensidad, según la posición relativa de las capas de lignito y de los lechos por los cuales discurrían las aguas, que motivaron dichos lavados, hayan originado la variación progresiva de la concentración de germanio.

-----



II. HULLAS

1. ZONAS DE HULLA DE ESPAÑA (+).

Provincia de Córdoba.

La cuenca hullera de esta provincia, a 60 Km. de Córdoba, forma una faja, de 80 Km. de longitud y una anchura de 3-6 Km., que corre casi paralela al río Guadiato. Las capas a provechables se encuentran en la parte NW, en una longitud de 20 á 25 Km., y se distinguen tres zonas: la de antracitas, en la parte NW; la de hullas grasas, en la parte central, y la de hullas semigrasas, al SE. Las capas en explotación varían en número y potencia, según las zonas.

Provincia de Ciudad Real.

La zona hullera está constituida por la cuenca carbonífera de Puertollano. Está situada a pocos metros del casco urbano. Se encuentra dividida en dos óvalos, por un pequeño cerro, coupando en su totalidad una superficie de unos 36 Km<sup>2</sup>. En el óvalo Norte se han feconocido tres capas, mientras que en el Sur cinco.

Provincia de León.

La principal zona hullera es la de Villablino, que forma una faja de 20 Km. de larga y 4 Km. de ancha, extendiéndose desde el límite de Asturias hasta las proximidades del río Luna. Está constituida por 40 capas de potencia variable, presentado fuertes pliegues y frecuentes fallas.

Al E. de la citada zona se encuentra el asomo de la Magdalena y siguiendo en la misma dirección y a unos 38 Km. de León está la cuenca de Ciñera-Santa Lucía-Matallana, con capas de gran potencia.

La cuenca de Fabero, que se supone prolongación de la anterior, está situada al E. de la misma.

Finalmente citaremos la zona de la Ercina, contigua a la de Fabero.

#### Provincia de Oviedo.

La cuenca central asturiana se extiende hacia el S. hasta la provincia de León, llegando por el N. hasta cerca del litoral cantábrico. Por el E. se prolonga hasta las estribaciones de los Picos de Europa y por el W. limita con la cuenca de Tavera. Comprende los pueblos de Sama, Laviana, Mieres, Aller y Turón. La formación tiene un conjunto de 65 a 70 capas, con una potencia media útil de 0,55 a 0,60 m.

Las cuencas de Tavera y Quirós, situadas al W. de la central, tienen unas 13 capas de carbón.

Al N. de la cuenca central se halla la de la Camocha, con 15 capas de carbón y explotables.

Por el S hay otras varias cuencas de menor importancia, que parecen ser continuación de la cuenca de Villablino en León.

#### Provincia de Sevilla.

En Villanueva del Río y Minas, a 45 Km. de la capital, hay

una zona hullera, de unos 5 Km. de longitud y 1,2 Km. de anchura. La formación hullera está constituida por tres capas con una potencia media de cinco a seis metros.

Otras zonas hulleras.

En la provincia de cuenca, en Henarejos, limitando con Valencia se encuentra un pequeño asomo hullero.

Otras cuencas hulleras de menor importancia son: Surroca, en Gerona; Seo de Urgel y Pont de Suert, en Lérida, y Fuentes de Arcos y Santos de Maimona, en Badajoz.

---

(+). Según la publicación del Sindicato Nacional del Com-  
bustible.- Carbón - 1.961.

TABLA V. Procedencia de las muestras de hulla estudiadas.

Muestra	Empresa	Situación	Cuenca
3-5	EMPRESA NACIONAL CARBONIFERA DEL SUR, S.A.	CORDOBA Peñarroya - Pueblonuevo	Espiel-Pueblonuevo.
1-2	HULLERA DEL SUR, S.L.	CIUDAD REAL Puertollano	Puertollano
3-6	S.M.M.P., S.A.	Puertollano	Puertollano
7-9	LA CONSTANCIA INDUSTRIAL MINERA, S.A.	Puertollano	Puertollano
1	S.A. PORTOLES Y CIA.	CUENCA Henarejos	Henarejos
1-7	HULLERAS DE SABERO Y ANEXAS, S.A.	LEON Sabero	Oriental
8-15	HULLERA OESTE DE SABERO, S.A.	Bóñar	Oriental

TABLA V (continuación).

Muestra	Empresa	Situación	Cuenca
16	S.A. HULLERA VASCO-LEONE-SA	Santa Lucía, Ciñera y Matallana	Central
17-19	MINERO SIDERURGICA DE PON FERRADA, S.A.	Villablino-Cabrillanes	Occidental
1	MINAS DE LA REUNION (C.F.M.Z.A.)  Ver TABLA VII	SEVILLA Villanueva del Río y Minas.  OVIEDO	Guadalquivir

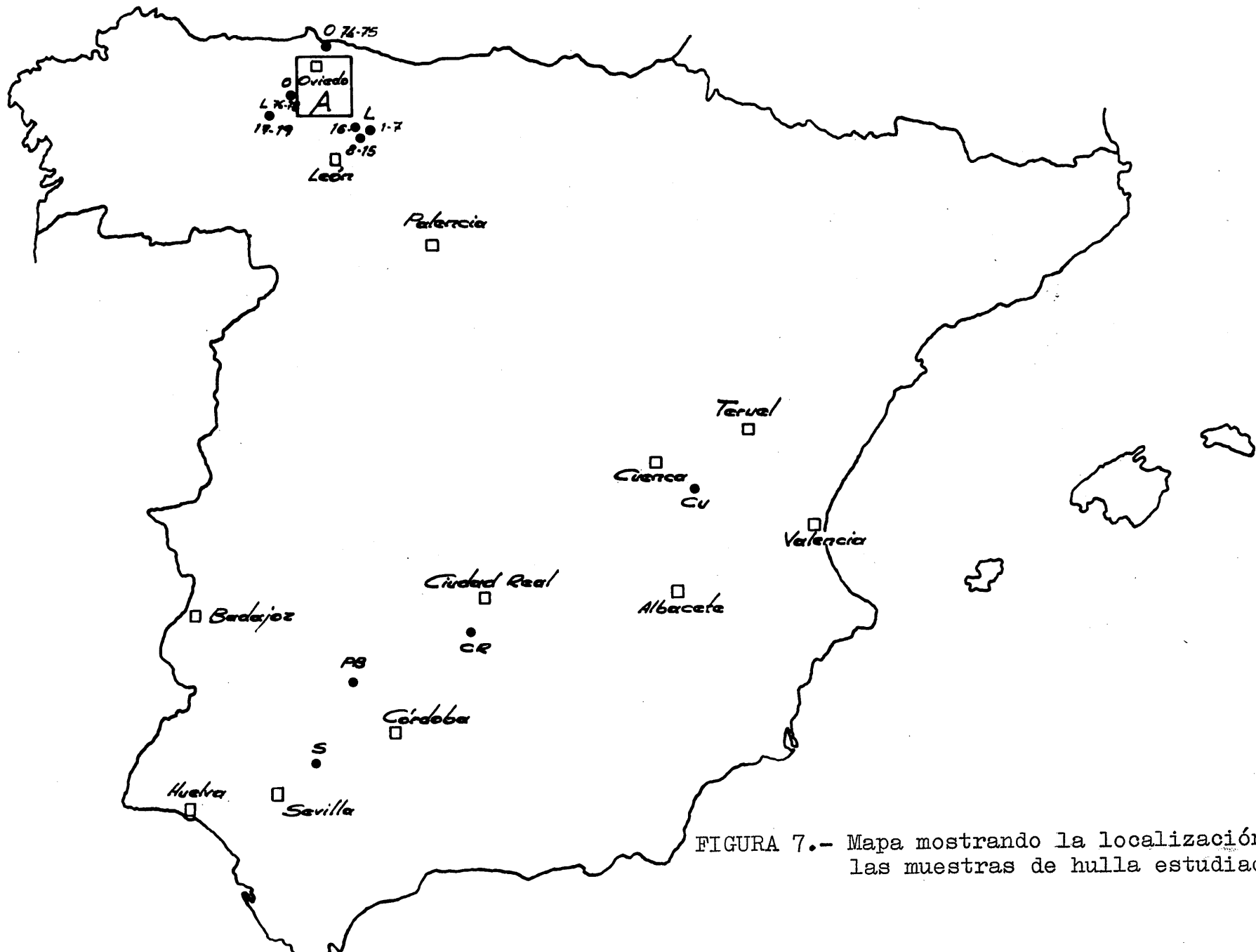


FIGURA 7.- Mapa mostrando la localización de las muestras de hulla estudiadas.

TABLA VI. Contenido de germanio en hullas de Córdoba, Cuenca, León y Sevilla.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón ( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
PB-1	6,25	0,0057	3,6	La Terrible. Zona Este.
PB-2	9,70	0,0000	0,0	La Terrible. Zona Central.
PB-3	2,40	0,0000	0,0	La Terrible. Zona Oeste.
CU-1A			0,3	Pizarras del techo de la capa.
CU-1B			1,2	Todo-uno.
CU-1C			0,6	Pizarras del muro.
L-1	10,20	0,0000	0,0	Pozo Herrera. Capa Tres.
L-2	7,20	0,0033	2,4	" " Capa Cinco.
L-3	5,00	0,0050	2,5	" " Capa Sucesiva.
L-4	22,20	0,0000	0,0	" " Capa Estrecha.
L-5	7,30	0,0070	5,1	" " Capa Deseada.
L-6	9,90	0,0000	0,0	" " Capa 3ª de Océja.
L-7	8,60	0,0041	3,6	" " Capa 4ª de Océja.
L-8	11,60	0,0045	5,3	Veneros. Capa 1ª, María 2ª. Piso 4ª.



TABLA VI (continuación).

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
L-9	23,20	0,0023	5,3	Veneros. Capa 1ª. Piso 4ª.
L-10	11,00	0,0000	0,0	" Capa 3ª, María 2ª. P.Exterior.
L-11	15,30	0,0008	1,2	" Capa 3ª. Piso 10ª.
L-12	15,90	0,0027	4,3	" Capa 3ª bis. Piso 10ª.
L-13	8,70	0,0027	2,4	" Capa 6ª. Piso 9ª.
L-14	7,70	0,0046	3,6	" Capa 9ª. Piso 6ª.
L-15	16,10	0,0000	0,0	" Capa Sucia. Planta Exterior.
L-16A	10,50	0,0000	0,0	Santa Lucía. Capa Pastora. Techo.
L-16B	14,90	0,0000	0,0	Santa Lucía. Capa Pastora. Centro.
L-16C	9,30	0,0000	0,0	Santa Lucía. Capa Pastora. Muro.
L-17	3,20	0,0037	1,2	Hulla grasa.
L-18	7,30	0,0012	1,5	Hulla semigrasa.
S-1A	6,90	0,0044	3,0	Capa principal. Piso 16. Techo.
S-1B	9,30	0,0010	1,0	Capa principal. Piso 16. Centro.
S-1C	7,50	0,0026	2,0	Capa principal. Piso 16. Muro.

A. Germanio en hullas de Asturias.

TABLA VII. Procedencia de las muestras de hulla de Asturias.

Muestra	Empresa	Situación	Cuenca
1-15	CARBONES DE LANGREO, S.A.	Langreo	Central-Nalón.
16-20	DURO-FELGUERA, S.M.	Langreo	Central-Nalón.
21-23	MINA CONSTANTINA	Langreo	Central-Nalón.
24-30	CARBONES DE LA NUEVA, S.A.	Langreo	Central-Nalón.
31-53	MINAS DE LANGREO Y SIERO, S.A. (Pumarabulle).	Carbayín	Central-Nalón.
54-56	SOLVAY Y CIA.	Pola de Siero	Central-Norte.
57-59	EMPRESA NACIONAL SIDERURGICA, S.A.	Riosa y Morcín	Central-Caudal.
60-64	FABRICA DE MIERES, S.A.	Mieres, Pola de Lena y Quirós	Central-Caudal.
65	HULLERAS DEL TURON, S.A.	Turón	Central-Caudal.
66-73	INDUSTRIAL ASTURIANA, SOCIEDAD	Aller	Central-Caudal.
74-75	S.A. FELGUEROSO	Gijón	Central-Norte.
76-78			Quirós.

a) La cuenca central hullera asturiana (+).

La cuenca carbonífera de Asturias, comprendida en una gran cubeta formada por la caliza de montaña, está integrada por estratos de rocas blandas, fundamentalmente pizarras y areniscas, fuertemente plegados y hundidos en el fondo de dicha depresión. La violencia de dichos pliegues fué el origen de las grandes fallas que han determinado los valles de hundimiento de los principales ríos, que riegan esta región y de otras numerosas de menor importancia, indicadas, la mayor parte de ellas, por el curso de riachuelos y arroyos.

La formación carbonífera asturiana está dividida en dos cuencas principales, definidas por el curso de los ríos Nalón y Caudal, que la atraviesan en dirección SE-NW y cuyos valles determinan la situación de las principales minas.

La cuenca del Nalón se extiende por los concejos de Laviana, San Martín, Langreo y, en parte, por los de Siero y Oviedo..

La cuenca del Caudal comprende todos los yacimientos que existen en el valle de este río y en los de Aller y Turón, así como en los de sus afluentes.

El carbonífero de la cuenca central asturiana.

El Carbonífero inferior o Dinantiense está constituido por

---

(+). La cuenca central hullera asturiana. Temas profesionales.- Dirección General de Minas y Combustibles.- Nº 7, Madrid (1.944).

la caliza de montaña y el "subhullero" de Adaro. La primera se apoya directamente sobre la cuarcita siluriana y se presenta en capas compactas, muy potentes, y fuertemente plegadas; son frecuentes en ella las formaciones metalíferas, principalmente de cobre, manganeso, cinc y óxidos de hierro. Sobre la caliza de montaña viene el subhullero, formado de capas alternantes de arenisca cuarcífera y pizarras deleznales.

El Carbonífero medio o Westfaliense, se inicia en su tramo inferior por una sucesión de calizas y cuarcitas que alternan con algunas capas de carbón, paquete de "Calizas"; más arriba alternan estratos de areniscas y pizarras, hasta llegar al tramo de las "Generalas", con cuatro capas, consideradas como las mejores de la cuenca. Muy próximo a las Generalas se encuentra una característica formación de pudinga cuarcífera, con normalmente un espesor de 40 á 50 m.

El Carbonífero medio en su tramo medio fue dividido por Adaro en tres subtramos: inframedio, medio s.str. y supra-medio. El inframedio, con una potencia de 300 m., se inicia con grandes bancos de areniscas y comprende cinco capas de carbón, que constituyen el paquete de "San Antonio". El subtramo medio empieza con una psammita potente y la formación carbonífera está constituida por los paquetes de "María Luisa", "Sotón Bajo" y "Sotón Alto"; los dos primeros están separados entre sí por una capa de arenisca fuerte y los dos últimos por una zona estéril de unos 70 m. de

espesor; arman en pizarras con poca arenisca. El subtramo supramedio, presenta dos paquetes de capas de carbón: el paquete de "Entrerregueras", de 5 ó 6 capas, comprendido entre una zona de arenisca de unos 80 m. de espesor y, en la parte superior, un tramo de pizarras arcillosas y un banco de arcosa, que lo separa del otro paquete, el de "Sorriego", de 8 capas irregulares en un espesor de 150 m.

El Carbonífero medio en su tramo superior tiene como base las golfolitas, que alternan con pizarras, arenisca y capas de hulla en los dos paquetes de "Modesta" y "La Oscura".

El Carbonífero superior no existe en la cuenca central de Asturias.

-----

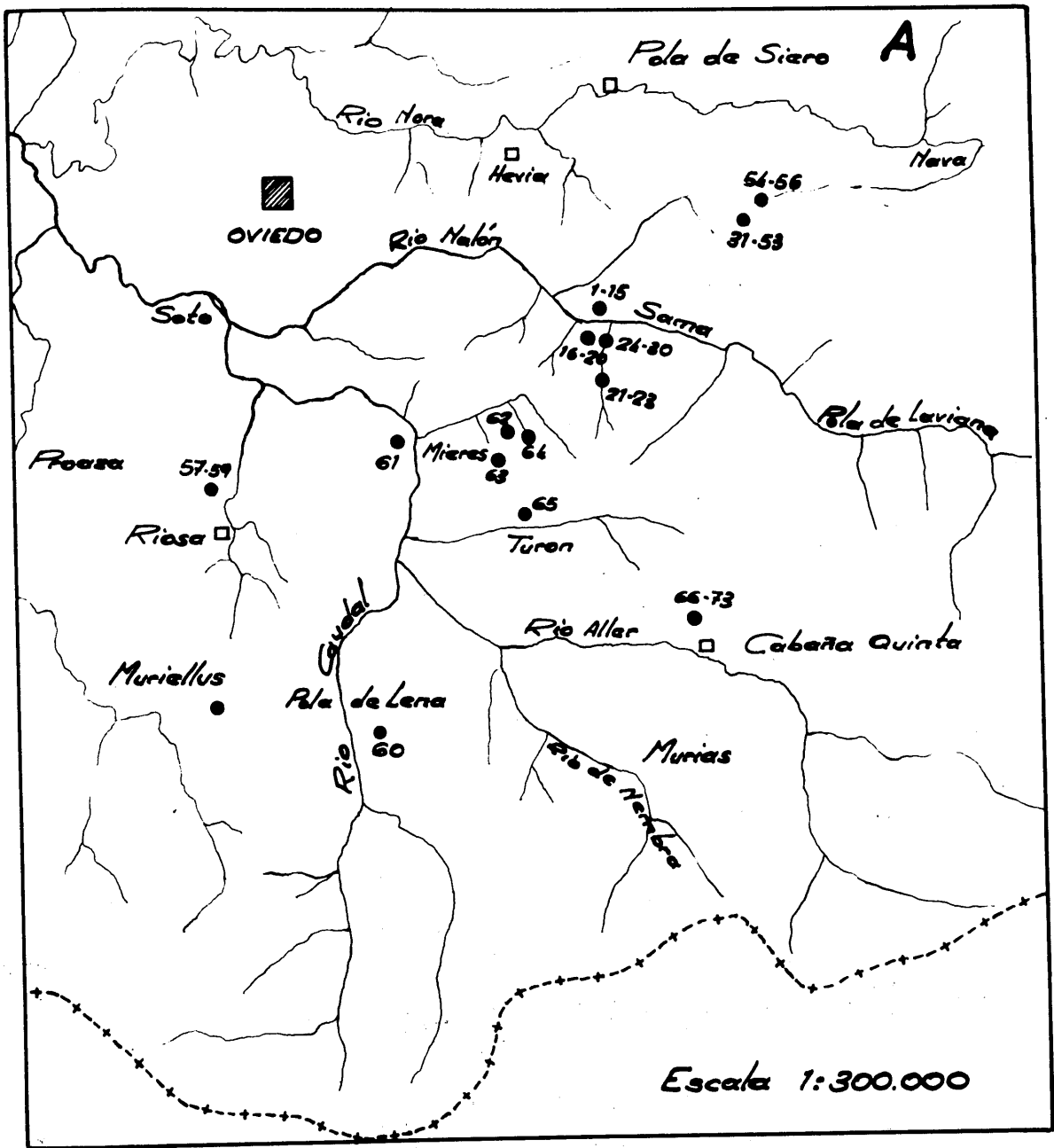


FIGURA 8.- Mapa mostrando la localización de las muestras de hollas estudiadas de la Cuenca Central de Asturias.

TABLA VIII. Contenido de germanio en muestras de hulla de la Cuenca del Nalón.

Muestra	cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
0-16	6,30	0,0032	2,0	GENERALAS. Capa 2ª Generala.
0-17	4,30	0,0125	5,4	GENERALAS. Capa 1ª Generala.
0-18	6,40	0,0015	1,0	MARIA LUISA. Capa Escribana.
0-19	6,20	0,0016	1,0	MARIA LUISA. Capa Venucas.
0-20	4,80	0,0000	0,0	MARIA LUISA. Capa El Horreo.
0-21	4,80	0,0050	2,4	ENTRERREGUERAS. Capa Estrecha.
0-22	7,00	0,0030	2,1	ENTRERREGUERAS. Capa Carbonero Valle.
0-23	3,20	0,0000	0,0	ENTRERREGUERAS. Capa Valle.
0-24	41,30	0,0005	2,1	MARIA LUISA. Capa 1ª Venucas.
0-25	37,80	0,0008	3,0	MARIA LUISA. Capa 2ª Venucas.
0-26	20,20	0,0014	2,8	Pozo San Luis. Capa 28.
0-27	21,10	0,0014	3,0	Pozo San Luis. Capa 29.
0-28	45,00	0,0003	1,3	Pozo San Luis. Capa 30.
0-29	40,60	0,0005	2,2	Pozo San Luis. Capa 31.
0-30	25,90	0,0009	2,3	Pozo San Luis. Capa 32.

TABLA VIII (continuación).

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón ( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
O-54	41,60	0,0011	4,8	GENERALAS. Capa 4ª Generala.
O-55	11,70	0,0051	6,0	GENERALAS. Capa 3ª Generala.
O-56	12,20	0,0014	1,8	GENERALAS. Capa 2ª Generala.



Pozo Santa Eulalia

TABLA IX. Contenido de germanio en muestras de hulla del POZO SANTA EULALIA, Carbones de Langreo, S.A.

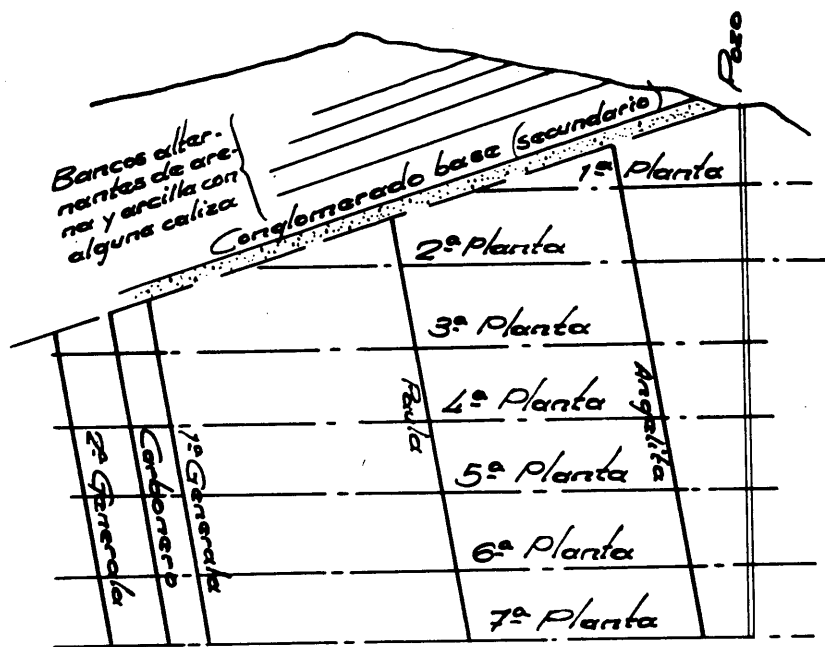
Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón(10 <sup>-4</sup> )	Localización de la muestra
0-1	11,20	0,0080	9,0	CALIZAS. Capa 5ª Caliza.
0-2	6,60	0,0080	5,3	" " 4ª "
0-3	20,80	0,0069	14,4	" " 1ª "
0-4A	6,50	0,0406	26,4	GENERALAS " 2ª Generala, 7ª, Muro.
0-4B	10,70	0,0123	13,2	" " 2ª " 7ª Centro.
0-4C	13,90	0,0112	15,6	" " 2ª " 7ª Techo.
0-5A	7,80	0,0300	24,0	" " 2ª " 5ª Muro.
0-5B	10,40	0,0115	12,0	" " 2ª " 5ª Centro.
0-5C	9,60	0,200	19,2	" " 2ª " 5ª Techo.
0-6A	11,90	0,0530	60,0	" " 2ª " 4ª Muro.
0-6B	80,30	0,0000	0,0	" " 2ª " 4ª Centro.
0-6C	21,80	0,0070	16,0	" " 2ª " 4ª Techo.

TABLA IX (continuación)

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón ( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
O-7A	17,10	0,0105	18,0	GENERALAS. Capa 2ª Generala, 3ª, Muro.
O-7B	70,80	0,0000	0,0	" " 2ª " 3ª Centro.
O-7C	9,90	0,0108	10,8	" " 2ª " 3ª Techo.
O-8A	7,30	0,0164	12,0	" " Carbonero, 7ª, Muro.
O-8B	5,00	0,0246	12,3	" " " 7ª Centro.
O-8C	8,70	0,0165	14,4	" " " 7ª Techo.
O-9A	15,70	0,0080	12,1	" " " 5ª Muro.
O-9B	11,90	0,0110	13,2	" " " 5ª Centro.
O-9C	17,70	0,0070	12,1	" " " 5ª Techo.
O-10A	28,70	0,0022	6,3	" " " 4ª Muro.
O-10B	12,00	0,0080	9,6	" " " 4ª Centro.
O-10C	16,90	0,0044	7,5	" " " 4ª Techo.
O-11A	5,10	0,0260	13,4	" " " 3ª Muro.
O-11B	4,30	0,0167	7,2	" " " 3ª Centro.
O-11C	7,90	0,0094	7,5	" " " 3ª Techo.

TABLA IX (continuación).

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
O-12A	9,70	0,0077	7,5	GENERALAS. Capa 1ª Generala, 7ª, Muro.
O-12B	19,00	0,0031	6,0	" " 1ª " 7ª Centro.
O-12C	7,50	0,0100	7,5	" " 1ª " 7ª Techo.
O-13A	15,50	0,0116	18,0	" " 1ª " 5ª Muro.
O-13C	14,50	0,0082	12,0	" " 1ª " 5ª Techo.
O-14A	6,60	0,0090	6,0	S. ANTONIO. Capa Carbonero Paula.Muro.
O-14B	42,50	0,0005	2,4	S. ANTONIO. Capa Carbonero Paula.Centro.
O-14C	27,60	0,0021	6,0	S. ANTONIO. Capa Carbonero Paula.Techo.
O-15	9,40	0,0076	7,2	S. ANTONIO. Capa Angelita.



Escala 1:5000

FIGURA 9.- POZO SANTA EULALIA (corte vertical por el eje del pozo) (+).

(+) Según "Informe a cerca de las concesiones de hulla del Pozo Santa Eulalia en Turiellos (Langreo)". Ignacio Patac, 1.949.

De la consideración de los resultados obtenidos para el contenido de germanio de los carbones de la mina Pozo Santa Eulalia, de Carbones de Langreo, S.A., que se dan en la TA-BLA IX, se deducen los siguientes hechos:

1º. La casi totalidad de las muestras estudiadas, correspondientes a los paquetes de Calizas, Generalas y San Antonio, están enriquecidas en germanio, algunas de ellas bastante,

2º. El mayor grado de enriquecimiento corresponde a las muestras de la capa 2ª Generala, del paquete de Generalas.

3º. Es de destacar la gran concentración de germanio obserbada en la muestra O-6A, valor confirmado en distintas tomas realizadas independientemente, correspondiente al muro de la capa 2ª Generala, 4ª planta, que contrasta enormemente con la concentración de dicho elemento en el centro y techo de la misma capa y planta y con la correspondiente a las muestras tomadas de dicha capa en las plantas superior e inferior, siendo la separación entre las plantas de tan sólo 50 m.

4º. En general, la concentración de germanio en el carbón aumenta con la profundidad de las capas, según el orden estratigráfico normal.

5º. El contenido de germanio en las muestras aumenta, en general, con la profundidad a que han sido tomadas.

6º. En términos generales, el centro de las capas de carbón es más pobre en el citado elemento que el techo y muro de las mismas; sin embargo, en la capa 2ª Carbonero se observan

muy pequeñas variaciones en la concentración de germanio a lo ancho de dicha capa, en la cual se mantiene dicha concentración prácticamente uniforme.

7<sup>o</sup>. Las muestras con un contenido medio de cenizas son las más ricas en germanio.

Para explicar el enriquecimiento de germanio en el carbón de esta zona y el aumento de su magnitud con la profundidad y con el orden estratigráfico descendente de las capas, podría sugerirse como origen posibles formaciones metalíferas (de Zn, Cu,...), frecuentes, como es sabido, en la caliza de montaña, que constituye la base de la formación carbonífera. No obstante, es de señalar la diferencia de la concentración de germanio existente entre los carbones del Pozo de Santa Eulalia y los del Pozo de Fondón, muy poco o nada enriquecidos, y, sin embargo, el emplazamiento del primero se halla situado en análoga posición estratigráfica y tectónica que el Pozo de Fondón, es decir, sobre el flanco SE del anticlinal hullero que va desde Rozados hasta los altos del Reguero, al NE de la Felguera.

Los hechos antes señalados y el alto valor que la concentración de germanio adquiere en el muro de la capa 2<sup>a</sup> Generala, planta 4<sup>a</sup>, a partir de cuyo lugar dicha concentración disminuye gradualmente en todas direcciones, nos lleva a invocar alguna circunstancia, origen del enriquecimiento de germanio, de carácter muy local (tal vez alguna pequeña mineralización adyacente).

Si tenemos en cuenta que en los Pozos del Fondón la estratigrafía de esta zona se halla completamente invertida, respecto al Pozo de Santa Eulalia, cabría también pensar en la posibilidad de que el cambio brusco de los buzamientos de las capas haya producido alguna rotura o falla general que facilitase, en algún tiempo, el paso de soluciones enriquecidas en germanio, procedentes de alguna mineralización metalífera de la caliza de montaña.

-----

Grupo Pumarabule

TABLA X. Contenido de germanio en muestras de hulla del GRUPO PUMARABULE, Minas de Langreo y Siero, S.A.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
0-31	18,60	0,0020	3,6	Capa Carbonero Sur.
0-32	23,80	0,0027	6,5	Capa Burro Norte.
0-33	23,20	0,0010	2,4	Capa Valles Sur.
0-34	24,40	0,0008	2,0	Capa Valles Norte.
0-35	25,00	0,0010	2,4	Capa Aislada Sur.
0-36	17,40	0,0034	6,0	Capa Cabra Sur.
0-37	21,00	0,0024	5,1	Capa Cabra Norte.
0-38	22,60	0,0026	6,0	Capa Cobarde Sur.
0-39	26,30	0,0023	6,0	Capa Cobarde Norte.
0-40	43,70	0,0006	2,7	Capa Raposa Norte.
0-41	30,90	0,0010	3,0	Capa Segunda Sur.
0-42	19,20	0,0031	6,0	Capa Segunda Norte.



TABLA X (continuación).

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
0-43	21,10	0,0014	3,0	Capa Sucia Sur.
0-44	37,00	0,0008	3,0	Capa Sucia Norte.
0-45	11,50	0,0051	6,0	Capa 3ª Fayona Sur.
0-46	14,10	0,0071	10,1	Capa 3ª Fayona Norte.
0-47	15,60	0,0012	2,0	Capa 2ª Fayona Sur.
0-48	30,90	0,0009	3,0	Capa 2ª Fayona Norte.
0-49	17,00	0,0020	3,4	Capa Vena del Nicho Sur.
0-50	28,90	0,0012	3,4	Capa Vena del Nicho Norte.
0-51	20,60	0,0014	3,0	Capa Madama Sur.
<u>0-52</u>	<u>26,70</u>	<u>0,0304</u>	<u>81,0</u>	<u>Capa Madama Norte.</u>
0-53	20,20	0,0027	6,0	Capa 2ª Fuente Norte.

Al considerar los valores analíticos obtenidos para el contenido de germanio en muestras de hulla del GRUPO PUMARABULE, de Langreo y Siero, S.A., dados en la TABLA X, se obserban los siguientes hechos:

1º. El alto contenido de germanio en la capa MADAMA NORTE (muestra O-52).

2º. El resto de las capas de carbón están nada o escasamente en-riquecidas en dicho elemento. Las capas con valores más altos de germanio (de 10 á 6 p.p.m.) no parecen guardar ninguna relación entre sí o con la MADAMA NORTE, con respecto a dicho enriquecimiento en germanio.

Volvemos a encontrarnos, en Asturias, con otro caso (ver TABLA IX) de enriquecimiento grande de germanio de carbones localizados en una pequeña zona. En este caso, dicho hecho es más exagerado, pues, a diferencia de lo que sucedía en los carbones del Pozo Santa Eulalia, las capas adyacentes a la MADAMA NORTE, alguna de ellas a muy escasa distancia, no muestran prácticamente señales del citado enriquecimiento.

Por otra parte, señalemos que no existe ninguna relación estratigráfica entre las capas de carbón estudiadas del Pozo Santa Eulalia, pertenecientes a los paquetes de Calizas, Generalas y San Antonio y las correspondientes a las del Grupo PUMARABULE que corresponden a los de M<sup>a</sup> Luisa, Sotón y Entrerregueras.

Como causa de enriquecimiento de germanio en la capa en

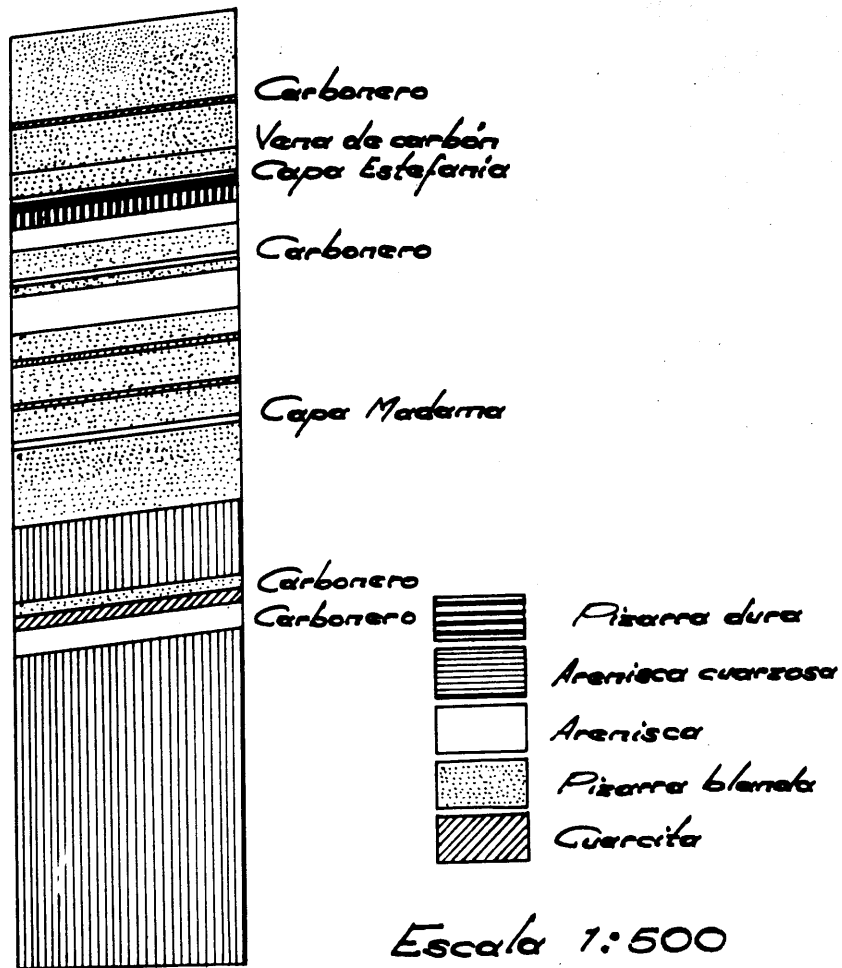


FIGURA 10.- Corte estratigráfico, correspondiente a las capas MADAMA y adyacentes (+).

(+) Temas profesionales.- La Cuenca Central hullera asturiana.- Dirección General de Minas y Combustibles.- Nº 7. Madrid 1.944.

cuestión, sólo parece que se pueda invocar la presencia de alguna mineralización, rica en germanio, inmediata a la citada capa.

En la actualidad, se está realizando, en este Laboratorio, un estudio de algunos de los procesos físico-químicos que pudieron intervenir en el enriquecimiento del germanio en los carbones minerales. Cinco muestras, correspondientes a los carbones más ricos en germanio de los estudiados en este trabajo, se han sometido a extracciones con distintos disolventes orgánicos e inorgánicos. Resulta sorprendente que la única muestra de la que se extraen cantidades notables de germanio con solución de  $\text{OHNa}$  5N, por tratamiento durante 24 horas en frío, es la correspondiente a la capa MADAMA NORTE. Esto parece indicar que la mayor parte del germanio presente en los carbones de esta capa esté asociado a la substancia mineral del carbón, posiblemente al estado de sulfuro; hecho que hace aumentar las probabilidades de que sea acertado el proceso de enriquecimiento, en los carbones de dicha capa, invocado más arriba.

Creemos sería de gran interés determinar el contenido de germanio de las rocas que están en inmediato contacto con la capa de carbón MADAMA NORTE.

-----

TABLA XI. Contenido de germanio en muestras de hulla de la Cuenca del Caudal.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
0-57	4,90	0,0066	3,0	MARIA LUISA (+). Capa 18ª.
0-58	4,70	0,0025	1,2	MARIA LUISA. Capa 17ª.
0-59	19,70	0,0009	1,8	MARIA LUISA. Capa 11ª.
0-60	15,70	0,0000	0,0	Grupo Cobertoria.
0-61	35,60	0,0001	0,3	Grupo Nicolasa.
0-62	41,10	0,0005	2,3	Grupo Baltasara.
0-63	26,80	0,0005	1,3	Grupo Mariana.
0-64	35,60	0,0006	2,3	Grupo Polio.
0-65	4,50	0,0051	2,3	GENERALAS. Capa 2ª Generala.
0-66A	4,80	0,0000	0,0	" Capa Dolores. Pozo Sta. Barb.
0-67A	10,50	0,0021	2,4	" Señorita. Pozo Sta. Bárbara.
0-68A	6,20	0,0000	0,0	" Antonia. Pozo Sta. Bárbara.

(+) El paquete de MARIA LUISA del hullero de Riosa debe comprender, además, niveles más altos, correspondientes a los paquetes de "Sotón" y "Entrerregueras" de la cuenca Central de Asturias.

TABLA XI (continuación).

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de las muestras
O-69A	7,60	0,0000	0,0	GENERALAS. Pepita. Pozo Sta.Bárbara.
O-70A	4,60	0,0000	0,0	MARIA LUISA. Generala. Pozo Sta.Bárbara
O-71A	10,10	0,0023	2,3	MARIA LUISA. Carbonero Generala.
O-72A	5,00	0,0000	0,0	MARIA LUISA. Princesa.Pozo S.Fernando.
O-66B	10,00	0,0024	2,4	GENERALAS. Dolores. Pozo S. Fernando.
O-67B	15,40	0,0008	1,2	GENERALAS. Señorita. Pozo S.Fernando.
O-69B	6,00	0,0000	0,0	GENERALAS. Pepita. Pozo S. Fernando.
O-72B	7,10	0,0054	3,9	MARIA LUISA.Princesa.Pozo S.Fernando.
O-73B	5,00	0,0052	2,6	MARIA LUISA. Matona. Pozo S.Fernando.
O-68C	45,80	0,0004	2,1	GENERALAS. Antonia. Pontones.
O-69C	24,50	0,0010	2,4	GENERALAS. Pepita. Pontones.
O-70C	15,70	0,0019	3,0	MARIA LUISA. Generala. Pontones.

TABLA XII. Contenido de germanio en muestras de hulla de la Camocha y Quirós.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
0-74	4,40	0,0190	8,5	La Camocha.
0-75	7,00	0,0043	3,0	La Camocha. Capa 14 <sup>a</sup> .
0-76	17,30	0,0017	3,0	Cuenca Quirós. Capa 1 <sup>a</sup> .
0-77	11,00	0,0033	3,6	Cuenca Quirós. Capa 3 <sup>a</sup> .
0-78	7,50	0,0033	2,5	Cuenca Quirós. Capa 8 <sup>a</sup> .

b. La cuenca hullera de Puertollano (Ciudad Real).

La cuenca carbonífera de Puertollano se halla situada al S. de esta Ciudad, a pocos metros del casco urbano. Está alojada en un gran sinclinal formado por cuarcitas ordovicienses. La cuenca está dividida en dos óvalos, Norte y Sur, por un pequeño cerro, ocupando en su totalidad unos 36 Km<sup>2</sup>. En la cubeta u óvalo Norte se han reconocido las capas 1ª, 2ª y 3ª (y alguna de escasa importancia situada en la proximidad de la 1ª), mientras que en el óvalo Sur se han reconocido también la 4ª y la 5ª.

Las profundidades a que se encuentran las distintas capas son muy variables por la forma de fondo de barco que presentan. La separación entre las capas es también variable ya que los fondos de los barcos no son paralelos.

Entre las capas 4ª y 5ª de carbón existe una potente formación de pizarras bituminosas, explotadas en la actualidad por E.N.C.A.S.O., con delgadas capas de arenisca, muy pobres en bitumen, interpuestas entre los bancos de pizarras.

Las capas de carbón alternan con materiales pizarrosos, que son los más abundantes, y areniscas. Los bancos de pizarra son de potencia muy variable; los más potentes pueden llegar a medir hasta 30 m.; las areniscas, también de potencia variable, pueden llegar a formar bancos hasta de 8 m. de espesor. Todos estos materiales se entremezclan o intercalan en el conjunto sin una determinada ordenación. Al



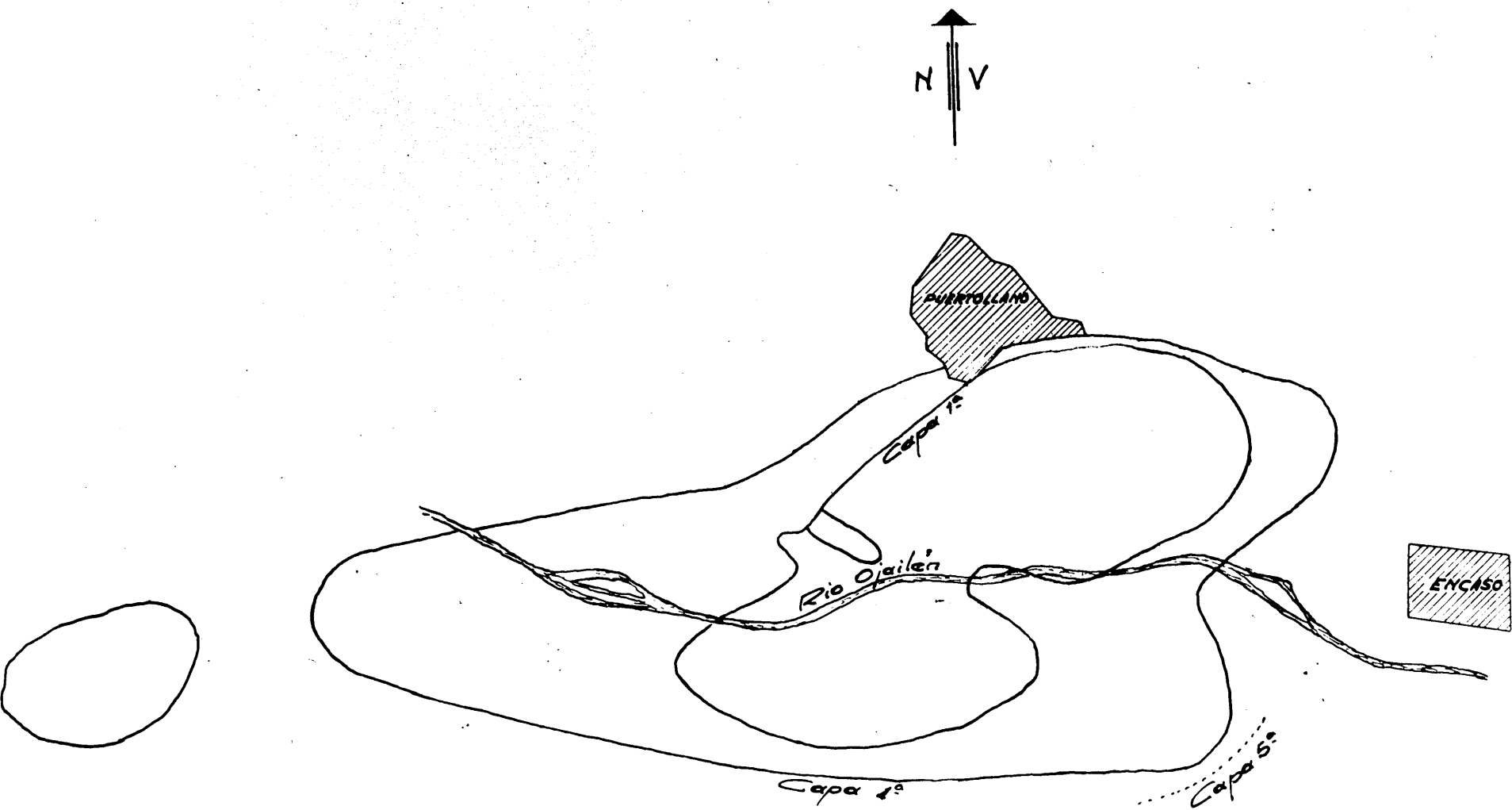
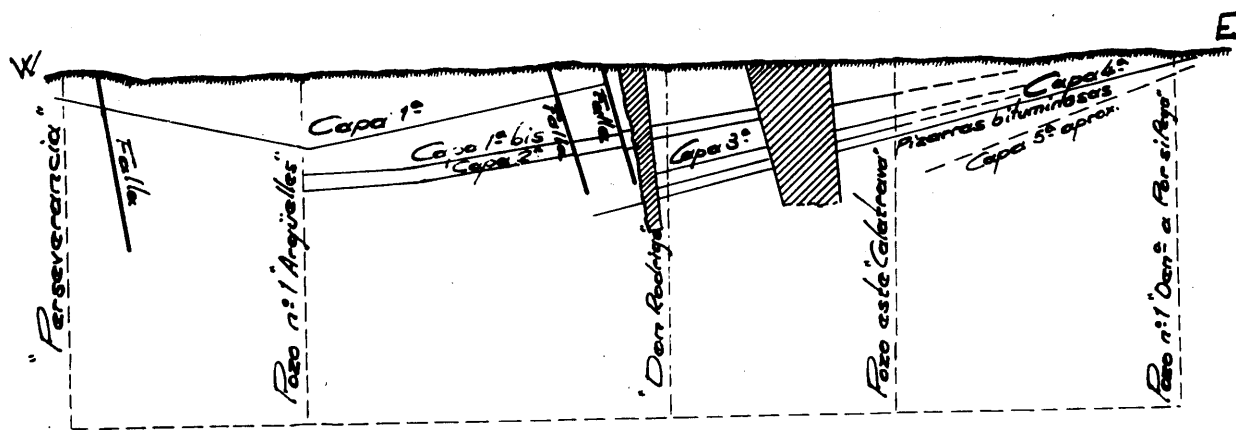


FIGURA 11.- Plano horizontal de la cuenca hullera de Puertollano.

Escala 1:50.00



Escalas { Horizontal 1:40.000  
Vertical 1:10.000

FIGURA 12.- Corte longitudinal de las capas de hulla de la cuenca de Puertollano (+).

(+) Memoria explicativa de la Hoja nº 836 (Mestanza) del Inst. Geol. Min. de España.

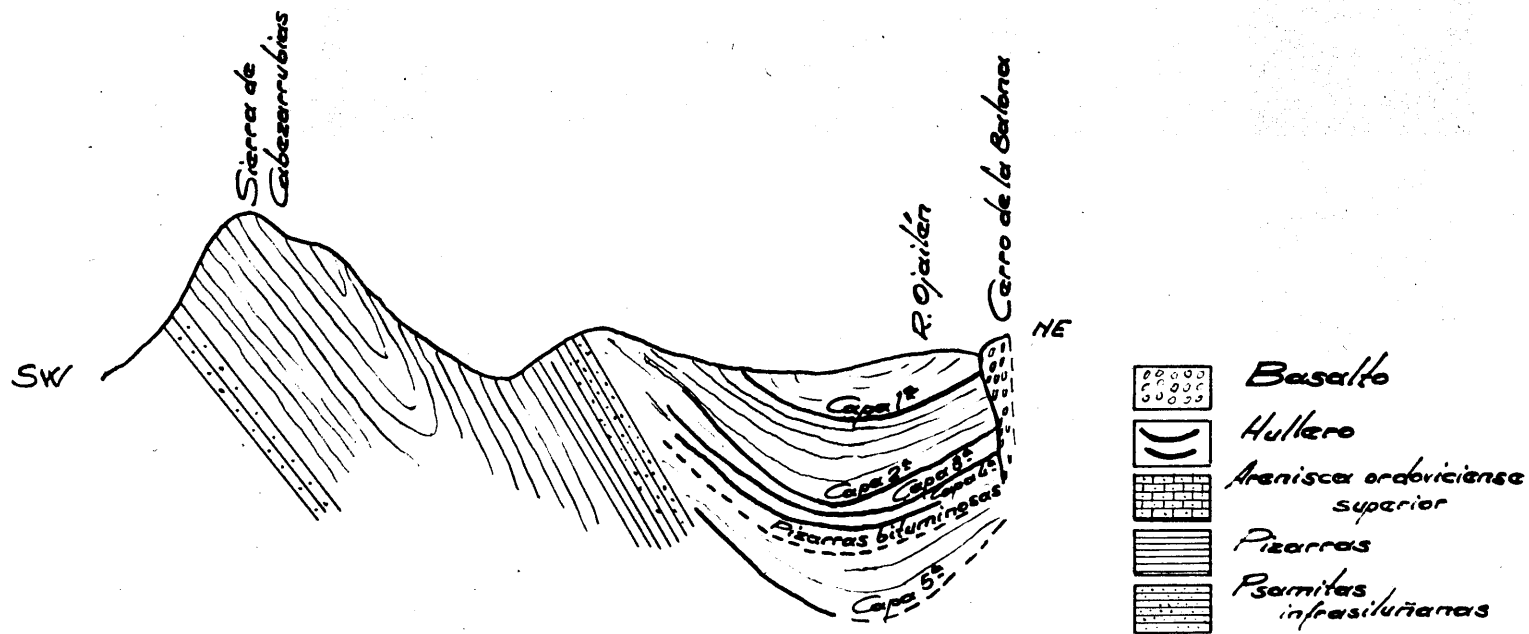


FIGURA 13.- Corte geológico del óvalo Sur de la cuenca hullera de Puertollano (+).

(+) Memoria explicativa de la Hoja nº 836 (Mestanza) del Inst. Geol. Min. de España.

tro trabajo, el hecho de que toda la región en que se halla enclavada la cuenca hullera de Puertollano, está surtida por numerosas fuentes, de aguas profundas, relacionadas con los fenómenos eruptivos.

-----

TABLA XIII. Contenido de germanio en hullas de la provincia de Ciudad Real.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
CR-1	12,40	0,0000	0,0	Mina Aurora. Capa 1ª.
CR-2A	10,30	0,0028	3,0	Mina Asarúbal. Capa 1ª, Techo.
CR-2B	4,40	0,0064	2,8	" " " 1ª, Centro.
CR-2C	31,50	0,0012	3,8	" " " 1ª, Muro.
CR-3A	35,50	0,0019	6,7	" " " 1ª bis, Techo.
CR-3B	15,40	0,0110	16,9	" " " 1ª bis, Centro.
CR-3C	10,70	0,0336	36,0	" " " 1ª bis, Muro.
CR-4A	21,20	0,0050	10,5	" " " 2ª, Techo.
CR-4B	17,70	0,0035	6,2	" " " 2ª, Centro.
CR-4C	9,00	0,0118	10,7	" " " 2ª, Muro.
CR-5A	26,30	0,0303	79,7	" " " 3ª, Techo.
CR-5B	20,30	0,0133	27,0	" " " 3ª, Centro.
CR-5C	36,30	0,0017	6,3	" " " 3ª, Muro
CR-6	45,50	0,0023	10,4	Mina La Extranjera. Capa 1ª.
CR-7	44,70	0,0009	4,3	Mina La Extranjera. Capa 2ª.
CR-8	18,40	0,0116	21,4	Mina La Extranjera. Capa 3ª.
CR-9	14,70	0,0112	16,5	Mina La Razón. Capa 5ª.

TABLA XIV. Contenido de germanio en pizarras bituminosas de Puertollano.

Muestra	% de Ge en muestra ( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
PE-A1	0,0	POZO E s t e . CAPA B. BANCO A. MUESTRA 1.
PE-B2	2,0	" " " " " B " 2.
PE-C3	2,4	" " " " " C " 3.
PE-D2	2,0	" " " " " D " 2.
PE-E2	0,0	" " " " " E " 2.
PCS-A3	0,0	POZO C.Sotelo " " " A " 3.
PCS-B2	4,0	" " " " " B " 2.
PCS-C3	2,4	" " " " " C " 3.
PCS-D2	2,0	" " " " " D " 2.
PCS-E2	0,0	" " " " " E " 2.

De la consideración de los resultados obtenidos para el contenido de germanio en carbones de la cuenca hullera de Puertollano, recogidos en la TABLA XIII, se deducen los siguientes hechos:

1º. Estos carbones están excepcionalmente enriquecidos en dicho elemento.

2º. Dicho enriquecimiento afecta a todas las minas de las que hemos analizado muestras, a excepción de la Mina Aurora.

3º. Al parecer la concentración de germanio en las capas de carbón es función directa de la profundidad a que se encuentran éstas.

Ello explicaría la ausencia de germanio en la mina Aurora, antes citada, que explota sólo la 1ª capa.

4º. Son de destacar las grandes variaciones, verticales y horizontales, de la concentración de germanio dentro de cada capa de carbón.

Es de lamentar el poco número de muestras que han podido ser estudiadas, a consecuencia de las recientes inundaciones sufridas por la mayor parte de las minas de esa cuenca y a la escasa colaboración que hemos encontrado por parte de las Empresas explotadoras. Ello impide sacar conclusiones seguras sobre los problemas de la distribución y causas del enriquecimiento del germanio en los carbones de

esa cuenca, extraordinariamente apta para la solución de esos problemas.

El hecho de que la región, donde está enclavada la cuenca hullera, presente tantas manifestaciones de tipo eruptivo, incluso dentro de la misma cuenca hullera, permite pensar en que el origen o la distribución del germanio, o ambos, estén relacionados con esos fenómenos volcánicos.

Cabría pensar en dos posibilidades para explicar una distribución del germanio tan irregular:

a). El germanio fue acumulado biológicamente o por adsorción durante las primeras etapas de la formación del carbón y los fenómenos eruptivos, posteriores, al afectar a ciertas capas de carbón o a zonas de las mismas, dieron lugar a una redistribución, más o menos irregular, de dicho elemento. Es de señalar que algunas de las minas estudiadas se encuentran en la proximidad de los afloramientos ígneos, anteriormente citados.

b). El enriquecimiento del germanio pudo tener lugar por adsorción a partir de soluciones, en fase gaseosa o acuosa, circulantes a través de las capas, favoreciéndose su acumulación en aquellas zonas donde su circulación fue más intensa y persistente.

Sin embargo, a la vista de los valores del contenido en germanio en la capa "B" de pizarras bituminosas, dados en la TABLA XIV, que corre entre las capas 4ª y 5ª de carbón, parece ser más razonable la primera hipótesis formulada, pues



es sabido, que dichas pizarras son muy aptas para la acumulación de elementos raros y un enriquecimiento de germanio en las capas de carbón, ya formadas, originado por soluciones circulantes implicaría una concentración del citado elemento en las pizarras bituminosas mayor que la observada.

Por otra parte, es de señalar que las manifestaciones volcánicas no debieron afectar de un modo general a la distribución del germanio en las capas de carbón, pues si la intensidad y duración de las mismas hubiesen sido las apropiadas para ello, se podría esperar que las sustancias volátiles, adsorbidas en las pizarras, hubiesen impregnado también, y quizás en mayor proporción, a los lechos de areniscas, interpuestos, más permeables y porosos que las pizarras; sin embargo, es conocido que esos materiales son muy pobres en bitumen.

Como hemos indicado anteriormente, el número de muestras estudiadas, de esa cuenca hullera, no es suficiente para formular la anterior hipótesis sin las reservas oportunas. Sería de interés, para esclarecer el enriquecimiento del germanio en los carbones de esta región, investigar también el contenido de germanio en aguas de fuentes y en ciertos depósitos minerales, fundamentalmente de blenda, galena y óxidos y carbonatos de hierro, abundantes en esta zona, que se hallan vinculados, algunos de ellos, a los referidos fenómenos ígneos.

### 3. INTERVALO DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN HULLAS.

Los resultados de análisis para el contenido de germanio en las cenizas de hulla y en hullas de España se dan en las TABLAS V a XIV y se han representado gráficamente en las FIGURAS 14 y 15, que expresan cualitativamente el intervalo y tipo de distribución de dichos valores.

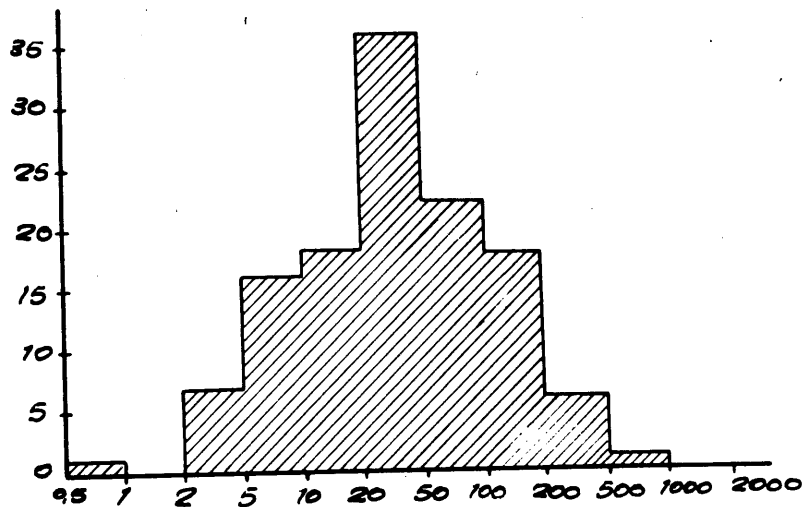
Los contenidos de germanio en cenizas de hulla, FIGURA 14, cubren un intervalo que va desde 0,5 a 1.000 p.p.m., estando los valores más frecuentes comprendidos en la región de 20 á 50 p.p.m.

Los valores de la concentración de germanio en hullas, FIGURA 15, muestran una distribución menos amplia, entre 0,2 y 100 p.p.m., siendo el intervalo de 2 á 5 p.p.m. el que presenta el mayor número de muestras.

Entre las muestras de hulla estudiadas, 24 no contienen germanio.

Para la obtención de los valores medios de la concentración de germanio en cenizas de hulla y en hullas de España, se ha llevado a cabo un estudio estadístico cuantitativo con las muestras analizadas. Los valores medios parciales, para las provincias productoras de hulla, de las que se han estudiado muestras, han sido ponderados multiplicándolos por un factor que tiene en cuenta la producción media de hulla de cada provincia en el período de tiempo comprendido entre los

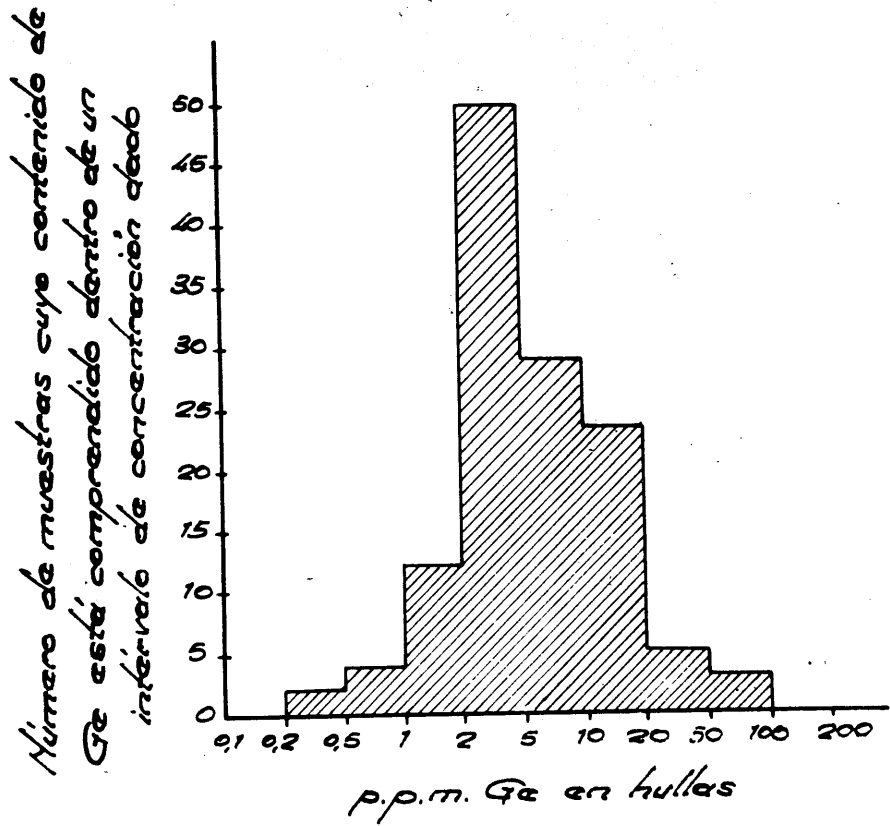
*Número de muestras cuyo contenido de Ge está comprendido dentro de un intervalo de concentración dado*



A

*p.p.m. Ge en cenizas de hullas*

FIGURA 14.- Histograma de frecuencias de los valores del contenido de germanio en cenizas de hullas.



B

FIGURA 15.- Histograma de frecuencias de los valores del contenido de germanio en hojas.

años 1.941 y 1.960 (+). También se ha tenido en cuenta la producción de carbón de las minas de las provincias de Oviedo y Ciudad Real, ricas en germanio, con respecto a la producción total de hulla en ambas provincias. Los valores medios totales obtenidos para la concentración del citado elemento en cenizas de hulla y en hullas de España y las desviaciones típicas e intervalos de confianza, con una probabilidad del 95%, de dichos valores medios, se dan en el cuadro adjunto.

CUADRO 3. Concentración media de germanio en hullas

	Valor medio (p.p.m.)	Desv. típica (p.p.m.)	Interv. confianza del 95% (p.p.m.)
Ge en hullas	4,1	4,2	8,2 ± 4,1
Ge en cenizas	36,0	13,9	36,0 ± 27,2

---

(+). Estadística general de producción, importación y distribución directa de carbones minerales.- Ministerio de Industria (1.960).

III.

ANTRACITAS

1. ZONA DE ANTRACITA EN ESPAÑA (+).

Provincia de Córdoba.

La zona de antracitas de esta provincia, de unos 7 Km. de longitud, está situada en la parte NW de la cuenca carbonífera Bélmez-Peñarroya, constituida ésta por una faja que, con una anchura que oscila entre 3 y 6 Km., corre paralela al río Guadiato, a lo largo de unos 80 Km.

Provincia de León.

La zona de antracitas de la provincia de León, la más importante de España, se suele dividir en dos grupos: la cuenca de Fabero o del Cúa y la cuenca del Sil, definidas por los ríos que las atraviesan. En la primera se han reconocido 18 capas, agrupadas en cinco paquetes, con una potencia útil de 0,36 á 0,60 m. La segunda, que se extiende hasta las proximidades de Bembibre, Torre y Brañuelas, cuenta con 19 capas, agrupadas en ocho paquetes, con una potencia útil de 0,25 á 0,70 m.

Existe otra zona de antracitas, en esta provincia, la de Valdarrueda-La Espina en el límite con Palencia, con capas cuya potencia oscila entre 0,40 y 1,80 m.

Se explotan minas de antracita adyacentes o intercaladas entre las de hulla, por ej. en la cuenca de Villablino, originada por metamorfismo térmico.

---

(+). Según la publicación del Sindicato Nacional del Combustible.- Carbón - 1.961.

Provincia de Oviedo.

Las cuencas de antracita más importantes de esta provincia son las de Tineo y Cangas de Narcea, que se extienden desde cerca de León, pasando por varias aldeas del Concejo de Cangas, hasta las proximidades de Tineo. Se han encontrado unas 6 capas de potencia muy irregular, que oscila entre 0,3 y 3,0 m.

En el límite de las provincias de Oviedo y León está la cuenca de Tormaleo, poco reconocida y casi sin explotar.

En la parte alta de los Concejos de Lena y Aller se han reconocido capas de antracita, posiblemente originadas por metamorfismo regional a partir de la formación del hullero medio de la cuenca central.

Provincia de Palencia.

La zona de antracitas de la provincia de Palencia se extiende desde el límite con León, por Guardo, hasta cerca de Cervera de Pisuerga, limitando al N por montañas de caliza carbonífera y al S. por terrenos modernos. Tiene de 4 á 6 capas de potencia irregular.

Otras cuencas.

Existen en España, además, pequeños manchones de antracita en Sallent del Gállego, en Huesca y en Pont de Suert, en Lérida.

-----



2. GERMANIO EN ANTRACITAS DE ESPAÑA.

TABLA XV. Procedencia de las muestras de antracita estudiadas.

Muestra	Empresa	Situación	Cuenca
1-2	EMPRESA NACIONAL CARBONIFERA DEL SUR, S.A.	CORDOBA Peñarroya-Pueblonuevo	Bélmez-Peñarroya
1-8	MINAS DE FABERO, S.A.	LEON Fabero	Fabero o del Cúa
9	M.S. PONFERRADA, S.A.	Villablino o Noceda, Toreno	Sil o Villablino
10	ALTO BIERZO, S.A.	Igüeña	Torre Bembibre o Sil
11-12	CARBONIA, S.A.	Villamanín	Central
1	MINERA INDUSTRIAL PIRENAICA, S.A.	LERIDA Malpás	Pont de Suert

TABLA XV (continuación).

Muestra	Empresa	Situación	Cuenca
1-3	ANTRACITAS DE CARRALUZ	Lena OVIEDO	Central
1-3	ANTRACITAS DE SAN CLAUDIO, S.A.	Castrejón de la Peña PALENCIA	Guardo
4-9	CARBONES SAN ISIDRO Y MARÍA, S.L.	Velilla del Río Carrión	Guardo
10	MINERA SAN LUIS, SOCIEDAD, C.A.	Guardo	Guardo

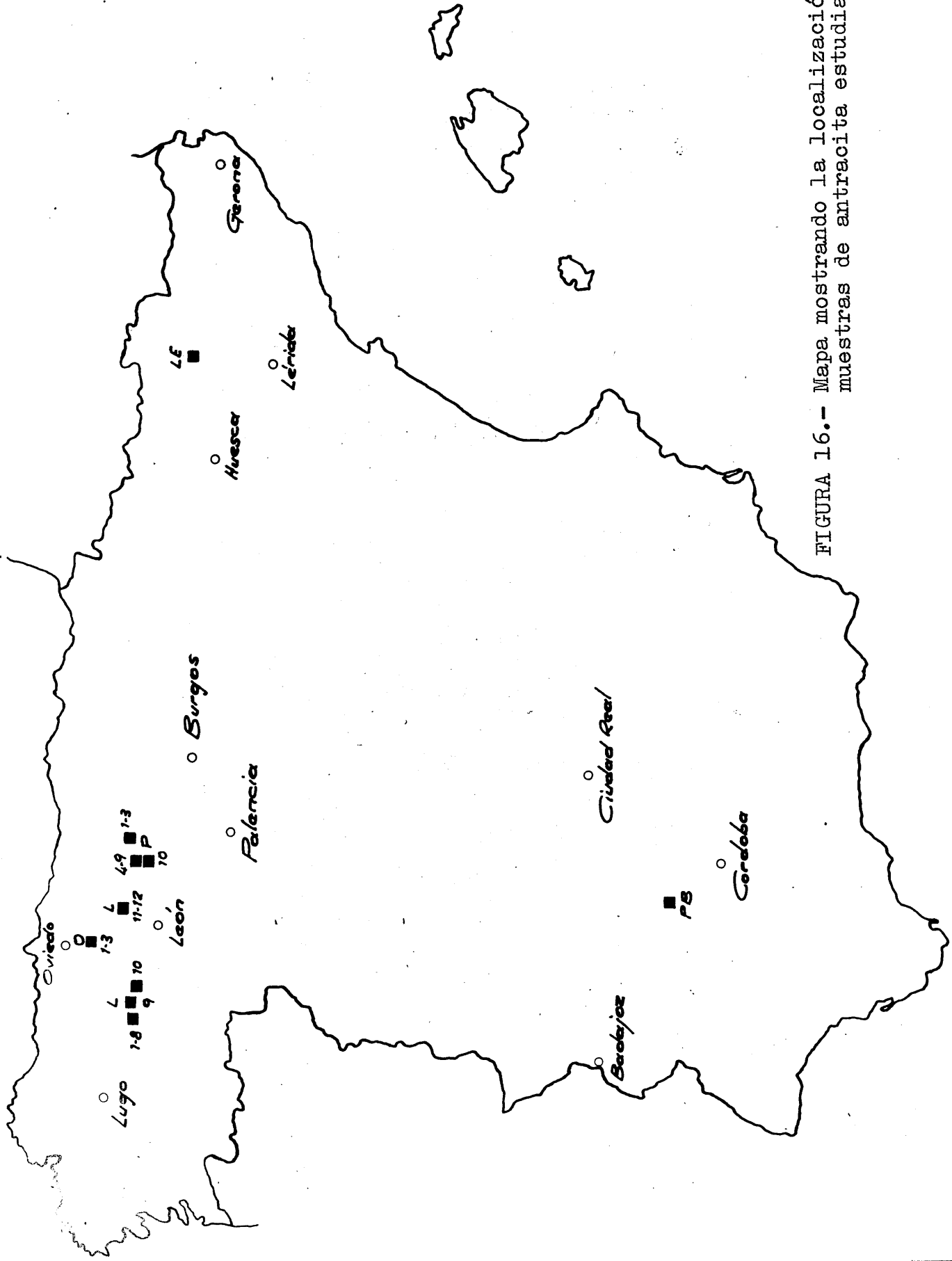


FIGURA 16.- Mapa mostrando la localización de las muestras de antracita estudiadas.

TABLA XVI. Contenido de germanio en las muestras de antracita estudiadas.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón(10 <sup>-4</sup> )	Localización de la muestra
PB-1	15,30	0,0010	1,5	Rampa S. Rafael. Piso 37. Galeria Este.
PB-2	58,00	0,0001	0,9	Pozo S. José. Piso 243. Zona Este.
L-1	10,40	0,0025	2,7	Grupo Corradinas. Capa 1ª Jarrina.
L-2	21,10	0,0015	3,3	" " " 2ª Jarrina.
L-3	34,00	0,0010	3,6	" " " 3ª Jarrina.
L-4	23,30	0,0013	3,0	" " " 4ª Jarrina.
L-5	27,50	0,0001	3,0	" " " Bivena.
L-6	13,50	0,0000	0,0	" " " Carbonero.
L-7	39,50	0,0011	4,5	" " " Ancha Sucia.
L-8	34,30	0,0004	1,4	" " " Estrecha.
L-9	7,10	0,0000	0,0	
L-10A	35,30	0,0000	0,0	Capa 21. Techo.
L-10B	6,70	0,0000	0,0	Capa 21. Centro.
L-10C	38,10	0,0006	2,5	Capa 21. Muro.
L-11	15,80	0,0015	2,4	Capa "amorfa"
L-12	9,70	0,0000	0,0	Capa "cristalina"

TABLA XVI (continuación).

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Localización de la muestra
LE-1	18,10	0,0013	2,4	"Primera capa"
O-1	17,30	0,0026	4,5	Grupo San Manuel. Capa 1ª.
O-2	26,40	0,0005	1,5	Grupo San Manuel. Capa 2ª.
O-3	19,10	0,0000	0,0	Grupo San Manuel. Capa 6ª.
P-1	6,60	0,0027	1,8	Mina Coto San Claudio. Capa 1ª.
P-2	7,60	0,0000	0,0	Mina Coto San Claudio. Capa 3ª.
P-3	8,50	0,0035	3,0	Mina Coto San Claudio. Capa 4ª.
P-4	19,00	0,0000	0,0	Mina San Isidro. Capa 3ª.
P-5	31,00	0,0007	2,4	Mina San Isidro. Capa 3ª bis.
P-6	22,20	0,0021	4,8	Mina San Isidro. Capa 4ª.
P-7	19,80	0,0015	3,0	Mina San Isidro. Capa 5ª.
P-8	13,70	0,0000	0,0	Mina San Isidro. Capa 6ª.
P-9	8,70	0,0027	2,4	Mina San Isidro. Capa 7ª.
P-10	26,00	0,0023	6,0	Guardo. Capa 3ª o Ancha.

### 3. INTERVALO DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN ANTRACITAS.

Los resultados de análisis para el contenido de germanio en las cenizas de antracita y en antracitas de España, se han recogido en la TABLA XVI y se han representado gráficamente en las FIGURAS 17 y 18, que expresan cualitativamente el intervalo y tipo de distribución de dichos valores.

Los contenidos de germanio en cenizas de antracita, FIGURA 17, cubren un intervalo que va desde 0,5 a 50 p.p.m., estando los valores más frecuentes comprendidos en la región de 10 á 50 p.p.m.

Los valores de la concentración de germanio en antracitas, FIGURA 18, muestran una distribución menos amplia, entre 0,5 y 10 p.p.m., siendo la región de 2 á 5 p.p.m. la que presenta mayor número de muestras.

Entre las muestras de antracita estudiadas, 9 no contienen germanio.

Para la obtención de los valores medios de la concentración de germanio en cenizas de antracita y en antracitas de España, se ha llevado a cabo un estudio estadístico cuantitativo con las 30 muestras analizadas. Los valores medios parciales, para las provincias productoras de antracita de las que se han analizado muestras, han sido ponderados multiplicándolos por un factor que tiene en cuenta la producción media de antracitas de cada provincia en el período de tiempo comprendido entre los años 1.941 y 1.960 (+). Los valores

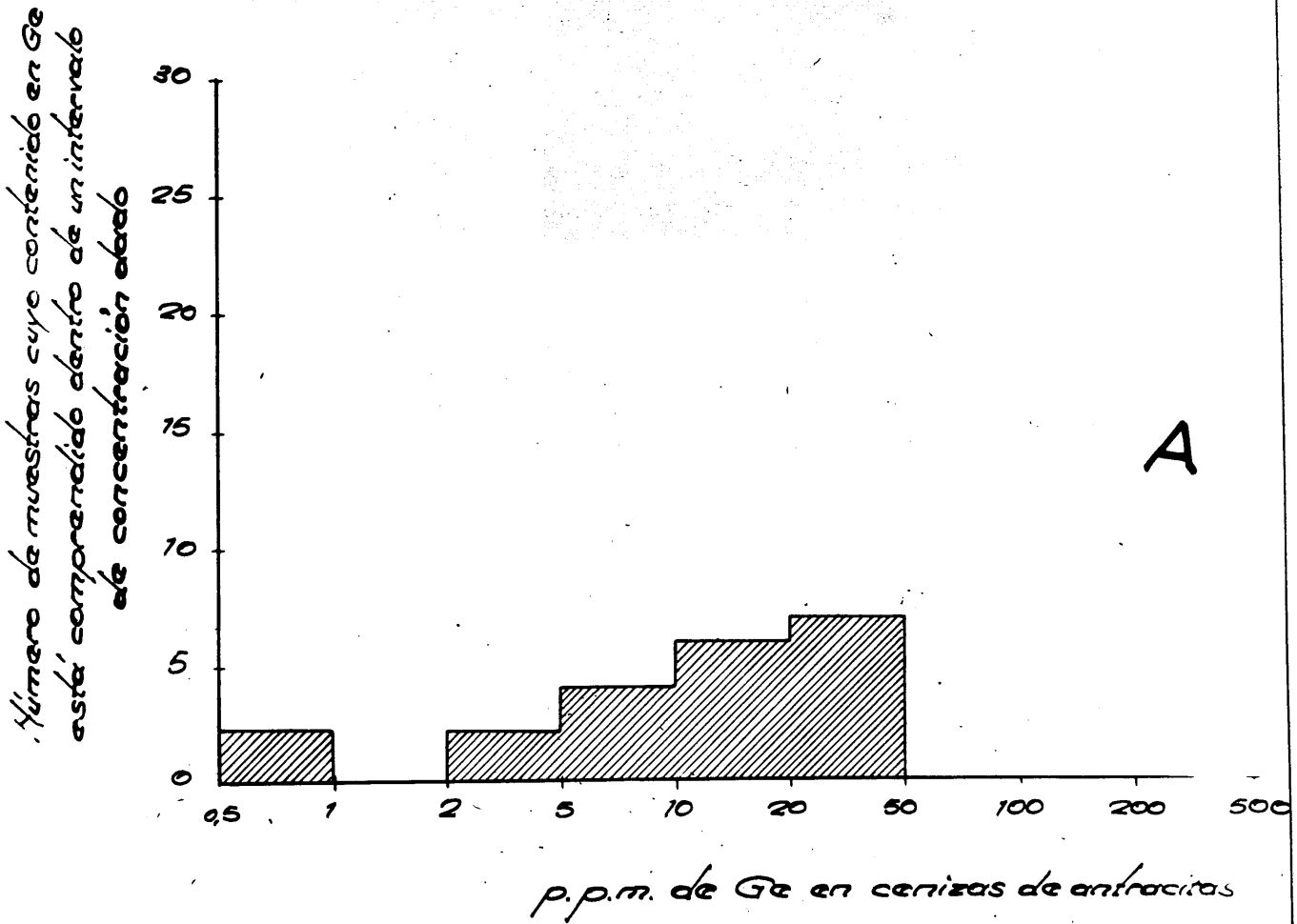


FIGURA 17.- Histograma de frecuencias de los valores del contenido de germanio en cenizas de antracitas.

Número de muestras cuyo contenido en Ge está comprendido dentro de un intervalo de concentración dado

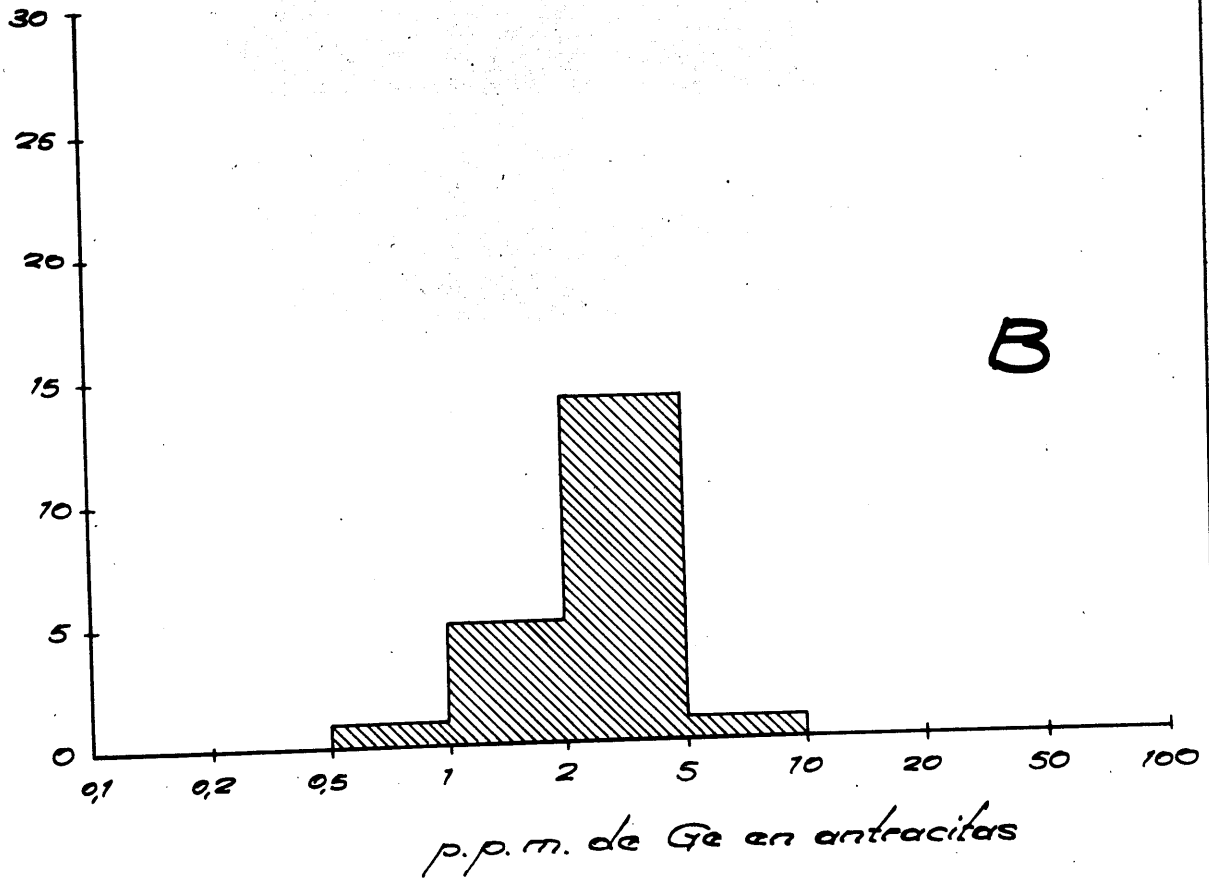


FIGURA 18.- Histograma de frecuencias de los valores del contenido de germanio en antracitas.

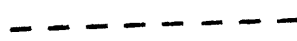


medios totales obtenidos para la concentración del citado elemento en cenizas de antracita y en antracitas de España y las desviaciones típicas e intervalos de confianza, con una probabilidad del 95%, de dichos valores medios, se dan en el CUADRO 4.

CUADRO 4. Concentración media de germanio en antracitas.

	Valor medio (p.p.m.)	Desv.típica (p.p.m.)	Interv.confianza del 95% (p.p.m.)
Ge en antracitas	1,9	0,2	1,5 á 2,4
Ge en cenizas de antracitas.....	8,5	2,8	2,9 á 14,1

Es de notar la alta desviación del valor medio de la concentración de germanio en las cenizas de antracita, a causa de la dispersión grande que presentan los tanto por ciento de cenizas de los carbones y al escaso número de muestras conseguidas.



(+). Estadística general de producción, importación y distribución de carbones minerales.- Ministerio de Industria (1.960).

IV. CONSIDERACIONES GENERALES

SOBRE EL

CONTENIDO DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES DE ESPAÑA.

## 1. INTERVALO DE LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES DE ESPAÑA.

Los resultados de análisis de la concentración de germanio en las cenizas de carbones minerales y en los mismos (ver TABLAS anteriores) se representan gráficamente en las FIGURAS 19 y 20, que expresan cualitativamente el intervalo y tipo de distribución de dichos valores.

Los contenidos de germanio en cenizas de carbones minerales, en general, FIGURA 19, cubren un intervalo que va desde 0,5 a 1.000 p.p.m., estando los valores más frecuentes comprendidos en el intervalo de 20 á 50 p.p.m.

Los valores de la concentración de germanio en carbones minerales, FIGURA 20, muestran una distribución menos amplia, entre 0,2 y 100 p.p.m., siendo la región de concentración de 2 á 5 p.p.m. la que presenta el mayor número de muestras.

Entre las muestras de carbones estudiadas, 48 no contienen germanio.

Para la obtención de los valores medios de la concentración de germanio en cenizas de carbones y en carbones minerales de España, se ha llevado a cabo un estudio estadístico cuantitativo con las muestras de antracita, lignito y hulla estudiadas. Los valores medios de cada una de esas clases de carbón han sido ponderados multiplicándolos por un factor que tiene en cuenta la producción total de antracitas, líg-

*Número de muestras cuyo contenido de Ge está comprendido dentro de un intervalo de concentración dado*

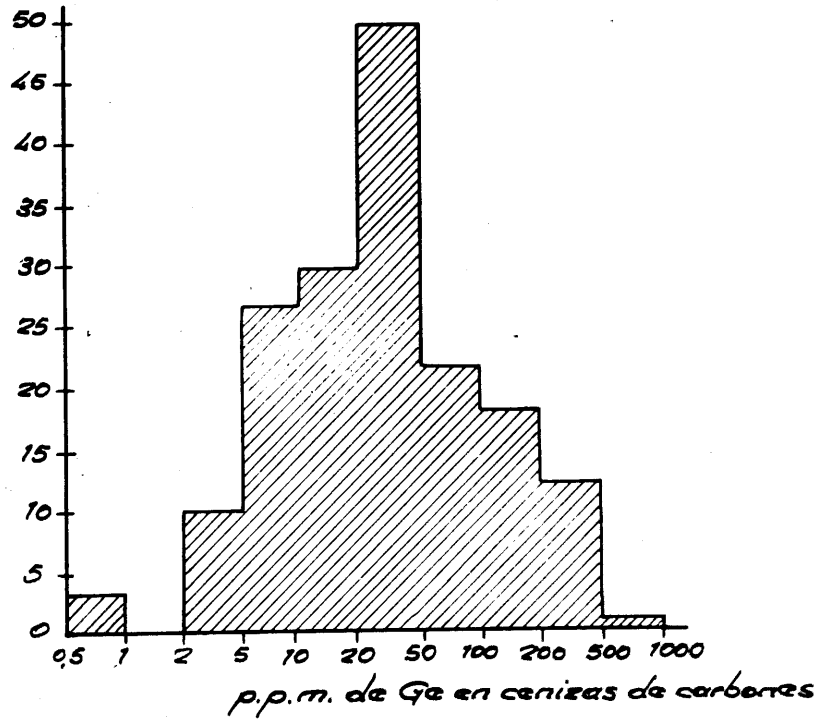


FIGURA 19.- Histograma de frecuencias de los valores del contenido de germanio en cenizas de carbones.

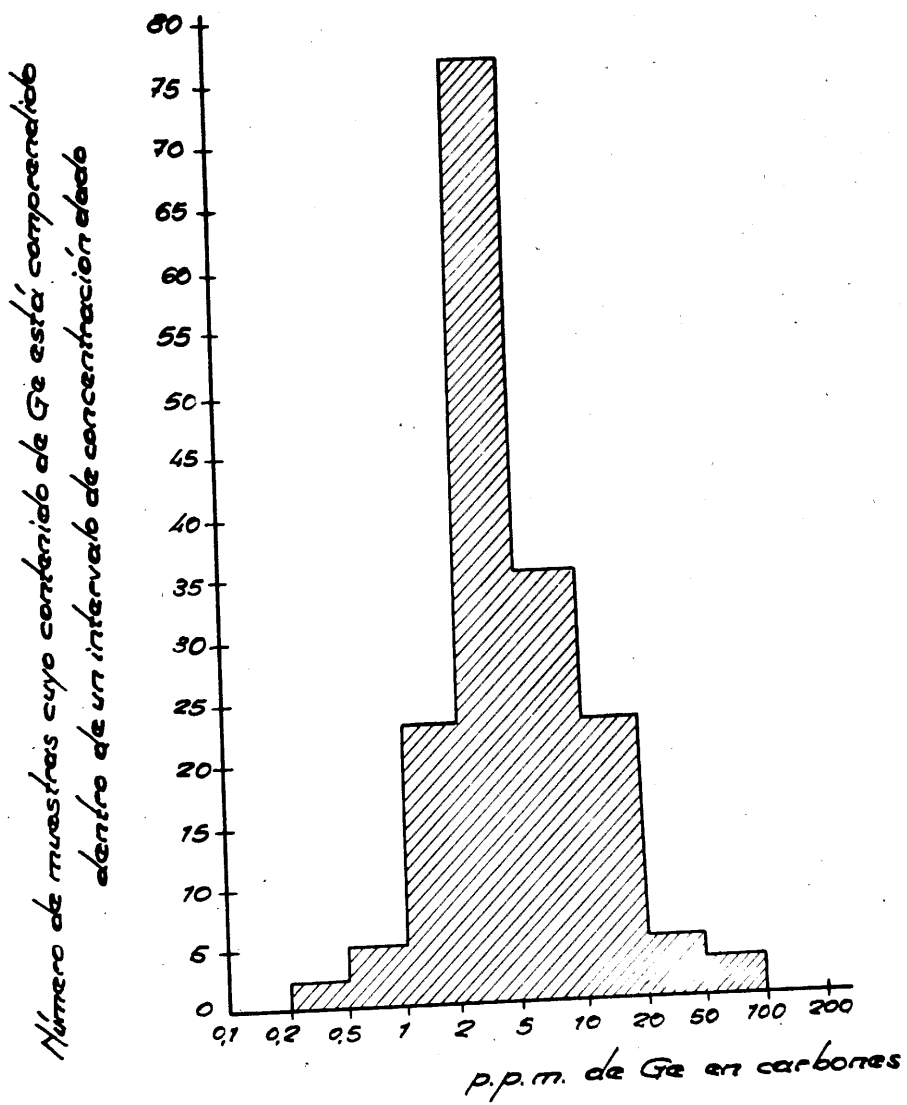


FIGURA 20.- Histograma de frecuencias de los valores del contenido de germanio en carbones.

nitos y hullas en España (+). Los valores obtenidos se dan en el CUADRO 5.

CUADRO 5. Concentración media de germanio en carbones minerales.

	Valor medio (p.p.m.)	Desv.típica (p.p.m.)	Interv.confianza del 95% (p.p.m.)
Ge en carbón...	3,5	0,95	3,5 $\pm$ 1,8
Ge en cenizas de carbones....	29,0	11,0	29,0 $\pm$ 21,5

-----

(+). Estadística general de producción, importación y distribución directa de carbones minerales.- Ministerio de Industria (1.960).

2. TABLA XVII. RESUMEN DE LOS VALORES OBTENIDOS PARA LA CONCENTRACION DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES.

TIPO	CLASE DE CARBON	PROVINCIAS	NUMERO DE MUESTRAS	INTERV. CONC. Ge EN CENIZAS (% Ge. 10 <sup>-4</sup> )	VALOR MEDIO	INTERV. CONC. Ge EN CARBON (% Ge. 10 <sup>-4</sup> )	VALOR MEDIO	VALOR MEDIO CONC. DE Ge EN CLASES DE CARBON (% Ge. 10 <sup>-4</sup> )	
								En cenizas	En carbón
I	LIGNITOS	BALEARES	7	0,0 - 15	6	0,0 - 3,6	1,5	15,4	2,25
		BARCELONA	10	0,0 - 49	15	0,0 - 3,0	1,1		
		LERIDA	8	0,0 - 23	8	0,0 - 3,5	0,9		
		TERUEL	12	0,0 - 72	19	0,0 - 7,7	3,6		
		OTRAS PROVINCIAS	5	0,0 - 16	5	0,0 - 3,0	0,9		
II	HULLAS	CIUDAD REAL	17	0,0 - 336	74	0,0 - 79,7	16,7	36,0	4,1
		LEON	21	0,0 - 70	20	0,0 - 5,3	1,8		
		OVIEDO	106	0,0 - 530	35	0,0 - 81,0	3,0		
		OTRAS PROVINCIAS	9	0,0 - 57	23	0,0 - 3,6	1,3		
III	ANTRACITAS	LEON	14	0,0 - 25	7	0,0 - 4,5	1,9	8,5	1,9
		PALENCIA	10	0,0 - 35	16	0,0 - 6,0	2,3		
		OTRAS PROVINCIAS	6	0,0 - 26	9	0,0 - 4,5	1,8		

3. DISTRIBUCION DEL GERMANIO EN EL CARBON.

Una de las características fundamentales del hecho geoquímico de la concentración del germanio en los carbones minerales es su irregular distribución.

A) Distribución del germanio dentro de las capas de carbón.

Como se indico, en el apartado 6 de la Revisión Bibliográfica sobre la Concentración de Germanio en Carbones Minerales, se admite, de modo general, la distribución no uniforme del germanio en las capas de carbón, ya que tiende a concentrarse en el techo y en el muro o en ambos.

Ese hecho ha sido confirmado en un número elevado de las muestras por nosotros estudiadas, pero no de un modo general.

En las muestras de hulla estudiadas de la capa 2ª CARBONE-RO, del paquete de Generalas (TABLA IX), se observaron muy pequeñas variaciones de la concentración de germanio, a lo ancho de dicha capa, manteniéndose dicha concentración prácticamente uniforme en toda ella y en ocasiones es ligeramente superior en el centro de la misma.

Son de destacar, a este respecto, las muestras analizadas de las capas 1ª bis y 3ª de la mina Asdrúbal, de la cuenca de Puertollano, bastante enriquecidas en germanio, TABLA XIII, en las que se observa una variación gradual de la concentración de dicho elemento a lo ancho de ambas capas, sin



que su centro sea, por tanto, más pobre en germanio que los dos laterales, sino que es varias veces mayor que uno de ellos.

B) Variación regional de la concentración de germanio.

En las TABLAS XVIII a XX, se han recogido las variaciones de la concentración de germanio en muestras de hulla de distintas capas, tomadas en diversos puntos de la zona a través de la cual se extienden dichas capas.

Los intervalos de valores, indicados en la TABLA XVIII, correspondientes al Pozo Santa Eulalia, están representados por valores medios extremos de los individuales hallados para las distintas partes de las capas, en las diversas plantas en explotación; alguno de ellos son de hasta 60 p.p.m. de Ge. Igualmente los valores dados para la mina Asarúbal (TABLA XX) son valores medios de los hallados para las distintas partes de esas capas.

Existen, pues, grandes fluctuaciones en la concentración de germanio a lo largo de las capas de carbón, incluso entre puntos poco distantes. Este hecho ha sido observado igualmente por numerosos investigadores en carbones de diversos países.

-----

TABLA XVIII. Variación regional del contenido de germanio en muestras de hulla de las CAPAS 1ª y 2ª GENERALAS, del paquete de Generalas.

Procedencia de la muestra	% de Ge en carbón ( $10^{-4}$ )	
	1ª Generala	2ª Generala
SOLVAY Y CIA. (Pola de Siero)	- - -	3,9
POZO SANTA EULALIA (Langreo)	7,0 - 15,0	9,6 - 25,3
POZO FONDON (Sama)	5,4	2,0
HULLERAS DEL TURON, S.A. (Turón)	- - -	2,3
INDUSTRIAL ASTURIANA, S. (Aller)	0,0 - 2,4	2,0

TABLA XIX. Variación regional del contenido de germanio en muestras de hulla de Asturias.

CAPAS	% de Ge en carbón ( $10^{-4}$ )	
	Langreo	Aller
Escribana - Princesa	1,0	0,0 - 3,9
Angelita - Generala	7,2	0,0 - 3,0

TABLA XX. Variación regional del contenido de germanio en muestras de hulla de Puertollano (Ciudad Real).

CAPAS	% de Ge en carbón ( $10^{-4}$ )	
	Mina Asdrúbal	Mina La Extranjera
1ª	3,2	10,4
2ª	9,1	4,3
3ª	38,0	21,4

-----

#### 4. RELACION ENTRE EL CONTENIDO DE GERMANIO Y DE CENIZAS EN LOS CARBONES MINERALES.

##### A) Consideraciones generales.

Dicha relación dependerá, naturalmente, de la distribución del germanio, en los carbones, entre la substancia carbonosa pura y la parte mineral.

Como se indicó en 5 de la Revisión Bibliográfica sobre la Concentración de Germanio en Carbones Minerales, la mayor parte de los investigadores señalan una estrecha vinculación del germanio a la materia orgánica del carbón, con la que, al parecer, forma humatos de germanio; una parte del contenido de dicho elemento en el carbón, sin embargo, suele estar asociada a la materia mineral.

En la TABLA XXI, se ha establecido una relación entre determinados intervalos del porcentaje de cenizas y los tanto por ciento de muestras de hulla con una concentración de germanio en el carbón superior a 2, 4, 8 p.p.m. Con los valores obtenidos se han representado los histogramas de frecuencias correspondientes (FIGURA 21).

De la consideración de los valores hallados, se deduce:

1º. Parece indudable que el germanio no está ligado en los carbones ni a la materia orgánica sola ni a la substancia mineral.

2º. El porcentaje de muestras de carbones, con bajo conteni

TABLA XXI. Relación entre el contenido de Ge y la cantidad de cenizas en hullas.

Intervalo del % cenizas	Número total muestras	% de muestras con una conc. de Ge en carbón superior a		
		2 p.p.m.	4 p.p.m.	8 p.p.m.
0-5	18	50,0	22,2	11,1
5-10	38	71,1	39,5	21,1
10-15	23	73,9	56,6	52,2
15-20	23	78,3	56,5	26,1
20-25	17	94,1	52,9	23,5
25-35	13	84,6	38,5	15,4
35-45	16	81,2	31,3	6,3

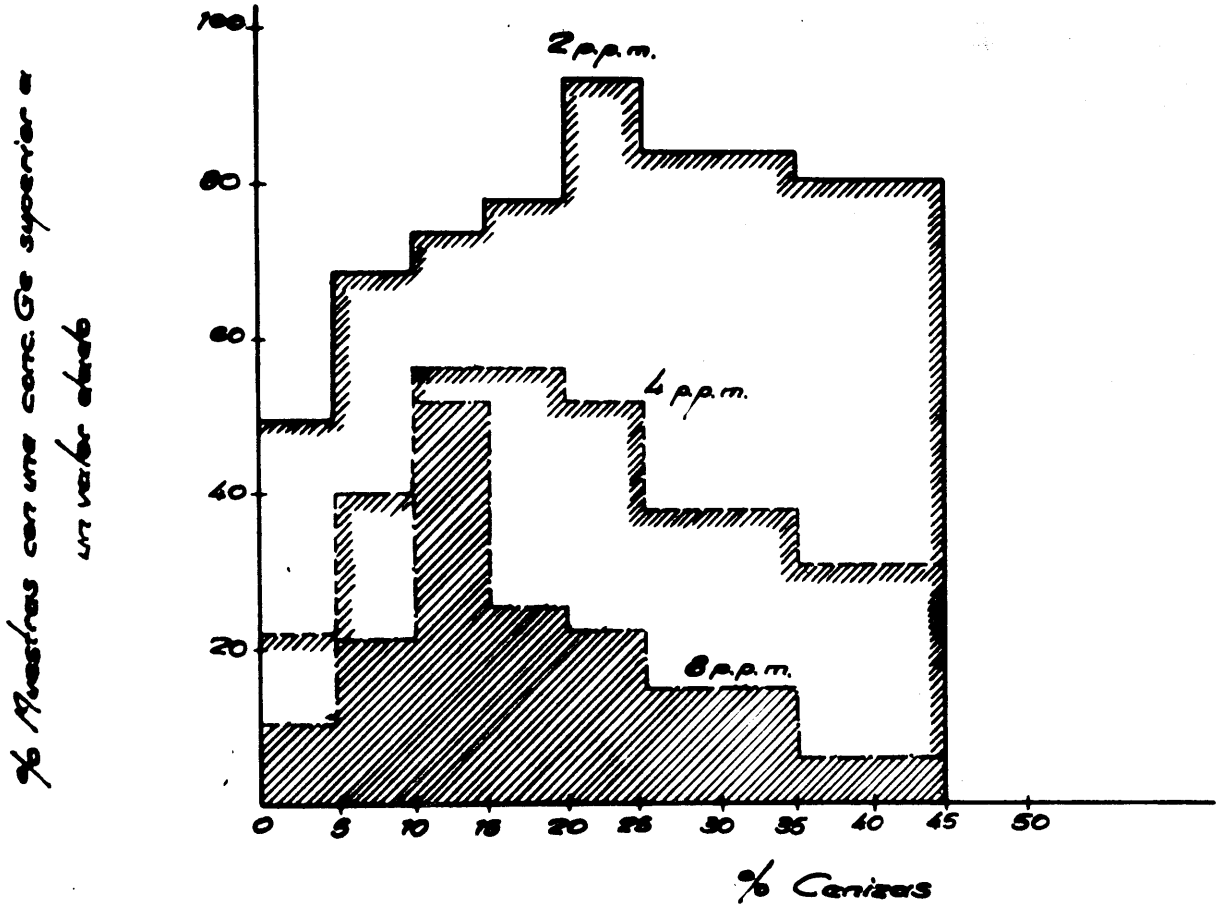


FIGURA 21.- Relación entre el contenido de Ge y la cantidad de cenizas en hullas.

do en cenizas, enriquecidas con cantidades crecientes de germanio, disminuye mucho menos rápidamente y de un modo más gradual que el correspondiente a muestras de carbones ricas en cenizas. Este hecho parece indicar una mayor vinculación del germanio a la materia orgánica que a la sustancia mineral, para los carbones enriquecidos en germanio.

3º. El mayor porcentaje de muestras conteniendo concentraciones de germanio altas corresponden a hullas que contienen del 10 al 15% de cenizas.

Hemos de indicar que dado el número, no muy grande, de muestras de carbones con concentración de germanio suficientemente elevada para realizar el estudio anteriormente indicado, las conclusiones que de él puedan deducirse ofrecen las reservas pertinentes.

-----

B) Concentración de germanio asociada a los minerales sulfurados secundarios del carbón.

La pirita se suele encontrar en el carbón y, en ocasiones, en gran concentración, normalmente en forma de nódulos. Este es el caso de ciertos lignitos de la provincia de Teruel, que vamos a considerar a continuación.

Dado que el germanio se encuentra, a veces, en concentraciones relativamente altas en ciertos sulfuros minerales, como la blenda, algunos investigadores se han planteado la cuestión de si parte del germanio contenido en los carbones sería aportado por las piritas.

En la TABLA XXII, se dan los valores obtenidos para la concentración de germanio en muestras de lignitos todo-uno (muestras A) y los hallados para los nódulos de pirita separados de dichas muestras (muestras B).

De la consideración de dicha tabla de valores se deduce que, en las muestras con mayor contenido en germanio, las cantidades del mismo aportadas por la pirita son más pequeñas que en aquellas muestras de baja concentración de germanio. El papel, pues, que parece desempeñar el germanio de las piritas en el enriquecimiento de los carbones, en el citado elemento, es poco importante.

-----



TABLA XXII. Contenido de germanio en nódulos de pirita de las cajas de lavado de ciertas explotaciones de lignito de la provincia de Teruel.

Muestra	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	% de Ge en pirita( $10^{-4}$ )	Indicaciones
T-1A	3,0		Carbón todo-uno. Coto Minero de Utrillas.
T-1B		2,0	Nódulos de pirita. Coto Minero de Utrillas.
T-2A	7,2		Carbón todo-uno. Cañada, S.A. (Alloza).
T-2B		1,2	Nódulos de pirita. Cañada, S.A. (Alloza).
T-3A	3,3		Carbón todo-uno. Mina Rosa Cinta (Oliete).
T-3B		1,2	Nódulos de pirita. Mina Rosa Cinta (Oliete).
T-5A	4,8		Carbón todo-uno. Mina Andorrana (Andorra).
T-5B		2,1	Nódulos de pirita. Mina Andorrana (Andorra).
T-6A	3,0		Carbón todo-uno. Mina Innominada (Ariño).
T-6B		1,0	Nódulos de pirita. Mina Innominada (Ariño).

C) Posibilidades de explotación del germanio en carbones de España.

Puesto que, al parecer, el germanio se encuentra en los carbones fundamentalmente asociado a la materia orgánica y que, por otra parte, se suele acumular en el techo y muro de las capas de carbón, el germanio puede concentrarse, previamente a la incineración del carbón, por minado selectivo y eliminación de las sustancias minerales extrañas (pizarras, calcita y pirita, fundamentalmente), por lavado del mismo.

La concentración mínima de germanio en cenizas de carbones, señalada con valor de recuperación (78), es del 0,05%.

Teniendo en cuenta los procesos de concentración, antes indicados; las curvas de lavabilidad, publicadas por el Instituto del Carbón (+), y las características mineralógicas de los carbones por nosotros estudiadas, podría pensarse en la posibilidad de explotación del germanio en los carbones del techo de la capa 3ª de la mina Asdrúbal de Puertollano; del muro de la capa 2ª Generala, planta 4ª, del Pozo Santa Eulalia, Asturias, y de la capa Madama Norte, del Grupo Pumarabule, de Asturias.

Sin embargo, en Asturias los carbones estudiados que presentan un alto contenido de germanio están muy localizados, afectando a solo una pequeña zona en el Pozo de Santa Eulalia y, posiblemente también, en el Grupo Pumarabule y no

---

(+). Bol. Inform. Inst. Nac. Carbón, 5, 9-10, 1.952.

creemos pueda resultar interesante económicamente la recuperación directa del germanio de esos carbones. No obstante, puesto que, además, desconocemos si los carbones de otras minas no estudiadas, de esa provincia, han sufrido procesos similares de enriquecimiento, más o menos local, creemos sería de interés dirigir la atención a los holli- nes y otros productos resultantes de quemar el carbón, en ciertas instalaciones industriales, en los que el germanio volatilizado podría acumularse en concentraciones muy superiores a las existentes en el carbón original.

En cambio, en la cuenca de Puertollano, con las opas de carbón muy poco torturadas por los plegamientos, aunque el número de muestras estudiado es muy reducido, el proceso de enriquecimiento en germanio parece haber afectado a una zona más amplia. Ha sido nuestro deseo el realizar un estudio completo de los carbones de las distintas concesiones mineras de esta cuenca tan prometedora, desde el punto de vista aquí considerado. Desgraciadamente, la escasa colaboración que hemos encontrado por parte de las Empresas explotadoras y circunstancias de tipo catas- trófico han impedido nuestros deseos.

-----

V. CONTENIDO DE GERMANIO

EN

DIVERSAS SUBSTANCIAS

1. CONCENTRACION DE GERMANIO EN DIVERSAS SUBSTANCIAS  
RELACIONADAS CON LOS CARBONES MINERALES.

En la TABLA XXIII, se han recogido los resultados de aná lisis de diversas substancias que, por tener una relación más o menos directa con la investigación realizada en este trabajo, hemos crído de interés adjuntar. Se trata de dos muestras de turba; un aceite mineral, que mana, en for ma de goteo continuo, de la última galería en explotación, en la actualidad, de la mina Fortuna de Hulleras del Turón, S.A.; una muestra de asfalto; un lignito-azabache, y varias muestras de cenizas procedentes de diversas cen-  
trales térmicas.

En la consideración de la citada tabla de valores, sólo llamaremos la atención sobre la muestra de azabache que contiene 7,7 p.p.m. de germanio en carbón, mientras que una muestra de lignito ordinario estudiada, de igual lo-  
calización, no contiene germanio (ver TABLA III).

-----

TABLA XXIII. Contenido de germanio en diversas sustancias relacionadas con los carbones minerales.

Muestra	Cenizas (%)	% de Ge en cenizas	% de Ge en carbón( $10^{-4}$ )	Indicaciones
GR-A	23,96	0,0000	0,0	Turba del Padul (Granada).
AL-A	2,00	0,0000	0,0	Turba de Roquetas (Almería)
O-A			0,0	Aceite mineral de Hulleras de Turón.
SO-A			1,0	Asfalto de Fuentetoba (Soria).
T-7B	10,70	0,0072	7,7	Azabache de Castellote (Teruel).
LC-A		0,0008		Cenizas de lignito de central térmica (La Coruña).
T-A		0,0000		Cenizas de lignito de central térmica (Teruel).
T-B		0,0006		Cenizas de lignito de central térmica (Teruel).
LE-A		0,0002		Cenizas de antracita de Malpás (Lérida).

## 2. CONTENIDO DE GERMANIO EN MUESTRAS DE CINABRIO DE LAS MINAS DE ALMADEN.

Hemos creído de interés incluir en este trabajo, aunque se aparte del tema principal tratado en él, un estudio sobre el contenido de germanio en minerales de cinabrio de Almaden (Ciudad Real).

El germanio ha sido detectado, por algunos investigadores, en diversos sulfuros (blenda, wurtzita, calcocita, calcopirita, marcasita, etc.). Sin embargo, sobre la determinación de dicho elemento en cinabrio no hemos encontrado ningún dato en la bibliografía, salvo una referencia a ciertas determinaciones espectrográficas, no publicadas, del Chemical Laboratory of the U.S. Geological Survey, que se ñalan que el germanio está presente en algunas muestras de cinabrio y metacinabrio, en cantidades de hasta unas décimas por ciento; también parece ser que ese Laboratorio ha realizado algunos análisis de hollines de las retortas de mercurio, de diversas procedencias, pero ninguna de las pruebas realizadas dieron valores positivos de germanio.

Consideramos, por ello, de interés investigar el contenido de germanio en diversas muestras de cinabrio de las Minas de Almaden y de hollines procedentes de los hornos de dichas minas. Los valores obtenidos se dan en la TABLA XXIV.

TABLA XXIV. Contenido de germanio en muestras de cinabrio de Minas de Almaden.

Muestra Nº	Variedades (+)	% de Hg (+)	% de Ge (10 <sup>-4</sup> )
1	Cinabrio amorfo	70 á 80	1,8
2	Cuarcita blanca con mucho SHg	30 á 36	2,7
3	Id id " poco "	14 á 18	3,0
4	Id oscura " mucho "	35 á 40	1,8
5	Id id " poco "	20 á 25	1,5
6	Id blanca " pintas "	2 á 4	7,0
7	Id id sin id "	0,1 á 0,5	7,2
8	Id oscura con id "	0,5 á 1	1,5
9	Id id sin id "	0,02 á 0,5	1,8
10	Hollín de tostación	—	6,0

(+) Según datos suministrados por Minas de Almaden.



Es de destacar el hecho de que las muestras con mayor contenido en germanio no sean las más ricas en mercurio, como cabría esperar; parece existir, por otra parte, alguna relación entre el contenido en germanio y el hecho de que la cuarcita impregnada de cinabrio sea oscura.

-----

CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

En este ESTUDIO, además de una memoria del trabajo experimental realizado sobre el CONTENIDO DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES ESPAÑOLES, se incluyen revisiones bibliográficas completas sobre CONCENTRACION DE GERMANIO EN CARBONES MINERALES y sobre METODOS DE DETERMINACION DE GERMANIO EN CARBONES Y PRODUCTOS DERIVADOS.

### I.

A) Se han puesto a punto métodos analíticos de descomposición, destilación y determinación espectrofotométrica de germanio en carbones minerales; métodos de determinación de dicho elemento en nódulos de pirita, y en sedimentos síliceos.

B) Se propone un método de determinación química de germanio en cinabrio y en cuarcitas con vetas e impregnaciones del mismo.

### II.

A) Es objeto de estudio la concentración de germanio en 43 muestras de lignito de las principales zonas lignitíferas de España, en explotación, así como 17 muestras correspondientes a pequeños lechos aislados de lignito de las pro-

vincias de Granada y Badajoz.

B) La concentración media, establecida estadísticamente, en lignitos y cenizas de los mismos, en España, es de 2,25 y 15,5 p.p.m., respectivamente.

C) Se encontraron cantidades apreciables de germanio en una muestra de lignito de la provincia de Granada, que se presenta en forma de pequeños lechos, aislados en el seno de margas yesíferas.

### III.

A) Son analizadas y estudiadas 153 muestras de hulla, distribuidas según las principales zonas hulleras de España.

B) Estadísticamente, se han hallado los valores medios de la concentración de germanio en hullas y en sus cenizas, siendo respectivamente de 4,1 y 36,0 p.p.m.

C) Se encontraron valores de la concentración de germanio de hasta 81 p.p.m. de Ge en carbón en hullas de la cuenca de Puertollano y cuenca central de Asturias, zonas que son especialmente objeto de estudio en este trabajo.

D) Se establecen hipótesis sobre las causas de enriquecimiento del germanio en los carbones de las cuencas anteriormente citadas.

### IV.

A) Son objeto de estudio 30 muestras de antracita de las zonas carboníferas de las provincias de Córdoba, León,

Oviedo, Palencia y Lérida.

B) Los contenidos medios de germanio en las antracitas de España y en sus cenizas son de 1,9 y 8,5 p.p.m., respectivamente.

#### V.

A) Se establecen también, estadísticamente, los valores medios de la concentración de germanio en los carbones, en general, y en sus cenizas, para España, obteniéndose 3,5 y 29,0 p.p.m., respectivamente.

B) Se hacen consideraciones generales sobre la distribución del germanio dentro de las capas de carbón y sobre la variación regional de la concentración de dicho elemento en distintas cuencas de España.

C) La relación entre el contenido de germanio y de cenizas, en los carbones, es también objeto de un estudio especial, considerándose la posible aportación de germanio por los minerales sulfurados secundarios, contenidos en el carbón.

D) Igualmente, se consideran las posibilidades de explotación del germanio en carbones de España.

#### VI.

A) Son analizadas varias muestras de substancias relacionadas con los carbones minerales.

B) Se ha considerado de interés incluir en este trabajo un

estudio del contenido de germanio en minerales de cinabrio y en hollín de las Minas de Almadén.

---

EL DESCUBRIMIENTO DE CANTIDADES, RELATIVAMENTE ALTAS, DE GERMANIO DE POSIBLE INTERES INDUSTRIAL, HA SIDO PARA NOSOTROS EL MAYOR LOGRO DE LA PRESENTE INVESTIGACION.

---

## BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. E. Abbolito: Investigación de germanio en lignitos de Umbría por métodos de rayos X.- Periodico mineral (Roma), 29, 9-18, 1.960.
2. H.E. Ahrens: "Spectrochemical Analysis", Cambridge Mass., Addison-Wesley Press, 1.950. Pag. 216.
3. I.P. Alimarin: Métodos químicos para la determinación de germanio en cenizas de carbones y residuos industriales. Trudy Vsesoyuz.Konferentsii Anal.Khim., 2, 371-92, 1.943. Chem.Abs., 39, 3494, 1.945.
4. I.P. Alimarin y O.A. aleksewa: Determinación de germanio en cenizas de carbón con tanino.- J.Appl.Chem., U.S.S.R., 13, 1393-9, 1.940; Chem.Abs., 35, 4179, 1.941.
5. I.P. Alimarin y B.N. Ivanov-Emin: Descomposición de las cenizas de carbón para la determinación de germanio.- J. Appl.Chem., U.S.S.R., 13, 951-5, 1.940; Chem.Abs., 35, 1966, 1.941.
6. I.P. Alimarin, B.N. Ivanov-Emin, O.A. Medvedeva y G.Y. Yanovskaya: Determinación de germanio en cenizas de carbón y otros residuos industriales.- Zavod.Lab., 9, 271, 1.940. Chem.Abs., 34, 5623, 1.940.
7. H. Almond, H.E. Crowe y C.E. Thompson: Determinación rápida de germanio en carbón, suelos y rocas.- Geol.Survey Bull. 1036-B, 1.955.
8. N.V. Arnautov: Determinación espectrográfica de germanio en cenizas de carbón.- Izvest.Vostochn.Filial.Akad.Nauk. S.S.S.R., 1, 49-52, 1.957; Chem.Abs., 52, 4392, 1.958.
9. N.V. Arnautov: Determinación de germanio en cenizas de carbón por analisis espectral.- Materialy 3-ci(Tret'ei) Nauch.-Tekh.Konf.Molodykh Uchenykh, Akad.Nauk. S.S.S.R., Sibirsk.



- Otdel., Novosibirsk 1.957, 59-62 (Pub. 1.960); Chem.Abs., 56, 6270, 1.962.
10. K.Asai: Estudio petrográfico de carbones japoneses.- Proc.Internatl.Comm. Coal Petrol., 1, 51-9, 1.954.
  11. K. Asai y M. Inagaki: Germanio y galio en carbones.- *Kagaku no Ryoiki* (J.Japan Chem.), 6, 724-30, 1.952; Chem. Abs., 47, 6113, 1.953.
  12. K.V. Aubrey: Germanio en carbones británicos.-Fuel, 31, 429-37, 1.952.
  13. K.V. Aubrey: Germanio en algunos productos residuales del carbón.- Nature, 176, 128-9, 1.955.
  14. K.V. Aubrey: El germanio en carbones y en algunos de sus productos residuales.- Rev.ind.minérale 1.958 Spec., julio, 15, 51-64.
  15. K.V. Aubrey y K.W. Payne: Volatilización del germanio durante la incineración del carbón.-Fuel, 33, 20-5, 1.954.
  16. N.N. Bannerjee y B.A. Collis: Analisis rápido de cenizas de carbón y pizarras bituminosas por métodos colorimétricos.- Fuel, 34, 71-83, 1.955.
  17. F.A. Baryshnikov, I.L. Ruzinova y V.Y. Fedosova: Método de determinación de germanio en el carbón.- Izvest.Sibir. Otdel., Akad.Nauk. S.S.S.R., 1.959, 5, 75-80; Chem.Abs., 54, 7426, 1.960.
  18. I. Benko y G. Szádeczky-Kardoss: Determinación espectrográfica de elementos traza en cenizas de carbón.- Magyar Kém.Folyóirat, 63, 78-84, 1.957; Chem.Abs., 52, 12366, 1.958.
  19. I. Bertetti: Presencia de galio y germanio en algunos carbones italianos.- Atti accad. ligure sci e lettere, 11, 53-8, 1.954.
  20. L.K. Bradacs, I.M. Ladenbauer y F. Hecht: Determinación

de germanio con la ayuda de un isótopo radiactivo del germanio.- Mikrochim. Acta, 1.953, 229-43.

21. I.A. Breger y J.M. Schopf: Germanio y uranio en restos vegetales carbonizados de pizarras negras del Devónico superior.- Geochim. et Cosmochim. Acta, 7, 287-93, 1.955.
22. A.C. de Brito: Estudio espectrográfico de las cenizas de lignitos portugueses.- Rep. Port. Estudos, notas e trabalhos serv. fomento mineiros, 10, 251-62, 1.955.
23. A.N. Bronshtein, T.I. Sendul'skaya y M.Y. Shpirt: Determinación de germanio y galio con carbones por un método espectral.- Zavod. Lab., 26, 973-4, 1.960; Chem. Abs., 55, 8813, 1.961.
24. M.V. Bunina: La zona carbonífera de Ubagansk en la cuenca hullera de Turgaisk.- Trudy Ob'edinennoi Kustanaiskoi Nauch. Sessii Posvyashennoi Problemam Turgaisk, Regional.- Ekon. Kompleksa, 2, 290-304, 1.958; Chem. Abs., 54, 24179, 1.960.
25. J.R. Butler: Afinidades geoquímicas de algunos carbones de Svalbard (Spitzberg).- Kong. Ind.-, Handverk-, Skipsfart dept., Norsk Polarinst., Skrifter, 96, 1-26, 1.953 (en inglés).
26. W.J. Campbell y H.F. Carl: Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X. Determinación de germanio en carbones y en cenizas de carbones.- Anal. Chem., 29, 1009-17, 1.957.
27. G.G. Carlsson y A. Larsson: Determinación espectrográfica de elementos raros en cenizas de coque y en aceros.- Jernkontorets Ann, 138, 737-43, 1.954; Chem. Abs., 49, 3728, 1.955.
28. "Chemical Research, 1.938-46". H.M. Stationery Office, Londres. Pag. 30.
29. "Chemical Research, 1.947". H.M. Stationery Office, Londres.

30. R.C. Chirnside: Metalurgia del germanio.- Times Rev. of Ind., 4, 20-2, 1.950.
31. R.C. Chirnside y H.J. Cluley: Germanio a partir del carbón. Una fuente británica de germanio para su utilización en válvulas.- G.E.C. Journal, 19, 94-100, 1.952.
32. M. Clasing: Importancia de algunos metales raros en la moderna tecnología.- Metal, 14, 697-702, 1.960.
33. H.J. Cluley: Determinación de germanio. II. Determinación Absorciométrica con fenilfluorona. III. Determinación de germanio en hollines, carbón y coque.- Analyst, 76, 523-36, 1.951.
34. Consolidated Research Laboratory for Coal, Inc. Brit. 733,241, julio 6, 1.955; Recuperación del germanio a partir del carbón.
35. W.T. Cooke: Existencia de galio y germanio en algunas cenizas de carbón.- Trans. Roy. Soc. South Australia, 62, 318-19, 1.938.
36. -R.C. Corey, J.W. Myers, C.H. Schwartz, F.H. Gibson y P. J. Colbassani: Existencia y determinación de germanio en cenizas de carbones de centrales térmicas.- U.S. Bur. Mines, Bull., 575, 68 pags. 1.959.
37. E. Cornec: Estudio espectrográfico de cenizas de plantas marinas.- Comptes rend. des Séances de l'Acad. des Sciences, 168, 513, 1.919.
38. R.H.A. Crawley: Fuentes de germanio en la Gran Bretaña. Nature, 175, 291-2, 1.955.
39. H.E. Crossley: Constituyente inorgánicos del carbón.- J. Inst. Fuel, 20, 94-5, 1.947.
40. H.E. Crossley: Existencia y significación de ciertos constituyentes raros del carbón. Sec. 3, Tesis. Universidad de Londres, 1.949.

41. D.K. Das: Presencia de germanio en carbón de la zona carbonífera de Talchir, Orissa.- Quart.J.Geol., Mining Met.Soc. India, 30, 235-6, 1.958.
42. L.M. Dennis y E.B. Johnson.- J.Amer.Chem.Soc., 45, 1380, 1.923.
43. L.M. Dennis y J. Papish.- J.Amer.Chem.Soc., 43, 2131, 1.921.
44. Dept.Sci., Ind. Research. Londres. Fuel Research 1.949-50. 1.951.
45. C.C. Downie: Humos y hollines metalúrgicos.- Mining Mag., 86, 80-3, 1.952.
46. A.I. Egorov y S.K. Kalinin: Distribución del germanio en carbones de Kazakhstan.- Acad.Sci. U.R.S.S. Comptes Rendus (Doklady), 24, 925-6, 1.940.
47. A.I. Egorov y S.K. Kalinin: Distribución del germanio.- Compt. rend.acad.sci. U.R.S.S., 26, 925-6, 1.941.
48. V.M. Ershov: Relación entre el germanio y la materia orgánica en carbones fósiles.- Geokhimiya, 1.958, 605-6; Chem.Abs., 53, 6000, 1.959.
49. V.M. Ershov y A.I. Shcheglova: Germanio en las aguas de las minas de la cuenca hollera de Kizelov.- Geokhimiya, 1.958, 4, 389-90; Chem.Abs., 53, 3550, 1.959.
50. I.L. Ettinger: Desactivación natural de los carbones. Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R. y Otdel.Tekh.Nauk, Met. i Toplivo 1.961, 6, 159-67; Chem.Abs., 56, 9019, 1.962.
51. A.E. Fersman: Geoquímica, Leningrado, 1.933; citado en R.C. Wells, "Análisis de rocas y minerales", U.S.Geol. Survey Bull. 878, 1.937. Pag. 4(Tabla).
52. M. Fleischer y J.O. Harder: Geoquímica del germanio.- U.S.Atomic Energy Comm. TID-5212, 93-105.

53. J.S. Forrest, A.<sup>o</sup> Smith y J.M. Ward: Germanio en la planta de calderas de centrales térmicas.- *Nature*, 75, 558, 1.955.
54. J.A.C. Fortescue: Germanio y otros elementos traza en algunos carbones del W. del Canadá.- *Am.Mineralogist*, 39, 510-19, 1.954.
55. W.J. Frederick, J.A. White y H.E. Biber: Determinación de germanio en carbón, cenizas de carbón y hollines.- *Anal. Chem.*, 26, 1328-30, 1.954.
56. E. Frenay y C. Ek: Algunos metales del futuro.- *Rev.universelle mines*, 15, 80-89, 1.959.
57. N.C. Ganguly y D.P. Dutta: Determinación espectrográfica de germanio en carbones.- *J.Sci.Ind.Research (India)*, 15B, 327-8, 1.956; *Chem.Abs.*, 51, 689, 1.957.
58. W. Geilmann y K. Brüngrer: Absorción de germanio por las plantas.- *Nachr.Ges.Wiss.Göttingen, Meth.-phys.Kl.*, 1.932, Heft 3, 249-53.
59. F.H. Gibson y W.A. Selvig: Elementos químicos raros en el carbón.- *U.S.Bur.Mines, Techn.Paper* 669, 23 pags., 1.944.
60. J. Gillis, J. Hoste y A. Claeys: Un reactivo específico del germanio, la fenilfluorona.- *Anal.Chim.Acta*, 1, 302-8, 1.947.
61. V.M. Goldschmidt: Existencia de germanio en carbones y productos carbonosos.- *Nachr.Ges.Wiss.Göttingen, Math.-phys. Kl.*, 1.930, Heft 3, 398-401.
62. V.M. Goldschmidt: Elementos raros en cenizas de carbones. *Ind.Eng.Chem.*, 27, 1100-1107, 1.935.
63. V.M. Goldschmidt: Principios de la distribución de elementos químicos en minerales y rocas.- *Chem.Soc.London Jour.*, 1.937, Pt. 1, 655-75.

64. V.M. Goldschmidt: Geoquímica. Oxford University Press 1.958.
65. V.M. Goldschmidt y Cl. Peters: Sobre la geoquímica del germanio.- Nachr.Ges.Wiss.Göttingen, Math.-phys.Kl., 1.933, Heft 3, 141-166.
66. V.M. Goldschmidt y Cl. Peters: Enriquecimiento de elementos raros en el carbón.- Nachr.Ges.Wiss.Göttingen. Math.-phys. Kl., 1.933, Heft.4, 371-387.
67. S.A. Gordon: La adsorción como medio de acumulación del germanio en los carbones.- Nauch.Trudy Moskov.Gorn.Inst., Sbornik, 27, 47-56, 1.959; Chem.Abs., 55, 11804, 1.961.
68. S.A. Gordon: Compuestos carbonilo de germanio.-Nauch. Trudy Moskov.Gorn.Inst., Sbornik, 27, 129-39, 1.959; Chem.Abs.,55, 19204, 1.961.
69. S.A. Gordon y A.G. Motina: La composición de la parte mineral de los carbones como un factor que caracteriza la acumulación del germanio.- Nauch. Trudy Moskov.Gorn.Inst., Sbornik, 27, 57-63, 1.959; Chem.Abs., 55, 7800, 1.961.
70. S.A. Gordon y F. Ya. Saprykin: Distribución del germanio y del galio en lignitos.- Nauch.Trudy Moskov.Gorn.Inst., Sbornik, 27, 13-25, 1.959; Chem.Abs.,
71. S.A. Gordon, K.Yu. Volkov y M.A. Menkovskii: Contenido de germanio en carbones.- Geokhimiya 1.958, 384-8; Chem.Abs., 53, 1679, 1.959.
72. Y. Gottfried y V. Yára: Detección de germanio en líquidos amoniacaes.- Chem.prumysl., 9, 471-2, 1.959; Chem. Abs., 54, 3920, 1.960.
73. Z. Gregorowicz: Método espectrográfico para la determinación de pequeñas cantidades de  $\text{GeO}_2$  en cenizas de lignitos.- Chem.Anal.(Warsaw), 3, 777-82, 1.958; Chem.Abs., 53, 8585, 1.959.
74. H. Haberlandt: Significación de los elementos traza en la

- investigación y tecnología moderna.- Mitt.chem.Forsch.- Inst.Ind.Österr., 2, N<sup>o</sup> 3, 4 pags., 1.948.
75. P.A. Hacquebart: Nomenclatura y clasificación de la petrografía del carbón.- Conferencia sobre el origen y constitución del carbón, Crystal Cliffs, Nueva Escocia, 1.950.
76. A. Hallam y K.W. Payne: Enriquecimiento de germanio en lignitos del Lias inferior de Dorset.- Nature, 181, 1008-9, 1.958.
77. J.E. Hawley: Contenido de germanio de algunos carbones de Nueva Escocia.- Econ.Geol., 50, 517-32, 1.955.
78. A.J.W. Headlee: Germanio y otros elementos en el carbón y posibilidades de su recuperación.- Trans.Am.Inst.Mining Met.Engrs., 196, Tech.Pub. 3661A ( en Mining Eng., 5, N<sup>o</sup> 10, 1011-21, 1.953.
79. A.J.W. Headlee y R.G. Hunter: Germanio en carbones del W. de Virginia.- West.Virginia Geol.Econ.Survey Rept. Invest., 8, 1-15, 1.951.
80. A.J.W. Headlee y R.G. Hunter: Elementos en cenizas de carbones y su significación industrial.- Ind.Eng.Chem., 45, 548-51, 1.953.
81. A.J.W. Headlee y R.G. Hunter: Características de los carbones del W. de Virginia. V.Elementos inorgánicos presentes en los carbones.- West Virginia Geol.Survey 13A, 36-122, 1.955.
82. F. Hegemann, K. Giesen y H. Kostyra.- Ber.deut.Keram.Ges., 36, 145-9, 1.959.
83. L. Horton y K.V. Aubrey: Distribución de elementos traza en el vitreno.- J.Soc.Chem.Ind., 69, Suppl. Issue 1, S41-S48, 1.950.
84. R.G. Hunter y A.J.W. Headlee: Analisis espectrográfico de carbón y cenizas de carbón.- Anal.Chem., 22, 441-5, 1.950.

85. M. Inagaki: Análisis espectroscópico de la materia inor  
gánica de los carbones. II.- J.Coal Research Inst., 2,  
262-8, 1.951.
86. M. Inagaki: Análisis espectroscópico de la materia inor  
gánica de los carbones. III.- J.Coal Research Inst., 2,  
379-88, 1.951.
87. M. Inagaki: Germanio en carbones japoneses.- J.Coal Inst.,  
3, 261-7, 1.952.
88. M. Inagaki: Elementos raros en carbones ja poneses. I.-  
Germanio.- J.Chem.Soc.Japan, Pure Chem.Sect., 74, 19-22,  
1.953.
89. M. Inagaki: Germanio a partir del carbón.- Japan, 4406('54),  
julio 19; Chem.Abs., 49, 10611, 1.955.
90. M. Inagaki: Recientes avances en la recuperación del ger  
manio.- J.Coal Research Inst.Japan. 5, 103-11, 1.954.
91. M. Inagaki: Manufactura del germanio.- J.Coal.Research  
Inst., 5, 326-34, 1.954.
92. M. Inagaki: Elementos raros en el carbón.- J.Coal Re-  
search Inst., 6, 419-25, 1.955.
93. M. Inagaki: Extracción del germanio a pa rtir del carbón.-  
U.S. 2,786,750, Mar. 26, 1.957; Chem.Abs., 51, 11978,  
1.957.
94. M. Inagaki, S. Moriya, T. Yamaguchi, K. Nakayama y K. Sa  
kai: Germanio en el carbón. VII. Recuperación del germa  
nio de hollines. 2.- Tanken, 7, 287-96, 1.956; Chem.Abs.,  
52, 1589, 1.958.
95. M. Inagaki, S. Moriya, T. Yamaguchi, K. Nakayama y K.  
Sakai: Germanio en el carbón. VIII. Recuperación del  
germanio de hollines. 3.- Tanken, 7, 319-26, 1.956; Chem.  
Abs., 52, 1589, 1.958.
96. M. Inagaki, S. Moriya, T. Yamaguchi, K. Nakayama y K.  
Sakai: Germanio a partir de hollines. I.- J.Coal Research



Inst., 7, 193-200, 1.956.

97. M. Inagaki, H. Oikawa, S. Moriya, T. Yamaguchi y T. Otsu: Germanio en carbón. I. Germanio en hollines y líquidos amoniacaes.- J. Coal Research Inst., 5, 359-66, 1.954.
98. M. Inagaki, H. Oikawa y S. Moriya: Germanio en carbón. V. Extracción del germanio de los líquidos amoniacaes. J. Coal Research Inst., 6, 234-8, 1.955.
99. V.G. Iyer y N. Sundaram: Germanio en cenizas de carbones.- Indian Mining J., 3, N<sup>o</sup> 9, 182-3, 1.955.
100. R.I. Jaffee, E.W. McMullen y B.W. Gonser.- Trans. electrochem. Soc. Preprint, 89-18, 1.946.
101. O.H. Johnson: Germanio y sus compuestos inorgánicos.- Chem. Reviews, 51, N<sup>o</sup> 3, 1.952.
102. J.N. Jones y J.M. Miller: Presencia de titanio y níquel en las cenizas de ciertos carbones.- Chem. and Ind., 11, 237, 1.939.
103. R. Jovanović: Producción de germanio en Yugoslavia.- Tehnika (Belgrado), 13, 1666d-1666f, 1.958; Chem. Abs., 53, 9960, 1.959.
104. H. Kakihana: Análisis espectrográfico cualitativo en hollines, principalmente del Japón. I. Los hollines contienen germanio.- J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect 70, 226-9, 1.949.
105. H. Kakihana: Análisis espectrográfico cualitativo en hollines, principalmente del Japón. III. Indio.- J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect 71, 145-8, 1.950.
106. V.S. Kaminskii y Ya. Leites: Método rápido de determinación de germanio en carbones.- Zavod. Lab., 26, 62, 1.960; Chem. Abs., 54, 9249, 1.960.
107. P. Kao: Extracción de germanio de los líquidos amonia

- cales de coquerías.- K'ó Hsüeh T'ung Pao, 1.957, 729; Chem. Abs., 54, 10725, 1.960.
108. S.M. Katchenkov: Concentración de germanio en el carbón. Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 61, 857-9, 1.948; Chem. Abs., 43, 2754, 1.949.
109. B.M. Kedrov: La predicción y busca del eka-silicio por D.I. Mendeleev.- Khim.Redkikh.Elementov Akad.Nauk S.S. S.R., 1, 7-17, 1.954; Chem.Abs., 49, 9974, 1.955.
110. D.S. Kim y Ha Sun Lee: Germanio. I. Contenido de germanio en varios minerales, hollines y cenizas de carbones.- Bull.Sci. Research Inst.(Corea), 4, Nº 1, 15-19, 1.959.
111. V.M. Kostrikin: Germanio en los suproduetos alquitranosos de coquerías.- J.Applied Chem. U.S.S.R., 12, 1449-54, 1.939.
112. I.A. Idzikowski y W. Trzebiatowski: Existencia de ciertos elementos traza en las cenizas de carbones bituminosos de Silesia.- Bull.acad.polon.sci., Ser.sci., Chim., géol. et geograph, 8, 225-33, 1.960; Chem.Abs., 55, 15244, 1.961.
113. M. Kranz y A. Witkowski: Determinación de germanio en hollines de fábricas de gas y en cenizas de carbones.- Koczniki Chem., 35, 381-3, 1.961; Chem.Abs., 55, 19202, 1.961.
114. T. Ku y Sun-Chün Ting: Determinación rápida de germanio en polvos, barros y escorias. I.- Fu-Tan Hsüeh Pao, Tzu Jan K'ó Hsüeh 1.956, 115-200; Chem.Abs., 55, 16278, 1.961.
115. F.H. Kunstmann y J.C. Hammersma: Existencia de germanio en carbones de Sudáfrica y productos derivados.- J.Chem. Met.Mining Soc.S.Africa, 56, Nº 1, 11-22, 1.955.
116. F.H. Kunstmann y E.F.E. Müller: Determinación absorciométrica de germanio con fenilfluorona.- Analyst, 84, 324-5, 1.959.

117. F. Leutwein y H.J. Rösler: Investigaciones geoquímicas de carbones del Paleozoico y Mesozoico en Alemania Central y del Este.- Freiberg Forsch. C19,, 1-196, 1.956.
118. F.M. Lever: Germanio y galio.- Metal Ind.(Londres), 80, 3-4, 1.952.
119. S.G. Lexow y E.P.P. Maneschi: Germanio en el carbón de Rio Turbio.- Anales asoc.quim.argentina, 38, 225-9, 1.950.
120. I.P. Lomashov: Algunas regularidades en la distribución del germanio en las zonas carboníferas.- Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 137, 692-4, 1.961; Chem.Abs., 55, 1.961.
121. J.M. López de Azcona y A. Camuñas Puig: Elementos traza en las cenizas de carbones asturianos.- Bol.Inst.Geol. y Min. de España, 60, 891-900, 1.948.
122. B.I. Losev, I.K. El'piner y A.N. Mel'nikova: Extracción de germanio del carbón.- U.S.S.R. 110,500, junio 21, 1.958; Chem.Abs., 52, 14141, 1.958.
123. B.I. Losev, A.N. Mel'nikova y I. El'piner: Halogenación y extracción de germanio del carbón en un campo de ondas ultrasónicas.- Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel.Tekh. Nauk 1.957, 9, 90-5; Chem.Abs., 52, 5790, 1.958.
124. B.I. Losev, M.A. Troyanovskaya y E.A. Bylyna: Efectos de la radiación sobre carbones suspendidos en agua y en Cl<sub>2</sub>C.- Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 120, 314-15, 1.958; Chem.Abs., 53, 10703, 1.959.
125. J.S. Machin y J. Witters: Germanio en humos y su determinación espectrográfica.- Illinois State Geol.Survey Circ., 216, 13 pags., 1.956.
126. M. Maleczki: Determinación polarográfica del contenido de germanio en cenizas.- Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, 2, 169-75, 1.958; Chem.Abs., 55, 1287, 1.961.
127. M. Malinek: Determinación espectrográfica de germanio en cenizas de alquitran.-Anal.Chim.Acta, 19, 502-4, 1.958.

128. S.M. Manskaya, T.V. Drozdova, T.V. Kravtsova, K.I. Tobelko: Biogeoquímica del germanio.- Geokhimiya, 1.961, 433-9; Chem.Abs., 55, , 1.961.
129. S.Mantea, M. Petrescu y V. Trita: Determinación espectrográfica de germanio en carbones minerales.- Acad. rep.populare Romine, Studii cercetari met., 4, 537-45, 1.959; Chem.Abs., 54, 18935, 1.960.
130. S. Mantea, N.Petrescu y M. Petrescu: Presencia de germanio en algunas hullas y lignitos de Rumanía.- Acad. rep.populare Romine, Studii cercetari met., 4, 548-66, 1.959; Chem.Abs., 54, 19340, 1.960.
131. J.W. Mellor: "A comprehensive treatment on inorganic and theoretical chemistry". Vol. VII. Longmans, Green and Co., 1.927.
132. J. Memel: Extracción del germanio de hollines.- Brit. 774,706, mayo 15, 1.957.
133. D.E. Mendeleev.- Ann., suplementband, VIII, Heft 2,196-206, 1.871.
134. M.A. Menskovskii y A.N. Aleksandrova: Determinación rápida de germanio en las cenizas de carbones minerales.- Zavod.Lab., 25, 161, 1.959; Chem.Abs., 54, 17842, 1.960.
135. T. Mielecki y T. Mroz: Contenido de germanio en humos de ciertas instalaciones industriales de Silesia.-Przeglad. Górniczy, 13, 145-7, 1.957; Chem.Abs.,51, 15921, 1.957.
136. G. Morgan y G.R. Davies: Germanio y galio en cenizas de carbones y en hollines.- Chem. and Ind., 717-21, 1.937.
137. G. Morgan y G.R. Davies: Germanio y galio en cenizas de carbones y en hollines.- J.Soc.Chem.Ind., 56, 717-21, 1.937 (según referencias de Gibson y Selvig, 59; Stadnichenko y colaboradores, 190, y Waring y Tucker, 213).
138. A. Moscovici, E. Balaes, C. Teodorescu y M. Fruchter:

Obtención de un concentrado de germanio a partir de los líquidos amoniacaes de coquerías.-Rev.Chim., 12, 508-11, 1.961.

139. A. Mrázek y Z. Vlasek: Germanio en los sedimentos de las cuencas del Sur de Bohemia.- Vestnik ustredniho Ustavu geol., 33, 74-5, 1.958; Chem.Abs., 52, 10826, 1.958.
140. B. Mukherjee y R. Dutta: Análisis espectrográfico de cenizas de carbones de la India.- Science and Culture, 14, 213-14, 1.948.
141. B. Mukherjee y R. Dutta: Germanio en cenizas de carbones de la India.- Science and Culture, 14, 538-9, 1.949.
142. B. Mukherjee y R. Dutta: Una nota sobre los constituyentes de las cenizas de carbones de la India, determinados espectroscópicamente.- Fuel, 29, Nº 8, 190-2, 1.950.
143. E.P. Mulikovskaya y O.N. Tolstikhin: Contenido de germanio en el agua de algunas fuentes termales de Kamchatka.- Geokhimiya 1.958, 4, 392-5; Chem.Abs., 53, 3550, 1.959.
144. J.H. Müller: Germanio en smithsonita y en aguas de la mina Hudson, Livingston Co., Kentucky.- Ind.Eng.Chem., 16, 604-5, 1.924.
145. M. Nádasy, A. Horváth y P. Takás: Obtención simultanea de  $GeO_2$  y catecol del alquitran y líquidos amoniacaes de fábricas de gas.- Magyar Kém.Lapja, 15, 294-7, 1.960; Chem.Abs., 55, 5916, 1.961.
146. C.K.N. Nair y K.S. Rajan: Extracción de germanio de minerales de la India.- J.Sci.Ind.Research (India), 13B, 37-43, 1.954.
147. V.A. Nazarenko, N.V. Levedeva y R.V. Ravitskava: Determinación de germanio en minerales, carbón y productos residuales industriales.-Zavod.Lab., 24, 9-13, 1.958; Chem.Abs., 52, 18081, 1.958.

148. J.A.R. Newlands.- Chem.News, 10, 59, 1.864.
149. H. Nishida: Determinación de pequeñas cantidades de germanio en lignitos y hullas.- Bunseki Kagaku, 5, 389-92, 1.956; Chem.Abs., 51, 13642, 1.957.
150. J.A. O'Connor.- Chem.Eng., 59, 154-6, 158-60 y 370-6, 1.952.
151. Y. Oka, T. Kanno, S. Ayusawa y K. Haga: Elementos raros en hullas bituminosas y en lignitos. I.Germanio en lignitos de las prefecturas de Miyagi Norte y Iwate Sur.- Bull.Research Inst.Mineral Dressing and Met., 11, 17-28, 1.955.
152. Y. Oka, T. Kanno, K. Haga y S. Suzuki: Elementos raros en lignitos. II.Distribución del germanio en zonas lignitíferas.- Nippon Kagaku Zasshi, 77, 1026-30, 1.956; Chem.Abs., 52, 994, 1.958.
153. Y. Oka, T. Kanno, S. Matsuo y K. Haga: Elementos raros en hullas bituminosas y en lignitos. III.Germanio en lignitos.- Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho, 12, 129-40, 1.956; Chem.Abs., 51, 11692, 1.957.
154. R.L. O'Neil y N.H. Suhr: Determinación de elementos traza en cenizas de lignitos.- Appl.Spectroscopy, 14, 45-50, 1.960.
155. K. Ono, Y. Inada y I. Konno: Utilización de lignitos que contienen germanio.- Bull.Research Inst.Mineral Dressing and Met. Tohoku Univ., 11, 159-64, 1.955; Chem. Abs., 50, 13405, 1.956.
156. M.U. Otte: Elementos traza en algunos carbones minerales de Alemania.- Chem.Erde, 16, 237-94, 1.953.
157. J. Pesek: Estudio petrográfico y geoquímico de una zona hullera cerca de Vranov (N. de Estribro, W. Bohemia).- Casopis Pro Mineral a Geol., 6, 443-7, 1.961; Chem. Abs., 56, 5027, 1.962.

158. E.S. Pilkington: Estudio de algunas fuentes australianas de germanio.- Australian J.Appl.Sci., 8, 98-111, 1.957.
159. G.J. Pitt y M.F. Fletcher: Determinación espectrográfica de germanio en carbón y en hollines.- Spectrochim. Acta, 7, 214-18, 1.955.
160. E.O. Pogrebetskii: Regularidad en la distribución del germanio en carbones de la cuenca del Donetz.- Zapiski Leningrad.Gorn.Inst., 35, Nº 2, 87-103, 1.959; Chem. Abs., 54, 6083, 1.960.
161. R. Powell, F.M. Lever y R.E. Walpole: Extracción y refinación del germanio y del galio.- J.Applied Chem. (Londres), 1, 541-51, 1.951.
162. P. Santrucek: Germanio en carbones de la cuenca de Cheb.- Vestnik ustred,ústavu geol., 33, 367-70, 1.958; Chem. Abs., 53, 1679, 1.959.
163. W. Radecker: Metales raros y su uso en metalurgia.-Chem. Tech.(Berlin), 2, 367-8, 1.950.
164. W. Radmacher y H. Hessling: Elementos traza en carbones y su determinación espectrográfica.- Z.anal.Chem., 167, 172-82, 1.959.
165. H. Ramage.- Nature, Lond., 119, 763, 1.927.
166. K. Rankama y T.C. Sahama: "Geoquímica". Chicago, Chicago University Press. 1.950. Capítulo 41.
167. V.M. Ratynskii: Enriquecimiento de germanio en carbones. Comp.rend.acad.sci. U.R.S.S., 40, 198-201, 1.943; Chem. Abs., 38, 6246, 1.944.
168. V.M. Ratynskii: El origen del germanio en el carbón. Compt.rend.acad.sci. U.R.S.S., 49, 119-22, 1.945 (en frances).

169. V.M. Ratynskii: Germanio en carbones.- Trudy Biogekhim. Lab.Akad.Nauk S.S.S.R., 8, 183-223, 1.964; Chem.Abs., 47, 7961, 1.953.
170. V.M. Ratynskii y L.E. Shterenberg: Relación entre el germanio y los componentes petrográficos de los carbones.- Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 130, 180-2, 1.960; Chem.Abs., 56, 6269, 1.962.
171. C.F. Reed: Recuperación de germanio a partir de productos carbonosos.- U.S. 2,898,188, agosto 4, 1.959; Chem. Abs., 53, 20763, 1.959.
172. Reports of Fuel Research Board, 1.935 y 1.936. H.M. Stationery Office, Londres.
173. F.M. Reynolds: Presencia de cromo, vanadio y otros elementos poco corrientes en ciertos carbones.- J.Soc.Chem. Ind., 67, 341-5, 1.948.
174. A.K. Rusanov, V.M. Alekseeva y N.V. Il'yasova: Determinación espectrográfica de germanio y otros elementos.- Zhur.Anal.Khim., 16(3), 284-291, 1.961.
175. M. Sakanoue: Arsénico, germanio y selenio en aguas de fuentes termales de Misasa, prefectura de Tottori, y determinación del ión fosfato en aguas de dichas fuentes.- Nippon Kagaku Zasshi, 81, 242-6, 1.960; Chem.Abs., 54, 15773, 1.960.
176. P. Santrucek: Germanio en zonas lignitíferas del distrito de Sokolov.- Vestnik ústredniho ústavu geol., 36, 75-8, 1.961; Chem.Abs., 55, 12819, 1.961.
177. J.A. Schleicher: Germanio en carbones de Kansas.- Univ. Kansas Publis.State Geol.Survey Kansas, Bull., 134, 161-79, 1.959.
178. J.A. Schleicher y W.W. Hambleton: Investigación espectrográfica de germanio en carbones de Kansas.- State Geol.Survey Kansas, Bull., 109, 113-24, 1.954.



179. W.A. Schneider y E.B. Sandell: Determinación fotométrica de trazas de germanio despues de su extracción con  $Cl_4C$ .- Mikrochim.Acta, 263-68, 1.954/2.
180. W. Schreiter: Recuperación del germanio.- Chem.Tech. (Berlin), 6, 141-8, 1.954.
181. P. Senise: Determinación analítica de germanio.- Selecta chim., 16, 63-79, 1.957.
182. I.V. Shmanenkov: Utilización del germanio y el estado de su industria en los países capitalistas.- Geol. Mestorozhdenii Redkikh Elementov, Vsesoyuz.Nauch.- Tssledovatel.Inst.Mineral Syr'ya, Nº 5, 5-10, 1.959.
- L.V. Chernysheva: Minerales de germanio.- Ibid, 10-34.
- L.V. Chernysheva: Depósitos de minerales ricos de germanio.- Ibid, 34-74.
- F.L. Smirnov: Depósitos bolivianos que contienen argyrodita y canfieldita.- Ibid, 74-7.
- F.L. Smirnov: Depósitos de germanita y renierita.- Ibid, 77-86.
- A.I. Ginzburg: Ciertos problemas en la geoquímica del germanio.- Ibid, 86-91.
- G.S. Momdzhhi y V.M. Grigor'ev: Germanio en minerales de hierro.- Ibid, 92-103.
- Chem.Abs., 54, 24173, 1.960.
183. B.G. Simek: Contenido de germanio en los carbones de la cuenca de Ostrau-Karwin.- Chem.Listy, 34, 181-85, 1.940; Chem.Abs., 37, 4036, 1.943.
184. B.G. Simek, F. Coufalik y A. Stadler: Contenido de germanio en los carbones de la cuenca de Ostrau-Karwin.- Zprávy ústavu Vedecký Výzkum Uhlí 1.948, 167-74 (en inglés).
185. C.T. Sims: Usos actuales y futuros de algunos metales

- raros.- Materials Methods, 43, Nº 1, 80-4, 1.956.
186. M. Slavin.- Ind.Eng.Chem., Anal.ed., 10, 407-11, 1.938.
187. A.C. Smith: Determinación de elementos traza en cenizas de combustibles.- J.Appl.Chem.(Londres), 8, 636-45, 1.958.
188. I.S. Sofiev, I.I. Semasheva y D.T. Zabramnyi: Acumulación de germanio en los componentes del carbón.-Doklady Akad.Nauk Uzbek S.S.S.R. 1.959, Nº 8, 34-6; Chem.Abs., 54, 11879, 1.960.
189. T. Stadnichenko, K.J. Murata y J.M. Axelrod: Lignitos germaníferos del Distrito de Columbia y vecindad.- Science, new ser., 112, 109, 1.950.
190. T. Stadnichenko, K.J. Murata, P. Zubovic y E.L. Hufschmidt: Concentración de germanio en las cenizas de carbones americanos.- U.S.Geol.Survey Circ. 272, 1-34, 1.953.
191. K. Steward: Germanio en cenizas de carbones.- Gas World, 137, 794-5, 1.953.
192. K. Steward: Germanio en cenizas de carbones.- Gas J., 27A, 279-80, 1.953.
193. M. Stovik, L. Zahradnik, J. Tyroler, Z. Vondrakova y Z. Formanek: Recuperación del germanio y otros elementos traza de los carbones.- Czech. 99,414, Appl. junio 18, 1.959; Chem.Abs., 56, 6279, 1.962.
194. S. Subrahmanyan y A.P. Madhavan Nair: Germanio en lignitos de South Arcot.- J.Sci.Ind.Research, 14B, 606, 1.955.
195. G. Szádeczky-Kardoss y I.Benko: Determinación espectrográfica de germanio en carbones.- Acta Chim.Acad. Sci.Hung., 8, 241-62, 1.955; Chem.Abs., 50, 9714, 1.956.
196. N. Tagawa, T. Murai, A. Kodaka, J. Nakagawa y T. Kubo: Recuperación del germanio.- Japan 8704('55), Nov. 29; Chem.Abs., 51, 17713, 1.957.

197. P. Takács y A. Horváth: Recuperación de galio y germanio de subproductos del carbón.- *Nehézvegyipari Kutató Intézet Közleményei* 1, 291-5, 1.959; *Chem.Abs.*, 54, 6085, 1.960.
198. P. Takács y A. Horváth y M. Nádasy: Extracción de germanio y galio de subproductos del carbón.- *Kohászati Lapok*, 92, 327-30, 1.959; *Chem.Abs.*, 53, 19350, 1.959.
199. S. Takano, K. Saito: Determinación colorimétrica de germanio en líquidos amoniacales.- *Coal Tar (Japón)*, 7, 456-60, 1.955.
200. *The Times Review of Industry*, 1.948.
201. A.P. Thompson y J.R. Musgrave: El germanio, como subproducto, ha llegado a ser de importancia capital.- *Journal of Metals*, Nov. de 1.952.
202. A.B. Travin: Impurezas de carácter mineral en los carbones de la cuenca de Kuznetsk y posibilidades de su utilización.- *Trudy Gorno-Geol.Inst., Akad.Nauk S.S.S.R., Zapadno-Sibir.Filial* 1.956, 17, 141-55; *Chem.Abs.*, 55, 12818, 1.961.
203. A.B. Travin: Regularidad de la distribución del germanio en los carbones del W. de Siberia.- *Geol. i Geofiz., Akad.Nauk S.S.S.R., Sibir Otdel* 1.960, 2, 57-73; *Chem. Abs.*, 55, 8203, 1.961.
204. M. Ura: Determinación colorimétrica de germanio en carbones por digestión ácida. I.- *Nippon Kagaku Zasshi*, 78, 316-20, 1.957; *Chem.Abs.*, 52, 6760, 1.958.
205. E. Urbanek: Determinación simultánea de germanio y galio en carbones y humos de centrales térmicas.- *Paliva*, 40, 88-91, 1.961; *Chem.Abs.*, 56, 5030, 1.962.
206. *U.S.Bur.Mines Minerals Yearbook*, 1.948, 1332-33 y 1.949, 1311-12: Metales traza.
207. Y. Usumasa y T. Seo: Contenido de germanio en fuentes

- termales. 1.- Nippon Kagaku Zasshi, 80, 1118-23, 1.959; Chem.Abs., 54, 3804, 1.960.
208. Y. Uzumasa y T. Seo: Contenido de germanio en fuentes termales. 2.- Nippon Kagaku Zasshi, 80, 1124-8, 1.959; Chem.Abs., 54, 3804, 1.960.
209. J.F. Vaes: La renierita, un sulfuro germanífero de la mina Principe Leopoldo, Kipushi, Congo Belga.- Ann.soc. géol.Belg.Bull., 72, 19, 1.948.
210. G.V. Vakhrushev: Exploración de elementos raros en Bashkiriya (S.Ural).- Uchenye Zapiski Saratov Gosudarst Univ. N.G.Chernyshevs-Kogo 15, Nº 1, 124-146, 1.940; Chem.Abs., 35, 6541, 1.940.
211. A.B. Vistelius: Nueva verificación de las observaciones de Goldschmidt sobre el papel del germanio en los carbones minerales.- Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 58, 1455-7, 1.947; Chem.Abs., 46, 7304, 1.952; Chem.Zentr., 1.949, 49.
212. K.Yu. Volkov: Las regularidades de la distribución de germanio en carbones de los depósitos de la región de Moscow.- Materialy po Geol. i Polezn.Iskopaemym Tsentr. Raionov Evrop.Chasti S.S.S.R., Moscow, Sbornik 1.958, Nº 1, 228-42; Chem.Abs., 54, 24180, 1.960.
213. C. Waring y W.P. Tucker: Efecto de la temperatura sobre la volatilidad del germanio en muestras de carbones.- Anal.Chem., 26, 1188-99, 1.954.
214. M. Weclewska: Determinación polarográfica de elementos traza en cenizas de carbones.- Prace Glównego Inst.Górnictwa, Komun.(Katowice) Ser. B, Nº 242, 1-12, 1.960; Chem.Abs., 55, 8813, 1.961.
215. M. Weclewska y G. Popanda: Determinación polarográfica de germanio en cenizas de carbones.- Chem.Anal., 3, 889-92, 1.958.
216. S.H. Wilson y H.P. Rothbaum: Determinación espectrográfica de galio y germanio en cenizas de carbones de Nueva Zelanda.- Dept.Sci.Ind.Research New Zealand, Coal

Res.Comm.Rept., Nº 248, 1.950.

217. Cl. Winkler.- J.prakt.Chem., 142(N.F. 3A), 177, 1.886.
218. T. Yoshida: Análisis de alquitran de fábricas de gas.- Bull.Nagoya Inst.Technol., 3, 246-52, 1.951.
219. T. Yoshida y M. Nakagawa: Análisis de alquitran de fábricas de gas.- Coal Tar(Japón), 5, 230-4, 1.953.
220. T. Yoshida, M. Nakagawa, K. Yamaguchi: Análisis de los componentes inorgánicos del agua de lavado del gas de generador.- Bull.Nagoya Inst.Technol., 5, 193-9, 1.955.
221. A.Z. Yurovskii: Métodos para beneficiar y empleo de los componentes minerales del carbón.- Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel.Tekh.Nauk 1.958, 7, 82-6; Chem.Abs., 53, 4697, 1.959.
222. L. Zahradnik, M. Stovik y J. Tyroler: Germanio en productos de combustión.- Chem.prumysl, 9, 62-5, 1.959; Chem.Abs., 53, 12984, 1.959.
223. L. Zahradnik, M. Stovik y J. Tyroler: Germanio en los productos de combustión del carbón y su extracción con ácido clorhídrico.- Chem.prumysl, 9, 117-20, 1.959; Chem.Abs., 54, 10725, 1.960.
224. L. Zahradnik, J. Tyroler y Z. Vondráková: Geoquímica del germanio en la cuenca hullera de Plzen.- Vestnik ustreed. ústavu geol. 25, 459-68, 1.960; Chem.Abs., 55, 12184, 1.961.
225. C. Zbinden: Microelementos de la leche y su detección por un método espectrográfico.- Le lait, 9, 114-124, 1.931.
226. V.A. Zilbermintz: Germanio en los carbones de la cuenca del Donetz.- Mineral Syre 11, 6, 16-26, 1.938; Chem.Abs., 7306, 1.936.
227. V.A. Zilbermintz, A.K. Rusanov y V.M. Kostrikin: La

cuestión de la distribución del germanio en carbones. Akad.V.I. Vernadskomu Pyatidessyatiletiya Nauch.Deyatelnosti, 1, 169-90, 1.936; Chem.Abs., 33, 8384, 1.939.

228. P.Zubovic, T. Stadnichenko y N.B. Sheffey: Relación entre el contenido de elementos traza del carbón y de las rocas adyacentes.- U.S.Geol.Survey, Profess.Papers Nº 400-B, B82-B84, 1.960.
229. P. Zubovic, T. Stadnichenko y N.B. Sheffey: La asociación de algunos elementos traza con las fases orgánica e inorgánica del carbón.- U.S.Geol.Survey, Profess. Papers Nº 400-B, B84-B87, 1.960.
230. P. Zubovic, T. Stadnichenko y N.B. Sheffey: Abundancia relativa de los elementos traza en carbones de diferentes partes de los Estados Unidos.- U.S.Geol.Survey, Profess Papers Nº 400-B, B87-B88, 1.960.
231. P. Zubovic, T. Stadnichenko y N.B. Sheffey: Geoquímica de los elementos traza en carbones de la Región hollera de Norther Great Plains.- U.S.Geol.Survey, Bull., 1117-A, 58, 1.961.

Remiso el Tribunal Calificador, constituido por los jures que suscriben, leida la presente Tesis doctoral y contestada por el doctorando las objeciones formuladas, fue calificada de SOBRESALIENTE "cum laude".

Ciudad de junio de 1963

El Secret. del Trib.

*J. M. S. Vales*

El preside:

*H. M. S. Vales*

El vocal:

*A. L. S. Vales*

El vocal:

*H. M. S. Vales*

El vocal:

*H. M. S. Vales*

Firma del graduado

*J. M. S. Vales*