УДК 550.42:553.98
DOI: 10.18524/2303–9914.2023.2(43).292747

О. І. Чернобук[1], аспірант
В. В. Ішков[1,2], канд. геол.-мін. наук, доцент
Є. С. Козій[1,3], канд. геол. наук, доцент
М. А. Козар[4], канд. геол. наук, старший науковий співробітник
[1]Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»
пр-т Дмитра Яворницького 19, м. Дніпро, 49005, Україна
[2]Інститут геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України
Україна, вул. Сімферопольська 2-а, м. Дніпро, 49005, Україна
[3]Дніпровський державний аграрно-економічний університет
вул. Сергія Єфремова, 25, м. Дніпро, 49600, Україна
[4]Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України
пр-т Акад. Палладіна, м. Київ, 03142, Україна
ishwishw37@gmail.com

ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗКУ ВМІСТУ ГЕРМАНІЮ ІЗ КОНЦЕНТРАЦІЯМИ ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА ЇХ РОЗПОДІЛ У ВУГІЛЬНОМУ ПЛАСТІ C_5 ШАХТИ «БЛАГОДАТНА»

Встановлено характер та рівень статистичного зв'язку між вмістом германію і «токсичних елементів» у вугільному пласті c_5 шахти «Благодатна» та основними особливостями їх розподілу для оцінки можливих екологічних ризиків при селективній переробці вугілля збагаченого цим елементом. Доведено, що кореляційний зв'язок германію з усіма «токсичними» елементами є зворотним та дуже слабким. Виявлено існування генетично різних форм знаходження германію та арсену, фтору, меркурію і берилію.

Ключові слова: германій, вугільний пласт, поле шахти, токсичні елементи, регресійний аналіз, кореляційний аналіз, частотні гістограми.

ВСТУП

Дослідження вмісту германію (Ge) у вугільних пластах набуває значної важливості через його потенціал для промислового вилучення та застосування як цінного супутнього ресурсу. Вугілля є головним джерелом Ge у таких країнах, як Україна, Китай, Узбекистан, Канада, США та деяких інших (Ішков, Козій, Чернобук & Хоменко, 2022; Ishkov, Kozii, Chernobuk & Pashchenko, 2022). Підвищений інтерес до цих досліджень також пов'язаний із класифікацією руд, що містять Ge, як стратегічно важливої сировини для сталого розвитку та оборонної могутності держави. Це підтверджується рішенням Ради національної безпеки та оборони України від 16 липня 2021 року та Указом Президента України № 306/2021 «Про стимулювання пошуку, видобутку та збагачення корисних

© О. І. Чернобук, В. В. Ішков, Є. С. Козій, М. А. Козар, 2023

копалин, які мають стратегічне значення для сталого розвитку та обороноздатності держави».

Прогнози Геологічної служби США вказують на збільшення глобального попиту на Ge до 2030 року до 320–400 тон на рік, з очікуваним зростанням виробництва майже в 1,5 рази. Вартість монокристалів Ge може досягати 10–15 тисяч доларів за кілограм. Паралельно на Донбасі щорічно при видобутку вугілля відбувається списання близько 100 тон Ge, що еквівалентно приблизно 60% світового річного виробництва металу.

Дослідження в галузі геології Донбасу попередньо торкалися розподілу мікроелементів, кваліфікованих як «токсичні» та «потенційно токсичні», у вугільних пластах регіону (Ішков & Козій, 2019; Ішков & Козій, 2020 – а; Ішков & Козій, 2020 – б; Ішков & Козій, 2017 – б; Ішков & Козій, 2021; Ішков & Козій, 2020 – в; Козар, Ішков, Козій & Стрєльник, 2021; Козій & Ішков, 2017; Ishkov & Koziy, 2017; Ishkov, Kozii & Kozar, 2022; Kozar, Ishkov, Kozii & Pashchenko, 2020). Було розроблено методологію для типізації вугільних родовищ та нафтових полів Дніпровсько-Донецької западини на основі вмісту різних мікроелементів (Єрофєєв, Ішков, Козій & Барташевський, 2021 – а; Єрофєєв, Ішков, Козій & Барташевський, 2021 – б; Ішков & Козій, 2017 – а; Ішков, Козій & Козар, 2023 – а; Ішков, Козій & Козар, 2023 – б; Ishkov, Yerofieiev, Hryhoriev, Kozar & Bartashevsky, 2022). Інші роботи присвячені аналізу розподілу Ge в окремих вугільних пластах Павлоградсько-Петропавлівського району (Ішков, Козій & Чернобук, 2022; Ішков, Козій, Чернобук, Козар & Дрешпак, 2022; Ishkov V. V., Kozii Ye.S., Chernobuk O. I., Lozovyi, 2022; Ishkov, Kozii, Chernobuk, Pashchenko & Lozovyi, 2022). Треба відзначити, що раніше досліджувались форми знаходження як Ge так і «токсичних» елементів у вугіллі різних родовищ світу різноманітними методами вуглехімії та вуглепетрографії (Cecil, Stanton, Allshouse, Finkelman & Greenland, 1979; Finkelman, 1980; Harris, Barrett & Kopp, 1981; Palmer, Krasnow, Finkelman & D'Angelo, 1993; Spears & Zheng, 1999; Querol, Klika & Weiss, 2001).

Згідно нормативних документів Державної комісії України по запасах корисних копалин (ДКЗ) до «потенційно токсичних елементів» і «токсичних» у вугіллі відносяться відповідно – Co, Mn, Ni, Pb, Cr, V (потенційно-токсичні елементи) і As, Be, Hg, F (токсичні елементи).

Поточне дослідження спрямоване на виявлення статистичного зв'язку між рівнями Ge та «токсичних елементів» у вугільному пласті c_5 шахти «Благодатна» та основними особливостями їх розподілу. Такий комплексний аналіз проводиться вперше.

Мета цієї публікації – встановлення характеру та рівня статистичного зв'язку між концентраціями Ge та «токсичних елементів» у вугільному пласті c_5 шахти «Благодатна» та основними особливостями їх розподілу для оцінки можливих екологічних ризиків при селективній переробці вугілля збагаченого цим елементом.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі були застосовані геохімічні, статистичні, інформаційні та аналітичні методи дослідження. Емпіричну базу дослідження склали дані 58 аналізів елементів Ge, Be, F, Hg та As, проведених після 1981 року в акредитованих державних лабораторіях. Ці аналізи головним чином, виконувались на зразках, зібраних у процесі роботи виробничих та науково-дослідних підприємств за безпосередньою участю авторів. У деяких випадках дані доповнювалися результатами, отриманими борозновим методом відбору проб з керну та шахтних виробок, що проводилося з 1981 по 2018 рік.

Перед відбором проб із гірничих виробок проводилися вимірювання потужності та інші візуальні дослідження вугільних пачок та породних шарів для вибору найбільш репрезентативних ділянок. Контроль якості випробувань включав 7% всього обсягу проб. Кількісне визначення Ge проводилося методом спектрального емісійного аналізу. Для внутрішнього та зовнішнього контролю використовувалися 7% та 10% проб-дублікатів відповідно. Правильність і відтворюваність результатів оцінювалися із застосуванням критеріїв Стьюдента і Фішера, і за рівня значимості 0,95 систематична і випадкова похибки визнано несуттєвими, що підтвердило задовільну якість аналізів. На початку дослідження первинні геохімічні дані піддалися обробці з використанням програм STATISTICA 13.3 та IBM SPSS Statistics 22 для розрахунку базових статистичних характеристик, включаючи вибіркове середнє, стандартну помилку середнього, медіану, ексцес, моду, стандартне відхилення, дисперсію, мінімальні та максимальні значення коефіцієнт варіації та асиметрію вибірки. Також було виконано побудову частотних гістограм для вмісту Ge та потужності пласта, а також визначення характеристик їх розподілу. Щоб досягти цілей дослідження, було проведено кореляційний та регресійний аналізи за допомогою методів, доступних у Micromine, однієї з провідних професійних гірничо-геологічних інформаційних систем для 3D-моделювання, статистичної обробки даних та планування гірничих робіт (ліцензія MM5123).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На полі шахти «Благодатна» концентрація Ge у вугіллі пласта c_5 варіює в межах від 8,4 г/т до 28,7 г/т, при середньому значенні 17,5 ± 0,75 г/т, медіані 16,9 г/т, моді 16,1 г/т, стандартному відхилені 4,72, дисперсії вибірки 22,32, ексцесу вибірки –0,04, асиметричності вибірки 0,17.

Вміст Be на ділянках відбору проб змінюється від 1,66 г/т до 5,24 г/т, середнє значення дорівнює 3,92 ± 0,12 г/т, медіана 4 г/т, стандартне відхилення 0,74, дисперсія 0,54, ексцес 1,13, асиметричність – 0,82.

Концентрація F змінюється в інтервалі від 5,3 г/т до 163,23 г/т, при середньому значенні 49,87 ± 4,68 г/т, медіана 44,92 г/т, стандартне відхилення 29,6, дисперсія 875,95, ексцес 4,9, асиметричність 1,75.

Вміст Hg у вугіллі пласта c_5 коливається від 0,12 г/т до 0,44 г/т, середнє значення становить 0,22 ± 0,01 г/т, медіана 0,2 г/т, стандартне відхилення 0,06, дисперсія 0,004, ексцес 2,79, асиметричність 1,36.

Концентрація As в межах шахтопласту варіює від 9,57 г/т до 65,65 г/т, середнє значення дорівнює 29,81 ± 1,84 г/т, медіана 26,53 г/т, стандартне відхилення 11,68, дисперсія 136,44, ексцес 2,45, асиметричність 1,48.

Для візуалізації щільності розподілу концентрацій Ge та токсичних елементів, що були встановлені на ділянках відбору проб були побудовані частотні гістограми (рис. 1).

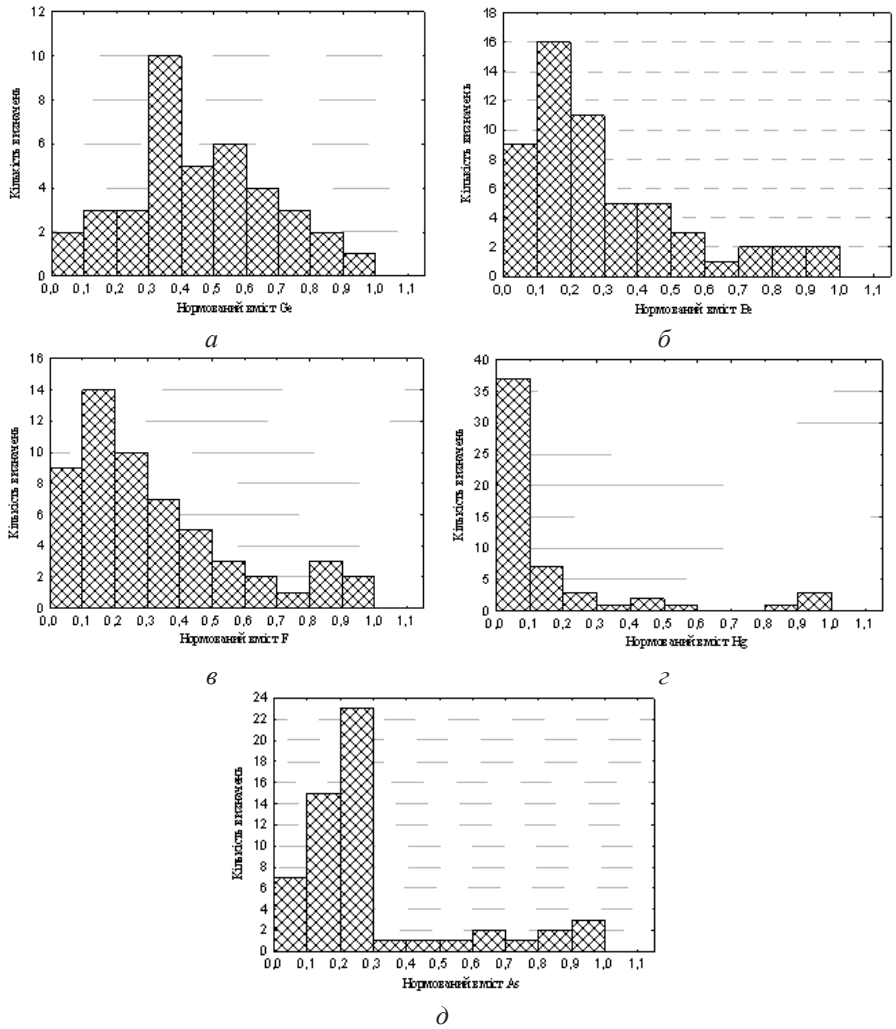


Рис. 1. Частотні гістограми нормованих значень вмісту:
а – германію, б – берилію, в – фтору, г – меркурію, д – арсену

Аналіз побудованих гістограм свідчить про: 1) невідповідність усіх вибірок логнормальному або Гаусовському законам розподілу; 2) в усіх випадках спостерігається полімодальність розподілу показників; 3) на всіх гістограмах розподілу ядро щільності розподілу зміщено вліво. Додатково виконані аналітичні розрахунки відповідності емпіричних розподілів досліджуваних показників розподілу Гауса за критеріями Ліллієфорса, Колмогорова – Смірнова, згоди хі-квадрата Пірсона та Шапіро-Уїлка підтвердили ці висновки.

Це означає що для більш коректної оцінки центральної тенденції в розподілі концентрацій Ge та токсичних елементів замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати їх медіанні значення. Сам факт наявності полімодальних розподілів розглянутих елементів – домішок дозволяє припустити існування декількох різних механізмів їх накопичення та форм знаходження. Однакове зміщення щільності розподілу вліво як для Ge так і для «токсичних» елементів, на думку авторів, свідчить що форми їх знаходження які відповідають за мінімальні вмісти спільно акумулювалися на сингенетичному етапі формування пласта.

За шкалою Чедока зв'язок концентрацій Ge з вмістом Be у вугільному пласті що розглядається, згідно результатів кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона –0,01) та регресійних аналізів є звортний і дуже слабкий. На рис. 2а наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку значень вмісту Ge з концентраціями Be. Рівняння регресії цієї моделі: $Ge = 0{,}4537–0{,}0096 \cdot Be$.

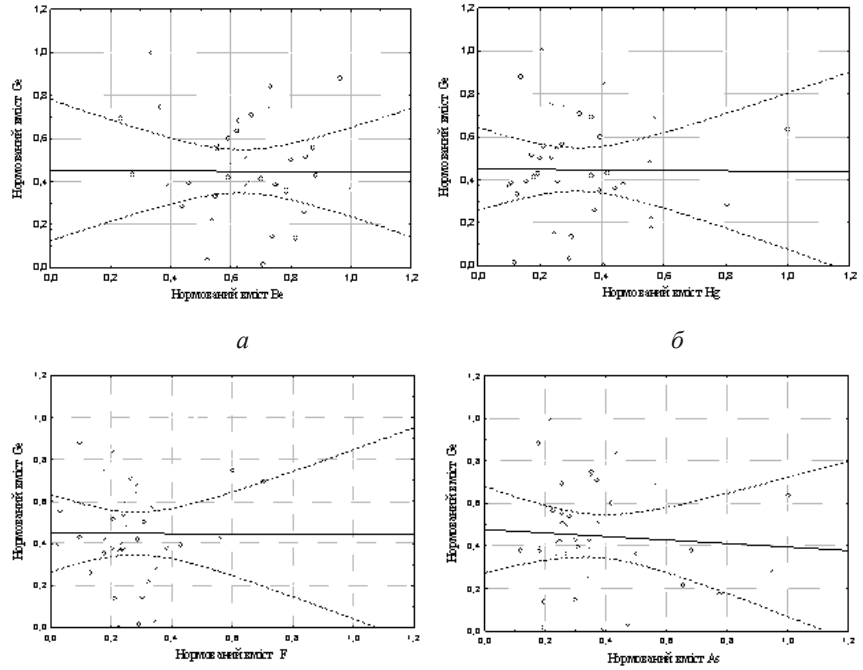
У розглянутому вугільному пласті враховуючі дані кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона –0,01) та регресійних аналізів зв'язок між концентраціями Ge і Hg згідно шкали Чедока є зворотнім і дуже слабким. На рис. 2б наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації Ge з вмістом Hg. Рівняння регресії для цієї моделі: $Ge = 0{,}4513–0{,}0114 \cdot Hg$.

Зв'язок концентрації Ge з вмістом F за шкалою Чедока з огляду на результати кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції –0,01) та регресійних аналізів є також зворотнім і дуже слабким. На рис. 2в наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку вмісту Ge з концентрацією F. Для цієї моделі рівняння регресії: $Ge = 0{,}4493–0{,}0059 \cdot F$.

Встановлений зв'язок вмісту Ge з концентраціями As у вугільному пласті c_5 шахти «Благодатна» згідно результатів аналізів за шкалою Чедока враховуючи дані кореляційного (коефіцієнт кореляції Пірсона –0,07) та регресійних аналізів є зворотний і дуже слабкий. На рис. 2г наведено графік регресійного аналізу лінійного зв'язку концентрації Ge з вмістом As. Рівняння регресії цієї моделі: $Ge = 0{,}4774–0{,}0825 \cdot As$.

Виконаний авторами детальний аналіз методів та результатів виявлення форм знаходження як Ge так «токсичних» елементів у вугіллі різних родовищ світу різноманітними методами вуглехімії та вуглепетрографії (Cecil, Stanton, Allshouse, Finkelman & Greenland, 1979; Finkelman, 1980; Harris, Barrett

& Kopp, 1981; Palmer, Krasnow, Finkelman & D'Angelo, 1993; Spears & Zheng, 1999; Querol, Klika & Weiss, 2001) показав, що цей елемент може міститися у вугіллі в формах: ізоморфних домішок у мінеральної складової вугілля (сульфіди та силікати), у вигляді германійорганічних сполук (у тому числі у формах пов'язаних з гуміновими та фульвовими кислотами у вигляді простих гуматів і фульватів та у вигляді комплексних гуматів (хелатів)), а також в фізично сорбованої форми як на мінеральній, так і на органічній складовій вугілля.



а *б*

Рис. 2. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між концентраціями германію та вмісту: а – берилію, б –меркурію, в – фтору, г –арсену

Такий же аналіз було виконано щодо зафіксованих форм знаходження і «токсичних» елементів у вугіллі. Було встановлено, що разом із різними формами є і деякі спільні. Так одночасно для Ge, As, F, Hg і Be у вугіллі можуть існувати в якості фаз-носіїв: різноманітні мінеральні фази, в яких ці елементи знаходяться в ізоморфній формі або як основні компоненти та у фізично сорбованій формі на мінеральній і (або) органічній частині. Таким чином, інтегральні, сукупні співвідношення відмінних та спільних форм накопичення, що реалізуються у конкретних умовах всієї історії формування та існування вугільного пласту c_5 в межах поля шахти «Благодатна» і визначають як особливості розподілу розглянутих елементів, так і відображаються у результатах виконаних кореляційних аналізів.

ВИСНОВКИ

1) Різноманітна імовірна форма знаходження розглянутих елементів-домішок загалом у вугіллі, яка була реалізована у конкретних геологічних умовах пласта c_5 шахти «Благодатна», дозволяє ставитися до встановлених за допомогою регресійного та кореляційного аналізу закономірностей тільки як своєрідного тренду залежностей між ними. 2) Загальною особливістю розподілу Ge, As, F, Hg і Be у вугільному пласті c_5 поля шахти «Благодатна» є невідповідність нормальному та логнормальному законам та полімодальність розподілів зі зміщенням ядер щільності вліво. Цей факт означає що для більш коректної оцінки центральної тенденції в розподілі концентрацій Ge та розглянутих «токсичних» елементів замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати їх медіанні значення. 3) Кожен із елементів що досліджувались у пласті c_5 шахти «Благодатна» накопичувався у декількох формах, які суттєво різнилися за своїм генезисом. При цьому форми їх знаходження які відповідають за мінімальні вмісти спільно акумулювалися на сингенетичному етапі. 4) Встановлено існування між концентраціями Ge та вмістом As, F, Hg і Be у вугільному пласті c_5 шахти «Благодатна» зворотного та дуже слабкого кореляційного зв'язку. В свою чергу наявність дуже слабкого негативного кореляційного зв'язку між вмістом Ge та «токсичними» елементами надає можливість прогнозувати мінімальний характер можливих екологічних ризиків при селективної переробці вугілля збагаченого на Ge.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Єрофєєв А. М., Ішков В. В., Козій Є. С., Барташевський С. Є. Геохімічні особливості нікелю у нафтах родовищ Дніпровсько-Донецької западини. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*. 2021. № 160. С. 17–30. https://doi.org/10.15407/geotm2021.160.017 – а.

Єрофєєв А. М., Ішков В. В., Козій Є. С., Барташевський С. Є. Дослідження методів кластерізації родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини з метою створення їх класифікації за вмістом металів (на прикладі V). *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер. Гірничо-геологічна*. 2021. № 1(25)-2(26). С. 83–93. – б. https://doi.org/10.31474/2073–9575–2021–1(25)-2(26)-83–93

Ішков В. В., Козій Є. С. Аналіз поширення хрому і ртуті в основних вугільних пластах Красноармійського геолого-промислового району. *Вид-во ІГН НАН України. Серія тектоніка і стратиграфія.* 2019. Вип. 46. С. 96–104. https://doi.org/10.30836/igs.0375–7773.2019.208881

Ішков В. В., Козій Є. С. Деякі особливості розподілу берилію у вугільному пласті k_5 шахти «Капітальна» Красноармійського геолого-промислового району Донбасу. *Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки*. 2020. Т. 25. вип. 1(36). С. 214–227. https://doi.org/10.18524/2303–9914.2020.1(36).205180 – а.

Ішков В. В., Козій Є. С. Особливості розподілу свинцю у вугільних пластах Донецько-Макіївського геолого-промислового району Донбасу. *Тектоніка і стратиграфія.* 2020. Вип. 47. С. 77–90. https://doi.org/10.30836/igs.0375–7773.2020.216155 – б.

Ішков В. В., Козій Є. С. Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта $c_{10}^{в}$ шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*. 2017, № 133. С. 213–227. – а

Ішков В. В., Козій Є. С. Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта $c_7^{н}$ шахти «Павлоградська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісник Київського національного університету. Геологія*. 2017, № 79. С. 59–66. doi.org/10.17721/1728–2713.79.09 – б.

Ішков В. В., Козій Є. С. Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті k_5 шахти «Капітальна», Донбас. *Мінералогічний журнал*. 2021. № 43(4). С. 73–86. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073

Ішков В. В., Козій Є. С. Розподіл ртуті у вугільному пласті $c_7^н$ поля шахти «Павлоградська». *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна»*. 2020. № 1(23)-2(24). С. 26–33. https://doi.org/10.31474/2073–9575–2020–3(23)-4(24)-26–33 – в.

Ішков В. В., Козій Є. С., Козар М. А. Особливості геохімії алюмінію у нафтах та класифікація родовищ Дніпровсько-Донецької западини за його вмістом. *Вісник Одеського національного університету. Сер.: Географічні та геологічні науки*. 2023. Т. 28, вип. 1(42), С. 131–147. https://doi.org/10.18524/2303–9914.2023.1(42).282244 – а.

Ішков В. В., Козій Є. С., Козар М. А. Розробка класифікацій родовищ нафти за вмістом металів (на прикладі Дніпровсько-Донецької западини). *Мінеральні ресурси України.* 2023. № 1. С. 23–34. https://doi.org/10.31996/mru.2023.1.23–34 – б.

Ішков В. В., Козій Є. С., Чернобук О. І. Аналіз впливу потужності вугільного пласта $c_8^н$ шахти Дніпровська на вміст германію. *Збірник наукових праць НГУ*. 2022. № 70. С. 76–90. https://doi.org/10.33271/crpnmu/70.076

Ішков В. В., Козій Є. С., Чернобук О. І., Козар М. О., Дрешпак О. С. Про зв'язок між концентрацією германію і вмістом токсичних елементів та сірки загальної у вугільному пласті $c_8^н$ шахти «Дніпровська». *Збірник наукових праць НГУ*. 2022. № 71. С. 145–159. https://doi.org/10.33271/crpnmu/71.145

Ішков В. В., Козій Є. С., Чернобук О. І., Хоменко В. Л. Результати кластеризації ділянок різної потужності вугільного пласта $c_{10}^в$ шахти «Дніпровська» за вмістом германію. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна».* 2022. № 1(27)-2(28). С. 107–115. https://doi.org/10.31474/2073–9575–2022–1(27)-2(28)-107–115

Козар М. А., Ішков В. В., Козій Є. С., Стрєльник Ю. В. Токсичні елементи мінеральної та органічної складової вугілля нижнього карбону Західного Донбасу. *Геологічна наука в незалежній Україні: Збірник тез наукової конференції Ін-ту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України*. 2021. С. 55–58

Козій Є. С., Ішков В. В. Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району по вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*. 2017. № 136. С. 74–86.

Cecil C. B., Stanton R. W., Allshouse S. D., Finkelman R. B., Greenland L. P. Geologic controls on element concentrations in the Upper Freeport coal bed. *Amer. Chem. Soc. Prepr., Fuel Chem. Div*. 1979. Vol. 24. No. 1. 230–235.

Finkelman R. B. Modes of occurrence of trace elements in coal. *Ph. D. Dissertation. College Park: Dept. Chem*., *University of Mariland*. 1980. 302 pp.

Harris L. A., Barrett H. E., Kopp O. C. Elemental concentrations and their distribution in two bituminous coals of different paleoenvironments. *Int. J. Coal. Geol*. 1981, Vol. 1, No. 2. 175–193.

Ishkov V. V., Koziy E. S. About peculiarities of distribution of toxic and potentially toxic elements in the coal of the layer $c_{10}^в$ of the Dneprovskaya mine of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial district of Donbass. *Collection of scientific works «Geotechnical Mechanics»*. 2017. No. 133. 213–227.

Ishkov V. V., Kozii Ye. S., Chernobuk O. I., Lozovyi A. L. Results of dispersion and spatial analysis of the germanium distribution in coal seam $c_8^в$ of Zahidno-Donbaska mine field (Ukraine). *Proceedings of the XXVIII International Scientific and Practical Conference. «Science and practice, actual problems, innovations»*. July 19–22. 2022. Milan. Italy, 66–73. https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.28

Ishkov V. V., Kozii Ye. S., Chernobuk O. I., Pashchenko P. S. The relationship of germanium concentrations and the thickness of the $c_8^н$ coal seam of the Dniprovska coal mine. *Collection of scientific works «Geotechnical Mechanics»*. 2022. No.162. 165–177.

Ishkov V. V., Kozii Ye. S., Chernobuk O. I., Pashchenko P. S., Lozovyi A. L. Results of correlation and regression analysis of germanium concentrations with thickness and ash content of coal seam $c_8^в$ of Dniprovska mine field (Ukraine). *Proceedings of the XXIX International Scientific and Practical Conference «Trends in science and practice of today»*. July 26–29. 2022. Stockholm. Sweden. 95–104. https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.29

Ishkov V. V., Kozii Ye. S., Kozar M. A. Features of vanadium geochemistry in oils from the oil and gas fields of Eastern region of Ukraine. *Collection of scientific works «Geotechnical Mechanics»*. 2022. No.162. 85–96.

Ishkov V. V., Yerofieiev A. M., Hryhoriev O. Y., Kozar M. A., Bartashevsky S. Y. Classification of deposits of the Dnipro-Donetsk oil and gas region by the content of metals in oils. *Geology, Geography and Geoecology*. 2022. № 31(3). 467–483. https://doi.org/10.15421/112243

Kozar M. A., Ishkov V. V., Kozii Ye. S., Pashchenko P. S. New data about the distribution of nickel, lead and chromium in the coal seams of the Donetsk-Makiivka geological and industrial district of the Donbas. *Journal Geol. Geograph. Geoecology*. 2020. No. 29(4). 722–730. https://doi.org/10.15421/112065

Palmer C. A., Krasnow M. R., Finkelman R. B., D'Angelo W. M. An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal. *J. Coal Qual*. 1993. Vol. 12. No. 4. 135–141.

Spears D.A., Zheng Y. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int. J. Coal Geol*. 1999. Vol. 38. No. 3–4. 161–179.

Querol X., Klika Z., Weiss Z. et al. Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples. *Fuel*. 2001. Vol. 80, No. 1. 83–96

REFERENCES

Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Bartashevskiy, S. Ye. (2021) a. Geochemical features of nickel in the oils of the Dnipro-Donetsk basin. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*, No. 160, 17–30.

Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Bartashevskiy, S. Ye. (2021) b. Research of clusterization methods of oil deposits in the Dnipro-Donetsk depression with the purpose of creating their classification by metal content (on the vanadium example). *Sci. Papers of DONNTU Series: "The Mining and Geology,* No. 1(25)-2(26), 83–93. https://doi.org/10.31474/2073–9575–2021–1(25)-2(26)-83–93 [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2019). Analysis of the distribution of chrome and mercury in the main coals of the Krasnoarmiiskyi geological and industrial area. *Tectonics and Stratigraphy.* No. 46. 96–104. https://doi.org/10.30836/igs.0375–7773.2019.208881 [in Ukrainian].

Ishkov, V. V., Kozii, Ye. S. (2020) a. Deiaki osoblyvosti rozpodilu beryliiu u vuhilnomu plasti k_5 shakhty «Kapitalna» Krasnoarmiiskoho heoloho-promyslovoho raionu Donbasu (Some features of beryllium distribution in the k_5 coal seam of the «Kapitalna» mine of the Krasnoarmiiskyi geological and industrial district of Donbas). *Odesa national university herald. Series Geography & Geology*, Vol. 25. No. 1(36). 214–227. https://doi.org/10.18524/2303–9914.2020.1(36).205180 – a [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2020) б. Peculiarities of lead distribution in coal seams of Donetsk-Makiivka geological and industrial area of Donbas. Tectonics and Stratigraphy. No. 47. 77–90. https://doi.org/10.30836/igs.0375–7773.2020.216155 [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Koziy, E.S. (2017) a. Pro rozpodil toksychnykh i potentsiyno toksychnykh elementiv u vuhilli plasta s_{10}^{v} shakhty «Dniprovska» Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho rayonu Donbasu (About distribution of toxic and potentially toxic elements in coal layer $c_{10}^{в}$ of mine «Dniprovska» of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial district). *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*, No. 133, 213–227. [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Koziy, E.S. (2017) б. Pro rozpodil toksychnykh i potentsiino toksychnykh elementiv u vuhilli plasta s_7^{n} shakhty «Pavlohradska» Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho raionu (Distribution of toxic and potentially toxic elements in the coal of the layer $c_7^{н}$ of the «Pavlogradskaya» mine of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial district). *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu. Heolohiia*, vyp. 79(4), 59–66. https://doi.org/10.17721/1728–2713.79.09 [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2021). Rozpodil arsenu ta rtuti u vuhilnomu plasti k5 shakhty «Kapitalna», Donbas (Distribution of arsene and mercury in the coal seam k_5 of the Kapitalna mine, Donbas). *Mineral. Journ. (Ukraine)*. No. 43(4). 73–86. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073 [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Kozii Ye.S (2020) в. Distribution of mercury in coal seam $c_7^{н}$ of Pavlohradska mine field. *Scientific Papers of DONNTU Series: "The Mining and Geology"*. No. 1(23)-2(24). pp. 26–33. https://doi.org/10.31474/2073–9575–2020–3(23)-4(24)-26–33 [in Ukrainian].

Ishkov V.V., Kozii Ye. S. Kozar M.A. (2023) a. Geochemistry features of aluminum in oils and classification of the deposits of the Dnipro-Donetsk depth according to its content. *Odesa national university herald. Series Geography & Geology*. Vol. 28. No. 1(42). 131–147. https://doi.org/10.18524/2303–9914.2023.1(42).282244 [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Kozar, M.A. (2023) б. Development of classifications of oil deposits by the content of metals (on the example of the Dnipro-Donetsk depression). *Mineral resources of Ukraine.* No.1, pp. 23–34. https://doi.org/10.31996/mru.2023.1.23–34 [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I. (2022). Analysis of the influence of the $c_8^{н}$ coal seam thickness of Dniprovska mine on the content of germanium. *Collection of Research Papers of the National Mining University*. No. 70. pp. 76–90. https://doi.org/10.33271/crpnmu/70.076 [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I., Kozar, M.A., Dreshpak, O.S (2022). About relationship between germanium concentration and the content of toxic elements and total sulfur in the coal seam $c_8^{н}$ of the Dniprovska mine. C*ollection of Research Papers of the National Mining University.* No. 71. pp. 145–159 https://doi.org/10.33271/crpnmu/71.145 [in Ukrainian].

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I., Khomenko, V.L. (2022). Clusterization results of different thickness sections of coal seam c10в of the «Dniprovska» mine by the content of germanium. *Sci. Papers of DONNTU Series:*

"The Mining and Geology. No. 1(27)-2(28). pp. 107–115. https://doi.org/10.31474/2073–9575–2022–1(27)-2(28)-107–115

Kozar, M. A., Ishkov, V. V., Kozii, Ye. S., Strelnyk, Yu. V. (2021). Toksychni elementy mineralnoi ta orhanichnoi skladovoi vuhillia nyzhnoho karbonu Zakhidnoho Donbasu (Toxic elements of the mineral and organic component of coal of the Lower Carboniferous of Western Donbas). *Geological science in independent Ukraine: Collection of theses of the scientific conference of the Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation named after M. P. Semenenko of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 55–58. [in Ukrainian].

Koziy, E.S., Ishkov, V.V. (2017). Klasyfikatsiia vuhillia osnovnykh robochykh plastiv Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho raionu po vmistu toksychnykh i potentsiino toksychnykh elementiv (Coal classification of main working seams of Pavlohrad-Petropavlivka geological and industrial district on content of toxic and potentially toxic elements). *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*, No. 136, 74–86. [in Ukrainian].

Cecil, C.B., Stanton, R.W., Allshouse, S.D., Finkelman, R.B., Greenland, L.P. (1979). Geologic controls on element concentrations in the Upper Freeport coal bed. *Amer. Chem. Soc. Prepr., Fuel Chem. Div*. Vol. 24. No. 1. 230–235.

Finkelman, R.B. (1980). Modes of occurrence of trace elements in coal. *Ph. D. Dissertation. College Park: Dept. Chem*., *University of Mariland*. 302 pp.

Harris, L.A., Barrett, H.E., Kopp, O.C. (1981). Elemental concentrations and their distribution in two bituminous coals of different paleoenvironments. *Int. J. Coal. Geol*. Vol. 1, No. 2. 175–193.

Ishkov, V.V., Koziy, E.S. (2017). About peculiarities of distribution of toxic and potentially toxic elements in the coal of the layer $c_{10}^{в}$ of the Dneprovskaya mine of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial district of Donbass. *Collection of scientific works «Geotechnical Mechanics»*. No. 133, 213–227.

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I., Lozovyi, A.L. (2022). Results of dispersion and spatial analysis of the germanium distribution in coal seam $c_{8}^{в}$ of Zahidno-Donbaska mine field (Ukraine). *Proceedings of the XXVIII International Scientific and Practical Conference. «Science and practice, actual problems, innovations»*. July 19–22. Milan. Italy, 66–73. https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.28

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I., Pashchenko, P.S. (2022). The relationship of germanium concentrations and the thickness of the $c_{8}^{в}$ coal seam of the Dniprovska coal mine. *Collection of scientific works «Geotechnical Mechanics»*. No.162. 165–177.

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I., Pashchenko, P.S., Lozovyi, A.L. (2022). Results of correlation and regression analysis of germanium concentrations with thickness and ash content of coal seam $c_{8}^{в}$ of Dniprovska mine field (Ukraine). *Proceedings of the XXIX International Scientific and Practical Conference «Trends in science and practice of today»*. July 26–29. Stockholm. Sweden. pp. 95–104. https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.29

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Kozar, M.A. (2022). Features of vanadium geochemistry in oils from the oil and gas fields of Eastern region of Ukraine. *Collection of scientific works «Geotechnical Mechanics»*. No.162. 85–96.

Ishkov, V.V., Yerofieiev, A.M., Hryhoriev, O.Y., Kozar, M.A., Bartashevsky, S.Y. (2022). Classification of deposits of the Dnipro-Donetsk oil and gas region by the content of metals in oils. *Geology, Geography and Geoecology*. № 31(3). pp. 467–483. https://doi.org/10.15421/112243

Kozar, M. A., Ishkov, V. V., Kozii, Ye. S., Pashchenko, P. S. (2020). New data about the distribution of nickel, lead and chromium in the coal seams of the Donetsk-Makiivka geological and industrial district of the Donbas. *Journal Geol. Geograph. Geoecology*. No. 29(4). 722–730. https://doi.org/10.15421/112065

Palmer, C. A., Krasnow, M. R., Finkelman, R. B., D'Angelo, W. M. (1993). An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal. *J. Coal Qual*. Vol. 12. No. 4. 135–141.

Spears, D.A., Zheng, Y. (1999). Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int. J. Coal Geol*. Vol. 38. No. 3–4. 161–179.

Querol, X., Klika, Z., Weiss, Z. et al. (2001). Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples. *Fuel*. Vol. 80, No. 1. 83–96.

Надійшла 28.11.2023 р.

O. I. Chernobuk[1]
V. V. Ishkov[1,2]
Ye. S. Kozii[1,3]
M. A. Kozar[4]
[1]Dnipro University of Technology
Dmytra Yavornytskoho ave. 19, Dnipro, 49005, Ukraine.
[2]Institute of Geotechnical Mechanics named by M. S. Poliakov of National Academy of Sciences of Ukraine, Simferopolska St., 2a, 49005, Dnipro, Ukraine
[3]Dnipro State Agrarian and Economic University
Serhii Efremov Str., 25, 49600, Dnipro, Ukraine
[4]M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
Academician Palladin Ave., 34, Kyiv, 03142, Ukraine
ishwishw37@gmail.com

FEATURES OF THE RELATIONSHIP OF GERMANIUM CONTENT WITH THE CONCENTRATIONS OF TOXIC ELEMENTS AND THEIR DISTRIBUTION IN THE COAL SEAM C_5 OF THE BLAGODATNA MINE

Abstract

Problem Statement and Purpose. The purpose of this publication is to establish the character and level of the statistical relationship between the concentrations of germanium and toxic elements in coal seam c_5 of the "Blagodatna" mine and the main features of their distribution for the assessment of possible environmental risks during the selective processing of coal enriched with this element. Coal is the main source of germanium. The study of the content of this element in coal seams acquires considerable importance due to its potential for industrial extraction and application as a valuable accompanying resource. Forecasts by the US Geological Survey point to an increase in global demand for germanium, with production expected to grow nearly 1.5 times by 2030.

Data & Methods. The factual basis of the work was the results of data analyzes of 58 analyzes of the elements Ge, Be, F, Hg and As, conducted after 1981 in accredited state laboratories. In some cases, the data was supplemented with the results obtained by the furrow method of sampling from the core and mine workings, which was carried out from 1981 to 2018. At the beginning of the study, primary geochemical data were processed using STATISTICA 13.3 and IBM SPSS Statistics 22 to calculate basic statistical characteristics. Construction of frequency histograms for germanium content and reservoir thickness was also performed, as well as determination of their distribution characteristics. To achieve the research objectives, correlation and regression analyzes were performed using methods available in Micromine, one of the leading professional mining and geological information systems for 3D modeling, statistical data processing and mining planning (license MM5123).

Results. The character and level of the statistical relationship between the content of germanium and "toxic elements" in coal seam c_5 of the "Blagodatna" mine

and the main features of their distribution were established for the assessment of possible environmental risks during the selective processing of coal enriched with this element. It has been proven that the correlation between germanium and all "toxic" elements is inverse and very weak. The existence of genetically different forms of germanium and arsenic, fluorine, mercury and beryllium was revealed. A general feature of the distribution of Ge, As, F, Hg, and Be in the coal seam is non-compliance with normal and lognormal laws and polymodality of the distributions with a shift of the density cores to the left. The diverse probable form of finding the considered impurity elements in general in coal allows to treat the regularities established with the help of regression and correlation analysis only as a kind of trend of dependencies between them.

Key words: germanium, coal seam, mine field, toxic elements, regression analysis, correlation analysis, frequency histograms.