

ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ ТОКСИЧНИХ І ПОТЕНЦІЙНО ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ОСНОВНИХ ВУГІЛЬНИХ ПЛАСТАХ ПО РОЗРІЗУ ПАВЛОГРАДСЬКО-ПЕТРОПАВЛІВСЬКОГО ГЕОЛОГО-ПРОМИСЛОВОГО РАЙОНУ ДОНБАСУ

Є.С. Козій, В.В. Ішков, НТУ «Дніпровська політехніка», Україна

У статті розглянуто особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів (ТіПТЕ) у вугільних пластах по розрізу Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. Були побудовані графіки, які характеризують середній вміст нормованих значень кожного елементу, а також основних технологічних параметрів вугілля основних робочих пластів району. Встановлені «ряди спорідненості» ТіПТЕ до основних мінеральних фракцій неорганічної частини вугілля. Виявлено, що накопичення цих елементів має полігенний і поліхронний характер.

Вступ. Для об'єктивної оцінки впливу вугільнодобувної промисловості і підприємств теплоенергетики на екологічну ситуацію і планування найбільш ефективних заходів, направлених на її покращення необхідно мати відомості про характер розподілу і рівень концентрації токсичних елементів у вугіллі і вмшуючих породах отримуваних в процесі видобутку. З метою отримання такої інформації в національному технічному університеті «Дніпровська політехніка» були виконані детальні дослідження, які охопили всю територію одного із найбільш перспективних районів Донбасу – Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району.

Останні досягнення. В.В. Ішковим спільно з А.І. Чорнобук, А.Л. Лозовим, Д.Я. Михальчонок, В.В. Дворецьким [1-4] досліджені особливості розподілу деяких ТіПТЕ в продуктах і відходах збагачення ряду вуглезбагачувальних фабрик Донбасу. І.І. Курмельов вивчав геохімію вуглевмісних порід Чистяково-Сніжнянського геолого-промислового району Донбасу [5]. А. Г. Дворников займався вивченням ртутноносності вугілля Донецького басейну [6]. Також токсичним елементам присвячено багато праць А.Ф. Горового і Н.А. Горової [7-8]. Раніше авторами [9-14] досліджені особливості розподілу ТіПТЕ у вугіллі пластів деяких шахт Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Західного Донбасу. У той же час, розгляд і аналіз розподілу токсичних елементів по розрізу Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району раніше не виконувався.

Формулювання мети. В даній роботі основними задачами вивчення геохімії токсичних елементів в основних робочих вугільних пластах були: ревізія раніше виконаних досліджень концентрацій токсичних і потенційно токсичних елементів; формування представницьких вибірок аналізів його вмісту по окремим пластам і по району в цілому; встановлення середніх концентрацій цих елементів у вугіллі основних пластів і району в цілому; встановлення особливостей розподілу середньозваженого вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі по розрізу району.

Одержані результати та їх обговорення. Зібраний матеріал характеризує вміст токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі 22 пластів, які відносяться до Самарської світи C_1^3 (пласти $c_1, c_2, c_2^1, c_4, c_4^2, c_5^H, c_5, c_5^B, c_5^{2B}, c_6^H, c_6, c_6^B, c_6^1, c_6^3, c_7^H, c_7, c_7^B, c_8^H, c_8, c_9, c_{10}^B, i_{c11}$) нижнього відділу кам'яновугільного періоду. Для отримання найбільш об'єктивних і однорідних даних в роботі використовувались в основному результати напівкількісних і кількісних аналізів вугілля кернових проб полів шахт «Благодатна», «Тернівська», «Павлоградська», «Самарська», «Дніпровська», «ім. Героїв Космосу», «Західно-Донбаська», «Першотравнева», «Ювілейна», «ім. Сташкова», а також резервних і розвідувальних площ і ділянок «Північновасилівська», «Морозівська», «Свидівська», «Брагинівська» виконаних після 1983 року в центральних сертифікованих лабораторіях геологорозвідувальних

організацій, в ряді випадків вони доповнялись аналізами пластово – диференційованих проб відібраних особисто авторами спільно з співробітниками геологічних служб виробничих геологорозвідувальних і видобувних підприємств.

Після первинного аналізу і розробки якісних і кількісних характеристик правильності і відтворюваності результатів аналізів в подальшій роботі було використано від 2014 до 2812 визначень токсичних і потенційно токсичних елементів, золи і сірки загальної у вугіллі району.

З метою отримання представницьких оцінок вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі, як окремо пластів, так і в цілому по району одиничні визначення були об'єднані по окремим пластам в 22 пооб'єктних виробках, а подальший розрахунок середніх значень концентрацій виконувався як середньозважене на об'єм об'єкту. При розрахунках об'єму приймалась середня потужність пласта в рамках об'єкту, а ділянки достовірно встановлених розмивів і виклинювання пластів не враховувались. Розраховані таким чином оцінки вибірових середніх по пластам у вигляді графіків показані на рис. 1 – 12.

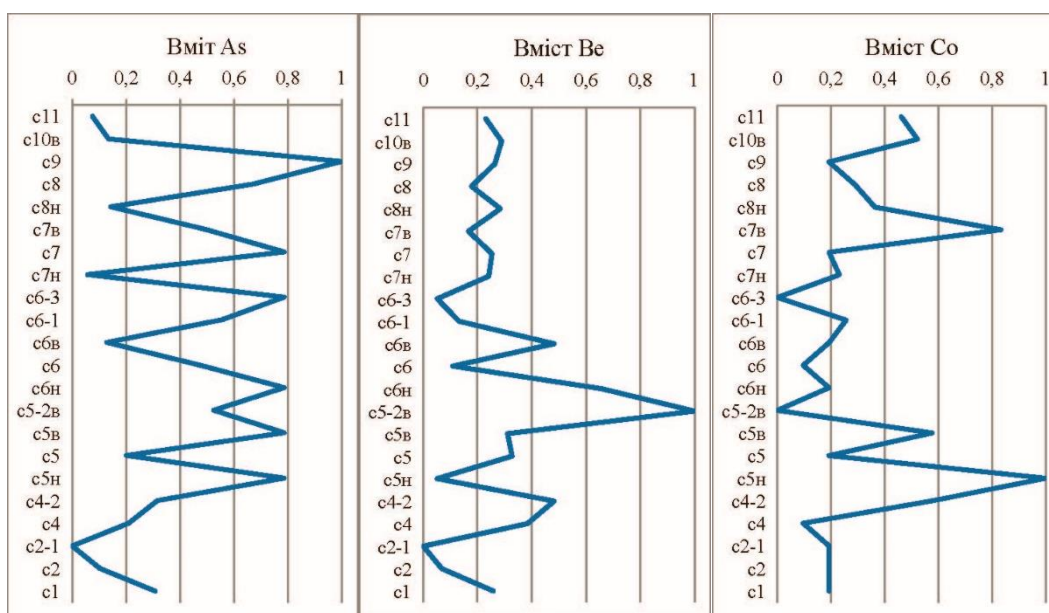


Рис. 1-3. Середній вміст нормованих значень As, Be, Co у вугіллі основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району

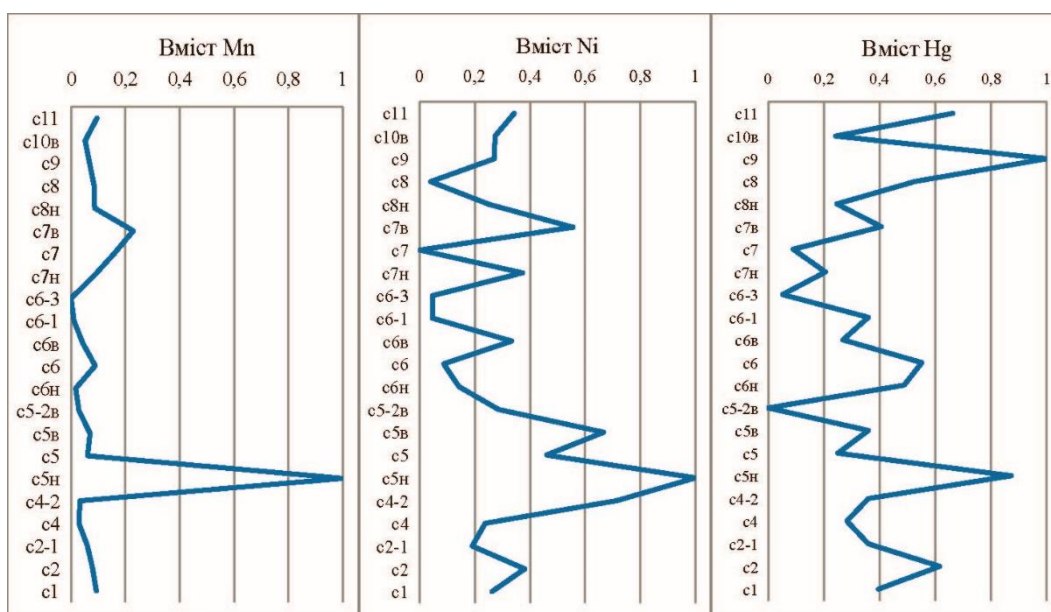


Рис. 4-6. Середній вміст нормованих значень Mn, Ni, Hg у вугіллі основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району

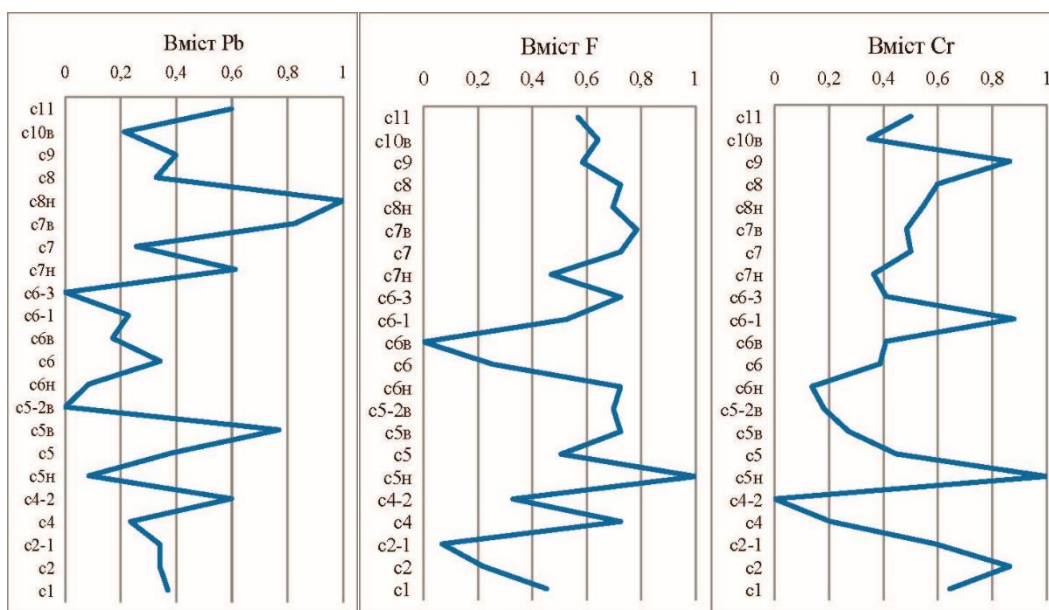


Рис. 7-9. Середній вміст нормованих значень Pb, F, Cr у вугіллі основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району

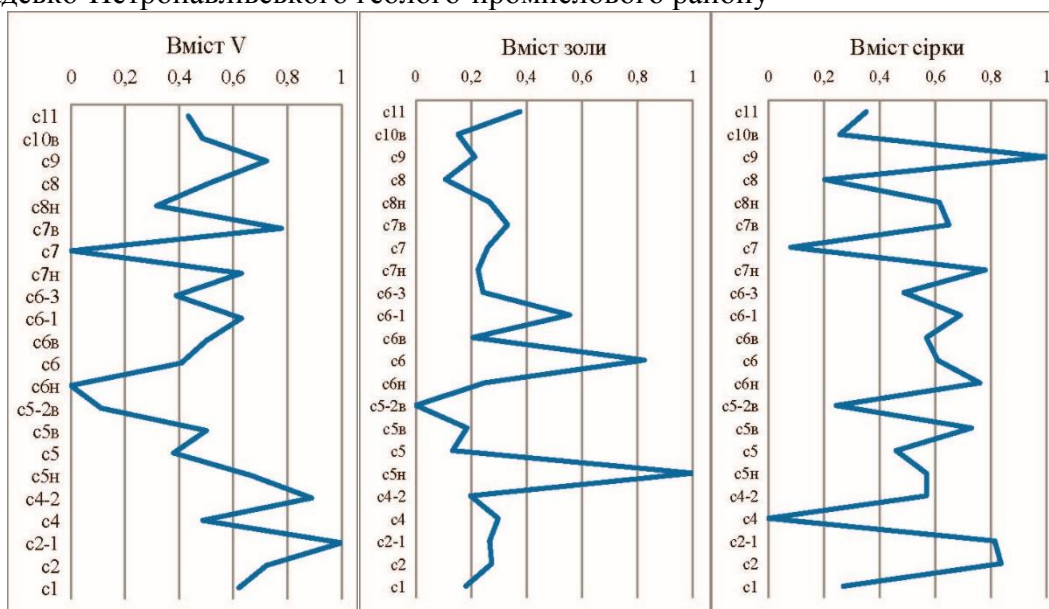


Рис. 10-12. Середній вміст нормованих значень V, золи, сірки у вугіллі основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району

Значимість відмінностей між виборочними середніми концентраціями токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пластів встановлювалась з використанням програми STATISTICA 7.0 [7] шляхом розрахунку t -критерія і U -критерія Манна-Уїтні (як найбільш потужної непараметричної альтернативи t -критерія) з рівнем значимості $p \leq 0,05$.

Вихідним матеріалом для встановлення закономірностей розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів у різних фракціях мінеральної частини вугілля являлись 72 проби відібрані у виробках шахт і відходах вуглезбагачення. За допомогою гравітаційного фракціонування із матеріалу проб були виділені сульфідні, силікатні і карбонатні фракції. Мінеральний склад фракцій контролювався застосуванням методів оптичної мікроскопії і рентгеноструктурного аналізу. По комплексу структурно-текстурних ознак визначались їх епігенетична чи сингенетична (аутигенна чи аллотигенна) природа. Кількість вуглисто-мінеральних зростків по окремим фракціям не перевищувало 30%.

Надалі вміст Hg визначався атомно-абсорбційним аналізом, As фотометричним методом, інші ТіПТЕ - кількісним емісійним спектральним аналізом. Отримані значення вмісту елементів

нормувались і розраховувався баланс їх розподілу по окремим мінеральним фракціям. Аналіз розподілу ТіПТЕ по окремим мінеральним фракціям дозволив встановити мінеральні форми їх переважного накопичення, своєрідні «ряди спорідненості» до тих чи інших фракцій.

В результаті виконаних досліджень встановлено:

1. Сульфідна фракція (рис. 13-15,17,22) представлена в основному епігенетичним і сингенетичним піритом. Ряд спорідненості: Hg, As >> Pb, Ni, Co > V, Cr, Mn, F >> Be. Середній вміст Hg в 6,7, а As в 4,2 рази вище в епігенетичному піриті, чим в сингенетичному. По розрізу пластів чітко проявлено збагачення Hg і As сингенетичного піриту на ділянках, що примикають до його меж. Причому в зоні підшви воно істотно нижче, ніж в зоні покрівлі.

2. Силікатна фракція (рис. 18-21) складена переважно глинами і гідрослюдами. Ряд спорідненості: F >> V, Mn > Cr, Pb, Hg, Ni, Co, As >> Be. По розрізу пластів в силікатній сингенетичній фракції із приконтаткових зон відзначено істотне збільшення вмісту всіх ТіПТЕ за винятком Be. В силікатній епігенетичній фракції помітно зростає вміст всіх ТіПТЕ (особливо Hg) за винятком Be.

3. Карбонатна фракція (рис. 16, 23-25) складається головним чином із сидериту і кальциту. Ряд спорідненості: Mn >> F > Pb, Ni, V, Hg, Co, Cr, As >> Be. По розрізу пластів в карбонатній сингенетичній фракції на ділянках, які примикають до зон контакту спостерігається істотне збільшення вмісту Mn, F, V, Ni, Co и Pb. В частині епігенетичній карбонатній фракції суттєво збільшується концентрація всіх ТіПТЕ за винятком Be.



Рис. 13-14 Сингенетичний пірит у вугіллі



Рис. 15 Збагачення приконтаткової зони пласта сульфідами

Рис. 16 Епігенетична карбонатна мінералізація у вугіллі



Рис. 17 Епігенетична сульфідна мінералізація у вугіллі



Рис. 18 Сингенетична силікатна фракція у вугіллі



Рис. 19 Сингенетична силікатна фракція у вугіллі

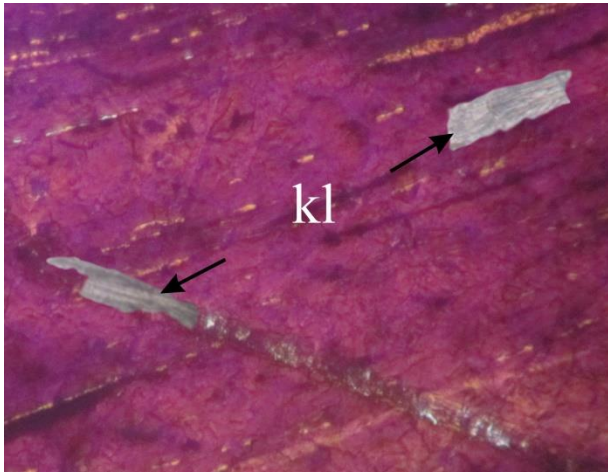


Рис. 20. Каолініт у вугіллі
Ніколі ||, збільш.90^x

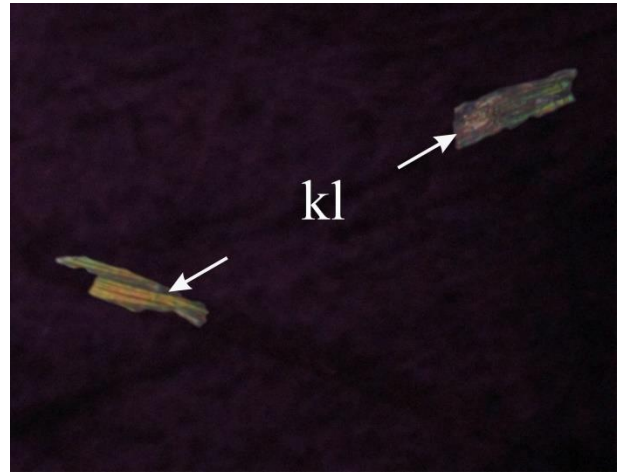


Рис. 21. Каолініт у вугіллі
Ніколі +, збільш.90^x

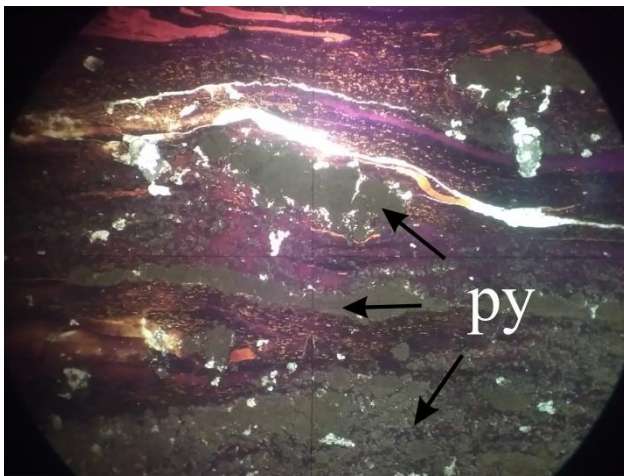


Рис. 22. Пірит у вугіллі
Ніколі ||, збільш.90^x

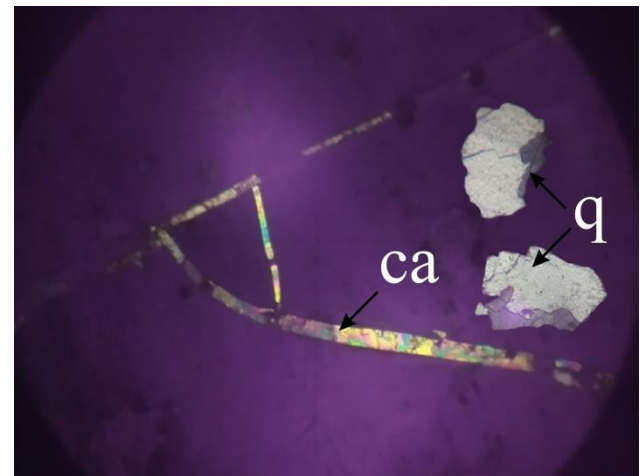


Рис. 23. Кальцит і кварц у вугіллі
Ніколі +, збільш.90^x

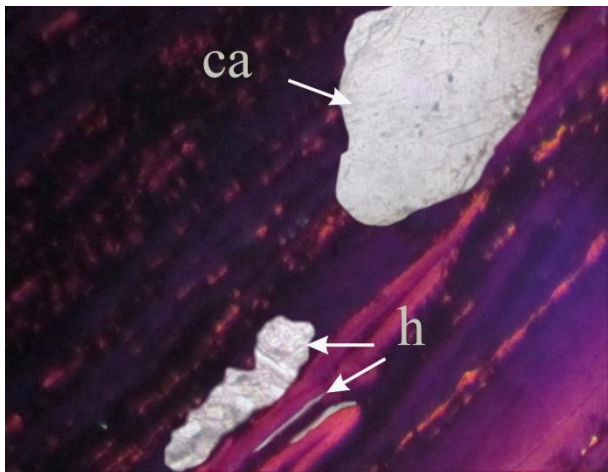


Рис. 24. Кальцит і гідрослюда у вугіллі
Ніколі ||, збільш.90^x

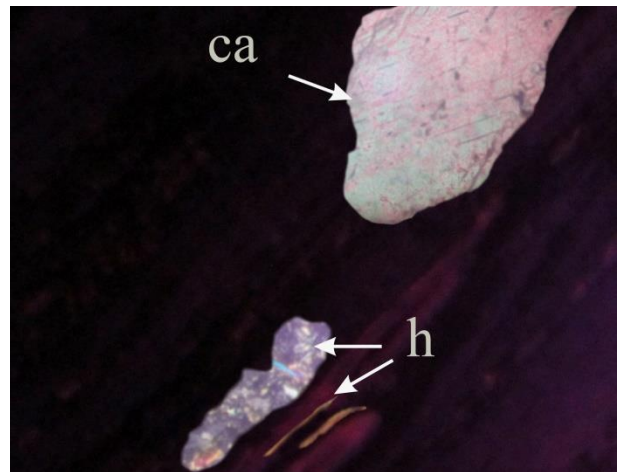


Рис. 25. Кальцит і гідрослюда у вугіллі
Ніколі +, збільш.90^x

4. Аналіз вибірових середніх вмісту ТіПТЕ, золи и сірки загальної вугілля по пластам з урахуванням розрахованої значимості їх відмінностей дозволяє упорядкувати пласти по зростанню цих показників в ряди:

4.1. По вмісту As:

$c_2^1 < c_7^H, c_{11}, c_2, c_8^H, c_6^B, c_{10}^B < c_4, c_5 < c_1, c_4^2 < c_5^{2B}, c_6^1, c_6, c_7^B < c_8, c_5^H, c_5^B, c_6^H, c_6^3, c_7 < c_9$

4.2. По вмісту Be:

$c_2^1, c_2, c_5^H, c_6^3 < c_8, c_7^B, c_6^1, c_6 < c_4, c_5^B, c_5, c_{10}^B, c_8^H, c_{11}, c_7^H, c_7, c_1, c_9 < c_6^B, c_4^2 < c_6^H < c_5^{2B}$

4.3. По вмісту Co:

$c_5^{2B}, c_6^3 < c_6, c_4 < c_9, c_7, c_6^B, c_6^H, c_5, c_2^1, c_2, c_1, c_7^H, c_6^1, c_8 < c_8^H < c_{11} < c_{10}^B, c_4^2, c_5^B < c_5^H, c_7^B$

4.4. По вмісту Mn:

$c_6^H, c_6^1, c_6^3 < c_4^2, c_4, c_5^{2B} < c_6^B, c_{10}^B < c_9, c_5^B, c_5, c_2^1 < c_6, c_2, c_8^H, c_7^H, c_8, c_1, c_{11} < c_7, c_7^B < c_5^H$

4.5. По вмісту Ni:

$c_6, c_7, c_8, c_6^1, c_6^3 < c_6^H, c_2^1 < c_5^{2B}, c_4, c_8^H, c_9, c_{10}^B, c_1 < c_6^B, c_{11}, c_2, c_7^H < c_5, c_7^B < c_4^2, c_5^B < c_5^H$

4.6. По вмісту Hg:

$c_5^{2B} < c_7, c_6^3 < c_4, c_6^B, c_{10}^B, c_5, c_8^H, c_7^H < c_1, c_7^B, c_2^1, c_4^2, c_5^B, c_6^1 < c_6, c_8, c_6^H < c_2, c_{11} < c_5^H, c_9$

4.7. По вмісту Pb:

$c_5^H, c_6^H, c_5^{2B}, c_6^3 < c_6^B, c_7, c_4, c_6^1, c_{10}^B < c_8, c_2, c_2^1, c_6 < c_5, c_9, c_1 < c_7^H, c_4^2, c_{11} < c_7^B, c_5^B < c_8^H$

4.8. По вмісту F:

$c_2^1, c_6^B < c_2, c_6, c_4^2 < c_5, c_6^1, c_1, c_7^H < c_{10}^B, c_9, c_{11} < c_8, c_7, c_6^3, c_6^H, c_5^B, c_4, c_8^H, c_5^{2B} < c_7^B < c_5^H$

4.9. По вмісту Cr:

$c_4^2 < c_5^B, c_6^H, c_5^{2B}, c_4 < c_6^B, c_6^3, c_6, c_7^H, c_{10}^B < c_5, c_7^B, c_7, c_{11} < c_1, c_2^1, c_8, c_8^H < c_2, c_9, c_6^1 < c_5^H$

4.10. По вмісту V:

$c_6^H, c_7, c_5^{2B} < c_8^H < c_{11}, c_5, c_6^3, c_6 < c_5^B, c_6^B, c_8, c_4, c_{10}^B < c_5^H, c_7^H, c_6^1, c_1 < c_2, c_9, c_7^B < c_2^1, c_4^2$

4.11. По вмісту золи:

$c_5^B < c_5, c_{10}^B, c_8 < c_1, c_5^B, c_6^B, c_9, c_4^2, c_7^H, c_6^H, c_6^3, c_2, c_7, c_2^1, c_8^H < c_{11}, c_4, c_7^B < c_6^1 < c_6 < c_5^H$

4.12. По вмісту сірки загальної:

$c_4, c_7 < c_1, c_5^{2B}, c_{10}^B, c_8, c_{11} < c_5, c_6^3 < c_7^B, c_6, c_8^H, c_4^2, c_5^H, c_6^B < c_5^B, c_6^H, c_7^H, c_6^1 < c_2, c_2^1 < c_9$

Вибіркові середні значення розглянутих показників, значимо відрізняються між окремими пластами чи групами пластів в установлених рядах можна інтерпретувати в термінології якісної оцінки, як: аномально низькі; низькі; нижче середніх; середні; вище середніх; високі; аномально високі. Реалізація такого підходу дає можливість наглядно зіставити ці різномасштабні показники у вугільних пластах по розрізу вугленосної товщі.

5. Пласт c_1 характеризується низьким вмістом сірки загальної, нижче середнього вмістом золи, Be, F, Ni і Co, середніми концентраціями As, Hg і Pb, вище середнього вмістом Mn, V і Cr.

6. Пласт c_2 характеризується аномально низькими концентраціями Be, низьким вмістом F і As, нижче середнього вмістом золи, Co і Pb, середнім вмістом Ni, вище середнього концентрацією Mn, високим вмістом сірки загальної, Hg, V і Cr.

7. Пласт c_2^1 характеризується аномально низьким вмістом As, Be і F, низькою концентрацією Ni, нижче середнього вмістом золи, Pb і Co, середніми концентраціями Hg і Mn, вище середнього вмістом Cr, високим вмістом сірки загальної і аномально високою концентрацією V.

8. Пласт c_4 характеризується аномально низьким вмістом сірки загальної, низькими концентраціями Mn, Pb, Co і Cr, нижче середнього вмістом As, Hg, Be і Ni, середніми концентраціями золи і V, вище середнього вмістом F.

9. Пласт c_4^2 характеризується аномально низьким вмістом Cr, низьким вмістом Mn і F, нижче середнього концентрацією золи, середнім вмістом сірки загальної, As і Hg, вище середнього вмістом Be і Pb, високими концентраціями Ni і Co, аномально високим вмістом V.

10. Пласт c_5^H характеризується аномально низьким вмістом Be і Pb, середнім вмістом сірки загальної, вище середнього концентрацією V, високою концентрацією As і аномально високим вмістом золи, Hg, F, Ni, Mn, Co, Cr.

11. Пласт c_5 характеризується низьким вмістом золи, нижче середнього концентраціями сірки загальної, As, Hg, Be, F, Co і V, середнім вмістом Mn, Cr і Pb, вище середнього концентрацією Ni.

12. Пласт c_5^B характеризується низьким вмістом Cr, нижче середнього концентраціями золи і Be, середнім вмістом Hg, Mn і V, вище середнього вмістом сірки загальної і F, високими концентраціями As, Pb, Ni і Co.

13. Пласт c_5^{2B} характеризується аномально низьким вмістом золи, Hg, Pb, V і Co, низькими концентраціями сірки загальної, Mn і Cr, нижче середнього вмістом Ni, вище середнього концентраціями F і As, аномально високим вмістом Be.

14. Пласт c_6^H характеризується аномально низьким вмістом Mn, Pb і V, низькими концентраціями Ni і Cr, нижче середнього вмістом золи і Co, вище середнього концентраціями сірки загальної, Hg і F, високим вмістом Be і As.

15. Пласт c_6 характеризується аномально низьким вмістом Ni, низькими концентраціями Be, F і Co, нижче середнього вмістом Pb, V і Cr, середнім вмістом сірки загальної, вище середнього концентраціями As, Hg і Mn, високим вмістом золи.

16. Пласт c_6^B характеризується аномально низьким вмістом F, низьким вмістом As і Pb, нижче середнього вмістом золи, Hg, Mn, Co і Cr, середньою концентрацією сірки загальної, V і Ni, а також вище середньої концентрацією Be.

17. Пласт c_6^1 характеризується аномально низьким вмістом Mn і Ni, низькими концентраціями Be і Pb, вмістом нижче середнього F і Co, середньою концентрацією Hg, вмістом вище середніх золи, сірки загальної, As і V, високим вмістом Cr.

18. Пласт c_6^3 характеризується аномально низьким вмістом Be, Mn, Pb, Co і Ni, низькою концентрацією Hg, вмістом нижче середнього золи, сірки загальної, V і Cr, вмістом вище середнього F і високим вмістом As.

19. Пласт c_7^H характеризується низьким вмістом As, вмістом нижче середнього золи, Hg, Be, F, Cr і Co, середньою концентрацією Ni і вмістом вище середніх сірк загальної, Mn, Pb і V.

20. Пласт c_7 характеризується аномально низьким вмістом сірки загальної, V і Ni, низькими концентраціями Hg і Pb, вмістом нижче середнього золи, Be і Co, середньою концентрацією Cr, вмістом вище середніх F, а також високим вмістом Mn і As.

21. Пласт c_7^B характеризується низьким вмістом Be, середніми концентраціями золи, сірки загальної, Hg і Cr, вмістом вище середніх As і Ni, високими концентраціями F, Mn, Pb і V, аномально високим вмістом Co.

22. Пласт c_8^H характеризується низькими концентраціями As і V, вмістом нижче середнього золи, Hg, Be і Ni, середньою концентрацією сірки загальної і Co, вмістом вище середніх F, Mn і Cr, аномально високим вмістом Pb.

23. Пласт c_8 характеризується аномально низьким вмістом Ni, низькими концентраціями золи і сірки загальної, вмістом нижче середнього Pb і Co, середньою концентрацією V, вмістом вище середніх Hg, F, Mn і Cr, високим вмістом As.

24. Пласт c_9 характеризується вмістом нижче середнього золи, Be, Ni і Co, середніми концентраціями F, Mn і Pb, високим вмістом V і Cr, аномально високими концентраціями сірки загальної, As і Hg.

25. Пласт c_{10}^B характеризується низькими концентраціями золи, сірки загальної, As і Pb, вмістом нижче середнього Hg, Be, Mn, Ni і Cr, середніми концентраціями V і F, високим вмістом Co.

26. Пласт c_{11} характеризується низьким вмістом сірки загальної і As, вмістом нижче середнього Be і V, середнім вмістом золи, F, Ni і Cr, вмістом вище середніх Mn, Pb і Co, високим вмістом Hg.

Отримані результати дозволяють сформулювати наступні основні висновки:

1. В цілому для верхньої групи пластів вугленосної товщі відносно нижньої групи пластів характерний підвищений вміст Hg, F, Pb, Cr і Co.

2. По зонам вуглеутворення розглянуті параметри змінюються наступним чином:

2.1. Вміст золи досягає мінімуму в 5 і різко зростає до максимуму в 6 зоні.

2.2. Концентрації сірки загальної від максимуму в 1 зоні різко зменшуються до мінімуму в 2.

2.3. Вміст As закономірно зростає по розрізу досягаючи максимуму в 5 і різко зменшується до мінімуму в 6.

2.4. Концентрація Hg досягає мінімуму в 4 і різко збільшується до максимуму в 5.

2.5. Вміст Be досягаючи мінімуму в 1 зоні різко збільшується до максимуму в 2.

2.6. Концентрація F від мінімального значення в 1 зоні закономірно зростає до максимального значення в 4.

2.7. Вміст Mn знижується до мінімального значення в 2 зоні, потім різко зростає до максимуму в 3.

2.8. Концентрація Pb досягає мінімуму в 3 зоні, в подальшому збільшуючись до максимуму в 5.

2.9. Вміст Ni досягаючи максимального значення в 2 зоні знижується до мінімуму в 5.

2.10. Концентрація V від максимального значення в 1 зоні зменшується до мінімуму в 3.

2.11. Вміст Cr досягаючи максимального значення в 1 зоні різко падає во 2, досягаючи в ній мінімального значення.

2.12. Концентрація Co від мінімального значення в 1 зоні досягає максимуму в 6.

Основна практична цінність виконаних дослідів полягає у встановленні «рядів спорідненості» ТiПТЕ до основних мінеральних фракцій неорганічної частини вугілля.

Основне наукове значення отриманих результатів полягає у встановленні характеру розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі основних пластів по розрізу Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. Виявлено, що накопичення цих елементів має полігенний і поліхронний характер. Зміна їх концентрацій по пластам в розрізі вугленосної товщі району обумовлена тектонічними і фаціальними особливостями її формування, контролюючими петрографічний склад вугілля, гідродинамічний режим басейну торфонакопичення, літолого-фаціальний склад безпосередньої і основної покрівлі вугільних пластів, тріщинуватість вугілля і вміщуючих порід.

Список літератури

1. Ишков В.В., Чернобук А.И., Москаленко А.Б. Распределение бериллия, фтора, ванадия, свинца и хрома в продуктах и отходах обогащения Снежнянской ГОФ. // Геотехническая механика. Межведомственный сборник научных трудов, вып. 21. - Днепропетровск, 2000. – С. 76-83.

2. Ишков В.В., Чернобук А.И., Дворецкий В.В. О распределении бериллия, фтора, ванадия, свинца и хрома в продуктах и отходах обогащения Краснолиманской ЦОФ. // Науковий вісник Національної гірничої академії України. №5. - Днепропетровск, 2001. - С. 84-86.

3. Ишков В.В., Чернобук А.И., Михальчонок Д.Я. О распределении бериллия, фтора, ванадия, свинца и хрома в продуктах и отходах обогащения Добропольской ЦОФ. // Науковий вісник Національної гірничої академії України. №4. – Днепропетровск, 2001. – С. 89-90.

4. Ишков В.В., Лозовой А.Л. О закономерностях распределения токсичных и потенциально токсичных элементов в угольных пластах Павлоград-Петропавловского района. // Науковий вісник Національної гірничої академії України. №2. – Днепропетровск, 2001. – С. 57-61.

5. Курмельов І.І. Тектоническая нарушенность и геохимическая характеристика пород Чистяково – Снежнянского геолого-промышленного района Донбасса / І.І. Курмельов // Науковий вісник НГУ. – 2013. – №136. – С 18-22.

6. Дворников А.Г. Ртутоносность углей Донецкого бассейна / А.Г. Дворников –М.: Недра,1987, 180 с.

7. Горовой А.Ф. Геохимия твердых промышленных отходов предприятий Донбасса. / А.Ф Горовой // Минералогический журнал. – 2001. - №4. – С 136-142.

8. Горовой А.Ф. Токсичные элементы в углях шахтных полей угленосных районов Северного Донбасса / А.Ф Горовой, Н.А. Гороява // Наукові праці ДонНТУ. – 2002. - №54. – С 123-126.

9. Козій Є.С. особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₁₀^В шахти «Шашкова» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району // Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка». – 2017. - №132.- С 157 – 172.

10. Козій Є.С. Токсичні елементи у вугіллі пласта с₅ шахти «Благодатна» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району // *Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Молодь, наука та інновації»*. – Дніпро, 2017. – Том 8. –С 6-8.
11. Козій Є.С. Миш'як, берилій, фтор і ртуть у вугіллі пласта с₈^В шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району // *Вісник Дніпропетровського університету. Геологія-Географія*. 2018. - №26(1).- С 113 – 120.
12. Ишков В.В. О классификации угольных пластов по содержанию токсичных элементов с помощью кластерного анализа. // В.В. Ишков, Е.С. Козий // *Збірник наукових праць НГУ*. – 2014. -№ 45 – С. 209-221.
13. Ишков В.В. Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₇^Н шахти «Павлоградська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району / В.В. Ишков, Є.С. Козій // *Вісник Київського національного університету. Геологія*. 2017. - №79.- С 59 – 66.
14. Козій Є.С. Розподіл токсичних елементів по пласту с₈^В шахти Західно-Донбаська Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району / Є.С. Козій, В.В. Ишков, // *Матеріали міжнародної конференції «Форум гірників»*. 04-05 жовтня 2017 року – Дніпро. – 2017. – С. 265-275.
15. Боровиков В.П. STATISTICA: искусство анализа данных на компьютере. Для профессионалов. – СПб. Питер, 2001. – 658 с.