

4. Kumar, A., Fukuda, H., Hatton, T.A., Lienhard, J.H. (2019). Lithium recovery from oil and gas produced water: a need for a growing energy industry. *ACS Energy Letters*, 4(6), 1471-1474.
5. Jang, Y., Chung, E. (2018). Adsorption of lithium from shale gas produced water using titanium based adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(25), 8381-8387.
6. Рева, М. (2016). Супутньо-пластові води в Східному нафтогазовому регіоні України як джерело небезпеки або цінний ресурс. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*, (1), 81-85.
7. Гуляєв, В.М., Кравченко, О.В., Коваленко, А.Л., Єлатонцев, Д.О., Манойленко, Д.А. (2023). Застосування сорбційних матеріалів на основі золи виносу ТЕС у процесах кондиціонування високомінералізованих стічних вод. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки)*, 1(42), 165-176.
8. Manoylenko, D.A., Yelatontsev, D.O., Hulyayev, V.M. (2022). Ecochemical problems of complex utilization of highly mineralized wastewater and TPP waste ash. *Formation of innovative potential of world science: collection of scientific papers «SCIENTIA» with Proceedings of the IV International Scientific and Theoretical Conference*, Tel Aviv, State of Israel: European Scientific Platform. 74-76. [in Ukrainian]

## **НОВІ ДАНІ ПРО ЗВ'ЯЗОК ВМІСТІВ ГЕРМАНІЮ ІЗ КОНЦЕНТРАЦІЯМИ ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ВУГІЛЬНОМУ ПЛАСТІ С<sub>5</sub><sup>В</sup> ШАХТИ «ТЕРНІВСЬКА»**

**<sup>1</sup>Чернобук О.І., <sup>2,3</sup>Ішков В.В., <sup>3,4</sup>Козій Є.С., <sup>2</sup>Пащенко П.С.**

<sup>1</sup>Джорджіан Манганез, Тбілісі, Грузія, <sup>2</sup>Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, Україна, <sup>3</sup>Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна, <sup>4</sup>Дніпровський державний аграрно-економічний університет, Дніпро, Україна

**Анотація.** У роботі наведені нові дані про результати досліджень зв'язку вмісту германію із концентраціями токсичних елементів у вугільному пласті с<sub>5</sub><sup>В</sup> шахти «Тернівська». Доведено, що розподіл значень вмісту Ge, токсичних елементів та сірки загальної у вугільному пласті с<sub>5</sub><sup>В</sup> шахти «Тернівська» відрізняються від розподілу Гауса-Лапласа та логнормального, в усіх випадках фіксується полімодальність розподілу. Надано генетичну інтерпретацію отриманих результатів.

**Загальна актуальність** дослідження вмісту Ge у вугільних пластах обумовлена можливістю його промислового вилучення та використання в якості цінного попутного компонента [1].

Згідно з прогнозами Геологічної служби США, до 2030 р. світовий попит на Ge складе 320-400 т на рік, а його виробництво зросте майже у півтора рази. При цьому треба пам'ятати, що вартість монокристалів Ge досягає 10 – 15 тис. доларів США за 1 кг. Водночас, тільки на Донбасі щорічно погашається (списується) близько сотні тонн запасів Ge, що відповідає приблизно 60% річного світового виробництва цього стратегічного металу.

Для об'єктивної геолого-економічної оцінки можливості попутного вилучення Ge з вугілля, відходів і продуктів його переробки та планування найбільш ефективних організаційно-технічних заходів з цього приводу, перш за все необхідно мати відомості про характер розподілу і рівень концентрації цього елементу у вугіллі. З метою одержання такої інформації авторами були виконані детальні дослідження розподілу Ge по площі і в розрізі вугільного пласта с<sub>5</sub><sup>В</sup> поля

шахти «Тернівська». Відповідно до нормативних документів Державної комісії України по запасах корисних копалин (ДКЗ) до токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі відносяться – миш'як, берилій, ртуть, фтор (токсичні елементи) і кобальт, марганець, нікель, свинець, хром, ванадій (потенційно-токсичні елементи). Згідно «Інструкції по вивченню токсичних компонентів при розвідці вугільних і сланцевих родовищ» оцінка токсичних елементів у вугіллі проводиться на всіх стадіях геологорозвідувальних робіт, а отримані дані згідно «Інструкції про зміст, оформлення і порядок подання в ДКЗ України матеріалів з геолого-економічної оцінки запасів вугілля і горючих сланців» повинні направлятися до ДКЗ.

**Останні досягнення.** Раніше були досліджені особливості розподілу «малих елементів», які відносяться до групи «токсичних та потенційно токсичних елементів» у вугільних пластах деяких шахт та геолого-промислових районів Донбасу [2-7]. Обґрунтовано методи природної типізації вугільних родовищ за вмістом супутніх елементів та родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини за вмістом металів [8-12]. В роботах [13-19] розглядалися основні закономірності розподілу германію по площі і у розрізі деяких вугільних пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу.

**Мета досліджень** – встановлення та аналіз зв'язку між концентраціями Ge та токсичними елементами у вугільному пласті  $c_5^B$  поля шахти «Тернівська». Слід зазначити, що раніше такі дослідження не виконувалися.

**Методи дослідження.** Фактологічною основою роботи були результати 57 аналізів Ge, Be, F, Hg та As виконаних після 1981 року в центральних сертифікованих лабораторіях виробничих геолого-розвідувальних організацій України з матеріалу пластових проб отриманих виробничими і науково-дослідницькими підприємствами і організаціями та вимірювань потужності пласту. У ряді випадків вони доповнювались аналізами пластових проб відібраних борозновим методом із дублікатів керна і гірничих виробках за участю авторів та співробітників геологічної служби вугледобувного підприємства і виробничих геологорозвідувальних організацій в період з 1981 по 2017 рік.

**Результати дослідження та їх обговорення.** На полі шахти «Тернівська» концентрація Ge у вугіллі пласта  $c_5^B$  за даними 57 аналізів варіює в межах від 5,6 г/т до 29,53 г/т, при середньому значенні  $13,69 \pm 0,57$  г/т, медіані 12,36 г/т, стандартному відхиленні 4,27, дисперсії вибірки 18,26, ексцесу вибірки 4,48, асиметричності вибірки 1,86. Вміст Be на ділянках відбору проб змінюється від 1,6 г/т до 10,5 г/т, середнє значення дорівнює  $4,26 \pm 0,29$  г/т, медіана 3,6 г/т, стандартне відхилення 2,19, дисперсія 4,79, ексцес 1,06, асиметричність 1,28.

Концентрація F змінюється в інтервалі від 29 г/т до 188 г/т, при середньому значенні  $78,3 \pm 5,26$  г/т, медіана 66 г/т, стандартне відхилення 39,73, дисперсія 1578,36, ексцес 0,96, асиметричність 1,24. Вміст Hg у вугіллі пласта  $c_8^H$  коливається від 0,04 г/т до 3,7 г/т, середнє значення становить  $0,57 \pm 0,12$  г/т, медіана 0,2 г/т, стандартне відхилення 0,92, дисперсія 0,8514, ексцес 5,14, асиметричність 0,43. Концентрація As в межах шахтопласту варіює від 29 г/т до

280 г/т, середнє значення дорівнює  $100,77 \pm 8,01$  г/т, медіана 86 г/т, стандартне відхилення 60,44, дисперсія 3672,64, ексцес 2,11, асиметричність 1,7.

Візуальний аналіз побудованих гістограм свідчить про: 1) невідповідність усіх вибірок нормальному або логнормальному закону розподілу; 2) в усіх випадках фіксується полімодальність розподілу показників; 3) на усіх частотних гістограмах ядро щільності розподілу зміщено вліво. Додатково було виконано аналітичні розрахунки відповідності емпіричних розподілів досліджуваних параметрів розподілу Гауса. С цією метою були розраховані критерії **Колмогорова – Смірнова, Шапіро-Уїлка, Ліллієфорса та згоди хі-квадрат Пірсона. У всіх випадках результати розрахунків підтвердили невідповідність досліджуваних вибірок нормальному або логнормальному закону розподілу.**

Таким чином, для більш реалістичної оцінки центральної тенденції вмісту Ge та токсичних елементів замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення.

Зв'язок вмісту Ge з концентрацією Be у вугільному пласті згідно результатів аналізів за шкалою Чедока враховуючі дані кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона 0,27) та регресійних аналізів є прямий і дуже слабкий. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,2786 + 0,1989 \cdot Be$ . За шкалою Чедока зв'язок між концентраціями Ge і F у розглянутому вугільному пласті враховуючі дані кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона 0,25) та регресійних аналізів є прямий і дуже слабкий. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,2826 + 0,1786 \cdot F$ . Зв'язок концентрації Ge з вмістом Hg за шкалою Чедока з огляду на результати кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона 0,23) та регресійних аналізів є прямий і дуже слабкий. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,3141 + 0,1641 \cdot Hg$ . Зв'язок вмісту Ge з концентрацією As у вугільному пласті згідно результатів аналізів за шкалою Чедока враховуючі дані кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона 0,17) та регресійних аналізів є прямий і дуже слабкий. Рівняння регресії цієї моделі:  $Ge = 0,3018 + 0,1287 \cdot As$ .

Детальний аналіз проведеного огляду та використовуваних методів встановлення форм знаходження Ge у вугіллі дозволяє вважати їх суттєво нерівноточними, а отримані з їх допомогою результати такими, що мають імовірнісний характер. При цьому питання зв'язку Ge з тим чи іншим компонентом органічної або мінеральної складової, а тим більше технологічними показниками вугілля ускладнюється можливістю її різного характеру (генетичного або парагенетичного).

На жаль, прямі мікроскопічні дослідження, проведені з використанням сучасної мікрозондової техніки, поки що нічого не дали, оскільки Ge тонко розподілений у вугільній органічній речовині не утворюючи власних мінералів. Втім, за допомогою комбінованої техніки SEM+EDS Р. Фінкельман виявив присутність Ge у каолініті, що заповнює пори інертиніту в пенсільванському пласті Сьювелл (шт. Зах. Вірджинія). «Очевидно, це аутигенне утворення, пов'язане, мабуть, з співосадженням Si і Ge з розчинів, що просочуються» [20].

При цьому не можна виключити, що в ці розчини германій потрапив з вугілля, за схемою  $Ge_{\text{сорбов.}} \rightarrow Ge_{\text{розчин.}} \rightarrow Ge_{\text{мін.}}$ , чи  $Ge_{\text{орг.}} \rightarrow Ge_{\text{розчин.}} \rightarrow Ge_{\text{мін.}}$ .

Подібний огляд був виконаний і за результатами досліджень форм знаходження у вугіллі перерахованих вище токсичних елементів. Таким чином було встановлено, що Ве у вугіллі може міститися у формах: 1) фізично сорбованої на органічній та мінеральній речовині, 2) пов'язаної з гуміновими та фульвовими кислотами у вигляді простих гуматів та фульватів, 3) пов'язаної з гуміновими кислотами у вигляді комплексних гуматів (хелатів), 4) у вигляді берилійорганічних сполук, 5) у породоутворюючих мінералах (наприклад, у складі каолініту).

У вугіллі можливо знаходження Hg у формах: 1) фізично сорбованої на органічній (особливо на гумусовій речовині) та мінеральній речовині (особливо на гідроксидах заліза і та глинистих мінералах), 2) пов'язаної з гуміновими та фульвовими кислотами у вигляді похідної гумусової та фульвокислоти - метилртуті та гідрометилртуті, 3) пов'язаної з гуміновими кислотами у вигляді дуже стійких комплексів, 4) що складають мінеральну фракцію (наприклад, у складі каолініту, сульфідів Fe, Pb, Zn та Hg, селеніду Pb – клаусталіту, карбонатів та самородної Hg).

Знаходження As у вугіллі ймовірно у формах: 1) фізично сорбованої на органічній та мінеральній речовині, 2) пов'язаної з гуміновими кислотами у вигляді комплексних гуматів (хелатів), 3) у вигляді миш'якорганічних сполук, 4) у мінеральній фазі (наприклад, у складі глинистих мінералів, сульфідів Fe, Pb та Zn, арсенатів, фосфатів, сульфатів, карбонатів та оксидів і гідрооксидів Fe).

Ймовірна наявність F може бути пов'язана з формами: 1) фізично сорбованої на органічній та мінеральній речовині, 2) у мінеральній фракції (наприклад, у складі силікатів - глинистих мінералів, гідролюд, акцесорних амфіболів, фосфатів та флюориту).

Таким чином, попри суттєву відмінність форм знаходження розглянутих у роботі елементів треба відмітити і деяку властиву їм спільність, так всі вони можуть накопичуватися у вугіллі у формах: 1) фізично сорбованої на органічній та мінеральній речовині, 2) у різноманітних мінеральних фазах.

**Висновки:** 1. Притаманна розглянутим елементам-домішкам загальна різноманітна форма їх знаходження у вугіллі дозволяє ставитися до встановлених за допомогою кореляційного і регресійного аналізу закономірностей як своєрідного тренду залежностей між ними, який було реалізовано у конкретних геологічних умовах пласта  $c_5^B$  шахти «Тернівська». 2. Доведено, що розподіл значень вмісту Ge, токсичних елементів та сірки загальної у вугільному пласті  $c_5^B$  шахти «Тернівська» відрізняються від розподілу Гауса – Лапласа та логнормального, в усіх випадках фіксується полімодальність розподілу і ядро щільності розподілу зміщено вліво. 4. Обґрунтовано, що мінімальні вмісти щонайменше As, Hg, Ge та сірки загальної у вугільному пласті  $c_5^B$  шахти «Тернівська» спільно акумулювалися на сингенетичному етапі його формування. 5. Синхронне збільшення вмісту Ge та Ве в області їх низьких та аномально низьких концентрацій обумовлено

спільним накопиченням цих елементів на сингенетичному етапі формування вугільного пласта, а їх збільшення в області максимальних вмістів спричинене проявом емпіричної закономірності «закона Зільбермінця».

### Список літератури

1. Naumov, A.V. (2007). *World market of germanium and its prospects*. *Journal of Non-Ferrous Metals*, 48 (4), 265-272.
2. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2020). *Деякі особливості розподілу берилію у вугільному пласті  $k_5$  шахти «Капітальна» Красноармійського геолого-промислового району Донбасу*. Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки, 25(1(36)), 214-227. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1\(36\).205180](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2020.1(36).205180)
3. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2017). *Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта  $c_7^n$  шахти "Павлоградська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району*. Вісн. Київ. нац. ун-ту. Геологія, 79 (4). 59-66. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09>
4. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2017). *Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта  $c_{10}^6$  шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу*. Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка», 133. 213-227.
5. Козій, Є.С., Ішков, В.В. (2017). *Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоград-Петропавлівського геолого-промислового району за вмістом токсичних та потенційно токсичних елементів*. Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка», 136, 74-86.
6. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2021). *Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті  $k_5$  шахти "Капітальна", Донбас*. Мінералогічний журнал, 43 (4), 73-86. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073>
7. 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*. *Journ. Geol. Geograph. Geocology*, 29 (4), 722-730. <https://doi.org/10.15421/112065>
8. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Барташевський С.Є. (2021). *Дослідження методів кластеризації родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини з метою створення їх класифікації за вмістом металів (на прикладі V)*. Наук. пр. Дон. нац. техн. ун-ту. Сер. Гірн.-геол, 1(25)-2(26), 83-93. [https://doi.org/10.31474/2073-9575-2021-1\(25\)-2\(26\)-83-93](https://doi.org/10.31474/2073-9575-2021-1(25)-2(26)-83-93)
9. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Барташевський, С.Є. (2021). *Геохімічні особливості нікелю у нафтах родовищ Дніпровсько-Донецької западини*. Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка», 160. 17-30.
10. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Козар, М.А. (2023). *Розробка класифікації родовищ нафти за вмістом металів (на прикладі Дніпровсько-Донецької западини)*. Мінеральні ресурси України. 1. 23-34. <https://doi.org/10.31996/mru.2023.1.23-34>
11. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., & Bartashevskiy, S.Ye. (2022). *Geochemical features of nickel in the oils of the Dnipro-Donetsk basin*. Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics", 160, 17-28.
12. 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", 162, 85-96.
13. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Чернобук, О.І., & Хоменко, В.Л. (2022). *Результати кластеризації ділянок різної потужності вугільного пласта  $c_{10}^6$  шахти «Дніпровська» за вмістом германію*. Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна», 1(27)-2(28), 107-115. [https://doi.org/10.31474/2073-9575-2022-1\(27\)-2\(28\)-107-115](https://doi.org/10.31474/2073-9575-2022-1(27)-2(28)-107-115)
14. Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I., Pashchenko, P.S. (2022). *The relationship of germanium concentrations and the thickness of the  $c_8^n$  coal seam of the Dniprovsk coal mine*. Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics", 162, 165-177.
15. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Чернобук, О.І. (2022). *Аналіз впливу потужності вугільного пласта  $c_8^n$  шахти Дніпровська на вміст германію*. Збірник наукових праць НГУ, 70, 76-90. <https://doi.org/10.33271/crpnmu/70.076>
16. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Козар, М.А., & Чернобук, О.І. (2022). *Розподіл германію у вугільному пласті  $c_4$  шахти «Самарська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу*. Вісник Одеського національного університету. Сер.: Географічні та геологічні науки. Т. 27. вип. 2(41). 190-206. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2022.2\(41\).268761](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2022.2(41).268761)

17. Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2022). *Method of clusterization of c6 coal seam zones of different thickness in the Dniprovsk mine field by germanium concentration*. Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics", 163, 75-85.

18. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Чернобук, О.І., Козар, М.А., Дрешпак О.С. (2022). *Про зв'язок між концентрацією германію і вмістом токсичних елементів та сірки загальної у вугільному пласті c6<sup>h</sup> шахти «Дніпровська»*. Національний гірничий університет. Збірник наукових праць. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 71, 145-159. <http://ir.nmu.org.ua/handle/123456789/163619>

19. Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I. (2023). *Geochemical peculiarities of germanium, arsenic, mercury, beryllium, fluorine and total sulfur in the c6<sup>h</sup> coal seam of the Dniprovsk mine field*. Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics", 164, 21-36. <https://ir.nmu.org.ua/handle/123456789/163517>

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

## ЗВ'ЯЗОК ГІРНИЧО-ГЕОЛОГІЧНИХ ЯВИЩ ІЗ ТЕКТОНІКОЮ НА ПРИКЛАДІ ШАХТИ КРАСНОЛИМАНСЬКА

<sup>1</sup>Баранов В.А., д-р геол. наук, <sup>1</sup>Стефанко С.В., магістр

<sup>1</sup>Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, Україна

**Анотація.** У даній роботі відображається особливості гірничо-геологічних явищ у шахті Краснолиманська, показано їх зв'язок з палеотектонікою, та встановлені фактори які можуть слугувати супутньою ознакою геологічного порушення типа скид.

**Вступ.** Розробка вугільних родовищ пов'язана із зустріччю значної кількості явищ та властивостей гірських порід, як відомих раніше, так і нових й не описаних. Проте такі явища викликані особливостями геологічних факторів, під якими розуміються природні умови, що створилися на стадії формування масиву гірських порід [1-2]. До основних геологічних факторів, стосовно вугільних родовищ, відносяться: глибина залягання пласта; температура гірських порід; ступінь вуглефікації, яка виражена маркою вугілля; потужність та кут падіння пласта; розщеплення пласта; наявність породних прошарків та твердих включень; розмив; перетискання та роздуви пласта; літотип, шаруватість, фізичні та механічні властивості вміщуючи порід; тріщинуватість, розривна та складчаста порушеність; блочність масиву гірських порід за системами тріщин та розривів; газоносність пласта та порід, що вміщують; самозаймистість вугілля; водоносність порід і т.д.

Зазначені фактори можуть створювати в масиві гірських порід гірничо-геологічні явища, що виникають внаслідок порушення природного режиму, і призводити до небезпечних змін умов виїмки вугілля. До таких явищ відносяться: газовиділення; раптовий викид вугілля, порід та газу; гірський удар; пиловиділення; раптовий прорив води та пливунів; суфозія; коржування, куполення, обвалення, осідання порід покрівлі; віджимання вугілля; видавлювання, сповзання порід ґрунту та ін.

Наведені чинники та явища описані в літературі, що дозволяє класифікувати їх та враховувати під час гірничих робіт. Крім цього, на шахтах трапляються нові (нетипові) явища. Детальне дослідження та опис даних явищ необхідних тому, що це дозволить їх фіксувати, встановлювати генезис, визначати ступінь впливу на гірничі роботи і, згодом, за необхідності, запобігати їх. Це важливо не тільки