

ABOUT DISTRIBUTION OF GERMANIUM IN COAL SEAM C8B OF "ZAKHIDNO-DONBASKA MINE" FIELD

V. Ishkov^{1*}, V. Butenko¹

¹Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

*Corresponding author: ishwishw37@gmail.com

Abstract. The article considers the results of the analysis of the germanium distribution in the area and in the cross-section of the coal seam c₈^B of the "Zakhidno-Donbaska" mine field. The scientific work presents the constructed maps of isoconcentrates and changes in the regional component of the normalized content of germanium in the coal seam c₈^B (Zakhidno-Donbaska mine), which clearly and reliably visualize the level of its area accumulation. Correlation coefficients and linear regression equations were calculated based on the results of correlation and regression analyzes. The constructed maps and calculated regression equations make it possible to perform medium- and long-term forecast of the content of this element in the extracted rock mass and plan the next technical and organizational measures aimed at managing its content in coal products and wastes.

The complex of the performed research has allowed to establish within the considered of the considered coal seam the main features of character of distribution of germanium that probably has polygenic and polychronic character of accumulation.

Key words: germanium, mine field, correlation coefficient, toxic elements, analysis of variance.

ПРО РОЗПОДІЛ ГЕРМАНІЮ У ВУГІЛЬНОМУ ПЛАСТІ C8^B ПОЛЯ ШАХТИ «ЗАХІДНО-ДОНБАСЬКА»

V. Ішков^{1*}, В. Бутенко¹

¹Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

* Відповідальний автор: ishwishw37@gmail.com

Анотація. У статті розглянуто результати аналізу розподілу германію по площі і в розрізі вугільного пласта c₈^B поля шахти «Західно-Донбаська». В роботі наведені побудовані карти ізоконцентрат та зміни регіональної складової нормованого вмісту германію у вугільному пласті c₈^B (ш. Західно-Донбаська), які наглядно і надійно візуалізують рівень його площадного накопичення. За результатами кореляційного і регресійного аналізів розраховані коефіцієнти кореляції та лінійні рівняння регресії. Побудовані карти та розраховані рівняння регресії дають можливість виконати середньо- і довготерміновий прогноз вмісту цього елемента в видобуваємій гірничій масі і планувати наступні технічні та організаційні заходи направлені на управління його вмістом в продуктах і відходах вуглевидобутку.

Комплекс виконаних досліджень дозволив встановити в межах розглянутого шахтопласту основні особливості характеру розподілу германію, що вірогідно має полігенний і поліхронний характер накопичення.

Ключові слова: германій, поле шахти, коефіцієнт кореляції, токсичні елементи, дисперсійний аналіз.

Вступ. В геолого-промисловому відношенні поле шахти «Західно-Донбаська» розташовано в межах Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Західного Донбасу, що знаходиться на південно-західному борті Дніпровсько-Донецької западини. Актуальність дослідження вмісту германію у вугіллі та вугільних пластах обумовлена можливістю його промислового вилучення та використання в якості цінного попутного компонента. Використання германію в галузях промисловості в даний час стало більш різноманітним. Напівпровідникові властивості германію знову затребувані в електронних приладах і сонячних перетворювачах, а також в Si-Ge з'єднаннях. Як компонент для отримання скла в оптоволоконній техніці використовується GeCl₄. Оксид германію з чистотою до 99.999% застосовується в каталізаторах для полімеризації ПЕТ-пластмас (Poly Ethylene Terephthalate, або поліетіленфтолатної смоли), а особливо чистий - у виробництві кристалів BGO

($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) сцинтиляційних датчиків фотонів високих енергій. У приладах нічного бачення в ІК-діапазоні застосовуються полі- і монокристалічні вікна і лінзи, виготовлені з монокристалів Ge [11]. Германій відноситься до групи «малих елементів» або елементів – домішок котрі повинні обов'язково досліджуватись в процесі геологорозвідувальних робіт, які виконуються на вугільних родовищах України. Для об'єктивної геолого-економічної оцінки можливості попутного вилучення германію 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 і вміщуючих породах отримуваних в процесі видобутку. З метою одержання такої інформації в національному технічному університеті «Дніпровська політехніка» були виконані детальні дослідження розподілу германія по площі і в розрізі вугільного пласта $\text{с}8^b$ поля шахти «Західно-Донбаська».

Останні досягнення. Раніше [1,2, 6-10, 12] досліджені особливості розподілу «малих елементів», які відносяться до групи «токсичних та потенційно токсичних елементів» у вугільних пластах деяких шахт Павлоградсько-Петропавлівського, Красноармійського [3,4] та Донецько-Макіївського [5,15] геолого-промислових районів Донбасу. У той же час, аналіз розподілу германію у вугільному пласті $\text{с}8^b$ поля шахти «Західно-Донбаська» раніше не виконувався.

Формулювання мети. Метою проведених досліджень є встановлення закономірностей розподілу германію у вугільному пласті $\text{с}8^b$ поля шахти «Західно-Донбаська». Особливістю проведених досліджень була неможливість безпосереднього спостереження геологічних процесів. У таких випадках розгляд їх динаміки традиційно виконується шляхом порівняння статистичних даних й аналізу картографічних матеріалів стосовно розподілу хімічних елементів в об'єктах які розглядаються. Потім отримані результати осмислюються з урахуванням фізико-хімічних й геологічних особливостей. Тобто, отримання інформації стосовно розподілу хімічних елементів в геологічних об'єктах є першим етапом дослідження, що йде від узагальнення фактичного матеріалу, через його теоретичне осмислення до перевірки виявлених закономірностей дослідним шляхом.

Методика роботи. Проби відбиралися в гірських виробках (пластові проби, відібрані борозновим способом [13] і з дублікатів керна особисто авторами за участю співробітників геологічних служб вугледобувних підприємств і виробничих геологорозвідувальних організацій в період з 1981р. по 2013р. Обсяг контрольного випробування склав 5% від загального обсягу проб. Всі аналітичні роботи виконувалися в центральних сертифікованих лабораторіях виробничих геологорозвідувальних організацій. Вміст Ge визначався кількісним емісійним спектральним аналізом [14]. На внутрішній лабораторний контроль направлено 7% дублікатів проб. Зовнішньому лабораторному контролю піддано 10% дублікатів проб. Якість результатів аналізів (правильність і відтворюваність) оцінювалася як значимість середньої систематичної похибки, яка перевіряється за допомогою критерію Стьюдента і значимість середньої випадкової похибки, яка перевіряється за допомогою критерію Фішера. Оскільки вказані вище похибки при рівні значимості 0,95 є не значимими, якість аналізів визнано задовільною.

За допомогою програм Excel 2016 і Statistica 11.0 на початковому етапі обробки первинної геохімічної інформації розраховувалися значення основних описових статистичних показників, виконувалась побудова частотних гістограм вмісту і встановлення закону розподілу Ge.

При оцінці зв'язку германію з органічною або мінеральною частиною вугілля використовувалися коефіцієнти спорідненості з органічною речовиною F_o , що показує відношення вмісту елементів у вугіллі з малою (<1,6) і високою щільністю (>1,7), коефіцієнти наведеної концентрації $F_{нк}$, що показують відношення вмісту елементів у фракції і(C_i) до вмісту у вихідному вугіллі, коефіцієнти кореляції вмісту досліджуваних елементів і зольності вугілля і коефіцієнти наведеного вилучення елемента у фракції різної щільності.

При побудові всіх карт використовувалася програма Surfer 11. В ході побудови карт, графіків і розрахунку коефіцієнтів кореляції всі значення концентрацій германію й технологічних параметрів вугілля нормувались за формулою:

$$X_{\text{норм}} = (X_i - X_{\text{min}}) / (X_{\text{max}} - X_{\text{min}}),$$

де: X_i – результат одиничного значення концентрації елемента;

X_{\max} – результат максимального значення концентрації елемента;

X_{\min} – результат мінімального значення концентрації елемента.

Нормування здійснювалося для приведення вибірки до одного масштабу незалежно від одиниць виміру та розмаху вибірок.

В даній роботі основними задачами вивчення особливостей розподілу германію у вугільному пласті c_8^B поля шахти «Західно-Донбаська» були: ревізія раніше виконаних досліджень; формування представницьких вибірок аналізів його вмісту; встановлення середніх концентрацій цього елемента у вугіллі, встановлення закономірностей його розподілу у вугільному пласті c_8^B і зв'язок з іншими «малими елементами» - домішками у вугіллі.

Одержані результати та їх обговорення. На полі шахти «Західно-Донбаська» концентрація германію у вугіллі пласта c_8^B варіює в межах від 0,16 г/т до 9,48 г/т (рис. 1а), при середньому значенні - 5,49 г/т.

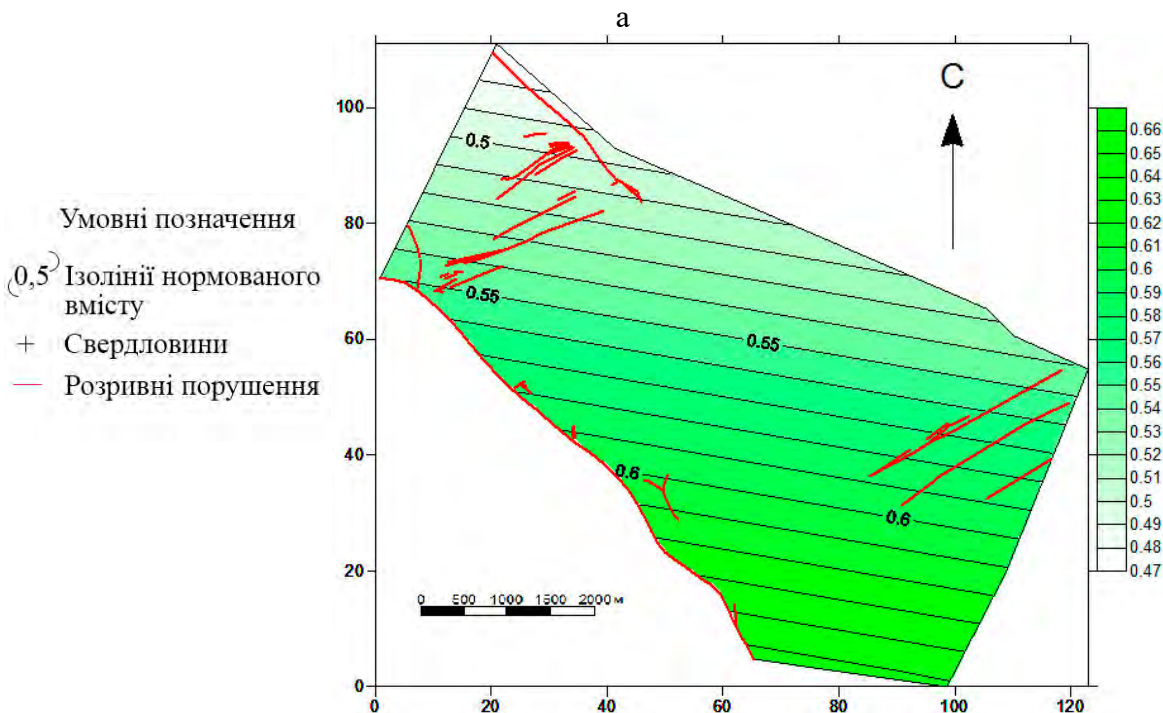
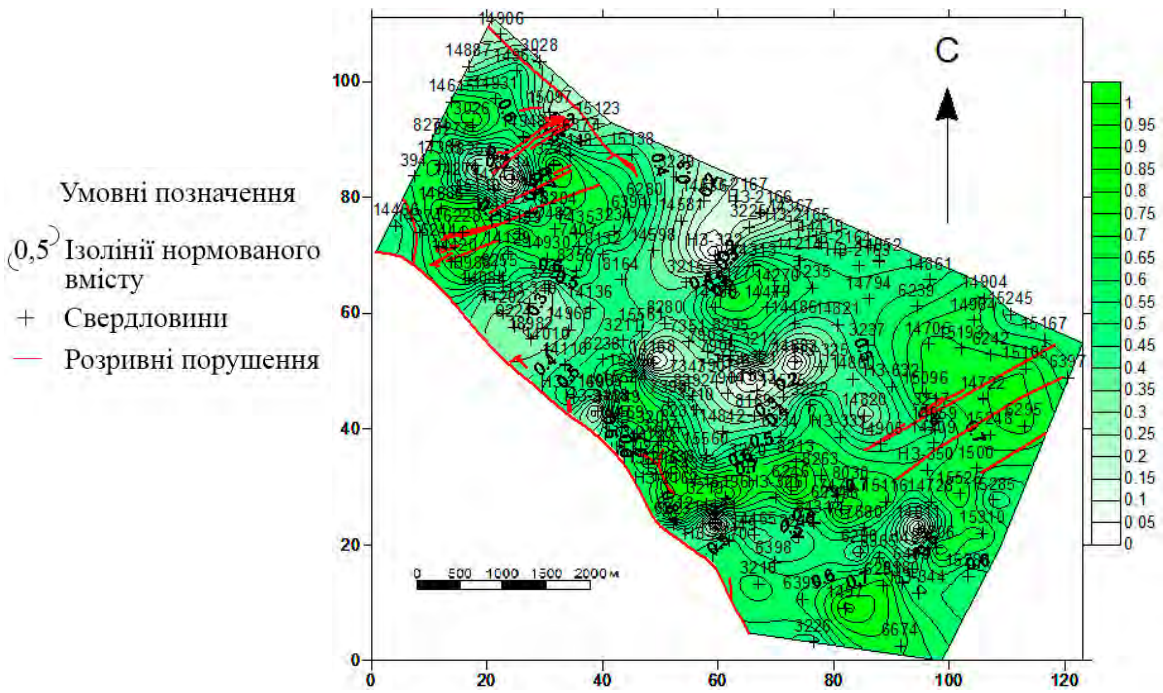


Рис. 1: Карта ізоконцентрат (а) та карта зміни регіональної складової (б) нормованого вмісту германію у вугіллі пласта с8^В (ш. Західно-Донбаська)

Найбільша локація германію знаходиться у південній частині шахтного поля в районі свердловини №14336. Вміст цього елемента не залежить від глибини, потужності пласта та вмісту сірки загальної у вугіллі. Регіональна складова його вмісту зростає в напрямку зворотному падінню пласта в південно-західному напрямку (рис. 1б).

Спостерігається тісна зворотна статистична залежність між вмістом германію і вмістом мінеральних домішок ($r = -0,96$) та фтором ($r = -0,90$). Відповідні лінійні рівняння регресії: $Ge = 0,9453 - 1,2272 \times A^d$; $Ge = 0,9441 - 1,2848 \times F$.

Для встановлення впливу на концентрацію германію варіацій потужності вугільного пласта, вмісту мінеральних домішок і сірки загальної було проведено дисперсійний аналіз. Розраховані за його допомогою коефіцієнти наведені у таблиці 1.

Таблиця 1 – Значення коефіцієнтів, які характеризують ступінь впливу кожного із факторів на розподіл германію

Фактори	Значення коефіцієнта
Потужність пласта	0,031
Вміст мінеральних домішок	0,963
Вміст сірки загальної	0,006

В результаті виконаних досліджень встановлено:

1) регіональна складова загального вмісту германію збільшується в північно-східному напрямку;

2) вміст германію не залежить від напрямку падіння пласта, сучасної глибиною його залягання, потужністю та сірки загальної у вугіллі;

3) зворотній зв'язок концентрації досліджуваного елемента з вмістом мінеральних домішок у вугіллі пласта, а отже, його зв'язок з органічною складовою вугілля встановлено за результатами кореляційного та дисперсійного аналізів;

4) встановлено тісний зворотній зв'язок між вмістом германію та концентрацією фтору у пласті.

Основна практична цінність виконаних досліджень полягає у побудові карт ізоконцентрат та зміни регіональної складової нормованого вмісту германію у вугіллі пласта с8^В (ш. Західно-Донбаська) і розрахунку рівнянь регресії які дають можливість виконати середньо- і довготерміновий прогноз вмісту цього елемента в видобуваємії гірничій масі і планувати наступні технічні та організаційні заходи направлені на управління його вмістом в продуктах і відходах вуглевидобутку.

Основне наукове значення отриманих результатів полягає у встановленні для розглянутого шахтопласту характеру розподілу германію, що вірогідно має полігенний і поліхронний характер накопичення. Зміна концентрації цього елемента по пласту ймовірніше за все обумовлена тектонічними і фаціальними локальними особливостями формування пласта, які в свою чергу контролюють петрографічний склад вугілля, гідродинамічний режим басейну торфонакопичення, літолого-фаціальний склад безпосередньої і основної покрівлі, тріщинуватість вугілля і вміщуючих порід.

References

1. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2017). Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с7^Н шахти «Павлоградська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісник Київського національного університету. Геологія*, 79(4). 59-66. DOI: <https://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09>

Ishkov, V.V., Koziy, E.S. (2017). Pro rozpodil toksychnykh i potentsiino toksychnykh elementiv u vuhilli plasta s7ⁿ shakhty "Pavlohradska" Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho raionu. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu. Heolohiia, 79(4). 59-66.

2. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2017). Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₁₀^В шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 133, 213-227.

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2017). Pro rozpodil toksychnykh i potentsiyno toksychnykh elementiv u vuhilli plasta s₁₀^B shakhty "Dniprovskaya" Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho rayonu Donbasu. Zbirnyk naukovykh prats "Heotekhnichna mekhanika", 133. 213-227.

3. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2019). Аналіз розповсюдження хрому і ртуті в основних вугільних пластах Красноармійського геолого-промислового району. *Вид-во ІГН НАН України. Серія тектоніка і стратиграфія*, 46. 96-104.

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2019). Analiz rozpovsiudzhennia khromu i rtuti v osnovnykh vuhilnykh plastakh Krasnoarmiiskoho heoloho-promyslovoho rayonu. Vyd-vo IHN NAN Ukrainy. Serii tektonika i stratyhrafii, 46. 96-104.

4. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2020). Деякі особливості розподілу берилію у вугільному пласті к₅ шахти «Капітальна» Красноармійського геолого-промислового району Донбасу. *Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки*, Т. 25. 1(36). 214-227.

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2020). Deiki osoblyvosti rozpodilu beryliu u vuhilnomu plasti k₅ shakhty «Kapitalna» Krasnoarmiiskoho heoloho-promyslovoho rayonu Donbasu. Visnyk ONU. Ser.: Heohrafichni ta heolohichni nauky, T. 25. 1(36). 214-227.

5. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2020). Особливості розподілу свинцю у вугільних пластах Донецько-Макіївського геолого-промислового району Донбасу, *Вид-во ІГН НАН України. Серія тектоніка і стратиграфія*, 47. 77-90.

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2020). Osoblyvosti rozpodilu svyntsiu u vuhilnykh plastakh Donetsk-Makiivskoho heoloho-promyslovoho rayonu Donbasu, Vyd-vo IHN NAN Ukrainy. Serii tektonika i stratyhrafii, 47. 77-90.

6. Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2020). Розподіл ртуті у вугільному пласті с₇^Н поля шахти «Павлоградська». *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна»*, 1(23)-2(24). 26-33.

Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2020). Rozpodil rtuti u vuhilnomu plasti s₇^N polia shakhty «Pavlohradskaya». Naukovi pratsi Donetskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu. Serii: «Hirnycho-heolohichna», 1(23)-2(24). 26-33.

7. Козій, Є.С., Ішков, В.В. (2017). Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району по вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 136. 74-86.

Kozii, Ye.S, Ishkov, V.V. (2017). Klasyfikatsiia vuhillia osnovnykh robochykh plastiv Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho rayonu po vmistu toksychnykh i potentsiino toksychnykh elementiv, Zbirnyk naukovykh prats "Heotekhnichna mekhanika", 136. 74-86.

8. Козій, Є.С., Ішков, В.В. (2018). Особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів в основних вугільних пластах по розрізу Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Матеріали міжнародної конференції «Форум гірників»*, 2018. 194-203.

Kozii, Ye.S, Ishkov, V.V. (2018). Osoblyvosti rozpodilu toksychnykh i potentsiino toksychnykh elementiv v osnovnykh vuhilnykh plastakh po rozrizu Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho rayonu Donbasu, Materialy mizhnarodnoi konferentsii "Forum hirnykiv", 194-203.

9. Козій, Є.С. (2017). Особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₁₀^В шахти «Шашкова» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 132. 157-172.

Kozii, Ye.S. (2017). Osoblyvosti rozpodilu toksychnykh i potentsiyno toksychnykh elementiv u vuhilli plasa s₁₀^B shakhty Stashkova Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho rayonu, Zbirnyk naukovykh prats "Heotekhnichna mekhanika", 132. 157-172.

10. Козій, Є.С. (2018). Миш'як, берилій, фтор і ртуть у вугіллі пласта с8^В шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісник Дніпропетровського університету. Геологія-Географія*, 26 (1). 113-120.

DOI: <https://doi.org/10.15421/111812>

Kozii, Ye.S. (2018). Myshiak, berylii, ftor i rtut u vuhilli plasta s8^v shakhty "Dniprovska" Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho raionu, Visnyk Dnipropetrovskoho universytetu. Heolohiia-Heohrafiia, 26(1). 113-120.

11. Наумов, А.В. (2007). «Мировой рынок германия и его перспективы». *Российский журнал цветных металлов*, 48 (4). 265-272. DOI: 10.3103 / S1067821207040049

Naumov, A.V. (2007). "Mirovoj rynek germaniya i ego perspektivy". Rossijskij zhurnal cvetnyh metallov, 48 (4). 265-272.

12. Нестеровський, В.А., Ішков, В.В., Козій, Є.С. (2020). Токсичні і потенційно токсичні елементи у вугіллі пласта с8^В шахти «Благодатна» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісник Київського національного університету. Геологія*, 88(1). 17-24.

DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.88.03>

Nesterovskyi, V.A., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S. (2020). Toksychni i potentsiino toksychni elementy u vuhilli plasta s8ⁿ shakhty «Blahodatna» Pavlohradsko-Petropavlivskoho heoloho-promyslovoho raionu. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu. Heolohiia, 88(1). 17-24.

13. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб. ГОСТ 9815-75. – Москва: Изд-во стандартов, 1975. 8.

Ugli buryie, kamennyie, antratsit i goryuchie slantsyi. Metod otbora plastovyih prob: GOST 9815-75. Moskva, Standartinform, 1975, 8 p.

14. Угли бурые, каменные и антрациты. Методы определения бериллия, бора, марганца, бария, хрома, германия, никеля, кобальта, свинца, галлия, ванадия, меди, цинка, молибдена, иттрия и лантана. ГОСТ 28974-91. – Москва: Изд-во стандартов, 1991, 10.

Ugli buryie, kamennyie i antratsityi. Metodyi opredeleniya berilliya, bora, margantsa, bariya, hroma, nikelya, kobalta, svintsya, galliya, vanadiya, medi, tsinka, molibdena, ittriya i lantana: GOST 28974-91. Moskva, Standartinform, 1991, 10 p.

15. 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. *Journ. Geol. Geograph. Geoecology*, 29(4), 722–730.