

© В.В. Ішков<sup>1,2</sup>, Є.С. Козій<sup>1</sup>, О.І. Чернобук<sup>3</sup>, М.А. Козар<sup>4</sup>, О.С. Дрешпак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

<sup>2</sup> Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, Україна

<sup>3</sup> Джорджиан Манганез, Тбілісі, Грузія

<sup>4</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, Україна

## ПРО ЗВ'ЯЗОК МІЖ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ ГЕРМАНІЮ І ВМІСТОМ ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА СІРКИ ЗАГАЛЬНОЇ У ВУГІЛЬНОМУ ПЛАСТІ C<sub>8</sub><sup>H</sup> ШАХТИ «ДНІПРОВСЬКА»

© V. Ishkov<sup>1,2</sup>, Ye. Kozii<sup>1</sup>, O. Chernobuk<sup>3</sup>, M. Kozar<sup>4</sup>, O. Dreshpak<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poliakov of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine

<sup>3</sup> Georgian Manganese, Tbilisi, Georgia

<sup>4</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

## ABOUT RELATIONSHIP BETWEEN GERMANIUM CONCENTRATION AND THE CONTENT OF TOXIC ELEMENTS AND TOTAL SULFUR IN THE COAL SEAM C<sub>8</sub><sup>H</sup> OF THE DNIPROVSKA MINE

**Мета.** Встановити та проаналізувати зв'язок між концентраціями германію та токсичними елементами і вмістом сірки загальної вугільного пласта c<sub>8</sub><sup>H</sup> шахти «Дніпровська».

**Методика.** Фактологічною основою роботи були результати 370 аналізів германію, берилію, фтору, ртуті та арсену і сірки загальної в центральних сертифікованих лабораторіях виробничих геологорозвідувальних організацій України з матеріалу пластових проб отриманих виробничими і науково-дослідницькими підприємствами і організаціями. Вміст Ge визначався кількісним емісійним спектральним аналізом. Якість результатів аналізів (правильність і відтворюваність) оцінювалася як значимість середньої систематичної похибки, яка перевірялася за допомогою критерію Стьюдента і значимість середньої випадкової похибки, яка перевірялася за допомогою критерію Фішера. На початковому етапі обробки первинної геохімічної інформації за допомогою програм STATISTICA 13.3 та IBM SPSS Statistics 22 розраховувалися значення основних описових статистичних показників, виконувалась побудова частотних гістограм вмісту Ge та потужності пласта і встановлення особливостей розподілу цих параметрів. Для досягнення поставленої в роботі мети у процесі досліджень було здійснено кореляційний та регресійний аналіз методами, які реалізовані у найпопулярніших професійних статистичних програмних платформах «STATISTICA» та «SPSS» й виконано їх аналіз у геологічних поняттях.

**Результати.** В роботі встановлені закономірності зв'язку між концентрацією германію і вмістом токсичних елементів та сірки загальної у вугільному пласті c<sub>8</sub><sup>H</sup> шахти «Дніпровська». 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, що було реалізовано у конкретних геологічних умовах пласта c<sub>8</sub><sup>H</sup> шахти «Дніпровська».

**Наукова новизна.** Полягає у встановленні невідповідності вибірок усіх розглянутих елементів нормальному або логнормальному закону розподілу, при цьому в усіх випадках фіксується полімодальність розподілу показників, що підтверджується аналітичними розрахунками відповідності емпіричних розподілів досліджуваних параметрів розподілу Гауса за допомогою критеріїв Колмогорова – Смірнова, Шапіро-Уїлка, Ліллієфорса та згоди хі-квадрат Пірсона.

**Практична значимість.** Полягає у тому, що для більш реалістичної оцінки центральної тенденції вмісту Ge та токсичних елементів і сірки загальної замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення. Встановлено, наявність дуже низького кореляційного зв'язку між концентраціями германію і токсичними елементами та сіркою загальною, отже, вилучення германію із вугілля пласта не супроводжуватиметься їх суттєвим накопиченням у ході технологічних процесів.

**Ключові слова:** *токсичні елементи, германій, сірка, вугільний пласт, регресійний аналіз, кластерний аналіз, гістограма розподілу, нормований вміст.*

**Вступ.** Актуальність дослідження вмісту Ge у вугільних пластах обумовлена можливістю його промислового вилучення та використання в якості цінного попутного компонента [1-3]. За нашою оцінкою середньомісячні ціни за кілограм діоксиду германію на світовому ринку з 1992 р. по 2011 р. коливалися від 380 до 1460 \$ США. Світове виробництво рафінованого Ge складає 130 т, 2/3 з якого припадає на Китай. Промисловістю США щорічно (з 2019 – 2022 рр.) використовується (оцінка авторів) близько 30 т Ge. Найголовнішими світовими кінцевими споживачами цього елемента зараз є виробництво волоконно-оптичних систем (30%), інфрачервоної оптики (25%), компонентів для полімеризаційного каталізу (25%), електроніки та фотоелементів для сонячної енергетики (15%), фосфору, металургійна і фармацевтична промисловості (разом 5%). Значна кількість Ge міститься в золах-винесення, які формуються при згорянні деяких марок енергетичного вугілля. Цей елемент накопичується в гідротермальних та осадових процесах, де реалізується можливість його відділення від Si. Процес природного збагачення призводить до його високого вмісту у деяких вугільних пластах, вперше виявлених Віктором Моріцем Гольдшмідтом [4]. Найвища концентрація Ge що була колись встановлена на вугільних родовищах, спостерігалась у вугільній золі родовища Хартлі із вмістом Ge 1,6%.

Зараз вугілля є основним оціненим джерелом Ge в Україні, Китаї, Узбекистані, а також в Росії. Ge-вугільні родовища розробляються в Англії, Канаді, США, Україні, Росії та ін.

Особливу актуальність проведенням дослідженням надає рішення Ради національної безпеки та оборони України від 16 липня 2021 року «Про стимулювання пошуку, видобутку та збагачення корисних копалин, які мають стратегічне значення для сталого розвитку та обороноздатності держави» та Указ Президента України №306/2021, який вводить в дію це рішення. В цих документах руди Ge включені до переліку, що мають стратегічне значення для сталого розвитку та обороноздатності держави.

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 ко-

бальт, 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, отримані дані згідно «Інструкції про зміст, оформлення і порядок подання в ДКЗ України матеріалів з геолого-економічної оцінки запасів вугілля і горючих сланців» направляються до ДКЗ.

**Аналіз попередніх досліджень.** 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 [5-27]. Обґрунтовано методи природної типізації вугільних родовищ за вмістом супутніх елементів та родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини за вмістом металів [28-33]. В роботах [34-38] розглядалися основні закономірності розподілу германію по площі і у розрізі деяких вугільних пластів Павлоградсько – Петропавлівського геолого – промислового району Донбасу.

**Мета.** Дана робота присвячена встановленню та аналізу зв'язку між концентраціями германію та токсичними елементами і вмістом сірки загальної вугільного пласта  $c_8^H$  шахти «Дніпровська». Слід зазначити, що раніше такі дослідження не виконувалися.

**Методи дослідження.** Фактологічною основою роботи були результати 370 аналізів германію, берилію, фтору, ртуті та арсену і сірки загальної виконаних після 1981р. в центральних сертифікованих лабораторіях виробничих геологорозвідувальних 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.

Перед відбором проб з гірничих виробок проводились заміри вугільних пачок, породних прошарків, за результатами яких, визначались найбільш представницькі ділянки відбору проб. Обсяг контрольного випробування склав 7% від загального обсягу проб. Вміст Ge визначався кількісним емісійним спектральним аналізом. 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 перевірялася за допомогою критерію Стюдента і значимість середньої випадкової похибки, яка перевірялася за допомогою критерію Фішера. Оскільки вказані похибки при рівні значимості 0,95 є не значимими, якість аналізів визнано задовільною.

На початковому етапі обробки первинної геохімічної інформації за допомогою програм STATISTICA 13.3 та IBM SPSS Statistics 22 розраховувалися значення основних описових статистичних показників (вибіркового середнього арифметичного, його стандартної помилки, медіани, ексцесу, моди, стандартно-

го відхилення, дисперсії вибірки, мінімального і максимального значення вмісту, коефіцієнту варіації, асиметрії вибірки), виконувалась побудова частотних гістограм вмісту Ge та потужності пласта і встановлення особливостей розподілу цих параметрів.

При побудові частотних гістограм кількість інтервалів розраховувалася за формулою Герберта Стерджеса:

$$n = 1 + [\log_2 N],$$

де  $n$  – кількість інтервалів,  $\log_2$  – логарифм на підставі 2,  $N$  – кількість аналізів,  $[x]$  – позначає цілу частину числа  $x$ .

Для досягнення поставленої в роботі мети у процесі досліджень було здійснено кореляційний та регресійний аналіз методами, які реалізовані у найпопулярніших професійних статистичних програмних платформах «STATISTICA» та «SPSS»; та виконано їх аналіз у геологічних поняттях.

У роботі використовувалися ліцензійні версії програм Excel 2016, STATISTICA 13.3 та IBM SPSS Statistics 22.

**Результати дослідження та їх обговорення.** На полі шахти «Дніпровська» концентрація германію у вугіллі пласта  $c_8^H$  за даними 370 аналізів варіює в межах від 0,14 г/т до 23,63 г/т, при середньому значенні  $8,34 \pm 0,26$  г/т, медіані 6,79 г/т, моді 7,69 г/т, стандартному відхиленні 5,04, дисперсії вибірки 25,38, ексцесу вибірки 0,23, асиметричності вибірки 0,97.

Вміст берилію на ділянках відбору проб змінюється від 2,05 г/т до 5,83 г/т, середнє значення дорівнює  $4,43 \pm 0,04$  г/т, медіана 4,44 г/т, стандартне відхилення 0,73, дисперсія 0,54, ексцес -0,26, асиметричність – 0,30.

Концентрація фтору змінюється в інтервалі від 63,15 г/т до 170,88 г/т, при середньому значенні  $90,98 \pm 0,92$  г/т, медіана 88,45 г/т, стандартне відхилення 16,49, дисперсія 272,21, ексцес 2,52, асиметричність 1,17.

Вміст ртуті у вугіллі пласта  $c_8^H$  коливається від 0,34 г/т до 0,03 г/т, середнє значення становить  $0,14 \pm 0,003$  г/т, медіана 0,14 г/т, стандартне відхилення 0,06, дисперсія 0,004, ексцес -0,77, асиметричність 0,15.

Концентрація миш'яку в межах шахтопласта варіює від 4,32 г/т до 41,14 г/т, середнє значення дорівнює  $12,49 \pm 0,25$  г/т, медіана 11,74 г/т, стандартне відхилення 4,38, дисперсія 19,16, ексцес 11,98, асиметричність 2,72.

Вміст сірки загальної у відібраних пробах змінюється в межах від 0,6 % до 9,3 %, середнє значення дорівнює  $1,83 \pm 0,06$  %, медіана 1,6 %, стандартне відхилення 1,10, дисперсія 1,21, ексцес 14,15, асиметричність 3,14.

З метою візуалізації щільності розподілу концентрацій Ge та токсичних елементів і сірки загальної, що були встановлені на ділянках відбору проб були побудовані гістограми (рис. 1).

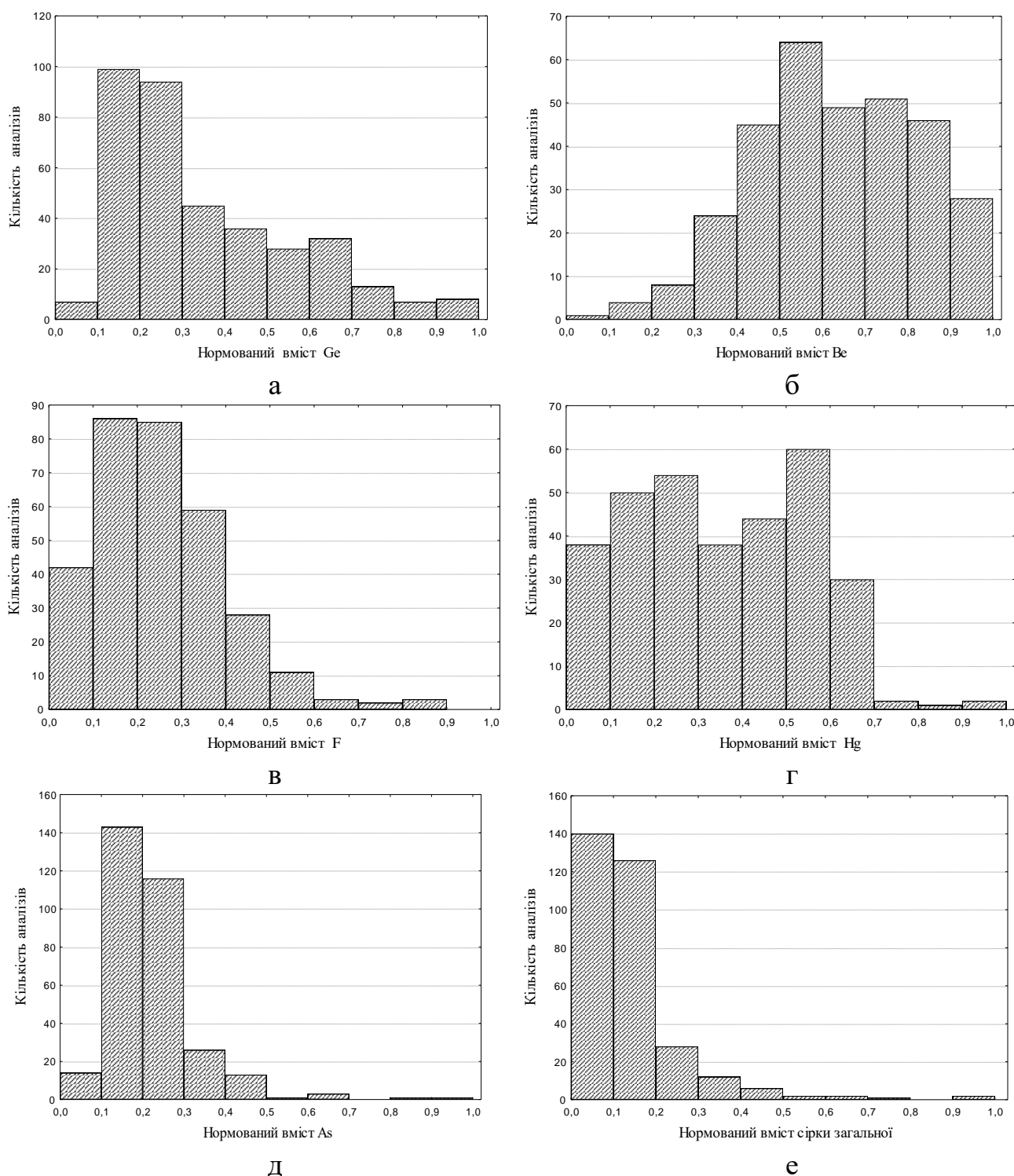


Рис. 1. Гістограми нормованих значень вмістів: а – Ge, б – Be, в – F, г – Hg, д – As, е – сірки загальної

Візуальний аналіз наведених гістограм свідчить про: 1) невідповідність усіх вибірок нормальному або логнормальному закону розподілу; 2) в усіх випадках фіксується полімодальність розподілу показників; 3) тільки у разі розподілу концентрацій Be спостерігається зсув ядра щільності розподілу вправо, на усіх інших гістограмах розподілу 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 і сірки загальної замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення.

Зв'язок вмісту германію з концентрацією берилію у вугільному пласті згідно результатів аналізів за шкалою Чедока враховуючі дані кореляційного (коефіцієнти кореляції лінійного Пірсона 0,1, та непараметричних: Спірмена 0,05, Кендела 0,03 і гамма 0,03) та регресійних аналізів є прямий і дуже слабкий. На рис. 2 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації германію з вмістом берилію. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,2779 + 0,0983 \cdot Be$ .

За шкалою Чедока зв'язок між концентраціями германію і фтору у розглянутому вугільному пласті враховуючі дані кореляційного (коефіцієнти кореляції лінійного Пірсона -0,09, та непараметричних: Спірмена -0,07, Кендела -0,04 і гамма -0,04) та регресійних аналізів є зворотній і дуже слабкий. На рис. 3 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації германію з вмістом фтору. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,3698 - 0,1147 \cdot F$ .

Зв'язок концентрації германія з вмістом меркурію за шкалою Чедока з огляду на результати кореляційного (коефіцієнти кореляції лінійного Пірсона -0,03, та непараметричних: Спірмена -0,04, Кендела -0,03 і гамма -0,03) та регресійних аналізів є зворотній і дуже слабкий. На рис. 4 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку вмісту германію з концентрацією меркурію. Рівняння регресії для лінійної моделі:  $Ge = 0,3554 - 0,0295 \cdot Hg$ .

Зв'язок вмісту германію з концентрацією арсену у вугільному пласті згідно результатів аналізів за шкалою Чедока враховуючі дані кореляційного (коефіцієнти кореляції лінійного Пірсона -0,04, та непараметричних: Спірмена -0,01, Кендела -0,01 і гамма -0,01) та регресійних аналізів є зворотній і дуже слабкий. На рис. 5 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації германію з вмістом арсену. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,3604 - 0,0725 \cdot As$ .

За шкалою Чедока зв'язок між концентраціями германію і сірки загальної у вугільному пласті  $c_8^H$  враховуючі дані кореляційного (коефіцієнти кореляції лінійного Пірсона 0,01, та непараметричних: Спірмена 0,09, Кендела 0,06 і гамма 0,06) та регресійних аналізів є прямий і дуже слабкий. На рис. 6 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації германію з вмістом сірки загальної. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,3421 + 0,0004 \cdot S_{загал.}$ .

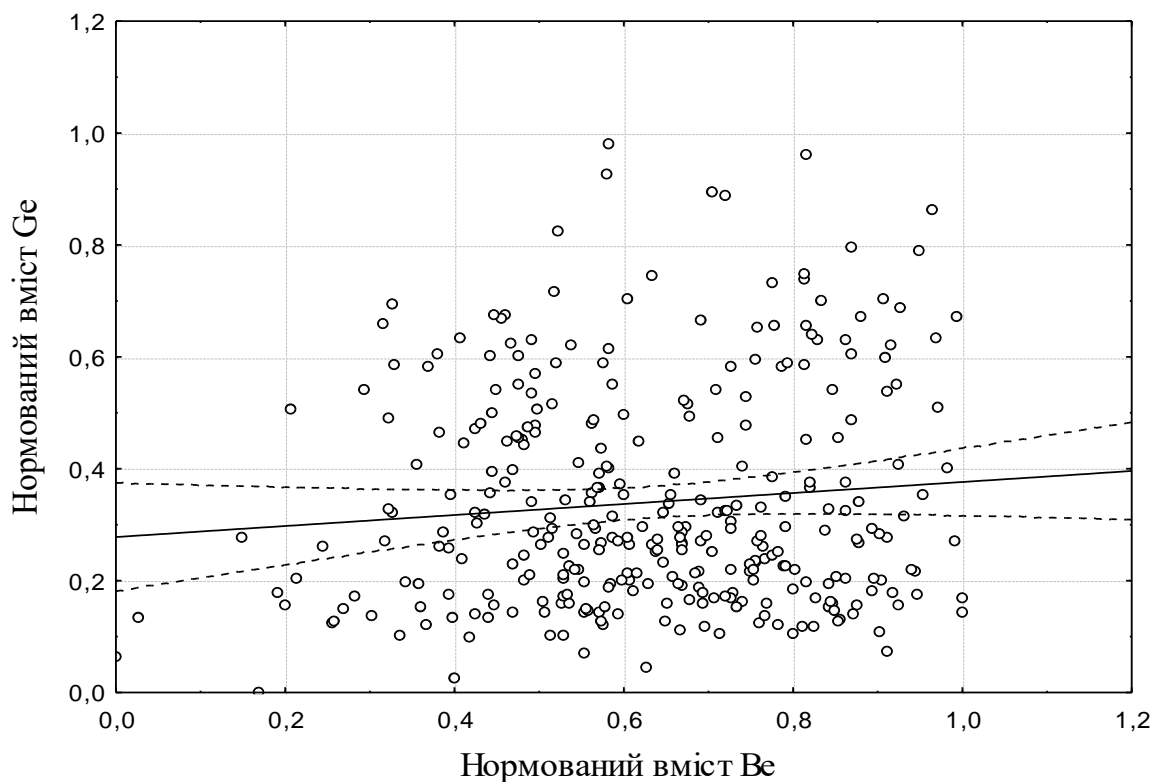


Рис. 2. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку нормованого вмісту германію з нормованим вмістом берилію

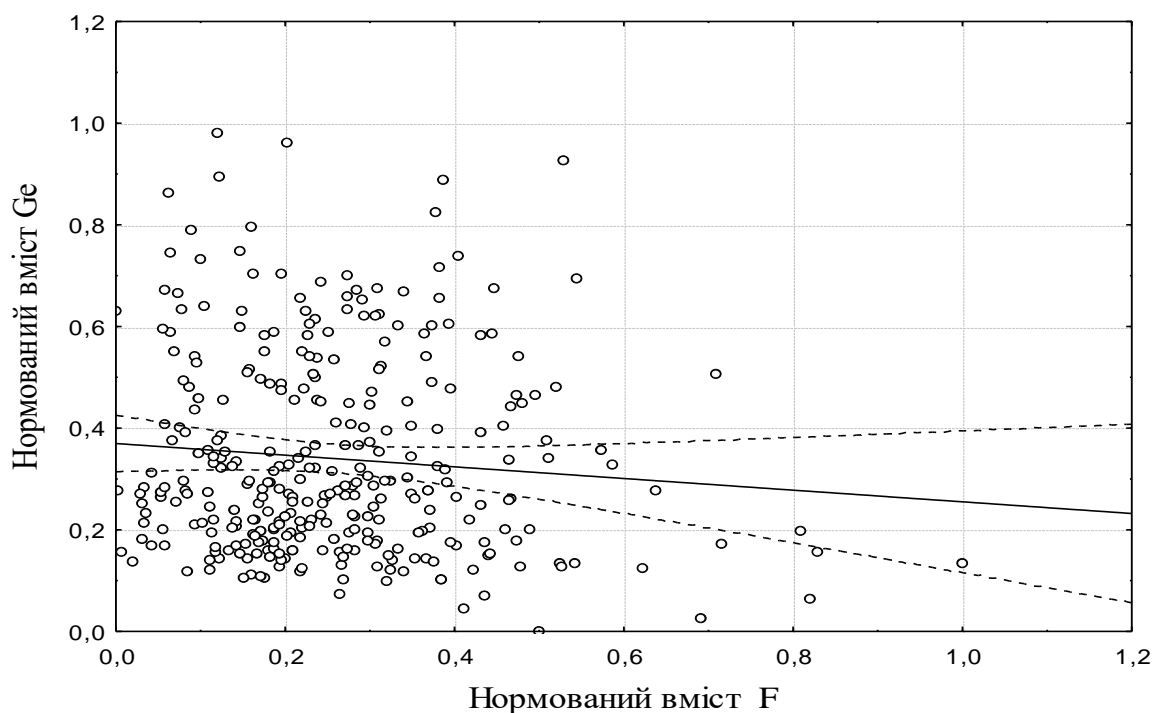


Рис. 3. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку нормованого вмісту германію з нормованим вмістом фтору

Для інтерпретації отриманих результатів у геологічних поняттях необхідно коротко проаналізувати можливі форми знаходження германію та токсичних

елементів у вугіллі пласта. Як відомо, основною емпіричною закономірністю, обумовленою високою органофільністю германію, є різка домінація у всіх вугіллі органічно пов'язаного германію – форми  $Ge_{орг}$ . Вказівки на це можна знайти в сотнях праць з геохімії вугілля – практично в будь-якій роботі, де визначали германій, починаючи з перших досліджень Гольдшмідта у 1930 р.р. і закінчуючи екологічно орієнтованими новітніми дослідженнями XXI століття. Однак за визнанням переважання фракції  $Ge_{орг}$  ховається складніша проблема – виявлення конкретної хімічної форми цієї фракції, а також розрахунок «балансу форм» германію у вугіллі, тобто співвідношення між окремими його органічними та мінеральними формами знаходження.

Виконаний авторами огляд результатів виявлення форм знаходження германію у вугіллі різних родовищ різнманітними методами вуглепетрографії та вуглехімії, які включали кореляційний аналіз [39, 40], мікроскопічні дослідження [41], фракціонування за щільністю [40], електродіаліз вугілля [42, 43], м'яке та жорстке хімічне фракціонування [44, 45], послідовне селективне екстрагування [46, 47] показав, що германій у вугіллі може міститися в наступних 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 германійорганічних сполук;
- 5) у породоутворюючих мінералах (силікогерманати та сульфіді).

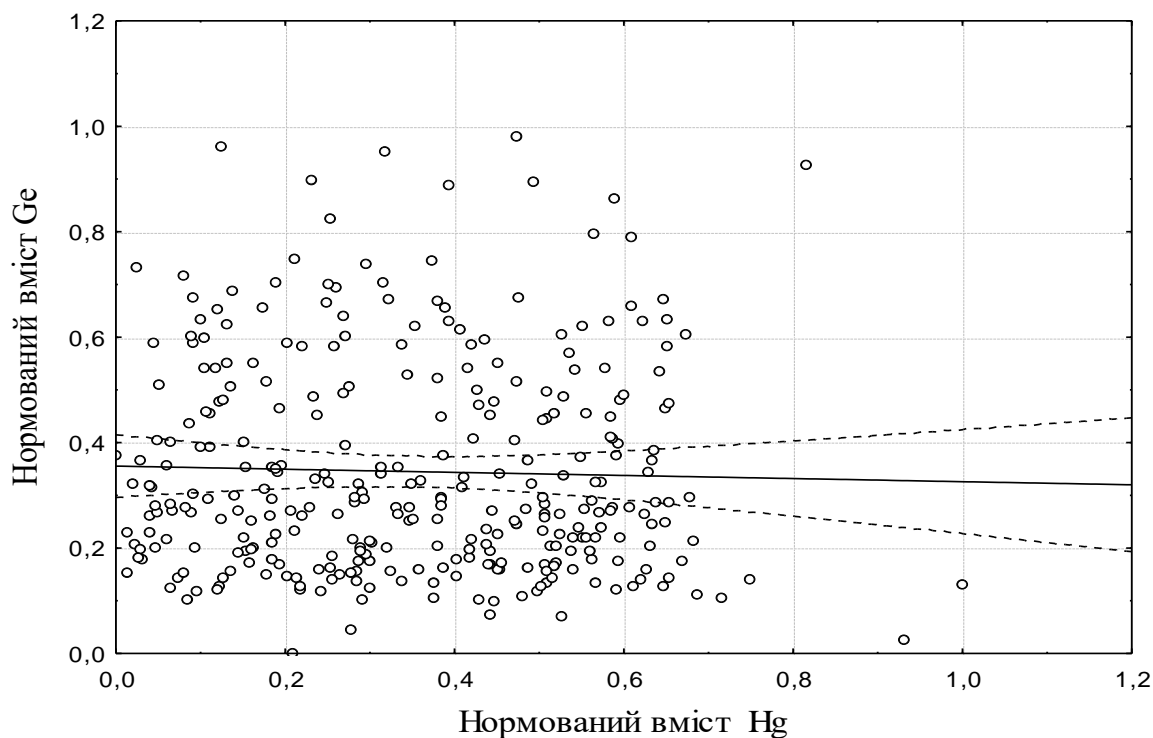


Рис. 4. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку нормованого вмісту германію з нормованим вмістом меркурію



Детальний аналіз проведеного огляду та використовуваних методів встановлення форм знаходження германію у вугіллі дозволяє вважати їх суттєво нерівноточними, а отримані з їх допомогою результати такими, що мають імовірнісний характер. При цьому питання зв'язку германію з тим чи іншим компонентом органічної або мінеральної складової, а тим більше технологічними показниками вугілля ускладнюється можливістю її різного характеру (генетичного або парагенетичного). Наприклад, на підставі аналізів 75 секційних проб із 20 профілів за знаменитим пенсільванським пластом Upper Freeport було встановлено значну позитивну кореляцію в координатах «S - Ge» [48, 49]. Однак малоімовірно, що така кореляція відображає наявність тільки форми Ge<sub>сульф.</sub>. Ймовірніше має місце і парагенетичний зв'язок форми Ge з вмістом піриту.

На превеликий жаль, прямі мікроскопічні дослідження, проведені з використанням сучасної мікрозондової техніки, поки що нічого не дали, оскільки германій 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 співсадженням Si і Ge з розчинів, що просочуються» [41, pp. 160]. При цьому не можна виключити, що в ці розчини германій потрапив з вугілля, за схемою Ge<sub>орг...</sub> → Ge<sub>розчин.</sub> → Ge<sub>мін.</sub>, чи Ge<sub>сорбов.</sub> → Ge<sub>розчин.</sub> → Ge<sub>мін.</sub>

Подібний огляд був виконаний і за результатами досліджень форм знаходження у вугіллі перерахованих вище токсичних елементів. Таким чином було встановлено, що берилій 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 берилій-органічних сполук,
- 5) у породоутворюючих мінералах (наприклад, у складі каолініту).

У вугіллі можливо знаходження меркурію 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 заліза, свинцю, цинку та меркурію, селеніду свинцю – клаусталіту, карбонатів та самородного меркурію).

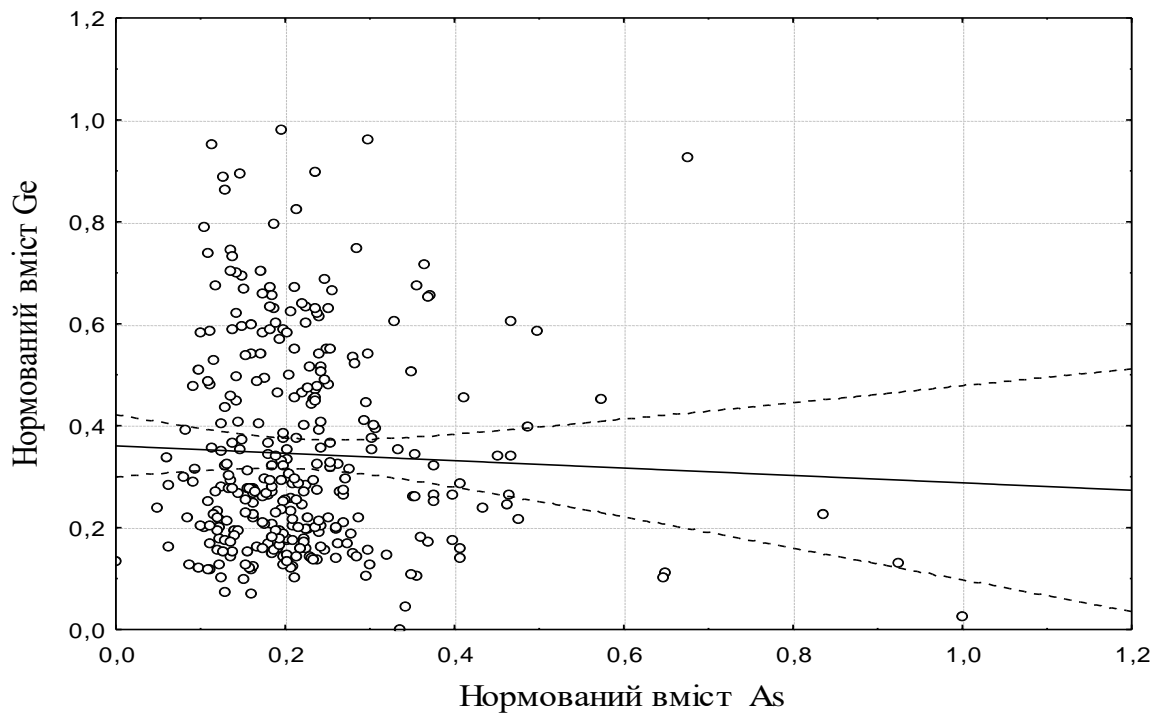


Рис. 5. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку нормованого вмісту германію з нормованим вмістом арсену

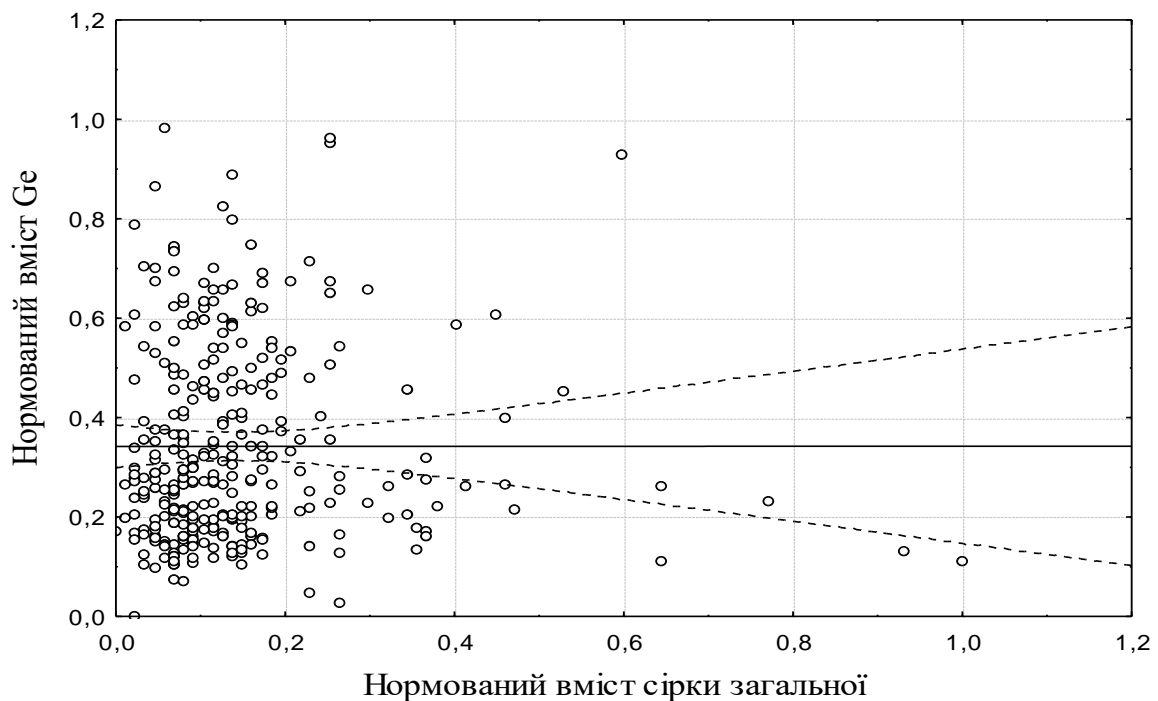


Рис. 6. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку нормованого вмісту германію з нормованим вмістом сірки загальної

Знаходження арсену 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 арсеноорганічних сполук,

4) у мінеральній фазі (наприклад, у складі глинистих мінералів, сульфідів заліза, свинцю та цинку, арсенатів, фосфатів, сульфатів, карбонатів та оксидів і гідроксидів заліза).

Ймовірна наявність фтору може бути пов'язана з формами:

1) фізично сорбованої на органічній та мінеральній речовині,

2) у мінеральній фракції (наприклад, у складі силікатів - глинистих мінералів, гідрослюд, 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.** Виконані дослідження дозволяють сформулювати наступні 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, що було реалізовано у конкретних геологічних умовах пласта с<sub>8</sub><sup>H</sup> шахти «Дніпровська».

2. Незважаючи на недостатню вивченість, можна вважати, що форми знаходження досліджених елементів у вугіллі з навколокларковими їх концентраціями та у вугіллі з підвищеними вмістами суттєво різняться.

**Практичне значення** результатів досліджень полягає в тому, що:

1) доведено, що для більш реалістичної оцінки центральної тенденції вмісту Ge та токсичних елементів і сірки загальної замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення;

2) встановлено, наявність дуже низького кореляційного зв'язку між концентраціями германію і токсичними елементами та сіркою загальною, отже, вилучення германію із вугілля пласта не супроводжуватиметься їх суттєвим накопиченням у ході технологічних процесів

**Основна наукова новизна** отриманих результатів полягає у встановленні невідповідності вибірок усіх розглянутих елементів нормальному або логнормальному закону розподілу, при цьому в усіх випадках фіксується полімодальність розподілу показників, що підтверджується аналітичними розрахунками відповідності емпіричних розподілів досліджуваних параметрів розподілу Гауса за допомогою критеріїв Колмогорова – Смірнова, Шапіро-Уїлка, Ліллієфорса та згоди хі-квадрат Пірсона. Доведено, що форми знаходження досліджених елементів у вугіллі з навколокларковими їх концентраціями та у вугіллі з підвищеними вмістами суттєво різняться.

#### Перелік посилань

1. Наумов, А.В. (2007). Світовий ринок германію та його перспективи. *Изв. вузов. Цв. Металлургия*, 4. 32-40.

2. Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Клименко, А.Г. (2021). Особливості розподілу германію у вугільному пласті с<sub>1</sub> шахти «Дніпровська». *Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми розвитку гірничо-промислових районів»*, 42-50.
3. Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Сливний, С.О. (2021). Про розподіл германію у вугільному пласті с<sub>8</sub><sup>В</sup> поля шахти «Західно-Донбаська». *Міжнародна конференція молодих вчених «Геотехнічні проблеми розробки родовищ»*, 27-32.
4. Гольдшмидт, В. М. (1930). "Ueber das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten". *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 141-167.
5. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2014). О классификации угольных пластов по содержанию токсичных элементов с помощью кластерного анализа. *Збірник наукових праць НГУ*, 45, 209-221.
6. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2017). Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с<sub>10</sub>В шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 133, 213-227.
7. Ішков, В.В. Козій, Є.С., Циба, А.С., & Пономаренко, О.В. (2021). Особливості розподілу деяких токсичних та потенційно токсичних елементів у вертикальному розрізі вугільних пластів Донбасу. *Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми на-уково-промислового комплексу регіонів»*, 80-82.
8. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2017). Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с<sub>7</sub>Н 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>
9. Ішков, В.В. (1999). Проблеми геохімії «малих» і токсичних елементів у вугіллі України. *Наук. вісник НГА України*, 1, 128-132.
10. Козій, Є.С., & Ішков, В.В. (2017). Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району по вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів. *Зб. наук. пр. «Геотехнічна механіка»*, 136, 74-86.
11. Козар, М.А., Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Стрельник, Ю.В. (2021). 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*, 55-58.
12. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2020). Розподіл ртуті у вугільному пласті с<sub>7</sub>Н поля шахти «Павлоградська». *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна»*, 1-2(23-24), 26-33.  
[https://doi.org/10.31474/2073-9575-2020-3\(23\)-4\(24\)-26-33](https://doi.org/10.31474/2073-9575-2020-3(23)-4(24)-26-33)
13. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті k<sub>5</sub> шахти "Капітальна", Донбас. *Мінерал. журн.* 2021, 43 (4), 73-86.  
<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073>
14. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2020). Деякі особливості розподілу берилію у вугільному пласті k<sub>5</sub> 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)
15. 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.
16. 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.  
<https://doi.org/10.15421/112065>

17. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2019). Аналіз поширення хрому і ртуті в основних вугільних пластах Красноармійського геолого-промислового району. *Вид-во ІГН НАН України. Серія тектоніка і стратиграфія*, 46, 96-104.  
<https://doi.org/10.30836/igs.0375-7773.2019.208881>
18. Нестеровський, В.А., Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2020). Токсичні і потенційно токсичні елементи у вугіллі пласта с<sub>8</sub> шахти «Благодатна» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісник Київського національного університету. Геологія*, 88(1), 17-24.  
<http://doi.org/10.17721/1728-2713.88.03>
19. Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Стрельник, Ю.В. (2021). Результати досліджень розподілу кобальту у вугільному пласті k<sub>5</sub> поля ВП «шахта «Капітальна». *Збірник праць Всеукраїнської конференції «Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття» (MinGeoIntegration XXI)*, 178-181.
20. Козій, Є.С. (2017). Особливості розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с<sub>10</sub><sup>В</sup> шахти «Шашкова» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 132, 157-172.
21. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Киричок, В.О., & Стрельник, Ю.В. (2021). Перші відомості про розподіл свинцю у вугільному пласті k<sub>5</sub> поля ВП «Шахта «Капітальна». *Міжнародна науково-практична конференція «Технології і процеси в гірництві та будівництві»*, ДонНТУ, 76-86.
22. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Завгородня, В.О., & Стрельник, Ю.В. (2021). Перші дані про розподіл кобальту у вугільному пласті k<sub>5</sub> поля ВП «Шахта «Капітальна». *Міжнародна науково-практична конференція «Технології і процеси в гірництві та будівництві»*, ДонНТУ, 55-64.
23. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Капшученко, Є.О., & Стрельник, Ю.В. (2021). Попередні дані про особливості розповсюдження нікелю у вугільному пласті k<sub>5</sub> поля ВП «Шахта «Капітальна». *Міжнародна науково-практична конференція «Технології і процеси в гірництві та будівництві»*, ДонНТУ, 21-31.
24. 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<sub>8</sub><sup>B</sup> of Dniprovsk mine field (Ukraine). *Proceedings of the XXIX International Scientific and Practical Conference «Trends in science and practice of today»*, Stockholm, Sweden, 95-104.  
<https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.29>
25. Ішков В.В., Козій Є.С., Найдєн К.В., & Сливний С.О. (2020). Деякі особливості розподілу миш'яку у вугільному пласті с<sub>8</sub><sup>В</sup> поля шахти «Західно-Донбаська». *Проблеми розвитку гірничо-промислових районів: матеріали II-ї міжнародної науково-технічної конференції, ДонНТУ*, 91–94.
26. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Івінська, В.О., & Снігур, А.Д. (2020). Про розподіл берилію у вугільному пласті k<sub>5</sub> поля шахти «Капітальна» *Проблеми розвитку гірничо-промислових районів: матеріали II-ї міжнародної науково-технічної конференції, ДонНТУ*, 73–77.
27. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2022). Кореляційно-регресійний аналіз вмісту германію з потужністю та зольністю вугільного пласта с<sub>8</sub> шахти «Дніпровська». *Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття (MinGeoIntegration XXI): збірник праць Всеукраїнської конференції, Київ: КНУ ім. Т. Шевченка*, 129-134.
28. 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*, 1(3), 467-483.  
<https://doi.org/10.15421/112243>
29. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2021). Особливості впливу основних геолого-технологічних показників нафтових родовищ України на вміст ванадію. *Матеріали II Міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми гірничої геології та геоєкології»*. 115-120.
30. Єрофєєв, А.М., Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2021). Особливості впливу геологотехнологічних показників деяких родовищ на вміст ванадію у нафті. *Матеріали VIII Всеукраїнської*

- науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективи розвитку гірничої справи та раціонального використання природних ресурсів», 43-46.
31. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., & Kozii, Ye.S. (2021). Influence of main geological and technical indicators of Kachalivskiyi, Kulychykhinskyi, Matlakhovskiyi, Malosorochynskiyi and Sofiiivskiyi deposits on vanadium content in the oil. *International Scientific & Technical Conference «Ukrainian Mining Forum»*, 177-185.
  32. Єрофєєв, А. М., Ішков, В. В., Козій, Е. С., & Барташевський, С. Є. (2021). Дослідження методів кластеризації родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини з метою створення їх класифікації за вмістом металів (на прикладі V). *Наукові Праці ДонНТУ. Серія Гірничо-Геологічна*, 1–2(25–26), 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)
  33. Yerofieiev, A.M., Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., & Bartashevskiy, S.Ye. (2021). Geochemical features of nickel in the oils of the Dnipro-Donetsk basin. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*, 160, 17-30.  
<https://doi.org/10.15407/geotm2021.160.017>
  34. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2022). Кореляційно-регресійний аналіз вмісту германію з потужністю та зольністю вугільного пласта с<sub>8</sub><sup>н</sup> шахти «Дніпровська». *Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття (MinGeoIntegration XXI): збірник праць Всеукраїнської конференції, Київ: КНУ ім. Т. Шевченка*, 129-134.
  35. 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 с<sub>8</sub><sup>В</sup> of Zahidno-Donbaska mine field (Ukraine). *Proceedings of the XXVIII International Scientific and Practical Conference. «Science and practice, actual problems, innovations»*, Milan, Italy, 66-73.  
<https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.28>
  36. Ішков, В.В., Козій, Є.С., Чернобук, О.І., Козар, М.А., & Стрілець, О.П. (2022). Особливості просторового розподілу германію у вугільному пласті с<sub>4</sub> поля шахти «Самарська», Україна. *Innovative areas of solving problems of science and practice : proceedings of the 7th International scientific and practical conference, Oslo, Norway*, 160-169.
  37. Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Чернобук, О.І. (2022). Зв'язок германію із зольністю у вугільному пласті с<sub>10</sub><sup>В</sup> шахти «Дніпровська». *Технології і процеси у гірництві та будівництві: збірка тез науково-практичної конференції, Луцьк : ДНВЗ «ДонНТУ»*, 25-33.
  38. Ішков В.В., Козій Є.С., & Клименко А.Г. (2021). Особливості розподілу германію у вугільному пласті с<sub>1</sub> шахти «Дніпровська». *Проблеми розвитку гірничо-промислових районів: матеріали IV-ї міжнародної науково-технічної конференції, ДонНТУ*, 42–50.
  39. 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.*, 1(2), 175-193.
  40. Spears, D. A., & Zheng, Y. (1999). Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int. J. Coal Geol.*, 38 (3-4), 161-179.
  41. Finkelman, R. B. (1980). Modes of occurrence of trace elements in coal. *Ph. D. Dissertation, College Park: Dept. Chem., University of Mariland*, 302 pp.
  42. Корниенко, Т. Г. (1962). Исследование форм вхождения германия в бурые угли. *Азерб. хим. журн.*, 3, 125-131.
  43. Николаева, Э. П. (1967). О парагенезисе германия и вольфрама в буром угле. *Узб. геол. журн.*, 1, 22-26.
  44. Адамчук, И.П., Сасина, В.Н., Пачаджанов, Д.Н., & Румянцева, З.А. (1985). Геохимическая характеристика бурых витринитовых углей. *Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук.*, 3(97), 42-47.
  45. Шпирт, М.Я., & Сендульская, Т.И. (1969). Распределение германия и типы его соединений в твердом топливе. *Хим. тверд, топлива*, 2, 3-11.



46. 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.*, 12(4), 135-141.
47. Querol, X., Klika, Z., Weiss, Z. et al. (2001). Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples. *Fuel*, 80(1), 83-96.
48. 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.*, 24(1), 230-235.
49. Юдович, Я. Э., & Шасткевич, Ю. Г. (1986). Зольность углей и содержание в них редких элементов. *Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разведка*, 9, 68-76.

### ABSTRACT

**Purpose.** To establish and analyze the relationship between the concentrations of germanium and toxic elements and the sulfur content of the general coal seam  $c_8^H$  of the Dniprovskia mine.

**Methodology.** The factual basis of the work was the results of 370 analyzes of germanium, beryllium, fluorine, mercury and arsenic and total sulfur in the central certified laboratories of production geological exploration organizations of Ukraine from the material of reservoir samples obtained by production and research enterprises and organizations. Ge content was determined by quantitative emission spectral analysis. The quality of the results of the analyzes (correctness and reproducibility) was evaluated as the significance of the mean systematic error, which was tested using the Student's criterion, and the significance of the mean random error, which was tested using the Fisher criterion. At the initial stage of primary geochemical information processing, the values of the main descriptive statistical indicators were calculated using the STATISTICA 13.3 and IBM SPSS Statistics 22 programs, the frequency histograms of Ge content and reservoir thickness were constructed, and the characteristics of the distribution of these parameters were established. To achieve the goal set in the work, in the research process, correlation and regression analysis was carried out using the methods implemented in the most popular professional statistical software platforms "STATISTICA" and "SPSS" and their analysis was performed in geological terms.

**Findings.** In the work, the regularities of the relationship between the concentration of germanium and the content of toxic elements and total sulfur in the coal seam  $c_8^H$  of the Dniprovskia mine are established. Inherent to the considered impurity elements, the general diverse form of their presence in coal allows us to treat the regularities established with the help of correlation and regression analysis as a kind of trend of dependencies between them, which was realized in the specific geological conditions of the  $c_8^H$  seam of the Dniprovskia mine.

**Scientific novelty.** It consists in establishing the non-compliance of the samples of all considered elements with the normal or lognormal distribution law, while in all cases the polymodality of the distribution of indicators is recorded, which is confirmed by analytical calculations of the correspondence of the empirical distributions of the studied parameters of the Gaussian distribution using the Kolmogorov-Smirnov, Shapiro-Wilk, Lilliefors criteria and Pearson's xi-square agreement.

**Practical significance.** It consists in the fact that for a more realistic assessment of the central tendency of the content of Ge and toxic elements and total sulfur, it is necessary to use the median values instead of the values of the arithmetic mean. It was established that there is a very low correlation between the concentrations of germanium and toxic elements and total sulfur, therefore, the extraction of germanium from the coal seam will not be accompanied by their significant accumulation during technological processes.

**Keywords:** toxic elements, germanium, sulfur, coal seam, regression analysis, cluster analysis, distribution histogram, normalized content.