

О.І. Чернобук  
В.В. Ішков  
Є.С. Козій  
М.А. Козар  
О.С. Дрешпак

## ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗКУ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГЕРМАНІЮ ІЗ ВМІСТОМ ТОКСИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Й СІРКИ ЗАГАЛЬНОЇ У ВУГІЛЬНОМУ ПЛАСТІ С<sub>5</sub><sup>В</sup> ШАХТИ «ТЕРНІВСЬКА»

**Мета роботи** – встановити та проаналізувати зв'язок між концентраціями германію, токсичними елементами й вмістом сірки загальної у вугільному пласті С<sub>5</sub><sup>В</sup> поля шахти «Тернівська» Павлоградсько-Петропавлівського району Донбасу.

**Методика роботи.** Фактологічною основою роботи були результати аналізів германію, берилію, фтору, ртуті, миш'яку і сірки загальної вугілля пласта С<sub>5</sub><sup>В</sup>. Вміст Ge, Be і F визначався кількісним емісійним спектральним аналізом, Hg і As – атомно-абсорбційним аналізом. За допомогою програм STATISTICA 13.3 та IBM SPSS Statistics 22 розраховувалися значення основних описових статистичних показників. Було здійснено кореляційний та регресійний аналіз методами, які реалізовані у програмі Micromine та виконано їх аналіз у геологічних поняттях.

**Основні результати досліджень** Обґрунтовано, що мінімальні концентрації щонайменше As, Hg, Ge та сірки загальної у вугільному пласті С<sub>5</sub><sup>В</sup> шахти «Тернівська» спільно акумулювалися на сингенетичному етапі його формування. Синхронне збільшення вмісту Ge та Be 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 Зільберміністра». 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 і ядро щільності розподілу зміщено вліво.

**Наукова новизна результатів** виконаних досліджень 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, Лілієфорса та згоди хі-квадрат Пірсона. Доведено, що форми знаходження досліджених елементів у вугіллі з насколарковими їх концентраціями та у вугіллі з підвищеними вмістами суттєво різняться. Виявлено вплив сингенетичних та епігенетичних процесів на характер зв'язку між концентраціями Ge, токсичними елементами та вмістом сірки загальної у вугільному пласті С<sub>5</sub><sup>В</sup> шахти «Тернівська».

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

**Ключові слова:** германій, берилій, ртуть, миш'як, сірка загальна, вугільний пласт, частотні гістограми, регресійний аналіз, кореляційний аналіз, полімодальність розподілу.

### Вступ.

Загальна актуальність дослідження вмісту Ge у вугільних пластах обумовлена можливістю його промислового вилучення та використання в якості цінного попутного компонента [1-3]. Вугілля є основним джерелом Ge в Україні, Китаї, Узбекистані, Канаді, США, а також інших країнах [4-6].

Додаткова актуальність проведених досліджень пов'язана із включенням руд Ge до переліку сировини, яка має стратегічне значення для сталого розвитку та обороноздатності держави в рішенні 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 Указу Президента України №306/2021.

За нашою оцінкою середньомісячні ціни за кілограм діоксиду германію на світовому ринку з 1992 р. по 2022 р. коливалися від 380 до 1960 доларів США. Світове виробництво рафінованого Ge складало за 2015р. більше 165 т, 2/3 з якого

припадало на Китай. Промисловістю США використовується (оцінка авторів) близько 40 т Ge. Найголовнішими світовими кінцевими споживачами цього металу зараз є виробництво волоконно-оптичних систем (30%), інфрачервоної оптики (25%), компонентів для полімеризаційного каталізу (25%), електроніки та фотоелементів для сонячної енергетики (15%), металургійна і фармацевтична промисловості (разом 5%).

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 елемента у вугіллі. З метою одержання такої інформації авторами були виконані детальні дослідження розподілу Ge по площі і в розрізі вугільного пласта  $c_5^B$  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

щорічно (з 2019 – 2022 рр.) відносяться до групи «токсичних та потенційно токсичних елементів» у вугільних пластах деяких шахт та геолого-промислових районів Донбасу [7]. Обґрунтовано методи природної типізації вугільних родовищ за вмістом супутніх елементів та родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини за вмістом металів [8]. В роботі [9] 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 і вмістом сірки загальної 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, As та сірки загальної 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.

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 Стьюдента 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, стандартного 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 кумулятивних гістограм кількість інтервалів розраховувалася за формулою Герберта Стердженса:

$$n = 1 + [\log_2 N], \quad (1)$$

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 одній з найпопулярніших професійних гірничо-геологічних інформаційних системах для 3D моделювання родовищ, статистичної обробки гірничо-геологічних даних та побудови фактичних гірничих виробок і планування гірничих робіт – Micromine (ліцензія MM5123); та виконано їх аналіз у геологічних поняттях.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

На полі шахти «Гернівська» 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.

Вміст сірки загальної у відібраних пробах змінюється в межах від 0,73 % до 6,89 %, середнє значення дорівнює  $2,41 \pm 0,2$  %, медіана 2,1 %, стандартне відхилення 1,42, дисперсія 2, ексцес 3,01, асиметричність 1,87.

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

Візуальний аналіз наведених 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 і сірки загальної

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. На рис. 2 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації Ge з вмістом Be. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,2786 + 0,1989 \cdot Be$ .

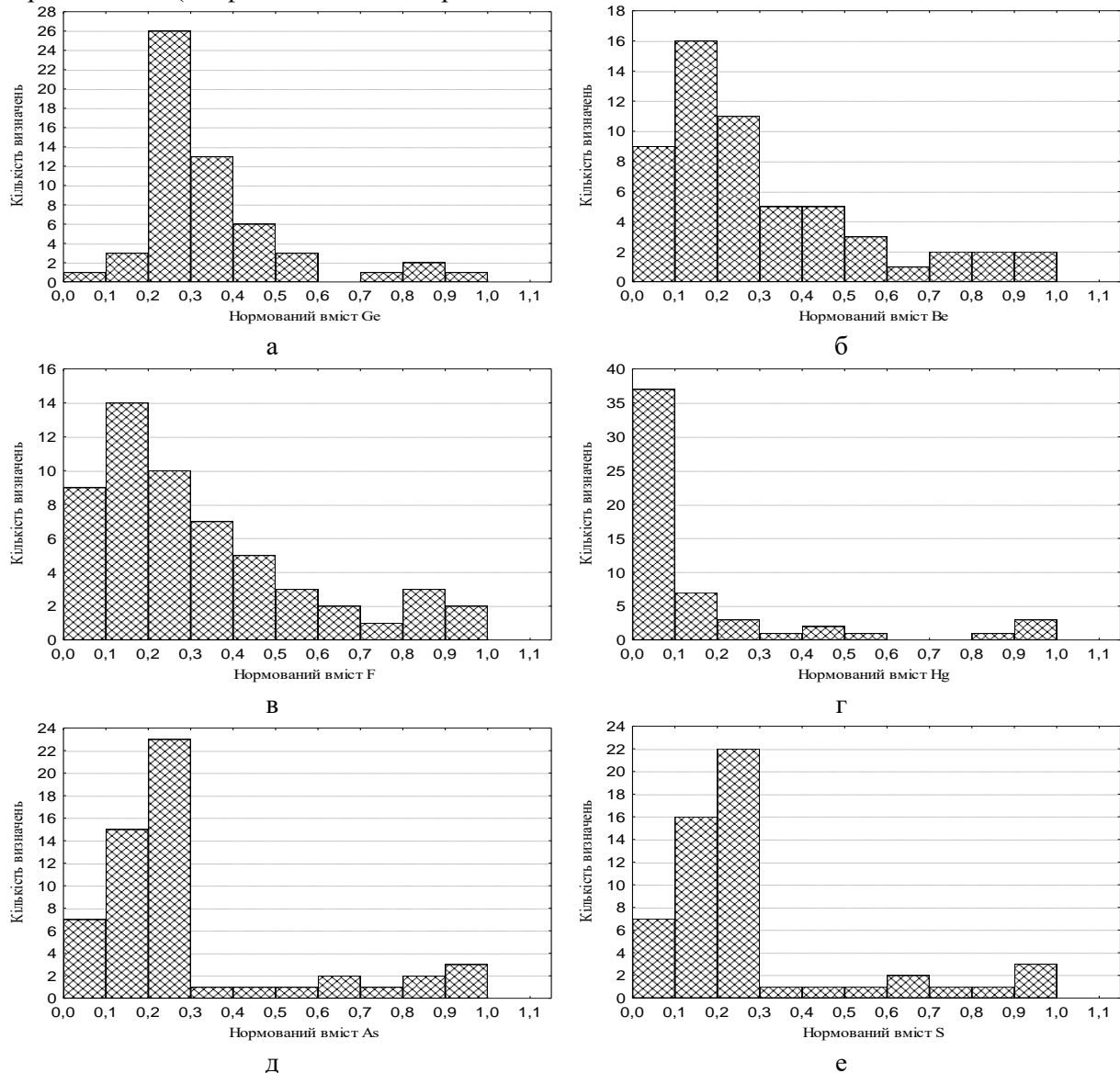


Рис. 1. Частотні гістограми нормованих значень вмістів:  
а – Ge, б – Be, в – F, г – Hg, д – As, е – сірки загальної

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. На рис. 3 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації

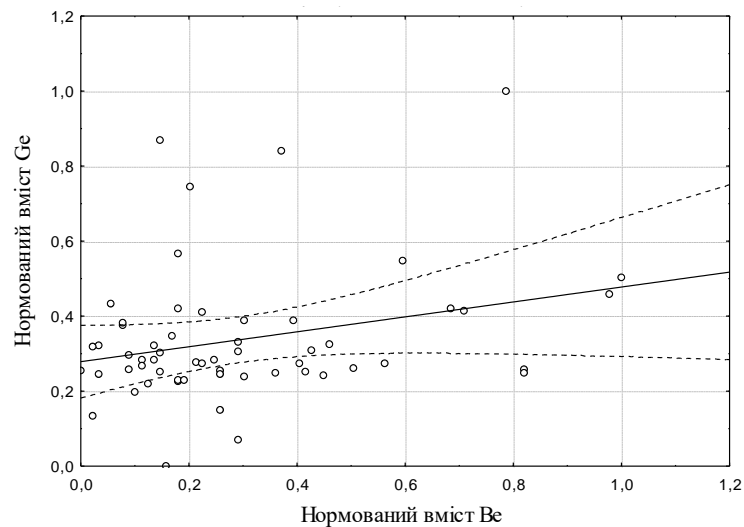
Ge з вмістом F. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,2826 + 0,1786 \cdot F$ .

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. На рис. 4 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку вмісту Ge з

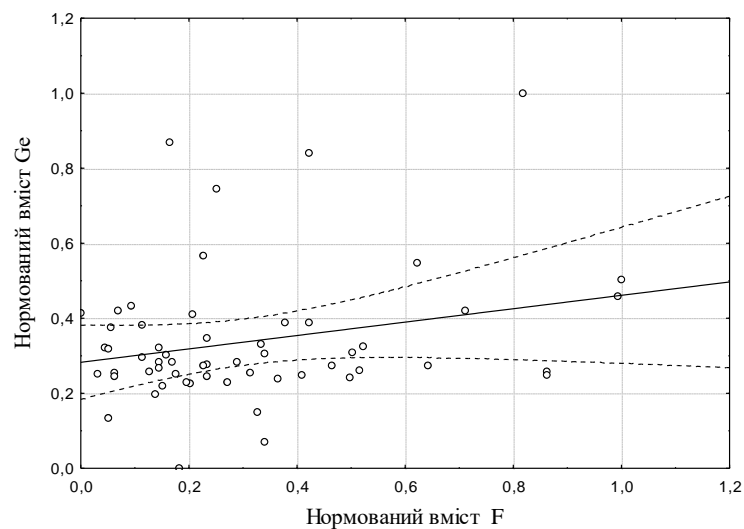
концентрацією Hg. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,3141 + 0,1641 \cdot Hg$ .

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. На рис. 5 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації Ge з вмістом As. Рівняння регресії цієї моделі:  $Ge = 0,3018 + 0,1287 \cdot As$ .

За шкалою Чедока зв'язок між концентраціями Ge і сірки загальної у вугільному пласті  $c_5^B$  враховуючі дані кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона 0,26) та регресійних аналізів є прямий і дуже слабкий. На рис. 6 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації Ge з вмістом сірки загальної. Рівняння регресії для цієї моделі:  $Ge = 0,2797 + 0,1985 \cdot S_{загал.}$  (4)



**Рис. 2.** Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між нормованим вмістом Ge та Be



**Рис. 3.** Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між нормованим вмістом Ge та F

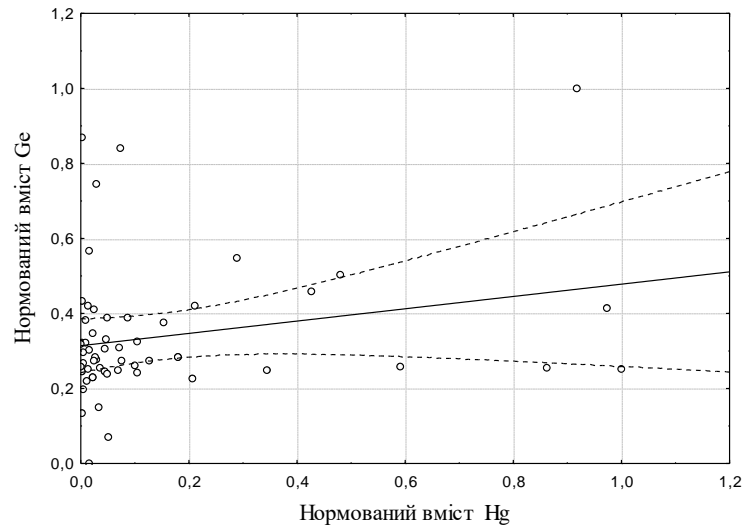


Рис. 4. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між нормованим вмістом Ge та Hg

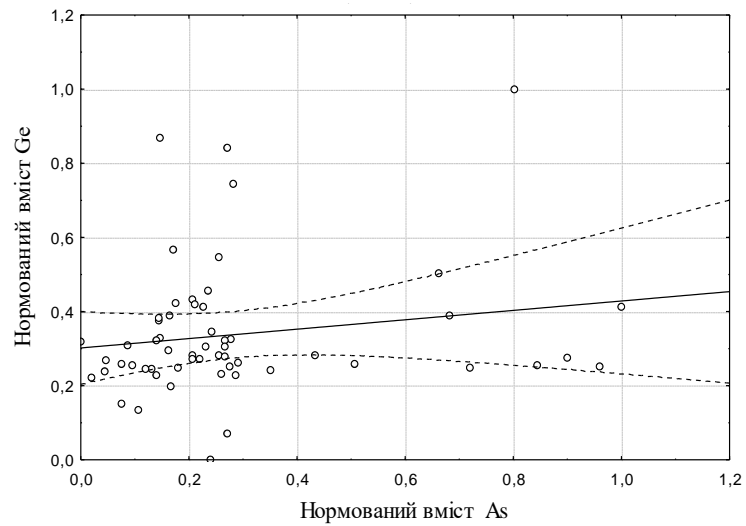


Рис. 5. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між нормованим вмістом Ge та As

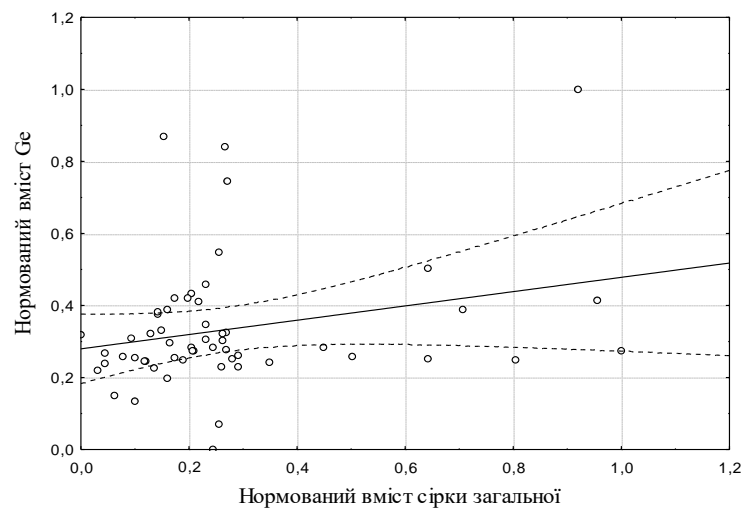


Рис. 6. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між нормованим вмістом Ge та  $S_{\text{загал}}$ .

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). 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» [10]. Однак на наш погляд малоімовірно, що така кореляція відображає наявність тільки форми  $Ge_{\text{сульф.}}$ . 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 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» [11]. 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 Be 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 (халатів), 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 гідроксидів 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.

Виконані дослідження дозволяють сформулювати наступні основні 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 Be 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».

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

Практичне значення результатів досліджень полягає в тому, що: 1) встановлено, наявність дуже низького кореляційного зв'язку між концентраціями Ge і токсичними елементами та сіркою загальною, отже, вилучення германію із вугілля пласта не супроводжуватиметься їх суттєвим накопиченням у ході технологічних процесів; 2) доведено, що для більш реалістичної оцінки центральної тенденції вмісту Ge та токсичних елементів і сірки загальної замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення;

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, Лілієфорса 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. Виявлено вплив сингенетичних та епігенетичних процесів на характер зв'язку між концентраціями Ge, токсичними елементами та вмістом сірки загальної у вугільному пласті  $c_5^B$  шахти «Тернівська».

### Список літератури

1. Шпирт, М.Я., Нуkenov, Д.Н., Пуанова, С.А., Висалиев, М.Я. Принципы получения соединений ценных металлов из горючих ископаемых. *Химия твердого топлива*. 2013. №2. С. 3-8.
2. Павлов, А.В. Вещественный состав золы углей некоторых районов Западного Шпицбергена. *Уч. зап. НИИГА. Региональн. геол.* 1966. Вып. 8. С. 128-136.
3. Naumov, A.V. World market of germanium and its prospects. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2007. V. 48. № 4. P. 265-272. <https://doi.org/10.3103/S1067821207040049>
4. Imai, N., Ando, A., Takeda, E. Minor elements in Japanese coal. *Bull. Surv. Jpan.* 1984.V. 35. № 7. P. 287-314.
5. Zodrow, E.L. Coal-stratigraphic geochemistry: trends in coal samples from Sydney Coalfield, Upper Carboniferous, Nova Scotia. *Can. Inst. Min. Met. Bull.* 1986. V. 79. № 893. P. 83-85.
6. Поляков, Н.П. Закономерности распределения микроэлементов в углях Алдан-Чульманского района. *Зап. Забайкалье. Филиал Географического общества СССР*. 1973. Вып. 81. С. 55-66.
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. Geoecology*. 2020. 29(4), 722-730. <https://doi.org/10.15421/112065>
8. Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Kozar, M.A. Features of vanadium geochemistry in oils from the oil and gas fields of Eastern region of Ukraine. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*. 2022. No.162. pp 85-96.
9. Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I., Pashchenko, P.S. The relationship of germanium concentrations and the thickness of the  $c_8^H$  coal seam of the Dniprovsk coal mine. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*. 2022. No.162. pp. 165-177.
10. Cecil, C.B., Stanton, R.W., Allshouse, S.D., Finkelman, R.B., Greenland, L.P. Geologic controls on element concentrations in the Upper Freeport coal bed // *Amer. Chem. Soc. Prepr., Fuel Chem. Div.*, 1979. Vol. 24, № 1, pp. 230-235.
11. Finkelman, R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal. — Ph. D. Dissertation: College Park: Dept. Chem., University of Mariland, 1980. 302 pp.

### References

1. Shpirt, M.Ya., Nukenov, D.N., Punanova, S.A., Visaliev, M.Ya. Printsipyi polucheniya soedineniy tsennykh metallov iz goryuchih iskopaemykh. *Himiya tverdogo topliva*. 2013. № 2. pp. 3-8.
2. Pavlov, A.V. (1966). Veshchestvennyiy sostav zolyi ugley nekotorykh rayonov Zapadnogo Shpitsbergena.



Uch. zap. NIIGA. Regionaln. geol. 1966. Vyip. 8. pp. 128-136.

3. Naumov, A.V. World market of germanium and its prospects. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2007. V. 48. № 4. pp. 265-272.

4. Imai, N., Ando, A., Takeda, E. Minor elements in Japanese coal. *Bull. Surv. Jpan.* 1984.V. 35. № 7. pp. 287-314.

5. Zodrow, E.L. Coal-stratigraphic geochemistry: trends in coal samples from Sydney Coalfield, Upper Carboniferous, Nova Scotia. *Can. Inst. Min. Met. Bull.* 1986. V. 79. № 893. pp. 83-85.

6. Polyakov, N.P. Zakonomnosti raspredeleniya mikroelementov v uglyah Aldan-Chulmanskogo rayona. *Zap. Zabaykale. Filial Geograficheskogo obschestva SSSR*, 1973. Vyip. 81. pp. 55-66.

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. Geoecology*. 2020. 29(4), 722-730. <https://doi.org/10.15421/112065>

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

9. Ishkov, V.V., Kozii, Ye.S., Chernobuk, O.I., Pashchenko, P.S. (2022). The relationship of germanium concentrations and the thickness of the  $c_8^B$  coal seam of the Dniprovsk coal mine. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*. No.162. pp. 165-177.

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

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

Надійшла до редакції 12.05.2023

**Чернобук Олександр Іванович** – заступник директора департаменту стратегічного планування виробництва «Грузинський марганець», (м. Тбілісі, Грузія).

E-mail: o.chernobuk@gm.ge

**Ішков Валерій Валерійович** – кандидат геолого-мінералогічних наук, доцент кафедри геології та розвідки родовищ корисних копалин Національного технічного університету «Дніпровська політехніка», м. Дніпро, просп. Дмитра Яворницького, 19, 49005, Україна. Старший науковий співробітник лабораторії досліджень структурних змін гірських порід Інституту геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, (м. Дніпро, Україна).

E-mail: ishwishw37@gmail.com

**Козій Євген Сергійович** – кандидат геологічних наук, доцент кафедри будівництва, геотехніки і геомеханіки Національного технічного університету «Дніпровська політехніка», (м. Дніпро, Україна).

E-mail: koziy.es@gmail.com

**Козар Микола Антонович** – кандидат геологічних наук, старший науковий співробітник відділу геологічних та геохімічних досліджень Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, (м. Київ, Україна).

E-mail: geolog46@ukr.net

**Дрешпак Олександр Станіславович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри екології та технологій захисту навколишнього середовища Національного технічного університету «Дніпровська політехніка», (м. Дніпро, Україна).

E-mail: a.dreshpak@gmail.com

## RELATIONSHIP FEATURES OF GERMANIUM CONCENTRATIONS WITH THE CONTENT OF TOXIC ELEMENTS AND TOTAL SULFUR IN COAL SEAM $c_5^B$ OF THE «TERNIVSKA» MINE

**Purpose.** The purpose of the work is to establish and analyze the relationship between germanium concentrations, toxic elements and the content of total sulfur in the coal seam  $c_5^B$  of the «Ternivska» mine field of the Pavlohrad-Petrodavlivka area of Donbas.

**Methodology.** The factual basis of the work was the results of germanium, beryllium, fluorine, mercury, arsenic and total sulfur analyzes in the coal seam  $c_5^B$ . The content of Ge, Be, and F was determined by quantitative emission spectral analysis, Hg and As by atomic absorption analysis. Using the STATISTICA 13.3 and IBM SPSS Statistics 22 programs, the values of the main descriptive statistical indicators were calculated. Correlation and regression analysis was carried out using the methods implemented in Micromine program and their analysis was carried out in geological concepts.

**Results.** It is substantiated that the minimum contents of at least As, Hg, Ge and total sulfur in the coal seam  $c_5^B$  of the "Ternivska" mine were jointly accumulated at the syngenetic stage of its formation. The simultaneous increase in the content of Ge and Be in the area of their low and abnormally low concentrations is caused by the joint accumulation of these elements at the syngenetic stage of coal seam formation and their increase in the area of maximum contents is caused by the manifestation of the empirical regularity of the «Zilbermintz law». It is proved that the distribution of the values of Ge content, toxic elements and total sulfur in the coal seam  $c_5^B$  of the «Ternivska» mine differ from the Gaussian-Laplace and lognormal distributions, in all cases the polymodality of the distribution is fixed and the kernel of the distribution density is shifted to the left.

**Scientific novelty** of the results of the conducted research 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-Uilk criteria, Lilliefors and Pearson's chi-squared agreement. It is proved that the forms of finding of the investigated elements in coal with

their concentrations around Clark and in coal with increased contents differ significantly. The influence of syngenetic and epigenetic processes on the nature of the relationship between Ge concentrations, toxic elements and the content of total sulfur in the coal seam  $c_3^B$  of the «Ternivska» mine was revealed.

**Practical significance** of the results of the work consists in establishing the presence of a very low correlation between the concentrations of Ge 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. It has been proven that for a more realistic assessment of the central tendency of the content of Ge and toxic elements and total sulfur, instead of the values of the arithmetic mean, it is necessary to use the median values.

**Key words:** *germanium, beryllium, mercury, arsenic, total sulfur, coal seam, frequency histograms, regression analysis, correlation analysis, polymodality of distribution.*

**Chernobuk Olexsandr** – Deputy Director of Department of Strategic Production Planning, Georgian Manganese, (Tbilisi, Georgia).

E-mail: o.chernobuk@gm.ge

**Ishkov Valerii** – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor of the Department of Geology and Mineral Prospecting, Dnipro University of Technology, Dnipro, Dmytra Yavornytskoho ave. 19, 49005, Ukraine. Senior Research Fellow of Laboratory of Studies of Structural Changes Rocks, Institute of Geotechnical Mechanics named by M.S. Poliakov of National Academy of Sciences of Ukraine, (Dnipro, Ukraine).

E-mail: ishwishw37@gmail.com

**Kozii Yevhen** – Candidate of Geological Sciences, Associate Professor of the Department of Construction, Geotechnics and Geomechanics, Dnipro University of Technology, (Dnipro, Ukraine).

E-mail: koziy.es@gmail.com

**Kozar Mykola** – Candidate of Geological Sciences, Senior research fellow of the Department of Geological and Geochemical Research, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, (Kyiv, Ukraine).

E-mail: geolog46@ukr.net

**Dreshpak Olexsandr** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Ecology and Technologies of Environmental Protection, Dnipro University of Technology, (Dnipro, Ukraine).

E-mail: a.dreshpak@gmail.com