

УДК 553.94:550.42

О.І. Чернобук

Грузинський марганець, м. Батумі, Грузія

В.В. Ішков, Є.С. Козій, О.С. Дрешпак

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», м. Дніпро, Україна

М.А. Козар

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененко, м. Київ, Україна

ПРО ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ ТА ЗВ'ЯЗКУ ГЕРМАНІЮ З НІКЕЛЕМ ТА БЕРИЛІЄМ У ВУГІЛЬНОМУ ПЛАСТІ c₁ ШАХТИ «ДНІПРОВСЬКА»

В статті приведені результати досліджень особливостей просторового розповсюдження германію з нікелем та берилієм у вугільному пласті c₁ поля шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. Розраховані рівняння регресії дозволять прогнозувати концентрації германію у вугільному пласті c₁ поля шахти «Дніпровська» за вмістом нікелю та берилію. Зафіксована полімодальність розподілу германію та берилію. Встановлено дуже сильний прямий кореляційний зв'язок між вмістом германію та нікелю і слабкий між концентраціями германію та берилію.

Ключові слова: германій, нікель, берилій, вугільний пласт, коефіцієнт кореляції, рівняння регресії, гістограма розподілу.

Актуальність дослідження вмісту германію 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 доларів 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]. Цікаво, що найвища концентрація Ge, яка 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.

Особливу актуальність проведеним 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.

Останні досягнення. Раніше були досліджені особливості розподілу «малих елементів», які відносяться до групи «токсичних та потенційно токсичних елементів» у вугільних пластах деяких шахт та геолого-промислових районів Донбасу [5-8]. Обґрунтовано методи природної типізації вугільних родовищ за вмістом супутніх елементів та родовищ нафти Дніпровсько-Донецької западини за вмістом металів [9-10]. В роботах [11-13] розглядалися основні закономірності розподілу германію по площі і у розрізі деяких вугільних пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. У той же час, дослідження розподілу та зв'язку Ge з Ni та Be у вугільному пласті c_1 поля шахти «Дніпровська» раніше не виконувалися.

Мета роботи: полягає у дослідженні особливостей розподілу і встановленні зв'язку між концентраціями Ge, Ni та Be у вугільному пласті c_1 поля шахти «Дніпровська».

Методика досліджень. Фактологічною основою роботи були результати 370 аналізів Ge, Ni та Be виконаних після 1981р. в центральних сертифікованих лабораторіях виробничих геологорозвідувальних організацій України з матеріалу пластових проб отриманих виробничими і науково-дослідницькими підприємствами і організаціями. 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.

Обсяг контрольного випробування склав 7% від загального обсягу проб. Вміст Ge, визначався кількісним емісійним спектральним аналізом. На внутрішній лабораторний контроль було 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 програми STATISTICA 13.3 розраховувалися значення основних описових статистичних показників, виконувалась побудова частотних гістограм вмісту Ge, Ni та Be пласта і встановлення особливостей розподілу цих параметрів. При побудові частотних гістограм кількість інтервалів розраховувалася за формулою Стерджеса.

Результати досліджень. Було виконано аналітичні розрахунки відповідності емпіричних розподілів досліджуваних елементів розподілу Гауса. С цією метою були розраховані критерії Колмогорова-Смірнова, Шапіро-Уїлка, Ліллієфорса, згоди хі-квадрат Пірсона та побудовані частотні гістограми розподілу Ge, Ni та Be (наведені відповідно на рис.1, 2,

3). У всіх випадках результати розрахунків підтвердили невідповідність досліджуваних вибірок нормальному або логнормальному закону розподілу.

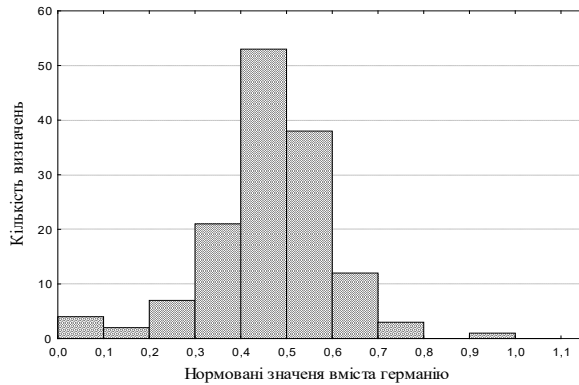


Рис. 1 Гістограма розподілу нормованих значень вмісту Ge

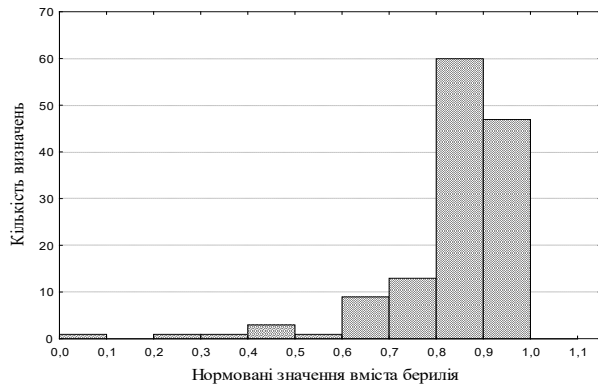


Рис. 2 Гістограма розподілу нормованих значень вмісту Be

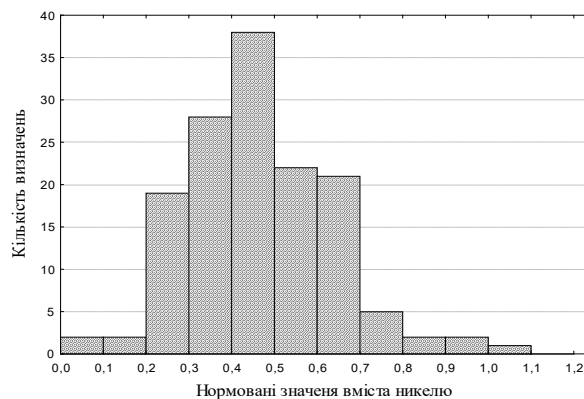


Рис. 3 Гістограма розподілу нормованих значень вмісту Ni

Таким чином, для більш реалістичної оцінки центральної тенденції вмісту Ge, Ni та Be замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення цих показників. При візуальному аналізі побудованих гістограм фіксується чітка полімодальність розподілу Ge та Be. Тільки у разі розподілу концентрацій Be спостерігається зсув ядра щільності розподілу вправо, на гістограмах розподілу Ge і Ni ядро щільності розподілу зміщено вліво. За результатами кореляційно-регресійного аналізу було розраховано коефіцієнти кореляції і рівняння регресії між вмістом Ge, Ni та Be та побудовано графіки регресійного зв'язку (рис. 4 та рис.5). Було встановлено, що коефіцієнт кореляції між концентраціями Ge та Be

дорівнює 0,39, а коефіцієнт кореляції між вмістом Ge та Ni становить 0,9. Відповідні рівняння регресії:

$$\text{Ge} = 0,3889 + 0,0971 \cdot \text{Ni};$$

$$\text{Ge} = 0,1054 + 0,82 \cdot \text{Ni}.$$

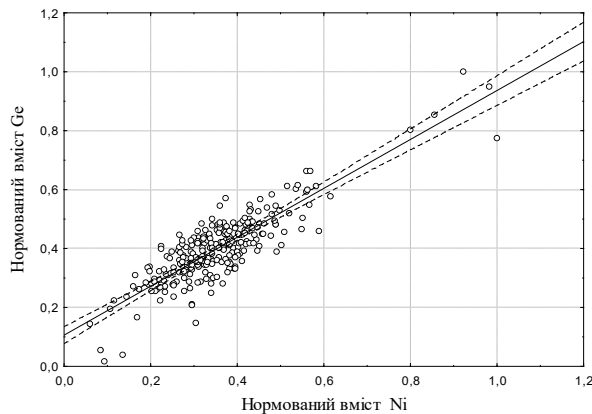


Рис. 4 Графік регресії між нормованими значеннями вмісту Ge та Ni

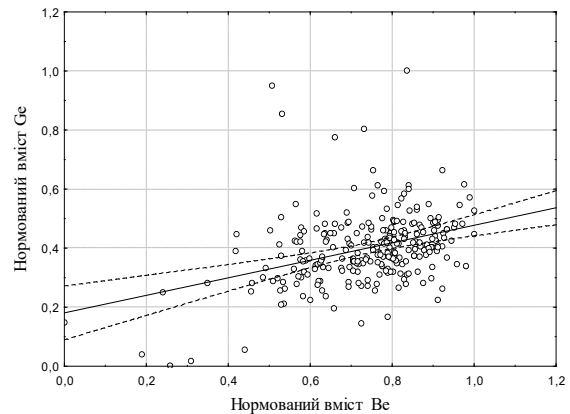


Рис. 5 Графік регресії між нормованими значеннями вмісту Ge та Be

Висновки. Аналіз виконаних досліджень свідчить про: 1) невідповідність емпіричних вибірок розглянутих елементів нормальному або логнормальному закону розподілу; 2) фіксується полімодальність розподілу Ge та Be; 3) встановлено прямий кореляційний дуже сильний зв'язок між вмістом Ge та Ni і слабкий між концентраціями Ge та Be; 4) розраховане рівняння регресії дозволяє прогнозувати концентрації Ge у вугільному пласті c_1 поля шахти «Дніпровська» за вмістом Ni.

Список літератури

1. Ішков В.В., Козій Є.С., Чернобук О.І., Козар М.О., Дрешпак О.С. Про зв'язок між концентрацією германію і вмістом токсичних елементів та сірки загальної у вугільному пласті c_8^H шахти «Дніпровська». *Збірник наукових праць НГУ*. 2022. № 71. С. 145-159. <https://doi.org/10.33271/crpnmu/71.145>
2. Ішков В.В., Козій Є.С., Козар М.А., Чернобук О.І. Розподіл германію у вугільному пласті c_4 шахти «Самарська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Вісник Одеського національного університету. Сер.: Географічні та геологічні науки*. 2022. Т. 27, №2(41). С. 190-206. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2022.2\(41\).268761](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2022.2(41).268761)

3. Козій Є.С., Ішков В.В. Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоград-Петропавлівського геолого-промислового району за вмістом токсичних та потенційно токсичних елементів. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*. 2017. (136). 74-86.
4. Гольдшмидт В.М. "Ueber das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten". *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathe-matisch-Physikalische Klasse*. 1930. 141-167.
5. Ішков В.В., Козій Є.С. Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті k₅ шахти "Капітальна", Донбас. *Мінералогічний журнал*. 2021. Т. 43, № 4. С. 73-86. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073>
6. Ішков В.В., Козій Е.С. О классификации угольных пластов по содержанию токсичных элементов с помощью кластерного анализа. *Збірник наукових праць НГУ*. 2014. №45. 209-221.
7. Ішков В.В., Козій Є.С. 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»*. 2017. №133. 213-227.
8. Ішков В.В., Козій Є.С. Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₇^Н шахти "Павлоградська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісник Київського національного університету. Геологія*. 2017. №79(4). 59-66. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09>
9. Ішков В.В., Козій Є.С., Козар М.А. Розробка класифікацій родовищ нафти за вмістом металів (на прикладі Дніпровсько-Донецької западини). *Мінеральні ресурси України*. 2023. № 1. С. 23-34. <https://doi.org/10.31996/mru.2023.1.23-34>
10. Єрофєєв А.М., Ішков В.В., Козій Є.С. Особливості впливу основних геолого-технологічних показників нафтових родовищ України на вміст ванадію. *Матеріали II Міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми гірничої геології та геоєкології»*. 2021. С. 115-120.
11. Ішков В.В., Козій Є.С., Чернобук О.І. Аналіз впливу потужності вугільного пласта с₈^Н шахти Дніпровська на вміст германію. *Збірник наукових праць НГУ*. 2022. №70. С. 76-90. <https://doi.org/10.33271/crpnmu/70.076>
12. Ішков В.В., Козій Є.С., Чернобук О.І., Хоменко В.Л. Результати кластеризації ділянок різної потужності вугільного пласта с₁₀^В шахти «Дніпровська» за вмістом германію. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-*

геологічна». 2022. №1(27)-2(28). С. 107-115. [https://doi.org/10.31474/2073-9575-2022-1\(27\)-2\(28\)-107-115](https://doi.org/10.31474/2073-9575-2022-1(27)-2(28)-107-115)

13. Ішков В.В., Козій Є.С., Чернобук О.І. Аналіз впливу потужності вугільного пласта с⁸ шахти Дніпровська на вміст германію. *Збірник наукових праць НГУ*. 2022. №70. С. 76-90. <https://doi.org/10.33271/crpnmu/70.076>