

ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ ТА ЗВ'ЯЗКУ ГЕРМАНІЮ ТА КОБАЛЬТУ У ВУГІЛЬНОМУ ПЛАСТІ С₁ ШАХТИ «БЛАГОДАТНА»

В. В. Ішков

кандидат геолого-мінералогічних наук

Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, 49005, м. Дніпро, вул.
Сімферопольська, 2-а

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», 49005, м. Дніпро, пр. Д.
Яворницького, 19

Є. С. Козій

кандидат геологічних наук

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», 49005, м. Дніпро, пр. Д.
Яворницького, 19

Дніпровський державний аграрно-економічний університет, 49600, м. Дніпро, вул. Сергія
Єфремова, 25, Україна

О.І. Чернобук

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», 49005, м. Дніпро, пр. Д.
Яворницького, 19

Досліджено та проаналізовано зв'язок між вмістом германію і кобальту у вугільному пласті с₁ шахти Благодатна Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. Загальна різноманітна форма знаходження у вугіллі розглянутих елементів домішок дозволяє ставитися до встановлених за допомогою кореляційного і регресійного аналізу закономірностей як своєрідного тренду залежностей між ними. Доведено, що для більш реалістичної оцінки центральної тенденції концентрацій германію та кобальту замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення.

Ключові слова: шахта Благодатна, вугілля, елементи домішки.

DISTRIBUTION AND ASSOCIATION FEATURES OF GERMANIUM AND COBALT IN THE COAL SEAM C₁ OF THE BLAGODATNA MINE

V.V. Ishkov

Candidate of Geological and Mineralogical Sciences

Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov of National Academy of Sciences of
Ukraine, 49005, Dnipro, Simferopolska str., 2A

Dnipro University of Technology, 49005, Dnipro, D. Yavornytskoho ave., 19

Ye.S. Kozii

Candidate of Geological Sciences

Dnipro University of Technology, 49005, Dnipro, D. Yavornytskoho ave., 19

Dnipro State Agrarian and Economic University, 49600, Dnipro, S. Efremov str., 25

O.I. Chernobuk

Dnipro University of Technology, 49005, Dnipro, D. Yavornytskoho ave., 19

The relationship between the content of germanium and cobalt in the c_1 coal seam of the Blagodatna mine of the Pavlohrad-Petropavlivka geological and industrial area was studied and analyzed. The general, diverse form of presence of the considered impurity elements 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. It has been proven that for a more realistic assessment of the central tendency of germanium and cobalt concentrations, it is necessary to use median values instead of arithmetic mean values.

Key word: Blagodatna mine, coal, elements of impurity.

Актуальність дослідження вмісту германію у вугільних пластах обумовлена можливістю його промислового вилучення та використання в якості цінного попутного компонента [1, 7]. Найвища концентрація германію 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, Англії, а також США.

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.

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 [3-6, 8]. В роботах [2, 11] 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 кобальту у вугільному пласті c_1 шахти «Благодатна». Слід зазначити, що раніше такі дослідження не виконувалися.

Методи дослідження. Фактологічною основою роботи були результати 38 аналізів германію і кобальту 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 германію 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, стандартного відхилення, дисперсії вибірки, мінімального і максимального значення вмісту, коефіцієнту варіації, асиметрії вибірки), виконувалась побудова частотних гістограм вмісту германію та кобальту 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.

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 «Благodatна» концентрація германію у вугіллі пласта c_1 за даними 38 аналізів варіює в межах від 1,78 г/т до 20,3 г/т, при середньому значенні $12,27 \pm 0,54$ г/т, медіані 11,88 г/т, стандартному відхиленні 3,36, дисперсії вибірки 11,28, ексцесу вибірки 2,03, асиметричності вибірки -0,38.

Вміст кобальту на ділянках відбору проб змінюється від 1,61 г/т до 8,59 г/т, середнє значення дорівнює $5,75 \pm 0,22$ г/т, медіана 5,53 г/т, стандартне відхилення 1,38, дисперсія 1,91, ексцес 1,24, асиметричність – 0,15.

З метою візуалізації щільності розподілу концентрацій Ge та Co, що були встановлені на ділянках відбору проб були побудовані гістограми. 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 германію та кобальту замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення.

Зв'язок вмісту германію з концентрацією кобальту у вугільному пласті згідно результатів аналізів за шкалою Чедока враховуючі дані кореляційного (коефіцієнти кореляції лінійного Пірсона 0,86, та непараметричних: Спірмена 0,8, Кендела 0,82 і гамма 0,88) та регресійних аналізів є прямий і високий. Рівняння регресії для лінійної моделі зв'язку концентрації германію з вмістом кобальту: $Ge = 0,0975 + 0,7902 \cdot Co$.

Виконаний авторами огляд результатів виявлення форм знаходження германію у вугіллі різних родовищ різноманітними методами вуглепетрографії та вуглехімії, які включали кореляційний аналіз, мікроскопічні дослідження, фракціонування за щільністю, електродіаліз вугілля, м'яке та жорстке хімічне фракціонування, послідовне селективне екстрагування [9-10, 12] 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 мінералах (силікогерманати та сульфіди).

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, що було реалізовано у конкретних геологічних умовах пласта с₁ шахти «Благодатна». 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. 3. Доведено, що для більш реалістичної оцінки центральної тенденції вмісту германію та кобальту замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати медіанні значення.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ішков В.В., Козій Є.С., Клименко А.Г. Особливості розподілу германію у вугільному пласті с₁ шахти «Дніпровська». *Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми розвитку гірничо-промислових районів»*. 2021. С. 42-50.
2. Ішков В.В., Козій Є.С. Кореляційно-регресійний аналіз вмісту германію з потужністю та зольністю вугільного пласта с₈^н шахти «Дніпровська». *Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди ХХІ століття (MinGeoIntegration XXI): збірник праць Всеукраїнської конференції*, Київ: КНУ ім. Т. Шевченка. 2022. С. 129-134.
3. 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»*. №133. 2017. С. 213-227.
4. 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*, №79(4). 2017. С. 59-66. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09>
5. Ішков В.В., Козій Є.С. Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті к₅ шахти "Капітальна", Донбас. *Мінералогічний журнал*. №43(4). 2021. С. 73-86. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073>
6. Ішков В.В., Козій Є.С. Розподіл ртуті у вугільному пласті с₇^н поля шахти «Павлоградська». *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна»*. №1-2(23-24). 2020. С. 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)
7. Ішков В.В., Козій Є.С., Сливний С.О. Про розподіл германію у вугільному пласті с₈^в поля шахти «Західно-Донбаська». *Міжнародна конференція молодих вчених «Геотехнічні проблеми розробки родовищ»*. 2021. 27-32.
8. Козій Є.С., Ішков В.В. Класифікація вугілля основних робочих пластів Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району по вмісту токсичних і потенційно токсичних елементів. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*. №136. 2017. С. 74-86.
9. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal. *Ph. D. Dissertation, College Park: Dept. Chem., University of Mariland*. 1980. 302 p.
10. Harris L.A., Barrett H.E., Kopp O.C. Elemental concentrations and their distribution in two bituminous coals of different paleoenvironments. *Int. J. Coal. Geol.*, No. 1(2), 1981. pp.175-193.
11. Ishkov V.V., Kozii Ye.S., Chernobuk O.I., Lozovyi A.L. Results of dispersion and spatial analysis of the germanium distribution in coal seam с₈^в of Zahidno-Donbaska mine field (Ukraine). *Proceedings of the XXVIII International Scientific and Practical Conference. «Science and practice, actual problems, innovations»*. Milan. Italy. 2022. pp. 66-73. <https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.28>
12. Spears D.A., Zheng Y. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int. J. Coal Geol.*, No.38(3-4). 1999. pp. 161-179.