УДК 550.42:553.98

https://doi.org/10.33271/crpnmu/75.029

© О.І. Чернобук¹, В.В. Ішков^{1,2}, Є.С. Козій¹, М.А. Козар³,

П.С. Пащенко², О.С. Дрешпак¹

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

² Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, Україна ³ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, Україна

ЗВ'ЯЗОК ГЕРМАНІЮ ІЗ ЗОЛЬНІСТЮ ТА «ТОКСИЧНИМИ» ЕЛЕМЕНТАМИ У ВУГІЛЛІ НА ПРИКЛАДІ ПЛАСТА С5 ПОЛЯ ШАХТИ БЛАГОДАТНА

© O. Chernobuk¹, V. Ishkov^{1,2}, Ye. Kozii¹, M. Kozar³, P. Pashchenko², O. Dreshpak¹

¹ Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

² Institute of Geotechnical Mechanics named by M. Poliakov of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine

³ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

GERMANIUM CONNECTION WITH ASH CONTENT AND TOXIC ELEMENTS IN COAL ON THE EXAMPLE OF C5 SEAM OF THE BLAGODATNA MINE FIELD

Мета. Встановити характер та рівень статистичного зв'язку між концентраціями германію та «токсичних елементів» у вугільному пласті с₅ шахти «Благодатна» та основними особливостями їх розподілу для оцінки можливих екологічних ризиків при селективній переробці вугілля збагаченого цим елементом.

Методика. Фактологічною основою роботи були результати 58 визначень спектрального емісійного аналізу германію, берилію, фтору, меркурію й арсену. Для розрахунку базових статистичних характеристик всі геохімічні дані оброблялись з використанням програм STATISTICA 13.3 та IBM SPSS Statistics 22. Було виконано побудову частотних гістограм концентрацій германію та потужності вугільного пласта, а також визначення характеристик їх розподілу. Здійснено кореляційний та регресійний аналізи за допомогою методів, доступних у Місготіпе, однієї з провідних професійних гірничо-геологічних інформаційних систем для 3D-моделювання, статистичної обробки даних та планування гірничих робіт.

Результати. Встановлено існування зворотного та дуже слабкого кореляційного зв'язку між концентраціями германію та вмістом берилію, фтору, меркурію й арсену у вугільному пласті с₅ шахти «Благодатна», що дає можливість прогнозувати мінімальний характер можливих екологічних ризиків при селективної переробці вугілля збагаченого на германій. Всі досліджувані елементи накопичувалися у декількох формах, які суттєво різнилися за своїм генезисом. Кожен із елементів що досліджувались у пласті с₅ шахти «Благодатна» накопичувався у декількох формах, які суттєво різнилися за своїм генезисом. При цьому форми їх знаходження які відповідають за мінімальні вмісти спільно акумулювалися на сингенетичному етапі. Наукова новизна. Виявлено існування у вугільному пласті генетично різних форм знаходження германію, арсену, фтору, меркурію та берилію. Для всіх розглянутих елементів встановлена полімодальність розподілів при однакових зміщенням щільності розподілу вліво. Доведено, що кореляційний зв'язок Ge з усіма «токсичними» елементами є зворотнім та дуже слабким.

Практична значимість. Обгрунтований спосіб найбільш коректної оцінки центральної тенденції розподілу вибіркової сукупності концентрації германію, арсену, фтору, меркурію та берилію у вугільному пласті с5 шахти «Благодатна». Наявність дуже слабкого негативного кореляційного зв'язку між вмістом Ge та «токсичними» елементами надає можливість прогнозувати мінімальний характер можливих екологічних ризиків при селективної переробці вугілля збагаченого на Ge.

Ключові слова: германій, токсичні елементи, зольність, вугільний пласт, поле шахти, регресійний аналіз, кореляційний аналіз, частотні гістограми.

Постановка проблеми й аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження вмісту германію (Ge) у вугільних пластах набуває значної важливості через його потенціал для промислового вилучення та застосування як цінного супутнього ресурсу. Вугілля є головним джерелом Ge у таких країнах, як Україна, Китай, Узбекистан, Канада, США та деяких інших [1–29]. Підвищений інтерес до цих досліджень також пов'язаний із класифікацією руд, що містять Ge, як стратегічно важливої сировини для сталого розвитку та оборонної могутності держави. Це підтверджується рішенням Ради національної безпеки та оборони України від 16 липня 2021 року та Указом Президента України №306/2021 «Про стимулювання пошуку, видобутку та збагачення корисних копалин, які мають стратегічне значення для сталого розвитку та обороноздатності держави».

Прогнози Геологічної служби США вказують на збільшення глобального попиту на Ge до 2030 року до 320-400 тон на рік, з очікуваним зростанням виробництва майже в 1,5 рази. Вартість монокристалів Ge може досягати 10–15 тисяч доларів за кілограм. Паралельно на Донбасі щорічно при видобутку вугілля відбувається списання близько 100 тон Ge, що еквівалентно приблизно 60% світового річного виробництва металу.

Дослідження в галузі геології Донбасу попередньо торкалися розподілу мікроелементів, кваліфікованих як «токсичні» та «потенційно токсичні», у вугільних пластах регіону [3–5, 7–9, 12, 15, 16, 24, 26]. Було розроблено методологію для типізації вугільних родовищ та нафтових полів Дніпровсько-Донецької западини на основі вмісту різних мікроелементів [1, 2, 6, 10, 11, 25]. Інші роботи присвячені аналізу розподілу Ge в окремих вугільних пластах Павлоградсько-Петропавлівського району [13, 20–23].

Згідно нормативних документів Державної комісії України по запасах корисних копалин (ДКЗ) до «потенційно токсичних елементів» і «токсичних» у вугіллі відносяться відповідно – Co, Mn, Ni, Pb, Cr, V (потенційно-токсичні елементи) і As, Be, Hg, F (токсичні елементи). Поточне дослідження спрямоване на виявлення статистичного зв'язку між рівнями Ge та «токсичних елементів» у вугільному пласті с₅ шахти «Благодатна» та основними особливостями їх розподілу. Такий комплексний аналіз проводиться вперше.

У роботі були застосовані геохімічні, статистичні, інформаційні та аналітичні методи дослідження.

Мета цієї публікації – встановлення характеру та рівня статистичного зв'язку між концентраціями Ge та «токсичних елементів» у вугільному пласті с5 шахти «Благодатна» та основними особливостями їх розподілу для оцінки можливих екологічних ризиків при селективній переробці вугілля збагаченого цим елементом.

Матеріали та методи досліджень. Емпіричну базу дослідження склали дані 58 аналізів елементів Ge, Be, F, Hg та As, проведених після 1981 року в акредитованих державних лабораторіях. Ці аналізи головним чином, виконувались на зразках, зібраних у процесі роботи виробничих та науково-дослідних підприємств за безпосередньою участю авторів. У деяких випадках дані доповнювалися результатами, отриманими борозновим методом відбору проб з керну та шахтних виробок, що проводилося з 1981 по 2018 рік.

Перед відбором проб із гірничих виробок проводилися вимірювання потужності та інші візуальні дослідження вугільних пачок та породних шарів для вибору найбільш репрезентативних ділянок. Контроль якості випробувань включав 7% всього обсягу проб. Кількісне визначення Ge проводилося методом спектрального емісійного аналізу. Для внутрішнього та зовнішнього контролю використовувалися 7% та 10% проб-дублікатів відповідно. Правильність і відтворюваність результатів оцінювалися із застосуванням критеріїв Стьюдента і Фішера, і за рівня значимості 0,95 систематична і випадкова похибки визнано несуттєвими, що підтвердило задовільну якість аналізів. На початку дослідження первинні геохімічні дані піддалися обробці з використанням програм STATISTICA 13.3 та IBM SPSS Statistics 22 для розрахунку базових статистичних характеристик, включаючи вибіркове середнє, стандартну помилку середнього, медіану, ексцес, моду, стандартне відхилення, дисперсію, мінімальні та максимальні значення коефіцієнт варіації та асиметрію вибірки. Також було виконано побудову частотних гістограм для вмісту Ge та потужності пласта, а також визначення характеристик їх розподілу. Щоб досягти цілей дослідження, було проведено кореляційний та регресійний аналізи за допомогою методів, доступних у Micromine, однієї з провідних професійних гірничо-геологічних інформаційних систем для 3D-моделювання, статистичної обробки даних та планування гірничих робіт (ліцензія MM5123).

Результати досліджень. На полі шахти «Благодатна» концентрація Ge у вугіллі пласта с₅ варіює в межах від 8,4 г/т до 28,7 г/т, при середньому значенні 17,5 \pm 0,75 г/т, медіані 16,9 г/т, моді 16,1 г/т, стандартному відхилені 4,72, дисперсії вибірки 22,32, ексцесу вибірки -0,04, асиметричності вибірки 0,17.

Вміст Ве на ділянках відбору проб змінюється від 1,66 г/т до 5,24 г/т, середнє значення дорівнює $3,92 \pm 0,12$ г/т, медіана 4 г/т, стандартне відхилення 0,74, дисперсія 0,54, ексцес 1,13, асиметричність – 0,82.

Концентрація F змінюється в інтервалі від 5,3 г/т до 163,23 г/т, при середньому значенні 49,87 \pm 4,68 г/т, медіана 44,92 г/т, стандартне відхилення 29,6, дисперсія 875,95, ексцес 4,9, асиметричність 1,75.

Вміст Нд у вугіллі пласта с₅ коливається від 0,12 г/т до 0,44 г/т, середнє значення становить $0,22 \pm 0,01$ г/т, медіана 0,2 г/т, стандартне відхилення 0,06, дисперсія 0,004, ексцес 2,79, асиметричність 1,36.

Концентрація As в межах шахтопласту варіює від 9,57 г/т до 65,65 г/т, середнє значення дорівнює $29,81 \pm 1,84$ г/т, медіана 26,53 г/т, стандартне відхилення 11,68, дисперсія 136,44, ексцес 2,45, асиметричність 1,48.

Зольність вугільного пласта змінюється від 3,1% (на ділянці із простою будовою) до 21,7% (було зафіксовано на ділянці з двопачечною будовою), середнє значення 8,2 \pm 0,6%, медіана дорівнює 7,2%, стандартне відхилення 3,8, дисперсія 14,8, ексцес 3,3, асиметричність 1,6, мода – 6%.

Для візуалізації щільності розподілу концентрацій Ge та токсичних елементів, що були встановлені на ділянках відбору проб були побудовані частотні гістограми (рис. 1–6).



Рис. 1. Частотна гістограма нормованих значень вмісту германію



Рис. 2. Частотна гістограма нормованих значень вмісту ртуті



Рис. 3. Частотна гістограма нормованих значень вмісту берилію



Рис. 4. Частотна гістограма нормованих значень вмісту миш'яку



Рис. 5. Частотна гістограма нормованих значень вмісту фтору



Рис. 6. Частотна гістограма нормованих значень зольності

Аналіз побудованих гістограм свідчить про: 1) невідповідність усіх вибірок логнормальному або Гаусовському законам розподілу; 2) в усіх випадках спостерігається полімодальність розподілу показників; 3) на всіх гістограмах розподілу ядро щільності розподілу зміщено вліво, за винятком берилію. Останній висновок найбільш наочно ілюструється шухлядною діаграмою з вусами наведеною на рис. 7. Додатково виконані аналітичні розрахунки відповідності емпіричних розподілів досліджуваних показників розподілу Гауса за критеріями Ліллієфорса, Колмогорова – Смірнова, згоди хі-квадрата Пірсона та Шапіро-Уїлка підтвердили ці висновки.

Це означає що для більш коректної оцінки центральної тенденції в розподілі концентрацій Ge та токсичних елементів замість значень середнього арифметичного необхідно використовувати їх медіанні значення. Сам факт наявності полімодальних розподілів розглянутих елементів – домішок дозволяє припустити існування декількох різних механізмів їх накопичення та форм знаходження. Однакове зміщення щільності розподілу вліво як для Ge так і для «токсичних» елементів, крім берилію, на думку авторів, свідчить що форми їх знаходження які відповідають за мінімальні вмісти спільно акумулювалися на сингенетичному етапі формування пласта.



Рис. 7. Шухлядна діаграма з вусами щільності розподілу зольності, ртуті, миш'яку, берилію, фтору та германію

За шкалою Чедока зв'язок концентрацій Ge з вмістом Be у вугільному пласті що розглядається, згідно результатів кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона -0,01) та регресійних аналізів є зворотний і дуже слабкий. На рис. 8 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку значень вмісту Ge з концентраціями Be. Рівняння регресії цієї моделі: Ge = 0,4537 – 0,0096 · Be.

У розглянутому вугільному пласті враховуючі дані кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона -0,01) та регресійних аналізів зв'язок між концентраціями Ge i Hg згідно шкали Чедока є зворотнім і дуже слабким. На рис. 9 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку концентрації Ge з вмістом Hg. Рівняння регресії для цієї моделі: Ge = 0,4513 – 0,0114 · Hg.

Зв'язок концентрації Ge з вмістом F за шкалою Чедока з огляду на результати кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції -0,01) та регресійних аналізів є також зворотнім і дуже слабким. На рис. 10 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку вмісту Ge з концентрацією F. Для цієї моделі рівняння регресії: Ge = $0,4493 - 0,0059 \cdot F$.

Встановлений зв'язок вмісту Ge з концентраціями As у вугільному пласті с5 шахти «Благодатна» згідно результатів аналізів за шкалою Чедока враховуючи дані кореляційного (коефіцієнт кореляції Пірсона -0,07) та регресійних аналізів є зворотний і дуже слабкий. На рис. 11 наведено графік регресійного аналізу лінійного зв'язку концентрації Ge з вмістом As. Рівняння регресії цієї моделі: Ge = $0,4774 - 0,0825 \cdot \text{As}$.

За шкалою Чедока зв'язок концентрацій Ge із зольністю у вугільному пласті c₅, згідно результатів кореляційного (коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона 0,06) та регресійних аналізів є прямим і дуже слабкий. На рис. 12 наведено графік результату регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку значень вмісту Ge з цим показником. Рівняння регресії для цієї моделі: Ge = 0,4289 + 0,0682 · Ad.



Рис. 8. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між концентраціями германію та вмістом берилію



Рис. 9. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між концентраціями германію та вмістом ртуті



Рис. 10. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між концентраціями германію та вмістом фтору



Рис. 11. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між концентраціями германію та вмістом миш'яку



Рис. 12. Результат регресійного аналізу моделювання лінійного зв'язку між концентраціями германію та зольності

Виконаний авторами детальний аналіз методів та результатів виявлення форм знаходження як Ge так «токсичних» елементів у вугіллі різних родовищ світу різноманітними методами вуглехімії та вуглепетрографії [17, 18, 19, 27, 28, 29] показав, що цей елемент може міститися у вугіллі в формах: ізоморфних домішок у мінеральної складової вугілля (сульфіди та силікати), у вигляді германійорганічних сполук (у тому числі у формах пов'язаних з гуміновими та фульвовими кислотами у вигляді простих гуматів і фульватів та у вигляді комплексних гуматів (хелатів)), а також в фізично сорбованої форми як на мінеральній, так і на органічній складовій вугілля.

Такий же аналіз було виконано щодо зафіксованих форм знаходження і «токсичних» елементів у вугіллі. Було встановлено, що разом із різними формами є і деякі спільні. Так одночасно для Ge, As, F, Hg і Be у вугіллі можуть існувати в якості фаз-носіїв: різноманітні мінеральні фази, в яких ці елементи знаходяться в ізоморфній формі або як основні компоненти та у фізично сорбованій формі на мінеральній і (або) органічній частині. Таким чином, інтегральні, сукупні співвідношення відмінних та спільних форм накопичення, що реалізуються у конкретних умовах всієї історії формування та існування вугільного пласту с₅ в межах поля шахти «Благодатна» і визначають як особливості розподілу розглянутих елементів, так і відображаються у результатах виконаних кореляційних аналізів.

Висновки. 1). Різноманітна імовірна форма знаходження розглянутих елементів-домішок загалом у вугіллі, яка була реалізована у конкретних геологічних умовах пласта с₅ шахти «Благодатна», дозволяє ставитися до встановлених за допомогою регресійного та кореляційного аналізу закономірностей тільки як своєрідного тренду залежностей між ними. 2). Загальною особливістю розподілу Ge, As, F, Hg i Be y вугільному пласті с₅ поля шахти «Благодатна» є невідповідність нормальному та логнормальному законам та полімодальність розподілів зі зміщенням ядер щільності вліво, крім берилію. 3). Кожен із елементів що досліджувались у пласті с₅ шахти «Благодатна» накопичувався у декількох формах, які суттєво різнилися за своїм генезисом. При цьому форми їх знаходження які відповідають за мінімальні вмісти спільно акумулювалися на сингенетичному етапі. 4). Встановлено існування між концентраціями Ge та вмістом As, F, Hg i Be y вугільному пласті с₅ шахти «Благодатна» зворотного та дуже слабкого кореляційного зв'язку.

Основна наукова новизна: 1) виявлено існування у вугільному пласті с₅ шахти «Благодатна» генетично різних форм знаходження Ge та As, F, Hg і Be; 2) для всіх розглянутих елементів встановлена полімодальність розподілів при однаковим зміщенням щільності розподілу вліво; 3) доведено, що кореляційний зв'язок Ge з усіма «токсичними» елементами є зворотнім та дуже слабким.

Основна практична цінність виконаних досліджень полягає у обґрунтуванні способу найбільш коректної оцінки центральної тенденції розподілу вибіркової сукупності концентрації Ge та As, F, Hg і Be у вугільному пласті с₅ шахти «Благодатна». Наявність дуже слабкого негативного кореляційного зв'язку між вмістом Ge та «токсичними» елементами надає можливість прогнозувати мінімальний характер можливих екологічних ризиків при селективної переробці вугілля збагаченого на Ge.

Перелік посилань

- 1. 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.
- 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
- 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
- 4. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2020). Деякі особливості розподілу берилію у вугільному пласті ks 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
- 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. https://doi.org/10.30836/igs.0375-7773.2020.216155
- 6. Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2017). Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с₁₀^в шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Донбасу. *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, 133, 213–227.
- Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2017). Про розподіл токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пласта с7^н шахти "Павлоградська" Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району. *Вісн. Київ. нац. ун-ту. Геологія, 79*(4). 59–66. <u>https://doi.org/10.17721/1728-2713.79.09</u>
- Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2021). Розподіл арсену та ртуті у вугільному пласті k₅ шахти "Капітальна", Донбас. *Мінералогічний журнал*, 43(4), 73–86. <u>https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.073</u>
- Ішков, В.В., & Козій, Є.С. (2020). Розподіл ртуті у вугільному пласті с7^н поля шахти «Павлоградська». Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна», 1(23)-2(24), 26–33. https://doi.org/10.31474/2073-9575-2020-3(23)-4(24)-26-33
- 10. Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Козар, М.А. (2023). Особливості геохімії алюмінію у нафтах та класифікація родовищ Дніпровсько-Донецької западини за його вмістом. Вісник Одеського національного університету. Сер.: Географічні та геологічні науки, 28(1(42)), 131–147. https://doi.org/10.18524/2303-9914.2023.1(42).282244
- 11. Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Козар, М.А. (2023). Розробка класифікацій родовищ нафти за вмістом металів (на прикладі Дніпровсько-Донецької западини). *Мінеральні ресурси України, 1*, 23–34.

https://doi.org/10.31996/mru.2023.1.23-34

 Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Чернобук, О.І. (2022). Аналіз впливу потужності вугільного пласта с₈^н шахти Дніпровська на вміст германію. Збірник наукових праць НГУ, 70, 76–90. <u>https://doi.org/10.33271/crpnmu/70.076</u>

- Ішков В.В., Козій Є.С., Чернобук О.І., Козар М.О., & Дрешпак О.С. (2022). Про зв'язок між концентрацією германію і вмістом токсичних елементів та сірки загальної у вугільному пласті с⁸ шахти «Дніпровська». Збірник наукових праць НГУ, 71, 145–159. https://doi.org/10.33271/crpnmu/71.145
- Ішков, В.В., Козій, Є.С., Чернобук, О.І., & Хоменко, В.Л. (2022). Результати кластеризації ділянок різної потужності вугільного пласта с₁₀^в шахти «Дніпровська» за вмістом германію. Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна», 1(27)–2(28), 107–115.

https://doi.org/10.31474/2073-9575-2022-1(27)-2(28)-107-115

- 15. Козар, М.А., Ішков, В.В., Козій, Є.С., & Стрєльник, 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
- 16. 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. наукових праць «Геотехнічна механіка», 136*, 74–86.
- 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, 230–235.
- 18. Finkelman, R.B. (1980). Modes of occurrence of trace elements in coal. *Ph. D. Dissertation. College* Park: *Dept. Chem., University of Mariland.*
- 19. 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.
- 20. Ishkov, V.V., & Kozii, Ye.S. (2022). Method of clusterization of c₆ coal seam zones of different thickness in the Dniprovska mine field by germanium concentration. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics"*, 163, 75–85.
- 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 c_{8^B} 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
- 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^H} coal seam of the Dniprovska coal mine. *Collection of scientific works "Geotechnical Mechanics", 162*, 165–177.
- 23. 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 c₈^B of Dniprovska mine field (Ukraine). *Proceedings of the XXIX International Scientific and Practical Conference «Trends in science and practice of today»*. July 26-29. Stockholm. Sweden, 95–104.

https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.29

- 24. 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", 162, 85–96.
- 25. 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, 31*(3), 467–483. <u>https://doi.org/10.15421/112243</u>
- 26. 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. <u>https://doi.org/10.15421/112065</u>

- 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.
- Spears, D. A., & Zheng, Y. (1999). Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *International Journal of Coal Geology*, 38(3–4), 161–179. https://doi.org/10.1016/s0166-5162(98)00012-3
- Querol, X., Klika, Z., Weiss, Z., Finkelman, R. B., Alastuey, A., Juan, R., López-Soler, A., Plana, F., Kolker, A., & Chenery, S. R. N. (2001). Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples. *Fuel*, 80(1), 83–96. https://doi.org/10.1016/s0016-2361(00)00059-4

ABSTRACT

Purpose. To establish the nature and level of the statistical relationship between the concentrations of germanium and "toxic elements" in coal seam c_5 of the "Blagodatna" mine and the main features of their distribution to assess possible environmental risks during the selective processing of coal enriched with this element.

Methodology. The factual basis of the work was the results of 58 determinations of the spectral emission analysis of germanium, beryllium, fluorine, mercury and arsenic. To calculate basic statistical characteristics, all geochemical data were processed using STATISTICA 13.3 and IBM SPSS Statistics 22 programs. Construction of frequency histograms of germanium concentrations and coal seam thickness was performed, as well as determination of their distribution characteristics. Correlation and regression analyzes were performed using methods available in Micromine, one of the leading professional mining and geological information systems for 3D modeling, statistical data processing and mine planning.

Findigs. The existence of an inverse and very weak correlation between the concentrations of germanium and the content of beryllium, fluorine, mercury and arsenic in coal seam c_5 of the "Blagodatna" mine was established, which makes it possible to predict the minimal nature of possible environmental risks during the selective processing of germanium-enriched coal. All studied elements accumulated in several forms, which differed significantly in their genesis. Each of the elements that were studied in seam c_5 of the "Blagodatna" mine accumulated in several forms, which differed significantly in their genesis. At the same time, the forms of their occurrence, which are responsible for the minimum contents, were jointly accumulated at the syngenetic stage.

Scientific novelty. The existence of genetically different forms of germanium, arsenic, fluorine, mercury and beryllium in the coal seam was revealed. For all considered elements, the polymodality of the distributions was established with the same displacement of the distribution density to the left. It has been proven that the correlation between Ge and all "toxic" elements is inverse and very weak.

Practical significance. A substantiated method of the most correct assessment of the central tendency of the distribution of a sample population of concentrations of germanium, arsenic, fluorine, mercury and beryllium in coal seam c_5 of the "Blagodatna" mine. The presence of a very weak negative correlation between Ge content and toxic elements makes it possible to predict the minimal nature of possible environmental risks during the selective processing of Ge-enriched coal.

Keywords: germanium, toxic elements, ash content, coal seam, mine field, regression analysis, correlation analysis, frequency histograms.