

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 550.42: 552.57

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) В УГЛЯХ СЕВЕРНОЙ АЗИИ (СИБИРЬ, РОССИЙСКИЙ ДАЛЬНИЙ ВОСТОК, СЕВЕРНЫЙ КИТАЙ, МОНГОЛИЯ, КАЗАХСТАН)

С.И. Арбузов¹, И.Ю. Чекрыжов², Юйчжуан Сунь³, Цунлянь Жао³, В.С. Машенькин¹,
С.С. Ильенко¹, В.В. Иванов², М.Г. Блохин², Н.В. Зарубина²

¹ Томский политехнический университет, Томск, Россия

² Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

³ Хэбэйский инженерный университет, Ханьдань, КНР

Выполнено исследование РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в 7 189 пробах угля из угольных месторождений и бассейнов Северной Азии. Угли Северной Азии характеризуются повышенными по сравнению с угольным кларком содержаниями РЗЭ. Изучены основные закономерности распределения и условия накопления РЗЭ в угольных месторождениях и бассейнах. Накопление РЗЭ в угольных пластах обусловлено особенностями состава области питания древнего бассейна торфонакопления, проявлением субсинхронного торфонакопления вулканизма, проявлением эпигенетических процессов и особенностями гидрогеохимии региона. Формирование аномалий и комплексных редкометалльных руд обусловлено наличием среди пород фундамента и складчатого обрамления угленосных впадин, специализированных массивов горных пород, обогащенных РЗЭ, или проявлением субсинхронного угленакопления вулканизма щелочного или кислого состава. Преобразование пеплов в условиях агрессивной среды торфяника приводит к выносу и перетолжению РЗЭ вблизи тонштейнов с формированием в угольных пластах контрастных аномалий. В ряде случаев эти комплексные аномалии могут представлять промышленный интерес. Формы нахождения РЗЭ изменяются в процессе углефикации. В бурых углях низкой степени углефикации преобладают органические формы нахождения РЗЭ, а в каменных углях и антрацитах – аутигенные минеральные формы.

Ключевые слова: уголь, Северная Азия, редкоземельные элементы, закономерности распределения, условия накопления, формы нахождения.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) играют важную роль в экономике XXI в., особенно в быстро развивающихся инновационных отраслях промышленности. Основными источниками РЗЭ являются коры выветривания гранитов, карбонатитовые месторождения и прибрежно-морские россыпи. Помимо традиционных сырьевых источников лантаноидов в качестве потенциально перспективных рассматриваются и металлоносные угли [Середин, 1991; Seredin, 1996; Seredin et al., 2008, 2012, 2013; Dai et al., 2010, 2011]. Колоссальные ресурсы и огромные объемы потребления угля наряду с наличием в ряде угольных месторождений аномальных концентраций РЗЭ позволяют рассмотреть этот потенциальный сырьевой источник редких металлов более детально, требуют проведения масштабных поисковых работ с целью выявления металлоносных углей.

Первые сведения об аномальных содержаниях группы редких земель в углях опубликованы в 1933 г. В.М. Гольдшмидтом и К. Петерсом [Гольдшмидт, Петерс, 1938], определивших содержание четных лантаноидов в пробе золы низкозольного

(1,5%) угля Силезского бассейна. Первые данные о РЗЭ в углях на исследуемой территории были получены А.В. Костериным с соавторами в 1963 г. на Чехезском (Павловском) месторождении [Костерин и др., 1963]. В 1980-х гг. В.В. Середин впервые описал редкоземельную минерализацию с промышленными содержаниями РЗЭ в углях Ванчинской впадины. После публикации в 1991 г. В.В. Серединым [Середин, 1991] этих данных, а впоследствии – серии работ различных научных коллективов по аномально редкоземельным углям в других месторождениях [Середин, 2001, 2005; Seredin et al., 2011, 2012, 2013; Dai et al., 2007, 2008, 2010, 2011, 2016с; Арбузов и др., 1997, 2003, 2007а; Hower et al., 1999; Mardon, Hower, 2004; Чекрыжов и др., 2016б; Dai et al., 2016с] интерес к лантаноидам в угольных месторождениях существенно возрос. В настоящее время выполнена оценка содержания лантаноидов в углях США, Китая и ряде других стран, рассчитано среднее содержание всех индивидуальных редкоземельных элементов в углях мира [Ketris, Yudovich, 2009]. На ряде месторождений проведены всесторонние геохимические исследования.

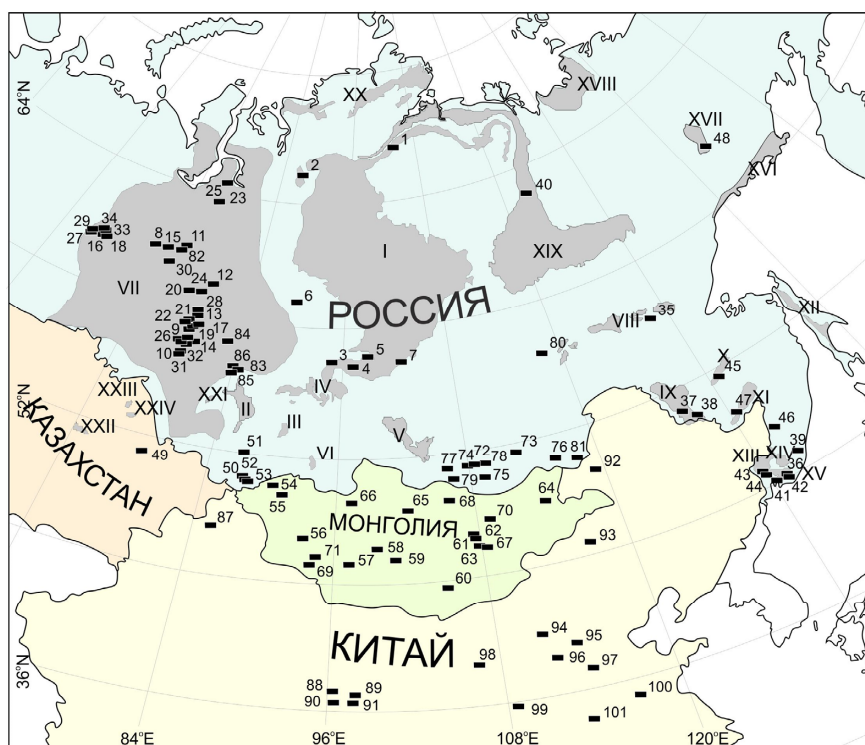


Рис. 1. Положение изученных угольных бассейнов и месторождений на территории Северной Азии

Бассейны: I – Тунгусский, II – Кузнецкий, III – Минусинский, IV – Канско-Ачинский, V – Иркутский, VI – Улугхемский, VII – Западно-Сибирский, VIII – Южно-Якутский, IX – Нижнезейский, X – Буреинский, XI – Средне-Амурский (Ханкайский), XII – Сахалинский, XIII – Раздольненский, XIV – Бикино-Уссурийский, XV – Партизанский, XVI – Охотский, XVII – Аркага-линский, XVIII – Яно-Омолыйский, XIX – Ленский, XX – Таймырский, XXI – Горловский, XXII – Карагандинский, XXIII – Экибастузский, XXIV – Майкубенский

Месторождения: 1 – Каякское, 2 – Кайерканское, 3 – Кокуйское, 4 – Гавриловское, 5 – Кодинское, 6 – Подкаменно-Тунгусское, 7 – Жеронское, 8 – Ай-Пимское, 9 – Арчинское, 10 – Верхтарское, 11 – Восточно-Тромьеганское, 12 – Восточно-Пермяковское, 13 – Герасимовское, 14 – Григорьевское, 15 – Кониторское, 16 – Лазаревское, 17 – Летнее, 18 – Ловинское, 19 – Лугинецкое, 20 – Малореченское, 21 – Мильджинское, 22 – Нижне-Табаганское, 23 – Ново-Уренгойское, 24 – Приграничное, 25 – СГ-7-397, 26 – Северо-Калиновое, 27 – Тальниково, 28 – Трассовое, 29 – Умытинское, 30 – Федоровское, 31 – Широное, 32 – Южно-Табаганское, 33 – Яхлинское, 34 – Симорьяхское, 35 – Эльгинское, 36 – Сергеевское, 37 – Еркевецкое, 38 – Райчи-хинское, 39 – Возновское, 40 – Жиганское, 41 – Шкотовское, 42 – Авангард, 43 – Липовецкое, 44 – Павловское, 45 – Ургаль-ское, 46 – Бикинское, 47 – Ушумунское, 48 – Аркагалинское, 49 – Каражыра, 50 – Курайское, 51 – Пыжинское, 52 – Талду-Дюргунское, 53 – Балхаш, 54 – Нурст-Хотгор, 55 – Хартарвагатай, 56 – Хундлун, 57 – Зеегт, 58 – Увур-Чулуут, 59 – Баянтег, 60 – Таван-Толгой, 61 – Баганур, 62 – Тугрикнурское, 63 – Алагтог, 64 – Адун-Чулун, 65 – Сайхан-Ово, 66 – Могоингол, 67 – Шиве-Ово, 68 – Шарынгол, 69 – Маньт, 70 – Чандган Тал, 71 – Хуренгол, 72 – Олонь-Шибирское, 73 – Татауровское, 74 – Тар-багатайское, 75 – Зашуланское, 76 – Харанорское, 77 – Загустайское, 78 – Буртуйское, 79 – Окино-Ключевское, 80 – Апсатское, 81 – Уртуйское, 82 – Кавринское, 83 – Туганское, 84 – Колпашевское, 85 – Лагерносадское, 86 – Таловское, 87 – Хокстолгай, 88 – Ику, 89 – Татуо, 90 – Хидатен, 91 – Шихьюгоу, 92 – Юминь, 93 – Шенгли, 94 – Джунгар, 95 – Южань, 96 – Нингву, 97 – Хан Хинг, 98 – Нингдонг, 99 – Хуанглинг, 100 – Янчжоу, 101 – Сонгшань

Fig. 1. The situation of the studied coal basins and deposits in North Asia

Basins: I – Tunguska, II – Kuznetsk, III – Minusinsk, IV – Kansk-Achinsk, V – Irkutsk, VI – Ulughem, VII – West Siberian, VIII – South Yakut, IX – Nizhnezeysky, X – Bureinsky, XI – Amur (Khankai), XII – Sakhalin, XIII – Razdolnensky, XIV – Bikino-Ussuriysky, XV – Partizansky, XVI – Okhotsk, XVII – Arcagalinsky, XVIII – Yano-Omoloy, XIX – Lensky, XX – Taimyr, XXI – Gorlovsky, XXII – Karaganda, XXIII – Ekibastuz, XXIV – Maikubensky

Deposits: 1 – Kayak, 2 – Kayerkanskoje, 3 – Kokuiskoye, 4 – Gavrilovskoye, 5 – Kodinskoye, 6 – Podkamenno-Tunguska, 7 – Zheronskoye, 8 – Ai-Pimskoye, 9 – Archinskoye, 10 – Verkhotaraskoye, 11 – East-Tromyeganskoye, 12 – East Permyakovskoye, 13 – Gerasimovskoye, 14 – Grigorievskoye, 15 – Konyatorskoye, 16 – Lazarevskoye, 17 – Summer, 18 – Lovin, 19 – Luginetskoye, 20 – Malorechenskoye, 21 – Miljin, 22 – Nizhne-Tabaganskoye, 23 – Novo-Urengoisckoye, 24 – Prigranichnoe, 25 – SG-7-397, 26 – North Kalinovoye, 27 – Talnikovo, 28 – Trassovoe, 29 – Umytinskoye, 30 – Fedorovskoye, 31 – Shirotnoye, 32 – South Tabaganskoye, 33 – Yakh-linskoye, 34 – Syromoryakhskoye, 35 – Elginskoye, 36 – Sergeevskoye, 37 – Erkaevetskoye, 38 – Raichikhinskoye, 40 – Zhi-ganskoye, 41 – Shkotovskoye, 42 – Avangard, 43 – Lipovetskoye, 44 – Pavlovskoye, 45 – Urgalskoye, 46 – Bikinskoye, 47 – Ushumunskoye, 48 – Arkagalinskoye, 49 – Karazhira, 50 – Kuray, 51 – Pyzhin, 52 – Taldo-Dyurghun, 53 – Balkhash, 54 – Nurst Hotgor, 55 – Khartarvagatay, 56 – Hundloon, 57 – Seegt, 58 – Uvur-Chuluut, 59 – Bayanteg, 60 – Tavan-Tolgoi, 61 – Baganur, 62 – Tugriknur, 63 – Alagto, 64 – Adun-Chulun, 65 – Sayhan-Ovo, 66 – Mogoingol, 67 – Shiva Ovo, 68 – Sharyngol, 69 – Mant, 70 – Changdan Tal, 71 – Hurenhol, 72 – Olon-Shibirskaya, 73 – Tataurovskoye, 74 – Tarbagataiskoye, 75 – Zashulanskoye, 76 – Kharanor, 77 – Zagustai, 78 – Burtuyskoye, 79 – Okino-Klyuchevskoye, 80 – Apsatskoye, 81 – Urtuiskoye, 82 – Kavrinskoye, 83 – Tugan, 84 – Kolpashevo, 85 – Lager-nosadskoye, 86 – Talovskoye, 87 – Khokstolgay, 88 – Iku, 89 – Tatoo, 90 – Hidaten, 91 – Shihyugou, 92 – Yumin, 93 – Shengli, 94 – Jungar, 95 – South, 96 – Ningua, 97 – Khan Hing, 98 – Ningdong, 99 – Huangling, 100 – Yangzhou, 101 – Songshan

Наиболее полное обобщение этих материалов приведено в монографии [Юдович, Кетрис, 2006]). Детальная характеристика аномальных редкоземельных углей дана в работах [Seredin, Dai, 2012; Dai et al., 2016c].

Вместе с тем, несмотря на значительный прогресс в изучении геохимии лантаноидов, не решен целый ряд вопросов, касающихся условий накопления, миграции и фракционирования лантаноидов в углях, форм их нахождения, факторов, контролирующих формирования редкоземельных металлоносных углей.

Настоящая работа посвящена обобщению многочисленных оригинальных данных по геохимии углей Северной Азии, полученных авторами в процессе комплексных геохимических исследований на территории этого обширного региона.

Характеристика объекта исследований

Исследование геохимии редкоземельных элементов в углях выполнено на территории азиатской части Российской Федерации (Сибирь и российский Дальний Восток), Монголии, Северного Китая (северо-восточные, северо-западные и северные территории) и Казахстана (см. рис. 1).

Выбор объектов изучения определялся задачами исследований, такими как оценка среднего содержания лантаноидов в углях, сформировавшихся в разные геологические эпохи в разных геотектонических обстановках, изучение закономерностей их накопления в угленосных отложениях, оценка влияния различных факторов геологической среды на концентрирование лантаноидов в углях и золах углей, изучение условий концентрирования и фракционирования индивидуальных редкоземельных элементов в геологических процессах, а также определение форм их нахождения в углях разной степени углефикации. Изучены угольные месторождения Сибири, представленные девятью угольными бассейнами и многочисленными самостоятельными месторождениями. В четырех бассейнах – Кузнецком, Минусинском, Иркутском и Канско-Ачинском – выполнены наиболее детальные геолого-геохимические исследования. В меньшей степени изучены Горловский, Тунгусский, Таймырский, Улугхемский и Западно-Сибирский бассейны, но и они охарактеризованы достаточно представительными материалами. Общее число изученных проб угля в Сибирском регионе составляет 3 772 штуки. Сибирский регион представлен каменными и бурыми углями всех марок вплоть до антрацитов и суперантрацитов. Здесь также установлены развитые по углям контактово-метаморфические графитовые породы.

Дальневосточный регион Российской Федерации изучен менее детально, но и здесь исследованы угли трех бассейнов (Яно-Омолыйский, Сахалинский и

Южно-Якутский) и 10 самостоятельных месторождений, представленные 315 пробами.

Впервые представительные геохимические исследования выполнены на территории Монголии. Всего изучено 8 месторождений карбонового и пермского возраста, представленных 240 пробами угля, и 10 месторождений юрского и мелового возраста, представленных 123 пробами.

Угли Китайской Народной Республики (КНР) в работе представлены только месторождениями, расположенными на севере страны (северные, северо-западные и северо-восточные территории). Здесь изучено шесть месторождений карбон-пермского возраста, в том числе детально опробованы месторождения Нингву и Джунгар, и девять месторождений юрского возраста. Полученная информация достаточно представительна. Общее количество проб угля, отобранных на 15 изученных месторождениях северного Китая, составляет 2 629 штук.

Небольшой массив данных получен по угленосным отложениям Казахстана. Они представлены углями Экибастузского и Карагандинского бассейнов карбонового возраста, Майкубенского и Тургайского бассейнов и месторождением Каражыра юрского возраста. Коллекция проб из месторождений Казахстана предоставлена Н.Г. Каменским, С.Ю. Калининой, А.Я. Пшеничкиным и С.В. Азаровой и составляет 110 проб.

В исследуемой коллекции проб по территории Северной Азии представлены основные типы углей, образовавшихся в различных геотектонических режимах и разных фациальных обстановках. Марочный состав изменяется от незрелых бурых углей до антрацитов. Общее количество проб составило 7 189 штук.

Методика исследований

Основой для написания статьи являются результаты количественного анализа редкоземельных элементов в 7 198 пробах угля и свыше 2 000 проб углевмещающих пород различных месторождений. Опробование угольных пластов выполнялось бороздовым методом с дифференцированным отбором проб на угледобывающих предприятиях в разрезах и шахтах, в естественных обнажениях, а также по керну скважин. Длина интервала опробования выбиралась в зависимости от мощности и сложности строения пласта и изменялась в среднем от 0,15 до 5,0 м. Отдельно изучали маломощные угольные пачки, разделенные породными прослоями, сами породные прослои, кластические «дайки», сульфидные включения, карбонатные конкреции и другие минеральные образования. В отдельных сечениях выполнялась детализация разреза с интервалом отбора проб 0,5–10 см. Изменчивость содержания редкоземельных элементов по латерали оценивалась на основании сети разрезов по пласту.

Определение содержания La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb и Lu во всех пробах, отобранных на территории Российской Федерации, Казахстана и Монголии, выполнено инструментальным нейтронно-активационным анализом (ИНАА) непосредственно в угле без предварительного концентрирования с целью избежать потерь некоторого количества металла при озолении. Одновременно их содержание определялось и в золе угля. Лабораторное определение РЗЭ в углях, золах углей и породах производилось в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета (ЯГЛ ТПУ) (исполнитель – А.Ф. Судыко). Облучение проб нейтронами выполнено на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т Научно-исследовательского института ядерной физики ТПУ. Для определения содержания использовали ИНАА из навески 200 мг для угля и 100 мг для зола угля и углевмещающих пород. Пределы обнаружения индивидуальных РЗЭ в углях методом ИНАА – от 0,01 (Sm, Eu, Yb, Lu) до 0,05 г/т (Ce, Tb). Для 400 проб выполнено параллельное определение полного комплекса РЗЭ в угле и золе угля масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) в аналитическом центре Дальневосточного геологического института, г. Владивосток (аналитик – Е.В. Еловский)

и в химико-аналитическом центре «Плазма», г. Томск (исполнитель – Н.В. Федюнина). Все лаборатории аккредитованы. Сходимость результатов различных методов анализа удовлетворительная (табл. 1).

Для контроля выполняли параллельное определение РЗЭ в углях и золах углей с соответствующими пересчетами содержаний в золе угля на уголь и наоборот. Качество нейтронно-активационного анализа контролировалось по различным стандартам зола угля и горных пород, в том числе по стандарту ЗУК-2 (зола угля Канско-Ачинского бассейна) (табл. 2).

Образцы углей из месторождений Китайской Народной Республики отбирались штучным способом и по керну скважин. Штуф вырезался в форме куба с размером стороны 10 см. Пробы вырезались из массива по фронту горных выработок в соответствии с китайским стандартом GB482-2008. Пробы керна отбирались из кернохранилищ, эксплуатирующих месторождение компаний. Все пробы Северного Китая проанализированы методом ICP MS в Центральной лаборатории геологоразведки ресурсов провинции Хебей, аналитической лаборатории Пекинского научно-исследовательского института по геологии урана и в Исследовательском центре Шаньдунского бюро Китайского металлурго-геологического управления.

Таблица 1

Сравнение результатов определения содержания лантаноидов методами ICP MS и INAA

Table 1

Comparison of the results of determining the content of lanthanides by ICP MS and INAA methods

Элемент	Дв-9-02		Дв-10-02		Дв-18-02	
	ICP MS	INAA	ICP MS	INAA	ICP MS	INAA
La	1,3	1,7	18,2	19,5	52,7	64,0
Ce	2,5	3,2	34,8	47,8	110,7	116,1
Sm	0,27	0,39	1,60	2,1	8,0	11,9
Eu	0,066	0,12	0,23	0,40	1,0	1,5
Tb	0,063	0,10	0,15	0,15	0,47	0,39
Yb	0,37	0,45	0,45	0,48	0,35	0,48
Lu	0,061	0,10	0,063	0,09	0,045	0,079

Таблица 2

Определение РЗЭ в стандартных образцах

Table 2

Determination of REE in standard samples

Элемент	Стандартный образец/CRM					
	JG-3		БИЛ-1		ЗУК-2	
	1	2	1	2	1	2
La	20,6±2,2	19,4±1,4	45±6	43,2±0,8	20±2	20,8±0,6
Ce	40,3±4,8	41,1±2,2	80±5	71,1±3,6	37±5	39,5±1,9
Nd	17,2±1,8	15,3±2,8	39±5	38,4±2,2	17±1	19,7±0,8
Eu	0,90±0,08	0,91±0,02	1,4±0,2	1,35±0,04	(0,8±0,2)	0,69±0,02
Sm	3,39±0,44	3,30±0,08	7±1	7,0±0,2	3,2±0,2	3,28±0,11
Tb	0,46±0,05	0,44±0,01	0,9±0,1	0,89±0,06	0,45±0,06	0,46±0,04
Yb	1,77±0,35	1,56±0,06	2,9±0,4	2,68±0,10	1,5±0,2	1,64±0,09

Примечание: 1 – паспортные данные; 2 – результаты ИНАА; JG-3 – гранодиорит; БИЛ-1 – ил оз. Байкал; ЗУК-2 – зола угля Канско-Ачинского бассейна.

Note: 1 – passport data; 2 – results INAA; JG-3 – granodiorite; БИЛ-1 – sludge of Lake Baikal; ЗУК-2 – ash coal of the Kansk-Achinsk basin.

Выполнен межлабораторный контроль качества аналитических работ путем анализа группы проб в лаборатории Хэбэйского инженерного университета (КНР) и в аналитическом центре Дальневосточного геологического института, г. Владивосток (аналитик – Е.В. Еловский). Сходимость результатов межлабораторного контроля удовлетворительная.

Оценка среднего содержания индивидуальных лантаноидов в углях выполнялась путем последовательного усреднения данных. Средние содержания РЗЭ в угольных пластах рассчитывались как средневзвешенные по мощности интервалов опробования, в месторождениях – как средневзвешенные по мощности пластов, а в бассейнах – как средневзвешенные по массе (ресурсам) угля в месторождениях [Арбузов et al., 2014].

Для углей Монголии и Казахстана оценки среднего для основных эпох угленакопления выполнены с меньшей достоверностью в связи с малой представительностью опробования бассейнов и месторождений. В связи с этим полученные данные следует рассматривать как предварительные.

Расчеты средних содержаний РЗЭ в углях Северного Китая выполнены с применением методов математической статистики с определением закона распределения. Большой массив использованных данных позволяет считать полученные оценки средних содержаний достаточно представительными.

Результаты исследований и их обсуждение

Содержание РЗЭ в угле и золе угля

Угли Северной Азии характеризуются содержаниями лантаноидов, сопоставимыми со средней оценкой для углей США (табл. 3), хотя и несколько выше их. Различие обусловлено несколько более высокой средней зольностью изученных углей (18,4%) по сравнению с углями США (13,1%). В пересчете на золу сумма изученных семи РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии и США близки (283 и 278 г/т соответственно). Полученные оценки выше среднемировых данных для углей и золы угля [Ketrís, Yudovich, 2009]. Помимо повышенной зольности на оценку среднего содержания РЗЭ в углях Северной Азии оказывают влияние и аномальные угли Северного Китая карбон-пермского возраста. Здесь сумма семи изученных РЗЭ в среднем составляет 109 г/т, а в месторождении Сонгшан достигает 207 г/т [Арбузов и др., 2016b]. Китайские угли в целом обогащены РЗЭ в сравнении с другими регионами мира [Dai et al., 2012]. Рассчитанные средние содержания РЗЭ для углей Северной Азии значительно ниже, чем средние данные для всех углей Китая (табл. 3). По мнению китайских специалистов, высокие содержания РЗЭ в углях Китая связаны не только с повышенной их зольностью,

но и с наличием в углях сингенетических горизонтов вулканических пеплов щелочного состава, найденных и детально изученных в угольных пластах на юго-западе страны [Dai et al., 2012]. Эти выводы подтверждаются резким преобладанием легких лантаноидов в спектре исследованных элементов. Отношение La/Yb здесь более высокое, чем в среднем для углей мира и верхней континентальной земной коры.

Отмечены значительные вариации содержания редкоземельных элементов в углях Северной Азии. Сумма семи изученных во всех угольных месторождениях лантаноидов колеблется от 12,0 (месторождения Юмин, Китай и Зашуланское, Восточная Сибирь) до 207 и 223 г/т (месторождения Сонгшан (северный Китай) и Павловское (Приморье) соответственно) (табл. 3). Повышено содержание лантаноидов в углях месторождений Шихьюгоу, Хан-Хинг и Джунгар в Северном Китае (99–108 г/т). В Сибири аномально зольные угли девонского возраста (Барзасское и Убрусское в Кузбассе) и Курайского месторождения карбонического возраста на юге Западной Сибири. На Дальнем Востоке выделяются помимо Павловского месторождения также Райчихинское и описанные в литературе Ванчинское, Реттиховское, Раковское, Хумурлинское и Лианское месторождения [Середин, Чекрыжов, 2011; Чекрыжов и др., 2016а, 2016б, 2017; Шишов, Чернышев, 2017]. Среди месторождений Монголии наиболее богаты РЗЭ угли месторождений Могойн-Гол (сумма РЗЭ 87,8 г/т), Баянтег (сумма РЗЭ 87,7 г/т) и высокзольные угли месторождения Хуренгол (сумма РЗЭ 74,2 г/т).

Это усредненные оценки по бассейнам и месторождениям. На отдельных участках содержание может существенно отличаться от средних данных. В Минусинском бассейне и в Кузбассе имеют место участки пластов с содержанием РЗЭ в золе угля до 0,1–0,3% [Арбузов и др., 1997, 2003]. Аномально редкоземельные угли карбон-пермского возраста на территории Северной Азии достаточно распространены. Однако эти аномалии обычно не контрастны и, как правило, локальны, что не позволяет рассматривать их как самостоятельное сырье на лантаноиды. Впервые локальные аномалии РЗЭ описаны в Черногорском месторождении Минусинского бассейна. При исследовании германиеносных углей месторождения Ю.И. Горький [1972] выявил в отдельных пробах золы угля до 0,5% La и 0,01% Yb.

Наиболее контрастные аномалии отмечены в мезозойских и кайнозойских углях. В частности, в ураноносных окисленных углях месторождения Адун-Чулун в Восточной Монголии содержание суммы семи РЗЭ достигает 0,44% при рядовых нижекларковых концентрациях в углях, не подверженных гипергенному окислению. Такие же контрастные аномалии выявлены в Ванчинском, Павловском, Раковском и Реттиховском месторождениях в Приморском крае [Середин, 2001;

Seredin, Dai, 2012; Чекрызов и др., 2016а, 2016б, 2017]. В Азейском месторождении Иркутского бассейна установлены локальные аномалии с содержанием суммы РЗЭ в золе угля до 0,26%. Они связаны с наличием в углях синхронного древнему торфонакоплению вулканогенного пеплового материала кислого (риолитового) состава [Arbuzov et al., 2016а].

Эти факты свидетельствуют о наличии в угленосных бассейнах в разные периоды их геологиче-

ского развития обстановок, благоприятных для накопления редкоземельных элементов. Следует обратить внимание на тот факт, что золы углей в целом [Ketris, Yudovich, 2009] обогащены РЗЭ по сравнению с кларком для верхней континентальной земной коры более чем в 2 раза. Для золы углей Северной Азии оно еще более контрастно – в 2,7 раза. Природа этого явления многофакторна и требует специального анализа.

Таблица 3

**Содержание редкоземельных элементов в углях Северной Азии
(Сибирь, российский Дальний Восток, Казахстан, Монголия, Северный Китай)**

Table 3

Content of REE in coals of Northern Asia (Siberia, the Russian Far East, Kazakhstan, Mongolia, North China)

Угольный бассейн, месторождение	Число проб	A ^d , %	Содержание элементов, г/т							La/Yb
			La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
Сибирский регион										
Угли девонского возраста										
Барзасское	14	32,5	35±11	68±19	5,4±1,7	1,7±0,4	0,7±0,2	1,5±0,2	0,31±0,06	23,3
Убруское	6	49,2	38±11	79±12	17,8±2,7	6,9±0,9	3,1±3,1	5,7±0,4	1,3±0,1	6,7
Среднее	20	35,3	36±11	70±18	7,5±1,9	2,5±0,5	1,1±0,2	2,2±0,2	0,48±0,1	16,4
Угли карбон-пермского возраста										
Горловский	24	7,0	8,2±1,4	21,0±2,7	1,8±0,2	0,39±0,06	0,19±0,04	0,77±0,15	0,18±0,03	10,6
Кузнецкий	1394	13,5	12,3±0,6	24,7±0,9	2,6±0,1	0,64±0,03	0,43±0,03	1,30±0,05	0,34±0,06	9,5
Минусинский	801	16,4	13,2±2,0	29,0±5,8	2,1±0,3	0,62±0,10	0,45±0,08	1,18±0,16	0,34±0,09	11,2
Тунгусский	206	12,8	9,2±2,2	21,1±5,8	1,9±0,6	0,47±0,08	0,37±0,10	0,88±0,14	0,21±0,06	10,5
Таймырский	55	24,4	14,5±1,1	33,7±2,4	2,4±0,2	0,58±0,05	0,43±0,04	1,4±0,1	0,20±0,02	10,4
Курайское	12	25,2	38,2±7,5	44,1±7,9	4,8±0,7	1,5±0,2	0,75±0,11	2,0±0,3	0,5±0,1	19,1
Среднее	2492	14,8	11,5±1,2	25,9±2,4	2,2±0,2	0,54±0,05	0,37±0,05	1,11±0,12	0,25±0,04	10,4
Угли мезозойского возраста										
Пыжинское	6	6,5	4,9±1,8	5,8±2,1	1,0±0,35	0,5±0,2	0,23±0,06	0,54±0,20	0,17±0,06	9,1
Канско-Ачинский	563	10,2	3,4±0,4	8,5±1,2	0,79±0,13	0,31±0,05	0,21±0,04	0,45±0,07	0,10±0,02	7,6
Иркутский	129	14,3	12,7±1,6	27,7±2,5	3,4±0,5	0,54±0,14	0,54±0,12	2,0±0,3	0,28±0,05	6,4
Улугхемский	45	9,3	4,3±0,7	8,2±1,4	1,0±0,2	0,34±0,06	0,19±0,04	0,40±0,07	0,11±0,01	10,8
Западно-Сибирский	159	10,7	8,1±0,8	15,6±1,5	2,2±0,2	0,70±0,06	0,49±0,04	1,7±0,2	0,39±0,03	4,8
Тунгусский	33	12,6	5,1±0,6	6,7±1,0	0,9±0,1	0,49±0,11	0,25±0,05	0,40±0,06	0,10±0,02	12,8
Олонь-Шибирское	40	15,2	10,1±0,9	24,6±1,7	1,81±0,13	0,37±0,03	0,28±0,03	0,89±0,06	0,12±0,009	11,3
Татауровское	31	11,6	2,7±0,8	6,9±1,8	0,46±0,16	0,09±0,05	0,06±0,02	0,33±0,08	0,043±0,011	8,2
Тарбагатайское	34	10,7	4,6±0,7	11,3±1,5	0,79±0,16	0,16±0,03	0,14±0,03	0,48±0,08	0,073±0,013	9,6
Зашуланское	17	7,4	3,0±1,6	8,0±3,2	0,60±0,26	0,12±0,04	0,07±0,02	0,43±0,09	0,060±0,014	7,0
Харанорское	41	10,0	3,8±1,0	10,7±2,0	0,67±0,18	0,091±0,018	0,10±0,02	0,35±0,07	0,055±0,009	10,9
Загустайское	12	17,2	13,6±3,0	28,1±5,7	2,50±0,50	0,47±0,11	0,31±0,07	1,14±0,20	0,150±0,027	11,9
Буртуйское	18	9,5	4,7±0,7	13,6±1,6	1,05±0,13	0,22±0,04	0,15±0,03	0,51±0,06	0,076±0,009	9,2
Окино-Ключевское	11	17,9	16,3±2,6	39,3±5,1	2,9±0,4	0,64±0,09	0,31±0,03	0,93±0,09	0,140±0,015	17,5
Уртуйское	7	7,9	3,9±0,4	9,2±1,1	0,68±0,14	0,073±0,012	0,14±0,02	0,44±0,06	0,055±0,007	8,9
Апсатское	5	12,3	7,4±1,1	19,8±2,8	1,25±0,22	0,25±0,04	0,18±0,04	0,75±0,10	0,103±0,015	9,9

Угольный бассейн, месторождение	Число проб	A ^d , %	Содержание элементов, г/т							La/Yb
			La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
<i>Среднее</i>	<i>1151</i>	<i>10,7±0,9</i>	<i>6,8±1,0</i>	<i>15,1±2,3</i>	<i>1,42±0,22</i>	<i>0,35±0,05</i>	<i>0,26±0,04</i>	<i>0,74±0,12</i>	<i>0,14±0,02</i>	<i>9,2</i>

Угли палеогенового возраста

Западно-Сибирский	80	30,3	18,1±0,7	28,5±1,0	3,7±0,2	1,33±0,05	0,55±0,04	2,2±0,1	0,67±0,08	8,2
Талду-Дюргунское	29	19,8	7,3±0,9	6,6±1,1	2,0±0,3	0,71±0,09	0,36±0,05	1,3±0,1	0,73±0,33	5,6
<i>Среднее</i>	<i>109</i>	<i>30,3</i>	<i>18,1±0,7</i>	<i>28,5±1,0</i>	<i>3,7±0,2</i>	<i>1,33±0,05</i>	<i>0,55±0,04</i>	<i>2,2±0,1</i>	<i>0,67±0,08</i>	<i>8,2</i>

Дальневосточный регион

Угли позднелюрского-нижнемелового возраста

Ерковецкое	23	14,1	10,2±1,4	23,5±3,1	1,8±0,3	0,30±0,06	0,31±0,06	0,95±0,18	0,14±0,03	10,7
Райчихинское	19	13,6	32,5±9,8	59,3±18,4	4,9±1,8	1,05±0,44	1,11±0,43	2,9±1,1	0,42±0,16	11,2
Эльгинское	47	15,5	11,6±1,1	26,4±2,0	1,8±0,2	0,32±0,05	0,25±0,03	0,69±0,14	0,10±0,03	16,8
Ургальское	60	24,1	14,6±1,0	29,2±2,0	2,6±0,2	0,35±0,03	0,37±0,02	1,4±0,1	0,26±0,02	10,4
Липовецкое	4	32,7	16,4±3,3	32,5±3,9	2,2±0,3	0,38±0,03	0,6±0,04	1,4±0,3	0,19±0,04	11,7
<i>Среднее</i>	<i>153</i>	<i>20,0</i>	<i>17,1±4,0</i>	<i>34,2±6,5</i>	<i>2,7±0,6</i>	<i>0,48±0,14</i>	<i>0,53±0,16</i>	<i>1,5±0,4</i>	<i>0,22±0,06</i>	<i>11,4</i>

Угли палеоген-неогенового возраста

Шкотовское	5	16,2	11,4±4,3	24,6±8,5	2,8±1,1	0,75±0,27	0,34±0,12	1,1±0,4	0,15±0,05	10,4
Павловское	41	14,2	61,4±12,1	141±40	9,1±1,9	2,24±0,76	2,14±0,75	6,4±2,0	0,83±0,23	9,6
Бикинское	14	17,4	10,1±2,6	21,5±4,6	2,6±0,7	0,55±0,11	0,29±0,05	1,1±0,2	0,15±0,03	9,2
Ушумунское	29	18,9	18,2±2,0	39,6±4,3	2,8±0,3	0,66±0,08	0,37±0,04	0,98±0,08	0,15±0,01	18,6
Яно-Омолыйский	20	26,8	10,1±2,0	18,9±3,3	2,3±0,4	0,60±0,10	0,24±0,04	1,0±0,2	0,17±0,03	10,1
Сахалинский	40	16,2	10,3±1,3	24,7±2,8	2,5±0,3	0,58±0,06	0,44±0,05	1,6±0,1	0,26±0,02	6,4
Возновское	6	21,1	17,2±4,6	41,6±8,3	4,3±1,4	0,82±0,26	0,60±0,15	1,9±0,6	0,26±0,07	9,1
Сергеевское	7	15,8	17,0±2,3	31,9±3,5	3,6±0,6	0,49±0,08	0,39±0,08	1,3±0,2	0,23±0,05	13,1
<i>Среднее</i>	<i>162</i>	<i>17,1</i>	<i>19,5±6,1</i>	<i>43,0±14,3</i>	<i>3,8±0,8</i>	<i>0,83±0,21</i>	<i>0,60±0,22</i>	<i>1,9±0,7</i>	<i>0,28±0,08</i>	<i>10,3</i>

Казахстан

Угли карбонового возраста

Карагандинский	5	13,5	6,0±1,0	15,2±3,2	2,0±0,4	0,63±0,12	0,41±0,10	1,1±0,3	0,22±0,03	5,5
Экибастуз	44	36,9	12,3±0,7	29,6±2,1	2,9±0,2	0,80±0,04	0,56±0,04	2,1±0,2	0,37±0,03	5,9
<i>Среднее</i>	<i>49</i>	<i>25,2</i>	<i>9,2</i>	<i>22,4</i>	<i>2,5</i>	<i>0,72</i>	<i>0,49</i>	<i>1,6</i>	<i>0,30</i>	<i>5,7</i>

Угли юрского возраста

Каражыра	8	11,7	10,4±1,8	23,2±4,5	4,9±0,9	1,1±0,2	0,67±0,11	1,9±0,3	0,27±0,05	5,5
Майкубенский	10	22,8	8,8±0,8	23,0±1,8	2,1±0,2	0,61±0,06	0,44±0,05	1,5±0,2	0,24±0,03	5,9
Тургайский	43	26,7	7,8±2,8	18,1±6,6	2,1±0,6	0,62±0,17	0,49±0,12	2,8±0,8	0,46±0,13	2,8
<i>Среднее</i>	<i>61</i>	<i>20,4</i>	<i>9,0</i>	<i>21,4</i>	<i>3,0</i>	<i>0,8</i>	<i>0,5</i>	<i>2,1</i>	<i>0,3</i>	<i>4,4</i>

Монголия

Угли карбонового возраста

Нурс-Хотгор	94	18,2	18,9±1,9	39,1±2,7	2,7±0,2	0,43±0,02	0,41±0,03	1,7±0,1	0,23±0,02	11,1
Хаар-Тарвагатай	10	18,7	13,1±1,0	36,2±2,9	3,6±0,3	0,49±0,03	0,37±0,03	1,3±0,1	0,23±0,03	10,1
Хундлун	8	9,4	8,1±1,7	26,1±5,7	1,8±0,2	0,34±0,04	0,23±0,03	0,58±0,06	0,097±0,010	14,0
Зээгт	10	12,5	5,1±1,0	15,4±3,5	0,68±0,13	0,18±0,03	0,12±0,02	0,44±0,07	0,075±0,013	11,6
<i>Среднее</i>	<i>122</i>	<i>14,7</i>	<i>11,3±3,0</i>	<i>29,2±5,4</i>	<i>2,2±0,6</i>	<i>0,36±0,07</i>	<i>0,028±0,07</i>	<i>1,0±0,3</i>	<i>0,16±0,04</i>	<i>11,3</i>

Угли пермского возраста

Угольный бассейн, месторождение	Число проб	A ^d , %	Содержание элементов, г/т							La/Yb
			La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
Таван-Толгой	10	9,8	5,5±0,5	12,8±1,0	1,0±0,1	0,17±0,01	0,11±0,01	0,46±0,04	0,065±0,006	12,0
Маньт	16	20,2	12,4±1,3	29,8±2,6	2,7±0,2	0,61±0,05	0,51±0,04	1,4±0,1	0,20±0,02	8,9
Увур-Чулуут	5	16,7	10,6±2,8	22,7±4,6	2,5±0,4	0,63±0,20	0,38±0,08	1,6±0,3	0,24±0,05	6,6
Хуренгол	87	38,7	21,9±1,2	46,0±2,5	3,4±0,2	0,65±0,05	0,40±0,02	1,6±0,1	0,23±0,01	13,7
<i>Среднее</i>	<i>118</i>	<i>21,4</i>	<i>12,6±3,4</i>	<i>27,8±7,0</i>	<i>2,4±0,5</i>	<i>0,52±0,12</i>	<i>0,35±0,09</i>	<i>1,3±0,3</i>	<i>0,18±0,04</i>	<i>9,7</i>

Угли юрского возраста

Сайхан-Ово	6	9,7	11,8±4,7	25,0±6,7	2,1±0,8	0,54±0,13	0,26±0,05	0,77±0,26	0,11±0,04	15,3
Могойн-Гол	15	14,8	28,1±6,9	51,4±12,5	4,6±1,4	0,79±0,19	0,52±0,15	2,1±0,7	0,34±0,10	13,4
Баянтэг	8	14,8	22,1±3,0	57,6±8,8	3,2±1,3	1,07±0,19	0,70±0,09	2,1±0,3	0,35±0,05	10,5
Шарынгол	29	13,1	13,1±1,1	42,1±2,9	3,3±0,3	0,55±0,05	0,53±0,05	2,3±0,2	0,35±0,03	5,7
<i>Среднее</i>	<i>58</i>	<i>13,1</i>	<i>18,8±3,9</i>	<i>44,0±7,1</i>	<i>3,3±0,5</i>	<i>0,74±0,13</i>	<i>0,50±0,09</i>	<i>1,8±0,4</i>	<i>0,29±0,06</i>	<i>10,4</i>

Угли нижнемелового возраста

Алаг-Того	10	28,6	11,0±1,6	30,2±4,9	2,7±0,6	0,62±0,11	0,38±0,07	0,94±0,17	0,12±0,02	11,7
Адун-Чулун	6	11,3	9,2±7,6	11,3±5,3	0,69±0,2	0,30±0,14	0,20±0,12	0,79±0,5	0,06±0,01	11,6
Тугрикнуурское	7	13,3	9,6±2,6	19,0±6,3	1,4±0,3	0,34±0,11	0,23±0,07	0,56±0,11	0,08±0,02	17,1
Шивэ-Ово	28	14,4	8,3±3,5	18,7±5,9	1,1±0,3	0,18±0,07	0,19±0,06	0,75±0,18	0,10±0,03	11,1
Чандган Тал	12	18,0	6,3±1,7	15,4±3,5	1,2±0,3	0,50±0,19	0,18±0,06	0,79±0,21	0,12±0,04	8,0
<i>Среднее</i>	<i>65</i>	<i>15,7</i>	<i>8,1±1,0</i>	<i>17,2±3,1</i>	<i>1,3±0,3</i>	<i>0,35±0,08</i>	<i>0,22±0,04</i>	<i>0,70±0,08</i>	<i>0,09±0,01</i>	<i>11,6</i>

Северный Китай

Угли карбонового возраста

Хан-Хинг	167	12,4	33,6	58,2	4,55	0,88	0,6	1,98	0,31	16,9
Джунгар	1038	18,3	34,8	64,5	4,49	0,87	0,65	2,12	0,32	16,4
Нингву	1046	18,6	23	39,5	3,13	0,57	0,53	1,55	0,23	14,8
Сонгшан	10	21,2	44,5	116,9	30,7	6,05	3,24	4,62	0,6	9,6
Янчжоу	73	23,5	21,2	37,1	3,3	0,7	0,4	1,2	0,2	19,6
Шихьюгоу	21	13,4	30,8	59,1	5,4	1,1	0,7	1,7	0,32	18,1
<i>Среднее</i>	<i>2355</i>	<i>17,9</i>	<i>31,3±3,5</i>	<i>62,6±11,8</i>	<i>8,6±4,3</i>	<i>1,7±0,9</i>	<i>1,0±0,5</i>	<i>2,2±0,5</i>	<i>0,33±0,06</i>	<i>14,2</i>

Угли юрского возраста

Хокстолгай	32	5	10,5	24,8	2,28	0,61	0,32	1,09	0,16	9,6
Ике	41	35,5	47,1	87,2	6,62	1,36	0,87	2,59	0,39	18,2
Татуо	25	26,4	42,8	87,7	6,79	1,19	0,84	2,21	0,33	19,4
Хидатен	31	22,4	21,6	49,0	4,01	4,03	2,09	1,42	1,4	15,2
Шенгли	15	9,2	5,8	12,1	1,17	0,23	0,14	0,43	0,07	13,5
Юминь	32	5,3	3,7	7,2	0,56	0,12	0,09	0,34	0,05	10,9
Хуанглинг	28	21,4	9,16	18,4	1,68	2,63	0,22	0,7	0,1	13,1
Нингдонг	32	24,5	15,3	29,7	2,68	0,69	0,36	1,03	0,15	14,8
Южань	38	8,7	6,21	12,7	1,23	0,46	0,43	0,59	0,24	14,7
<i>Среднее</i>	<i>274</i>	<i>17,6</i>	<i>18,0±5,4</i>	<i>36,5±10,5</i>	<i>3,0±0,8</i>	<i>1,3±0,4</i>	<i>0,6±0,2</i>	<i>1,2±0,3</i>	<i>0,3±0,1</i>	<i>15,0</i>
Среднее для углей Северной Азии	7189	18,4	14,7±1,9	31,4±3,6	3,1±0,5	0,77±0,12	0,46±0,06	1,5±0,15	0,27±0,04	9,9
Среднее для золы углей Северной Азии	7189		80,1	170,6	16,8	4,2	2,5	8,1	1,5	9,9

Угольный бассейн, месторождение	Число проб	A ^d , %	Содержание элементов, г/т							La/Yb
			La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
Среднее для углей США ¹	>5 000	13,1	12,0	21,0	1,7	0,40	0,3	0,95	0,14	12,6
Среднее для углей Китая ²	392		22,5	46,7	4,07	0,84	0,62	2,08	0,38	10,8
Кларк для углей ³	8 400		11,0	23,0	2,0	0,47	0,32	1,0	0,20	11,0
Кларк для золы углей ³	8 400		69	130	13	2,5	2,1	6,2	1,2	11,1
Кларк ЗК ⁴			32,0	63,0	5,7	1,3	0,89	2,5	0,51	12,8

Примечание: 1 – [Finkelman, 1993]; 2 – [Dai et al., 2012]; 3 – [Ketriss, Yudovich, 2009]; 4 – [Grigor'ev, 2003].

Note: 1 – [Finkelman, 1993]; 2 – [Dai et al., 2012]; 3 – [Ketriss, Yudovich, 2009]; 4 – [Grigor'ev, 2003].

Закономерности распределения РЗЭ

Латеральная неоднородность

Закономерности латерального распределения РЗЭ в углях достаточно сложно поддаются анализу. РЗЭ неравномерно распределены в углях как в целом по региону, так и в пределах отдельных бассейнов. Региональные закономерности выражены в обогащении в целом углей в пределах блоков земной коры, геохимически специализированных на РЗЭ. К таковым можно отнести некоторые угольные месторождения Северного Китая, Западной Монголии, Курайское месторождение, Минусинский, Кузнецкий и Иркутский угольные бассейны в Сибири, несколько месторождений Приморья (Дальний Восток).

В пределах бассейнов и месторождений латеральная изменчивость проявлена не менее отчетливо. Так, в Кузбассе сумма РЗЭ и содержание отдельных лантаноидов в углях разных геолого-экономических районов различается в 2–5 раз (рис. 2).

При этом природа таких различий связана не только с положением угленосных районов относительно областей питания бассейна угленакопления, отличающихся разным содержанием РЗЭ, но и с разными стратиграфическими уровнями изученных угленосных районов [Арбузов и др., 1997]. Влияние стратиграфического положения исследуемых углей на неоднородность распределения лантаноидов в пределах бассейна в целом обусловлено различным вкладом пирокластики щелочного и кислого состава в разные периоды формирования угленосной толщи.

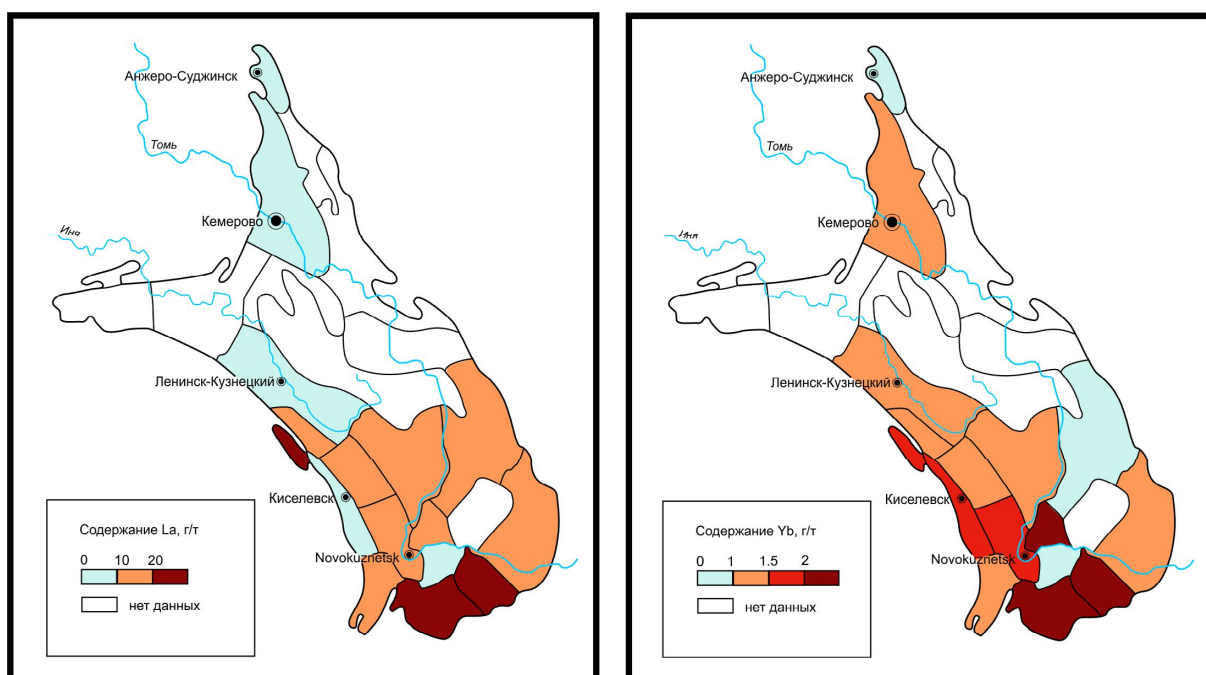


Рис. 2. Распределение La и Yb в углях Кузнецкого бассейна по геолого-промышленным районам

Fig. 2. Distribution of La and Yb in coal Kuznetsk basin by geological and industrial areas

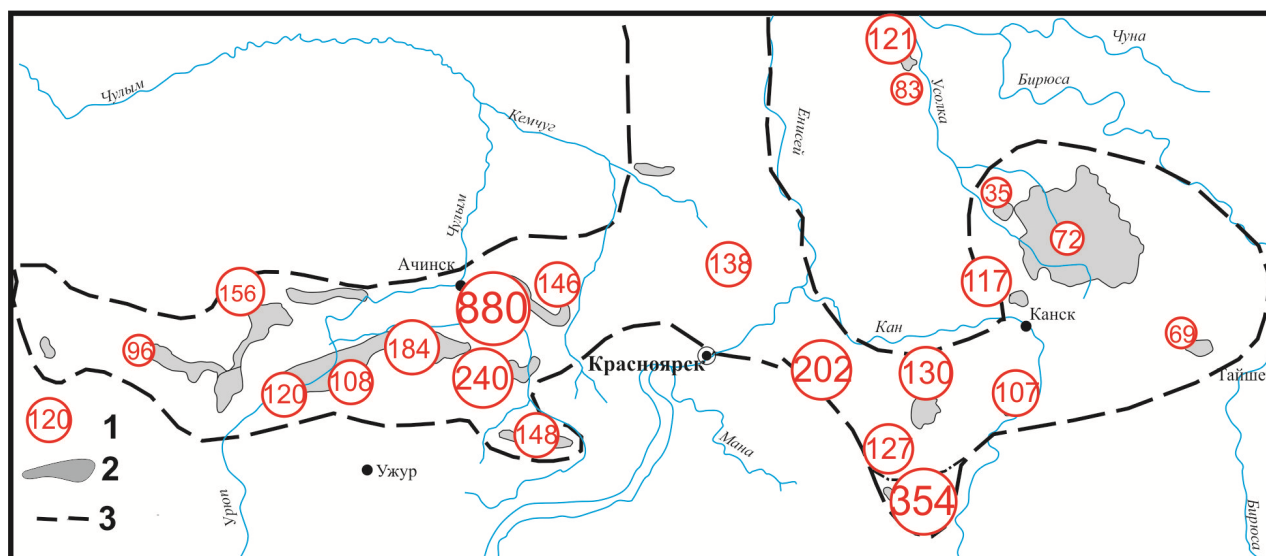


Рис. 3. Распределение суммы РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в золе угля в различных месторождениях Канско-Ачинского бассейна

1 – Сумма РЗЭ, г/т; 2 – контуры месторождений; 3 – контур угольного бассейна

Fig. 3. Distribution of the sum REE (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coal ash in various deposits of the Kansk-Achinsk basin

1 – Sum REE, g/t; 2 – contours of deposits; 3 – coal basin contour

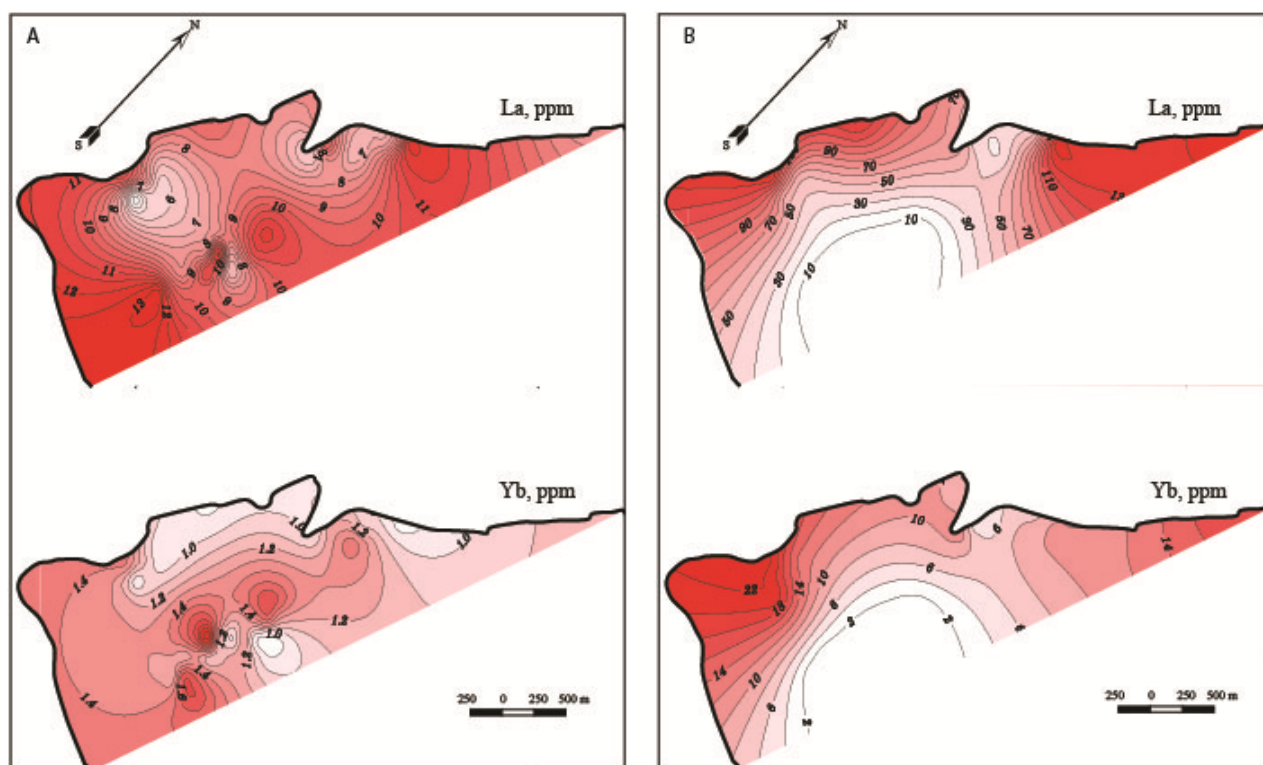


Рис. 4. Распределение La и Yb в угле (А) и золе угля (В) пласта Двухаршинный Черногорского месторождения (Минусинский бассейн)

Fig. 4. Distribution of La and Yb in coal (A) and coal ash (B) of Dvukharshinnyy layer of the Chernogorsky deposit (Minusinsk basin)

В Канско-Ачинском бассейне, протянувшемся с запада на восток более чем на 800 км, среднее содержание суммы лантаноидов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в золе угля изменяется от 35 до 880 г/т (см. рис. 3). Здесь основные различия обусловлены преимущественно особенностями состава области питания бассейна угленакопления. Аномально высокие содержания РЗЭ связаны с наличием непосредственно вблизи угольных месторождений гранитоидных массивов [Арбузов и др., 2008].

Исследование латеральной изменчивости содержаний РЗЭ в углях в границах отдельных пластов в Минусинском бассейне показало отсутствие ярко выраженных закономерностей латерального распределения [Арбузов и др., 2003]. В то же время в золах углей содержания отчетливо снижаются от периферии месторождения к центру (см. рис. 4). Эти факты указывают на определенную роль водных растворов в накоплении РЗЭ в углях, как и в предыдущих примерах, подчеркивают влияние фактора петрофонда на их накопление. Подобные закономерности распределения характерны для многих, особенно для углефильных, элементов [Юдович, Кетрис, 2006].

Вертикальная неоднородность

Вертикальная изменчивость проявлена более ярко, чем латеральная. В разрезе угленосной толщи Кузбасса и в Минусинском бассейне в пределах угленосных серий отмечено отчетливо выраженное увеличение содержания суммы РЗЭ от нижних свит к верхним [Арбузов и др., 1997, 2000, 2003]. Отношение La/Yb при этом также возрастает, указывая на преимущественно кластогенный механизм поступления РЗЭ в угли.

Та же особенность в целом отмечается и для бурых углей Канско-Ачинского бассейна [Арбузов и др., 2008]. Из-за большой протяженности бассейна вертикальная изменчивость трудно поддается анализу. Средние данные по свитам не дают надежных свидетельств, так как здесь сильно влияние площадной неоднородности (см. рис. 3). Последняя обусловлена неоднородным составом областей питания отдельных районов бассейна. Изучение же всего разреза на пространственно сближенных месторождениях невозможно в связи с ограниченной мощностью вскрытых отложений. Наиболее надежные данные получены для бородинской свиты в Бородинском месторождении. Здесь вскрыто 10 угольных пластов. Вверх по разрезу одновременно с ростом зольности возрастает и содержание РЗЭ. Но содержание РЗЭ в золе угля также растет снизу вверх по разрезу (рис. 5). Это указывает либо на изменение состава области сноса в направлении более богатых РЗЭ пород и/или на увеличение аквагенного поступления элементов в палеоторфяник. Никакого подтверждения изменения состава области питания Канско-Ачинского бассейна в процессе его форми-

рования нет [Тимофеев, 1970]. В то же время просматривается взаимосвязь содержаний РЗЭ в золе угля с мощностью угольных пластов. Наиболее богаты РЗЭ маломощные пласты, что типично для углефильных элементов [Юдович, Кетрис, 2002]. Обогащение маломощных пластов углефильными элементами по сравнению с более мощными обусловлено их привнесом с водными растворами и обогащением припочвенной и прикровельной зоны пласта. Мощность приконтактных зон, как правило, невелика, составляет первые десятки сантиметров или даже несколько сантиметров. Она не зависит от мощности пласта. В связи с этим доля приконтактных зон в обогащении мощных пластов незначительна по сравнению с их ролью при обогащении маломощных пластов.

В пределах единичного угольного пласта распределение лантаноидов часто весьма неравномерно и определяется ролью различных факторов, ответственных за накопление РЗЭ в углях. При отсутствии следов субсинхронного вулканизма в угольном пласте простого строения отчетливо проявляется «закон Зильберминца» [Павлов, 1966], выраженный в накоплении наиболее высоких содержаний РЗЭ в верхней и нижней частях угольного пласта в прикровельной и припочвенной зонах. В этих зонах отмечено резкое понижение отношения La/Yb. Такой характер распределения указывает на участие в накоплении РЗЭ в углях их водорастворимых форм.

В случае наличия в угольном пласте субсинхронного древнему торфонакоплению пирокластического материала, преобразованного в каолиновые прослои – тонштейны, в разрезе пласта вблизи тонштейнов формируются ярко выраженные аномалии РЗЭ (рис. 6). Контрастность аномалий обычно определяется первичным составом вулканогенной пирокластики, а их число в пласте – периодичностью и характером извержений. На рис. 6 отмечены две аномалии, связанные с тонштейнами, и две приконтактные гидрогенные аномалии.

В других случаях при наложении различных факторов накопления РЗЭ в углях их распределение в колонке угольного пласта могут быть весьма сложными. В сложных по строению пластах обычно имеет место повторение распределения от одной угольной пачки к другой. Пепловые горизонты также представляют собой породные прослои, в основном малой мощности, но часто контрастные по содержанию РЗЭ. В связи с этим на границе таких прослоев также проявлен «закон Зильберминца». Факт обогащения приконтактных участков тонштейнов замечен давно и интерпретируется большинством исследователей как результат водной миграции элементов [Zielinski, 1985; Crowley et al., 1989; Hower et al., 1999 и др.].

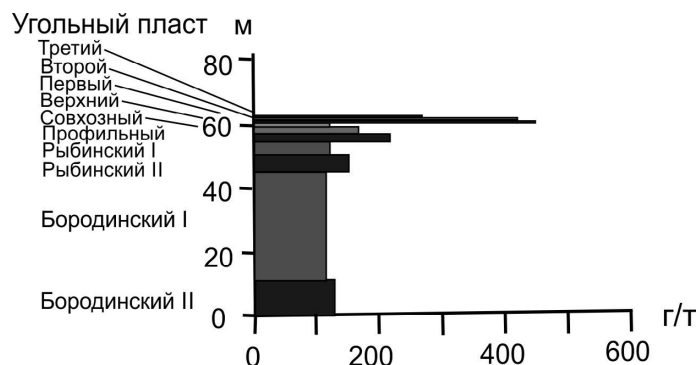


Рис. 5. Распределение суммы РЗЭ золе угля в угольных пластах в разрезе бородинской свиты Бородинского месторождения (Канско-Ачинский бассейн)

Fig. 5. Distribution of sum REE in coal ash of coal layer in the section of borodin suite Borodin deposit (Kansk-Achinsk basin)

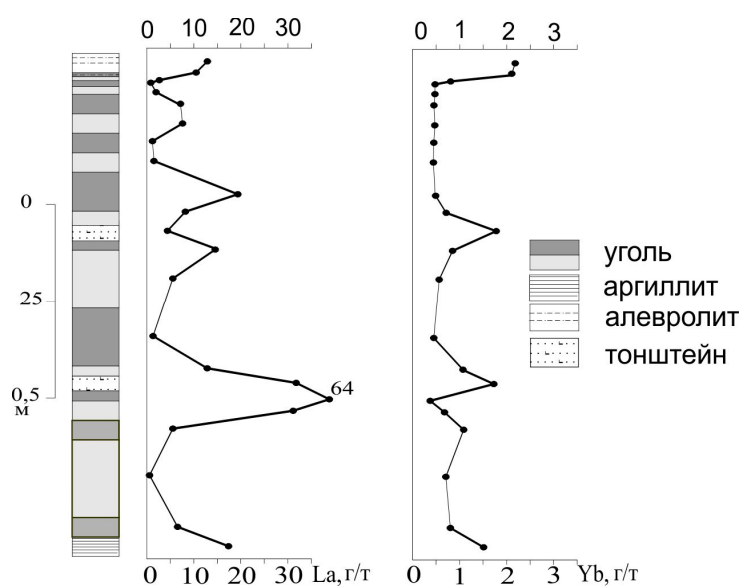


Рис. 6. Распределение лантана и иттербия в угле в разрезе пласта Двухаршинный (Черногорское месторождение, Минусинский бассейн)

Fig. 6. Distribution of La and Yb in coal in the section of Dvukharshinnyy layer (Chernogorsky deposit, Minusinsk basin)

Условия накопления РЗЭ в углях

Природа накопления РЗЭ в углях разнообразна. В целом можно выделить три ведущих фактора, ответственных за накопление РЗЭ в углях: фактор петрофонда (особенности состава пород области питания бассейна угленакопления), фактор субсинхронного древнему торфонакоплению вулканизма и эпигенетический фактор, ответственный за преобразование угля в процессе углефикации и в процессе вторичного гипергенного окисления. Важным также является гидрогеохимический фактор, ответственный за перераспределение РЗЭ внутри угленосной толщи, но его роль во многом предопределена фактором петрофонда.

Факторы, контролирующие накопление РЗЭ в углях

Фактор петрофонда, как правило, имеет значение для всех угольных месторождений и определяет гео-

химический фон РЗЭ в углях. Всегда и во всех бассейнах и месторождениях проявлена роль фактора петрофонда, обычно определяющего фоновые уровни накопления РЗЭ. Показателем этого фактора является характер латерального распределения элементов, демонстрирующий избыточное накопление РЗЭ на участках бассейна, месторождения или отдельного угольного пласта, приближенных к источникам, обогащенным этими элементами. Одновременно в этом процессе участвует и гидрогеохимический фактор, с которым связано поступление водорастворимых форм лантаноидов, обуславливающих накопление повышенных их концентраций на периферии месторождений, в приконтактных зонах угольных пластов. Эту особенность распределения редких элементов, в том числе La, в угольных бассейнах и месторождениях отметил еще в 1966 г. Ю.Е. Баранов [Баранов, 1966].

Угольные месторождения, залегающие вблизи массивов горных пород, обогащенных РЗЭ, также обогащены ими. Доказательством сингенетичного накопления лантаноидов в связи с фактором петрофона могут быть факты наличия аномалий в современных торфяниках, залегающих вблизи массивов горных пород, обогащенных РЗЭ. Имеются немногочисленные данные об аномальном накоплении лантаноидов в современных торфяниках. Показательны результаты финских исследователей, изучивших 399 образцов торфа из 26 болот Финляндии, залегающих на гранитах и архейских сланцах [Yliruokanen, Lehto, 1995]. Полученные данные показывают отчетливо выраженную связь содержания лантаноидов с составом подстилающих пород. Наиболее высокие концентрации изученных редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y) установлены в торфах, залегающих на гранитах рапакиви, наименьшие – на архейских гнейсах. При этом максимумы концентраций тяготеют к основанию торфяной залежи. Сумма изученных лантаноидов в золе торфа, залегающего на гранитах рапакиви, в среднем составляет 1 288 г/т при частных значениях, достигающих для La 1 268 г/т, Ce – 2598 г/т, Pr – 294 г/т, Nd – 1766 г/т, Sm – 401 г/т, Y – 3465 г/т. Эти значения существенно превышают содержания РЗЭ в подстилающих породах, что указывает на избирательное их накопление органическим веществом торфа.

Этим фактором можно объяснить в целом повышенный фон РЗЭ в углях Северного Китая, в месторождениях Монголии, Курайского месторождения на юге Сибири. Все они имеют пространственную связь с доугольными редкометалльными щелочными гранитоидами [Рихванов и др., 2010]. Согласно данным исследования углей Северного Китая [Huang et al., 2000], содержание РЗЭ в месторождениях отчетливо связано с расстоянием до источника питания бассейна угленакпления. Эту связь демонстрирует характер распределения РЗЭ в углях Минусинского бассейна (см. рис. 4), Канско-Ачинского бассейна (см. рис. 5). Связь с гранитоидами при накоплении РЗЭ в углях Раковского месторождения в Приморье обоснована в работе [Чекрыжов и др., 2016а]. Таким источником лантаноидов в углях могут быть и другие обогащенные ими горные породы, различные по составу, а также редкометалльные месторождения и рудопроявления, расположенные вблизи бассейна угленакпления.

Фактор субсинхронного вулканизма. На фоне рядовых или повышенных содержаний РЗЭ в углях в угольных пластах могут возникать контрастные аномалии, связанные с выпадением субсинхронного с формированием палеоторфяника вулканогенного пеплового материала щелочного или кислого состава. Эти вулканогенные продукты в процессе преобразования в агрессивной среде торфяника впоследствии формируют достаточно контрастные аномалии в углях вблизи тонштейнов (см. рис. 6). Аномалии РЗЭ в связи с тонштейнами зафиксированы во мно-

гих работах и связываются с их аквагенным перераспределением в результате разложения пирокластике в агрессивной среде торфяного болота [Zielinski, 1985; Crowley et al., 1989; Hower et al., 1999; Арбузов и др., 2003; Арбузов, Ершов, 2007; Arbuzov et al., 2016a; Hower et al., 2016]. Их вклад может быть весьма значителен. В отдельных случаях за счет преобразованной пирокластике формируются редкометалльно-угольные месторождения [Seredin, Finkelman, 2008; Середин, 2004; Seredin, Dai, 2012; Seredin et al., 2013; Dai et al., 2010, 2011, 2012, 2014a, 2014b; Арбузов и др., 2003; Арбузов, Ершов, 2007]. В карбон-пермских углях Северной Азии факты наличия пеплового материала установлены повсеместно. Часто он представлен измененными пеплами кислого или щелочного состава и выделяется контрастными аномалиями РЗЭ, что позволяет рассматривать субсинхронный вулканизм в качестве одного из ведущих факторов накопления РЗЭ в углях [Арбузов, Ершов, 2007]. Согласно выводам китайских коллег [Dai et al., 2012], все значимые проявления РЗЭ в китайских углях связаны с субсинхронным вулканизмом.

Пирокластический материал, обогащенный РЗЭ, отмечен и в более молодых по возрасту углях. Хорошо изучены тонштейны Иркутского бассейна юрского возраста [Arbuzov et al., 2016a], богатые РЗЭ тонштейны Возновского месторождения в Приморье [Арбузов и др., 2017]. Каолинитовые горизонты, обогащенные РЗЭ, отмечены и в ряде месторождений юрского возраста в Забайкальском регионе Восточной Сибири.

Этигенетические факторы. Под этими факторами в данном случае понимаем факты накопления в углях РЗЭ за счет внешнего источника после формирования угольного пласта и факты перераспределения РЗЭ в процессе углефикации. Согласно данным китайских исследователей [Dai et al., 2012], формирование сколько-нибудь значимых концентраций РЗЭ в каменных углях в связи с гидротермальными процессами не установлено. Отмечено уменьшение содержания Ce, La, Eu и Lu при удалении от контакта с гранитами с проявленной гидротермальной минерализацией. Однако в более поздних обзорах для комплексного REY–Zr(Hf)–Nb(Ta)–Ga оруденения в углях Китая как альтернативная рассматривается и гидротермальная гипотеза его формирования [Dai et al., 2016a, 2016b].

Гипергенное окисление каменных углей также не сопровождается сколько-нибудь значительными накоплениями РЗЭ. Из-за слабой подвижности этих элементов-гидролизатов в зоне гипергенеза отмечено возрастание их содержания в окисленных углях одновременно с ростом зольности [Арбузов и др., 2003; Арбузов, Ершов, 2007]. Иное дело бурые угли. Следует отметить, что процессы окисления бурых углей так же, как и каменных, повсеместно сопровождаются увеличением содержания РЗЭ. В случае

наличия источника повышенных содержаний РЗЭ при благоприятных гидрогеохимических условиях благодаря высокой сорбционной способности бурые угли, подобно торфу, способны к накоплению существенных концентраций РЗЭ. Яркими примерами такого концентрирования являются современные аномалии РЗЭ в зонах окисления угольных пластов в местах их выходов под наносы в Канско-Ачинском бассейне [Арбузов и др., 2008], в месторождении Адун-Чулун в Восточной Монголии [Арбузов, Машенькин, 2007], в Азейском месторождении Иркутского бассейна в Сибири [Ильенок, Арбузов, 2016].

Угольный метаморфизм не приводит к сколько-нибудь значительным изменениям содержания РЗЭ в углях [Арбузов, Ершов, 2007]. В целом же отмечен общий тренд незначительного возрастания содержания РЗЭ с возрастанием степени угольного метаморфизма. Кроме того, угольный метаморфизм приводит к значительным потерям отдельных, более подвижных в данных условиях, чем лантаноиды, элементов-примесей (Ca, Mg, Na и др.) [Юдович, Кетрис, 2002], что часто обуславливает некоторое относительное увеличение содержания РЗЭ. Примером тому служит более высокий угольный кларк для каменных углей по сравнению с бурыми [Ketris, Yudovich, 2009]. Для золы угля эти различия еще более контрастны. Увеличение содержания РЗЭ при угольном метаморфизме отмечено и другими исследователями [Кизильштейн, 2002; Рыбалко, Арбузов, 2011, 2014]. Лишь антрациты обеднены лантаноидами по сравнению с углями других марок. Вероятно, высокие температуры, при которых протекают эти процессы, наряду с углекислым составом вод обуславливают частичный вынос РЗЭ из угольного пласта.

Контактный метаморфизм при внедрении Сыр-кашевского силла диабазовых порфиров в угленосные отложения в Кузбассе также не сопровождается значимыми изменениями содержания РЗЭ [Арбузов, Ершов, 2007]. Аналогичные результаты получены при исследовании углей, подвергшихся контактовому воздействию силлов и даек лампрофиров и сиенитовых порфиров в Восточном Китае [Chen et al., 2014]. Эти данные хорошо согласуются с исследованием контактовых изменений при внедрении дайки андезибазальтов в угольный пласт в бассейне Эльбурс (Исламская Республика Иран) [Рыбалко, Арбузов, 2011; Рыбалко и др., 2013].

Следовательно, эпигенетические процессы преобразования углей Северной Азии в массе не приводят к сколько-нибудь существенным изменениям содержания РЗЭ в угольных бассейнах и месторождениях. Однако они способны в результате перераспределения РЗЭ в пределах угленосной толщи формировать локальные аномалии в угольных пластах вплоть до формирования редкометалльно-угольных месторождений.

Природа аномальных концентраций РЗЭ в углях

Важнейшим фактором накопления РЗЭ в углях является проявление субсинхронного палеоторфона-

коплению вулканизма, приводящего нередко к формированию в углях комплексных редкометалльных аномалий [Баранов, 1966; Dai et al., 2010, 2012, 2016a, 2016b; Арбузов и др., 2003, 2007]. Роль этого фактора зависит от частоты и мощности извержений, их удаленности, состава и количества пирокластики в угольном пласте. Наиболее значим вклад в накопление РЗЭ щелочной пирокластики при ее накоплении в малозольных торфах. Терригенный материал в зольных палеоторфяниках в данном случае разубоживает концентрации лантаноидов. Относительно низкая подвижность РЗЭ как элементов-гидролизатов позволяет им концентрироваться в угле в процессе углефикации (угольного метаморфизма) при выносе других более подвижных элементов-примесей.

Отмечены случаи аномального накопления РЗЭ в углях в связи с поздними эпигенетическими преобразованиями. Эти явления локальны, но в ряде случаев с ними могут быть связаны весьма контрастные аномалии РЗЭ. Ярким представителем таких проявлений РЗЭ в углях является месторождение Адун-Чулун в Восточной Монголии [Арбузов, Машенькин, 2007]. В месторождении в зоне окисления угольного пласта выявлено урановое оруденение. В ураноносной зоне в непосредственном контакте с перекрывающими основной угольный пласт породами, представленными каолинизированным слабосцементированным галечниково-гравийным материалом, выявлены небольшие по мощности протяженные ореолы РЗЭ. Содержание суммы семи лантаноидов в золе угля достигает 0,44%. Здесь же отмечены аномальные промышленно значимые концентрации золота и урана. Аналогичные достаточно контрастные аномалии с содержанием до 0,3% суммы РЗЭ отмечены в прикровельной зоне основного промышленного пласта (пласт II) в окисленных бурых углях Азейского месторождения Иркутского бассейна.

В редких случаях аномалии РЗЭ в углях могут быть связаны с гидротермальными процессами [Dai et al., 2012, 2016a, 2016b]. Однако гидротермальная деятельность в пределах угольных бассейнов, как правило, проявлена крайне незначительно. Эти процессы возможны в зонах рифтогенеза в связи с мелкими месторождениями угля в рифтогенных впадинах. Такими, возможно, являются некоторые месторождения в Приморье и Китае [Середин и др. 2005; Dai et al., 2012, 2016a, 2016b; Чекрыжов и др., 2016б].

Формы нахождения РЗЭ в углях Северной Азии

Формы нахождения являются важным геохимическим показателем, позволяющим оценить природу накопления РЗЭ в углях, рассмотреть эволюцию вещества в процессе углефикации и при других эпигенетических преобразованиях.

Проведенные нами исследования показали изменение форм нахождения РЗЭ в процессе углефика-

ции. На раннем этапе углеобразования (торфонакопления) резко преобладают подвижные формы нахождения РЗЭ. Среди них значительна доля органических соединений. На примере современных торфяников Западной Сибири показана преобладающая роль подвижных форм РЗЭ, преимущественно в связи с органическим веществом [Arbuzov et al., 2017]. Минеральное вещество не играет существенной роли в накоплении лантаноидов в торфе, хотя и присутствует в форме устойчивых РЗЭ минералов (ксенотим, циркон, монацит).

В процессе углефикации происходит изменение форм нахождения с возрастанием доли минеральных форм. На бурогольной стадии органическая форма нахождения РЗЭ также преобладает. Это установлено для углей с различной зольностью и с разными уровнями накопления лантаноидов: от рядовых содержаний до резко аномальных [Арбузов, Ершов, 2007]. Здесь основной формой концентрирования РЗЭ являются органические комплексные соединения хелатного типа. В бурых углях нормальной зольности основным носителем РЗЭ являются гуминовые вещества [Арбузов, Ершов, 2007]. В обогащенных РЗЭ бурых углях низкой степени углефикации роль гуминовых веществ в концентрировании РЗЭ весьма высока. Так, исследование двух проб редкометалльных бурых углей палеогенового возраста Дальнего Востока показало, что в изученных металлоносных углях не менее 70% лантаноидов содержится в гуминовом веществе и лишь 10–20% – в минеральной форме [Середин, Шпирт, 1999; Шпирт и др., 1999]. Эти выводы подтверждены и результатами изучения редкометалльных углей Павловского месторождения Приморья методом ICP MS с лазерной абляцией. В витрините в исследованных пробах концентрации РЗЭ в несколько раз превышают их содержание в минеральном веществе угля [Кузеванова, 2014]. Роль минеральных фаз в общем балансе лантаноидов здесь в основном второстепенна. Исключением являются лишь некоторые металлоносные угли с редкоземельной минерализацией гидротермальной природы [Середин, Магазина, 1999] и, возможно, аномально обогащенные лантаноидами приконтактные зоны тонштейнов [Ильенок, Арбузов, 2016]. В гуминовом веществе бурого угля, в отличие от торфа, не отмечено фракционирования лантаноидов.

В зрелых углях каменноугольной стадии роль минеральных фаз значительно возрастает. За счет высвобождающихся при углефикации металлов в связи с потерей активных функциональных групп гуминовых веществ формируются аутигенные минералы. В слабометаморфизованном каменном угле значительная часть РЗЭ находится в составе органических комплексов, возможно, образуют неустойчивые минеральные формы. Они легко извлекаются концентрированной HCl. При окислении таких углей в природных условиях основная масса лантаноидов

фиксируется в регенерированных гуминовых кислотах. Чем выше степень угольного метаморфизма, тем выше роль новообразованных минералов в накоплении РЗЭ. В процессе угольного метаморфизма доля органической формы постепенно снижается вплоть до полного перехода в минеральную фазу.

Среди минеральных форм РЗЭ в углях преобладают разнообразные фосфаты (монацит, крандаллит, рабдофанит, ксенотим, гойяцит, флоренсит), встречаются карбонаты (бастнезит, лантанит, паризит, синхизит), а также различные минеральные фазы сложного состава. Кроме того, лантаноиды отмечены в составе акцессорных минералов (чаще всего апатит) в виде изоморфных примесей.

Формы нахождения РЗЭ в углях свидетельствуют о том, что их концентрирование в угле обусловлено ведущей ролью гидрогенного механизма. Независимо от источника поступления в бассейн угленакпления, лантаноиды в условиях агрессивной среды палеоторфяника в основной массе переходят в подвижную форму и в конечном итоге накапливаются в органическом веществе. В бурых углях помимо кластогенно-вулканогенного источника происходит накопление РЗЭ в органическом веществе за счет привноса в водных растворах из зоны гипергенеза или гидротерм. Кислые воды угленосных отложений, в том числе насыщенные углекислотой и органическим веществом, могут быть существенно обогащены лантаноидами на фоне других типов вод. Последующее преобразование органического вещества в процессе углефикации приводит к формированию аутигенных минералов РЗЭ.

Выводы

Угли Северной Азии характеризуются несколько повышенными, но близкими к угольному кларку содержаниями РЗЭ (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu). Более высокие уровни их накопления характерны для углей месторождений Юмин, Сонгшан, Шихьюгоу, Хан-Хинг и Джунгар в Северном Китае, месторождений Могойн-Гол, Баянтег и Хуренгол в Монголии, Барзасского, Убруского и Курайского месторождений в Сибири и группы месторождений на Дальнем Востоке (Павловское, Раковское, Возновское, Ванчинское, Реттиховское, Хумурлинское и Лианское). В пределах отдельных бассейнов при околофоновом среднем содержании РЗЭ установлены отдельные угольные пласты или участки угольных пластов, обогащенные лантаноидами. В угольных бассейнах и месторождениях отмечено относительное обогащение лантаноидами участков или зон, непосредственно примыкающих к области сноса терригенного материала при формировании угольного бассейна.

Накопление повышенных содержаний РЗЭ в угольных месторождениях обусловлено наличием среди пород фундамента и складчатого обрамления

угленосных впадин специализированных массивов горных пород, обогащенных РЗЭ, или проявлением субсинхронного угленакопления вулканизма щелочного или кислого состава. Эпигенетические процессы приводят к перераспределению РЗЭ, не влияя существенно на их среднее содержание в угольных бассейнах, но нередко формируя локальные контрастные аномалии РЗЭ.

Формирование аномалий и комплексных редкометалльных руд обусловлено проявлением субсинхронного угленакопления вулканизма щелочного или кислого состава. Преобразование палеопеплов в условиях агрессивной среды торфяника приводит к выносу и переотложению РЗЭ вблизи тонштейнов с формированием контрастных аномалий. В ряде случаев эти комплексные аномалии могут представлять промышленный интерес. Аномалии РЗЭ в углях могут быть связаны с эпигенетическими изменениями. В зонах окисления буроугольных месторождений на контактах с вмещающими породами нередко формируются контрастные аномалии РЗЭ. Возможно формирование аномалий и в связи с гидротермальными процессами.

Формы нахождения редкоземельных элементов в углях свидетельствуют о том, что их концентрирование в угле обусловлено ведущей ролью гидрогенного механизма. Независимо от источника поступления в бассейн угленакопления, лантаноиды в условиях агрессивной среды палеоторфяника в основной массе переходят в подвижную форму и в конечном итоге накапливаются в органическом веществе. В бурых углях и торфах помимо кластогенно-вулканогенного источника возможно также накопление РЗЭ в органическом веществе за счет привноса в водных растворах из зоны гипергенеза или гидротерм. Кислые воды угленосных отложений, в том числе насыщенные углекислотой и органическим веществом, могут быть существенно обогащены лантаноидами на фоне других типов вод. Последующее преобразование органического вещества в процессе углефикации приводит к формированию аутигенных минералов РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-55-53122 ГФЕН_а и № 16-05-00405А.

ЛИТЕРАТУРА

- Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П., Советов В.М. Редкоземельные элементы и скандий в углях Кузбасса // Литология и полезные ископаемые. 1997. № 3. С. 315–326.
- Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово : Изд-во КПК, 2000. 246 с.
- Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П., Усова Т.Ю., Кяргин В.В., Булатов А.А., Дубовик Н.Е. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. 347 с.
- Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. Томск : Д-Принт, 2007. 468 с.
- Арбузов С.И., Машенькин В.С. Зона окисления угольных месторождений – перспективный источник благородных и редких металлов (на примере месторождений Центральной Азии) // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири : материалы межрегион. науч.-практ. конф. Томск : Изд-во ТПУ, 2007. С. 26–31.
- Арбузов С.И., Волостнов А.В., Ершов В.В., Рихванов Л.П., Миронов В.С., Машенькин В.С. Геохимия и металлоносность углей Красноярского края. Томск : STT, 2008. 300 с.
- Арбузов С.И., Кикина Е.В., Чекрыжов И.Ю., Блохин М.Г., Иванов В.В. Вулканогенный пирокластический материал – источник редких металлов в углях Возновского буроугольного месторождения, Приморский край, Россия // Материалы Всероссийской конференции «Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения» 20–22 сентября 2017 г., г. Благовещенск. Благовещенск, 2017. С. 95–99.
- Баранов Ю.Е. Редкие элементы в угленосных формациях // Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 3: Генетические типы месторождений редких элементов. М. : Наука, 1966. С. 736–754.
- Гольшмидт В.М., Петерс К. О накоплении редких элементов в каменных углях // Сборник статей по геохимии редких элементов: пер. с нем. М. : Ред. горно-топливной и геолого-разведочной литературы, 1938. С. 41–53.
- Горький Ю.И. Основные закономерности распространения германия в ископаемых углях (на примере Минусинского бассейна) : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Минск, 1972. 184 с.
- Ильенок С.С., Арбузов С.И. Минеральные формы редких элементов в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. 2016. Т. 327, № 2. С. 6–20.
- Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д : Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с.
- Костерин А.В., Королев Д.Ф., Кизюра В.Е. Редкие земли в Чехезском буроугольном месторождении // Геохимия. 1963. № 7. С. 694–695.
- Кузеванова Е.В. Металлоносность углей кайнозойских буроугольных месторождений Приморья : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. СПб., 2014. 134 с.
- Павлов А.В. Вещественный состав золы углей некоторых районов Западного Шпицбергена // Ученые записки некоторых районов НИИГА. Региональная геология. 1966. Вып. 8. С. 128–136.
- Рихванов Л.П., Арбузов С.И., Бат-Улзий Д., Гэрэл О., Гарамжав Д. Радиогеохимические особенности щелочных гранитоидов Хан-Богдинского типа Монголии и их редкометалльное оруденение // Современные проблемы геологии и разведки полезных ископаемых: Международная конференция, посвященная 80-летию основания в Томском политехническом универси-

тете первой в азиатской части России кафедры «Разведочное дело»: материалы науч. конф. Томск, НИ ТПУ, 5–8 октября 2010 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2010. С. 85–91.

Рыбалко В.И., Арбузов С.И. Прогнозно-геохимическая оценка металлоносности углей Ирана // Вестник науки Сибири. 2011. № 1. С. 19–22.

Рыбалко В.И., Арбузов С.И., Волостнов А.В. Металлоносность углей Ирана // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322, № 1. С. 83–90.

Рыбалко В.И., Арбузов С.И. Влияние угольного метаморфизма на поведение Sc, REE, Th, U в углях Табасского бассейна, Иран // Геохимия литогенеза: материалы Российского совещания с международным участием (Сыктывкар, Республика Коми: 17–19 марта 2014 г.). Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 221–222.

Середин В.В. О новом типе редкоземельного орудения кайназойских угленосных впадин // Доклады Академии наук СССР. 1991. Т. 320, вып. 6. С. 1446–1450.

Середин В.В., Магазина Л.О. Минералогия и геохимия ископаемой древесины Павловского буроугольного месторождения (Приморье) // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 3. С. 281–286.

Середин В.В., Шпирт М.Я. Редкоземельные элементы в гуминовом веществе металлоносных углей // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 3. С. 281–286.

Середин В.В. Основные закономерности распределения редкоземельных элементов в углях // Доклады Академии наук. 2001. Т. 377, № 2. С. 239–243.

Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. Т. VI (Сводный, заключительный): Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. М.: Геоинформ-марк, 2004. 779 с.

Середин В.В. Редкоземельные элементы в германиеносных пластах месторождения «Спецугли», Приморье // Геология рудных месторождений. 2005. № 3. С. 265–283.

Середин В.В., Кременецкий А.А., Копнева Л.А. Новый тип гидротермальной иттриевоземельной минерализации в кайназойских рифтогенных структурах Приморья // Прикладная геохимия. Вып. 7: Минералогия, геохимия и генетические типы месторождений. Кн. 1: Минералогия и геохимия. М.: ИМГРЭ, 2005. С. 57–77.

Середин В.В., Чекрыжов И.Ю. Рудоносность Ванчинского грабена (Приморье) // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53, № 3. С. 230–249.

Тимофеев П.П. Юрская угленосная формация Южной Сибири и условия ее формирования // Труды ГИН АН СССР. М.: Наука, 1970. Вып. 198. 208 с.

Чекрыжов И.Ю., Середин В.В., Арбузов С.И. Редкоземельные элементы и уран в углях Раковской впадины, Южного Приморья // Материалы V Международной конференции: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. г. Томск, 13–16 сентября 2016 г. Томск: STT, 2016а. С. 703–706.

Чекрыжов И.Ю., Трач Г.Н., Нечаев В.П., Высоцкий С.В., Трач Д.А. Редкоземельное оруденение в угленосных районах Южного Приморья // Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием: Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. г. Владивосток, 20–22 сентября 2016 г. Владивосток: ДВГИ, 2016б. С. 381–383.

Чекрыжов И.Ю., Трач Г.Н., Нечаев В.П., Высоцкий С.В., Тарасенко И.А. Редкоземельные угли Приморья // Материалы Всероссийской конференции «Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения» 20–22 сентября 2017 г., г. Благовещенск. Благовещенск, 2017. С. 113–115.

Шишов Е.П., Чернышев А.А. Металлоносность бурых углей Средне-Амурской угленосной площади // Региональная геология и металлогения. 2017. № 69. С. 96–106.

Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П. Формы соединений редкоземельных элементов в углях // Химия твердого топлива. 1999. № 3. С. 91–99.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2002. 420 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 538 с.

Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Mezhibor A.M., Rybalko V.I., Ilenok S.S. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) // International Journal of Coal Geology. 2014. V. 125. P. 22–35.

Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Ilenok S.S., Shaldybin M.V., Belaya E.V. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) // International Journal of Coal Geology. 2016а. V. 152. P. 99–111. doi: 10.1016/j.coal.2015.12.001

Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Mashenkin V.S., Sun Yuzhuang, Zhao Cunliang, Blokhin M.G., Ivanov V.V., Zarubina N.V. Rare Earth Elements in the late Paleozoic coals of Northern Asia (Siberia, Northern China, Mongolia, Kazakhstan) // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2016b. V. 327, № 8. P. 74–88.

Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Blokhin M.G., Peregudina E.V. Modes of occurrence of Rare earth elements in peat from Western Siberia // Journal of Geochemical Exploration. 2018. V. 184. P. 40–48. doi: 10.1016/j.gexplo.2017.10.012

Chen J., Liu G., Li H., Wu B. Mineralogical and geochemical responses of coal to igneous intrusion in the Pansan Coal Mine of the Huainan coalfield, Anhui, China // International Journal of Coal Geology. 2014. V. 124. P. 11–35.

Crowley S.S., Stanton R.W., Ryer T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah // Organic Geochemistry. 1989. V. 14. P. 315–331.

Dai S., Zhou Y., Ren D., Wang X., Li D., Zhao L. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, southwestern China // Science in China Series D: Earth Science. 2007. № 50. P. 678–688.

Dai S., Li D., Chou C.-L., Zhao L., Zhang Y., Ren D., Ma Y., Sun Y. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: new insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China // International Journal of Coal Geology. 2008. V. 74. P. 185–202.

Dai S., Zhou Y., Zhang M., Wang X., Wang J., Song X., Jiang Y., Luo Y., Song Z., Yang Z., Ren D. A new type of Nb (Ta)–Zr(Hf)–REE–Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: possible economic significance and genetic implications // *International Journal of Coal Geology*. 2010. V. 83. P. 55–63.

Dai S., Wang X., Zhou Y., Hower J.C., Li D., Chen W., Zhu X. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China // *Chemical Geology*. 2011. V. 282. P. 29–44.

Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization // *International Journal of Coal Geology*. 2012. V. 94. P. 3–21.

Dai S., Li T., Seredin V.V., Ward C.R., Hower J.C., Zhou Y., Zhang M., Song X., Song W., Zhao C. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China // *International Journal of Coal Geology*. 2014a. V. 121. P. 53–78.

Dai S., Luo Y., Seredin V.V., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Liu S., Zhao C., Tian H., Zou J. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements // *International Journal of Coal Geology*. 2014b. V. 122. P. 110–128.

Dai S., Chekryzhov I.Y., Seredin V.V., Nechaev V.P., Graham I.T., Hower J.C., Ward C.R., Ren D., Wang X. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization // *Gondwana Research*. 2016a. V. 29. P. 60–82. doi:10.1016/j.gr.2015.07.001

Dai S., Yan X., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Wang X., Zhao L., Ren D., Finkelman R.B. Valuable elements in Chinese coals: a review // *International Geology Review*. 2016b. P. 1–31. doi:10.1080/00206814.2016.1197802

Dai S., Graham I.T., Ward C.R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal // *International Journal of Coal Geology*. 2016c. V. 159. P. 82–95.

Finkelman R.B. Trace and minor elements in coal // *Organic Geochemistry* / eds. by M.H. Engel, S. Macko. New York : Plenum, 1993. P. 593–607.

Grigor'ev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust // *Geochemistry International*. 2003. V. 41, № 7. P. 711–718.

Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky // *International Journal of Coal Geology*. 1999. V. 39. P. 141–153.

Hower J.C., Eble C.F., Dai S., Belkin H.E. Distribution of rare earth elements in eastern Kentucky coals: Indicators of multiple modes of enrichment? // *International Journal of Coal Geology*. 2016. V. 160–161. P. 73–81.

Huang W., Yang Q., Tang D., Tang X., Zhao Z. Rare earth element geochemistry of Late Paleozoic coals in North China // *Acta Geologica Sinica*. 2000. V. 74 (1). P. 74–83.

Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals // *International Journal of Coal Geology*. 2009. V. 78. P. 135–148.

Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant // *International Journal of Coal Geology*. 2004. V. 59. P. 153–169.

Seredin V.V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits // *International Journal of Coal Geology*. 1996. V. 30. P. 101–129.

Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types // *International Journal of Coal Geology*. 2008. V. 76. P. 253–289.

Seredin V.V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium // *International Journal of Coal Geology*. 2012. V. 94. P. 67–93.

Seredin V.V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I.Yu. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies // *Applied Geochemistry*. 2013. V. 31. P. 1–11.

Yliruokanen I., Lehto S. The occurrence of rare earth elements in some Finnish mires // *Bull. Geol. Soc. Finland*. 1995. V. 67. P. 27–38.

Zielinski R.A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite – a study of tonstein // *Sedimentology*. 1985. V. 32. P. 567–579.

Авторы:

Арбузов Сергей Иванович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, кафедра геоэкологии и геохимии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия. E-mail: siarbuzov@mail.ru

Чекрызов Игорь Юрьевич, научный сотрудник, лаборатория геохимии, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия. E-mail: chekr2004@mail.ru

Сунь Юйчжуан, профессор, Совместный инновационный центр угольной эксплуатации Хэбэя, Хэбэйский инженерный университет, Ханьдань, КНР. E-mail: sun_yz@hotmail.com

Жао Цунлян, доцент, Совместный инновационный центр угольной эксплуатации Хэбэя, Хэбэйский инженерный университет, Ханьдань, КНР. E-mail: sunliang909@163.com

Машенькин Валерий Семенович, директор, отдел горных проектов Чингис-хан Банка. Улан-Батор, Монголия. E-mail: mashenikin@mail.ru

Ильенок Сергей Сергеевич, ассистент, кафедра геоэкологии и геохимии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия. E-mail: ilenokss@rambler.ru

Иванов Владимир Викторович, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией микро- и нано-исследований, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия. E-mail: d159327@yandex.ru

Блохин Максим Геннадьевич, кандидат биологических наук, заместитель директора по научной работе, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия. E-mail: blokhin@fegi.ru

Зарубина Наталья Владимировна, научный сотрудник, лаборатория аналитической химии, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия. E-mail: zarubina@fegi.ru

Geosphere Research, 2017, 4, 6–27. DOI: 10.17223/25421379/5/1

S.I. Arbuzov¹, I.Yu. Chekryzhov², Yuzhuang Sun³, Cunliang Zhao³, V.S. Mashenkin¹,
S.S. Ilenok¹, V.V. Ivanov², M.G. Blokhin², N.V. Zarubina²

¹ Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

² Far Eastern Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

³ Hebei University of Engineering, Handan City, China

RARE-EARTH ELEMENTS (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) IN THE COALS OF THE NORTH ASIA (SIBERIA, RUSSIAN FAR EAST, NORTH CHINA, MONGOLIA, KAZAKHSTAN)

7182 coal samples from coal deposits and basins of North Asia were analyzed for rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu). The coals of Northern Asia are characterized by elevated REE concentrations compared with the mean concentrations in coals of the world. Main regularities of distribution and conditions of REE accumulation in the coal deposits and basins were studied. The accumulation of REE in the coal seams is caused by peculiarities of the source area composition in the ancient peat accumulation basin, subsynchronous volcanism during peat accumulation, epigenetic processes and features of the regional hydrogeochemistry. The formation of anomalies and complex rare metal ores is caused by the presence of REE-enriched rock massifs in the basement and surrounding rocks of the coal-bearing depressions, or by sub-synchronous volcanism of alkaline or acidic composition. The transformation of ashes in the aggressive peat bog environment leads to the removal and redeposition of REE near tonsteins forming contrast anomalies in the coal seams. Sometimes these complex anomalies may be of industrial interest. The modes of REE occurrence change over the coalification process. In brown coals of low extent of coalification, organic forms of REE predominate, while autogenic mineral forms prevail in the hard coals and anthracites.

Keywords: Coals, North Asia, rare earth elements, average content, distribution patterns, accumulation conditions, modes of occurrence.

References

- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Potseluev A.A., Rikhvanov L.P., Sovetov V.M. Rare Earth Elements and Scandium in Kuznetsk Basin Coals // *Lithology and Mineral Resources*, 1997. № 3. pp. 275. In Russian
- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Potseluev A.A., Rikhvanov L.P. *Redkie elementy v uglyakh Kuznetskogo basseyna* [Rare elements in the coals of the Kuznetsk basin.]. Kemerovo: Izd-vo KPK, 2000. 246 p. In Russian
- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Rikhvanov L.P., Usova T.Yu., Kyargin V.V., Bulatov A.A., Dubovik N.E. *Redkometall'nyy potentsial ugley Minusinskogo basseyna* [Rare-metal potential of coal the Minusinsk basin]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, filial "Geo", 2003. 347 p. In Russian
- Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of rare elements in coals of Siberia]. Tomsk: Izd. dom «D-Print, 2007a. 468 p. In Russian
- Arbuzov S.I., Mashenkin V.S. *Zona okisleniya ugol'nykh mestorozhdeniy – perspektivnyy istochnik blagorodnykh i redkikh metallov (na primere mestorozhdeniy Tsentral'noy Azii)* [The oxidation zone of coal deposits is a promising source of precious and rare metals (on the example of Central Asian deposits)] // *Problemy i perspektivy razvitiya mineral'no-syr'evoy bazy i predpriyatiy TEK Sibiri. Materialy mezhhregional'noy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Tomsk: Izd-vo TPU, 2007b. pp. 26–31. In Russian
- Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Ershov V.V., Rikhvanov L.P., Mironov V.S., Mashenkin V.S. *Geokhimiya i metallonosnost' ugley Krasnoyarskogo kraya* [Geochemistry and metal content of coals of the Krasnoyarsk Territory]. Tomsk: STT, 2008. 300 p. In Russian
- Arbuzov S.I., Kikina E.V., Chekryzhov I.Yu., Blokhin M.G., Ivanov V.V. *Vulkanogenny piroklasticheskiy material – istochnik redkikh metallov v uglyakh Voznovskogo burougol'nogogo mestorozhdeniya, Primorskiy kray, Rossiya* [Volcanogenic pyroclastic material – a source of rare metals in coals of Voznovsky brown coal deposit, Primorsky Krai, Russia] // *Materialy Vserossiyskoy konferentsii «Kompleksnoe ispol'zovanie potentsiala kamennykh i burykh ugley i sozdanie kombinirovannykh ekologicheskimi bezopasnykh tekhnologiy ikh osvoeniya» 20–22 sentyabrya 2017 g., g. Blagoveshchensk. Blagoveshchensk*, 2017. pp. 95–99. In Russian
- Baranov Yu.E. *Redkie elementy v ugleosnykh formatsiyakh* [Rare elements in coal-bearing formations] // *Geokhimiya, mineralogiya i geneticheskie tipy mestorozhdeniy redkikh elementov. T.3. Geneticheskie tipy mestorozhdeniy redkikh elementov*. Moscow : Nauka, 1966. pp. 736–754. In Russian
- Golshmidt V.M., Peters K. *O nakoplenii redkikh elementov v kamennykh uglyakh* [On the accumulation of rare elements in stone coal] // *Sbornik statey po geokhimii redkikh elementov: per. s nem. Moscow : Red. Gorno-toplivnoy i geologo-razvedochnoy literatury*, 1938. pp. 41–53. In Russian
- Gorkiy Yu.I. *Osnovnye zakonomernosti rasprostraneniya germaniya v iskopaemykh uglyakh (na primere Minusinskogo basseyna)* [Basic laws of the distribution of germanium in fossil coals (on the example of the Minusinsk basin)]: diss.... kand. geol-min nauk. Minsk, 1972. 184 p. In Russian
- Ilenok S.S., Arbuzov S.I. Mineral modes of rare elements in coals and ashes of coals of Azey deposit in Irkutsk coal basin *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2016. V. 327, № 2, pp. 6–20. In Russian

- Kizilshiteyn L.Ya. *Ekogeokhimiya elementov-primesei v uglyakh* [Ecogeochemistry of element-impurities in coals] Rostov-na Donu : Izd-vo SKNTs VSh, 2002. 296 p. In Russian
- Kosterin A.V., Korolev D.F., Kizyura V.E. *Redkie zemli v Chekhezskom burougol'nom mestorozhdenii* [Rare earths in the Chechez brown coal deposit] // *Geokhimiya*. 1963. № 7. pp. 694–695. In Russian
- Kuzevanova E.V. *Metallonosnost' ugley kaynozoysskikh burougol'nykh mestorozhdeniy Primor'ya* [Metalliferous of coals of Cenozoic brown coal deposits of Primorye]: diss. ... kand. geol.-min. nauk. St. Petersburg, 2014. 134 p. In Russian
- Pavlov A.V. *Veshchestvennyy sostav zoly ugley nekotorykh rayonov Zapadnogo Shpitsbergena* [Material composition of coal ash in some areas of Western Spitsbergen] // *Uchenye zapiski nekotorykh rayonov NIIGA. Regional'naya geologiya*. 1966. Vyp.8. pp. 128–136. In Russian
- Rikhvanov L.P., Arbuzov S.I., Bat-Ulzii D., Gerel O., Garamjav D. *Radiogeokhimicheskie osobennosti shchelochnykh granitoidov Khan-Bogdinskogo tipa Mongolii i ikh redkometall'noe orudenenie* [Radio geochemical features of alkaline granitoids of the Khan-Bogdinsky type of Mongolia and their rare metal mineralization] // *Sovremennyye problemy geologii i razvedki poleznykh iskopayemykh: Mezhdunarodnaya konferentsiya, posvyashchennaya 80-letiyu osnovaniya v Tomskom politekhnicheskoy universitete pervoy v aziatskoy chasti Rossii kafedry «Razvedochnoe delo»*: Materialy nauchnoy konferentsii - Tomsk, NI TPU, 5–8 okt. 2010. Tomsk : Izd. TPU, 2010. pp. 85–91. In Russian
- Rybalko V.I., Arbusov S.I. *Prognozno-geokhimicheskaya otsenka metallonosnosti ugley Irana* [Forecast-geochemical estimation of metal content of coals of Iran] // *Vestnik nauki Sibiri*, 2011. № 1. pp. 19–22. In Russian
- Rybalko V.I., Arbusov S.I., Volostnov A.V. *Metallonosnost' ugley Irana* [Metalliferousness of coals of Iran] // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2013. V. 322, № 1. pp. 83–90. In Russian
- Rybalko V.I., Arbusov S.I. *Vliyaniye ugol'nogo metamorfizma na povedeniye Sc, REE, Th, U v uglyakh Tabasskogo basseyna, Iran* [Effect of carbon metamorphism on the behavior of Sc, REE, Th, U in the coals of the Tabas basin, Iran] // *Geokhimiya litogeneza: Materialy Rossiyskogo soveshchaniya s mezhdunarodnym uchastiem (Syktyvkar, Respublika Komi: 17–19 marta 2014 g.)*. Syktyvkar : Geoprint, 2014. pp. 221–222. In Russian
- Seredin V.V. *O novom tipe redkozemel'nogo orudeniya kaynozoysskikh ugleonosnykh vpadin* [On a new type of rare-earth mineralization of the Cainozoic coal-bearing depressions]. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1991. V. 320, Vyp. 6. pp. 1446–1450. In Russian
- Seredin V.V., Magazina L.O. The Mineralogy and Geochemistry of Fossil Wood from the Pavlovka Lignitic Deposit in the Primorsk Region // *Lithology and Mineral Resources*, 1999. № 2. p. 134. In Russian
- Seredin V.V., Shpirt M.Ya. Rare Earth Elements in the Humic Substance of Metalliferous Coal // *Lithology and Mineral Resources*, 1999. № 3. p. 244. In Russian
- Seredin V.V. Major regularities of the ree distribution in coal // *Doklady earth sciences*, 2001. V. 377. № 2. pp. 250–253.
- Seredin V.V. *Metallonosnost' ugley: usloviya formirovaniya i perspektivy osvoeniya* [Metalliferousness of coal: the conditions of formation and prospects for development] // *Ugol'naya baza Rossii. T. VI (Svodnyy, zaklyuchitel'nyy). Osnovnyye zakonomernosti ugleobrazovaniya i razmeshcheniya ugleonosnosti na territorii Rossii*. Moscow : OOO «Geoinform-mark», 2004. 779 p. In Russian
- Seredin V.V. Rare Earth Elements in Germanium-Bearing Coal Seams of the Spetsugli Deposit (Primor'e Region, Russia) // *Geology of Ore Deposits*. 2005. № 3. p. 238. In Russian
- Seredin V.V., Kremenetskiy A.A., Kopneva L.A. *Novyy tip gidrotermal'noy ittrievozemel'noy mineralizatsii v kaynozoysskikh riftogen-nykh strukturakh Primor'ya* [A new type of hydrothermal yttrium-earth mineralization in the Cenozoic riftogenic structures of Primorye] // *Prikladnaya geokhimiya. Vyp. 7. Mineralogiya, geokhimiya i geneticheskie tipy mestorozhdeniy. Kn. 1. Mineralogiya i geokhimiya*. Moscow : IMGRE, 2005. pp. 57–77. In Russian
- Seredin V.V., Chekryzhov I.Yu. Ore Potentiality of the Vanchin Graben, Primorye, Russia // *Geology of Ore Deposits*. 2011. V. 53. № 3. p. 202. In Russian
- Timofeev P.P. *Yurskaya ugleonosnaya formatsiya Yuzhnoy Sibiri i usloviya ee formirovaniya* [Jurassic coal-bearing formation of Southern Siberia and conditions of its formation] // *Trudy GIN AN SSSR. Vyp. 198*. Moscow : Nauka, 1970. 208 p. In Russian
- Chekryzhov I.Yu., Seredin V.V., Arbuzov S.I. *Redkozemel'nye elementy i uran v uglyakh Rakovskoy vpadiny, Yuzhnogo Primor'ya* [Rare earth elements and uranium in the coals of the Rakovskaya Depression, Southern Primorye] // *Materialy V mezhdunarodnoy konferentsii: Radioaktivnost' i radioaktivnye elementy v srede obitaniya cheloveka. g. Tomsk, 13–16 sentyabrya 2016 g.* Tomsk: STT, 2016a. pp. 703–706. In Russian
- Chekryzhov I.Yu., Trach G.N., Nechaev V.P., Vysotsky S.V., Trach D.A. *Redkozemel'noe orudenenie v ugleonosnykh rayonakh Yuzhnogo Primor'ya* [Rare-earth mineralization in coal-bearing regions of the Southern Primorye] // *Materialy tret'ey Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem: Geologicheskie protsessy v obstanovkakh subduksii, kollizii i skol'zheniya litosfernykh plit. g. Vladivostok, 20–22 sentyabrya 2016 g.* Vladivostok : DVGI, 2016b. pp. 381–383. In Russian
- Chekryzhov I.Yu., Trach G.N., Nechaev V.P., Vysotsky S.V., Tarasenko I.A. *Redkozemel'nye ugli Primor'ya* [Rare-earth coals of Primorye] // *Materialy Vserossiyskoy konferentsii «Kompleksnoe ispol'zovanie potentsiala kamennykh i burykh ugley i sozдание kombinirovannykh ekologicheskii bezopasnykh tekhnologiy ikh osvoeniya» 20–22 sentyabrya 2017 g.*, g. Blagoveshchensk. Blagoveshchensk, 2017. pp. 113–115. In Russian
- Shishov E.P., Chernyshev A.A. Metal contents of brown coals of Middle-Amur coalfield // *Regional'naya geologiya i metallogeniya*, 2017. № 69. pp. 96–106. In Russian
- Shpirt M.Ya., Seredin V.V., Goryunova N.P. *Formy soedineniy redkozemel'nykh elementov v uglyakh* [Forms of compounds of rare-earth elements in coals] // *Solid Fuel Chemistry*. 1999. № 3. pp. 91–99. In Russian
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Neorganicheskoe veshchestvo ugley* [Inorganic matter of coals]. Ekaterinburg: NISO UrO RAN, 2002. 420 p. In Russian
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Tsennyye elementy-primesi v uglyakh* [Valuable impurity elements in coals]. Ekaterinburg: Izd-vo UrO RAN, 2006. 538 p. In Russian
- Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Mezhibor A.M., Rybalko V.I., Ilenok S.S. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) // *International Journal of Coal Geology*, 2014. V. 125. P. 22–35.
- Arbuzov, S.I., Mezhibor, A.M., Spears, D.A., Ilenok, S.S., Shal'dybin, M.V., Belaya, E.V. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) // *International Journal of Coal Geology*, 2016a. V. 152. P. 99–111 doi: 10.1016/j.coal.2015.12.001

- Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Mashenkin V.S., Sun Yuzhuang, Zhao Cunliang, Blokhin M.G., Ivanov V.V., Zarubina N.V. Rare Earth Elements in the late Paleozoic coals of Northern Asia (Siberia, Northern China, Mongolia, Kazakhstan) // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2016b. V. 327, № 8. P. 74–88.
- Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Blokhin M.G., Peregudina E.V. Modes of occurrence of Rare earth elements in peat from Western Siberia // *Journal of Geochemical Exploration*. 2018. V. 184. P. 40–48. doi:10.1016/j.gexplo.2017.10.012
- Chen J., Liu G., Li H., Wu B. Mineralogical and geochemical responses of coal to igneous intrusion in the Pansan Coal Mine of the Huainan coalfield, Anhui, China // *International Journal of Coal Geology*. 2014. V. 124. P. 11–35.
- Crowley, S.S., Stanton, R.W., Ryer, T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah // *Organic Geochemistry*, 1989. V. 14. P. 315–331.
- Dai S., Zhou Y., Ren D., Wang X., Li D., Zhao L. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, southwestern China // *Science in China Series D: Earth Science*, 2007. № 50. P. 678–688.
- Dai S., Li D., Chou C.-L., Zhao L., Zhang Y., Ren D., Ma Y., Sun Y. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: new insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China // *International Journal of Coal Geology*, 2008. V. 74. P. 185–202.
- Dai S., Zhou Y., Zhang M., Wang X., Wang J., Song X., Jiang Y., Luo Y., Song Z., Yang Z., Ren D. A new type of Nb (Ta)–Zr(Hf)–REE–Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: possible economic significance and genetic implications // *International Journal of Coal Geology*, 2010. V. 83. P. 55–63.
- Dai S., Wang, X., Zhou Y., Hower J.C., Li D., Chen W., Zhu X. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China // *Chemical Geology*, 2011. V. 282. P. 29–44.
- Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization // *International Journal of Coal Geology*. 2012. V. 94. P. 3–21.
- Dai S., Li T., Seredin V.V., Ward C.R., Hower J.C., Zhou Y., Zhang M., Song X., Song W., Zhao C. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China // *International Journal of Coal Geology*. 2014a. V. 121. P. 53–78.
- Dai S., Luo Y., Seredin V.V., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Liu S., Zhao C., Tian H., Zou J. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements // *International Journal of Coal Geology*. 2014b. V. 122. P. 110–128.
- Dai S., Chekryzhov I.Y., Seredin V.V., Nechaev V.P., Graham I.T., Hower J.C., Ward C.R., Ren D., Wang X. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization // *Gondwana Research*, 2016a. V. 29. P. 60–82. doi:10.1016/j.gr.2015.07.001
- Dai S., Yan X., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Wang X., Zhao L., Ren D., Finkelman R.B. Valuable elements in Chinese coals: a review // *International Geology Review*, 2016b. P.1–31. doi:10.1080/00206814.2016.1197802
- Dai S., Graham I.T., Ward C.R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal // *International Journal of Coal Geology*, 2016c. V. 159. P. 82–95.
- Finkelman R.B. Trace and minor elements in coal // *Organic Geochemistry*. Eds. M.H. Engel, S. Macko. New York: Plenum, 1993. P. 593–607.
- Grigor'ev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust. *Geochemistry International*, 2003. V. 41, № 7. P. 711–718.
- Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky // *International Journal of Coal Geology*, 1999. V. 39. P. 141–153.
- Hower J.C., Eble C.F., Dai S., Belkin H.E. Distribution of rare earth elements in eastern Kentucky coals: Indicators of multiple modes of enrichment? // *International Journal of Coal Geology*, 2016. V. 160–161. P. 73–81
- Huang W., Yang Q., Tang D., Tang X., Zhao Z. Rare earth element geochemistry of Late Paleozoic coals in North China // *Acta Geologica Sinica*. 2000. V. 74 (1). P. 74–83.
- Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals // *International Journal of Coal Geology*, 2009. V. 78. P. 135–148.
- Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant // *International Journal of Coal Geology*, 2004. V. 59. P. 153–169.
- Seredin V.V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits // *International Journal of Coal Geology*, 1996. V. 30. P. 101–129.
- Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types // *International Journal of Coal Geology*, 2008. V. 76. P. 253–289.
- Seredin V.V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium // *International Journal of Coal Geology*, 2012. V. 94. P. 67–93.
- Seredin V.V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I.Yu. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies // *Applied Geochemistry*, 2013. V. 31. P. 1–11.
- Yliruokanen I., Lehto S. The occurrence of rare earth elements in some Finnish mires // *Bull. Geol. Soc. Finland.*, 1995. V. 67. P. 27–38.
- Zielinski R. A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite—a study of tonstein // *Sedimentology*, 1985. V. 32. P. 567–579.

Author's:

Arbuzov Sergey I., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Professor, Department of Geoecology and Geochemistry, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia E-mail: siarbuzov@mail.ru

Chekryzhov Igor Yu., Researcher, Laboratory of Geochemistry, Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia. E-mail: chekr2004@mail.ru

Sun Yuzhuang, Professor, Collaborative Innovation Center of Coal Exploitation, Hebei University of Engineering, Handan, China. E-mail: sun_yz@hotmail.com

Zhao Cunliang, Associate Professor, Collaborative Innovation Center of Coal Exploitation, Hebei University of Engineering, Guangmingnan, Handan, China. E-mail: cunliang909@163.com

Mashenkin Valery S., Director of the Department of mining projects, Chingis Khaan Bank, Ulaanbaatar, Mongolia. E-mail: mashenikin@mail.ru

Ilenok Sergey S., Lecturer, Department of Geoecology and Geochemistry, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: ilenokss@rambler.ru

Ivanov Vladimir V., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Head of Laboratory of Micro- and Nanoscale Researches, Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia. E-mail: d159327@yandex.ru

Blokhin Maksim G., Cand. Sci. (Biol.), Deputy Director for scientific research, Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia. E-mail: blokhin@fegi.ru

Zarubina Natalya V., Researcher, Laboratory of Analytical Chemistry, Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia. E-mail: zarubina@fegi.ru