

УДК 552.57, 552.52

## МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ И ЗОЛАХ УГЛЕЙ АЗЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

**Ильенок Сергей Сергеевич,**

ассистент кафедры геоэкологии и геохимии  
Национального исследовательского Томского политехнического университета,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: ilenokss@rambler.ru

**Арбузов Сергей Иванович,**

доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии  
и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического  
университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.  
E-mail: siarbuzzov@mail.ru

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью получения новых данных о редкометалльном потенциале углей Азейского месторождения и разработки методик по изучению форм нахождения элементов в углях и отходах углесжигания, а также возможностью последующей разработки методик по извлечению редких элементов из углей и отходов углесжигания.

**Цель работы:** изучение минеральных форм нахождения редких элементов в углях, золах углей и породных прослоях в угольных пластах Азейского месторождения; демонстрация того, что угли содержат множество минеральных микровключений, богатых редкими элементами.

**Методы исследования:** озоление проб при  $800 \pm 15$  °С с определением зольности в соответствии с ГОСТ 11022–95; сканирующая электронная микроскопия с применением микроскопа Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Bruker XFlash 4010 для проведения полуколичественного рентгеноспектрального анализа.

**Результаты** свидетельствуют о том, что редкометалльная минералогия углей Азейского месторождения весьма богата. Детальное изучение углей пласта II позволило выявить как распространенные для углей минералы (циркон, монацит, и т. д.), так и совершенно уникальные, такие как Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O (пангит?). Выявлена специфическая особенность редкоземельной минерализации углей Азейского месторождения – преобладающей минеральной формой легких лантаноидов являются фторкарбонаты (бастнезит?), имеющие аутигенное происхождение. На контакте с тонштейном выявлено большое количество фосфатов редких земель и кристаллов бадделеита. Оксиды и силикаты урана выявлены как в угле, так и в тонштейне. Во всех урановых минералах установлена примесь циркония (< 5 %). Ториевая минерализация представлена фосфатами редких земель.

### **Ключевые слова:**

Уголь, зола угля, тонштейны, редкие элементы, формы нахождения, сканирующая электронная микроскопия.

### **Введение**

В настоящее время в мировой практике угольные месторождения все чаще рассматриваются не только как топливно-энергетическое сырьё, но и в качестве перспективного источника большой группы редких, рассеянных и благородных металлов [1–3 и др.].

В многочисленных публикациях показано, что отходы использования углей могут содержать высокие, в отдельных случаях промышленно значимые концентрации элементов-примесей [4–6 и др.].

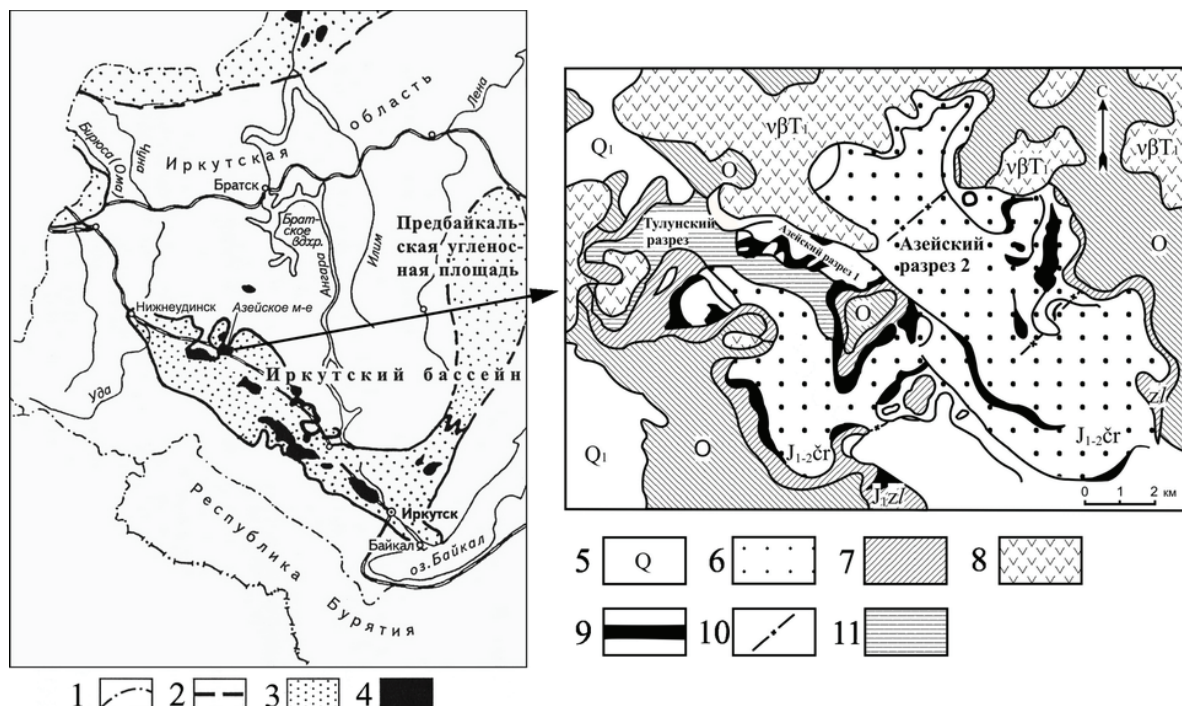
С середины прошлого столетия предпринимаются попытки извлечения из углей и углеотходов отдельных химических элементов (U, Ge, Au, Al, Ga, Sc). Однако эффективность их не столь высока, отчасти из-за недостатка информации о формах нахождения этих элементов в углях и отходах углесжигания. Поскольку знание о формах нахождения является одним из основных факторов, определяющих технологию извлечения, главной задачей данных исследований является поиск и определение минеральных форм элементов в угле и золе угля.

Согласно классификации [7, 8] к редким элементам относятся: Li, Rb, Cs, Be, Sr, Cd, Sc, Ga, Bi, Y, In, REE, Tl, Ge, Zr, Hf, V, Ta, Se, Te, Re.

Для изучения форм нахождения редких элементов в углях применяются разнообразные методы. В данной работе для изучения минеральных форм нахождения использован метод электронной микроскопии. Основное его преимущество – высокая разрешающая способность, что позволяет распознавать минеральные частицы размером до десятков нанометров. Использование энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) дает возможность провести количественный рентгеноспектральный анализ их состава [3, 4].

### **Характеристика объекта исследований**

Объектом исследований является Азейское месторождение Иркутского угольного бассейна (рис. 1). Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях. Угли месторождения – зрелые бурые марки ЗБ. Запасы месторождения по категориям А+В+С<sub>1</sub> на 2002 г. оценивались в 362,6 млн т [9]. Угли месторождения характеризуются повышенными содержаниями группы литофильных редких элементов (Lu, Yb, Sm, Eu, La, Ce, Nd, Th, Hf, Sc, Ta) относительно среднего содержания в бурых углях мира [10].



**Рис. 1.** Обзорная карта Иркутского угольного бассейна и схема Азейского месторождения [9]: 1 – границы субъектов Федерации; 2 – контуры угольных бассейнов; 3 – угольные бассейны и угленосные площади; 4 – основные угольные месторождения и районы; 5 – четвертичные отложения; 6 – Черемховская свита; 7 – Заларинская свита; 8 – трапы; 9 – выходы угольных пластов; 10 – границы областей; 11 – отработанные участки

**Fig. 1.** Location map of Irkutsk coal basin [9] and the map of Azeyskoye deposit: 1 are the borders of subjects of federation; 2 are the contours of coal basins; 3 are the coal basins and coalfields; 4 are the main coal basins and areas; 5 are the quaternary deposits; 6 is Cheremkhovskaya suite; 7 is Zalarinskaya suite; 8 are the traps; 9 are the outcrops of coal seams; 10 are the boundaries of areas; 11 are the worked-out territories

### Методика исследований

Угли Азейского месторождения опробовались бороздовым методом, вкрест простирания угольных пластов по направлению от кровли к почве. Интервал опробования варьировал от 0,5 до 2 м. При детальном изучении изменчивости распределения элементов, особенно в контактовых зонах, размер секции уменьшался вплоть до 2 см (рис. 2). Вес исходной геохимической пробы составлял 0,5–1,5 кг. Из каждой пробы отбирался образец угля для электронно-микроскопического изучения форм нахождения элементов-примесей.

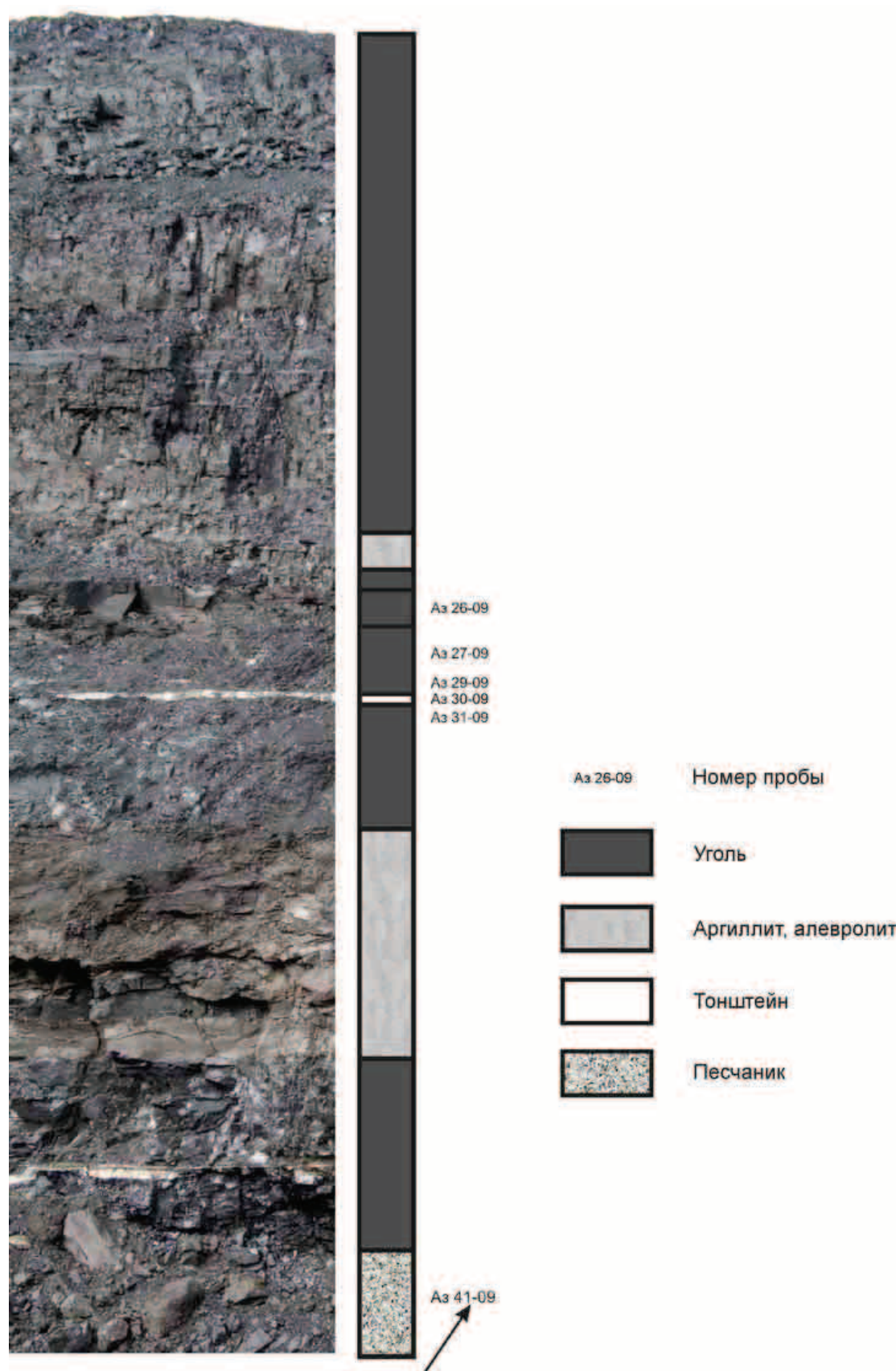
Озоление проб с определением зольности проводилось при  $800 \pm 15^\circ\text{C}$  в соответствии с ГОСТ 11022–95 в научно-исследовательской лаборатории по комплексному использованию горючих ископаемых НИ ТПУ (исполнитель – С.Г. Маслов).

Изучение минеральных форм элементов в углях и золах углей на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с ЭДС Bruker XFlash 4010 для проведения рентгеноспектрального анализа проводилось в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ. Исследование проб проводилось в режиме низкого вакуума с детектором обратно-рассеянных

электронов. Определение состава отдельных минералов выполнено с использованием ЭДС.

Отбор проб для изготовления образцов и последующего электронно-микроскопического исследования проводился на основании результатов нейтронно-активационного анализа. Из массива изученных проб было выбрано 6 образцов. Главным критерием отбора было аномальное содержание редких элементов. Подготавливались следующие разновидности препаратов:

- угольный образец, залитый эпоксидной смолой (пашка), отполированный с применением алмазных паст (до 0,01 мм) и напылённый углеродом для предотвращения накопления заряда на поверхности образца;
- зола, цементированная эпоксидной смолой, отполированная с применением алмазных паст (до 0,01 мм), напылённая углеродом;
- угольная пыль (уголь, истёртый до 0,074 мкм), нанесённая на углеродный скотч и обработанная сжатым газом для предотвращения загрязнения колонны микроскопа, напылённая углеродом;
- зола угля, нанесённая на углеродный скотч, обработанная сжатым газом, напылённая углеродом.



**Рис. 2.** Схема расположения исследованных образцов в разрезе пласта II

**Fig. 2.** Scheme of the studied samples arrangement in the II seam section



**Таблица.** Элементный состав углей и тонштейнов пласта II Азейского месторождения

**Table.** Element composition of coals and tonsteins of the seam II of Azey deposit

Код/Code	Порода/Rock	Ad	Sc	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Th	U
Аз-26-09	Тонштейн/Tonstein	–	42,3	47,4	72,6	82,7	7,8	2,3	1,6	3,6	0,5	1,6	5,9	1,5
Аз-27-09	Уголь/Coal	8,3	19,6	8,5	16,4	2,1	2,8	0,8	0,8	2,5	0,4	1,9	3,9	1,4
Аз-29-09	Уголь/Coal	9,9	13,3	34,5	60,0	27,7	5,5	1,3	0,9	2,4	0,3	7,6	16	3,5
Аз-30-09	Тонштейн/Tonstein	68,5	10,1	73,4	128	47,7	11,5	2,1	1,4	1,8	0,2	5,0	11,1	3,2
Аз-31-09	Уголь/Coal	6,6	14,3	13,9	25,9	10,1	3,0	0,8	0,7	2,4	0,3	6,6	12,7	3,8
Аз-41-09	Уголь/Coal	14,3	41,5	81,9	137	69,4	12,5	3,1	2,1	5,3	0,7	3,4	15,7	2,6

Примечание:  $A^d$  – зольность сухой массы угля, %.

Note:  $A^d$  is the ash content of coal dry solid matter, %.

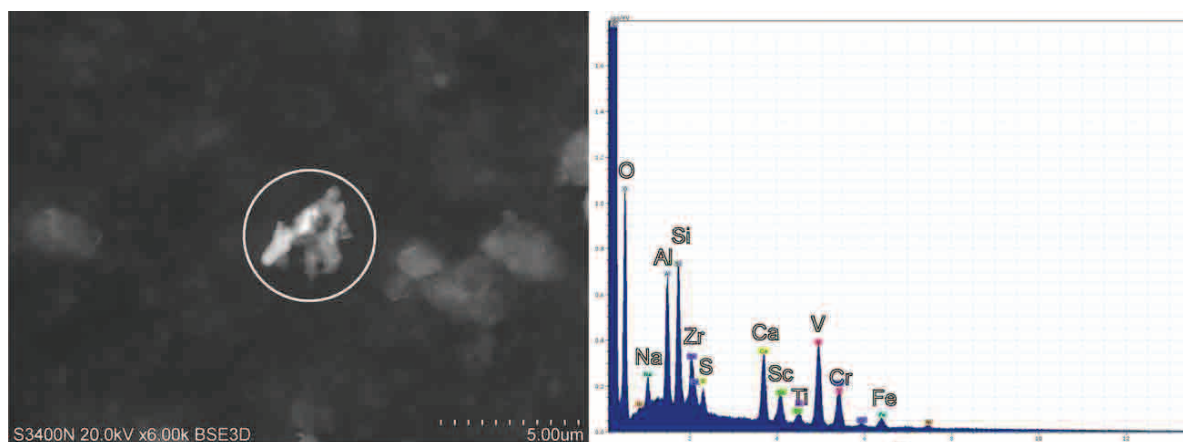
### Формы нахождения редких металлов в углях и золе углей

В процессе изучения минеральных форм редких элементов в углях было выявлено значительное количество минералов. Редкометалльная минерализация представлена главным образом циркониевыми (циркон, бадделейт) и редкоземельными (бастнезит, монацит) микровключениями. Также обнаружены уникальные редкометалльные минералы необычного состава, такие как Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O.

**Скандий.** По формам нахождения скандия в углях Азейского месторождения опубликовано несколько работ [11, 18, 19]. Крюкова и др. [11] показали, что после выделения из угля фракции гуминовых веществ около 90 % от общего количества элемента, содержащегося в исходной пробе, концентрируется в остаточной фракции. В обзорных статьях, посвященных геохимии и формам нахождения скандия в углях Северной Азии [12–19], рассматриваются геохимия, соотношение минеральных и органических форм его нахождения в углях региона, в том числе приведены некоторые сведения о формах скандия в углях Азейского месторождения. В целом отмечено преобладание органической формы нахождения скандия в углях. Самостоятельных минеральных форм скандия, исходя из литературных данных, в углях до сих пор не обнаружено.

В углях Азейского месторождения методом сканирующей электронной микроскопии выявлено одно зерно Sc-содержащего минерала. Состав частицы: Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O (~2 % Sc), размер ~4 мкм (рис. 3). Содержание скандия в этой пробе угля составляет 13,3 г/т, что втрое превышает кларк для бурых углей [10]. Находка микрофазы подобного состава в золе угля описана нами ранее [20, 21]. Существуют два минерала, схожих по химическому составу с изученным зерном: пангит (panguite,  $(Ti,Zr,Si,Sc,Al,Y,V,Cr,Mg,Ca,Fe)_3O_3$ ) [22] и кангит (kanguite,  $(Sc,Ti,Al,Zr,Mg,Ca)_2O_3$ ) [23]. Оба минерала были обнаружены только в углеродистом метеорите Альенде (Allende), упавшем в 1969 г. Эти минералы были сравнительно недавно зарегистрированы в международной минералогической ассоциации – в 2010 и 2011 гг. соответственно. Происхождение пангита и кангита считается исключительно космическим. Зерно, обнаруженное в угле Азейского месторождения, по видимому, является аутигенным. На это указывает специфичная неправильная форма частицы, характерная для минеральных фаз, сформированных *in situ*.

**Стронций.** Согласно [10], среднее содержание стронция для бурых углей оценивается величиной 120 г/т. В изученных углях содержание стронция ниже предела обнаружения нейтронно-актива-



**Рис. 3.** Частица сложного элементного состава в угольной пыли Азейского месторождения

**Fig. 3.** A particle of complex element composition in coal dust of Azey deposit

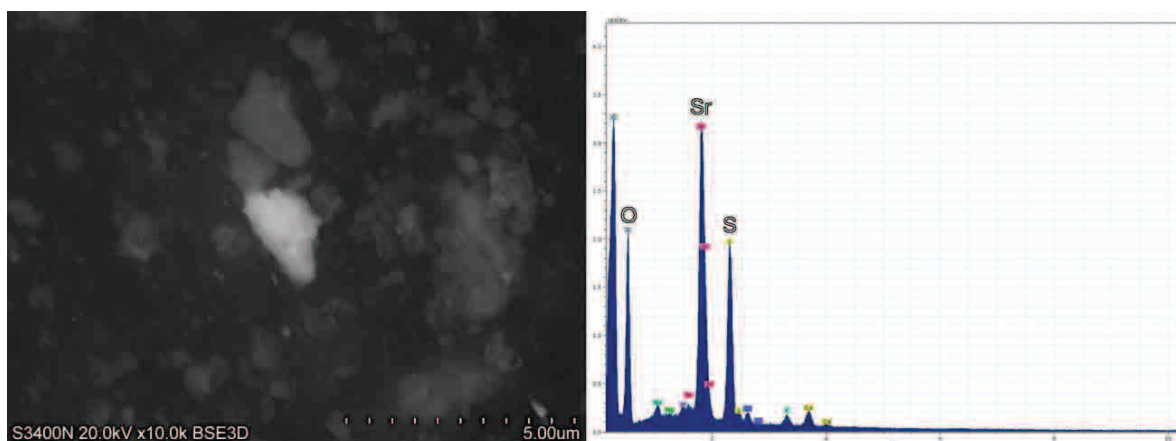


Рис. 4. Зерно целестина в золе угля Азейского месторождения

Fig. 4. Celestine grain in ash of coal of Azey deposit

ционного анализа, однако при электронно-микроскопических исследованиях выявлено несколько минеральных фаз, содержащих стронций.

Главным образом он обнаружен в составе сульфатов стронция (Sr-S-O, предположительно целестин). Зёрна целестина выявлены исключительно в тонштейнах и в золе углей в непосредственном контакте с тонштейнами (рис. 4). Размер частиц в среднем около 2,5 мкм, максимальный размер составляет 4 мкм. Обогащение приконтактных зон стронцием описано в ряде работ Я.Э. Юдовича [24–26].

Двухпроцентная примесь Sr выявлена в зернах барита (рис. 5). Малочисленные включения Sr-барита установлены в окисленном угле и углистой породе (тонштейне). Форма выделений разнообразна, от микровключений неправильной формы (~2 мкм) до хорошо огранённых кристаллов размером ~6 мкм.

Аналогичные данные получены ранее Р.Б. Финкельманом [27], обнаружившим крандаллит, Sr-барит и целестин в американских углях.

Обогащение угля целестином вблизи тонштейна, вероятно, является следствием разрушения кислой пирокластики, а находки барита в различных участках угольного пласта вне связи с тонштейном являются следствием обогащения торфяника водами из области сноса и последующего образования аутигенной минерализации.

**Цирконий и гафний.** Самыми распространенными минералами циркония в угле считается силикат циркония – циркон [27–30 и др.]. В литературе также упоминаются единичные находки оксида циркония (бадделеита?) [30–32]. Следовые содержания циркония были выявлены в анатазе китайскими учеными [30]. Гафний является геохимическим аналогом циркония, поэтому предполагается, что минералами-носителями гафния также являются циркон и бадделеит [6].

Электронно-микроскопическое изучение образцов из Азейского месторождения показало, что в изученных углях циркониевая минерализация представлена преимущественно цирконом и бадделеитом (?). Примесь циркония (<5 %) встречается

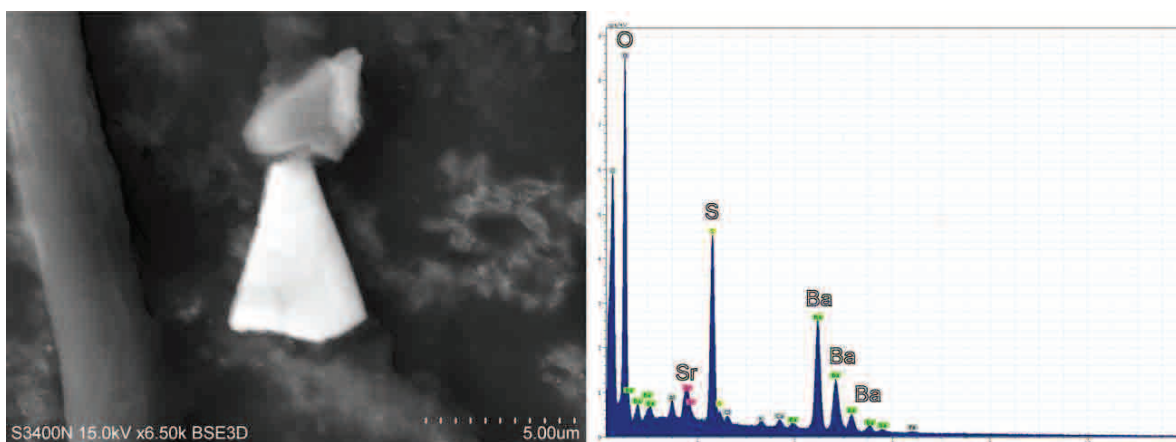


Рис. 5. Зерно барита с примесью Sr в золе угля Азейского месторождения

Fig. 5. Barite grain with Sr impurity in ash of coal of Azey deposit

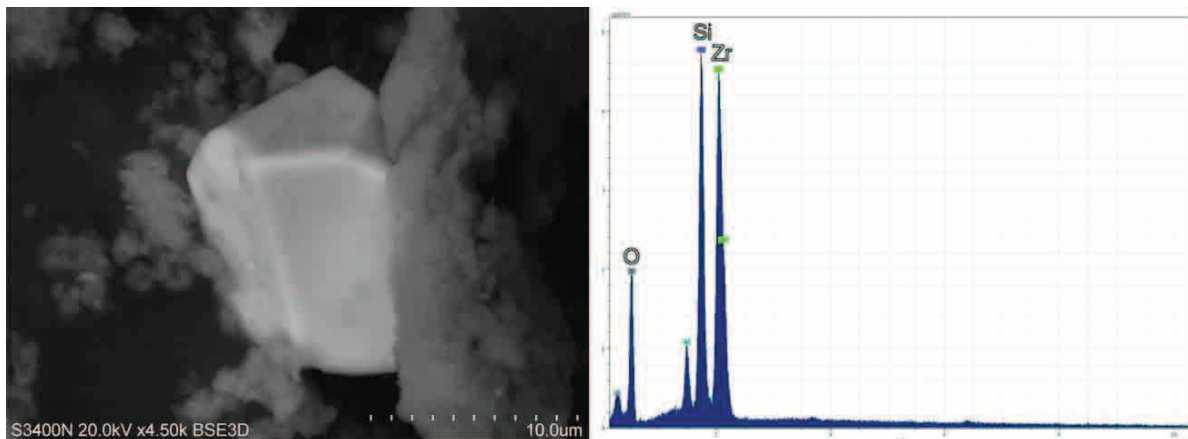


Рис. 6. Кристалл циркона с хорошо выраженными гранями в золе угля Азейского месторождения

Fig. 6. Zirconium crystal with well-marked edges in ash of coal of Azey deposit

во всех урановых минералах, обнаруженных в углях месторождения (см. Уран), а также отмечена в составе частицы сложного поликомпонентного состава (см. Скандий).

Кристаллы циркона выявлены в тонштейне и в золе углей (рис. 6). Форма кристаллов в основном призматическая. Многие кристаллы имеют механические повреждения. Одной из причин их разрушения может быть пробоподготовка. Размер кристаллов, обнаруженных в тонштейне, в среднем составляет 20–40 мкм. Отдельные кристаллы достигают размеров ~60 мкм. Размер зёрен, установленных в золе угля, – 5–15 мкм. В образцах окисленного угля максимальный размер частиц достигает 45 мкм. Часто во включениях циркона диагностируется примесь Hf (~2 %).

Во многих кристаллах наблюдаются отпечатки включений других минералов, которые, вероятно,

выкрошились при шлифовке. Такие цирконы обнаружены как в тонштейне, так и в угле.

Отсутствие окатанности и коэффициент удлинения кристаллов циркона (менее 2) в тонштейнах Азейского месторождения свидетельствуют в пользу выводов о пирокластическом происхождении тонштейнов в связи с риолитовым вулканизмом [20, 21]. В пользу этого вывода также косвенно говорят и размеры включений – цирконы в тонштейне втрое крупнее цирконов в углях. Все кристаллы циркона в тонштейне имеют незначительные механические повреждения, располагаются в каолините. Цирконы в угле предположительно имеют аутигенное происхождение. Они довольно редко встречаются в неизмененном угле, но часто встречаются в природно-окисленном.

Среднее содержание гафния в углях пласта II – 1,6 г/т, что незначительно превышает кларк для

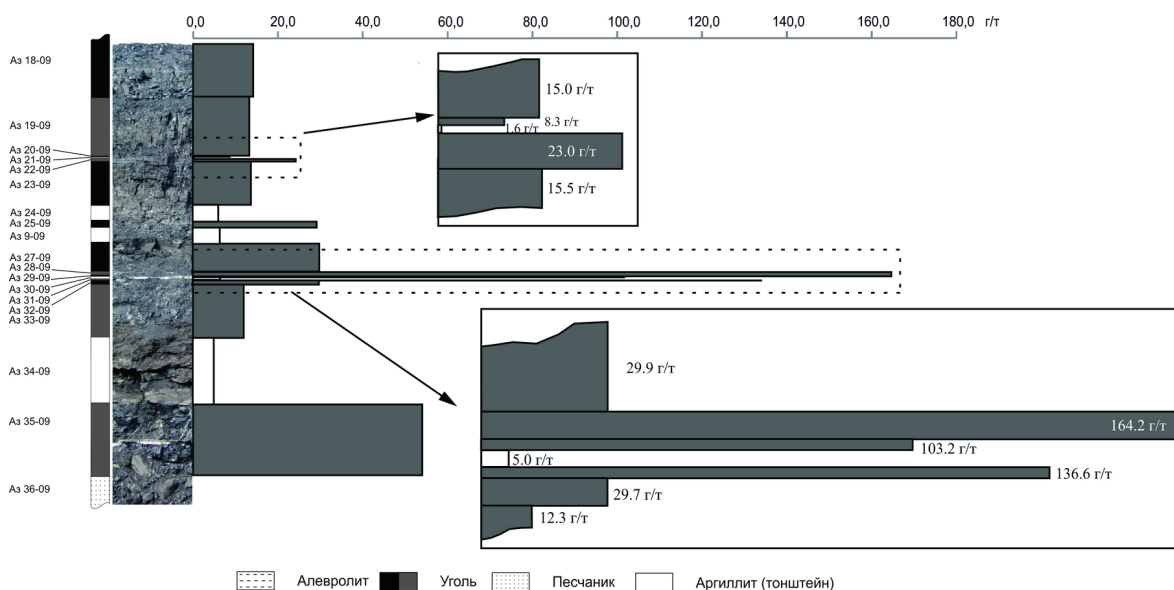


Рис. 7. Распределение гафния в золе угля в разрезе пласта II

Fig. 7. Hafnium distribution in coal ash in the II seam section

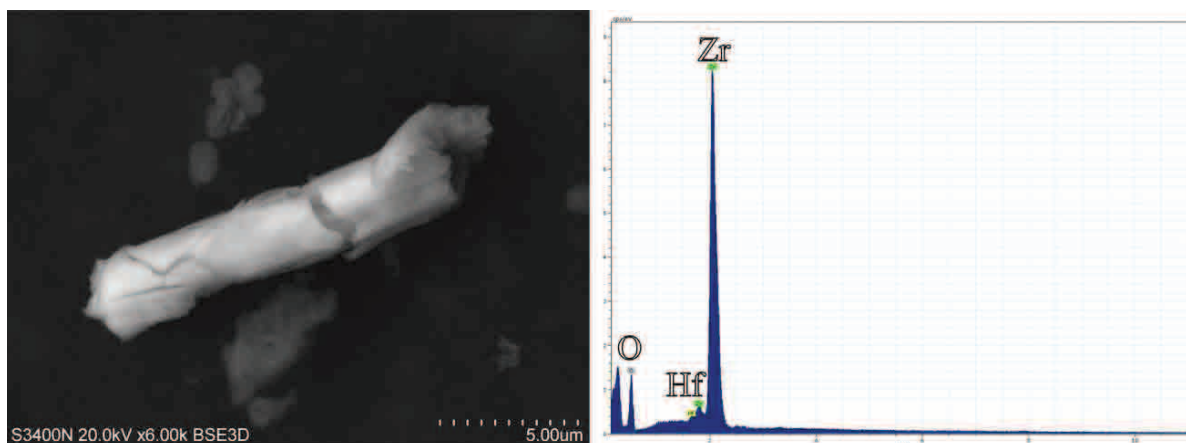


Рис. 8. Шестоватый кристалл бадделеита

Fig. 8. Sperry crystal of baddeleyite

бурых углей, который составляет 1,2 г/т [10]. Однако наблюдается значительное обогащение гафнием углей на контакте с тонштейном (рис. 7), где его содержание достигает 7,6 г/т. При низкой зольности угля на этом участке ( $A^a < 5\%$ ) содержание гафния в золе превышает 160 г/т.

Электронно-микроскопическое изучение углей в притонштейновой зоне показало наличие значительного количества оксидов циркония (бадделеита?), содержащих ~2 % примеси гафния. Эти находки вполне объясняют гафниевую аномалию на контакте с тонштейном. Примесь гафния обнаружена и в цирконах, но в изученных пробах цирконы представлены лишь единичными включениями. Исключение составляет окисленный уголь, в котором обнаружено повышенное по сравнению с неизмененным углем количество циркона. С участками окисленных углей связана еще одна гафниевая аномалия.

Кристаллы оксида циркония длиннопризматические, шестоватые, таблитчатые, реже призматические и волокнистые (рис. 8). Встречаются еди-

ничные кристаллы неправильной формы. Вероятно, обогащение притонштейновых зон угля цирконием и гафнием связано с их выносом из тонштейна. Такое обогащение может быть следствием разрушения микрозёрен циркона либо других цирконийсодержащих минералов в агрессивной среде торфяника с последующим формированием аутигенных минералов. Обогащение притонштейновых зон гафнием наряду с цирконием упоминается в ряде работ [24, 33, 34 и др.].

Таким образом, основной минеральной формой нахождения циркония и гафния в изученных пробах угля, золы угля и тонштейнов является циркон ( $ZrSiO_4$ ) и бадделеит ( $ZrO_2$ ). При этом в притонштейновых зонах угольного пласта преобладающей минеральной формой является бадделеит.

**Висмут.** По минеральным формам нахождения висмута в углях существует крайне малое количество публикаций. Отчасти это может быть следствием того, что кларк висмута для бурых углей всего 0,84 г/т [10]. Поскольку висмут является элементом-халькофилом, можно предпола-

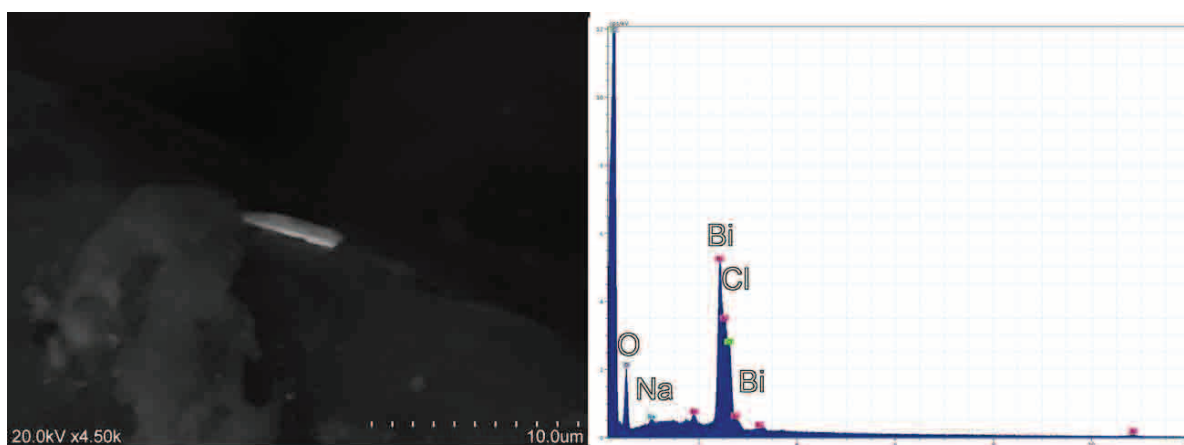


Рис. 9. Пластинчатое включение Bi-Cl-O-состава в породном прослое Азейского месторождения

Fig. 9. Lamellar inclusion of Bi-Cl-O composition in a rock interlayer of Azey deposit



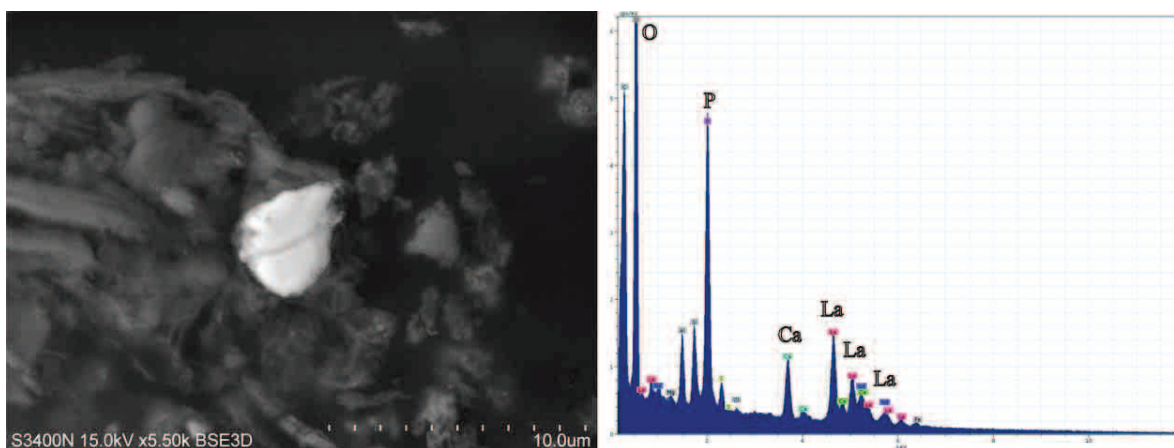


Рис. 10. Зерно лантанового монацита в аморфном алюмосиликатном веществе золы угля и его элементный состав

Fig. 10. La-monzite grain in amorphous Al-Si substance of coal ash and its element composition

жить, что и в углях основная форма висмута – сульфидная. В монографии Р.Б. Финкельмана [27] описывается находка одного зерна сульфида висмута, отмечена примесь висмута в зерне сфалерита и галенита.

Методом электронной микроскопии в Азейском месторождении выявлены единичные включения висмутовых минералов. Пластинчатые и чешуйчатые кристаллы Bi-Cl-O-состава (добреит?) обнаружены в окисленном угле, золе угля, а также в породном прослое (рис. 9) внутри угольного пласта. Содержание Bi в частице – 47 %, содержание Cl – 5 %. Размеры частиц – 3,5–5 мкм. Породный прослой сильно углефицирован, частица установлена в органической матрице, на сколе. Одно включение также установлено в органической массе в угле.

Известно, что добреит является продуктом разрушения (окисления) висмутита [35]. Можно предположить, что это аутигенный добреит, образовавшийся по висмутину. Не исключено, что добреит в золе сформировался в процессе сжигания угля. Угли Азейского месторождения являются малосернистыми. Это может быть причиной того, что сульфидной формы висмута не обнаружено.

**Редкоземельные элементы.** Исходя из литературных данных, самой распространённой минеральной формой нахождения лёгких лантаноидов в углях считаются фосфаты редких земель [27, 32, 36, 37 и др.]. В отличие от этого, в углях Азейского месторождения преобладают карбонаты редких земель. Фосфатами обогащены только угли непосредственно на контакте с тонштейнами, тогда как фтор-карбонаты обнаружены во всех изученных угольных пробах.

В угле притонштейновой зоны попадают участки, содержащие множество микроминеральных включений фосфатов редких земель (монацита?) размерностью ~0,5 мкм. Кроме того, попадают и частицы глинистых минералов (каолинит?), содержащие включения фосфатов редких земель (рис. 10). В золе угля монацит обнаружен

как в свободной форме (отдельные кристаллы и кристаллы в алюмосиликатной пленке), так и в глинистых минералах, что согласуется с упомянутыми ранее результатами изучения образцов угля. Примесь тория в монацитах составляет от 1 до 5,8 %. Единичные включения монацита обнаружены в тонштейне. Все частицы характеризуются неправильной формой.

Сумма легких редких земель (Ce, La, Nd) на контакте с тонштейном достигает 1,54 кг/т в золе угля (рис. 11).

Из диаграммы видно, что легкими лантаноидами в большей степени обогащены зоны над тонштейном, чем под ним. Особенностью угля над тонштейном является то, что в золе угля, помимо монацита (?), обнаружены фосфаты редких земель, обогащенные торием (до ~15 % Th) и кальцием (цералит?).

Лантановый монацит выявлен в золе окисленного угля (рис. 10). Располагается частица в алюмосиликатной матрице. Ее размер около 5 мкм.

Редкоземельные минералы фтор-карбонатного состава, диагностированные по составу как бастнезит [(Ce,La)(CO<sub>3</sub>)F], паризит [Ca(Ce,La)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>], а также не определенный карбонатный минерал (Ce-La-Fe-C-O), являются самой распространенной формой лёгких лантаноидов в бурых углях Азейского месторождения. Наличие фтор-карбонатов является специфической особенностью углей Азейского месторождения, поскольку в углях других месторождений Иркутского бассейна эти минералы обнаружены не были. Глобулярные включения фтор-карбонатов размером от 1 до 9 мкм выявлены во всех изученных пробах (рис. 12). Редко встречаются зёрна другой формы. Все частицы имеют извилистую, петельчатую поверхность. Во всех минералах присутствует от 3,0 до 8,5 % примеси Fe. Детальное картирование поверхности одного из сферических включений показало, что оксид железа заполняет полости между частицами фтор-карбонатов (является цементирующим). Не исключено участие микропор-



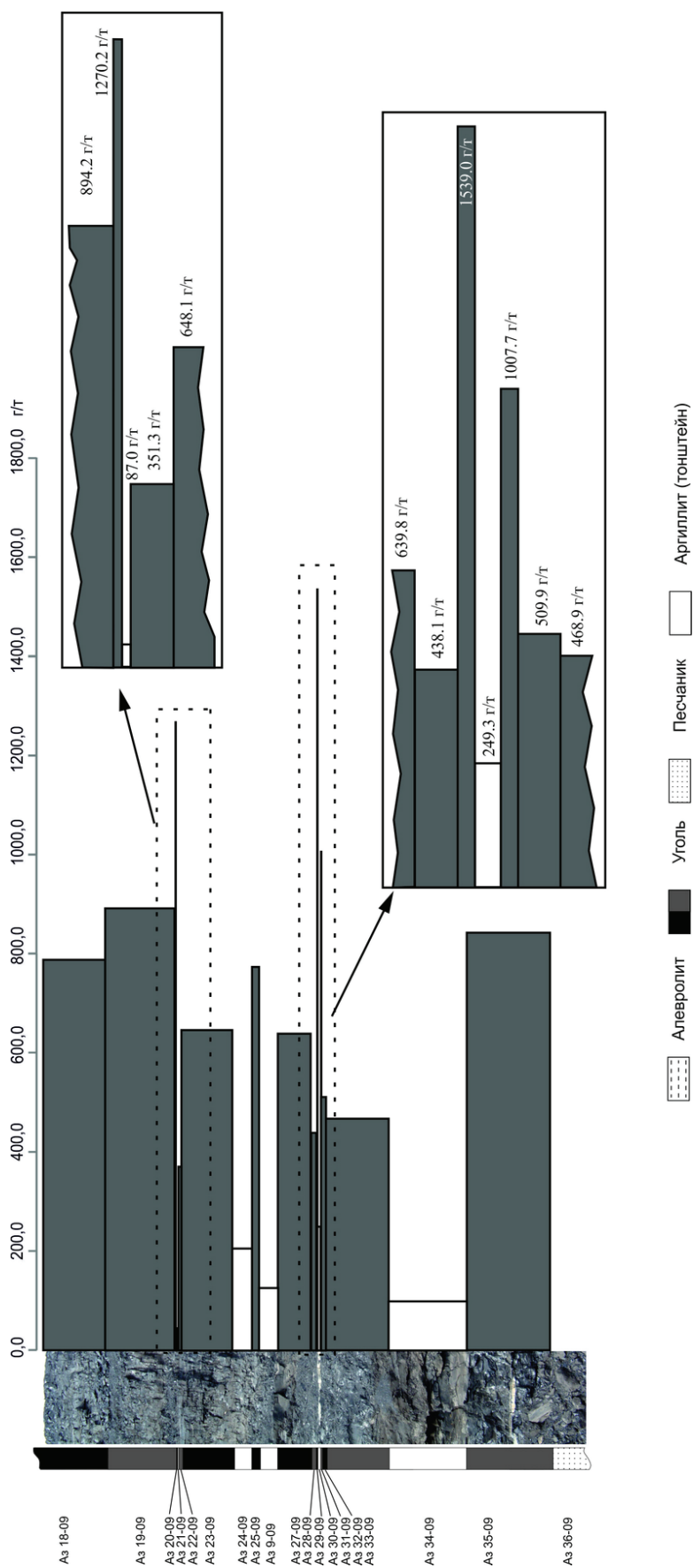
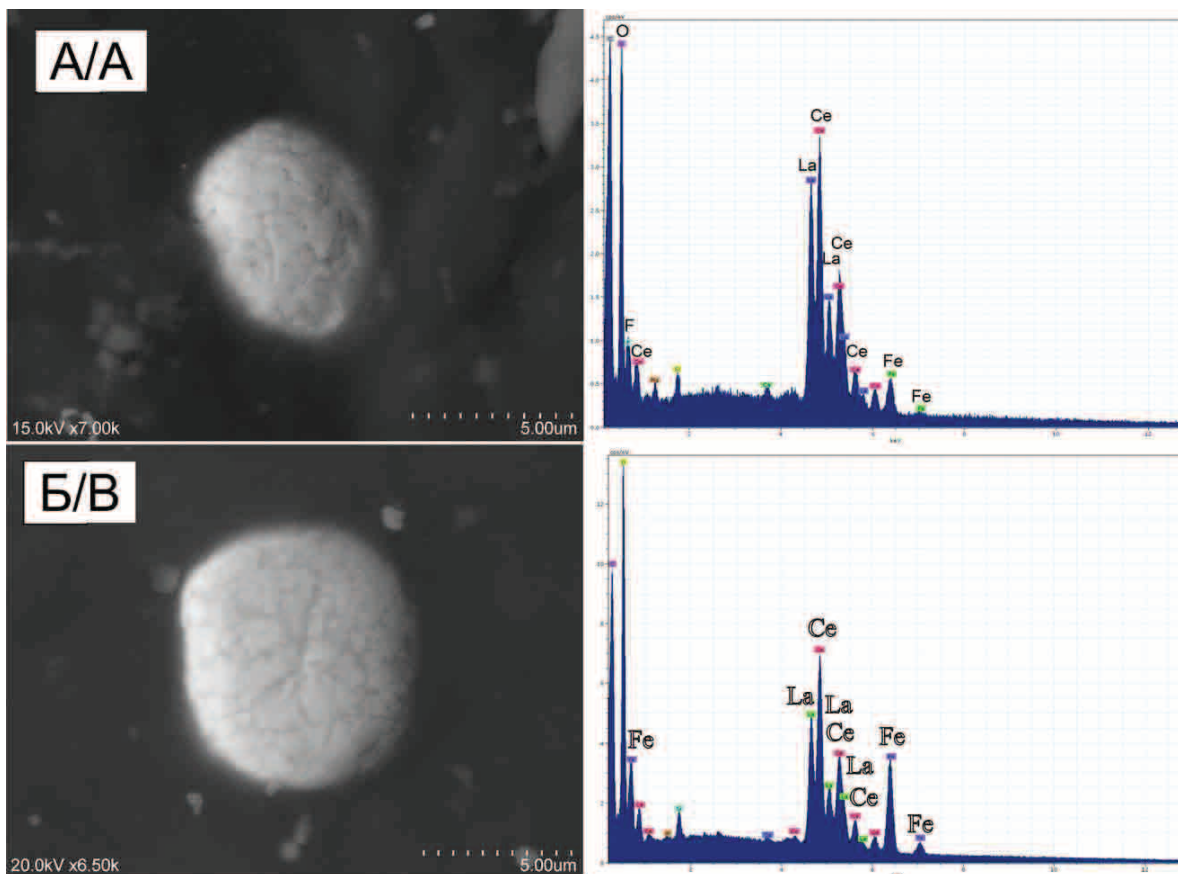


Рис. 11. Распределение суммы легких редкоземельных элементов (La, Ce, Nd) в золе угля в разрезе пласта II Азейского месторождения

Fig. 11. Distribution of light rare earth elements amount (La, Ce, Nd) in coal ash of coal seam section II of Azey deposit



**Рис. 12.** Редкоземельные минералы в угле Азейского месторождения: а) глобулярное включение бастнезита; б) глобулярное включение Ce-La-Fe-C-O-состава

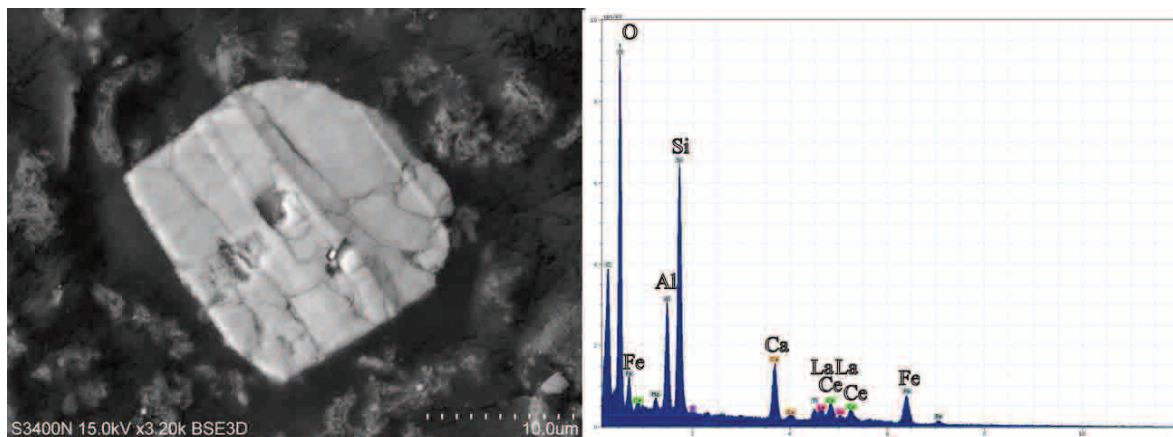
**Fig. 12.** Rare earth minerals in the coal of Azey deposit: a) globular inclusion of bastnaesite; b) globular inclusion of Ce-La-Fe-CO composition

ганизмов в образовании таких выделений. В статье [38] приводятся примеры структур, в том числе и сферических, образованных при участии микроорганизмов.

Зерно сложного состава (Al-Si-Fe-Ca-Ce-La-O) размером 17 мкм обнаружено в золе окисленного угля (рис. 13). В поперечном срезе зерна наблюда-

ется неоднородное строение. Вероятно, это объясняется рельефом поверхности, так как рентгеноспектральный анализ не показал отличия химического состава.

Включение Ce-Fe-Cl-O-состава найдено в тонштейне. Частица размером около 1,5 мкм располагается в углеродистом веществе тонштейна.



**Рис. 13.** Зерно Al-Si-Fe-Ca-Ce-La-O-состава в золе угля Азейского месторождения

**Fig. 13.** Grain of Al-Si-Fe-Ca-Ce-La-O composition in coal ash of Azey deposits

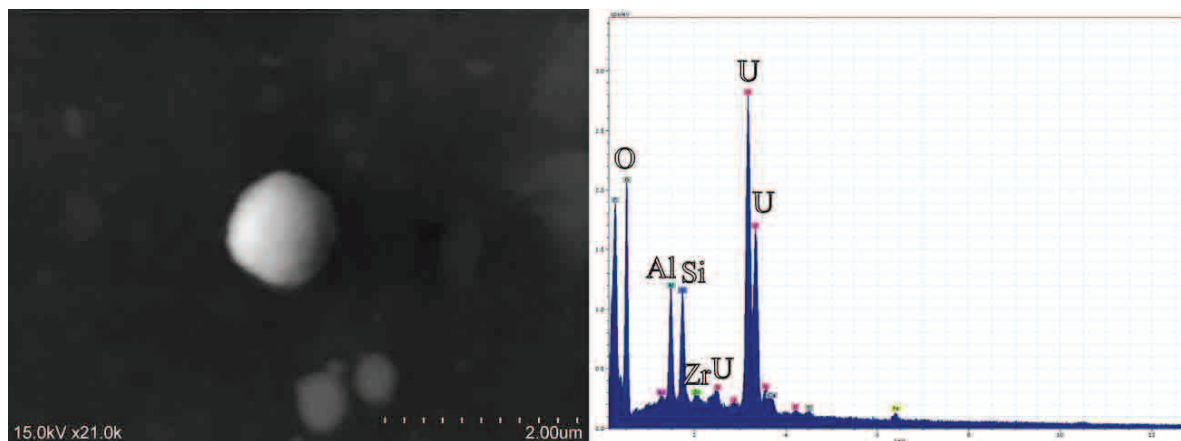


Рис. 14. Глобулярное зерно уранинита в тонштейне

Fig. 14. Globular grain of uraninite in tonstein

Карбонатная форма нахождения лантаноидов в углях Азейского месторождения хотя и является довольно редкой для углей в целом, но не исключительна. Находки бастнезита и разнообразных соединений редких земель с сидерофильными металлами, главным образом с железом, описаны в работах В.В. Середина [1, 39 и др.], изучавшего anomalно обогащенные лантаноидами угли Павловского месторождения в Приморье.

**Уран.** В изученных пробах выявлены немногочисленные включения 2-х типов урановых минералов, по составу схожих с уранинитом и коффинитом.

Уранинит обнаружен в угле и в тонштейне (рис. 14). Форма зерен разнообразна. В тонштейне встречаются сферические, скорлуповидные образования и зерна неправильной формы. Размеры частиц варьируют от 500 нм до 10 мкм в длину. В угле уранинит выявлен как в органическом веществе, так и в каолините. Форма выделений уранинита в тонштейне и наличие в энергодисперсионном спектре серы позволяет предположить модель его накопления путем восстановления урана на сероводородных пузырьках [40, 41].

Единичные включения коффинита размером от 550 нм до 3 мкм выявлены в органическом веществе угля. Форма зерен неправильная (рис. 15).

Во всех урановых минералах, найденных в угле и золе углей, за редким исключением, присутствует примесь  $Zr < 5\%$  (рис. 14).

#### Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что редкометалльная минералогия углей Азейского месторождения весьма богата. Детальное изучение углей пласта II позволило выявить как распространенные для углей минералы (циркон, монацит и т. д.), так и совершенно уникальные, такие как Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O (пангит?).

Для скандия собственные минеральные формы не характерны. Он присутствует в виде органических соединений и, возможно, в форме примеси в цирконе и в других аксессуориях. Кроме того, установлена единственная скандийсодержащая минеральная частица сложного состава (Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O). Неправильная форма и сложный со-

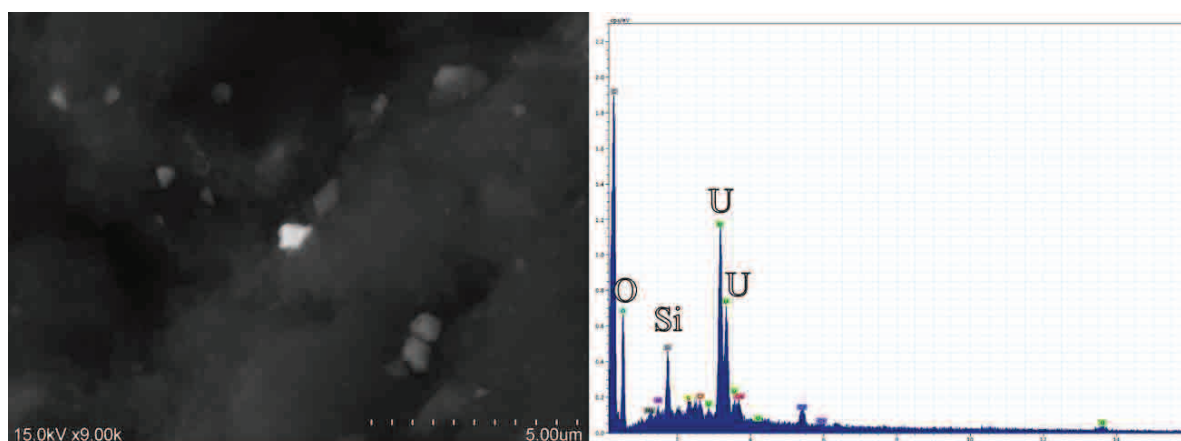


Рис. 15. Зерно коффинита (в центре снимка) и его энергетический спектр

Fig. 15. Coffinite grain (in the center of the picture) and its energy spectrum



став минеральной частицы позволяет предположить ее аутигенное образование.

Выявлена специфическая особенность редкоземельной минерализации углей Азейского месторождения – преобладающей минеральной формой легких лантаноидов являются фтор-карбонаты (бастнезит?), имеющие аутигенное происхождение. Форма их выделений преимущественно сферическая. Не исключено участие микроорганизмов в образовании сферических выделений. Фосфаты редких земель в углях месторождения распространены меньше. Ими обогащены угли на контакте с тонштейном. Вероятно, это связано с выщелачиванием лантаноидов из тонштейна и формированием аутигенной минерализации на контакте с ним.

Главной минеральной формой стронция является целестин. Встречается Sr-барит, образовавшийся, вероятно, в процессе окисления углей. Оба минерала имеют аутигенное происхождение.

Циркониевая минерализация, судя по химическому составу и морфологии выделений, представлена цирконом и бадделейтом. Кроме того, примесь циркония выявлена в урановых минералах и в Sc-содержащем зерне сложного состава. Отсутствие следов транспортировки циркона в углях и тонштейнах позволяет предположить пирокластическую и аутигенную его природу. Контрастные гафниево-аномалии в углях и золе угля на кон-

такте с тонштейном объясняются значительным количеством бадделейта. Обогащение цирконием и гафнием угля на контакте с тонштейном может быть следствием выщелачивания их из первичных минералов пирокластике и накопления на границе с тонштейном в форме аутигенного бадделейта.

Минеральные формы висмута редки. Единственный минерал, определенный по химическому составу как добреит, обнаружен в углях месторождения.

Основными минералами-носителями тория являются фосфаты редких земель. Уголь над тонштейном и под ним аномально обогащен торием, что может быть связано с его выщелачиванием из первичной пирокластике. Здесь установлены многочисленные находки фосфатов, содержащих до 15 % тория.

Урановая минерализация в углях представлена оксидами и силикатами урана аутигенного происхождения. Форма выделений оксидов урана в тонштейне позволяет предположить, что их формирование происходило путем восстановления урана на сероводородных пузырьках.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-35-00472 мол\_а, № 16-55-53122 ГФЕН\_а и № 16-05-00405 А.*

*Авторы выражают благодарность Леониду Петровичу Рихванову за конструктивную критику и предложения по улучшению статьи.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.: ООО «Геоинформ-марк», 2004. – 779 с.
2. Seredin V.V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium // Int. J. Coal Geol. – 2012. – V. 94. – P. 67–93.
3. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: Изд. дом «Д-Принт», 2007. – 468 с.
4. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1968. – 214 с.
5. Леонов С.Б., Федотов К.В., Сенченко А.Е. Промышленная добыча золота из золошлаковых отвалов тепловых электростанций // Горный журнал. – 1998. – № 5. – С. 67–68.
6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УРОРАН, 2006. – 538 с.
7. Солодов Н.А., Семенов Е.И., Бурков В.В. Геологический справочник по тяжелым литофильным редким металлам. – М.: Недра, 1987. – 438 с.
8. Редкие металлы на мировом рынке. Т.1. / под. ред. Т.Ю. Усовой. – М.: ИМГРЭ, 2008. – 162 с.
9. Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. – М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. – 488 с.
10. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 135–148.
11. Крюкова В.Н., Вязова Н.Г., Латышев В.П. Распределение скандия в веществе углей Восточной Сибири // Химия твердого топлива. – 2001. – № 3. – С. 73–76.
12. Редкоземельные элементы и скандий в углях Кузбасса / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, А.А. Поцелуев, Л.П. Рихванов, В.М. Советов // Литология и полезные ископаемые. – 1997. – № 3. – С. 315–326.
13. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, А.А. Поцелуев, Л.П. Рихванов. – Кемерово: Изд-во КПК, 2000. – 246 с.
14. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, Л.П. Рихванов, Т.Ю. Усова, В.В. Кяргин, А.А. Булатов, Н.Е. Дубовик. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 347 с.
15. Середин В.В., Арбузов С.И., Алексеев В.П. Скандиеносные угли Яхлинского месторождения, Западная Сибирь // Доклады РАН. – 2006. – Т. 409. – № 5. – С. 677–682.
16. Геохимия и металлоносность углей Красноярского края / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, В.В. Ершов, Л.П. Рихванов, В.С. Миронов, В.С. Машенькин. – Томск: STT, 2008. – 300 с.
17. Скандий в углях Северной Азии (Сибирь, российский Дальний Восток, Монголия, Казахстан) / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, В.С. Машенькин, А.М. Межибор // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 11. – С. 1649–1660.
18. Scandium (Sc) geochemistry in coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) / S.I. Arbutov, A.V. Volostnov, A.M. Mezhibor, V.I. Rybalko, S.S. Plenok // International Journal of Coal Geology. – 2014. – V. 125. – P. 22–35.
19. Arbutov S.I., Maslov S.G., Plenok S.S. Modes of occurrence of scandium in coals and peats (a review) // Solid Fuel Chemistry. – 2015. – V. 49. – № 3. – P. 167–182.
20. Природа тонштейнов Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С.И. Арбузов, А.В. Волостнов, С.С. Ильенок, В.И. Рыбалко // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 89–97.

21. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbutov, A.M. Mezhibor, D.A. Spears, S.S. Ilenok, M.V. Shal'dybin, E.V. Belaya // *Int. J. of Coal Geology*. – 2016. – V. 152. – P. 99–111.
22. Panguite,  $(\text{Ti}^{4+}, \text{Sc}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ca})_{13}\text{O}_3$ , a new ultra-refractory titania mineral from the Allende meteorite: Synchrotron micro-diffraction and EBSD / C. Ma, O. Tschauer, J.R. Beckett, G.R. Rossman, W. Liu // *American Mineralogist*. – 2012. – V. 97. – P. 1219–1225.
23. Kangite,  $(\text{Sc}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{o})\text{O}_3$ , a new ultra-refractory scandia mineral from the Allende meteorite: Synchrotron micro-Laue diffraction and electron backscatter diffraction / C. Ma, O. Tschauer, J.R. Beckett, G.R. Rossman, W. Liu // *American Mineralogist*. – 2013. – V. 98. – P. 870–878.
24. Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей. – Л.: Наука, 1978. – 262 с.
25. Юдович Я.Э. Распределение элементов в вертикальном профиле угольных пластов // Матер. к 9-му совещанию работников лабораторий геологических организаций. Вып. 7. – Л.: Недра, 1965. – С. 134–142.
26. Юдович Я.Э., Кетрус М.П. Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: Наука, 2002. – 422 с.
27. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal // *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.* – 1981. – № 81–99. – 322 p.
28. Brown H.R., Swaine D.J. Inorganic constituents of Australian coals // *J. Inst. Fuel.* – 1964. – V. 37. – P. 422–440.
29. Swaine D.J. Trace elements in coal. – London: Butterworth&Co, 1990. – 278 p.
30. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China / S. Dai, D. Li, C. Chou, L. Zhao, Y. Zhang, D. Ren, Y. Ma, Y. Sun // *International Journal of Coal Geology*. – 2008. – V. 74. – P. 185–202.
31. Середин В.В., Магазина Л.О. Минералогия и геохимия ископаемой древесины Павловского бурогоугольного месторождения (Приморье) // *Литология и полезные ископаемые*. – 1999. – № 3 – С. 281–286.
32. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil / W. Kalkreuth, M. Holz, M. Kern, G. Machado, A. Mexias, M.B. Silva, J. Willett, R. Finkelman, H. Burger // *International Journal of Coal Geology*. – 2006. – V. 68. – P. 79–116.
33. Hower J.C., Ruppert L.F., Cortland F.E. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky // *International Journal of Coal Geology*. – 1999. – V. 39 (1–3). – P. 141–153.
34. Юдович Я.Э. Грамм дороже тонны. – М.: Наука, 1989. – 160 с.
35. *Минералогическая энциклопедия* / под ред. К. Фрей. – М.: Недра, 1985. – 512 с.
36. Birk D., White J.C. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: element sites, distribution, mineralogy // *International Journal of Coal Geology*. – 1991. – V. 19. – P. 219–251.
37. Qi H., Hu R., Zhang Q. REE Geochemistry of the Cretaceous lignite from Wulantuga Germanium Deposit, Inner Mongolia, Northeastern China // *International Journal of Coal Geology*. – 2007. – V. 71. – P. 329–344.
38. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор / Е.В. Лазарева, С.М. Жмодик, Н.Л. Добрецов, А.В. Толстов, Б.Л. Щербов, Н.С. Карманов, Е.Ю. Герасимов, А.В. Брянская // *Геология и геофизика*. – 2015. – Т. 56. – № 6. – С. 1080–1115.
39. 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.
40. Об условиях осаждения урана из водных растворов по экспериментальным данным / А.В. Коченов, К.Г. Королев, В.Т. Дубинчук, Ю.Л. Медведев // *Геохимия*. – 1977. – № 11. – С. 1711–1716.
41. Формы нахождения урана в углях и торфах Северной Азии / С.И. Арбузов, С.С. Ильенок, А.В. Волостнов, С.Г. Маслов, В.С. Архипов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319. – № 1. – С. 109–115.
42. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 Coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China / S. Dai, D. Ren, C. Chou, S. Li, Y. Jiang // *International Journal of Coal Geology*. – 2006. – V. 66. – P. 253–270.

*Поступила 15.01.2016 г.*

UDC 552.57, 552.52

## MINERAL MODES OF RARE ELEMENTS IN COALS AND ASHES OF COALS OF AZEY DEPOSIT IN IRKUTSK COAL BASIN

Sergey S. Ilenok,

National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: ilenokss@rambler.ru

Sergey I. Arbuzov,

National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: siarbuzov@mail.ru

Relevance of the work is caused by the necessity to obtain new data on the rare metal potential of Azey coal deposit, to develop the techniques for studying the modes of elements occurrence in coals and wastes of coal combustion, and the possibility of further development of methods to extract rare elements from coals and wastes of coal combustion.

**The main aim of the research** is to study the mineral modes of occurrence of rare elements in coals, coal ashes and clay interlayers in coal seams of Azey deposit; to demonstrate the content of the variety of micro-minerals enriched with rare elements in the coals.

**The methods used in the study:** ashing samples at  $800 \pm 15$  °C determining ash content according to the GOST 11022-95; scanning electron microscopy using Hitachi S-3400N microscope with energy dispersive spectrometer Bruker XFlash 4010 for semi-quantitative X-ray analysis.

**The results** of the research indicate the wealth of rare-metal mineralogy of Azey coal deposit. The detailed study of coals of the seam II revealed both minerals which are widespread for coals (zircon, monazite, etc.) and those which are completely unique, such as Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O (Panguite?). The authors have determined the specific feature of the rare-earth mineralization of Azey coal deposits. The fluoro-carbonates (bastnesite?) with authigenic origin are the predominant form of mineral light rare earth elements. In contact with tonstein the significant amount of rare earth phosphates and crystals of baddeleyite was found. Uranium oxides and silicates were revealed both in coal and in tonstein. In all uranium minerals the authors identified zirconium impurity (<5 %). Thorium mineralization is represented by phosphates of rare earths.

### Key words:

Coal, ash of coal, tonstein, rare elements, modes of occurrence, scanning electron microscopy.

The paper was financially supported by the grants of RFBR 16-35-00472 мол\_a, no. 16-55-53122 ГФЕН\_a and no. 16-05-00405 A.

The authors express thanks to Leonid P. Rikhvanov for constructive criticism and ideas for paper improvement.

### REFERENCES

- Seredin V.V. Metalonosnost ugley: usloviya formirovaniya i perspektivy osvoeniya [Metalliferous of coals: conditions of formation and development prospects]. *Ugolnaya baza Rossii. T. VI (Svodniy, zakluchitelniy). Osnovnye zakonomernosti ugleobrazovaniya i razmeshcheniya ugleunosnosti na territorii Rossii* [The base of uranium of Russia. Vol. VI. The main principles of coal formation and location of coal-bearing capacity in Russia]. Moscow, Geoinform-mark Publ., 2004. 779 p.
- Seredin V.V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *Int. J. Coal Geol.*, 201, vol. 94, pp. 67-93.
- Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of rare elements in coals of Siberia]. Tomsk, D-Print Publ. house, 2007. 468 p.
- Yurovskiy A.Z. *Mineralnye komponenty tverdykh goryuchikh iskopaemykh* [The mineral components of solid fuels]. Moscow, Nedra Publ., 1968. 214 p.
- Leonov S.B., Fedotov K.V., Senchenko A.E. Promyshlennaya dobycha zolota iz zoloshlakovykh otvalov teplovykh elektrostantsiy [Industrial gold production of ash and slag dumps of power plants]. *Gorniy zhurnal*, 1998, no. 5, pp. 67-68.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Tsennyye element-primesi v uglakh* [Valuable impurity elements in coal]. Ekaterinburg, UrORAN Press, 2006. 538 p.
- Solodov N.A., Semenov E.I., Burkov V.V. *Geologicheskiy spravochnik po tyazhelym litofilnyim redkim metallam* [Geological guide to lithophilic heavy rare metals]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 438 p.
- Redkie metally na mirovom rynke* [Rare metals on the world market]. Ed. by T.Yu. Usova. Moscow, IMGRE Press, 2008. Vol. 1, 162 p.
- Ugolnaya baza Rossii. T. III. Ugolnye basseyn i mestorozhdeniya Vostochnoy Sibiri* [Russian coal base. Vol. III. The coal basins and deposits in Eastern Siberia]. Moscow, Geoinformatsentr Publ., 2002. 488 p.
- Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 2009, vol. 78, pp. 135-148.
- Kryukova V.N., Vyazova N.G., Latyshev V.P. Raspreделение skandiya v veshchestve ugley Vostochnoy Sibiri [Scandium distribution in the substance of Eastern Siberia coal]. *Khimiya tverdogo topliva*, 2001, no. 3, pp. 73-76.
- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Potseluev A.A., Rikhvanov L.P., Sovetov V.M. Redkozemelnye elementy i skandiy v uglyakh Kuzbassa [The rare-earth elements and scandium in Kuzbass coal]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1997, no. 3, pp. 315 - 326.
- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Potseluev A.A., Rikhvanov L.P. *Redkie elementy v uglyakh Kuzbasskogo basseyna* [Trace elements in coal of the Kuznetsk Basin]. Kemerovo, KPK Press, 2000. 246 p.
- Arbuzov S.I., Ershov V.V., Rikhvanov L.P., Usova T.U., Kyargin V.V., Bulatov A.A., Dubovik N.E. *Redkometallny potentsial ugley Minusinskogo basseyna* [The rare-metal potential of the Minusinsk coal basin]. Novosibirsk, SO RAN Press, 2003. 347 p.



15. Seredin V.V., Arbuzov S.I., Alekseev V.P. Skandienosnye ugli Yakhliinskogo mestorozhdeniya, Zapadnaya Sibir [Scandium-bearing coals of Yakhliinskoe deposit in Western Siberia]. *Doklady RAN*, 2006, vol. 409, no. 5, pp. 677–682.
16. Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Ershov V.V., Rikhvanov L.P., Mironov V.S., Mashenkin V.S. *Geokhimiya i metalonosnost ugley Krasnoyarskogo kraya* [Geochemistry and metal contents of the Krasnoyarsk Territory coal]. Tomsk, STT Press, 2008. 300 p.
17. Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Mashenkin V.S., Mezhibor A.M. Skandiy v uglakh Severnoy Azii (Sibir, rossiyskiy Dalniy Vostok, Mongoliya, Kazakhstan) [Scandium in the coals of North Asia (Siberia, the Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan)]. *Geologiya i geofizika*, 2014, vol. 55, no. 11, pp. 1649–1660.
18. Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Mezhibor A.M., Rybalko V.I., Ilenok S.S. Scandium (Sc) geochemistry in coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran). *International Journal of Coal Geology*, 2014, vol. 125, pp. 22–35.
19. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Ilenok S.S. Modes of occurrence of scandium in coals and peats (A review). *Solid Fuel Chemistry*, 2015, vol. 49, pp. 167–182.
20. Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Ilenok S.S., Rybalko V.I. Priroda tonshteynov Azeyskogo mestorozhdeniya Irkutskogo ugolnogo basseyna [Nature of tonsteins of Azeyskoe deposit in Irkutsk coal basin]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 89–97.
21. 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). *Int. J. of Coal Geology*, 2016, vol. 152, pp. 99–111.
22. Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Rossman G.R., Liu W. Panguite, (Ti<sup>4+</sup>, Sc, Al, Mg, Zr, Ca)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, a new ultra-refractory titania mineral from the Allende meteorite: Synchrotron micro-diffraction and EBSD. *American Mineralogist*, 2012, vol. 97, pp. 1219–1225.
23. Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Rossman G.R., Liu W. Kangite, (Sc, Ti, Al, Zr, Mg, Ca, O)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a new ultra-refractory scandia mineral from the Allende meteorite: Synchrotron micro-Laue diffraction and electron backscatter diffraction. *American Mineralogist*, 2013, vol. 98, pp. 870–878.
24. Yudovich Ya.E. *Geokhimiya iskopaemykh ugley* [Geochemistry of coals]. Leningrad, Nauka Publ., 1978. 262 p.
25. Yudovich Ya.E. Raspredelenie elementov v vertikalnom profile ugolnykh plastov [The distribution of elements in coal seams section]. *Materialy k devyatomu soveshchaniyu rabotnikov laboratoriy geologicheskikh organizatsiy* [Proc. 9th meeting of the geological laboratory workers organizations]. Leningrad, Nedra Publ., 1965. Iss. 7, pp. 134–142.
26. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Neorganicheskoe veshchestvo ugley* [Coal inorganic substance]. Ekaterinburg, Nauka Publ., 2002. 422 p.
27. Finkelman R.B. *Modes of occurrence of trace elements in coal*. U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. No. 81–99, 322 p.
28. Brown Kh.R., Swaine D.J. Inorganic constituents of Australian coals. *J. Inst. Fuel*, 1964, vol. 37, pp. 422–440.
29. Swaine D.J. *Trace elements in coal*. London, Butterworth&Co, 1990. 278 p.
30. Dai S., Li D., Chou C., 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, vol. 74, pp. 185–202.
31. Seredin V.V., Magazina L.O. Mineralogiya i geokhimiya iskopaemoy drevesiny Pavlovskogo burougnolnogo mestorojdeniya (Primorye) [Mineralogy and geochemistry of fossil wood of Pavlovsk lignite deposit (Primorye)]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1999, no. 3, pp. 281–286.
32. Kalkreuth W., Holz M., Kern M., Machado G., Mexias A., Silva M.B., Willett J., Finkelman R., Burger H. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 2006, vol. 68, pp. 79–116.
33. Hower J.C., Ruppert L.F., Cortland F.E. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 1999, vol. 39 (1–3), pp. 141–153.
34. Yudovich Ya.E. *Gramm dorozhe tonny* [Gram is more expensive than a ton]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 160 p.
35. *Mineralogicheskaya entsiklopediya* [Mineralogical encyclopedia]. Ed. by K. Frey. Moscow, Nedra Publ., 1985. 512 p.
36. Birk D., White J.C. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: element sites, distribution, mineralogy. *International Journal of Coal Geology*, 1991, vol. 19, pp. 219–251.
37. Qi H., Hu R., Zhang Q. REE Geochemistry of the Cretaceous lignite from Wulantuga Germanium Deposit, Inner Mongolia, Northeastern China. *International Journal of Coal Geology*, 2007, vol. 71, pp. 329–344.
38. Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Dobretsov N.L., Tolstov A.V., Scherbov B.L., Karmanov N.S., Gerasimov E.Yu., Bryanskaya A.V. Glavnye rudoobrazuyushchie mineraly anomalno bogatykh rud mestorozhdeniya Tomtor [The main ore-forming minerals of abnormally rich ore of Tomtor deposit]. *Geologiya i Geofizika*, 2015, vol. 56, no. 6, pp. 1080–1115.
39. Seredin V.V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits. *International Journal of Coal Geology*, 1996, vol. 30, pp. 101–129.
40. Kochenov A.V., Korolev K.G., Dubinchuk V.T., Medvedev Yu.L. Ob usloviyakh osazhdeniya urana iz vodnykh rastvorov po eksperimentalnym dannym [Conditions for uranium deposition from aqueous solutions by the experimental data]. *Geokhimiya*, 1977, no. 11, pp. 1711–1716.
41. Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Volostnov A.V., Maslov S.G., Arkhipov V.S. Formy nakhozhdeniya urana v ugl'yakh i torfakh Severnoy Azii [The forms of uranium in the coal and peat of Northern Asia]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2001, vol. 319, no. 1, pp. 109–115.
42. Dai S., Ren D., Chou C., Li S., Jiang Y. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 Coal (Pennsylvanian) in the Jungar Coalfield, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 2006, vol. 66, pp. 253–270.

Received: 15 January 2015.