УДК 552.576.1+550.428:550.4.02

ЛОКАЛИЗАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ)

© 2022 г. В. И. Радомская^{1,*}, Л. П. Шумилова^{1,**}, Л. П. Носкова¹, член-корреспондент РАН А. П. Сорокин¹, Л. М. Павлова¹, В. В. Иванов²

Поступило 30.08.2022 г. После доработки 09.09.2022 г. Принято к публикации 09.09.2022 г.

Изучены формы нахождения и особенности локализации редкоземельных элементов в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Амурская область). Установлено, что концентратором лантаноидов, иттрия и скандия в миоценовых бурых углях являются гуминовые кислоты. Доля редкоземельных элементов во фракции, связанной с гуминовым веществом, достигает 90%, за исключением скандия, содержание которого составляет 74%. Доля скандия в составе алюмосиликатных минеральных образований (глинистых и др.) достигает 22%. Содержание лантаноидов и иттрия в ионообменной, силикатной и дисульфидной формах не превышает 5% от валового. По результатам аналитической сканирующей электронной микроскопии установлено, что минеральная часть угля представлена в основном труднорастворимыми фосфатными минералами. Угли месторождения могут служить легко обогатимым источником редкоземельных элементов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, миоценовые угли, выщелачивание, Сергеевское месторождение

DOI: 10.31857/S2686739722601776

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют собой группу из 15 лантаноидов (от лантана до лютеция), скандия и иттрия. Для всех элементов этой группы характерны схожие химические свойства за счет одинаковой структуры внешних электронных оболочек и небольшого различия в радиусах атомов и ионов. РЗЭ редко встречаются в концентрированных и экономически пригодных для использования видах. Основными источниками РЗЭ для промышленного извлечения являются карбонатиты, щелочные магматические системы, ионно-адсорбционные месторождения глин и монацит-ксенотим-содержащие россыпные месторождения [1]. Ведущим производителем РЗЭ является Китай [2], обеспечивающий более 93% мировой потребности редкоземельными элементами. Лантаноиды широко применяются в

современных технологиях. поэтому спрос на них в промышленности и других областях народного хозяйства значительно увеличился. В последние годы, в связи с высокими ценами на эти металлы на международном рынке, интенсифицирован поиск новых альтернативных источников РЗЭ для их извлечения, среди которых перспективными считаются угли некоторых месторождений. Формы и характер локализации РЗЭ в углях до настоящего времени изучены недостаточно. Накопление информации по этим вопросам позволит прогнозировать потенциальные источники этих элементов, а также получить данные, необходимые для разработки эффективных технологий их извлечения. К слабо исследованным в отношении форм локализации РЗЭ относятся угольные залежи Дальнего Востока и практически не изучены миоценовые бурые угли. Авторами были исследованы уровни содержаний, формы нахожления и особенности локализации РЗЭ в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Приамурье).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сергеевское буроугольное месторождение расположено в 60 км от Благовещенска в юго-западной части Зейско-Буреинского осадочного бассейна и приурочено к северо-западному борту

¹Институт геологии и природопользования

Дальневосточного отделения Российской академии наук, Благовещенск, Россия

²Дальневосточный геологический институт

Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

^{*}E-mail: radomskaya@ascnet.ru

^{**}*E-mail: shumilova.85@mail.ru*

одноименного прогиба [3]. Для исследования использовали объединенную из 8 бороздовых пробу угольного пласта мощностью 4.5 м.

Для определения роли органического и минерального вещества в концентрировании РЗЭ уголь был разделен на составляющие: воски (В), смолы (С), гуминовые кислоты (ГК) и неорганический остаток (НОС) согласно [3, 4]. Выход фракций группового состава (в % на сухой уголь) составил: воски – 5.59; смолы – 8.04; гуминовые кислоты – 64.5; неорганический остаток угля – 21.87.

РЗЭ в углях встречаются в виде собственных минералов (карбонатов, фосфатов, силикатов, сульфатов), а также могут быть адсорбированы на поверхности различных минералов или образовывать соединения с органическим веществом углей [5]. Для определения фракционного состава соединений РЗЭ был применен метод последовательной химической экстракции, который широко используется для определения форм соединений элементов в твердых веществах, в частности, в углях, почвах, донных отложениях, отходах и т.д. [5–9]. На исследуемое вещество последовательно воздействуют различными реагентами, имеющими сродство к определенным формам соединений, что обусловливает их деление на фракции. Этот метод дает достаточно надежную количественную информацию о формах нахождения элементов в субстратах.

Для определения фракционного состава РЗЭ в углях Сергеевского месторождения была проведена четырехстадийная экстракция по [5]. При обработке угля 1 М ацетатом аммония (NH₂Ac) были выделены обменные формы РЗЭ; 3 М соляной кислотой – карбонатные и моносульфидные формы, а также связанные с органическим веществом; концентрированной плавиковой кислотой разрушали силикатные минералы РЗЭ; 2 М азотной кислотой – фракции, связанные с дисульфилами. Тверлый осадок после всех этапов экстрагирования был отнесен к нерастворимым соединениям РЗЭ. Экстракцию на каждом этапе проводили при комнатной температуре в течение 18 ч, при соотношении Т:Ж = 1:13. Твердый остаток после каждой стадии отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре и использовали на следующем этапе. Содержание РЗЭ (%) в каждой фракции определяли расчетным методом по разнице концентраций элементов в твердых остатках.

Одностадийную экстракцию 1 М HCl проводили при комнатной температуре при времени контакта 1 и 24 ч при периодическом перемешивании и соотношении T:Ж = 1:10.

Элементный состав твердых остатков и фильтратов определяли в ИПТМ РАН (г. Черноголовка) масс-спектральным (X-7, "Thermo Elemental", США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, "Thermo Jarrell Ash", США) с индуктивно связанной плазмой методами анализа.

Морфометрические и элементные исследования угольных компонентов выполняли в лаборатории микро- и наноисследований Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LYRA 3 XMH с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) AZtec X-Max 80 Standard и программным обеспечением AZtec-Feature для автоматизированного поиска, классифицирования и анализа разного рода минеральных фаз. Напыление образцов осуществлялось платиной.

Содержание неорганического углерода определяли на анализаторе ТОС-L с модулем SSM-5000A ("Shimadzu", Япония) в ЦКП "Амурский центр минералого-геохимических исследований" ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кларк для углей по содержанию РЗЭ составляет 69 г/т [10]. Среднее содержание РЗЭ в углях разных стран различается, так угли Китая и США содержат 171 и 66 г/т соответственно [11, 12]. Есть несколько месторождений угля Приморья и Кузбасса, которые имеют высокие средние содержания РЗЭ (500–1000 г/т) и максимальные (до 1500–2000 г/т) [13, 14].

Суммарное содержание РЗЭ в исследуемом образце угля составляет 97.4 мг/кг, что в полтора раза превышает среднемировое значение угля. Содержание легких редкоземельных элементов (ЛРЗЭ) достигает 74.6 мг/кг. Концентрации La, Ce, Pr и Nd равны 17, 36.3, 3.7 и 14.2 мг/кг соответственно. Содержание 8 тяжелых редкоземельных элементов (ТРЗЭ) составляет 7.7 мг/кг, а Y – 11.6 мг/кг. Соотношение ЛРЗЭ/ТРЗЭ равно 9.7.

Высокие содержания РЗЭ в углях месторождения Сергеевское предполагают наличие концентраторов этих элементов. В табл. 1 приведены количественные показатели РЗЭ во фракциях группового состава бурого угля данного месторождения.

Согласно полученным данным, главным концентратором РЗЭ в углях Сергеевского месторождения, с учетом выхода продуктов экстракции угля, являются гуминовые кислоты, что согласуется с данными [15]. Второе место по содержанию РЗЭ занимает неорганический остаток угля. Доля РЗЭ в гуминовых кислотах в 1.6 раза выше, чем в нерастворимом остатке угля. Самый минимальный вклад в содержание РЗЭ для гуминовых кислот отмечен для La, а максимальный для Sc, Sm и Eu. Для НОС картина прямо противоположная. Следует отметить, что результаты определения РЗЭ в

Элемент	Исходный уголь	Гуминовые кислоты	Воски	Смолы	Неорганический остаток угля	
Sc	3.58	4.3/77.03	<0.1/0.08	<0.1/0.11	3.7/22.69	
Y	11.6	1.6/56.68	0.27/0.80	<0.006/0.01	3.6/42.25	
La	17	2.4/50.81	0.34/0.62	<0.001/0.001	6.8/48.53	
Ce	36.3	6.4/55.96	0.72/0.54	<0.002/0.001	14.7/43.50	
Pr	3.7	0.76/58.33	0.080/0.54	<0.0004/0.002	1.6/41.67	
Nd	14.2	3.5/63.31	0.34/0.53	<0.001/0.001	5.9/36.13	
Sm	2.8	0.83/69.23	0.076/0.55	<0.0009/0.01	1.1/30.77	
Eu	0.57	0.15/71.43	0.014/0.57	<0.0008/0.02	0.2/31.43	
Gd	2.5	0.56/66.67	0.062/0.65	<0.0006/0.004	0.82/33.33	
Tb	0.3	0.076/64.47	0.009/0.66	<0.0007/0.04	0.12/34.21	
Dy	2.1	0.41/63.41	0.052/0.71	<0.0006/0.005	0.69/36.59	
Но	0.33	0.072/61.84	0.010/0.66	<0.0008/0.04	0.13/36.84	
Er	1.1	0.22/63.64	0.028/0.73	<0.0004/0.01	0.36/35.91	
Tm	0.13	0.031/62.50	0.004/0.63	<0.0006/0.06	0.056/37.50	
Yb	1.1	0.24/66.67	0.030/0.71	<0.0006/0.01	0.38/34.58	
Lu	0.12	0.032/63.64	0.004/0.61	<0.0005/0.06	0.054/36.36	

Таблица 1. Распределение РЗЭ в различных типах органического вещества угля и нерастворимом остатке (числитель – концентрация РЗЭ во фракции угля, мг/кг; знаменатель – выход РЗЭ во фракции группового состава бурого угля)

компонентах угля занижены, так как суммарное содержание РЗЭ в компонентах угля ниже по сравнению с содержанием в исходном угле, что обусловлено потерями в процессе экстракции. При выделении ГК уголь обрабатывали щелочным раствором пирофосфорнокислого натрия и 1% раствором едкого натрия, поэтому часть РЗЭ из гуминовых кислот может переходить в раствор. Кроме того, РЗЭ могут быть связаны с фульвокислотами, которые не были выделены и переходят в раствор при выделении гуминовых кислот. Однако это не опровергает того факта, что большая часть РЗЭ в исследуемом угле связана с гуминовыми кислотами.

На аналитическом сканирующем микроскопе в порошковых пробах угля не выявлено минеральных зерен, содержащих РЗЭ. Вероятнее всего, в угле минеральные частицы, содержащие РЗЭ, экранированы органической матрицей. В неорганическом остатке угля минералы РЗЭ были обнаружены с размером мелких зерен 1.5– 7.5 мкм (рис. 1). Как известно, минералы, содержащие РЗЭ, подразделяются на две группы: собственные минералы РЗЭ и минералы, в которых РЗЭ присутствуют как примесные элементы. В состав большинства минералов РЗЭ преимущественно входят элементы легкой цериевой группы, но наиболее ценными являются элементы тяжелой иттриевой группы.

Результаты СЭМ–ЭДС-исследований показали, что в среднем для НОС содержание элементов цериевой группы в минералах преобладает над иттриевой примерно в 5 раз. Обнаружены собственные минералы РЗЭ: фосфаты металлов цериевой подгруппы – по составу близкие к монациту, и иттриевой подгруппы – по составу близкие к ксенотиму. Содержание редкоземельных элементов в монаците, в пересчете на оксиды La, Ce, Pr, Nd, Sm и Gd, варьировало от 21.24% до 62.11%, из них на долю элементов иттриевого ряда приходилось 1.24-1.30%. Химический состав монацита не постоянный, часто монацит содержит различные примеси, из которых главнейший ThO₂ (табл. 2, рис. 1). В минерале иттриевой подгруппы содержание тяжелых редкоземельных элементов составляло 46.45%. Таким образом, согласно данным СЭМ-ЭДС-анализа, редкоземельные элементы в неорганическом остатке угля в первую очередь связаны с фосфатами.

В подтверждение того, что формы присутствия РЗЭ в составе углей могут быть разнообразными, в ходе последовательного выщелачивания из исследуемых углей были выделены обменные, карбонатные, моносульфидные и связанные с гуминовыми кислотами фракции, а также силикатные, дисульфидные и нерастворимые формы элементов в углях. На рис. 2 представлен процентный выход различных форм РЗЭ. Характер выщелачивания РЗЭ в целом схож.

РЗЭ практически не экстрагируются ацетатом аммония, степень их извлечения минимальная и составляет всего 1–2%. Это указывает на то, что группа непрочно связанных соединений РЗЭ в углях мала. Соляной кислотой извлекается 82– 90% РЗЭ, кроме Sc, выщелачивание, которого составляет 74%. Большая часть РЗЭ, экстрагируеЭлектронное изображение 1615



2.5 мкм

Рис. 1. СЭМ-изображения в отраженных электронах и ЭДС-спектры состава мелких зерен фосфатов (а – ксенотим, б – монацит) редкоземельных элементов в неорганическом остатке угля.



- 🛙 Карбонатные, моносульфидные, связанные с органическим веществом фракции
- Обменные формы



Оксил	Номер микрозерна (соответственно спектра)								
Оксид	36	4	39	40	42	6	1	20	
Al_2O_3	36.93	13.06		3.03	11.29	7.74	9.01	6.22	
SiO ₂	9.76	14.86	1.49	4.08	11.87	8.08	9.48	7.54	
P_2O_5	26.08	25.48	34.38	33.85	29.29	18.71	31.07	30.87	
SO ₃	0.86	_	_	_	_	_	_	_	
Y_2O_3	_	_	_	_	_	_	_	7.54	
La_2O_3	5.92	9.15	13.12	14.28	5.73	16.18	6.79	_	
Ce_2O_3	11.71	22.09	29.54	30.04	19.87	32.38	16.43	_	
Pr_2O_3	_	_	3.12	1.84	2.18	2.27	1.61	_	
Nd_2O_3	3.71	10.23	12.58	10.76	15.30	9.87	10.38	_	
Sm_2O_3	_	_	1.61	_	2.34	1.41	1.66	_	
Gd_2O_3	_	_	_	_	1.30	_	1.24	30.87	
Dy_2O_3	_	_	_	_	_	_	_	6.89	
Ho ₂ O ₃	_	_	_	_	_	_	_	1.21	
Er_2O_3	_	_	_	_	_	_	_	4.06	
Yb ₂ O ₃	—	—	_	_	_	_	_	3.42	
ThO ₂	0.62	3.70	3.08	2.12	1.30	_	10.39	_	

Таблица 2. Результаты ЭДС-анализа монацита и ксенотима в неорганическом остатке угля, мас. %

держание неорганического углерода в исследуемом угле ниже предела обнаружения, что свидетельствует о малосущественной доле фракции РЗЭ, связанной с карбонатами. В эту фракцию также входят РЗЭ в составе оксидов и моносульфидов. Незначительное количество РЗЭ извлекается плавиковой кислотой – от 0 до 4.5%. За исключением скандия, его вышелачивание достигает 22%, что указывает на его связь с силикатными минералами. такими как глины. Азотной кислотой также извлекается незначительное количество РЗЭ - 0.22-5.1%. По мнению [5], РЗЭ, вышелачиваемые азотной кислотой, почти наверняка связаны с фосфатными минералами, поэтому нами также оценивались характеристики последовательного извлечения фосфора. По содержанию фосфора в твердом остатке после экстрагирования было установлено, что порядка 73% фосфора от валового содержания извлекается соляной и плавиковой кислотами. После обработки азотной кислотой содержание фосфора в твердом осадке практически не изменилось. Вероятнее всего, кислотами растворяются соб-

мых соляной кислотой, связана с гуминовыми

кислотами согласно групповому составу исследуемого угля. По данным элементного анализа со-

Примечание. "-" – не обнаружено.

Таблица 3. Результаты ЭДС-анализа минералов РЗЭ в нерастворимом остатке угля после выщелачивания по данным микрозондового анализа, %

Оксид	Номер спектра										
	38	24	33	46	23	18	30	14	41	45	28
Al ₂ O ₃	20.75	1.57	32.79	1.57	35.51	_	39.91	_	_	_	35.72
SiO ₂	39.51	2.89	2.62	1.02	_	2.55	_	_	_	_	_
P_2O_5	_	30.29	30.02	27.25	32.48	_	32.02	34.46	35.52	35.35	33.04
SO ₃	—	_	1.98	1.60	2.79	7.22	_	—	—	1.34	_
F	_	_		_	_	7.87	_	_	_	_	_
CaO	13.48	0.62	0.37	_	0.90	0.59	0.24	_	_	_	-
FeO	14.16	_	0.34	-	-	_	—	-	_	3.07	-
Y_2O_3	—	_	_	—	—	—	_	40.34	47.33	47.92	_
La ₂ O ₃	2.98	15.44	7.16	57.86	5.73	23.58	5.63	—	—	—	9.01
Ce ₂ O ₃	6.19	30.53	14.74	—	12.68	38.33	12.30	—	—	—	20.55
Pr ₂ O ₃	_	—	1.31	4.66	1.41	2.49	1.41	_	_	—	-
Nd_2O_3	1.83	12.25	4.60	—	4.61	12.31	4.90	—	—	—	1.68
Sm_2O_3	_	—	—	_	—	—	—	1.20	—		1.24
Gd_2O_3	—	—	—	—	—	_	—	6.03	—	2.65	4.35
Dy_2O_3								9.62		4.77	6.04
Er_2O_3	—	—	—	—	—	_	—	4.92	—	2.85	3.13
Yb ₂ O ₃	_	_	_	_	_	_		3.42	_	2.05	2.38
ThO ₂	0.92	6.41				5.06	_				5.06
WO ₃	—	—	3.88	—	—	—	—	—	—	—	—
MoO ₃	—	—		—	—	—	3.60	—	—	—	—

Примечание. "-" - не обнаружено.



Рис. 3. Извлечение РЗЭ в зависимости от времени контакта угля с 1 М НСІ.

ственно минералы фосфора, типа апатитов, либо незначительное количество нанозернистых фосфатов РЗЭ, которые имеют гораздо большую площадь поверхности и легче подвергаются воздействию кислот, чем крупные минеральные зерна.

В угле в среднем около 6% РЗЭ находятся в виде нерастворимых форм, которые не выщелачивались даже сильными кислотами. С помощью ПО модуля AZtecFeature при СЭМ-ЭДС сканировании площади порошковой пробы в течение 7 ч были обнаружены частицы, обогащенные РЗЭ. В табл. 3 приведены номера спектров СЭМ-ЭДС-анализа, которые показывают, что оставшиеся в нерастворимом твердом остатке РЗЭ связаны с фосфатными или силикатными минералами. При этом все частицы, содержащие ТРЗЭ, связаны только с фосфатами, в отличие от ЛРЗЭ, которые связаны с фосфатами, силикатами и фторидами. Как видно из табл. 3, частицы с ТРЗЭ содержали больше фосфора (33-35.5%) по сравнению с минералами ЛРЗЭ (27-32%). Одна из этих частиц содержала фтор (спектр 18), который не мог быть результатом заражения на стадии обработки плавиковой кислотой, так как после каждого этапа выщелачивания, твердый осадок тщательно промывали дистиллированной водой. По всей видимости, это бастнезит. Другая частица относилась к алюмосиликатам легких РЗЭ (спектр 38). Таким образом, РЗЭ в нерастворимом остатке угля находятся в основном в виде фосфатных минералов, которые обычно плохо выщелачиваются кислотами.

На основании определения форм соединений РЗЭ можно заключить, что в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения основная часть РЗЭ связана с гуминовыми кислотами, которые являются концентраторами РЗЭ на ранней стадии углефикации органического вещества. РЗЭ образуют с гуминовыми кислотами либо комплексы с функциональными группами, либо соли [16], которые хорошо растворимы в кислой среде.

Было проведено дополнительное выщелачивание исследуемого угля более разбавленной 1 М соляной кислотой при разном времени контакта. Результаты экстракции явственно демонстрируют, что большая часть РЗЭ в бурых углях вымывается разбавленной HCl. За 1 ч в раствор переходило от 61 до 79% РЗЭ, что еще раз подтверждает преимущественную связь РЗЭ с ГК. Исключение составляет скандий (рис. 3), максимальная степень извлечения которого 1 М HCl равна 30%. С увеличением времени контакта до 24 ч при периодическом перемешивании было получено более высокое извлечение РЗЭ. Степень извлечения лантаноидов составила 81-89%. Следовательно, угли Сергеевского месторождения могут служить легко обогатимым источником РЗЭ.

Таким образом, на основании данных последовательного химического выщелачивания в бурых углях Сергеевского месторождения преобладают подвижные формы РЗЭ, связанные с гуминовыми кислотами. Доля этой фракции РЗЭ достигает 90%, за исключением скандия, который не только связан с ГК, но в заметных количествах входит в состав силикатных минеральных форм. Содержание РЗЭ в ионообменной, силикатной, дисульфидной и нерастворимой фракциях не превышает 7%. По результатам электронной микроскопии установлено, что минеральная часть угля представлена в основном труднорастворимыми фосфатными минералами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00116, https://rscf.ru/ project/22-27-00116/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Y., Blokhin M.G., Zarubina N.V., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian far east, north China, Mongolia and Kazakhstan) // International journal of Coal Geology. 2019. V. 206. P. 106–120.
- Brown T.J., Idoine N.E., Wrighton C.E., Raycraft E.R., Hobbs S.F., Shaw R.A., Everett P., Kresse C., Deady E.A., Bide T. World mineral production 2014 – 18. British Geological Survey, 2020. 92 p. (website version).
- 3. *Носкова Л.П., Сорокин А.П.* Геохимическое исследование органического вещества угля Сергеевского буроугольного месторождения // Химия твердого топлива. 2020. № 3. С. 3–13.
- Носкова Л.П. Экстракционная переработка низкокалорийного угля // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2012. № 9 (68). С. 195–201.
- Finkelman R.B., Palmer C.A., Wan P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal // International Journal of Coal Geology. 2018. V. 185. P. 138– 160.
- Водяницкий Ю.Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль (аналитический обзор) // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1190–1199.
- Radomskaya V.I., Radomskii S.M., Pavlova L.M., Gusev M.N. The first experience of studying the fraction distribution of heavy metals in sediments of the Zeya river basin (Far East, Russia) // Water, Air, & Soil Pollution. 2016. V. 227. № 12. P. 438.

- 8. Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Shumilova L.P., Voropaeva E.N., Osipova N.A. Predictive assessment of toxicants' migration from technogenic gold-mining wastes (case study of the tailings management facility of Tokur mill, Amur region, Russia) // Environmental Earth Sciences. 2021. T. 80. № 23.
- 9. *Pan J., Zhou C., Tang M., et al.* Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure // Fuel. 2019. V. 237. P. 555–565.
- 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.
- Dai S., Ren D., Chou C.-L., 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.
- 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.
- 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.
- Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П. Формы соединения редкоземельных элементов в углях // Химия твердого топлива. 1999. № 3. С. 91–99.
- 15. Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенок С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г. Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях северной Азии (обзор) // Химия твердого топлива. 2019. № 1. С. 3–25.
- Eskenazy G.M. Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach // International Journal of Coal Geology. 1999. V. 38. P. 285–295.

LOCALIZATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE COALS OF THE SERGEEVSKOYE DEPOSIT (PRIAMURIE)

V. I. Radomskaya^{*a*,#}, L. P. Shumilova^{*a*,##}, L. P. Noskova^{*a*}, Corresponding Member of the RAS A. P. Sorokin^{*a*}, L. M. Pavlova^{*a*}, and V. V. Ivanov^{*b*}

^aInstitute of Geology and Nature Management Far East Branch Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russian Federation

^bFar East Geological Institute Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

[#]E-mail: radomskaya@ascnet.ru

##E-mail: shumilova.85@mail.ru

The forms of occurrence and features of localization of rare-earth elements in Miocene brown coals of the Sergeevskoe deposit (Amur region) were studied. It has been established that the concentrator of lanthanides, yttrium and scandium in the Miocene brown coals is humic acids. The fraction of rare-earth elements in the fraction associated with humic matter reaches 90%, except for scandium, which content is 74%. The share of scandium in aluminosilicate mineral formations (clayey, etc.) reaches 22%. The content of lanthanides and yttrium in ion-exchange, silicate and disulfide forms does not exceed 5% of the bulk. According to the results of electron microscopy, it was found that the mineral part of the coal is represented mainly by hard-soluble phosphate minerals. The coals of the deposit can serve as an easily enriched source of rare-earth elements.

Keywords: leaching, rare earth elements, Miocene coals, Sergeevskoe deposit

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 507 № 2 2022