

УДК 552.42: 553.97

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОРФАХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Арбузов Сергей Иванович¹,
siarbuzov@mail.ru

Маслов Станислав Григорьевич¹,
maslovsg@tpu.ru

Ильенок Сергей Сергеевич¹,
ilenokss@rambler.ru

Перегудина Елена Владимировна¹,
pere-elena@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы обусловлена необходимостью определения природы и разработки моделей накопления редкоземельных элементов в торфах и углях для прогнозирования и выявления редкометалльного оруденения в угленосных отложениях, а также необходимостью получения всеобъемлющей информации в связи с комплексным использованием торфа в сельскохозяйственном производстве.

Цель работы: изучить формы нахождения и оценить баланс форм нахождения редкоземельных элементов в торфах Западной Сибири; оценить роль органического и минерального вещества в накоплении редкоземельных элементов в верховом и низинном торфе и на этой основе определить природу накопления лантаноидов в торфах.

Методы исследования: разделение торфа на групповые составляющие по методу Инсторфа: битумы, водорастворимые и легкогидролизующие вещества, гуминовые и фульвокислоты, негидролизующий остаток, и изучение содержания в них редкоземельных элементов методом инструментального нейтронно-активационного анализа; расчет баланса РЗЭ по фракциям группового состава; сканирующая электронная микроскопия с применением микроскопа Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Bruker XFlash 4010 для изучения минеральных форм.

Результаты. Выделены и изучены групповые составляющие торфов Западной Сибири. Установлено, что в торфах основная масса РЗЭ связана с фракцией легкогидролизующих и водорастворимых веществ и с органическим веществом. На фракцию легкогидролизующих и водорастворимых веществ приходится от 40 до 80 % от валового содержания РЗЭ в торфе. В гуминовых кислотах сосредоточено 10...30 % от суммы РЗЭ. Минеральное вещество в торфе играет второстепенную роль в накоплении лантаноидов. В целом в балансе редкоземельных элементов в торфе на минеральное вещество приходится не более 25 %. Среди минеральных форм РЗЭ в торфах преобладают фосфаты (монацит, гойяцит, ксенотим) и циркон. Отмечено разделение лантаноидов во фракциях группового состава торфа. Фракция водорастворимых и легкогидролизующих веществ относительно обогащается легкими редкими землями, а гуминовые вещества – тяжелыми.

Ключевые слова:

Торф, Западная Сибирь, редкоземельные элементы, формы нахождения, условия накопления.

Введение

Формы нахождения химических элементов являются важным показателем условий образования торфяных залежей, природы формирования в них геохимических аномалий, важным фактором, позволяющим оценить условия накопления элементов-примесей в углях на ранних стадиях углеобразовательного процесса.

Формы нахождения редких элементов в торфах, в отличие от углей, практически не изучены. Исследование лантаноидов в торфах долгое время было ограничено низкими их содержаниями и отсутствием аналитических методов с достаточно низкими пределами обнаружения – на уровне 10^{-5} – 10^{-6} %. Проблема определения форм нахождения элементов-примесей в торфе заключается не только в сложности распознавания отдельных их видов, но и в необходимости оценки соотношения (баланса) разных форм в конкретных типах торфа. Имеется весьма ограниченная информация о формах лантаноидов в торфе [1].

В настоящей работе сделана попытка обобщения полученных авторами представительных данных по формам нахождения лантаноидов в торфах различных месторождений Западной Сибири.

Методика исследований

Формы нахождения редкоземельных элементов (РЗЭ) изучены с применением комплекса методов.

Для исследования роли органического и минерального вещества в концентрировании лантаноидов использованы стандартные методики разделения торфа на групповые составляющие. Групповой состав торфа изучали путем последовательной экстракции битумов, водорастворимых и легкогидролизующих веществ (ВРВ и ЛГВ), а также выделения гуминовых кислот (ГК), фульвокислот (ФК) и лигнино-целлюлозного остатка (ЛЦО) по методике Инсторфа [2]. Битумы извлекались путем экстракции из исходной пробы бензолом и спирто-толуольным раствором. Для извлечения ВРВ и ЛГВ

остаток обрабатывался слабым 4%-м раствором HCl в течение 5 часов на водяной бане. Нерастворимый остаток обработан 0,1N раствором NaOH на кипящей водяной бане в течение 1 часа при температуре 100 °С. После трехкратной обработки получали раствор смеси гуматов Na. Добавление соляной кислоты обуславливало замещение ионов Na⁺ ионами H⁺ и выпадение в осадок гуминовых кислот. Фульвокислоты при этом оставались в растворе. Раствор выпаривали с целью дальнейшего изучения. Часть массы полученных продуктов группового анализа использовали для определения содержания лантаноидов, другая часть озолялась при T=800 °С для определения зольности и получения золы для исследований. Определение содержания лантаноидов в гуминовых веществах проводилось для контроля. При расчетах баланса содержание элементов в гуминовых веществах определялось методом баланса по разнице содержаний в исходной пробе и в нерастворимом остатке.

Во всех групповых составляющих торфа исследовано содержание La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb и Lu и выполнены балансовые расчеты. Выделенные фракции изучались методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университе-

та (ТПУ) (аналитик А.Ф. Судыко). Облучение проб потоком нейтронов выполнено на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т Физико-технического института ТПУ. Контроль качества осуществляли параллельным исследованием исходной пробы и ее зольного остатка, полученного при озолении пробы при 800 °С, а также путем использования стандартных образцов сравнения. Всего изучен групповой состав 21 пробы торфа.

Зольность исходных проб торфа и содержание в них лантаноидов показаны в табл. 1.

Минеральные формы нахождения РЗЭ в отдельных пробах торфа изучались в Международном инновационном научно-образовательном центре «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» с энергодисперсионным спектрометром «Bruker XFlash 4010». Эта методика позволяет идентифицировать и визуализировать минеральные формы микронной и нанометровой размерности, а также определять их элементный состав. Исследовано 15 образцов из торфяных залежей Березовая Грива, Колпашевского и Васюганского месторождений.

Выбранный комплекс аналитических методов позволяет с высокой надежностью оценить формы нахождения и условия концентрирования лантаноидов в углях.

Таблица 1. Содержание лантаноидов и зольность исходных проб торфа

Table 1. Lanthanides content and ash content of the initial samples of peat

Месторождение Deposit	Проба (*) Sample (*)	Ad, %	Содержание элементов, г/т Element content, ppm						
			La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Полуденовское/Poludenovskoe	679-2 (В)	1,4	0,75	2,5	0,14	0,069	0,012	0,048	0,018
Васюганское-5/Vasyuganskoe-5	397-1 (В)	1,9	1,45	2,9	0,18	0,06	0,019	0,081	0,012
	397-2 (П)	4,0	1,55	4,1	0,25	0,07	0,082	0,16	0,025
	397-3 (П)	5,1	1,59	3,9	0,24	0,07	0,058	0,12	0,016
	397-4 (П)	7,2	1,67	4,4	0,27	0,11	0,066	0,15	0,023
	397-5 (В)	3,3	1,13	3,0	0,19	0,06	0,041	0,085	0,016
	397-6 (П)	7,1	2,14	5,5	0,38	0,11	0,096	0,19	0,029
	397-7 (В)	1,5	1,05	2,5	0,17	0,05	0,024	0,10	0,019
Васюганское-22/Vasyuganskoe-22	397-9 (В)	1,3	1,04	2,4	0,24	0,05	0,031	0,11	0,023
	397-9-1 (В)	2,0	0,73	1,74	0,12	0,057	0,014	0,049	0,014
	397-11 (Н)	4,3	0,95	2,48	0,18	0,085	0,015	0,15	0,026
Югинское/Uginskoe	397-18 (В)	1,3	0,54	1,0	0,08	0,01	0,035	0,075	0,010
Айгарово/Aigarovo	496-1В (В)	1,5	0,73	1,75	0,14	0,007	0,017	0,080	0,010
	496-2В (В)	1,3	0,71	1,41	0,14	0,033	0,03	0,061	0,010
	496-3В (В)	2,0	1,36	3,19	0,25	0,072	0,019	0,13	0,021
	496-1Н (В)	2,8	1,96	5,85	0,49	0,11	0,11	0,18	0,030
	496-2Н (В)	2,6	1,72	3,78	0,34	0,076	0,051	0,17	0,028
	496-3Н (В)	10,9	3,88	9,60	0,88	0,16	0,12	0,45	0,064
Березовая Грива/Berezovaya Griva	817-5 (П)	5,6	5,60	11,7	1,13	0,33	0,13	0,29	0,056
Гусевское/Gusevskoe	902-6 (Н)	8,3	1,29	1,24	0,16	0,11	0,017	0,11	0,019
Колпашевское/Kolpashevskoe	542-2 (В)	6,4	3,15	6,97	0,89	0,18	0,10	0,27	0,037

Примечание: * – тип торфа: В – верховой, П – переходный, Н – низинный.

Note: * – peat type: В – high-moor, П – transitional, Н – lowland.

Результаты исследований и их обсуждение

Наличие углей, в золах которых установлены концентрации редкоземельных элементов, достигающие в сумме 0,2–1,0 % [1, 3–17], при их содержании в углевещающих породах 100–200 г/т, предполагает существование фазы – концентрата элементов. Таковой может быть минеральное или органическое вещество угля. При этом, как показывают исследования, соотношение форм нахождения элементов может существенно изменяться в процессе углефикации [1, 18]. Поэтому рационально рассмотреть условия накопления и связанные с ними формы нахождения лантаноидов на ранней стадии углеобразования – на стадии торфообразования.

В современных торфах северной Евразии содержание лантаноидов, как правило, существенно ниже, чем в углях, хотя уровни концентрирования их в золе торфа часто сопоставимы с содержанием в золах углей [19–21]. На севере Европы в Финляндии известны торфяники, в которых содержание суммы легких лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm) в золе торфа в среднем для месторождения превышает 0,1 %, а на отдельных участках достигает 0,5 % [22]. При этом в подстилающих гранитах и гнейсах содержание лантана ниже, чем в торфе, и более чем на порядок ниже, чем в золе изученных торфов. Поэтому с некоторыми допущениями современные торфяники северного полушария можно рассматривать в качестве предшественников углей, а характер распределения в них металлов принять за таковой для древних торфяников.

Формы нахождения лантаноидов в торфе можно оценить по результатам исследования группового состава торфа. С этой целью был изучен групповой состав 21 пробы торфа из 8 месторождений юго-восточной части Западно-Сибирской плиты.

Полученные результаты свидетельствуют, что основным носителем и концентратом лантаноидов в торфе является фракция водорастворимых и легкогидролизуемых веществ, на которую приходится от 30 до 80 % от общего содержания элементов в пробе, в среднем более 50 % как для верхового, так и для низинного торфа (табл. 2).

Слабая соляная кислота, используемая для извлечения легкогидролизуемых веществ, хорошо растворяет сульфаты и карбонаты, а также некоторые железистые алюмосиликаты, не затрагивая пирита [23]. Эксперименты показывают, что при обработке торфа слабой (4% -й) соляной кислотой отщепляются и переходят в раствор помимо других органических соединений и аминокислоты: аспаргиновая кислота (63 % от ее содержания), глицин (60 %) и метионин (59 %) [24]. Другие аминокислоты отщепляются в более жестких условиях. Аминокислоты и аминокислоты способны образовывать растворимые хелатные комплексные соединения анионного типа с редкоземельными металлами. Это их свойство широко используются

в технологической практике переработки редкоземельного сырья [25]. Их можно рассматривать в качестве одной из возможных форм нахождения РЗЭ во фракции легкогидролизуемых и водорастворимых веществ торфа. Хорошими комплексообразователями являются аспаргиновая и аминокислоты (глицин) кислоты, нередко применяемые для хроматографического разделения редкоземельных металлов. Следовательно, во фракции водорастворимых и легкогидролизуемых веществ РЗЭ могут находиться не только в ионной форме или в виде хлоридных комплексов, но и в составе комплексных органических соединений, таких как аминокислоты, участвующие в дальнейшем в процессе образования фульвовых, а затем и гуминовых кислот.

Таблица 2. Выход лантаноидов во фракции группового состава верхового, переходного и низинного торфа, %

Table 2. Yield of lanthanides in the group composition fraction of high-moor, transitional and lowland peat, %

Групповой состав торфа Group composition of peat	Выход фракций, % Yield of fractions, %	Выход элементов во фракции, % Yield of elements in the fraction, %						
		La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu	Среднее Mean
Верховой торф малой степени разложения (3 пробы) Low-decomposition high-moor peat (3 samples)								
Битум Bitumen	4,1	<0,1						
ВРВ и ЛГВ Water-soluble and readily hydrolyzable substances	45,7	58,1	59,5	59,1	57,6	44,5	42,7	53,7
Гуминовые кислоты Humic acids	31,9	11,2	9,1	11,4	18,3	18,7	19,0	14,6
Нерастворимый остаток Insoluble residue	18,3	30,9	31,7	29,5	24,1	37,8	39,3	32,2
Верховой торф высокой степени разложения (3 пробы) High-decomposition high-moor peat (3 samples)								
Битум Bitumen	4,0	1,8	2,0	1,7	1,3	2,7	1,6	1,8
ВРВ и ЛГВ Water-soluble and readily hydrolyzable substances	33,6	55,3	58,2	58,8	63,0	51,0	43,9	55,0
Гуминовые кислоты Humic acids	42,5	21,1	21,8	22,9	16,6	27,8	32,2	23,7
Нерастворимый остаток Insoluble residue	15,2	19,3	18,6	12,5	18,4	18,7	21,4	18,2

Величины лантан-иттербиевых отношений и данные о выходе элементов во фракции, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о преимущественном накоплении в этой фракции легких и средних лантаноидов.

Это все подвижные формы элементов, которые можно рассматривать как потенциал для формирования в процессе углефикации минеральных форм и органоминеральных комплексов.

Относительно выдержан для разных торфяников процент выхода остаточной фракции (нерастворимый остаток). Он состоит из лигнина, целлюлозы, минерального вещества, а также других нерастворимых в NaOH и HCl органических веществ типа гуминов. Из балансовых расчетов следует, что на собственные минеральные формы, устойчивые к воздействию 4% -й соляной кислоты, приходится не более 30–40 % от суммы редких земель в торфе (табл. 2, 3).

Таблица 3. Выход лантаноидов во фракции группового состава верхового торфа месторождения Айгарово, %

Table 3. Yield of lanthanides in the group composition fraction of high-moor peat of Aigarovo deposit, %

Групповой состав торфа Group composition of peat	Выход фракций, % Yield of fractions, %	Выход элементов во фракции, % Yield of elements in the fraction, %						
		La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu	Среднее Mean
Верховой торф малой степени разложения (3 пробы) Low-decomposition high-moor peat (3 samples)								
Битум Bitumen	3,7	2,7	2,2	3,1	0,7	1,7	0,1	1,8
ВРВ и ЛГВ Water-soluble and readily hydrolyzable substances	50,1	51,5	51,1	51,3	58,8	36,1	37,7	47,7
Гуминовые кислоты Humic acids	31,2	9,6	8,9	10,5	10,3	15,0	16,7	11,8
Нерастворимый остаток Insoluble residue	15,0	36,2	37,8	35,1	30,2	47,2	45,5	38,7
Верховой торф высокой степени разложения (3 пробы) High-decomposition high-moor peat (3 samples)								
Битум Bitumen	5,8	4,0	3,9	3,5	1,9	3,6	4,2	3,5
ВРВ и ЛГВ Water-soluble and readily hydrolyzable substances	34,0	68,0	66,0	62,1	62,6	56,0	53,3	61,3
Гуминовые кислоты Humic acids	43,4	4,4	6,3	11,1	10,1	12,7	12,8	9,6
Нерастворимый остаток Insoluble residue	16,8	23,6	23,7	23,3	25,4	27,7	29,7	25,6

Характерно, что изученный верховой и низинный торф различаются распределением лантаноидов по фракциям. Несмотря на более высокую зольность низинного торфа по сравнению с верховым (в данном случае 4,0–8,3 % для низинного и переходного типа и 1,3–4,0 % для верхового), органико-минеральный остаток верхового торфа несет в себе значительно большую долю суммы лантаноидов

по сравнению с нерастворимым остатком низинного торфа. В верховом торфе в среднем в остаточной фракции сконцентрировано 32,2 % лантаноидов, а в низинном – только 18,2 % (табл. 2). Данный факт указывает на подчиненную роль минеральной формы в концентрировании в торфе как отдельных лантаноидов, так и их суммы. Особенно отчетливо это видно на примере верхового торфа разной степени разложения, изученного не в среднем по региону, а в пределах одного месторождения Айгарово (табл. 3). В этом случае нивелируется влияние различия областей питания торфяников и, следовательно, состав поступающего в торфяник минерального вещества более однороден. Из этих данных следует, что при увеличении степени разложения органического вещества, несмотря на возрастание выхода неорганического остатка, доля его в балансе лантаноидов снижается в 1,5 раза. Баланс изменяется в сторону возрастания роли водорастворимых и легкогидролизующихся веществ.

Согласно этим данным, если даже допустить, что все лантаноиды в остаточной фракции сконцентрированы в минералах, на минеральное вещество торфа в целом приходится не более 40 % от общего их количества. При этом исследование наиболее минерализованного низинного и переходного торфа показывает, что концентрации лантаноидов в остаточной фракции не более чем в 1,5 раза выше их содержания в исходном веществе торфа (табл. 4 и 5). Так как выход остаточной фракции в данном случае не превышает 20 % от массы пробы, эти результаты также подчеркивают подчиненное значение минеральной составляющей в накоплении РЗЭ в торфе.

Исследования торфа на высокоразрешающем электронном микроскопе позволили выявить лишь единичные содержащие РЗЭ минералы микронной размерности. Их количества недостаточно для компенсации даже того количества лантаноидов, что содержится в остаточной фракции исследованного торфа.

Можно предполагать, что часть РЗЭ концентрируется в остаточной фракции в нерастворимых в NaOH гуминах. Это предположение основано на пониженном по сравнению с исходным торфом La-Yb-отношении в этой фракции. Отношение резко понижено в гуминовых и фульвокислотах и в меньшей степени – в остаточной фракции. Вероятно, в остаточной фракции имеет место смешение органической (низкое La/Yb) и минеральной (высокое La/Yb) формы нахождения лантаноидов. Приняв величину лантан-иттербиевого отношения для минерального вещества, равную отношению в верхней континентальной земной коре [26] – 12,8, можно ориентировочно рассчитать долю минеральной составляющей в общем балансе РЗЭ в остаточной фракции торфа. Для региона в среднем (табл. 5) она составляет: 17 % – для верхового торфа; 25 % – для низинного. Для месторождения Айгарово – это 28 % для торфа малой степени раз-

Таблица 4. Среднее содержание лантаноидов (г/т) и La/Yb-отношение во фракциях группового состава торфа месторождения Айгарово

Table 4. Average content of lanthanides (ppm) and La/Yb ratio in fractions of the group composition of peat of Aigarovo deposit

Групповой состав торфа Group composition of peat	Выход фракций, % Yield of fractions, %	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu	La/Yb
Верховой торф малой степени разложения (3 пробы)/Low-decomposition high-moor peat (3 samples)								
Исходный торф/Initial peat	100	0,89	1,94	0,17	0,048	0,10	0,014	8,9
Битум/Bitumen	3,7	<0,05		<0,01			<0,005	Н.д.
ВРВ и ЛГВ/Water-soluble and readily hydrolyzable substances	50,1	1,0	2,4	0,19	0,065	0,09	0,011	11,1
Гуминовые кислоты/Humic acids	31,2	0,25	0,34	0,05	0,015	0,06	0,007	4,3
Нерастворимый остаток/Insoluble residue	15,0	2,1	4,4	0,38	0,084	0,31	0,044	6,7
Верховой торф высокой степени разложения (3 пробы)/High-decomposition high-moor peat (3 samples)								
Исходный торф/Initial peat	100	2,7	6,3	0,55	0,13	0,29	0,042	9,3
Битум/Bitumen	5,8	<0,05	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,005	Н.д.
ВРВ и ЛГВ/Water-soluble and readily hydrolyzable substances	34,0	6,4	14,0	1,0	0,26	0,34	0,067	18,6
Гуминовые кислоты/Humic acids	43,4	0,26	0,86	0,16	0,027	0,085	0,011	3,0
Нерастворимый остаток/Insoluble residue	16,8	3,8	9,1	0,71	0,20	0,51	0,076	7,6

Примечание: Н.д. – нет данных.

Note: Н.д. is not available.

ложения и 47 % для торфа высокой степени разложения. Неопределенность таких расчетов обусловлена сложностью выбора La/Yb для исходного минерального вещества. Но даже если за основу взять современное отношение в исходном торфе, доля минеральной формы в общем балансе редкоземельных элементов в остаточной фракции не превысит 65 %. С учетом выхода этой фракции в целом для торфа Западной Сибири доля минеральной формы в общем балансе РЗЭ не превышает 25 %.

Весьма показательно, что в наиболее обогащенном лантаноидами образце торфа из месторождения Березовая Грива (табл. 1) на остаточную фракцию приходится всего 3–6 % от общего их количе-

ства (табл. 6). Основная масса РЗЭ здесь сконцентрирована в составе фракции водорастворимых и легкогидролизуемых веществ. В процессе диагенеза в результате изменения состава торфа они могут войти в состав формирующихся гуматных комплексов либо аутигенных минералов.

Таким образом, все эти данные свидетельствуют о второстепенной роли минеральных форм нахождения РЗЭ в торфе.

В отличие от скандия и тория [18, 27], в концентрировании лантаноидов высокомолекулярные гумусовые кислоты (гуминовые и фульвокислоты) торфа в основном не играют ведущей роли. В редких случаях их доля в общем балансе элемента достигает 50 %, но обычно колеблется в преде-

Таблица 5. Среднее содержание лантаноидов (г/т) и La/Yb-отношение во фракциях группового состава торфа (средние оценки для региона)

Table 5. Average content of lanthanides (ppm) and La/Yb ratio in fractions of the group composition of peat (average estimates for the region)

Групповой состав торфа Group composition of peat	Выход фракций, % Yield of fractions, %	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu	La/Yb
Верховой торф (14 проб)/High-moor peat (14 samples)								
Исходный торф/Initial peat	100	1,5	3,5	0,31	0,10	0,15	0,065	10,2
Битум/Bitumen	4,1	<0,05		<0,01			<0,005	Н.д.
ВРВ и ЛГВ/Water-soluble and readily hydrolyzable substances	45,7	2,6	5,9	0,49	0,14	0,16	0,091	16,0
Гуминовые кислоты/Humic acids	31,9	0,68	1,26	0,11	0,09	0,11	0,018	6,4
Нерастворимый остаток/Insoluble residue	18,3	2,1	5,02	0,37	0,10	0,27	0,062	7,9
Низинный и переходный торф (7 проб)/Lowland and transitional peat (7 samples)								
Исходный торф/Initial peat	100	1,9	4,5	0,38	0,12	0,18	0,028	10,7
Битум/Bitumen	4,0	<0,05		<0,01			<0,005	Н.д.
ВРВ и ЛГВ/Water-soluble and readily hydrolyzable substances	33,6	3,1	9,4	0,80	0,25	0,31	0,038	10,0
Гуминовые кислоты/Humic acids	42,5	0,85	2,0	0,18	0,05	0,11	0,019	6,5
Нерастворимый остаток/Insoluble residue	15,2	2,2	5,5	0,27	0,13	0,21	0,035	10,2

Примечание: Н.д. – нет данных.

Note: Н.д. is not available.

Таблица 6. Выход лантаноидов во фракции группового состава торфа месторождений Березовая Грива и Колпашевское, %

Table 6. Yield of lanthanides in the group composition fraction of peat of Berезovaya Griva and Kolpashevskoe deposits, %

Групповой состав торфа Group composition of peat	Выход фракций, % Yield of fractions, %	Выход элементов во фракции, % Yield of elements in the fraction, %					
		La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu
817-5 (Березовая Грива) / 817-5 (Berезovaya Griva)							
Исходный торф Initial peat	100						
Битум Bitumen	3,1	0,1	0,4	0,3	0,1		
ВРВ и ЛГВ Water-soluble and readily hydrolyzable substances	46,0	79,4	90,1	91,3	82,7	73,2	74,4
Гуминовые кислоты Humic acids	35,6	5,1	4,0	5,1	7,0	20,5	21,2
Нерастворимый остаток Insoluble residue	15,3	5,4	5,8	3,2	10,0	5,7	4,3
542-2 (Колпашевское) / 542-2 (Kolpashevskoe)							
Исходный торф Initial peat	100						
Битум Bitumen	4,5	1,2	0,5	3,5	4,5	1,2	1,4
ВРВ и ЛГВ Water-soluble and readily hydrolyzable substances	44,4	77,1	78,6	84,6	74,7	60,2	61,3
Гуминовые кислоты Humic acids	38,1	11,9	9,6	5,8	11,9	27,0	30,8
Нерастворимый остаток Insoluble residue	13,0	9,8	11,3	6,1	8,8	11,6	6,5

лах 10–25 % (табл. 2 и 3). При этом тяжелые лантаноиды (Yb, Lu) накапливаются в гуминовых кислотах активнее, чем легкие. Об этом свидетельствуют и большой процент выхода их в данную фракцию, и пониженное La/Yb в гуминовых кислотах. Лантан-иттербиевое отношение в торфе в целом близко к кларковой величине, что свидетельствует о преимущественно кластогенном поступлении лантаноидов в торфяник. Уже в торфянике происходит растворение и частичное перераспределение редкоземельных элементов. В гуминовых и фульвокислотах концентрируются преимущественно тяжелые лантаноиды, а во фракции водорастворимых и легкогидролизуемых веществ – легкие. На это указывает La-Yb-отношение. Особенно наглядно это видно на примере верхового торфа месторождения Айгарово (табл. 4). При величине La-Yb-отношения в торфе около 9 во фракции ВРВ и ЛГВ оно составляет 18,6 для торфа высокой степени разложения и 11,1 для торфа низкой степени разложения, а во фракции гуминовых кислот – 3,0 и 4,3 соответственно. Еще мень-

Таблица 7. Содержание лантаноидов в золе исходных проб торфа и в золе извлеченных из них гуминовых кислот, г/т

Table 7. Content of lanthanides in ashes of initial peat and in ashes of the humic acids, ppm

Объекты исследования Survey items	Содержание элементов, г/т Element content, ppm							La/Yb
	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
Месторождение Колпашевское 542-2 / Kolpashevskoe deposit 542-2								
Зола торфа Peat ash	49,2	108,9	13,9	2,9	1,50	4,2	0,57	11,7
Зола гуминовых кислот/НА ash	72,3	109,7	7,8	<0,2	2,30	12,8	1,61	5,6
Коэффициент концентрации* Coefficient of concentration*	1,5	1,0	0,6	0,03	1,5	3,1	2,8	
Месторождение Айгарово 496-3В / Aigarovo deposit 496-3B								
Зола торфа Peat ash	37,8	83,4	6,1	1,7	0,7	3,4	0,5	11,1
Зола гуминовых кислот/НА ash	48,2	90,4	8,5	2,3	1,3	6,8	1,0	7,1
Коэффициент концентрации Coefficient of concentration	1,3	1,1	1,4	1,3	1,7	2,0	1,9	
Месторождение Айгарово 496-2Н / Aigarovo deposit 496-2H								
Зола торфа Peat ash	58,8	101	10,4	2,2	1,3	4,3	0,96	13,7
Зола гуминовых кислот/НА ash	64,9	79	14,8	2,8	2,5	12,7	2,5	5,1
Коэффициент концентрации Coefficient of concentration	1,1	0,8	1,4	1,2	1,9	3,0	2,6	
Месторождение Васюганское 397-9 / Vasyuganskoe deposit 397-9								
Зола торфа Peat ash	31,2	62,7	4,8	1,5	0,69	2,5	0,49	12,5
Зола гуминовых кислот/НА ash	71,2	115	11,9	3,2	1,13	10,3	2,61	6,9
Коэффициент концентрации Coefficient of concentration	2,3	1,8	2,5	2,1	1,6	4,1	5,3	
Месторождение Гусевское 902 / Gusevskoe deposit 902								
Зола торфа Peat ash	12,4	8,8	0,8	1,3	0,21	1,34	0,18	9,3
Зола гуминовых кислот/НА ash	55,3	99,8	2,8	6,2	3,5	10,8	1,5	5,1
Коэффициент концентрации Coefficient of concentration	4,5	11,3	3,5	4,8	16,8	8,1	8,2	
Среднее для месторождений торфа / Average for peat deposit								
Зола торфа Peat ash	37,8	70,2	7,1	1,8	1,0	3,0	0,5	12,4
Зола гуминовых кислот/НА ash	52,5	92,8	9,3	3,3	2,2	10,0	1,6	5,3
Коэффициент концентрации Coefficient of concentration	1,4	1,3	1,3	1,9	2,1	3,3	3,0	

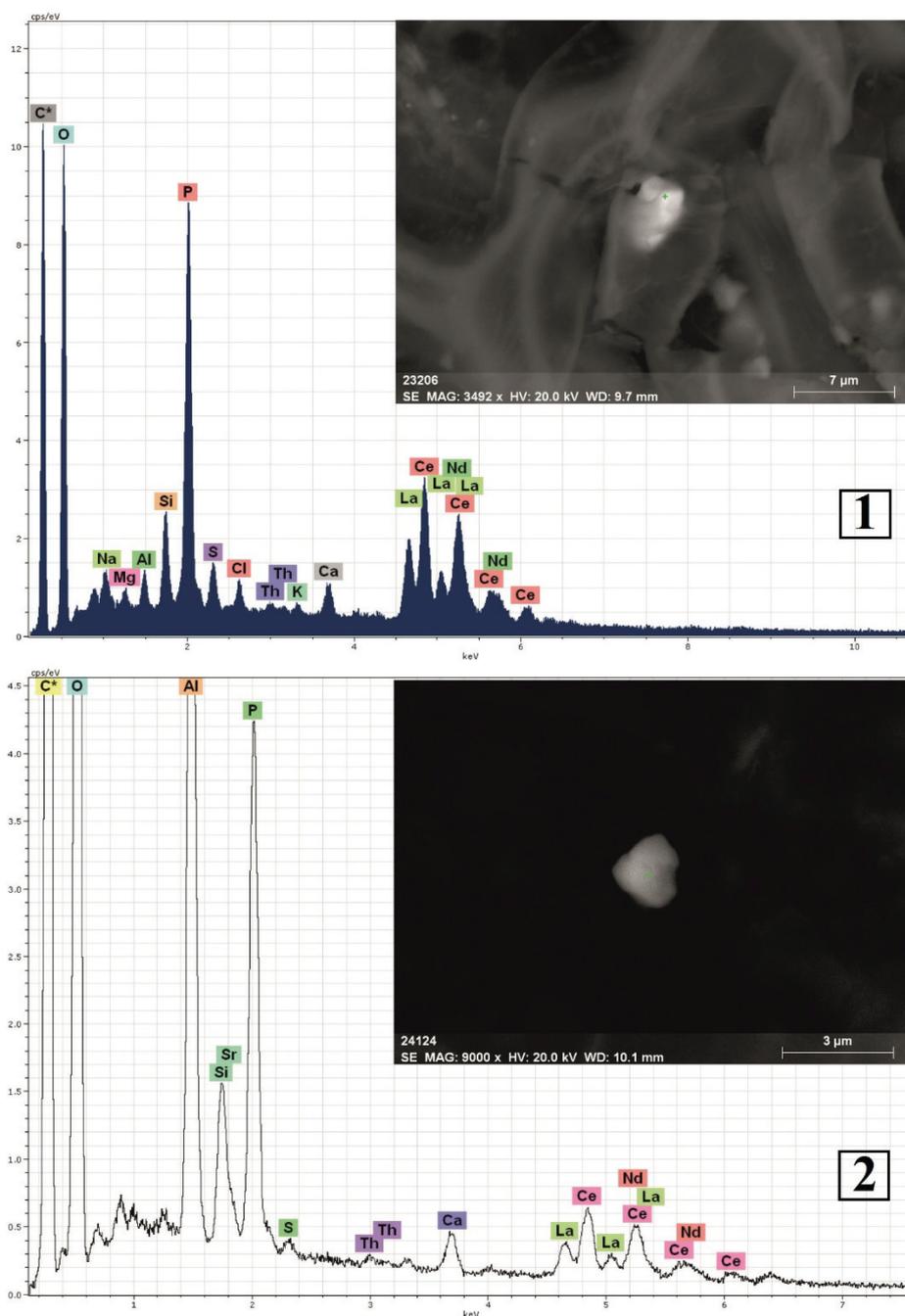
Примечание. Коэффициент концентрации* – отношение содержания элемента в золе гуминовых кислот к его содержанию в исходной пробе торфа.

Note. Coefficient of concentration* is the ratio of element content in humic acids ashes and its content in initial peat.

шие величины La-Yb-отношений характерны для некоторых типов фульвокислот. И хотя в целом гуминовые вещества изученных проб торфа не являются ни концентраторами, ни носителями редкоземельных элементов, в их составе избирательно накапливаются тяжелые лантаноиды. Содержание Yb и Lu в золе гуминовых кислот в 2–8 раз выше, чем в золе исходного торфа (табл. 7). В более высокосольном низинном торфе месторождения Гусевское зола гуминовых кислот резко обогащена Ce и Tb. В среднем для изученных проб коэффици-

ент концентрации отдельных лантаноидов в золе гуминовых кислот по отношению к золе исходного торфа колеблется от 1,2 до 3,7 при частных значениях от 0,6 до 16,8 (табл. 7).

Отмечается слабовыраженная тенденция относительного увеличения содержания как легких так и тяжелых лантаноидов в гуминовых кислотах (увеличение коэффициентов концентрации по отношению к исходному торфу) с увеличением зольности исходного торфа. Выход гуминовых веществ возрастает с увеличением степени разложения, а



следовательно, и зольности торфов. По данным П.П. Тимофеева и Л.И. Боголюбовой [28], большое влияние на образование гуминовых веществ оказывает климат. В условиях тропического и субтропического климата ускоряются процессы конденсации водорастворимых и легкогидролизуемых веществ и синтез из них фульвокислот, а из последних – гуминовых кислот. Следовательно, можно

предполагать, что в формировавшихся в более теплых климатических условиях древних торфяниках роль гуминовых веществ в накоплении РЗЭ была существенно выше, чем у изученных нами современных аналогов.

Таким образом, анализ содержания РЗЭ во фракциях группового состава торфа показал, что основная масса металлов сконцентрирована во

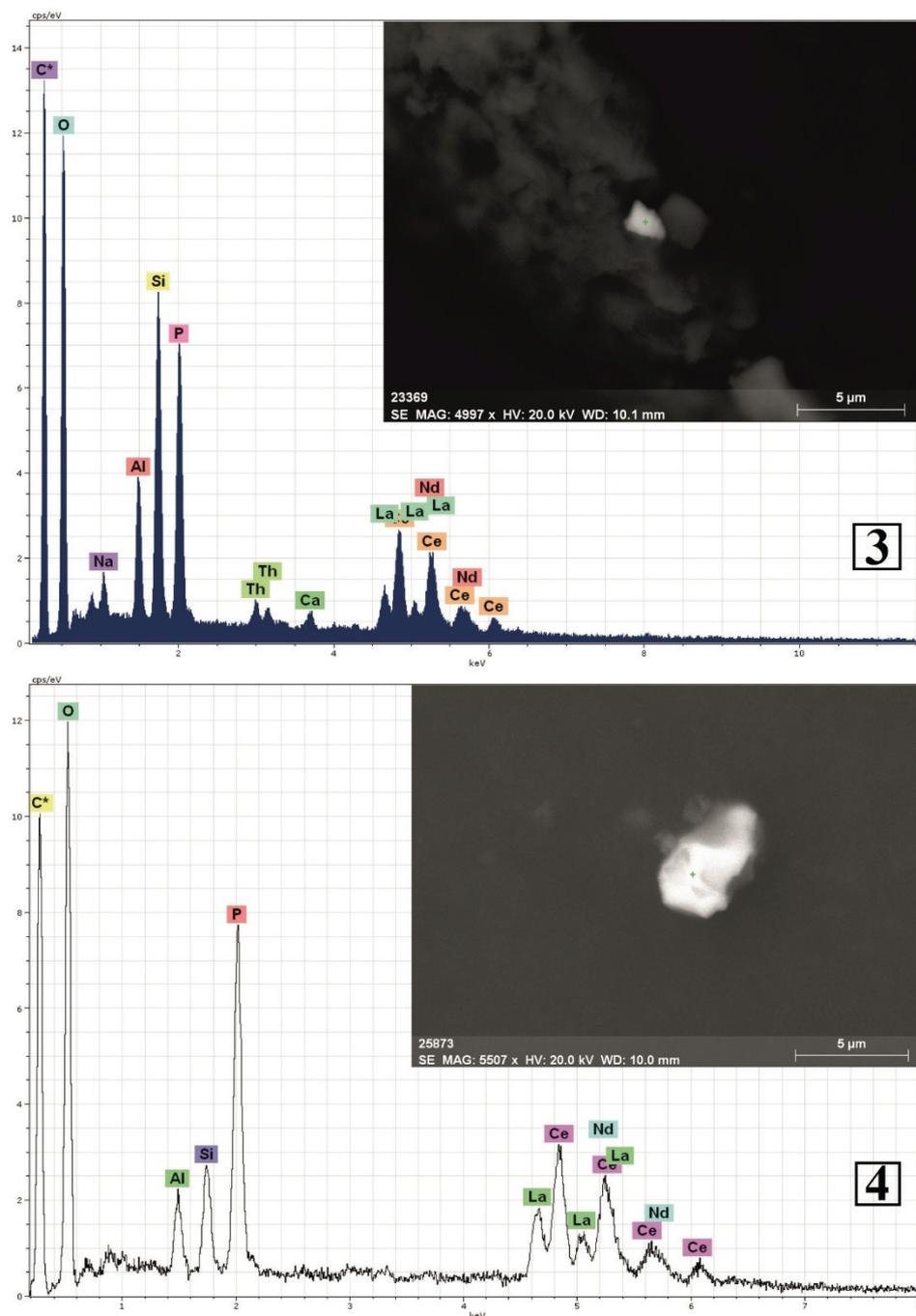


Рисунок. Минералы редкоземельных элементов в торфе и их элементный состав: 1 – монацит; 2 – гойяцит; 3 – монацит в Al-Si-матрице; 4 – куларит

Figure. Minerals of rare earth elements in peat and their element composition: 1 is monazite; 2 is goyazite; 3 is monazite in Al-Si matrix; 4 is kularite

фракции водорастворимых и легкогидролизующихся веществ и в меньшей степени – в нерастворимом остатке и в гуминовых веществах. В нерастворимом остатке содержится не более 30–40 % от общего количества редкоземельных элементов в торфе. При этом на минеральную форму приходится не более 25 %. В более обогащенных лантаноидами торфах выход их в остаточную фракцию наименьший. Это свидетельствует о том, что на стадии торфонакопления роль собственных минеральных форм нахождения РЗЭ в низкосолевых и нормальносолевых торфах второстепенна. Вероятно, преобладают органические формы нахождения элементов и, возможно, физическая сорбция на глинистых минералах.

Некоторое количество устойчивых минеральных фаз (монацит, ксенотим, циркон, минералы группы крандаллита) может иметь первичное кластогенное происхождение. На это указывает наличие отдельных тонкодисперсных редкоземельных минералов в современном торфе (рисунок).

Условия формирования торфяников, особенно при образовании малосолевого верхнего торфа, неблагоприятны для накопления тяжелых минералов, характерных для россыпей. Тонкодисперсные фазы минералов РЗЭ могут поступать в торфяники в виде пылеаэрозолей и тонких взвесей [29]. Ожидать сколько-нибудь значительного поступления РЗЭ в палеоторфяник с суходолов по такому механизму не приходится. В отдельных случаях возможен привнос лантаноидов с вулканическим пеплом, распространяющимся при крупных извержениях на значительные расстояния.

Аутигенные минералы, содержащие лантаноиды, в торфе пока не установлены. Однако их формирование вполне реально. В торфяниках хорошо известны фосфаты (торфовиванит), карбонаты (сидерит), сульфиды (пирит) и другие минеральные новообразования [30].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: Изд. дом «Д-Принт», 2007. – 468 с.
2. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
3. Geochemistry and petrography of the Mattagami Formation lignites (Northern Ontario) / B.I. Kronberg, F.N. Murray, W.S. Fyfe, C.G. Winder, J.R. Brown, M. Powell // Coal Science and Chemistry / Ed. by A. Volborth. – Amsterdam: Elsevier, 1987. – P. 245–263.
4. Середин В.В. О новом типе редкоземельного оруденения кайнозойских угленосных впадин // Доклады АН СССР. – 1991. – Т. 320. – № 6. – С. 1446–1450.
5. Seredin V.V. Major regularities of the REE distribution in coal // Doklady Earth Sciences. – 2001. – V. 377. – P. 250–253.
6. 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.

Выводы

При торфонакоплении РЗЭ в основном концентрируются во фракции водорастворимых и легкогидролизующихся веществ, отчасти, возможно, в аминокислотах и в подчиненном количестве – в гуминовых веществах, составляя в сумме более 60–80 %. В негидролизующем остатке группового состава торфа редкоземельные элементы также частично могут находиться в органическом веществе в составе нерастворимых в NaOH гуминов. Следовательно, на этапе торфонакопления резко преобладают подвижные формы нахождения РЗЭ. Среди них значительна доля органических соединений. Минеральное вещество не играет существенной роли в накоплении лантаноидов в торфе, хотя и присутствует в форме устойчивых РЗЭ минералов (монацит, ксенотим, циркон, минералы группы крандаллита). Отмечено разделение легких и тяжелых лантаноидов во фракциях группового состава торфа. Фракция водорастворимых и легкогидролизующихся веществ относительно обогащается легкими редкими землями, а гуминовые вещества – тяжелыми.

Формы нахождения РЗЭ в торфах свидетельствуют о том, что их концентрирование в угле обусловлено ведущей ролью гидрогенного механизма. Независимо от источника поступления в бассейны угленакопления, лантаноиды в условиях агрессивной среды торфяника в основной массе переходят в подвижную форму и в конечном итоге накапливаются в органическом веществе.

Роль подвижных и органических форм нахождения лантаноидов в торфах следует учитывать при разработке технологии комплексного использования торфа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-00405А и № 16-35-00472 мол.а.

Авторы выражают благодарность Виктору Сергеевичу Архипову за конструктивную критику и предложения по улучшению статьи.

7. Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant // Int. J. of Coal Geol. – 2004. – V. 59. – P. 153–169.
8. A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran / F. Goodarzi, H. Sanei, L.D. Stasiuk, H. Bagheri-Sadeghi, J. Reyes // International Journal of Coal Geology. – 2006. – V. 65. – P. 35–50.
9. 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.
10. 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.
11. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies / V.V. Seredin, S. Dai, Y. Sun, I.Yu. Chekryzhov // Applied Geochemistry. – 2013. – V. 31. – P. 1–11.
12. A new type of Nb (Ta)–Zr (Hf)–REE–Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwest-

- tern China: Possible economic significance and genetic implications / S. Dai, Y. Zhou, M. Zhang, X. Wang, J. Wang, X. Song, Y. Jiang, Y. Luo, Z. Song, Z. Yang, D. Rena // *International Journal of Coal Geology*. – 2010. – V. 83. – № 1. – P. 55–63.
13. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements / S. Dai, Y. Luo, V.V. Seredin, C.R. Ward, J.C. Hower, L. Zhao, S. Liu, C. Zhao, H. Tian, J. Zou // *International Journal of Coal Geology*. – 2014. – V. 122. – P. 110–128.
 14. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization / S. Dai, I.Y. Chekryzhov, V.V. Seredin, V.P. Nechaev, I.T. Graham, J.C. Hower, C.R. Ward, D. Ren, X. Wang // *Gondwana Research*. – 2016. – V. 29. – P. 60–82.
 15. Редкометалльный потенциал углей Северной Азии (Сибирь, Российский Дальний Восток, Монголия) / С.И. Арбузов, В.С. Машенькин, В.И. Рыбалко, А.Ф. Судыко // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. – 2014. – № 3с. – Ч. 2. – С. 41–44.
 16. Occurrence of some valuable elements in the unique high-aluminum coals from the Jungar coalfield, China / Y. Sun, C. Zhao, S. Qin, L. Xiao, Z. Li, M. Lin // *Ore Geology Reviews*. – 2016. – V. 72. – P. 659–668.
 17. Maceral, mineralogical and geochemical characteristics of the Jurassic coals in Ningdong Coalfield, Ordos Basin / C. Zhao, B. Zhao, Z. Shi, L. Xiao, D. Wang, A.I. Khanchuk, V.V. Ivanov, M.G. Blokhin // *Energ. Explor. Exploit.* – 2014. – V. 32. – № 6. – P. 965–988.
 18. Modes of occurrence of uranium and thorium in coals and peats of Northern Asia / S.I. Arbutov, S.G. Maslov, A.V. Volostnov, S.S. Il'enok, V.S. Arkhipov // *Solid Fuel Chemistry*. – 2012. – V. 46. – № 1. – P. 52–66.
 19. Геохимия растений и торфов Большого Васюганского болота / В.К. Бернатонис, В.С. Архипов, М.А. Здвижков, Ю.И. Прейс, Н.О. Тихомирова // *Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития*. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2002. – С. 204–215.
 20. Среднее содержание некоторых элементов-примесей в торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты / С.И. Арбузов, В.С. Архипов, В.К. Бернатонис, В.А. Бобров, С.Г. Маслов, А.М. Межибор, Ю.И. Прейс, Л.П. Рихванов, А.Ф. Судыко, А.И. Сысо // *Известия Томского политехнического университета. Науки о Земле*. – 2009. – Т. 315. – № 1. – С. 44–48
 21. Mezhibor A.M., Arbutov S.I., Arkhipov V.S. Trace elements in peat bogs of Tomsk region (South Siberia, Russia) // *Energy Exploration and Exploitation*. – 2013 – V. 31. – № 4. – P. 629–644.
 22. Ylirokanen I., Lehto S. The occurrence of rare earth elements in some Finnish mires // *Bulletin of the Geological Society of Finland*. – 1995. – V. 67. – P. 2. – P. 27–38.
 23. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Микроэлементы углей, горючих сланцев и их битуминозных компонентов. – М.: Наука, 1974. – 92 с.
 24. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. – М.: Недра, 1978. – 231 с.
 25. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 232 с.
 26. Grigorev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust // *Geochemistry International*. – 2003. – V. 41. – № 7. – P. 711–718.
 27. Arbutov S.I., Maslov S.G., Il'enok S.S. Modes of Occurrence of Scandium in Coals and Peats (a Review) // *Solid Fuel Chemistry*. – 2015. – V. 49. – № 3. – P. 167–182.
 28. Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И. Геохимия органического вещества голоценовых отложений в областях приморского торфонакопления. – М.: Наука, 1999. – 220 с.
 29. Таловская А.В., Языков Е.Г., Филимоненко Е.Ф. Вещественный состав нерастворимых частиц в снежном покрове на территории бассейна р. Томь // *Геология морей и океанов: материалы XXI международной научной конференции (школы) по морской геологии (Москва, 15–20 ноября 2015 г.)*. – М.: ГЕОС, 2015. – Т. III. – С. 123–127.
 30. Annual sulfate budgets for Dutch lowland peat polders: the soil is a major sulfate source through peat and pyrite oxidation / J.E. Vermaat, J. Harmsen, F.A. Hellmann, H.G. van der Geest, Jeroen J.M. de Klein, S. Kosten, Alfons J.P. Smolders, Jos T.A. Verhoeven, R.G. Mes, M. Ouboter // *Journal of Hydrology*. – 2016. – V. 533. – P. 515–522.

Поступила 06.04.2016 г.

Информация об авторах

Арбузов С.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Маслов С.Г., кандидат технических наук, доцент кафедры химии твердого топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ильенок С.С., ассистент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Перегудина Е.В., ассистент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDK 552.42: 553.97

MODES OF OCCURRENCE OF RARE EARTH ELEMENTS IN PEATS OF WEST SIBERIA

Sergey I. Arbuzov¹,
siarbuzov@mail.ru

Stanislav G. Maslov¹,
maslovsg@tpu.ru

Sergey S. Ilenok¹,
ilenokss@rambler.ru

Elena V. Peregudina¹,
pere-elena@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, 634050, Tomsk, Russia.

The relevance of the study is determined by the necessity to distinguish the origin and to develop the models for accumulation of rare earth elements in peats and coals for forecasting and detecting rare metal mineralization in coalfields. The relevance is caused as well by the necessity of obtaining comprehensive information owing to peat integrated use in agricultural industry.

The aim of the research is to study the modes of occurrence and to assess the balance of rare earth elements modes of occurrence in peats of Western Siberia; to estimate the role of organic and mineral matter in accumulation of rare earth elements in high-bog and low-moor peats, and on this ground to define the nature of lanthanides accumulation in peats.

Research methods: peat division into group components by the Instorf method: bitums, water-soluble and hydrolyzable substances, humic and fulvic acids, non-hydrolyzable residue; investigation of rare earth elements content using neutron-activation analysis; REE balance calculation for fractions of group composition; scanning electronic microscopy using a Hitachi S-3400N microscope with energy dispersive spectrometer Bruker XFlash 4010 for studying mineral forms.

Results. The authors have singled out and studied the group components of peats. It was ascertained that the main mass of the REE in peats is related to the fraction hydrolyzable and water-soluble substances and organic matter. From 40 till 80 % of total content of REE in peat is accounted for the fraction of hydrolyzable and water-soluble substances. 10–30 % of the amount of REE is concentrated in humic acids. Mineral matter in peats plays a minor role in accumulation of lanthanides. In general, not more than 25 % is accounted for mineral substance in the rare earth elements balance in peats. Among the mineral forms of REE in peats phosphates (monazite, xenotime, crandallite) and zircon are dominated. The division of lanthanides in fractions of group compound of peat is noticed. The fraction of water-soluble and hydrolyzable substances is relatively enriched with light rare earths, and humic substances are enriched with heavy rare earths.

Key words:

Peat, West Siberia, rare earth elements, modes of occurrence, conditions of formation.

The paper was financially supported by the grants of RFBR 16–05–00405 A and 16–35–00472 мол.а.

The authors give thanks to Victor S. Arkhipov for useful criticism and article improvement proposals.

REFERENCES

1. Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of rare elements in coals of Siberia]. Tomsk, D-Print Publ., 2007. 468 p.
2. Lishtvan I.I., Korol N.T. *Osnovnye svoystva torfa i metody ikh opredeleniya* [Main properties of peat and methods for their determination]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1975. 320 p.
3. Kronberg B.I., Murray F.N., Fyfe W.S., Winder C.G., Brown J.R., Powell M. Geochemistry and petrography of the Mattagami Formation lignites (Northern Ontario). *Coal Science and Chemistry*. Ed by A. Volborth. Amsterdam, Elsevier, 1987. pp. 245–263.
4. Seredin V.V. *O novom tipe redkozemel'nogo orudneniya kaynazoykikh ugleosnykh vpadin* [About a new type of REE mineralization of Cenozoic coal-bearing basins]. *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 1991, vol. 320, pp. 1446–1450.
5. Seredin V.V. Major regularities of the REE distribution in coal. *Doclady Earth Sciences*, 2001, vol. 377, pp. 250–253.
6. 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, vol. 39, pp. 141–153.
7. 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, vol. 59, pp. 153–169.
8. Goodarzi F., Sanei H., Stasiuk L.D., Bagheri-Sadeghi H., Reyes J. A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran. *International Journal of Coal Geology*, 2006, vol. 65, pp. 35–50.
9. Seredin V.V., Finkelman R. B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 2008, vol. 76, pp. 253–289.
10. Seredin V.V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 67–93.
11. Seredin V.V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I.Yu. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and ener-

- gy-efficient technologies. *Applied Geochemistry*, 2013, vol. 31, pp. 1–11.
12. Dai S., Zhou Y., Zhang M., Wang X., Wang J., Song X., Jiang Y., Luo Y., Song Z., Yang Z., Rena 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, vol. 83, no. 1, pp. 55–63.
 13. 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*, 2014, vol. 122, pp. 110–128.
 14. Dai S., Chekryzhov I.Y., Seredin V.V., Nechaev V.P., Graham I.T., Hower J.C., 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*, 2016, vol. 29, pp. 60–82.
 15. Arbuzov S.I., Mashenkin V.S., Rybalko V.I., Sudyko A.F. Redkometallny potentsial ugley Severnoy Azii (Sibir, Rossiyskiy Dalniy Vostok, Mongoliya) [Rare-metal potential of coal of the northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, Mongolia)]. *Geologiya i mineralno-syrevye resursy Sibiri*, 2014, no. 3c, P. 2, pp. 41–44.
 16. Sun Y., Zhao C., Qin S., Xiao L., Li Z., Lin M. Occurrence of some valuable elements in the unique 'high-aluminum coals' from the Jungar coalfield, China. *Ore Geology Reviews*, 2016, vol. 72, pp. 659–668.
 17. Zhao C.L., Zhao B., Shi Z.X., Xiao L., Wang D.H., Khanchuk A.I., Ivanov V.V., Blokhin M.G., Maceral M. Mineralogical and geochemical characteristics of the Jurassic coals in Ningdong Coalfield, Ordos Basin. *Energ. Explor. Exploit.*, 2014, vol. 32, no. 6, pp. 965–988.
 18. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Volostnov A.V., Il'enok S.S., Arkhipov V.S. Modes of occurrence of uranium and thorium in coals and peats of Northern Asia. *Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 52–66.
 19. Bernatonis V.K., Arkhipov V.S., Zdvizhkov M.A., Preys Yu.I., Tikhomirova N.O. Geokhimiya rasteniy i torfov Bolshogo Vasyuganskogo bolota [Geochemistry of plants and peat bogs of Bolshoe Vasyuganskoe boloto. *Sovremennoe sostoyanie i protsessy razvitiya* [Great Vasyugan. Current state and development]. Ed. by M.V. Kabanov. Tomsk, Institute of atmospheric optics Press, 2002. pp. 204–215.
 20. Arbuzov S.I., Arkhipov V.S., Bernatonis V.K., Bobrov V.A., Maslov S.G., Mezhibor A.M., Preys Yu.I., Rikhvanov L.P., Sudyko A.F., Syso A.I. Average content of several elements admixtures in peats of south-east part of Western-Siberian plate. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 1, pp. 44–48. In Rus.
 21. Mezhibor A.M., Arbuzov S.I., Arkhipov V.S. Trace elements in peat bogs of Tomsk region (South Siberia, Russia). *Energy Exploration and Exploitation*, 2013, vol. 3, no. 4, pp. 629–644.
 22. Yliruokanen I., Lehto S. The occurrence of rare earth elements in some Finnish mires. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 1995, vol. 67, P. 2, pp. 27–38.
 23. Gulyaeva L.A., Itkina E.S. *Mikroelementy ugley, goryuchikh slantsev i ikh bituminoznykh komponentov* [Trace elements of coal, oil shale and tar components]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 92 p.
 24. Rakovskiy V.E., Pigulevskaya L.V. *Khimiya i genezis torfa* [Chemistry and peat genesis]. Moscow, Nedra Publ., 1978. 231 p.
 25. Mikhaylichenko A.I., Mikhlin E.B., Patrikeev Yu.B. *Redkozemelnye metally* [Rare earth metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 232 p.
 26. Grigorev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust. *Geochemistry International*, 2003, vol. 41, no. 7, pp. 711–718.
 27. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Ilrenok S.S. Modes of Occurrence of Scandium in Coals and Peats (a Review). *Solid Fuel Chemistry*, 2015, vol. 49, no. 3, pp. 167–182.
 28. Timofeev P.P., Bogolyubova L.I. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva golotsenovykh otlozheniy v oblostyakh primorskogo torfonakopleniya* [Geochemistry of organic matter of Holocene sediments in the seaside areas of peat accumulation]. Moscow, Nauka Publ., 1999. 220 p.
 29. Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Filimonenko E.A. Veshchestvenny sostav nerastvorimyykh chastits v snezhnom pokrove na territorii basseyna r. Tom. [Substantial composition of insoluble particles in snow within basin of river Tom]. *Geologiya morey i okeanov. Materialy XXI mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (shkoly) po morskoy geologii* [Geology of seas and oceans. Proc. of the XXI International scientific conference (school) in marine geology]. Moscow, 15–20 November 2015. Moscow, GEOS Publ., 2015. Vol. III, pp. 123–127.
 30. Vermaat J.E., Harmsen J., Hellmann F.A., Van der Geest H.G., Jeroen J.M. de Klein, Kosten S., Alfons J.P. Smolders, Jos T.A. Verhoeven, R.G., Ouboter M. Annual sulfate budgets for Dutch lowland peat polders: the soil is a major sulfate source through peat and pyrite oxidation. *Journal of Hydrology*, 2016, vol. 533, pp. 515–522.

Received: 6 April 2016.

Information about the authors

Sergey I. Arbuzov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Stanislav G. Maslov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Sergey S. Il'enok, research assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elena V. Peregudina, research assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.