УДК 622.537.8 *Оригинальная статья*

НАНОСТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШУБАРКОЛЬ

В.М. Юров[1], Д.А. Ибрагимова[2], В.С. Портнов[1], А.Д. Маусымбаева[1]
[1]Карагандинский технический университет
100056, Республика Казахстан, Караганда, ул. Н. Назарбаева, 56
exciton@list.ru
[2]АО «Шубарколь Комир»,
100004, Республика Казахстан, Караганда, ул. Асфальтная, 18

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.736

Аннотация. Редкие металлы углей месторождения Шубарколь имеют толщину поверхностного слоя около 3 нм, т.е. представляют собой наноструктуру. Толщина поверхностного слоя самого угля равна около 0,2 мкм, т.е. представляет собой мезоструктуру. Радиус поры в угольном веществе равен 30,6 нм, что соответствует мезопорам, а удельная поверхность угля равна 857 м^2/г. Редкие металлы либо в виде чистых примесей (~3 нм), либо в виде окислов (~7 нм), либо в виде органических примесей (~1-3 нм), свободно входят в мезопоры угля. Формы нахождения урана и редких металлов в углях Шубаркольского месторождения свидетельствуют о том, что их концентрирование в угле обусловлено ведущей ролью гидрогенного механизма. В слое *d(I)* все редкие металлы представляют собой нанолюминофоры, которые можно рассматривать как чувствительные молекулярные зонды для исследования структуры угля. Подчеркнуто, что влияние размерных эффектов на кинетику затухания люминесценции и аномальную термализацию редких земель нетрудно получить экспериментально. Фрактальная размерность угля Шубарколя равна 2,60, что ниже, чем у антрацита – 2,74. В мезопористой структуре угля Шубарколя весьма развита адсорбция примесей редких металлов вследствие формирования на поверхности этих мезопор адсорбционных слоев, которые приводят к объемному заполнению этих пор путем механизма капиллярной конденсации.

Ключевые слова: поверхностный слой, редкий металл, наноструктура, мезоструктура, атомный объем, размерный эффект, угольное вещество, фрактал.

1. Введение

В настоящее время в угольных месторождениях известна большая группа редкоземельных элементов (РЗЭ), позволяющих говорить о перспективности их комплексного использования в машиностроении, радиоэлектронике, атомной промышленности, металлургии [1]. Из угля в промышленных масштабах извлекается германий, литий и галлий, а вот извлечение РЗЭ только начато в России, Казахстане и Китае [2, 3].

Анализ перечня редких металлов, содержащихся в выветрелых углях Шубаркольского месторождения, показал, что наибольший промышленный интерес представляют уран и РЗЭ. Содержания урана соответствует бедным урановым рудам, по редкоземельным металлам – угли являются рядовым сырьем, но с повышенными содержаниями РЗЭ иттриевой группы [4]. Выветрелые угли Шубарколя характеризуются неоднородным содержанием малых элементов, в основном, в приповерхностных слоях угля.

Повышенные их концентрации пространственно приурочены к аномальным зонам урана. При этом наибольших содержаний здесь достигают медь (среднее – 1280 г/т) и редкие земли (иттрий – 254 г/т, скандий – 96 г/т, лантан – 46 г/т, церий – 89 г/т, диспрозий – до 384 г/т, гадолиний – до 335 г/т).

Основная цель настоящей работы – это построение модели поверхностного слоя угля месторождения Шубарколь, содержащих редкоземельные металлы, и выяснение их роли в физических процессах, протекающих в области нано- и мезоразмеров.

2. Эмпирическая модель.

Толщина поверхностного слоя твердого тела была определена нами в работах [5-7] и выглядит следующим образом:

$$d(I) = 0{,}17 \cdot 10^{-9} \upsilon . \qquad (1)$$

Уравнение (1) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ($\upsilon = M/\rho$, M – молярная масса, ρ – плотность). Для поверхностной энергии из [5] имеем:

$$\sigma = 0{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m , \qquad (2)$$

где T_m – температура плавления, К. По формулам (1) и (2) определим параметры РЗЭ и урана (представлены в Таблице 1).

Таблица 1. Толщина поверхностного слоя и поверхностной энергии РЗЭ и урана.

РЗЭ	T_m, К	M, г/моль	ρ, г/см^3	$d(I)$, нм	σ, мДж/м^2
Sc	1814	44,956	2,990	2,56	1270
Y	1795	88,906	4,470	3,38	1257
La	1193	138,905	6,162	3,83	835
Ce	1077	140,116	6,757	3,51	754
Pr	1208	140,908	6,773	3,54	846
Nd	1298	144,242	7,007	3,50	909
Sm	1325	150,362	7,520	3,40	928
Eu	1175	151,964	5,243	4,93	823
Gd	1585	157,253	7,900	3,38	1110
Tb	1631	158,925	8,229	3,28	1142
Dy	1680	162,500	8,550	3,23	1176
Ho	1734	164,930	8,795	3,19	1214
Er	1770	167,259	9,060	3,14	1239
Tm	1818	168,934	9,321	3,08	1273
Yb	1097	173,045	6,965	4,22	768
Lu	1936	174,967	9,840	3,02	1355
U^*	1406	238,029	19,05	2,12	984

Примечание: уран U^* не входит в РЗЭ.

Данные Таблицы 1 показывают, что РЗЭ имеют толщину

поверхностного слоя около 3 нм, т.е. представляют собой наноструктуру. РЗЭ имеют большое сходство химических и части физических свойств из-за почти одинакового строения внешних электронных уровней их атомов. По химическим свойствам РЗЭ делятся на иттриевую ($Y, La, Gd \to Lu$) и цериевую ($Ce \to Eu$) подгруппы, а по атомной массе РЗЭ делятся – на легкие ($Ce \to Eu$) и тяжелые ($Gd \to Lu$).

Угли месторождения Шубарколь имеют структуру длиннопламенных и обозначаются буквой Д. Их параметры, вычисленные по формулам (1) и (2), показаны в Таблице 2.

Таблица 2. Толщина поверхностного слоя и поверхностной энергии угля месторождения Шубарколь

Марка угля	T_m, К	M, г/моль	ρ, г/см^3	$d(I)$, нм	σ, мДж/м^2
Длиннопламенные Д	1773	1578	1,35	198,7	1241

Из Таблицы 2 видно, что уголь месторождения Шубарколь имеет структуру почти на два порядка больше РЗЭ, но имеет структуру сходную со структурой высших фуллеренов C_{96} ($d(I)$ = 135 нм) [8].

3. Пористость угля и формирование в угле урана и РЗЭ

М.М. Дубинин [9] дал следующую классификацию пор по их радиусу: макропоры – $r >$ 100-200 нм; мезопоры – 1,5-1,6 < r < 100-200 нм, микропоры – $r <$ 1,5-1,6. Последние делятся на ультрамикропоры $r <$ 0,6-0,7 нм и супермикропоры 0,6-0,7 < r < 1,5-1,6. Уголь месторождения Шубарколь имеет марку Д – длиннопламенный и, в основном, представлен мезопорами [10]. Теоретически, в слое, состоящем из одноразмерных сферических частиц, средний размер поры будет равен размеру пустого пространства, образованного при однослойном шахматном расположении трех сфер. Радиус поры, в этом случае, равен $r = 0{,}154 \cdot d(I) = 30{,}6$ нм, что соответствует мезопорам. Наиболее высокую удельную поверхность имеют «молодые» угли (длиннопламенные, бурые), а также угли поздней стадии метаморфизма (тощие и антрациты). Наименьшую удельную поверхность имеют угли средней степени углефикации при углероде 80-85% [11]. В идеальном случае, когда частицы имеют форму сфер одинакового диаметра $d(I)$, удельная поверхность S_{red}, определяется выражением $S_{red} = 6 / \rho \cdot d(I)$ и для угля месторождения Шубарколь среднее значение равно $S_{red} = 857$ м^2/г. Эту удельную поверхность сравним с удельной поверхностью для углеродных нанотрубок (УНТ) и графена (Г) из работы [12] и показанной в Таблице 3. Это сравнение показывает, что удельная поверхность для угля месторождения Шубарколь довольно близка к удельной поверхности для углеродных нанотрубок, но далека от удельной поверхности графена.

Таблица 3. Характеристики графенов и углеродных нанотрубок [12].

Образцы	Удельная поверхность, $м^2/г$	Плотность, $г/см^3$
Уголь Шубарколь Д	857	1,350
УНТ	960	0,190
Г-1	1010	0,120
Г-2	1120	0,050
Г-3	1380	0,018

Угли Шубарколя содержат в малом количестве РЗЭ-примеси с размером около 3-4 нм и они входят в мезопоры. РЗЭ входят также в органическую (витринит) и неорганическую части (монацит, крандаллит и прочее). Содержание витринита составляет более 80% от органической массы угля. Группа витринита включает три мацерала (телинит, коллинит и витродетринит) и входит в состав каменных углей. Витринит имеет размер молекул в диапазоне 1-3 нм и также входит в мезопоры угля Шубарколя. Неорганическая часть в выветрелых углях Шубаркольского месторождения содержит, в основном, окислы РЗЭ, например, Nd_2O_3. Толщина поверхностного слоя этого кристалла, вычисленная по формуле (1), равна 7,9 нм, т.е. он также входит в мезопоры Шубаркольского угля марки Д. Иными словами, в общем случае, в углях марки Д спектр редких металлов существенно шире, чем в углях марок Г, Ж, К, которые распространены в Казахстане. Распределение редких металлов в зоне окисления угольного пласта будет аналогично распределению редких металлов в корах выветривания, с характерным выносом легких РЗЭ и относительным обогащением тяжелыми РЗЭ. Эти особенности проявлены в углях Шубаркольского месторождения. Для них характерны относительно повышенные содержания РЗМ средней и тяжелой группы, локализующиеся под экраном аргиллитов в верхней части прослоя выветрелых углей [4]. Аномалии повышенной активности, скорее всего, урановой природы, приурочены к верхним частям угольной пачки и перекрывающим породам. В целом, аномальные зоны радиоактивных выветрелых углей среди выветрелых углей Шубаркольского месторождения (концентрация урана превышают 1000 г/т) можно рассматривать как участки единого комплексного ураново-редкоземельного месторождения [4].

Формы нахождения РЗЭ в углях Шубаркольского месторождения свидетельствуют о том, что их концентрирование в угле обусловлено ведущей ролью гидрогенного механизма. Независимо от источника поступления в бассейн угленакопления, РЗЭ в условиях агрессивной среды палеоторфяника в основной массе переходят в подвижную форму и в конечном итоге накапливаются в органическом веществе [3].

4. Мезоструктура поверхностного слоя угля месторождения Шубарколь

Мезоскопическая физика или мезоскопика (МС) представляет собой раздел физики твердого тела, который изучает физические свойства малых размеров, в основном, при низких температурах [13]. Характерной длиной является длина фазовой когерентности h_φ, которая может меняться в широких пределах, но в МС всегда $h_\varphi \leq 10^{-6}$м = 1 микрон. Уголь Шубаркольского месторождения имеет толщину поверхностного слоя $d(I)$ = 198,7 нм ≈ 0,2 мкм ≤ h_φ, т.е. относится к МС. Таким образом, мезоскопика изучает макроскопические характеристики микроскопических объектов. Как мы уже отметили, характерным для МС является размер, а значить и количество частиц в образце. Мезоскопическими являются такие макроскопические тела, свойства которых определяются поведением одной микроскопической частицы [13] (см. Таблицы 4).

Таблица 4. Различие между макро-, мезо- и микротелами [13].

Частица	Размер	Количество частиц	Тип спектра
Макро-	1 см	10^{23}	непрерывный
Мезо-	< 1 мкм	$10^6 \div 10^9$	дискретный
Микро-	1 Å	1	дискретный

Мезоскопическая система может рассматриваться как подсистема большой замкнутой системы, включающей данный мезоскопический образец угля Шубарколя. Хорошо известно, что физические величины, характеризующие подсистему, флуктуируют. Причина этого состоит в обмене с окружением энергией и частицами. Такой подход к мезоструктуре как квантово-флуктуационной модели твердого тела реализован в работе [14]. Там рассмотрена система «электрон – мезоструктура» с позиций гипергеометрического дифференциального уравнения, которое сравнивается затем с уравнением Шредингера. Там же предложена универсальная компьютерная интегрированная вычислительная среда в операциях КЛОП и КРЭП на примере мезохимии.

В работе [15] предложена модель, согласно которой существующие в поверхностных слоях кристаллов нано- и мезофазы регулируют взаимоотношения кристалла и среды, избирательно взаимодействуя с переносящими вещество комплексами и снижая вероятность их «неправильной» разгрузки. Непрерывно переходя в объем кристалла или угля путем твердофазного превращения, нано- и мезофазы сбрасывают эти элементы (включая РЗЭ) на дефектные участки сопряжения с матрицей, где они образуют собственные фазы микронных или мезоразмеров.

В работах [5, 6] мы показали, что для нано- и мезоструктур размерные

эффекты принимают вид:

$$A(r) = A_0\left(1 - \frac{d(I)}{r}\right), \qquad r >> d(I),$$
$$A(r) = A_0\left(1 - \frac{d(I)}{d(I)+r}\right), \; 0 < r < d(I). \tag{3}$$

Здесь $A(r)$ – переменное физическое свойство, A_0 – физическое свойство массивного образца, r – координата образца, $d(I)$ – толщина образца. В качестве физического свойства можно выбрать люминесценцию РЗЭ. В слое $d(I)$ все РЗЭ представляют собой нанолюминофоры [16], которые можно рассматривать как чувствительные молекулярные зонды для исследования структуры угля. Небольшие изменения локальной структуры в слое $d(I)$ могут привести к значительному изменению оптических свойств ионов РЗЭ в соответствии с формулой (3), где вместо величины $A(r)$ нужно вставить $I(r)$ – интенсивность люминесценции иона РЗЭ. В работе [17] установлено, что для глубоко лежащих $4f$ -электронных состояний РЗЭ отсутствует существенное влияние размерных эффектов на положение энергетических уровней, а значить и на люминесценцию РЗЭ. Однако, в этой же работе показано влияние размерных эффектов на кинетику затухания люминесценции и аномальную термализацию РЗЭ, что нетрудно получить экспериментально.

Для описания мезоструктуры пористых тел привлекают следующие модели: решеточные; перколяционные; капиллярные; фрактальные. Обзор этих моделей дан в работе [18]. В этой же работе отмечено, что для бурого угля фрактальность составила в среднем 220 нм, а фрактальная размерность равна 2,56. Причем фрактальность (размер поверхностного слоя) бурого угля определялась методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) при низкой температуре и высоком вакууме (и он справедлив для атомно-гладкой поверхности). Сам метод МУР обладает значительной погрешностью, но значения обоих методов вполне приемлемы. В Таблице 5 (смотри также формулу (6)) вычислена фрактальная размерность угля марки Д Шубаркольского месторождения и она равна 2,60 < 3. Углеродная нанотрубка (УНТ) имеет фрактальную размерность равную 2,70 [19].

В работе [20] отмечают, что многие авторы считают установленным, что размеры блоков геоматериалов и элементов земной коры не произвольны, а дают некоторый дискретный ряд, в котором отношение размеров блоков n-го порядка L_n к размеру соседних блоков порядка $(n+1)$ и $(n-1)$ удовлетворяет некоторому фундаментальному соотношению – универсальному принципу делимости материала при деструкции:

$$L_{(n-1)} / L_n = C \approx 3, \tag{4}$$

где C – некоторое отношение этих размеров. В работе [20] приводится

соотношение, определяющее соответствующий размер блока L_n в иерархии масштабов:

$$L_n = \begin{cases} (2-6)\cdot 10^{\left(\frac{n-11}{2}\right)}, & n = 2k-1, \\ (1-2)\cdot 10^{\left(\frac{n-10}{2}\right)}, & n = 2k. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь k – целое число, изменяющееся от 1 до 9. Применим соотношения (4) к углям различных марок из работы [7] и определим фрактальную размерность поверхностного слоя угля по формуле:

$$D_x = D_B \cdot L_B / L_x \quad (6)$$

где D_B – фрактальная размерность угля бурого, L_B – толщина поверхностного слоя бурого угля, L_x – толщина поверхностного слоя (фрактальность $d(I)$) угля x = Д, Г, Ж, К, ОС, Т, А.

Таблица 5. Фрактальность и фрактальная размерность угольного вещества.

Уголь, марка	Фрактальность, $d(I)$, нм	Фрактальная размерность, D
Бурые Б	214,2	2,56
Длиннопламенные Д	198,7	2,60
Газовые Г	198,5	2,60
Жирные Ж	190,4	2,62
Коксовые К	180,8	2,65
Отощенно-спекающие ОС	197,4	2,60
Тощие Т	172,8	2,72
Антрациты А	151,5	2,74

Сравним данные, представленные в Таблице 5 с результатами работы [19] (см. Таблицу 6). Из данных Таблицы 5 видно, что чем больше углерода C в угле – у бурого ($C < 76\%$), а у антрацита ($C > 91\%$), тем больше фрактальная размерность (толщина поверхностного слоя), т.е. антрацит представляет собой более упорядочную структуру. Данные, представленные в Таблице 6, показывают, что фрактальная размерность антрацита близка к активированному углю гранул Цуруми НС-8 ($D = 2,71$). Также из Таблицы 6 видно, что фрактальная размерность углеродных нановолокон «Таунит» составляет 2,95, что близко к упорядоченной трехмерной структуре. Заметим также, что фрактальная размерность из Таблицы 5 обратная к величине фрактальности угля, выраженная в нм. Если обратится к Таблице 6, то можно сказать, что толщина поверхностного слоя углеродных нановолокон «Таунит» составляет около 140,7 нм.

В мезопористой структуре угля Шубарколя весьма развита адсорбция примесей (в том числе и РЗЭ) вследствие формирования на поверхности этих мезопор адсорбционных слоев, которые приводят к объемному заполнению этих пор путем механизма капиллярной конденсации, которое описывается уравнением Кельвина [21].

Таблица 6. Фрактальная размерность углеродных материалов [19].

Материал	*D*	Материал	*D*
Углеродные нановолокна «Таунит»	2,95	Пористый углеродный материал С4	2,80
Адсорбент N115	2,69	Гранулы Фуджизава B-CG	2,80
Адсорбент N134	2,64	Животный уголь	2,78
Адсорбент N220	2,62	Гранулы Цуруми HC-8	2,71
Углеродные волокна	2,70	Пористый древесный уголь	2,67
Углеродный депозит	2,89	Углеродный материал С3	2,65

5. Заключение

Настоящая работа посвящена стремительно развивающему направлению по изучению масштабно-инвариантных свойств поверхностей различных материалов [19, 22]. Нам представлялось интересным: как поведут себя наноструктуры редких металлов в мезоструктуре угля Шубаркольского месторождения и ему подобных. Этот вопрос частично решен в плане вхождения редких земель и урана в угольное вещество путем механизма капиллярной конденсации; в плане наличия размерных эффектов в люминесценции редких металлов. Однако, остались не исследованными вопросы многомасштабной эволюции дефектов в угольном веществе применительно к распространенным ситуациям случайных динамических воздействий при выемке угля открытым способом или в шахтах. Перечень подобных вопросов может быть продолжен. Их решение приведет не только к развитию фундаментальных понятий, но и к их практическому применению. В частности, применительно к распространенным ситуациям случайных динамических воздействий относятся явления, связанные с воспламенением метана и угольной пыли, которые в большинстве случаев носят характер катастроф. Эти явления часто сопровождаются люминесценцией РЗЭ, которые могут быть использованы как оптические датчики. Можно извлекать РЗЭ из золы углей Шубаркольского месторождения, особенно РЗЭ иттрия.

Библиографический список:

1. **Хасанов, Р.Р.** Редкоземельные элементы в визейских угольных пластах Волго-Уральского региона / Р.Р. Хасанов, Ш.З. Гафуров, А.Ф. Исламов // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. – 2010. – Т. 152. – Кн. 4. – С. 116-122.

2. **Арбузов, С.И.** Геохимия, минералогия и генезис редкометалльно-угольного месторождения в пласте XI на юге Кузнецкого бассейна / С.И. Арбузов, А.В. Вергунов, С.С. Ильенок и др. // Геосферные исследования. – 2019. – № 2. – С. 35-61. DOI: 10.17223/25421379/11/3.

3. **Арбузов, С.И.** Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях северной Азии (обзор) / С.И. Арбузов, Р.Б. Финкельман, С.С. Ильенок и др. // Химия твердого топлива. – 2019. – № 1. – С. 3-25. DOI: 10.1134/S002311771901002X.

4. **Сафонов, А.А.** Микрокомпонентный состав углей Центрального Казахстана / А.А. Сафонов, А.Д. Маусымбаева, В.С. Портнов и др. // Уголь. – 2018. – № 9. – С. 89-94. DOI: 10.18796/0041-5790-2018-9-70-75.

5. **Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента / В.М. Юров, С.А. Гученко, В.Ч. Лауринас // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 691-699. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.691.
6. **Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов / В.М. Юров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 389-397. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.389.
7. **Юров, В.М.** Наноструктуры в тонком слое угольного вещества / В.М. Юров, К.М. Маханов, В.С. Портнов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 746-757.DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.746.
8. **Yurov, V.M.** Anisotropy of the surface of carbon materials / V.M. Yurov¸V.I. Goncharenko, V.S. Oleshko, M. Sha // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 18. – № 3(37). – P. 15-24. DOI: 10.31489/2021No3/15-24.
9. **Дубинин, М.М.** Капиллярные явления и информация о пористой структуре адсорбентов / М.М. Дубинин // В кн.: Современная теория капиллярности / под ред. А.И. Русанова и Ф.Ч. Гудрича. – Л: Химия. –1980. – С. 102-125.
10. **Jasieńko, S.** The properties and structure of carbonization and activation products of vitrites from hard coals of different rank / S. Jasieńko, C. Biegańska // 12-th Biennial Conference on Carbon: extended abstracts and program, July 1975, Pittsburg, Pennsylvania, – Pittsburg: The University of Pittsburgh, 1975. – P. 83.
11. **Эттингер, И.Л.** Изменения в пористой структуре ископаемых углей при их лабораторной и природной карбонизации / И.Л. Эттингер, Н.В. Шульман, В.С. Коган, К.Г. Бреславец // Химия твёрдого топлива. – 1974. – № 3. – С. 37-47.
12. **Deng, H.** Application of graphene-based materials in water treatment: mass transport and pollutants adsorption properties / H. Deng, P.Z. Sun, Y.J. Zhang, H.W. Zhu // Chinese Journal. – 2015. – V. 60. – I. 33. – P. 3196-3209. DOI: 10.1360/N972015-00709.
13. **Москалец, М.В.** Основы мезоскопической физики / М.В. Москалец. – Харьков: НТУ-ХПИ. – 2010. – 180 с.
14. **Кутолин, С.А.** Физическая химия мезоструктуры / С.А. Кутолин. – Новосибирск: Изд-во Chem. Lab. NCD, 2015. – 104 с.
15. **Таусон, В.Л.** Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал–гидротермальный раствор». III. Благородные металлы (Au, Pd) В магнетите и манганомагнетите / В.Л. Таусон, Д.Н. Бабкин, Т.М. Пастушкова и др. // Геохимия. – 2016. – № 2. – С. 165-181. DOI: 10.7868/S0016752516020060.
16. **Бажукова, И.Н.** Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными ионами, и перспективы их биомедицинского применения (обзор) / И.Н. Бажукова, В.А. Пустоваров, А.В. Мышкина, М.В. Улитко // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – Вып. 12. – С. 1938-1957. DOI: 10.21883/OS.2020.12.50334.146-20.
17. **Chen, X.** Lanthanide-doped luminescent nanomaterials / X. Chen, Y. Liu, D. Tu. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. – XI, 208 p. DOI: 10.1007/978-3-642-40364-4.
18. **Фенелонов, В.Б.** Пористый углерод / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: НГУ. – 1995. – 518 с.
19. **Мищенко, С.В.** Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
20. **Макаров, П.В.** Нелинейная механика геоматериалов и геосред / П.В. Макаров, И.Ю. Смолин, Ю.П. Стефанов и др. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2007. – 235 с.
21. **Мухин, В.М.** Производство и применение углеродных адсорбентов / В.М. Мухин, В.Н. Клушин. − М.: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
22. **Oborin, V.A**. Self-similar patterns of damage development and reliability assessment of AMg6 and D16T aluminum alloys under consecutive dynamic and gigacycle loading / V.A. Oborin, Y.V. Bayandin, D.A. Bilalov et al. // Physical Mesomechanics. – 2019. – V. 22. – I. 2. – P. 141-151. DOI: 10.1134/S1029959919020048.

References:

1. Khasanov R.R., Gafurov Sh.Z., Islamov A.F. Rare earth elements in the visean coal seams of the Volga-Ural region, *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki [Scientific Notes of Kazan University. Natural Sciences]*, 2010, vol. 152, part 4, pp. 116-122. (In Russian).
2. Arbuzov S.I., Vergunov A.V., Ilyenok S.S. et al. Geokhimiya, mineralogiya i genezis redkometall'no-ugol'nogo mestorozhdeniya v plaste XI na yuge Kuznetskogo bassejna [Geochemistry, mineralogy and genesis of rare-metal coal deposit in the seam XI, southern part of the Kuznetsk basin], *Geosfernye issledovaniya [Geosphere Research]*, 2019, no. 2, pp. 35-61. DOI: 10.17223/25421379/11/3. (In Russian).

3. Arbuzov S.I., Il'enok S.S., Maslov S.G. et al. Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of northern asia (review), *Solid Fuel Chemistry*, 2019, vol. 53, no. 1, pp. 1-21. DOI: 10.3103/S0361521919010026.
4. Safonov A.A., Mausymbaeva A.D., Portnov V.S. et al. Mikrokomponentnyj sostav uglej Tsentral'nogo Kazakhstana [Microscopic compound of central Kazakhstan coal], *Ugol' [Coal],* 2018, no. 9, pp. 89-94. DOI: 10.18796/0041-5790-2018-9-70-75. (In Russian).
5. Yurov V.M., Guchenko S.A., Laurinas V.Ch. Tolshchina poverkhnostnogo sloya, poverkhnostnaya energiya i atomnyj ob"em elementa [Thickness of the surface layer, surface energy and atomic volume of the element], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2018, issue 10, pp. 691-699. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.691. (In Russian).
6. Yurov V.M. Tolshchina poverkhnostnogo sloya atomarno-gladkikh kristallov [Thickness of the surface layer of atomic-smooth crystals], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 389-397. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.389.
7. Yurov V.M., Makhanov K.M., Portnov V.S. Nanostruktury v tonkom sloe ugol'nogo veshchestva [Nanostructures in the thin layer of coal substance] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2020, issue 12, pp. 746-757. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.746.
8. Yurov V.M.,Goncharenko V.I., Oleshko V.S., Sha M. Anisotropy of the surface of carbon materials, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, no. 3 (37) ,pp. 15-24. DOI: 10.31489/2021Ph3/101-114.
9. Dubinin M.M. Kapillyarnye yavleniya i informatsiya o poristoj strukture adsorbentov, Sovremennaya teoriya kapillyarnosti [Capillary phenomena and information about the porous structure of adsorbents, Modern theory of capillarity], ed. by A.I. Rusanov and F.Ch. Gudrich. – Leningrad, Khimiya Publ., 1980, pp. 102-125. (In Russian).
10. Jasieńko S., Biegańska C. The properties and structure of carbonization and activation products of vitrites from hard coals of different rank, *12-th Biennial Conference on Carbon: extended abstracts and program*, July 1975, Pittsburg, Pennsylvania, The University of Pittsburgh, 1975, p. 83.
11. Ettinger I.L., Shulman N.V., Kogan V.S., Breslavets K.G. Izmeneniya v poristoj strukture iskopaemykh uglej pri ikh laboratornoj i prirodnoj karbonizatsii [Changes in the porous structure of fossil coals during their laboratory and natural carbonization], *Khimiya tvyordogo topliva [Solid Fuel Chemistry]*, 1974, no. 3, pp. 37-47. (In Russian).
12. Deng H., Sun P.Z., Zhang Y.J., Zhu H.W. Application of graphene-based materials in water treatment: mass transport and pollutants adsorption properties, *Chinese Journal*, 2015, vol. 60, issue 33, pp. 3196-3209. DOI: 10.1360/N972015-00709.
13. Moskalets M.V. *Osnovy mezoskopicheskoj fiziki* [Fundamentals of mesoscopic physics], Kharkiv, National Technical University – «Kharkiv Polytechnic Institute» Publ., 2010, 180 p. (In Russian).
14. Kutolin S.A. *Fizicheskaya khimiya mezostruktury* [Physical chemistry of the mesostructure], Novosibirsk, Chem. Lab. NCD Publ., 2015, 104 p. (In Russian).
15. Tauson V.L., Babkin D.N., Pastushkova T.M. et al. Dualistic distribution coefficients of trace elements in the system mineral–hydrothermal solution. iii. precious metals (Au and Pd) in magnetite and manganmagnetite, *Geochemistry International*, 2016, vol. 54, issue 2, pp. 149-166. DOI: 10.1134/S0016702916020063.
16. Bazhukova I.N., Pustovarov V.A., Myshkina A.V., Ulitko M.V. Luminescent nanomaterials doped with rare earth ions and prospects for their biomedical applications (a review), *Optics and Spectroscopy*, 2020, vol. 128, issue 12, pp. 2050-2068. DOI: 10.1134/S0030400X20120875.
17. Chen X., Liu Y., Tu D. Lanthanide-doped luminescent nanomaterials. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2014, XI, 208 p. DOI: 10.1007/978-3-642-40364-4.
18. Fenelonov V.B. *Poristyj uglerod* [Porous carbon]. Novosibirsk, Novosibirsk State University Publ., 1995, 518 p. (In Russian).
19. Mishchenko S.V., Tkachev A.G. *Uglerodnye nanomaterialy. Proizvodstvo, svojstva, primenenie* [Carbon nanomaterials. Production, properties, application]. - Moscow: Mashinostroenie Publ., 2008, 320 p. (In Russian).
20. Makarov P.V., Smolin I.Yu., Stefanov Yu.P. et al. *Nelinejnaya mekhanika geomaterialov i geosred* [Nonlinear mechanics of geomaterials and geomedia]. Novosibirsk, Academic Publishing House «Geo», 2007, 235 p. (In Russian).
21. Mukhin V.M., Klushin V.N. *Proizvodstvo i primenenie uglerodnykh adsorbentov* [Production and application of carbon adsorbents]. – Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Publ., 2012, 308 p. (In Russian).
22. Oborin V.A., Bayandin Y.V., Bilalov D.A. et al. Self-similar patterns of damage development and reliability assessment of AMg6 and D16T aluminum alloys under consecutive dynamic and gigacycle loading // *Physical Mesomechanics*, 2019, vol. 22, issue 2, pp. 141-151. DOI: 10.1134/S1029959919020048.

Original paper

NANOSTRUCTURES OF RARE-EARTH METALS IN THE COALS OF THE SHUBARKOL DEPOSIT

V.M. Yurov[1], D.A. Ibragimova[2], V.S. Portnov[1], A.D. Mausymbaeva[1]
[1]*Karaganda Technical University, Karaganda, Republic of Kazakhstan*
[2]*JSC Shubarkol Komir, Karaganda, Republic of Kazakhstan*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.736

Abstract: The rare metals of the Shubarkol coal deposit have a surface layer thickness of about 3 nm, i.e. are nanostructures. The thickness of the surface layer of the coal itself is of about 0,2 μm, i.e. it is a mesostructure. The pore radius in the coal substance is 30,6 nm, which corresponds to mesopores, and the specific surface area of coal is 857 m^2/g. Rare metals, either in the form of pure impurities (~ 3 nm), or in the form of oxides (~ 7 nm), or in the form of organic impurities (~ 1-3 nm), freely enter into mesopores of the coal. The forms of occurrence of uranium and rare metals in the coals of the Shubarkol deposit indicate that their concentration in the coal is due to the leading role of the hydrogenous mechanism. In the *d(I)* layer, all rare metals are nanoluminophores, which can be considered as sensitive molecular probes for studying the structure of coal. It is emphasized that the influence of size effects on kinetics of the luminescence decay and anomalous thermalization of rare earths can be easily obtained experimentally. The fractal dimension of Shubarkol coal is 2,60, which is lower than that of anthracite – 2,74. In the mesoporous structure of Shubarkol coal, the adsorption of rare metal impurities is highly developed due to the formation of adsorption layers on the surface of these mesopores, which lead to volumetric filling of these pores by mechanism of the capillary condensation.

Keywords: surface layer, rare metal, nanostructure, mesostructure, atomic volume, size effect, carbon matter, fractal.

Юров Виктор Михайлович – к.ф.-м.н., доцент кафедры «Месторождения полезных ископаемых» Карагандинского технического университета
Ибрагимова Динара Армияевна – сотрудник АО «Шубарколь Комир»
Портнов Василий Сергеевич – д.т.н., профессор кафедры «Месторождения полезных ископаемых», Карагандинского технического университета
Маусымбаева Алия Думановна – к.т.н., доцент кафедры «Месторождения полезных ископаемых» Карагандинского технического университета

Viktor M. Yurov – Ph. D., Associate Professor, Deposits of minerals Department, Karaganda Technical University
Dinara A. Ibragimova – employee, JSC «Shubarkol Komir»
Vasily S. Portnov – Dr. Sc., Professor, Deposits of minerals Department, Karaganda Technical University
Aliya D. Mausymbayeva – Ph. D., Associate Professor, Deposits of minerals Department, Karaganda Technical University

Поступила в редакцию/received: 17.09.2022; после рецензирования/revised: 9.09.2022; принята/accepted 19.09.2022.