

Углеродные наноструктуры в горных породах: обзор проблемы. Часть 1. Фуллерены

Э.Б. Зейналов, д.х.н.¹,
А.Б. Гусейнов, д.ф.н.и.¹,
М.Я. Магеррамова, д.ф.н.и.¹,
И.С. Гулиев, д.г.-м.н.²

¹Институт катализа и неорганической химии,
²Президиум Национальной академии наук
Азербайджана

e-mail: meherremova64@mail.ru

Ключевые слова: фуллерены, горные породы, осадочные отложения, вулканические породы, углеродный парагенезис, идентификация и анализ фуллеренов, масс-спектрометрия высокого разрешения.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-8-4-13

Dağ süxurlarının tərkibində karbon nanostrukturuları: problemnin icmal. Hissə 1. Fullerenlər

E.B. Zeynalov, k.e.d., Ə.B. Hüseynov, k.ü.f.ü.¹,
M.Y. Maharramova, k.ü.f.ü., İ.S. Quliyev, g.-m.e.d.²

¹Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu,
²Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Rəyasət Heyəti

Açar sözlər: fullerenlər, dağ süxurları, çöküntü yataqları, vulkanik süxurlar, karbon paraqenezisi, fullerenlərin identifikasiyası və analizi, yüksək dərəcəli kütlə spektrometriyası.

Tabii obyektlərdə fullerenlərin aşkarlanması və analizi notalarına dair nəzərlər araşdırılmışdır. Fullerenlər (asasan bukmisterfulleren C₆₀) Yerin Məl-Paleogen, Perm və Prekambri dövrlərinə aid bərk süxurlarda və çöküntü yataqlarında aşkar edilmişdir. Dünyanın fullerenlərinin axtarıldığı bölgələrinin xəritəsi və qayalardakı fullerenlərin tərkibi haqqında məlumatlar təqdim edilmişdir. Tabiatda fullerenlərin meydana gəlməsi həm biogen, həm də abiogen mənşəyə aiddir. Birinci halda, suvlua və yüksək temperaturun təsiri altında sapropelin və quru bitki kütəsinin metamorfizasiyası prosesi baş vermişdir, nəticədə mineral matrisdə dağınıq, müxtəlif allotrop karbon birləşmələrinin, o cümlədən fullerenlərin amala gəlməsi və yığılması baş vermişdir. İkinci halda, fullerenlərin meydana gəlməsi yer səthindəki qayalara şimşək çaxması və ya göy atəşi (Sadberin meteoriti, karbonlu xondrit meteoritləri), eləcə də global meşə yangınları nəticəsində baş vermişdir.

Çöküntü və qaya süxurlarında fullerenlərin etibarlı identifikasiyası üçün yalnız lazer desorbsiya / ionlaşma və elektron təsiri kütlə spektrometriyası kimi yüksək dərəcəli fiziki-kimyəvi metodlardan istifadə edilmişdir.

Tabii cisimlərdə asasan fulleren C₆₀ olur. Digər fulleren növləri – C₇₀, C₈₄, C₉₀, C₉₆ və C₁₀₀ daha az müəyyən edilir. Əldə olunan məlumatlar əsasında palçıq vulkanları süxurlarının tərkibində karbon nanostrukturlarının mövcudluğu barədə fərziyyə irəli sürülür.

Carbonic nanostructures in subsurface rocks: problem review Part 1. Fullerenes

E.B. Zeynalov, Dr. in Ch.Sc.¹, A.B. Huseynov, Ph.D. in Ch.Sc.¹, M.Y. Maharramova, Ph.D. in Ch.Sc.¹, I.S. Guliyev, Dr. in Geol.-Min.Sc.²

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,
²Presidium of National Academy of Sciences of Azerbaijan

Keywords: fullerenes, subsurface rocks, sedimentary deposits, volcanic rocks, carbonic paragenesis, identification and analysis of fullerenes, mass-spectrometry of high definition.

The paper deals with the review of the results of detection and analysis of fullerenes in natural objects. The fullerenes (generally, buckminsterfullerenes C₆₀) were revealed in hard subsurface rocks and sedimentary deposits of Cretaceous-Paleogene, Perm and Pre-Cambrian stages of the Earth. The map of the Earth regions of fullerene exploration and the data on fullerene composition in the rocks is provided as well. The concepts of both biogenic and abiogenic fullerene origin are known. In the first case, the process of slow metamorphization of putrid mud and terrestrial crop took place under the impact of compressing and temperature, as a result of which various allotrope compounds of hydrocarbon dispersed in the mineral matrix were formed and accumulated. In the second case, the formation of fullerenes took place due to the shocking impact during thunderbolt or fireballs (Sadbury meteorite, carbonic chondritic meteorites) strikes on the rocks of earth surface, as well as global forest fires.

For reliable fullerene identification in the samples of sedimentary and subsurface rocks should be used only physical-chemical methods of high definition, such as laser desorption / ionization and electric-shocking mass-spectrometry.

In the natural objects is predominantly revealed fullerene C₆₀. Other types of fullerenes – C₇₀, C₈₄, C₉₀, and C₉₆ are identified more rarely.

A hypothesis on the composition of carbonic nanostructures in the rocks of mud volcanoes in the aspect of obtained information is developed.

и те же геологические и экспериментальные данные используются в качестве доказательств такого генезиса.

Фуллерены

После того, как выяснилось, что фуллерены растворимы в ряде органических растворителей – в ароматических углеводородах, сероуглероде и др. начались обширные исследования по экстракции фуллеренов из твердых природных объектов и их идентификации [1, 2]. Поиск фуллеренов в окружающей среде носил не только характер материального интереса, но и преследовал главную научную цель: выяснить, каков источник и механизм формирования углеродных наноструктур.

Породы, в которых обнаружены фуллерены, условно были подразделены на два типа – богатые углеродистыми веществами твердые горные и мягкие осадочные [3].

По твердым породам фуллерены были обнаружены в залежах шунгитов в Карелии (Россия), материалах склонов ударных кратеров, образовавшихся в результате падения метеорита в Садбери (Онтарио, Канада), битумах

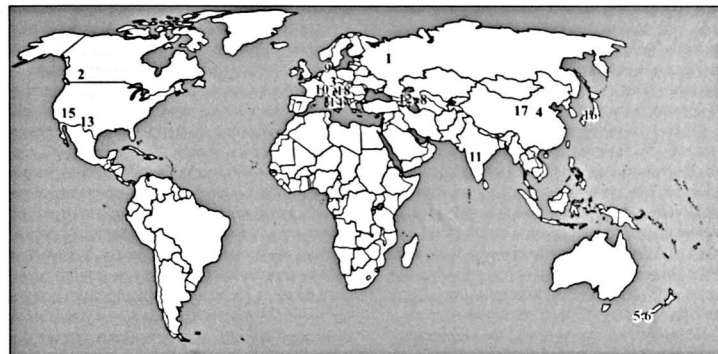
лавовых образований в местечке Митов в Богемском горном массиве (Чехия) и в каменно-углистых веществах в провинции Юньнань (Китайская Народная Республика).

Богатые углеродом и содержащие фуллерены осадочные отложения, достигшие различных катагенетических стадий, обнаружены во многих местах планеты [4]. Отложения по возрасту датировались геологическими периодами Мел-Палеоген Мезозойско-Кайнозойской, Пермь Палеозойской и Докембрий Протерозойской эры. Как известно, эти относительно ранние периоды характеризуются массовым вымиранием различных видов растений и животных. Предполагается, что в большинстве случаев углерод в этой аллотропной форме поступает именно из этих биогенных источников [5].

Однако графены и углеродные нанотрубки были обнаружены и в природных графитовых глобулах магматических пород [6].

На рисунке показаны территории и страны, где проводились поиски фуллеренов.

Фуллерены в твердых горных породах
Присутствие фуллеренов в шунгитовых и



Регions Земного шара, где проводился поиск фуллеренов: а – твёрдые породы (чёрный цвет), б – осадочные отложения (тёмно-красный цвет). Все объекты относятся по возрасту к породам и отложениям границ мелового и палеогенового периодов (K-Pg)

а: 1 – Шунга (Карелия, Россия); 2 – Садбери (Онтарио, Канада); 3 – Митов, Богемский массив (Чешская Республика); 4 – провинция Юньнань (Китайская Народная Республика); б: 5 – Вудсай Крик (Woodside Creek, Новая Зеландия); 6 – Флакшобри Ривер (Flaxhobourne River, Новая Зеландия); 7 – Каравака-де-ла-Ривер (Caravaca, Испания); 8 – Сумбар (Sumbar, Туркменистан); 9 – Стевенс Клинт (StevensKlint, Дания); 10 – Элендграбен (Elandgraben, Австрия); 11 – Супергруппа Куддлана (Cuddharup Supergroup, Индия); 12 – Тетри Тскаро (Tetri Tskaro, Грузия); 13 – Бразос Ривер (Brazos River, Техас, США); 14 – Губбио (Gubbio, Италия); 15 – Бассейн Рейтон (RatonBasin, ВоксРатон, Колорадо, США); 16 – Сасаяма (Sasayama, Япония); 17 – Мейшан (Meishan, Китайская Народная Республика); 18 – Бальвани (Ba' Iva' ny, Венгрия)

насыщенных углеродом метаморфизированных твердых породах, находящихся на территории Карелии (Россия) было показано в ряде работ [7, 8]. Эти породы датировались отложениями Докембрийского периода Протерозойской эры и их возраст оценивался, примерно, в 1800 млн. лет. При идентификации фуллеренов исследователи применяли, как правило, методы высокого разрешения, в частности, проникающую электронную микроскопию (ТЕМ) [7] или лазерно-десорбционно-ионизационную масс-спектрометрию (MALDI) [9]. В то же время, ряд других исследователей в шунгитовых породах фуллерены не обнаружили и поэтому задались естественными вопросами к тем, кто их обнаружил. Вообще, присутствие фуллеренов в шунгитовых породах расценивается как не поддающееся рациональному научному объяснению. Отсутствие каких-либо катаклизмов в этом регионе, сопровождающихся выбросом большого количества энергии, таких как падение метеорита в канадском Садбери или мощных разрядов молнии, наводят на мысль о каких-то других причинах и механизмах образования фуллеренов. Исходя из того, что время падения метеорита и возраст шунгитовых отложений примерно одинаковы, была выдвинута гипотеза, согласно которой причиной присутствия фуллеренов в шунгитах является осаждение фуллереносодержащего пылевого облака, образовавшегося в результате метеоритного удара.

Однако можно попытаться рассмотреть процесс образования фуллеренов и в контексте формирования непосредственно самого углерода. Так, под влиянием сжатия и высокой температуры протекал медленный процесс метаморфизации сапропеля и сухопутной растительной массы, в результате которого образовывались и накапливались расплывленные в минеральной матрице разнообразные углеродные аллотропы, в том числе, и фуллерены.

Указываясь, что, в принципе, фуллерены могут иметь не только биогенное происхождение, но и вулканическое. Однако требуется больше доказательств образования фуллеренов в результате вулканической деятельности.

Если же фуллерены являются продуктом метаморфического превращения биогенного материала, то можно объяснить образование фуллеренов и как результат процесса графитизации остатков сине-зеленых водорослей.

В статье, опубликованной в журнале Science,

приводится единое мнение различных экспертов о том, что фуллерены не могут образовываться в конденсированной фазе [10]. Так это или не так, однако существует корреляция, поскольку прекурсоры шунгитовых минералов и фуллереносодержащих битумов Богемского массива имели значительные внутренние газовые фазы, в которых фуллерены могли формироваться под действием высоких температур.

В исследовании [11] петрографический, химический и изотопный анализы, проведенные в полевых условиях, выявили вероятный источник больших углеродистых масс, в осадочных отложениях Онавтин (ударный кратер Садбери (Sudbury), Канада), обозначенных как "Черная свита". Фрагменты артилитов (темные осадочные породы, сформировавшиеся из засохшей и цементированной глинистой массы) с высоким содержанием углерода, которые обнаруживаются повсюду в отложениях брекчи, содержат, как правило, в среднем, примерно 15 % от объема керогена с отклонением изотопной сигнатуры $\delta^{13}C$ от стандарта в 30 промилле, что сравнимо со средним объемным содержанием углеродистого вещества в составе "Черной свиты" и со "слабо графитизованным углеродом" (PGC), присутствующим в виде мелких частиц в брекчиях. Авторы статьи предполагают, что шоковое воздействие при ударе привело к превращению части керогена в PGC. Далее эволюционный процесс возвращает формирование керогена в прежний режим, что особенно заметно при рассмотрении состава нижнего отдела "Черной свиты". Содержание "слабо графитизованного углерода" (PGC) уменьшается вверх по толще отложений, затем истощается и далее постепенно переходит в необработанный кероген, служащий основным ресурсом углерода. Углеродная сажа классической формы, но несколько меньшего размера, была идентифицирована и количественно охарактеризована в нижнем отделе Онавтин (Onawatin – геологическая свита в составе формации Садбери). Далее сажа простирается вниз в верхнюю часть Черной Свиты.

Помимо фуллеренов, о которых сообщалось ранее (C_{60} и C_{70}) [11], были идентифицированы также и другие виды фуллеренов C_{74} , C_{76} , C_{84} и C_{100} . Данные этих работ находятся в противоречии с данными работы [12], где поиск фуллеренов C_{60} и C_{70} с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) в 17 образцах брекчи Черной и 1 образце Се-

рой свиты, а также с помощью масс-спектрометрии в 3 брекчиях Черной свиты положительного результата не дали. Зато в указанных образцах брекчи, а также в другом образце из свиты формации Онавтин обнаружена элементарная сера, которая, как предполагается, образовалась в результате выветривания пирротина [12]. Причина такого расхождения заключается, по-видимому, в типе и разрешающей способности аналитического оборудования, используемого исследователями для идентификации фуллеренов. Так, фуллерен C_{60} обнаруживается в концентрациях на уровне нескольких частей на миллион [11].

Предположительно фуллерены могли образоваться в результате двух причин – либо в результате удара от падения метеорита (в облаке от подвизания земных пород), либо они присутствовали непосредственно в болиде и "выжили" при ударе. Окисление фуллеренов в течение 1.85 млрд. лет воздействия, по-видимому, было предотвращено присутствием серы в форме сульфидно-силикатных комплексов, связанных с фуллеренами [11].

Крупные обломки размером до 5 см и мелкие пористые куски вулканической лавы меньше или равные 1 мм, содержащие органические вещества, обнаруживаются, в основном, в нижнем отделе Черной свиты. Наличие мелких пористых оплавившихся обломков, в частности, означает, что облако осколков, образовавшееся от удара над местом падения небесного тела, все еще было активным во время сползания стенки кратера и формирования пластов отложений нижнего отдела Черной свиты. Авторы считают, что большая часть запасов углерода в Черной свите образовалась за счет преобразований углеродистого вещества почвы под действием удара, хотя и не исключают вклад болиды и последующие стадии биотической активности.

В целом, содержание фуллеренов в породах Черной свиты оценивается в интервале 1-10 ppm [11]. В этих породах были также обнаружены эндодральные фуллерены, содержащиеся в фуллереновой клетке атомы гелия $He@C_{60}$.

Фуллерены были обнаружены и в углеродистых хондритовых (каменных) метеоритах, а также в образцах брекчи из кратеров, образованных после удара метеоритов [13]. В данной статье были рассмотрены вопросы, связанные с противоречивыми результатами, полученными различными исследователями для одних и

тех же образцов, как это было отмечено выше, а также, связанной с этим разрешающей способностью и точностью различных аналитических методов. Были проанализированы образцы брекчи из трех ударных кратеров, проведен анализ на наличие фуллеренов в образцах, взятых из нескольких мест; а также проведена оценка разрешающей способности различных аналитических методов, используемых при поиске фуллеренов. Было подтверждено, что, действительно, фуллерен C_{60} присутствует в породах ударного кратера свиты Онавтин из коллектора Садбери. Низкие концентрации фуллерена C_{60} были также впервые обнаружены в образцах брекчи в ударных геологических структурах Gardnos (Норвегия) и Ries (Германия) [13]. Фуллерен C_{60} в этих образцах был идентифицирован с использованием усиленного лазерного десорбционно / ионизационного метода (SELDI), хотя похожие методы микрозондовой лазерной десорбции и лазерно-ионизационной масс-спектрометрии (MS) присутствия C_{60} не выявили. Авторы данной статьи связывают отсутствие сигнала C_{60} на масс-спектрометре с образованием агрегатов, вызванных сложными эфирами фталевой кислоты, которые, по-видимому, легко загрязняют образцы во время хранения или деминерализации в пластиковых контейнерах. Техника MS не способна обнаруживать агрегированный C_{60} , в то время для метода SELDI это не является помехой. Более того, агрегаты фталатов с C_{60} даже улучшают обнаружение C_{60} методом SELDI. Именно это и объясняет расхождение в обнаружении C_{60} в природных образцах при использовании лазерной десорбционной масс-спектрометрии LDMS (это метод, аналогичный SELDI) и жидкостной хроматографии высокого давления (HPLG). Используя метод LDMS удалось обнаружить фуллерены как в образцах метеорита, так и в образцах "ударной" брекчи [13]. Эта работа акцентировано указывает на негативное влияние фталатов и других сопутствующих соединений, а также загрязняющих веществ, на результаты анализа на некоторых типах масс-спектрометров и поддерживает идею о том, что при исследовании сложных природных образцов следует применять несколько различных аналитических методов высокого разрешения, которые должны взаимно дополнять друг друга.

С во времени открытия фуллеренов в шунгитовых породах российской Карелии они были

обнаружены также и в разных других геологических коллекторах. Данное исследование было предпринято в связи с обнаружением лувочных структур в некоторых углеродистых веществах, подобных тем, которые встречаются в отходах ядерных реакторов в Окло, Габон [14]. Были отобраны образцы, взятые из трех разных мест, содержащих предполагаемые фуллерены – это бассейны Садбери и Русская Карелия и одна новая локация – Окло, Габон. Образцы были подвергнуты серии экстракций и проанализированы с помощью методов лазерной десорбционной ионизации и масс-спектропии высокого разрешения (электронно-ударная масс-спектропия). Результаты исследования подтвердили присутствие фуллеренов (C_{60} и C_{70}) в черном туфе ударной брекчи формации Онанипг в бассейне Садбери, но не обнаружили никаких признаков фуллеренов в образцах шунгита из различных мест Карелии. Анализ углеродистых веществ из отходов ядерных реакторов Окло, также не показал сигналы, характерные для фуллеренов [14]. Если фуллерены и образовались во время процесса ядерного деления, то их концентрация возможна настолько мала, что она находится ниже предела обнаружения (обычно 100 фемтомоль, 10^{15} моль), или же фуллерены дестабилизировались и трансформировались в течение времени с момента образования.

При рассмотрении источников и механизмов образования фуллеренов в породах ударного кратера Садбери важным является факт возраста Земли в тот период. Следует отметить, что тогда не было достаточной растительной массы для массовых пожаров, которые должны были бы возникнуть вследствие метеоритного удара и тоже могли быть причиной образования фуллеренов.

Изотопный анализ углерода в породах Черной свиты показал, что углерод имеет биогенное происхождение, он не находился в метеорите, а образовывался в последующие временные этапы формирования кратера, вследствие графитизации остатков зеленых водорослей в процессе метаморфических превращений [12]. Что касается фуллерена пишут, что он находился непосредственно в метеорите, как таковой, а не формировался из некоего углеродсодержащего материала метеорита или из локальных земных источников – карбонатов или углеродсодержащих пород [3]. Это утверждение вызывает массу вопросов: содержал ли метеорит

количество фуллерена C_{60} , которое было обнаружено в породах Черной свиты? Почему распределение фуллерена в этих породах столь неравномерное? Могли ли фуллерены выдерживать условия сверхгорячей атмосферы и раскаленных камней и не измениться? Какая часть метеорита взорвалась в стратосфере и упала на поверхность Земли далеко от кратера? Могли ли атомы Не в составе эндодрального комплекса $Ne@C_{60}$ “пережить” метаморфические превращения в составе горных и осадочных пород?

Основываясь на среднем содержании фуллеренов, обнаруженных в метеоритах (Allende, Murchison) и взяв за основу содержание C_{60} на единицу массы было рассчитано, что содержание фуллерена C_{60} в породах Черной свиты намного превышает то значение, которое должно было бы содержаться в метеорите Садбери.

Неравномерность распределения фуллеренов может быть объяснена в контексте падения мелких частиц метеорита после взрывной волны, с последующей консолидацией углеродсодержащих частиц и их смещением и вращением в горные породы в процессе эволюции. Что касается обнаруженных эндодральных $Ne@C_{60}$ комплексов, то наиболее вероятно, что изотопно-аномальный гелий, содержащийся в более старых горных породах абсорбировался прекурсорами фуллерена и далее внедрился в структуру фуллереновых молекул.

В местечке Митов в Богемском Массиве на территории Чешской Республики имеются лавовые вздутия андезитово-базальтовых пород, содержащие твердые битумы, в составе которых и был обнаружен бакминстерфуллерен. Содержание фуллерена в битумах было оценено с помощью жидкостной хроматографии высокого разрешения и масс-спектропией и составило 0.2 ppm [15]. Фуллерен C_{70} в битумах идентифицирован не был. Обнаруженному фуллерену C_{60} приписывается формирование из растительных остатков водорослей докембрийского периода, являющихся исходным материалом для формирования битума.

Рассмотрена возможность образования фуллеренов из углистых пород. Это направление образования фуллеренов несколько отлочно от отмеченных ранее, так как оно связано с внутрипластовым горением и другим направлением метаморфизма растительной ископаемой массы. Следует отметить, что процессы обнаружения фуллеренов в таких породах связаны

с экстракционными процессами и плохо поддаются идентификации из-за значительного количества ко-экстрагирующихся органических компонентов.

Фуллерены в осадочных породах

Обнаружено, что черные углеродистые асидные сланцы, входящие в состав осадочных протерозойской вулкано-осадочной толщи Супергруппы Куддана в окрестностях Мангампеты (Индия), являются фуллереносодержащими и относятся к шунгитовой свите пород [16]. Присутствие фуллерена в порошкообразных образцах горных пород было определено по характерным спектрам, полученным с помощью лазерной десорбционной / ионизационной спектрометрии. Для этого были привлечены два наиболее типичных геологических образца пород, взятых из черной сплошной сланцевой углеродистой массы шунгитовой свиты. Полученные результаты были дополнительно подтверждены анализом толуольных экстрактов пород после их обработки лазерным излучением различной мощности. Проведение лазерной обработки экстрактов было необходимо с целью исключения гипотезы о вероятности образования фуллеренов как аналитического артефакта. Обе аллотропные модификации соединений углерода – C_{60} и C_{70} были успешно идентифицированы в анализируемых породах. Это сообщение об обнаружении фуллеренов является первым в своем роде среди известного до сих пор геологического материала по Индии [16].

Отложения на границе мелового-палеогенового периодов (К-Pg)

Поиск фуллеренов в отложениях этих ге-

ологических периодов был спровоцирован сообщениями о породах, богатых углеродом, как результат глобальных лесных пожаров, имеющих место в тот период, происшедших в результате падения астероидов и значительной вероятностью образования фуллеренов в коптящем пламени при неполном сгорании органической массы во время этих пожаров. Различные образцы пород из отложений этого периода были проэкстрагированы толуолом, а затем экстрагируемые вещества проанализированы с использованием метода жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC). В результате были идентифицированы различные органические вещества, в том числе полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). На хвостовой части крупных органических пиков на хроматограммах были зафиксированы и фуллерены. Открытие было подтверждено последующими операциями по отделению большей части органики от фуллеренов на крупной полупрепаративной хроматографической колонке HPLC и последующей идентификации фуллеренов на УФ-ВИД (UV-VIS) спектрометре. При этом особую важность имело обнаружение фуллерена C_{70} на некоторых хроматограммах, так как это обнаружение значительно снижало вероятность того, что полученные положительные результаты являются ложными для обоих фуллеренов.

Первое сообщение о присутствии фуллерена C_{60} в отложениях границы мелового-палеогенового (К-Pg) периодов было сделано в 1993 г. на конференции “Новые результаты по событиям, происходившим в меловой-третичный периоды и других катастрофах в истории Земли”. Фуллерены были обнаружены и изучены в составе различных проб из отложений К-Pg по

Таблица 1

Локация	Страна	C_{60} ppm
Вудсай Крик (Woodside Creek)	Новая Зеландия	0 – 5.4
Флаксорн Ривер (Flaxbourne River)	Новая Зеландия	0.0058 – 15.7
Каравакса-де-ла-Круэ (Caravaca)	Испания	2.7 – 11.9
Сумбар (Sumbat)	Туркменистан	1.2 – 4.0
Стевенс Клинт (Stevens Klint)	Дания	0.9 – 2.17
Элендграбен (Elendgraben)	Австрия	0
Тетри Тскар (Tetri Tskaro)	Грузия	0
Бразос Ривер (Brazos River)	Техас, США	0
Губбио (Gubbio)	Италия	Обнаружены
Бассейн Рейтон (Raton Basin, Boca Raton)	Колорадо, США	Обнаружены

всему Земному шару [3, 11]. Все результаты по идентификации фуллеренов в осадочных отложениях К-Рг представлены в табл. 1. При этом содержание C_{70} составляло, приблизительно 20–30 % от количества идентифицированных молекул C_{60} .

Наиболее вероятная гипотеза образования фуллеренов в К-Рг отложениях – это их формирование в пламени лесных пожаров сухой растительной массы. При этом считается, что образованные в процессе пожаров фуллерены оседали вместе с частицами углеродной сажи, которыми впоследствии они абсорбировались. Эта гипотеза имела много противников, приводивших такие аргументы, как Калифорнийские пожары 1993 г., которые к образованию фуллеренов не привели. Однако факты и результаты идентификации фуллеренов в отложениях К-Рг переопределяют и представляются более убедительными и аргументированными.

Следует особо отметить, что методы выделения, идентификации и анализа фуллеренов имеют свои характерные особенности, существенно затрудняющие их идентификацию и анализ. Так в статье [17] в экспериментах на искусственных смесях, содержащих фуллерены, было показано, что экстракция фуллеренов происходит неожиданно с низкими выходами вопреки ожидаемым прогнозам (табл. 2). Что же тогда говорить о реальных геологических породах, в которых фуллерены, как правило, идентифицируются в очень малых (ppm, ppb и ppt) концентрациях? Поэтому многие исследователи не смогли обнаружить фуллерены в образцах, хотя другие исследователи в этих

образцах их нашли, отсюда и разночтения и скепсис по этому вопросу. Авторы работы объясняют полученный эффект низкого экстракционного выхода фуллеренов вопросами их стабильности в растворах и особенно взаимодействием фуллеренов с поверхностью вмещающей углеродной матрицы. В последнем случае рассматривается, в частности, возможность консервации фуллереновых молекул в порах матрицы или наличия хемосорбционных явлений, вызванных электрофильностью фуллереновой молекулы, что значительно искажает результаты определения содержания фуллеренов в реальных геологических породах. Так, указывается, что фуллерены C_{60} , обнаруженные в местечке Митов Богемского массива находятся внутри стекловидных углеродных частиц материала лавовых подушек, а также в микро-мезопорах стекловидных частиц битумов и их идентифицированная концентрация очень мала – 0,2–0,3 ppm [15].

Комбинационная микроспектрометрия не является пригодной в случае исследуемых современных геологических углеродистых матриц, содержащих фуллерены, когда концентрация фуллеренов составляет 100 ppm и меньше. В этих концентрациях фуллерены рассеяны по геологической матрице и тщательная интерпретация результатов микроспектрометрии Раман не позволяет получить необходимые ценные количественные структурные данные по фуллеренам. Чувствительность для обнаружения C_{60} в исследованных матрицах составила всего 1 %.

Данные по экстракции фуллерена C_{60} толу-

Таблица 2

Углеродсодержащая порода	Исходная C_{60} в породах, ppm	Ожидаемая C_{60} в экстракте, ppm	Измеренная C_{60} в экстракте, ppm	Выход C_{60} , %
Графит	0.1	0.88	(-)	(-)
	0.9	4.0	0.062	1.6
	10	40	3.6	9
	100	400	92	23
Горный битум	0.1	0.88	0.024	3
	0.9	4.0	0.166	4.2
Шунгит	0.1	0.88	(-)	(-)
	0.9	4.0	0.05	1.2
Кварц	0.1	0.88	0.04	4.6
	0.9	4.0	0.05	1.2
	10	40	14.4	36
	100	400	268	67

олом из различных углеродсодержащих пород приведены в табл. 2. До процедуры экстракции фуллерен C_{60} в определенных концентрациях (C_{60}) в растворе был смешан с указанными породами, далее полученные суспензии подвергались четырехчасовой ультразвуковой обработке и порошки механически гомогенизировались [17].

Отложения на границе Пермско-Триасового периода (РТВ)

Как было отмечено, в этот геологический возраст Земли произошло массовое вымирание растительного и животного мира планеты, причины которого до конца неизвестны. Поэтому и вопросы генезиса фуллеренов в отложениях этого периода находятся под большим вопросом и имеют совершенно разночтывые мнения.

В 1999 г. группа ученых во главе с Чижива (Shijiva et al.) доложили об обнаружении фуллеренов в количестве 10–20 ppt в отложениях Инуяма, Япония [18]. Два года спустя Беккер и сотр. (Becker et al.) опубликовали результаты исследований по обнаружению фуллеренов и их возможных эндоэдральных комплексов в отложениях РТВ в провинциях Мейшан (Meishan, Китай) и Сасаюма (Sasayama, Япония) и Бальваны (Ba'lvany, Венгрия). Анализ взятых экстрактов лазерно-десорбционной масс-спектрометрией (LDMS) показал наличие пиков в области 720 а.е.м. (C_{60}) и 840 а.е.м. (C_{70}) для образцов из отложений Мейшан и Сасаюма. В отложениях Бальваны эти пики не фиксировались, но были зафиксированы другие пики в интервале 780–2400 а.е.м. Содержание фуллеренов оценивалось на уровне ppb.

Таким образом, можно заключить, что фуллерены в твердых породах могут иметь как земное, так и неземное происхождение. В первом случае, наиболее вероятная гипотеза – это карбонизация растительных остатков в течение длительных геологических периодов с последовательным образованием ПАУ, их дегидрогенизацией в эволюционном процессе метаморфических превращений с образованием графитовых структур и фуллеренов, во втором случае – существует двойное мнение о присутствии фуллеренов непосредственно в составе боида и вкладе метеоритного удара в последующие стадии биотической активности.

Фуллерены, в основном C_{60} и C_{70} обнаруживаются в мягких осадочных породах различного возраста, начиная от Неопротерозойской до границ Мезозойско-Кайнозойской эры. Основная гипотеза их образования – формирова-

ние в результате горения сухой растительной массы и метаморфических изменений останков вымерших растений и животных в течение многих миллионов лет.

Гипотеза о постепенной дегидрогенизации ПАУ в процессе метаморфических превращений органических остатков находит свое подтверждение в целой серии работ по определению активности природных нефтяных антиоксидантов [19]. В этих работах было показано, что с увеличением возраста нефти ингибирующая активность нативных полициклических фенольных структур падает, вследствие уплотнения ПАУ, сопровождающегося увеличением молекулярного веса, анилированием ароматических колец и исчезновением заместителей с подвижным атомом водорода, что соответственно за акцентирование пероксидных RO_2^* радикалов при окислительной трансформации органических остатков. При дальнейшем эволюционном процессе ПАУ превращаются чисто в соединения углерода.

С увеличением степени родства к электрону константа скорости присоединения R[•] радикалов к полициклическим конденсированным углеродным структурам растет, приобретая в случае образования углеродных наноструктур доминирующее значение. Это ясно видно на примере фуллеренов C_{60} , C_{70} , углеродных нанотрубок и нановолокон, которые обладающая высокими значениями родства к электрону существенно тормозят модельные процессы окисления углеводородов на стадии захвата углерод-центрированных радикалов субстрата. С увеличением возраста нефти и с углублением метаморфических процессов, периоды индукционного окисления модельного углеводорода в присутствии полициклических соединений постепенно уменьшаются и в случае фуллеренов – УНТ – УНВ практически исчезают [20].

Выводы

1. Представители четвертой аллотропной формы углерода – фуллерены обнаруживаются и идентифицируются в составе осадочных, магматических и метаморфических горных пород различных геологических формаций по всему Земному шару. Это свидетельствует о том, что существуют условия, необходимые для формирования углеродных наноструктур в естественной среде.

2. Фуллерены формируются в природе в специфических условиях, обычно связанных с

превращениями пород под воздействием ударов молнии, падением метеороидов и последующих процессов на границе атмосферы и поверхности Земли, глобальных лесных пожаров и, наконец, многовековых высокотемпературных метаморфических процессов трансформации биогенного материала.

3. Однако процессы идентификации и анализа фуллеренов в составе геологических пород сталкиваются с существенными методическими трудностями. Фуллерены в составе пород плохо экстрагируются даже при самой тщательной обработке самыми лучшими растворителями. В результате концентрации идентифицированных фуллеренов находятся, в

лучшем случае, всего в пределах нескольких десятков частей на миллион. В этом случае для анализа оказываются пригодными только методы особо высокого разрешения – лазерная десорбционно / ионизационная и электронно-ударная масс-спектрометрия (SELDI, MALDI), проникающая электронная микроскопия (HR-TEM) и, в некоторых случаях, высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC).

Обзор выполнен в рамках работ по грантовому проекту SOCAR "Грязевые вулканы Азербайджана и нанотехнологии: природный синтез адамантоидов и углеродных наноструктур" (конкурс Научного фонда SOCAR 2019).

Список литературы

1. Ruoff, R.S., Tse, D.S., Malhotra, R. and Lorents, D.C. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(13), pp. 3379-3383.
2. Зейналов Э.Б. Фуллерены: способы получения / вопросы растворимости в жидкостях. – Баку: Элм, 2004, 96 с.
3. Heymann, D., Jennekens, L.W., Jehlička, J., Koper, C. and Vlietstra, E. Terrestrial and extraterrestrial fullerenes. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2003, 11(4), pp. 333-370.
4. Buseck P.R. "Geological fullerenes: review and analysis," in Earth and planetary science letters, 2002, no. 203, pp. 781-792.
5. Heymann D., Jennekens L. W., Jehlička J., Koper C. and Vlietstra E. J. "Biogenic fullerenes", Int. J. of Astrobiology, 2003, vol. 2, no. 3, pp. 179-183.
6. Ponomarevchuk V.A., Kologorov Y.P., Ryabov V.V., Titov A.T., Moroz T.N., Semenova D.V. et al. "SR XRF study of natural micro- and nanostructured carbon from igneous rocks", in Izvestiya RAN, Seriya Fizicheskaya, 2013, vol.77, no. 2, pp. 226-230 (in Russian).
7. Buseck P.R., Tzipurski S.J., Hettich R. Fullerenes from the geological environment. Nature, 1992, 247, 215-217.
8. Zaidenberg, A.Z., Rozhkov, N.N., Kovalevski V.V. and Tupolev, A.G. Shungitecarbon and fullerenes. Fullerenescience and technology, 1998, 6(3), pp. 511-517.
9. Knell, J.E. A Search for Fullerenes in Naturally Occurring Materials; Arizona State University, 1999, MS Thesis.
10. Amato, I. A first sighting of buckyballs in the wild. Science, 1992, 257, 167.
11. Becker, L., Bada, J.L., Winans, R.E., Hunt, J.E., Bunch, T.E. and French, B.M. Fullerenes in the 1.85-billion-year-old Sudbury impact structure. Science, 1994, 265(5172), pp. 642-645.
12. Heymann D., Dressler B.O., Knell J., Thieme M.H., Buseck P.R., Dunbar R.B., Mucciaroni, D. Origin of carbonaceous matter, fullerenes, and elemental sulfur in rocks of the Whitewater Group, Sudbury impact structure, Ontario, Canada. In Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II; Dressler, B.O., Sharpington, V.L., Eds.; Special Paper 339, Geological Society of America, 1999, pp. 345-360.
13. Elstla, J.E., de Leon, N.P., Plows, F.L., Buseck, P.R. and Zare, R.N. Extracts of impact breccia samples from Sudbury, Gardnos, and Ries impact craters and the effects of aggregation on C60 detection. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(11), pp. 2891-2899.
14. Mossman, D., Eigendorfer, G., Tokaryk, D., Gauthier-Lafaye, F., Guckert, K.D., Melezchik, V. and Farrow, C.E. Testing for fullerenes in geologic materials: Oklo carbonaceous substances, Karelian shungites, Sudbury Black Tuff. Geology, 2003, 31(3), pp. 255-258.
15. Jehlic'ka, J., Ozawa, M., Slamina, Z., Osawa, E. Fullerenes in solid bitumens from pillow lavas of Precambrian age (Mitov, Bohemian Massif). Fullerenes Sci. Techn. 2000, 8, pp. 449-452.
16. Misra, K.S., Hammond, M.R., Phadke, A. V., Plows, F., Reddy, U. S. N., Reddy, Fareeduddin, Parthasarathy G., Rao C.R.M., Gohain B.N., Gupta D.I.N.E.S.H. Occurrence of Fullerene Bearing Shungite Suite Rock in Mangampeta Area, Cuddapah District, Andhra Pradesh. Journal-geological society of India, 2007, 69(1), pp. 25-28.
17. Jehlička, J., Frank, O., Hamplová, V., Pokorná, Z., Juha, L., Boháček, Z. and Weisshauptová, Z. Low extraction recovery of fullerene from carbonaceous geological materials spiked with C60. Carbon, 2005, 43(9), pp. 1909-1917.
18. Chijiwa, T., Arai, T., Sugai, T., Shinohara, H., Kumazawa, M., Takano, M., Kawakami, S. Fullerenes found in the Permo-Triassicmass extinction period. Geophys. Res. Lett. 1999, 26, pp. 767-770.
19. Zeynalov E.B., Kofmehl G. Kinetic analytical method for determination of age of natural crude oils Erdöl Erdgas Kohle 6, pp. 309-312 (2001).
20. Eldar Zeynalov, Tofik Nagiyev, Jörg Friedrich, Matanat Magerramova. Carbonaceous nanostructures in hydrocarbons and polymeric aerobic oxidation mediums. In the book: Fullerenes, Graphenes and Nanotubes: A Pharmaceutical Approach. Edited by Alexander Mihai Grumescescu, Elsevier-William Andrew Publishing House, 2018, chapter 16, pp. 631-681.

References

1. Ruoff, R.S., Tse, D.S., Malhotra, R. and Lorents, D.C. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(13), pp. 3379-3383.
2. Zeynalov E.B. Fullerenes: sposoby polucheniya / voprosy rastvorimosti v zhidkostyakh. – Bakı: Elm, 2004, 96 s.
3. Heymann, D., Jennekens, L.W., Jehlička, J., Koper, C. and Vlietstra, E. Terrestrial and extraterrestrial fullerenes. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2003, 11(4), pp. 333-370.
4. Buseck P.R. "Geological fullerenes: review and analysis," in Earth and planetary science letters, 2002, no. 203, pp. 781-792.
5. Heymann D., Jennekens L.W., Jehlička J., Koper C. and Vlietstra E.J. "Biogenic fullerenes", International Journal of Astrobiology, 2003, vol. 2, no. 3, pp. 179-183.
6. Ponomarevchuk V.A., Kologorov Y.P., Ryabov V.V., Titov A.T., Moroz T.N., Semenova D.V. et al. "SR XRF study of natural micro- and nanostructured carbon from igneous rocks", in Izvestiya RAN, Seriya Fizicheskaya, 2013, vol.77, no. 2, pp. 226-230 (in Russian).
7. Buseck P.R., Tzipurski S.J., Hettich R. Fullerenes from the geological environment. Nature 1992, 247, 215-217.
8. Zaidenberg A.Z., Rozhkov, N.N., Kovalevski V.V. and Tupolev A.G. Shungitecarbon and fullerenes. Fullerenescience and technology, 1998, 6(3), pp. 511-517.
9. Knell, J.E. A Search for Fullerenes in Naturally Occurring Materials; Arizona State University, 1999, MS Thesis.
10. Amato, I. A first sighting of buckyballs in the wild. Science, 1992, pp. 257, 167.
11. Becker, L., Bada, J.L., Winans, R.E., Hunt, J.E., Bunch, T.E. and French, B.M. Fullerenes in the 1.85-billion-year-old Sudbury impact structure. Science, 1994, 265(5172), pp.642-645.
12. Heymann D., Dressler B.O., Knell J., Thieme M.H., Buseck P.R., Dunbar R.B., Mucciaroni, D. Origin of carbonaceous matter, fullerenes, and elemental sulfur in rocks of the Whitewater Group, Sudbury impact structure, Ontario, Canada. In Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II; Dressler, B.O., Sharpington, V.L., Eds.; Special Paper 339, Geological Society of America, 1999, pp. 345-360.
13. Elstla J.E., de Leon N.P., Plows F.L., Buseck P.R. and Zare R.N. Extracts of impact breccia samples from Sudbury, Gardnos, and Ries impact craters and the effects of aggregation on C60 detection. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(11), pp. 2891-2899.
14. Mossman, D., Eigendorfer, G., Tokaryk, D., Gauthier-Lafaye, F., Guckert, K.D., Melezchik, V. and Farrow, C.E. Testing for fullerenes in geologic materials: Oklo carbonaceous substances, Karelian shungites, Sudbury Black Tuff. Geology, 2003, 31(3), pp. 255-258.
15. Jehlic'ka, J., Ozawa, M., Slamina, Z., Osawa, E. Fullerenes in solid bitumens from pillow lavas of Precambrian age (Mitov, Bohemian Massif), Fullerenes Sci. Techn. 2000, 8, pp. 449-452.
16. Misra, K.S., Hammond, M.R., Phadke, A.V., Plows, F., Reddy, U.S.N., Reddy, Fareeduddin, Parthasarathy G., Rao C.R.M., Gohain B.N., Gupta D.I.N.E.S.H. Occurrence of Fullerene Bearing Shungite Suite Rock in Mangampeta Area, Cuddapah District, Andhra Pradesh. Journal-geological society of India, 2007, 69(1), pp. 25-28.
17. Jehlička, J., Frank, O., Hamplová, V., Pokorná, Z., Juha, L., Boháček, Z. and Weisshauptová, Z. Low extraction recovery of fullerene from carbonaceous geological materials spiked with C60. Carbon, 2005, 43(9), pp. 1909-1917.
18. Chijiwa, T., Arai, T., Sugai, T., Shinohara, H., Kumazawa, M., Takano, M., Kawakami, S. Fullerenes found in the Permo-Triassicmass extinction period. Geophys. Res. Lett. 1999, 26, pp. 767-770.
19. Zeynalov E.B., Kofmehl G. Kinetic analytical method for determination of age of natural crude oils Erdöl Erdgas Kohle 6, pp. 309-312 (2001).
20. Eldar Zeynalov, Tofik Nagiyev, Jörg Friedrich, Matanat Magerramova. Carbonaceous nanostructures in hydrocarbons and polymeric aerobic oxidation mediums. In the book: Fullerenes, Graphenes and Nanotubes: A Pharmaceutical Approach. Edited by Alexander Mihai Grumescescu, Elsevier-William Andrew Publishing House, 2018, chapter 16, pp. 631-681.