

УДК 548/549

ПЕРВАЯ НАХОДКА ЧЕШУЕК МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В ПАРАГЕНЕТИЧЕСКОЙ АССОЦИАЦИИ С ДРУГИМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ФАЗАМИ

© 2020 г. М. Ю. Поваренных^{1,*}, Е. Н. Матвиенко², А. В. Кнотько³, В. И. Силаев⁴,
Т. Б. Шаталова³, академик РАН А. М. Асхабов⁴, А. В. Шумянец³

Поступило 17.03.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принято к публикации 21.08.2020 г.

В урочище Джаракудук (пустыня Кызылкум, Узбекистан) в шлакообразных горных породах (метаморфически измененных полимиктовых песчаниках) в интерстициях между зернами кварца и калиевого полевого шпата найдены нано- и микроразмерные чешуйки малослойного графена, многослойные углеродные нанотрубки (с внутренним диаметром ~10 Å), многослойные фуллерены и фуллереноиды, образующие спутанно-волокнистые агрегаты индивидов нанометрового размера. Эта находка, насколько нам известно, является первым случаем обнаружения графена в природе как минеральной составляющей. Количество слоев в графеновых чешуйках – от 19 до 45. В сообщении обсуждаются варианты образования графеноподобных минералов.

Ключевые слова: графен, углеродные нанотрубки, парагенезис углеродных наноструктур, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S2686739720110110

Химия углерода крайне интересна благодаря множеству образуемых им аллотропных модификаций (графит, алмаз, лонсдейлит, фуллерен, углеродные нанотрубки и др. [1]) с широчайшим набором разнообразных свойств. Однако уже в отношении синтезированного в 1990-е годы XX века англо-американской группой физико-химиков фуллерена C₆₀ перед химическим сообществом встала проблема встраивания этой “макромолекулы” в общую классификацию. Смушали размеры этого образования (около 1 нм в диаметре). Впоследствии были синтезированы родственные углеродные образования гораздо большего размера – однослойные нанотрубки и их многослойные аналоги (диаметром более 1 нм и длиной до 100–200 нм). Поэтому заимствован-

ный у кристаллохимии подход описывать OLS-фуллерены (onion-like structure, “луковичноподобной” структуры), нанотрубки и графены как 0-D-, 1-D- и 2-D-кристаллы соответственно можно было бы только приветствовать. Если, конечно, ясно не понимать всю условность такого подхода: ведь эти одно- или малослойные образования не имеют, да и не могут иметь кристаллического решеточного строения, и их нельзя называть минералами. А ранее высказанное предложение (еще до синтеза фуллеренов – в 1983 году!) описывать подобные образования в рамках новой онтогенетической парадигмы минералогии как наноминералы или протоминералы [2] не получило распространения среди химиков [3]. Возможно, это было связано и с тем, что к тому времени их находок в природе не было известно.

В представленном сообщении приводятся результаты исследования обнаруженных впервые в природной парагенетической ассоциации с другими углеродными наноразмерными фазами чешуек малослойного графена. Причем описание таких объектов предлагается в рамках расширительного понятия “минерал” [2–5] в качестве первых представителей кавикластов (наноминералов) – минеральных фаз нанометрового размера, состоящих из одной или нескольких поверхностей.

¹ Институт истории естествознания и техники имени С.И. Вавилова Российской академии наук, Москва, Россия

² Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук, Москва, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Институт геологии Коми Научного Центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

*E-mail: mpovarennykh@mail.ru

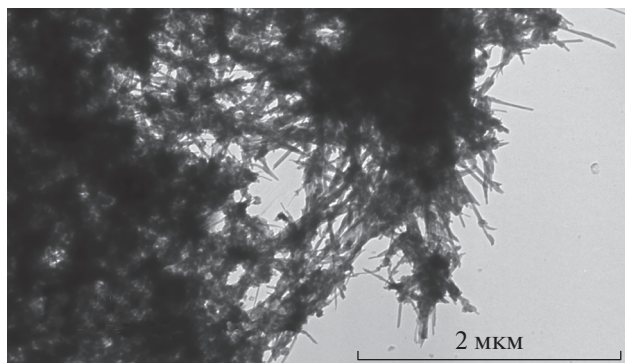


Рис. 1. Агрегат спутанно-волоконистых индивидов углеродных наноминералов: многостенных углеродных нанотрубок МСУНТ, фуллеренов-OLS и многослойных графенов (графеновых нанохлопьев). Просвечивающий электронный микроскоп (JEM-2100F).

Ранее в [4, 5] сообщалось о находке в шлакообразных горных породах (метаморфически измененных полимиктовых песчаниках) в интерстициях между зернами кварца и калиевого полевого шпата многослойных углеродных нанотрубок с внутренним диаметром ~ 10 Å и OLS-углеродных наноструктур в составе спутанно-волоконистых агрегатов в районе урочища Джаракудук (борт Мынбулакской впадины, пустыня Кызылкум, Узбекистан). При этом содержание углеродных нанофаз в этих породах достигало единиц процентов, из них на углеродные нанотрубки приходилось около трети [5].

Выходы указанных пород на поверхность вокруг Мынбулакской впадины обнаружены еще в нескольких районах. Как правило, они образуют морфологически характерные постройки, напоминающие апикальные части небольших холмов с выступающими из них столбообразными “жерлами фумарол”, и близки по облику: шлакообразные, пузырчатые, темно-красного до темно-бурого цвета. Поля распространения таких “фумарол” овальны в плане и имеют размеры до 50×150 м. Трубовидные образования числом до нескольких сотен на поле имеют размеры в поперечнике от первых сантиметров до полуметра и высоту от 10 см до первых метров. Эти геологические образования обладают концентрически-зональным строением, по всей видимости, связанным с изменением условий минералообразования от центра к краю. Тела в различной степени выветрены, в большинстве случаев в осевой части их наблюдается полость (“жерло фумаролы”). По составу они представляют собой полимиктовый песчаник (кварц 70–75%, калиевый полевой шпат 10–15%, плагиоклаз-альбит 5–7%, биотит до 2%). Минеральный состав цементирующей массы варьирует от зоны к зоне: на расстоянии ~ 1 см от внутренних стенок “жерла фумаролы” в составе начинает преобладать гётит FeOОН.

Валовый химический состав образцов из внутренних частей “жерл фумарол” Джаракудука по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа (мас. %): SiO₂ 37.9–45.0; TiO₂ 0.08–0.15; ZrO₂ 0–0.02; Al₂O₃ 10.2–18.3; Fe₂O₃ 33.5–43.2; MnO 0.07–0.2; NiO 0–0.17; ZnO 0–0.6; MgO 1.2–1.79; CaO 7.2–11.2; SrO 0–0.09; Na₂O 1.1–3.7; K₂O 0.08–2.5; P₂O₅ 0.3–0.6; SO₃ 0.2–1.0. Рентгенофазовый анализ позволяет идентифицировать составляющий их набор минералов: кварц, плагиоклаз, ортоклаз, мусковит-алюмоселадонит, шамозит, вивианит, апатит, кальцит, гётит.

Цемент внутренней зоны стенок “жерла” на расстоянии первых мм от внутренней их края по данным сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (растровый электронный микроскоп LEO SUPRA 50VP, ускоряющее напряжение 20 кВ) содержит значительную часть углерода (до 95%) (рис. 1). Фиксируются также микронного размера включения карбидов кремния, железа, меди, алюминия, бария, самородных меди и цинка, их интерметаллидов Cu_xZn_y, подтвержденных микрорентгеноспектральным анализом (без микродифракции) (рис. 2).

С помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2011 и JEM-2100F, ускоряющее напряжение до 200 кВ) в кварц-полевошпатовой с гётитом матрице “жерл фумарол” нами обнаружены агрегаты углеродных наноминералов, состоящие из многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ), графеновых чешуек (FLG, few-layered graphene), фуллеренов-OLS, наряду с аморфным углеродом (АУ) (рис. 1).

Обнаруженные OLS-нанофазы варьируют по размеру от 2 до 50 нм, нанотрубки – от 3 до 60 нм в диаметре и до сотен нм по длине (межплоскостные расстояния варьируют от 0.30 до 0.38 нм) [4, 5]. Размеры графеновых чешуек изменяются по площади от 5×5 нм до 0.5×0.5 мкм при толщине от 2 до 15 нм. Расстояния между графеновыми плоскостями непостоянны и изменяются от 0.29 до 0.33 нм, чем значительно отличаются от таковых в графите (0.34 нм). Любопытно, что в агрегате четырех плоских индивидов 26-слойного графена FLG только в их внешних 19 слоях межплоскостное расстояние соответствует графитовому.

Углеродные нано- и микротрубки, обнаруженные нами, являются замкнутыми с обеих сторон образованиями, и их внутреннее строение характеризуется непрерывающимися коаксиально вложенными друг в друга углеродными поверхностями (тип “русская матрешка”, а не “свиток” или “папье-маше”). Поскольку внутри обнаруженных углеродных микротрубок найдены нанометровых размеров МСУНТ и фуллерены-OLS, можно утверждать о наличии как минимум двух их последовательных генераций в спутанно-волоконистых агрегатах углеродных наноминералов.

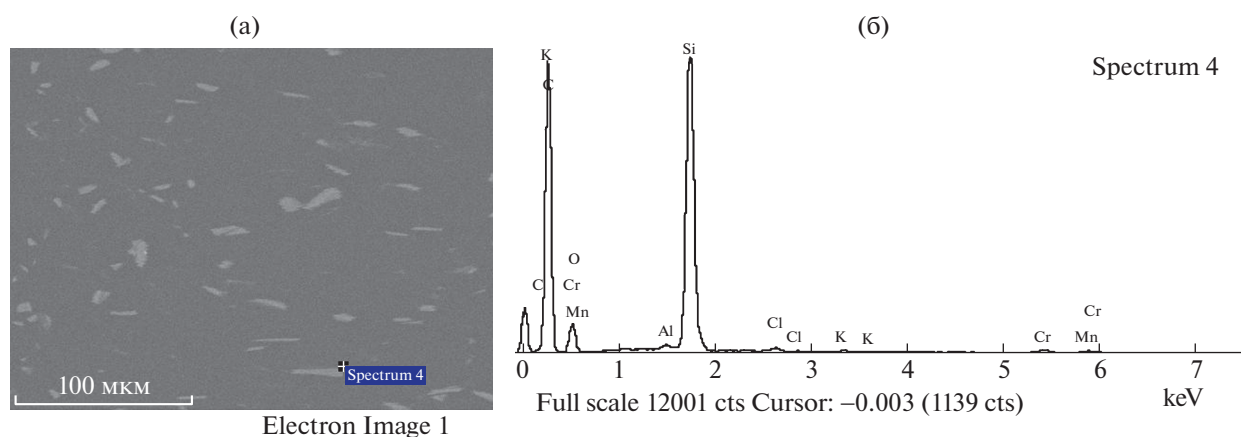


Рис. 2. Микронного размера включения карбидов кремния SiC в агрегате углеродных наноминералов (а), результаты микрорентгеноспектрального анализа (б). Сканирующий электронный микроскоп LEO SUPRA 50VP.

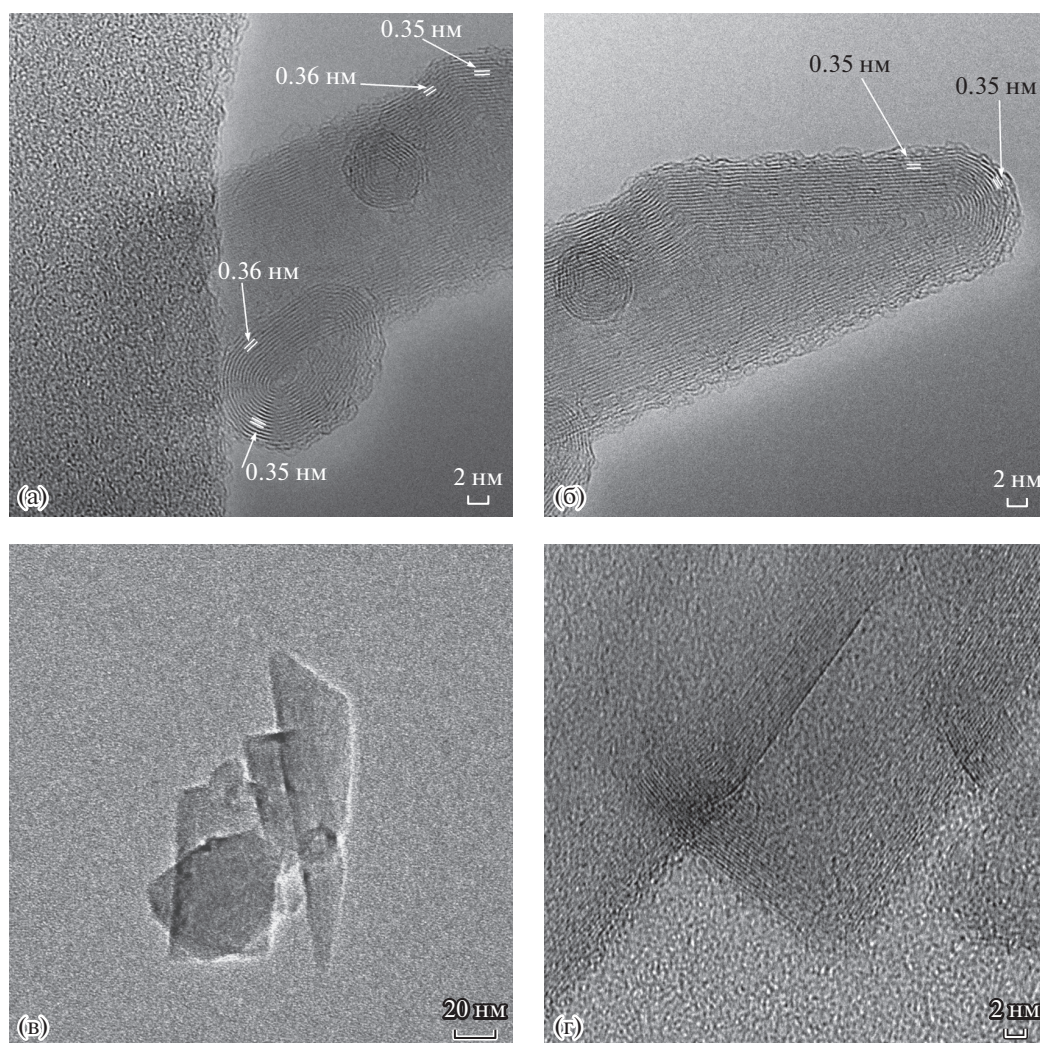


Рис. 3. а и б – совместный и близодновременный рост 22-слойной углеродной нанотрубки МСУНТ (с внутренним диаметром ~ 1.5 нм), 7-слойного фуллерена-OLS (с внутренним диаметром ~ 3 нм) и 16-слойного фуллерена-OLS (с внутренним диаметром ~ 2 нм). На конце МСУНТ заметен варьирующий по толщине слой аморфного углерода АУ. Местами заметны составляющие этот слой неправильной формы изометричные 1–1.5-нанометровые индивиды (возможно, кластеров-прекурсоров по [12]); в – агрегат четырех плоских индивидов 26-слойного графена FLG; Г – фрагмент рис. 2в. Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2011 и JEM-2100F.

Находки углеродных наноразмерных фаз весьма редки, и статистики их в этом качестве не существует. Причем если фуллерены были найдены в природных парагенезисах [6, 7], то нанотрубки и графены в них практически не обнаруживались (упоминание о графеновых фрагментах встречается в работе, посвященной изучению шунгитов [8]). Имеются лишь редкие сообщения о находке углеродных *субмикротрубок* (выделение наше) достаточно большого диаметра в нефтеносных породах Мексиканского залива [9], в графитовых глобулах из магматических Pt–Ni-сульфидных руд Талнаха [10] и черносланцевых Au–Pt-месторождениях Казахстана [11].

Один из способов объяснения гомогенного образования чешуек графена в природе предлагает гипотеза существования предшествующих квазжидких-кваситвердых кластеров-прекурсоров, или кватаронов, превышающих по размерам критерий 4δ [12], в результате распада (схлопывания) которых могут формироваться однослойные (или в нашем случае малослойные) графеновые фрагменты. Полное распрямление искривленных чешуек с образованием совершенных плоских форм (рис. 3в, 3г) или, наоборот, их сворачивание в фуллерены и нанотрубки будет зависеть от наличия или отсутствия в углеродной сетке пятиугольных фрагментов C₅ либо от неравномерной гидrogenизации [13]. Согласно квантово-химическим расчетам, сворачивание графенового листа в фуллерен или нанотрубку является весьма энергетически выгодным процессом. Так, для последовательного ряда плоский графеновый лист → плоский графен с пентагонами → искривленный графен с пентагонами → чашеобразно изогнутый лист графена → однослойный фуллерен выгода будет составлять 0.261 эВ/атом [14].

Еще один из путей объяснения первоначального появления уже путем *гетерогенного* зародышеобразования, что принципиально, чешуек графена, впоследствии сворачивающихся в другие морфотипы углеродных наноструктур — нанотрубки и фуллерены, предполагается в связи с возможностью темплатного способа образования графена на гранях базопинакоида {000 $\bar{1}$ } карбида кремния SiC [15]. Его включения-микронники обнаружены нами в парагенезисе с углеродными наноминералами и рядом других карбидных минеральных фаз [4, 5].

Находка рассмотренных углеродных наноразмерных фаз в природных парагенезисах, по всей вероятности, свидетельствует об уникальных супербарических, высокотемпературных и быстротекущих условиях минералообразования, охватывающих тем не менее широкий интервал пере-сыщений в углеродсодержащей паровой фазе, при которых возможно образование различных морфологических типов углеродных наноразмер-

ных структур, и в частности малослойных графеновых чешуек.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность за предоставление образцов для исследования В.Н. Ларину, Н.В. Ларину (Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН) и В.А. Згоннику (Natural Hydrogen Energy Ltd. Colorado, USA), за помощь в работе на ПЭМ А.Г. Богданову (биологический ф-т МГУ), А.В. Егорову и С.А. Максимуму (химический ф-т МГУ), а также за благожелательное и плодотворное обсуждение академику РАН В.В. Лунину и С.В. Савилову (химический ф-т МГУ).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Авторы благодарят за финансовую поддержку в части исследования материалов Российский научный фонд, грант 19–03–00713.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirsch A.* The Era of Carbon Allotropes // *Nature*. 2010. V. 9. P. 868–871.
2. *Поваренных М.Ю.* Значение понятия “поверхность” при рассмотрении основного объекта минералогии / Теория минералогии. Ленинград: Наука, 1988. С. 20–22.
3. *Поваренных М.Ю.* Фуллерены как протоминералы // *ЗВМО*. 1996. № 5. С. 97–102.
4. *Поваренных М.Ю., Ларин В.Н., Ларин Н.В. и др. //* Тр. Юбилейного съезда РМО. 2017. СПб. Т. 2. С. 303–306.
5. *Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н., Павликов А.В., Шаталова Т.Б. //* Природа. 2018. № 5. С. 10–19.
6. *Shioyama H. // J. Mat. Sci. Lett.* 2001. 20. P. 499–500.
7. *García-Hernández, D.A., Iglesias-Groth S., et al. // Astrophys. Journ. Lett.* 2011. V. 737. Iss. 2. L. 30. 7 p.
8. *Kovalevski V.V.* Fullerene-Like Carbon in Nature and Perspectives of its Use in Science-Based Technologies. In: *Krivovichev S.V.* (ed.) *Minerals as Advanced Materials I*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2008. P. 165–168.
9. *Velasco-Santos C., Martínez-Hernandez A.L., Consultchi A., et al. // Chem. Phys. Letters.* 2003. № 373. P. 273–276.
10. *Рябов В.В., Пономарчук В.А., Титов А.Т., Семёнова Д.В. // Известия РАН. Сер. Физ.* 2013. Т. 77. № 2. С. 224–228.
11. *Марченко Л.Г.* Микро- и наноминералогия золота и элементов платиновой группы в черных сланцах. Алматы: 2010. 146 с.
12. *Асхабов А.М. // ФГТ.* 2005. Т. 47. Вып. 6. С. 1147–1150.
13. *S. Zhu, T. Li. // ACS Nano.* 2014. V. 8. № 3. P. 2864–2872.
14. *Chuvilin A., Kaiser U., Bichoutskaia E., et al. // Nature Chemistry.* 9 May 2010. P. 1–4.
15. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Бедило А.Ф. и др. // ДАН.* 2019. Т. 485. № 5. С. 508–512.

DISCOVERY OF FEW-LAYERED GRAPHENE NANO-FLAKES IN PARAGENETIC ASSOCIATION WITH OTHER CARBON NANOSIZED PHASES

**M. Yu. Povarennykh^{a, #}, E. N. Matvienko^b, A. V. Knot'ko^c, V. I. Silayev^d, T. B. Shatalova^c,
Academician of the RAS A. M. Askhabov^d, and A. V. Shumyantsev^c**

^a *Sergey Vavilov Institute for History of Natural Sciences and Technology, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

^b *Fersman Mineralogical museum, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^c *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

^d *Institute of Geology, Komi Scientific Center, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation*

[#] *E-mail: mpovarennykh@mail.ru*

Interstitial fibrous-matted micron-scale aggregates of few-layered graphene nano-flakes, multi-layered carbon nanotubes, fullerenes, and fullerenoids have been found within the quartz and potassium feldspar grains of slag-like pyro- and shock-metamorphosed rocks (polymictic sandstones) of the Dzharakuduk area (Kyzyl-Kum Desert, Uzbekistan). This is the first finding of few-layered graphene nano-flakes as well as multi-layered carbon nanotubes (with ~ 10 Å inner diameters) and their assemblages in natural rocks. Based on high-resolution transmitting and scanning electron microscopy, it was shown that multi-layered carbon fullerenes (OLS-structures) varied in diameter from 1–2 to 30–50 nm and multi-layered carbon nanotubes are distinct in diameter (1–3 to 40–60 nm), length (7–10 to few hundreds of nanometers), and the amount of layers (2–3 to 40). Amount of layers in natural few-layered graphene nano-flakes varied from 19 to 45. Owing to electron transparency of carbon nanominerals and their magnification in one million times, morphological features of their ontogenic zonal-sectorial structure and cut evolution have been revealed. Mechanisms of few-layered graphene nano-flakes generation in natural rocks are discussed.

Keywords: few-layered graphene nano-flakes, multi-layered carbon nanotubes, fullerenes, fullerenoids, high-resolution transmitting and scanning microscopy