

Первая находка углеродных нанотрубок в природе

М.Ю.Поваренных¹, Е.Н.Матвиенко², А.В.Павликов³, Т.Б.Шаталова³

¹Институт истории естествознания и техники имени С.И.Вавилова РАН (Москва, Россия)

²Минералогический музей имени А.Е.Ферсмана РАН (Москва, Россия)

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (Москва, Россия)

В урочище Джаракудук (пустыня Кызылкум, Узбекистан), которое широко известно палеонтологическими находками, в шлакообразных горных породах, в интерстициях между зернами кварца и калиевого полевого шпата, обнаружены углеродные нанотрубки, фуллерены и фуллереноиды, образующие спутанно-волоконистые агрегаты индивидов размером несколько нанометров. Это первая находка в природе углеродных нанотрубок с наименьшим внутренним диаметром ~1 нм. Ранее они были синтезированы в высокотемпературных условиях с катализаторами в виде металлических или карбидных наночастиц. С помощью высокоразрешающей просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии определен диаметр углеродных фуллеренов (от 1–2 до 30–50 нм) и нанотрубок (от 1–3 до 40–60 нм). Углеродные нанотрубки длиной от 7–10 нм до нескольких сотен нанометров характеризуются многослойным строением (от двух-трех до 40 слоев).

Ключевые слова: Джаракудук, Кызылкум, многослойные углеродные нанотрубки, фуллерены, высокоразрешающая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия.

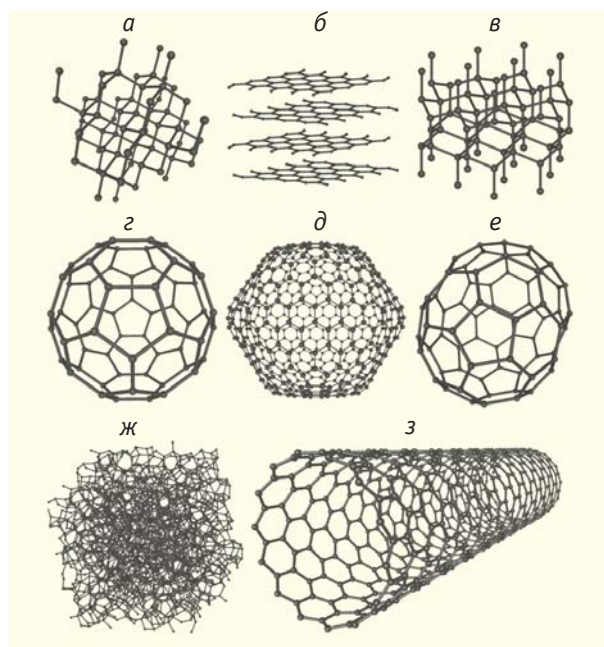
Фуллерены и нанотрубки структурно уникальны и, строго говоря, не относятся ни к какой из известных форм материи: твердой, кристаллической, поверхностной, молекулярной, кластерной и т.д.

Сумио Иижима, 1994

При минералого-петрографическом исследовании шлакообразных пузырчатых горных пород, найденных недавно Н.В.Лариным и В.А.Згонником в урочище Джаракудук (Кызылкум, Узбекистан), в цементе трубчатых построек мы обнаружили многослойные углеродные нанотрубки в составе спутанно-волоконистого агрегата углеродных наноминералов — фуллеренов, фуллереноидов, барелленов и др.

Из истории вопроса

Фуллерены были выделены из сажи в облаке, состоящем из атомов углерода, после проведенного в 1985 г. эксперимента по моделированию процессов, которые происходят во Вселенной при воздействии ударной волны от взрыва сверхновой. Не прошло и шести лет после открытия новой формы углерода, как в 1991 г. синтезировали углеродные нанотрубки. Количество публикаций, посвященных этим удивительным объектам, на сегодняшний день перевалило далеко за 100 тыс. Более сотни государственных и частных лабораторий во всем мире работают над проблемой синтеза углеродных фуллеренов и нанотрубок (а также их неуглеродных аналогов) с заранее задан-



Структуры аллотропных минеральных модификаций углерода: а — алмаза, б — графита, в — лонсдейлита, г — е — фуллеренов: г — C_{60} , д — C_{540} , е — C_{70} , ж — аморфного углерода, з — однослойной углеродной нанотрубки. Последнее пять — рентгеноаморфные.

<https://ru.wikipedia.org/wiki/АллотропияУглерода>

© Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н., Павликов А.В., Шаталова Т.Б., 2018



Михаил Юрьевич Поваренных, кандидат геолого-минералогических наук, докторант Института истории естествознания и техники имени С.И.Вавилова РАН. Область научных интересов — теория минералогии и петрографии.



Елена Николаевна Матвиенко, кандидат геолого-минералогических наук, ученый секретарь Минералогического музея имени А.Е.Ферсмана РАН. Специалист в области кристаллографии, кристаллохимии и онтогении минералов.



Александр Владимирович Павликов, кандидат физико-математических наук, доцент физического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Область научных интересов — спектроскопия комбинационного рассеяния.



Татьяна Борисовна Шаталова, кандидат химических наук, доцент химического факультета того же университета. Занимается термическим анализом вещества.

дов как протоминералов мы предсказали еще в 1983 г., описав их возможные свойства: сферическую форму полых образований, состоящих из одной или нескольких первичных углеродных поверхностей; некристаллографичность и рентгеноаморфность [5–8].

А как обстоит дело с их нахождением в природе? Фуллерены обнаружили в земных условиях на территории США: в фульгуритах Колорадо, в продуктах лесных пожаров, вызванных падением метеорита Flaxborn River; в ударной брекчии астроблемы Садбери докембрийского возраста; в продуктах выбросов из ударного кратера микрометеорита из обшивки американского космического спутника; в глинистых морских отложениях — маркерах падения крупного метеорита на границе мела и палеогена. Нашли их и в России — в шунгитах Карелии. Во внеземных объектах фуллерены зафиксированы в веществе некоторых типов метеоритов и в межзвездных и межпланетных газопылевых частицах. Содержание углеродных фуллеренов во всех перечисленных случаях крайне невелико и изредка достигает нескольких сотых или десятых долей процента [9, 10]. Истинных углеродных нанотрубок, т.е. с внутренним диаметром $\sim 10 \text{ \AA}$ (1 нм) ранее в природе не встречали. Имеются лишь сообщения о нахождении углеродных микро- и субмикротрубок в нефти действующей буровой скважины, пробуренной в Мексиканском заливе [11], в природных графитовых глобулах из магматических Pt-Ni-сульфидных руд Талнаха [12] и в шунгитовом веществе Au-Pt-сульфидных руд месторождений Бақырчик, Васильевское и Кварцитовая Горка черносланцевой формации Казахстана [13].

В урочище Джаракудук содержание фуллеренов с внутренним диаметром $\approx 7.1 \text{ \AA}$, углеродных микротрубок, микро- и нанохлопьев, а также аморфного углерода достигает нескольких процентов от общего объема породы (причем содержание углеродных микро- и нанотрубок не превышает трети их объема) [14].

ными параметрами: диаметром, количеством слоёв, углами хиральности, типом проводимости, дупированных различными химическими элементами и молекулами или покрытых ими (эндо- и экзофуллерены) [1–4].

Углерод — четвертый после водорода, гелия и кислорода по распространенности во Вселенной элемент. Но, в отличие от них, он имеет четыре валентные связи и потому способен образовывать пространственные постройки. Нахождение целостных трехмерных углеродных индиви-

Геологическая ситуация

Урочище Джаракудук расположено в западной части впадины Мингбулак в центре пустыни Кызылкум, на территории Навоийской обл. Узбекистана. Оно представляет собой совокупность неглубоких каньонов-ячеек общей площадью 30 км², сложенных обломочными позднемеловыми горными породами биссектинской свиты: пестроцветными переслаивающимися песками; гравелитами; конгломератами и глинами сеноманского яруса, которые отложились в речных палеорусле, межозерных палеопотоках и мелководных морских палеолагунах. На девяти участках урочища располагается так называемый каменный лес [15] из близкорасположенных друг к другу фрагментов шлакообразных пузырчатых горных пород, которые напоминают по форме древесные стволы высотой до 4 м. Поро-

ды составляют апикальные части небольших холмов с выступающими из них трубовидными, похожими на жерла фумарол постройками. Выходы подобных пород обнаружены в пустыне Израиля, в Индии, а в 2013 г. мы (Поваренных) нашли подобные горные породы в полупустыне Южной Австралии, во всемирно известном опалоносном районе вблизи поселка Кубер-Педи.

Поля распространения таких «фумарол» размером до 30–50 × 70–150 м в плане овальные. Сотни трубовидных тел различной степени выветрелости диаметром от нескольких сантиметров до полуметра и высотой от 10 см до 4 м имеют концентрически-зональное строение, по всей видимости, связанное с изменением условий минералообразования от центра к краю. В осевой части некоторых тел наблюдается полость («жерло»). Трубы состоят из кварца (70–75%), калиевого полевого шпата



Образцы каменных труб из Израиля (справа) и Джаракудука. Сбор В.Н. и Н.В.Лариных. 2016 г.

Фото Е.Н.Матвиенко



Высыпка шлакоподобных пузырчатых горных пород в полупустыне в окрестностях г.Кубер-Педи (Южная Австралия) и их образцы. 2013 г.

Фото М.Ю.Поваренных



Выход шлакообразных горных пород с «каменными трубами» в урочище Джаракудук, пустыня Кызылкум. 2016 г.

Фото Н.В.Ларина

(10–15%), биотита (1–2%). Минеральный состав цементирующей массы варьирует от зоны к зоне.

Минералого-петрографические исследования

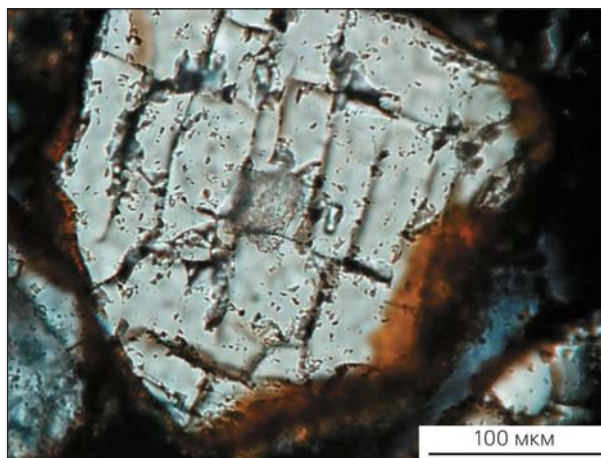
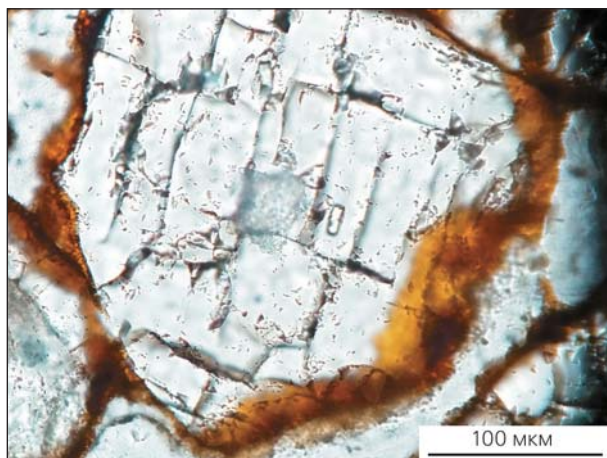
Из кусочка породы, взятого вблизи полости в трубе из Джаракудука, были приготовлены прозрачно-полированные шлифы и аншлифы. Минералого-петрографическое изучение проводилось в Минералогическом музее имени А.Е.Ферсмана РАН и на кафедрах минералогии и петрологии геологического факультета МГУ. Химический состав углеродистой матрицы и минеральных включений размером в несколько микрометров определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO SUPRA 50VP (аналитик А.В.Кнотько, химический факультет МГУ).

Снимки углеродных наноминералов получены в просвечивающих электронных микроскопах высокого разрешения (ПЭМ JEM-1011 и JEM-2100F, при ускоряющем напряжении 100 и 200 кВ, аналитики А.Г.Богданов, биологический факультет МГУ, А.В. и Т.Б.Егоровы, химический факультет МГУ). Ис-

следования методом спектроскопии комбинационного рассеяния выполнили А.В.Павликов (физический факультет МГУ) и В.Д.Щербаков (кафедра петрологии геологического факультета МГУ) [16, 17].

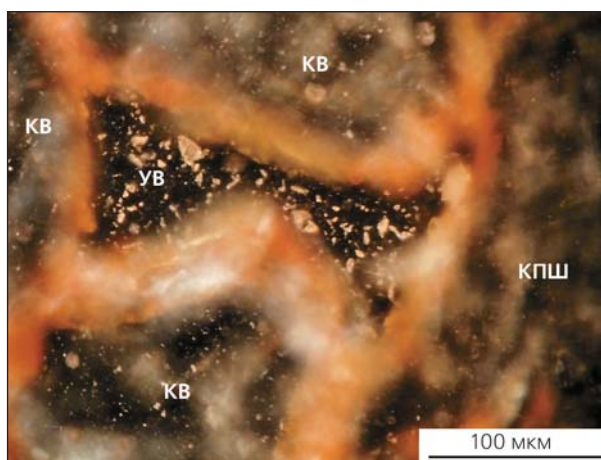
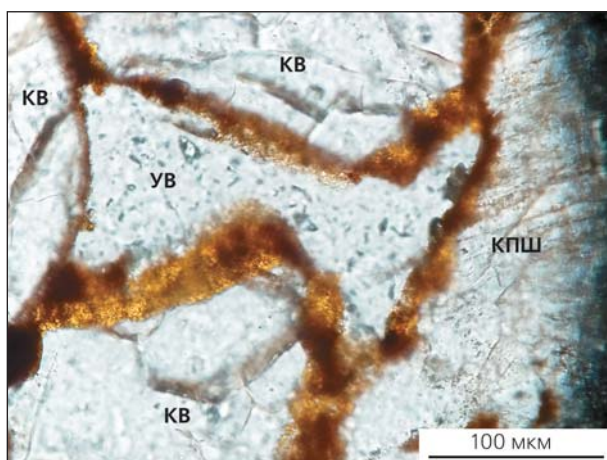
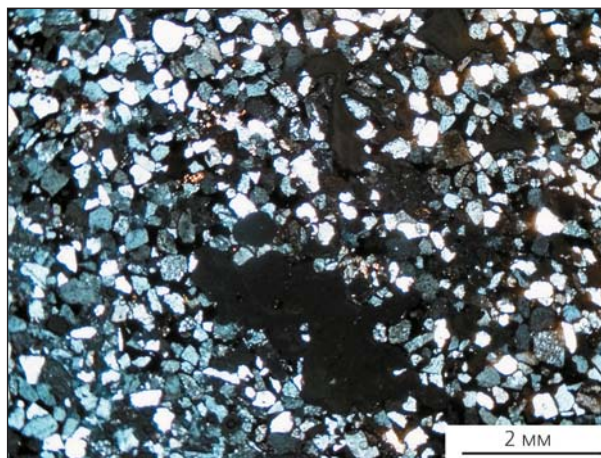
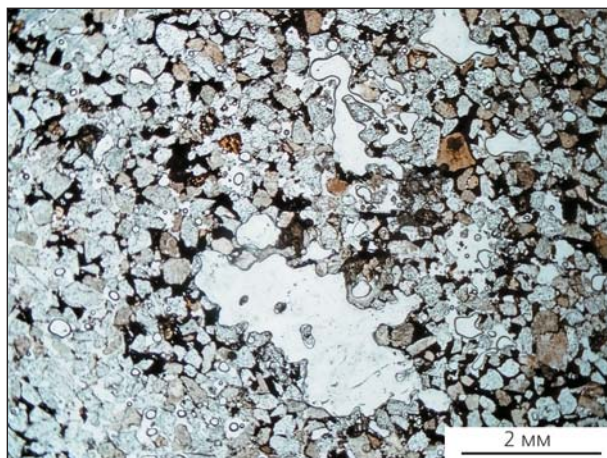
Прежде всего в шлифах обратил на себя внимание кварц, покрытый сетью правильно ориентированных субпараллельных трещин (в обычном магматическом, метаморфогенном или гидротермальном кварце такие структуры не встречаются) — как будто испытывавший шоковые нагрузки. Были обнаружены и значительные количества нераскристаллизованного стекла. Кроме того, в образце, взятом вблизи «жерла» трубы, наблюдалась светло-серая матрица (впоследствии определенная как углеродистая), просвечивающая в проходящем свете и слабоанизотропная в поляризованном свете (в скрещенных николях). Ее содержание в породе составляет около 10%.

Изучение аншлифа с помощью электронного микроскопа показало, что интерстиционная матрица состоит на более чем 90% из углерода. В ней фиксируются включения размером несколько микрометров: карбидов железа, кремния, меди, алюминия, бария, самородных меди и цинка, а также их интерметаллидов. На элек-

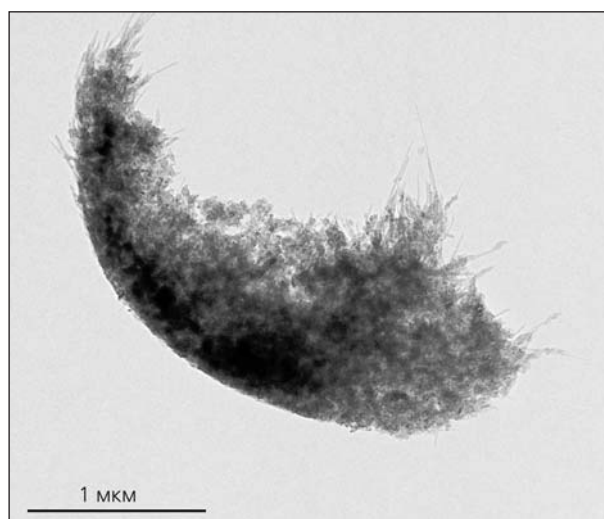
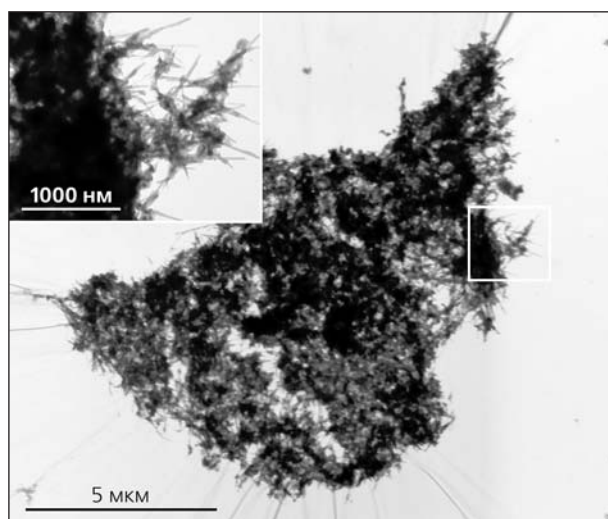


Зерна кварца с ориентированными трещинами, по-видимому, образованными в результате шоковых нагрузок (снизу, т.е. взрывного характера). Слева — в проходящем свете, справа — в поляризованном (в скрещенных николях).

Здесь и далее фото М.Ю.Поваренных



Микроскопические фотографии образцов шлакообразных пород. Вверху — нераскристаллизованное стекло (изотропное в скрещенных николях) в метаморфизованном песчанике, внизу — интерстиции между зернами кварца (КВ) и калиевого полевого шпата (КПШ) заполнены просвечивающей в проходящем свете и изотропной в скрещенных николях матрицей углеродистого вещества (УВ), «нафаршированной» включениями высокоотражающих минералов: карбидов железа, кремния, алюминия, самородных металлов и интерметаллидов. Слева — фото в проходящем свете, справа — в отраженном.



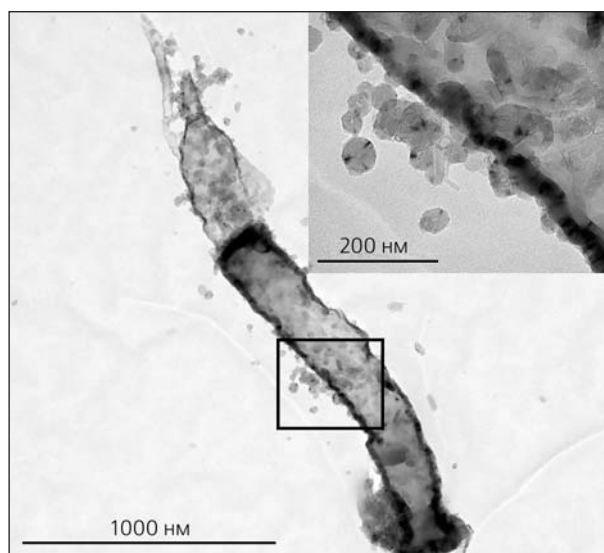
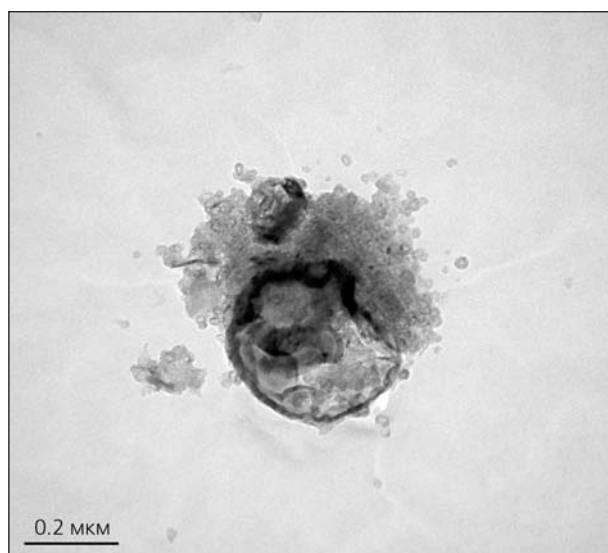
Микрофотографии спутанно-волоконистых агрегатов углеродных наноминералов.

тронных фотографиях с усиленным контрастом удалось заметить, что углеродистое вещество, которое заполняет интерстиции между зернами кварца и калиевого полевого шпата, сложено тесно прижатыми друг к другу глобулами слегка продолговатой грушевидной формы. Их линейный размер по длинной оси 5–7 мкм, а по короткой — 3–5 мкм. При ультразвуковой диспергации исходных образцов углеродистое вещество зачастую разбивалось на фрагменты, состоящие из нескольких или отдельных глобул, а также из их обломков. Глобулы отделяются друг от друга по границам, которые различаются степенью своего совершенства: от визуально гладких (нанометровошероховатых) до визуально негладких (микрометровошероховатых).

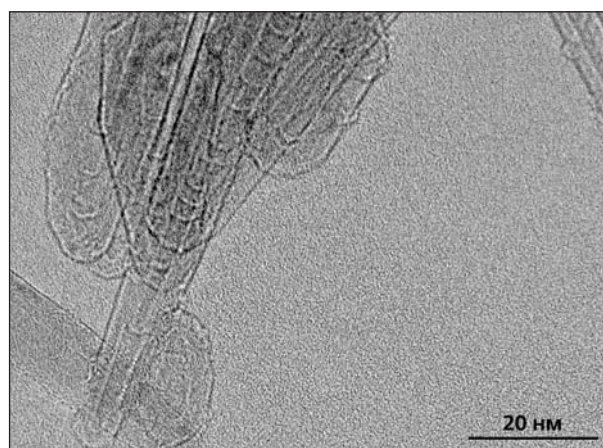
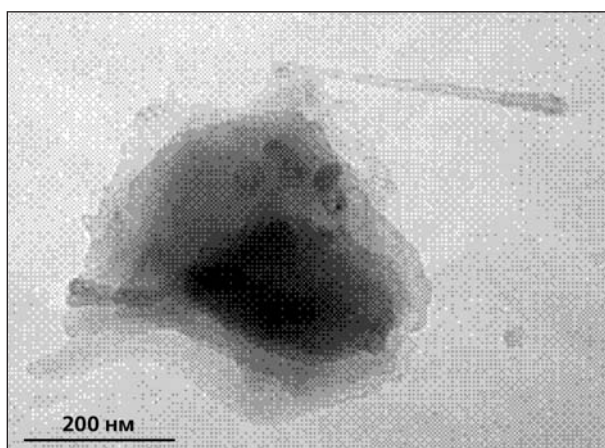
Скорее всего, внутреннее пространство подобных глобул заполнено спутанно-волоконистым агрегатом углеродных наноминералов неравномерно, и плотность такого заполнения нарастает к границе глобул.

Благодаря уникальной электронной прозрачности углеродных наноминералов в них можно наблюдать анатомию индивидов: зонально-секториальное внутреннее строение и эволюцию габитусов их внешних форм.

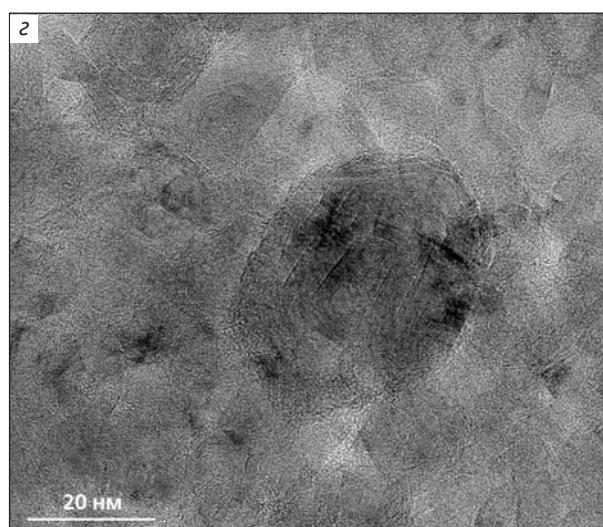
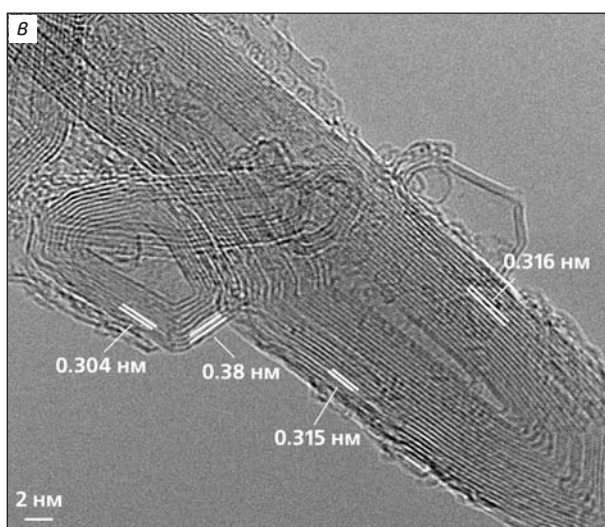
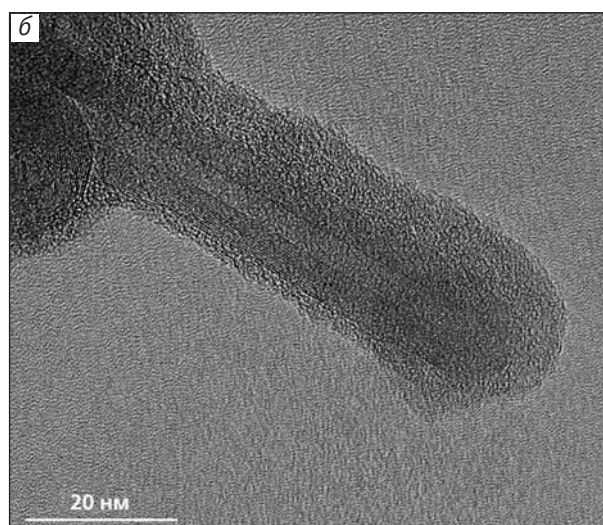
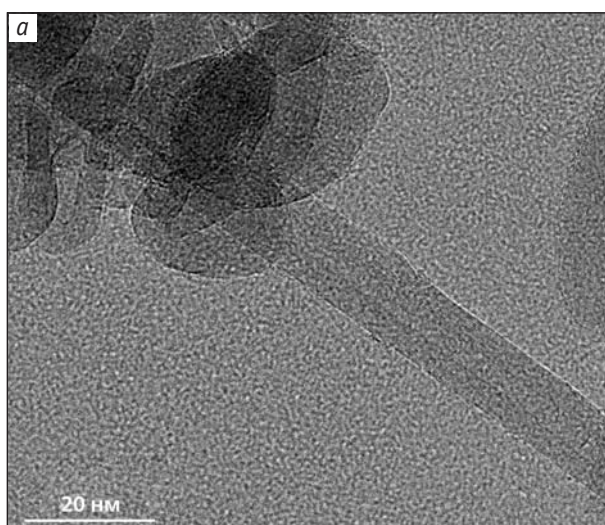
Обнаруженные фуллереновые наноминералы луковичной структуры (onion-like) имеют внешний диаметр от 1–2 до 30–50 нанометров, углеродные минералы нанотрубок и барелленов — от 1–3 до 40–60 нм. Их длина варьирует от 7–10 до нескольких сотен нанометров. Количество слоев



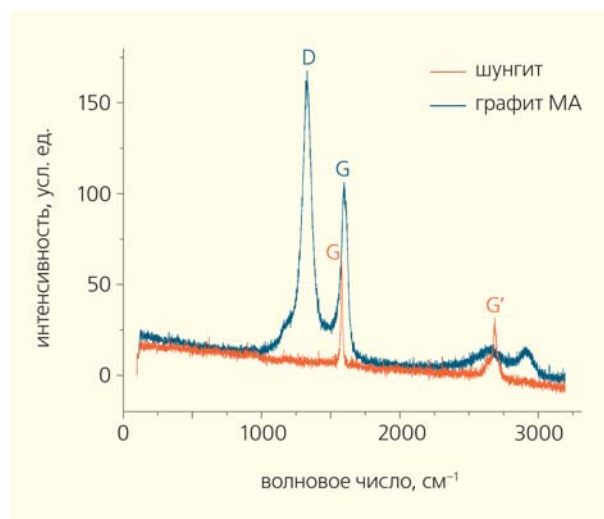
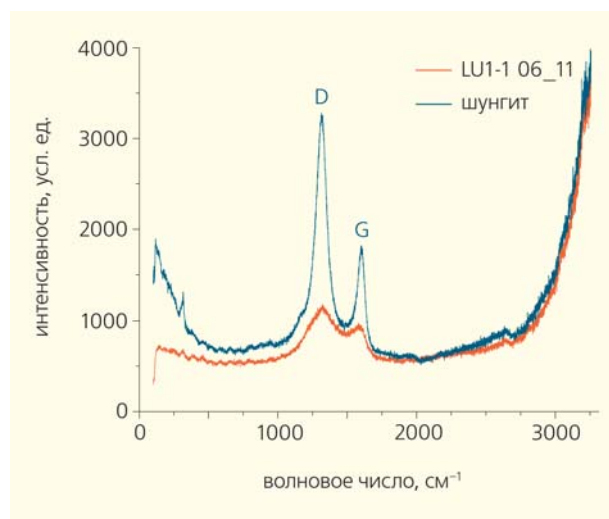
Агрегат «мелких» многослойных (5–7 слоев) углеродных фуллеренов и «крупных» микрохлопьев (слева) и микрофибрилла, содержащая углеродные наноминералы (многослойные углеродные фуллерены, бареллены, нанотрубки).



Углеродная нанотрубка диаметром от 1–5 до 10–20 нм в ассоциации с углеродными многослойными микрохлопьями (слева) и так называемая бамбуковая структура роста многослойных углеродных нанотрубок (справа).



Совместный и близодновременный рост углеродных наноминералов с образованием взаимных индукционных поверхностей между их индивидами (а—в), на самых крупных многослойных частицах углеродных наноминералов различаются формирующиеся грани (г).



Спектры комбинационного рассеяния шунгита (отбор Е.Н.Матвиенко, поселок Шуньга, Карелия, 2017 г.), частицы размером 25 мкм спутанно-волокнутого агрегата углеродных наноминералов (LU1-1 06_11, отбор Н.В.Ларина, Джаракудук, 2016 г.) и частицы метаморфогенного графита (отбор М.Д.Алексеева, Минас-Жераис, Бразилия, 2017 г.). Хорошо видны схожесть спектров шунгита и частицы наноминералов (слева) и сильные различия спектров шунгита и графита (справа). Пик D (~ 1340 см $^{-1}$) характеризует связи C-C sp^3 -гибридизованного углерода, пик G (~ 1600 см $^{-1}$) описывает связи C-C sp^2 -гибридизованного углерода.

в структуре изменяется от двух-трех до 40–45. Расстояние между «графитовыми» слоями в многослойных углеродных нанотрубках (МСУНТ) непостоянно и варьирует от 0.29 до 0.33 нм, что значительно отличается от таковых в графите (т.е. не соответствует классическому «графитовому» межплоскостному расстоянию $d/n = 0.34$ нм). Углеродные нано- и микротрубки замкнуты с обеих сторон, а их внутреннее строение характеризуется непрерывающимися коаксиально (т.е. обладают совпадающими осями вращения) вложенными друг в друга углеродными поверхностями (типа матрешки). Поскольку внутри углеродных микротрубок мы обнаружили многослойные углеродные фуллерены (МСУФ) и многослойные углеродные баррелены (МСУБ), можно утверждать о наличии как минимум двух последовательных генераций углеродных наноминералов (МСУФ, МСУБ, МСУНТ) в спутанно-волокуистых агрегатах.

Соотношение интенсивностей пиков D (~ 1340 см $^{-1}$, характеризует связи C-C sp^3 -гибридизованного углерода) и G (~ 1600 см $^{-1}$, описывает связи C-C sp^2 -гибридизованного углерода) на спектрах комбинационного рассеяния свидетельствует

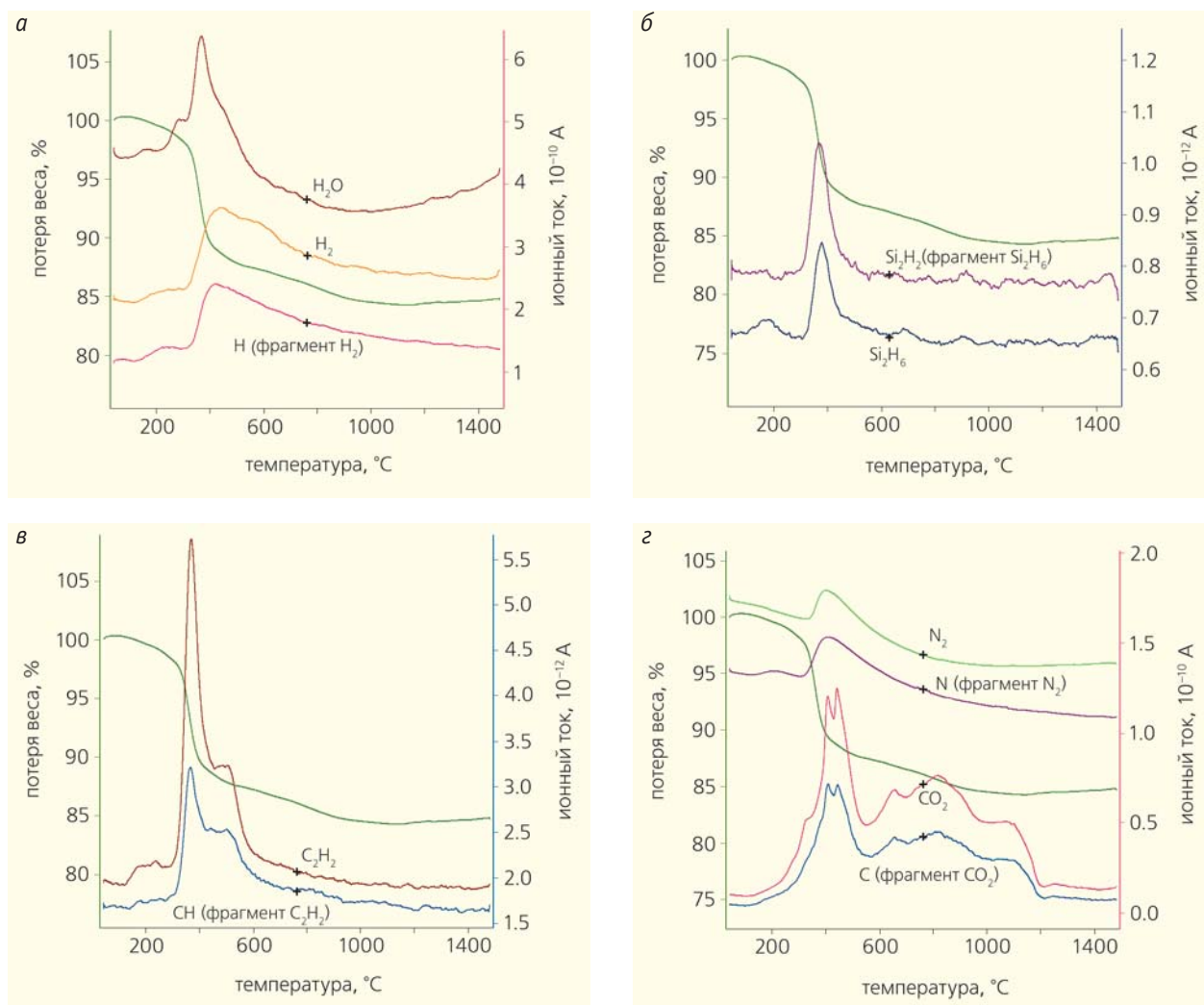
о том, что в составе изученной частицы спутанно-волокнутого агрегата углеродных наноминералов преобладают многослойные фуллерены и фуллереноиды, а не многослойные нанотрубки [18].

Анализ, проведенный на квадрупольном масс-спектрометре (QMS 403C Alolos NETZSCH, STA 409



Слой спекшегося песка толщиной 10–15 см (покровный «панцирь») в районе одного из выходов шлакообразных горных пород в урочище Джаракудук. На дальнем плане (в 30 м) — каменные трубы.

<https://varandej.livejournal.com/836773.html>



Масс-спектры, отвечающие таким газообразным веществам, как водород H_2 и водяной пар H_2O (а), дисилан Si_2H_6 (б), ацетилен C_2H_2 (в) и азот N (г).

РС Luxx), показал, что в углеродных микрочастицах наряду с водяным паром, углекислым газом, азотом и водородом заключены такие газообразные вещества, как неопредельные углеводороды (ацетилен C_2H_2 , этилен C_2H_4) и силаны (SiH_4 , Si_2H_6).

В заключение еще раз подчеркнем, что в природе впервые найдены, а затем изучены многослойные углеродные нанотрубки с внутренним диаметром от 10 Å, до сих пор известные лишь как продукты синтеза. ■

Мы глубоко признательны В.Н.Ларину и Н.В.Ларину за предоставление образцов из Джаракудука; А.В.Кнотко, С.В.Савилову, А.В. и Т.Б.Егоровым и В.Д.Щербакову за помощь в проведении тонких инструментальных исследований углеродных наноминералов и их агрегатов.

Литература / References

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. C_{60} buckminsterfullerene. Nature. 1985; 318: 162–163.
2. Iijima S., Ichibashi T. Single-shell carbon nanotube of 1-nm diameter. Nature. 1993; 363: 603–605.
3. Ajayan P.M., Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. Nature. 1993; 361: 333–334.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugibara K. et al. Graphite Fibers and Filaments. Graphite and Related Materials. N.Y., 1988; 5: 188–202.
5. Поваренных М.Ю., Оноприенко В.И. О сущности минерала. Геологический журнал. 1986; 46(5): 53–57. [Povarennykh M.Yu., Onoprienko V.I. On the essence of the mineral. Geologicheskyy Journal. 1986; 46(5): 53–57. (In Russ.).]

6. Поваренных М.Ю. Значение понятия «поверхность» при рассмотрении основного объекта минералогии. Теория минералогии. Л., 1988: 20–22. [*Povarennykh M.Yu.* The significance of the notion «surface» while considering of the the main mineralogical object. Theory of Mineralogy. Leningrad, 1988: 20–22. (In Russ.).]
7. Buseck P.P. Geological fullerenes: review and analysis. *Earth and Planetary Science Letters*. 2002; 203(3–4): 781–792.
8. Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Consultchi A. et al. Naturally produced carbon nanotubes. *Chem. Phys. Letters*. 2003; 373: 273–276.
9. Рябов В.В., Пономарчук В.А., Титов А.Т., Семенова Д.В. SR-XRF-исследование природного микро- и наноструктурированного углерода из магматических пород. Известия РАН. Серия физическая. 2013; 77(2): 224–228. [*Ryabov V.V., Ponomarchuk V.A., Titov A.T., Semionova D.V.* SR XRF investigation of the natural micro- and nanostructured carbon from the magmatic rocks. *Izvestiya of the Russian Academy of Sciences. Seria Physics*. 2013; 77(2): 224–228. (In Russ.).]
10. Марченко Л.Г. Микро-наноминералогия золота и платиноидов в черных сланцах. Алматы, 2010. [*Marchenko L.G.* Micro- and nanomineralogy of gold and platinoids in black shists. Almaty, 2010. (In Russ.).]
11. *Povarennykh M.Yu.* Fullerenes as Protominerals. Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC 1997). Abstr. 1997: 341–342.
12. Поваренных М.Ю. Микро- и наноминералогия. Шаги на пути к протоминералу. Уральский геолог. журнал. 1999; 6(12): 3–12. [*Povarennykh M.Yu.* Micro- and Nanomineralogy. Steps on the Way to the Protomineral // *Ural'skyy Geologicheskyy Journal*. 1999; 6(12): 3–12. (In Russ.).]
13. Киселев Н.А., Захаров Д.Н. Электронная микроскопия углеродных нанотрубок. Кристаллография. 2001; 46(4): 641–650. [*Kiseliov N.A., Zakharov D.N.* Electron microscopy of carbon nanotubes. *Crystallography*. 2001; 46(4): 641–650. (In Russ.).]
14. Веретенников Б.Г. Урочище Джаракудук — уникальный палеонтологический памятник в Кызылкумах. Горный вестник Узбекистана. 2004; (2): 90–92. [*Veretennikov B.G.* Djarakuduk valley — the unique paleontological monument of Kyzylkum desert. *Mining Vestnik Uzbrkistana*. 2004; (2): 90–92. (In Russ.).]
15. Поваренных М.Ю., Богданов А.Г., Матвиенко Е.Н. и др. Первая находка углеродных нанотрубок в природных парагенезисах. Доклады РАН. 2018; в печати. [*Povarennykh M.Yu., Bogdanov A.G., Matvienko E.N. et al.* The first discovery of carbon nanotubes in natural paragenetic associations. *Doklady Earth Sciences*. 2018; in press.]
16. Поваренных М.Ю., Ларин В.Н., Ларин Н.В. и др. Первые результаты исследования открытых в природных парагенезисах углеродных наноминералов — спутанно-волокнистого агрегата многослойных углеродных нанотрубок и фуллереноидов. Труды Юбилейного съезда Российского минералогического общества. СПб., 2017; 2: 303–306. [*Povarennykh M.Yu., Larin V.N., Larin N.V. et al.* The first results of investigation of carbon nanominerals discovered in natural parageneses in the form of matted-fibrous aggregate of multi-walled carbon nanotubes and fullerenoids. *Mat. Yubilee Meeting of the Russian Mineralogical Society. Sankt-Petersburg*, 2017; 2: 303–306. (In Russ.).]
17. *Povarennykh M.Yu.* The Discovery of Carbon Nanotubes in Nature as Representatives of a New Mineral Subkingdom — Nanominerals. Proc. 6-th Advances Functional Materials and Devices (AFMD–2017). Moscow, 2017: 46–47.
18. Kovalevski V.V., Rozbkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N. Fullerene-like structures in shungites and their physical properties. *Mol. Mat.* 1994; 4: 77–80.

The first occurrence of carbon nanotubes in nature

M.Yu.Povarennykh¹, E.N.Matvienko², A.V.Pavlikov³, T.B.Shatalova³

¹Sergey Vavilov Institute for Natural Science History and Technology, RAS (Moscow Russia)

²Fersman Mineralogical museum, RAS (Moscow, Russia)

³Lomonosov Moscow State University (Moscow, Russia)

In the Dzharakuduk field (Kyzylkum desert, Uzbekistan) — world famous paleontological site — within the slag-like metamorphic rocks developed over polymictose sandstone in the interstitials between the quartz and potassium feldspar grains we have discovered multi-walled carbon nanotubes (with ~10 Å inner diameter), fullerenes, and fullerenoids in the form of matted-fibrous aggregate of nanometer-sized individuals. It is the first occurrence of carbon nanotubes in nature. Such objects have been so far only synthesized in high-temperature conditions with metallic or carbides nanoparticles as catalysts. As a result of using of high-resolution transmitting and scanning electron microscopy it was shown that the discovered multi-walled carbon fullerenes varied in sizes from 1–2 up to 30–50 nm in diameter, multi-walled carbon nanotubes differed in diameter from 1–3 up to 40–60 nm and in length (from 7–10 up to first hundreds of nm) as well as in the number of walls (from 2–3 up to 40).

Keywords: Dzharakuduk, Kyzylkum, multi-walled carbon nanotubes, fullerenes, high-resolution transmitting and scanning electron microscopy.