

¹ – *Институт естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН (ИИЕТ РАН), г. Москва, provarennykh@mail.ru*

² – *Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН (ФММ РАН)*

ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО КЛАССИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМИНЕРАЛОВ И ИХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ АНАЛОГОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НОВОГО ПОДЦАРСТВА МИНЕРАЛОВ – КАВИКЛАСТОВ

К настоящему времени известны следующие аллотропные минеральные модификации углерода: графит, алмаз, лонсдейлит, фуллерен, нанотрубка и графен. Фуллерен, графен и нанотрубка являются топологически родственными структурами, состоящими из одной усеянной атомами углерода поверхности.

В соответствии с ныне принятой классификацией ИЮПАК углеродные фуллерены, нанотрубки и графены как объекты, состоящие лишь из одной или нескольких поверхностей, подчас представляют как «0D-кристаллы», «1D-кристаллы» и «2D-кристаллы» соответственно, хотя это и кажется абсурдным для подобных рентгеноаморфных, некристаллических и некристаллографических (в классическом понимании) трехмерных построек.

В этой статье мы предлагаем описывать эти объекты в рамках расширительного понятия «минерал» и новой онтогенической парадигмы минералогии [Поваренных, Оноприенко, 1986; Поваренных, 1988; 1996; 1999; Povarennykh, 1997; 2017; Поваренных и др., 2017; 2018а; 2018б; 2018в; 2019а; 2019б; 2019в; Поваренных, Матвиенко, 2015; Povarennykh, Matvienko, 2018] в качестве первых представителей нового минерального подцарства – кавикластов (наноминералов), трехмерных нанометрового размера минеральных объектов, состоящих из одной или нескольких поверхностей. Нахождение целостных трехмерных углеродных индивидов как протоминералов предсказано нами в 1983 г., когда был дан перечень их возможных свойств: размер 10^{-6} см, состоят из одной или нескольких первичных углеродных поверхностей, некристаллографичные и рентгеноаморфные, не обладающие свойствами кристалличности [Поваренных, Оноприенко, 1986; Поваренных, 1988]. Через пару лет подобные объекты синтезировали английские и американские физико-химики (за что впоследствии получили Нобелевскую премию). В то время о находках подобных объектов другого (неуглеродного) состава никто и не помышлял.

В природе находки углеродных наноминералов весьма редки, и статистики их в этом качестве не существует. Углеродных нанотрубок (с внутренним диаметром ~ 10 Å) до нас (в ударно- и пирометаморфизованном песчанике урочища Джаракудук, пустыня Кызылкум, Узбекистан, а совсем недавно – в подобных объектах на Мангышлаке, Шетпе, Казахстан [Поваренных и др., 2017; 2018а; 2018б; 2018в; 2019а; 2019б; 2019в; Поваренных, Матвиенко, 2015] не обнаруживали (рис. 1).

К неуглеродным аналогам углеродных наноминералов можно отнести обнаруженные с помощью первых применений высокоразрешающих просвечивающих микроскопов наносферы (первичные глобулы диаметром $60\div 80$ нм) опалов $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [Поваренных, 1996; 1999; Поваренных, Матвиенко, 2015], полые субмикронные сферы кремнезема SiO_2 [Труфанов и др., 1986], кварцевые SiO_2 микрофибриллы [Балакирев и др., 1971], микрофибриллы флюорита CaF_2 [Дубинчук и др., 1974], нанотрубки $10\div 15$ -нанометрового диаметра и длиной до нескольких микрометров, составляющие хризотил-асбесты [Wicks, O'Hanley, 1988; Wicks et al., 1998], полые микрофибриллы керита (с внутренним диаметром около 50 нм) [Асхабов, Юшкин, 1999]. Таким образом, задолго до нас многочисленными исследователями отмечались обнаруженные ими наноминералы самого разного состава, но они не находили своего заслуженного места в кристаллохимической классификации минералов (по сути, кристаллов). Мы предлагаем классифицировать их как полноправные минералы в качестве представителей нового подцарства минералов – наноминералов (кавикластов).

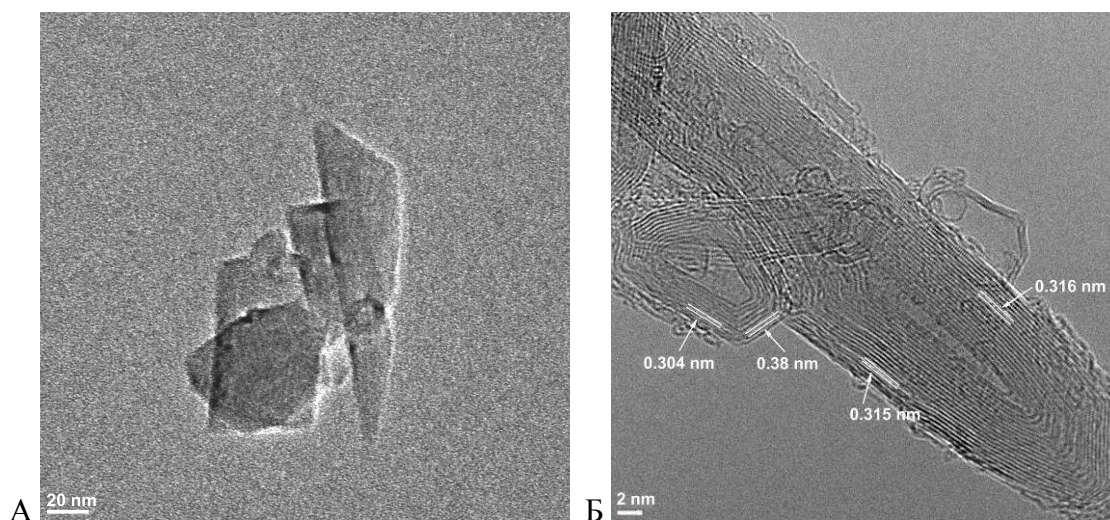


Рис. 1. А – агрегат четырех плоских индивидов многослойного (26-слойного) графена (*мишустита*) с одним начавшим сворачиваться в многослойный фуллерен. Интересно, что если для внешних 19 слоев среднее межплоскостное расстояние d/n составляет 0.34 нм (т.е. как бы графитовое), то для внутренних семи слоев d/n невозможно определить; Б – агрегат углеродных наноминералов, свидетельствующий о близодновременном росте и образовании 24-слойной нанотрубки (с внутренним диаметром ~ 1 нм и межплоскостным расстоянием ~ 0.315 нм), 11-слойного фуллереноида (на рис. слева и посередине, с контрастными межплоскостными расстояниями, равными 0.304 и 0.380 нм) и 7-слойного баррелена (бочонковидной нанотрубки), одно- и двуслойных фуллеренов (располагаются по краям нанотрубки).

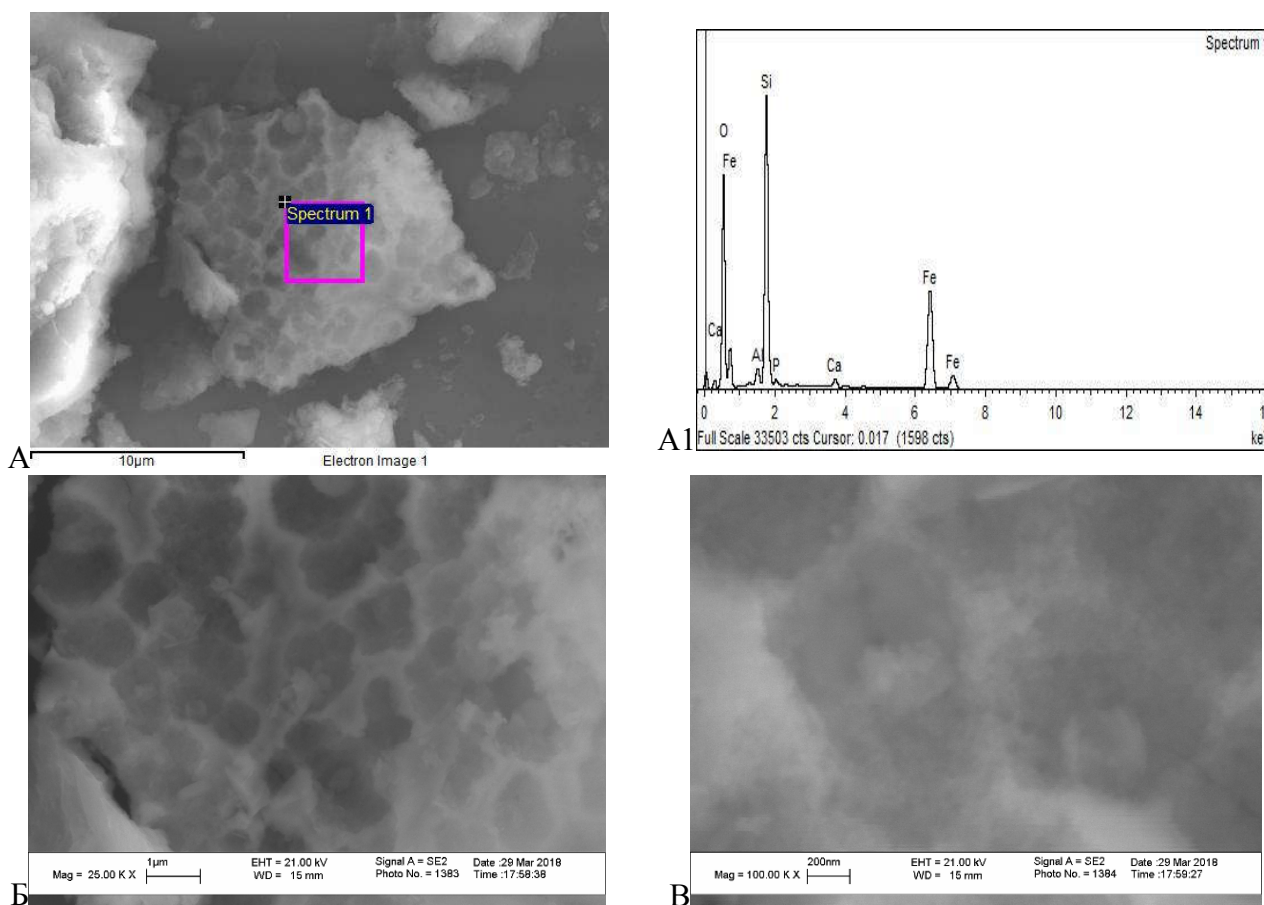


Рис. 2. Губчатый (пенообразный) агрегат полых микроглобул диаметром от 500 нм (А), стенки которых состоят из наноглобул (размер $\sim 60\div 80$ нм) (Б, В) кремнезана состава $(\text{Si, Fe})_2\text{O}_3$ (A1). Образец Л-У-1 (Джаракудук, Узбекистан). Сканирующий электронный микроскоп LEO SUPRA 50V (химический факультет МГУ, аналитик А.В. Кнотько).

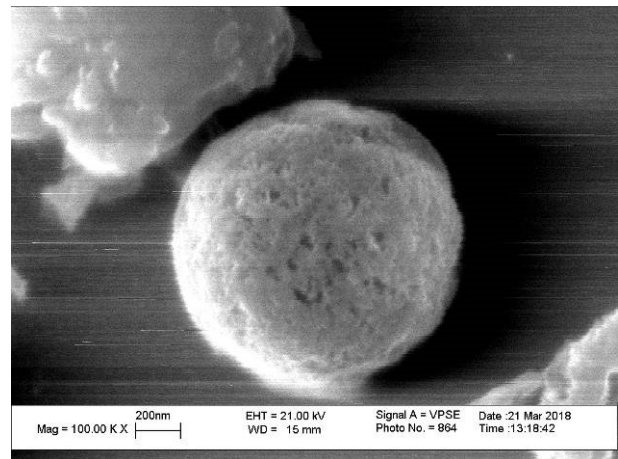
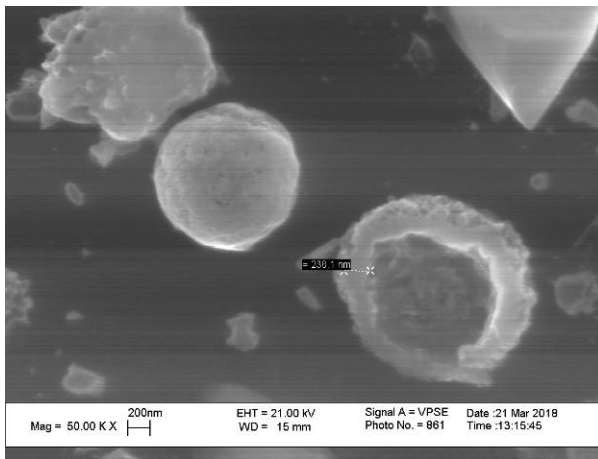


Рис. 3. Полые микроглобулы диаметром 0.5–1.5 мкм (А), стенки которых состоят из наноглобул (размером ~ 60÷80 нм) кремнезана. Образец Л-У-1 (Джаракудук, Узбекистан). Сканирующий электронный микроскоп LEO SUPRA 50V (химический факультет МГУ, А.В. Кнотко).

Ниже приводится пример подобной классификации для углеродных и кремнеземных наноминералов (*кремнезанов*), их электронные микрофотографии и данные микрорентгено-спектрального анализа некоторых из них, найденных нами в природе [Povarennykh, 2017; Povarennykh, Matvienko, 2018; Поваренных и др., 2019а; 2019б; 2019в] (рис. 2, 3). Причем если для углеродных наноминералов обнаружены в природе нами или экспериментально синтезированы, судя по литературе, все представители класса 1 (см. ниже), то для кремневых их нестехиометричных аналогов состава $(\text{Si,Fe,Al,Ca,Mg}\dots)_2\text{O}_3$ кремнезанов обнаружено менее половины их теоретически возможных представителей. Но мы полагаем, что со временем и остальные будут открыты в природе или получены в результате синтеза. Тем более что согласно компьютерному моделированию при высоких давлениях наиболее стабильными оказались кластеры составов $\text{SiO}_{1.5}$ (или Si_2O_3 – кремнезана, по нашей классификации) и SiO_2 – кремнезема [Lepeshkin et al., 2016; 2018] (рис. 4). А объяснение наблюдаемого в обнаруженных нами кремнеземных нанофазах кремнезанов состава $(\text{Si,Fe,Al,Ca,Mg}\dots)_2\text{O}_3$ широкого изоморфизма даже между атомами, различающимися при нормальном давлении не только параметрами $V(Z)$, но и валентностью, можно найти в работах Альтшуллера и др. [Альтшуллер и др., 1999] (рис. 5).

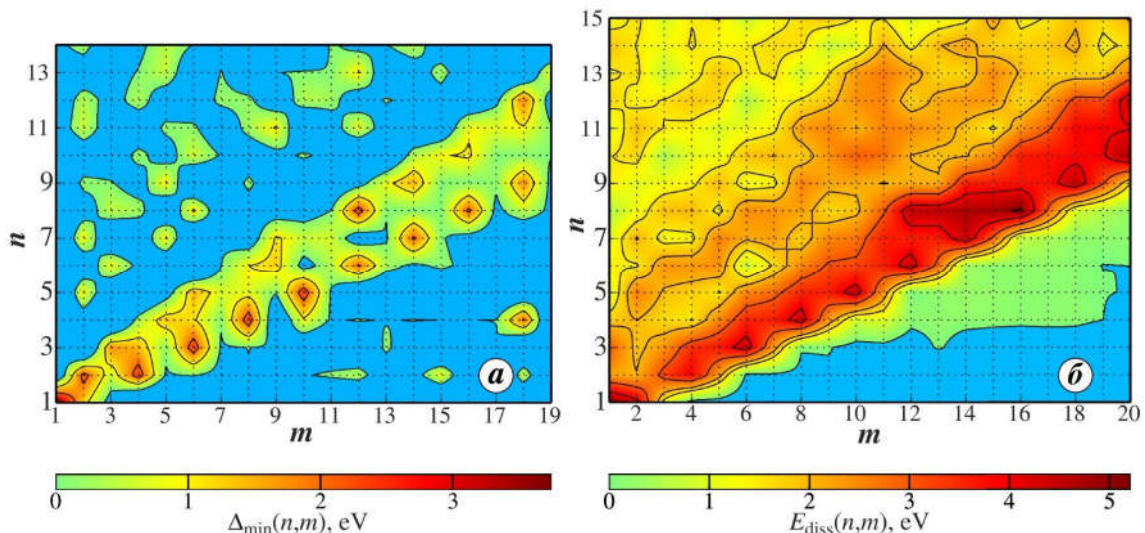


Рис. 4. Карты стабильности кластеров состава Si_nO_m (в eV): (а) по критерию Δ_{\min} – функции n от m , показывающей сопротивление переходу атомов Si или O от одного к другому идентичному кластеру, (б) по критерию E_{diss} ($n; m$) – функции, показывающей сопротивление кластера диссоциации на фрагменты. Области нестабильности показаны зелено-голубым цветом; чем стабильнее состав, тем интенсивнее оранжево-красный цвет. Наиболее стабильными оказались кластеры составов $\text{SiO}_{1.5}$ (или Si_2O_3 – кремнезана, по нашей классификации) и SiO_2 – кремнезема [Lepeshkin et al., 2016; 2018].

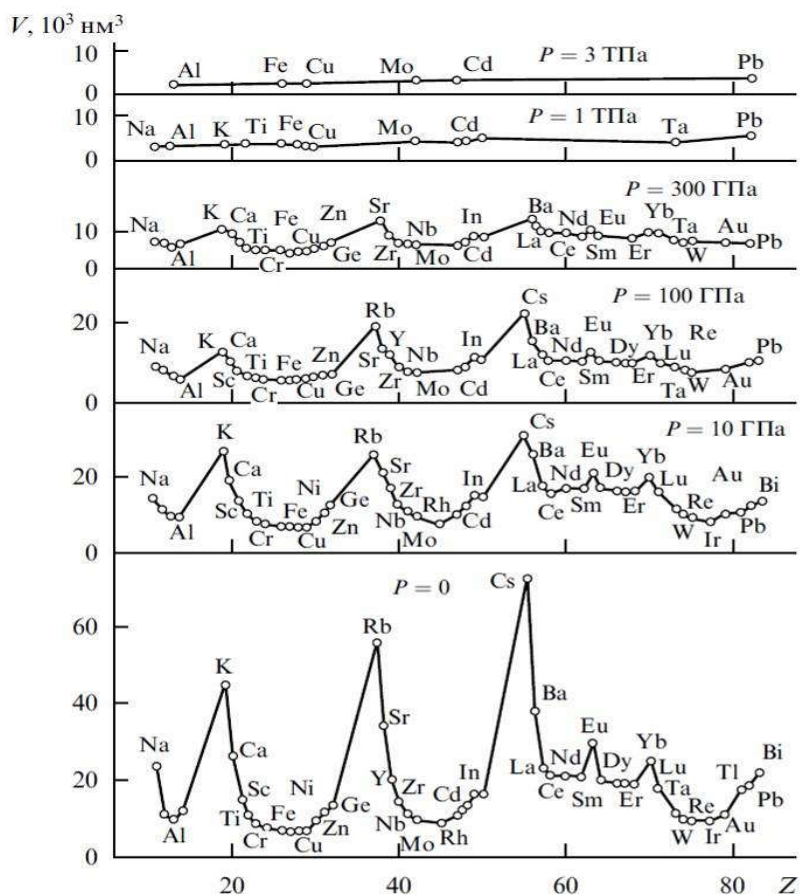


Рис. 5. Экспериментальные данные по изменению атомных объемов $V(Z)$, отвечающие прогрессивно возрастающим уровням динамических давлений (ударного сжатия). С увеличением давления от значения $P = 0$ амплитуды периодического изменения объемов уменьшаются, и уже при давлении 1 ТПа периодичность, отражающая оболочечную структуру атомов, проявляется очень слабо. При $P = 1-3$ ТПа «химия заканчивается – остается физика» и возможен широкий изоморфизм даже между атомами, различающимися при давлении $P = 0$ не только параметрами $V(Z)$, но и валентностью. В нашем случае, для кремнезанов состава $(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg} \dots)_2\text{O}_3$, это – Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Классификация углеродных наноминералов как первых представителей подцарства минералов – кавикластов (наноминералов)

Подцарство минералов – кавикласты *cavichlusters* (наноминералы *nanominerals*)

Класс 1. Углеродные C кавикласты (наноминералы)

[Поваренных, Оноприенко, 1986; Поваренных, 1988; 1996; 1999; Povarennykh, 1997; 2017; Поваренных и др., 2017; 2018a; 2018б; 2018в; 2019a; 2019б; 2019в; Поваренных, Матвиенко, 2015; Povarennykh, Matvienko, 2018]

Подкласс 1. Однослойные протоминералы *Protea*

Кавиболы *Cavuballs* Отношение длины к поперечнику (L:D) = 1.

C_{60} (Кротоит *Krotoite*), C_{70} (Смоллиит *Smalleite*), C_{76} , C_{84} (Кёрлит *Curlite*), C_{90} , C_{94} , C_{240} (Дмистепеншит *Dmistepenshchite*), C_{540} и C_{960}

Кавибары *Cavubarrs* L: D = 3÷5.

L: D = 3 (Маленаит *Malenaite*)

L: D = 4 (Рожковаит *Rozhkovaite*)

L: D = 5 (Шунгииит *Shungiite*)

Кавикубы *Cavucubes* L: D = 1÷2.

L: D = 1 (Сайтоит *Saitoite*) [Saito, Matsumoto, 1988]

L: D = 2 (Повмишаит *Povmishaite*)

Кавитрубки *Cavutubulenes* L: D ≥ 5.

L: D ≥ 5 (Суиижимаит *Suiijimaite*) [Iijima, 1991; Iijima, Ichibashi, 1993]

Отдел 1. Хиральные

Отдел 2. Ахиральные

Подотдел 1. «Кресло» Подотдел 2. «Зигзаг»

Нанолист Nanolayer Новоселовит –

Графен Graphen Novosiolovite [Novoselov et al., 2005]

Подкласс 2. Многослойные (2÷5 слоев) [Chuvilin et al., 2010]

Secondary

Кавиболы *Cavuballs* L: D = 1.

C₆₀₋₂, C₆₀₋₃, C₆₀₋₄, C₆₀₋₅ C₇₀₋₂, C₇₀₋₃, C₇₀₋₄, C₇₀₋₅

Кавибары *Cavubarrs* L: D = 3÷5.

Кавикубы *Cavucubes* L: D = 1÷2.

Кавитрубки *Cavutubulenes* L: D ≥ 5.

Нанохлопья Nanoflakes – Мишустит

Mishustite

Примеры углеродных наноминералов – кавикластов (см. рис. 1).

Класс 2. (Si, Fe, Al, Ca,...)₂O₃ наноминералы Кремнезаны *Kremnezans*

[Поваренных и др., 2019б; 2019в]

Подкласс 1. Однослойные протоминералы *Protea*

Кавиболы *Cavuballs* Отношение длины к поперечнику (L:D) = 1.

Кавибары *Cavubarrs* L: D = 3÷5.

Кавикубы *Cavucubes* L: D = 1÷2.

Кавитрубки *Cavutubulenes* L: D ≥ 5.

Нанолист Nanolayer

Подкласс 2. Многослойные (2÷5 слоев) *Secondary*

Кавиболы *Cavuballs* L: D = 1.

.....

Кавикубы *Cavucubes* L: D = 1÷2.

.....

Кавитрубки *Cavutubulenes* L: D ≥ 5.

.....

Нанохлопья Nanoflakes

Примеры кремнезанов (см. рис. 2, 3).

Литература

Альтишуллер Л.В., Трунин Р.Ф., Урлин В.Д., Фортон В.Е., Фунтиков А.И. Развитие в России динамических методов исследований высоких давлений // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 3. С. 323–344.

- Асхабов А.М., Юшкин Н.П.* Кватеронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур // ДАН. 1999. Т. 368. № 1. С. 84–86.
- Балакирев В.Г., Бутусов В.П., Циннобер Л.И., Хаджи В.Е.* Электронно-микроскопическое исследование монокристаллических кварцевых волокон // Кристаллография. 1971. Т. 16. Вып. 2. С. 388–393.
- Дубинчук В.Т., Сидоренко Г.А., Шамовский Л.М., Шушканов А.Д.* Исследование условий возникновения светорассеивающих центров при выращивании флюорита из расплава // Известия АН СССР. Серия физич. 1974. С. 1463–1466.
- Поваренных М.Ю.* Значение понятия «поверхность» при рассмотрении основного объекта минералогии / Теория минералогии. Л.: Наука, 1988. С. 20–22.
- Поваренных М.Ю.* Фуллерены как протоминералы // Зап. ВМО. 1996. Т. 125. № 5. С. 97–102.
- Поваренных М.Ю.* Микро- и наноминералогия. Шаги на пути к протоминералу // Уральский геологический журнал. 1999. № 6. С. 3–12.
- Поваренных М.Ю., Кнотько А.В., Матвиенко Е.Н.* Стадии сворачивания природных многослойных «графеновых» индивидов в нано- и микротрубки: Наблюдения в сканирующем и просвечивающем электронном микроскопах // Известия Уральского отд. РМО. 2019а. № 16. С. 75–87.
- Поваренных М.Ю., Ларин В.Н., Ларин Н.В., Згонник В.А., Матвиенко Е.Н., Шаталова Т.Б., Егорова Т.Б., Егоров А.В., Савилов С.В., Богданов А.Г., Павликов А.В.* Первые результаты исследования открытых в природных парагенезисах углеродных наноминералов – спутанно-волоконистого агрегата многослойных углеродных нанотрубок и фуллереноидов // Труды Юбилейного съезда Российского минералогического общества. СПб., 2017. Т. 2. С. 303–306.
- Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н.* Развитие теории минералогии и петрографии: Теоретико-системное обоснование естественной классификации минералов и горных пород и создание ПерIODической Системы Минералов. Гамбург: Изд-во Lap Lambert, 2015. 117 с.
- Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н., Богданов А.Г., Шаталова Т.Б.* Онтогенез наимельчайших составляющих земной коры – углеродных наноминералов // Жизнь Земли. 2018а. № 40(1). С. 31–42.
- Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н., Кнотько А.В., Шаталова Т.Б.* К характеристике природных углеродных наноминералов и их агрегатов урочища Джаракудук (Узбекистан) // Минералогия. 2018б. № 4(1). С. 85–97.
- Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н., Павликов А.В., Шаталова Т.Б.* Первая находка углеродных нанотрубок в природе // Природа. 2018в. № 5. С. 10–19.
- Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н., Кнотько А.В., Шумянцеv А.В.* Опыт классификации углеродных фуллеренов, фуллереноидов, нанотрубок и графенов как представителей нового подцарства минералов – кавикластов (наноминералов) // Мат. V Российского совещания по органической минералогии (7–10 октября 2019). Пушино, 2019б. С. 71–76.
- Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н., Кнотько А.В., Шумянцеv А.В.* Опыт классификации углеродных фуллеренов, фуллереноидов, нанотрубок, графенов и их неуглеродных аналогов как представителей нового подцарства минералов – кавикластов (наноминералов) // Геология и минеральные ресурсы. Изд. АН Респ. Узбекистан, 2019в. № 2. С. 3–7.
- Поваренных М.Ю., Оноприенко В.И.* О сущности минерала // Геологический журнал. 1986. Т. 46. № 5. С. 53–57.
- Слодкевич В.В., Шафрановский Г.И., Кириков А.Д., Балмасов Е.Л.* Фуллерены в природе: прогноз, проблемы образования и полигенеза // Зап. ВМО. 1999. Т. 128. № 5. С. 102–111.
- Труфанов В.Н., Куршев С.А., Майский Ю.Г., Ушак А.Т.* Рост кристаллов при высоких перепадах температур и давлений // Морфология и фазовые равновесия минералов / Мат-лы XIII Конгресса ММА. София: Изд-во АН Болгарии, 1986. С. 119–124.
- Chuvilin A., Kaiser U., Bichoutskaia E., et al.* // Nature Chemistry. 9 May 2010. P. 1–4.
- Iijima Sumio.* Helical Microtubules of Graphitic Carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56–58.
- Iijima Sumio, Ichibashi T.* Single-shell Carbon Nanotube of 1-nm Diameter. Nature. 1993. V. 363. P. 603–605.
- Lepeshkin S., Baturin V. et al.* Super-oxidation of Silicon Nanoclusters: Magnetism and Reactive Oxygen Species at the Surface // Nanoscale. 2016. Iss. 44. No 8. P. 18616–18620. DOI: 10.1039/C6NR07504E
- Lepeshkin S., Baturin V., et al.* Simultaneous Prediction of Atomic Structure and Stability of Nanoclusters in a Wide Area of Compositions // J. Phys. Chem. Lett. December 2018.
- Novoselov K.S., et al.* // Nature. 2005. V. 438. P. 197.
- Povarennykh M.Yu.* Fullerenes as Protominerals / Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC 1997). Abstr. 1997. P. 341–342.

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: MSU, 2017. P. 46–47.

Povarennykh M.Yur., Matvienko E.N. Toward the Ontogenical Paradigm of Mineralogy from the Modern Crystal-chemical Paradigm // Proc. 3-rd Int. Conf. (August 17–18, 2018, Tashkent, Uzbekistan). Tashkent, 2018. P. 84–88.

Saito Y., Matsumoto T. Carbon nano-cages created as cubes // Nature. 1988. V. 392. P. 237.

Wicks F.J., O'Hanley D.S. Serpentine Minerals: Structure and Petrology. In: Hydrous Phyllosilicates (Other than Micas) // Reviews in Mineralogy. Miner. Soc. America. Washington, 1988. No 19. P. 91–168.

Wicks F.J., Henderson G.S., Hawthorne F.C., Kjoller K. Evidence for Atomic-scale Resolution in Atomic-force Microscopy of Layer Silicates // The Canad. Miner. 1998. No 36. P. 1607–1614.