1. Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevski V. V. et al. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia // Canadian Mineralogist. 1997. V. 35, N 6. P. 1363–1378.

2. *Rozhkova N. N.* Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties // Perspectives of Fullerene Nano-technology. Ed. E. Osawa. Dordrecht: Kluwer Academic Pub. 2002. P. 237–251.

3. *Buseck P. R.* Geological fullerenes: review and analysis // Earth and Planetary Science Letters. 2002. V. 203. P. 781–792.

4. *Ковалевский В. В.* Структура шунгитового углерода // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39, № 1. С. 31–35.

5. *Rozhkova N. N.* Activation of Fullerene-like Structures in Shungite Carbon // Program and Abstr. An International conference Carbon'02. Beijing, China. 2002. P. 81 (CD-extended abstract).

6. Zaidenberg A. Z., Rozhkova N. N., Kovalevski V. V. et al. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon // Mol. Mat. 1996. V. 8. P. 107–110.

7. *Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M.* Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon. 2001. V. 39, N 2. P. 243–256.

8. *Jehlička J., Rouzaud J.-N.* Glass-like carbon: new type of natural carbonaceous matter from Precambrian rocks // Carbon. 1992.V. 30. P. 1133–1134.

9. Rozhkova N. N., Golubev E. A., Siklitsky V. I., Baidakova M. V. Shungite as aggregates of carbon nanoparticles // Extended abstracts, Conference on carbon, Oviedo, 2003. P. 104–107 (CD).

10. Bonnamy S., Rouxhey P. G., Oberlin A. Colloidal aspects of primary carbonization // Extended abstracts, Intern Symp. of Carbon. Tokyo, 1998. P. 12–13.

11. Рожкова Н. Н., Голубев Е. А., Сиклицкий В. И., Байдакова М. В. Структурная организация шунгитового углерода // Фуллерены и фуллереноподобные структуры / Ред. П. А. Витязь и др. М., 2005. С. 100–107.

12. Avdeev M. V., Tropin T. V., Aksenov V. L. et al. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering // Carbon. 2006. V. 44, N 9. P. 54–61.

 Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н. Электронномикроскопическое исследование наночастиц, осажденных из водных коллоидов фуллеренов и шунгитового углерода // Сб. тез. докл. 3-й междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., 2004. С. 123.

14. Рожскова Н. Н., Андриевский Г. В. Фуллерены в шунгитовом углероде // Сб. науч. тр. / Ред. В. А. Пилипенко, Н. А. Поклонский. Минск, 2000. С. 63–68. 15. Горелик О. П., Дюжев Г. А., Новиков Д. В. и др. Кластерная структура фуллеренсодержащей сажи и порошка фуллеренов С60 // ЖТФ. 2000. Т. 70, вып. 11. С. 118–125.

16. Горелик О. П., Дюжев Г. А., Новиков Д. В. и др. Структура фуллеренсодержащей сажи на различных стадиях образования при электродуговом испарении графита // ЖТФ. 2002. Т. 72, вып. 10. С. 134–137.

17. Алешина Л. А., Подгорный В. Л., Стефанович Г. Б., Фофанов А. Д. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // ЖТФ. 2004. Т. 74, вып. 9. С. 43–46.

18. Hettich R. L., Buseck P. R. Concerning fullerenes in shungite // Carbon. 1996. V. 5. P. 685–687.

19. Горленко Л. Е., Емельянова Г. И., Тихонов Н. А. и др. Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность // ЖФХ. 2005. Т. 79, № 8. С. 1400–1405.

20. *Rozhkova N. N.* Complex study of carbon nanoparticles in aqueous dispersions // The First International Nanocarbon Workshop. Hayama, Japan, 2005. P. 23–25.

21. Коробов М. В., Авраменко Н. В., Иванова Н. И. и др. Нанокластеры в водных дисперсиях фуллеренов и шунгитов // Сб. тез. докл. 3-й междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., 2004. С. 126.

22. Рожкова Н. Н., Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Лунин В. И. Шунгитовый углерод и его модифицирование // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 5. С. 107–115.

23. Ellison M. D., Good A. P., Kinnaman C. S., Padgett N. E. Interaction of water with single-walled Carbon nanotubes: Reaction and adsorption // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 10640–10646.

24. *Lin T., Zhang W.-D., Huang J., He Ch.* A DFT study of the animation of Fullerenes and carbon nanotubes: reactivity and curvature // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 13755–13760.

25. Gribanov A. V., Mokeev M. V., Andreeva D. V. Design features of the Carbon nano Polymorphs seen by HR SS NMR // International Symp. "NMR in Condensed Matter". S-Petersburg, 2005. P. 13.

26. *Ratnikova O. V., Melenevskaya E. Yu., Amsharov K. Yu. et al.* The new method for synthesis of Fullerols based on radical reaction // Fullerenes, Nanotubes and carbon nanostructures. 2004. V. 12, N 11. 155.

27. Рожков С. П., Рожкова Н. Н., Волков В. И. Исследование особенностей гидратации фуллеренов и наноструктур шунгитового углерода методами магнитного резонанса // Материалы II Рос. совещ. «Органическая минералогия». Петрозаводск, 2005. С. 159–161.

## ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОКЛАСТЕРОВ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

Н. Н. Рожкова<sup>1</sup>, В. С. Рожкова<sup>1</sup>, Г. И. Емельянова<sup>2</sup>, Л. Е. Горленко<sup>2</sup>, В. В. Лунин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; <u>rozhkova@krc.karelia.ru</u> <sup>2</sup>Химический факультет МГУ, Москва; <u>emgi@kge.msu.ru</u>

**Введение.** Наночастицы (НЧ) углерода играют большую роль в биологических и геохимических процессах, влияют на экологическую обстановку, являясь строительным материалом почв и осадков. Они также активно используются при производстве адсорбентов и фильтров для водоочистки и водо-

подготовки, рассматриваются как перспективные элементы биологии и фармакологии [1]. Эти применения предполагают переход НЧ углерода в форму водных дисперсий. Получение стабильных водных дисперсий гидрофобных НЧ углерода, синтезированных в инертной атмосфере (фуллерены, нанотрубки, фуллереновая сажа, наноалмазы и нанографиты), возможно только после их модификации. Важная роль в стабилизации, например, частиц коллоидного графита в воде отводится кислородсодержащим группам на поверхности углеродных частиц [2]. Группы образуются при окислении графита, измельчаемого в вибромельнице в смеси HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до коллоидных размеров. При промывании окисленного порошка водой солеобразные функциональные группы в результате гидролиза обмениваются на ОН-группы. Такое окисление обеспечивает достаточную сольватацию и коллоидное растворение частиц графита в жидкостях с диэлектрической постоянной не менее 15 (вода (80), ацетон (21,4), спирт (25) и другие кислородсодержащие растворители), исключая кислоты. Уменьшение среднего размера частиц графита в водном растворе достигается при увеличении времени измельчения, что вызвано окислением углерода и внутрикристаллической адсорбцией воды. Гидратация НЧ углерода рассматривается в качестве доминирующего фактора стабилизации гидрофобных частиц в воде [2].

В водных дисперсиях природных и синтетических алмазов, так же как и графита, обработанных кислотами, микрочастицы приобретают отрицательный заряд вследствие диссоциации функциональных групп преимущественно кислотного характера [3]. Абсолютная величина электрокинетического потенциала возрастает с ростом pH, изоэлектрическая точка находится в сильнокислой области.

В щелочной области pH при низких концентрациях электролита ( $\leq 10^{-3}$  M KCl) агрегативная устойчивость водных дисперсий природных и синтетических алмазов обусловлена электростатическим фактором и хорошо описывается теорией Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека. При этом высота электростатического барьера составляет величину более 100 kT, а глубина дальнего минимума оказывается незначительной. В кислой среде при концентрациях хлорида калия свыше  $10^{-2}$  M, согласно теории ДЛФО, на всех расстояниях между частицами преобладают молекулярные силы притяжения [4].

Наблюдаемое отсутствие агрегации частиц природного алмаза при pH 2 и концентрациях KCl до 0,5 M объясняется наличием структурной составляющей расклинивающего давления, обеспечивающей ограничение глубины ближней потенциальной ямы.

Следует отметить, что широкое использование водных дисперсий коллоидного графита ограничивают низкие значения pH 2,4–2,8. Отличительной особенностью водных дисперсий фуллеренов является значение pH, близкое к нейтральному. Стабилизацию фуллереновых кластеров в воде связывают с несколькими механизмами: стабилизация за счет кислородсодержащих групп на дефектах поверхности, за счет образования комплексов с переносом зарядов, необходимо учитывать протолитические процессы, вызванные структурированием молекул воды на поверхности фуллеренов, а также эффекты гидратации [5].

При растворении в воде дифильных частиц, к которым относятся НЧ шунгитового углерода (ШУ), содержащего, наряду с неполярными участками, полярные и заряженные функциональные группы, ситуация усложняется [6]. Эти вопросы рассматриваются при комплексном исследовании агрегации НЧ в водных дисперсиях ШУ и в шунгитовых породах [7].

В данной работе приводятся результаты по модификации ШУ с целью стабилизации НЧ шунгита в воде. Исследованы два процесса: многократная обработка суспензии ШУ ультразвуком и влияние предварительного озонирование ШУ на размер, концентрацию и устойчивость наночастиц углерода в водной среде.

Экспериментальная часть. Порошки шунгита I разновидности (м-е Шуньга) с размером частиц <40 мкм с содержанием углерода 96—98 масс. % использовали для получения водных дисперсий при ультразвуковой обработке, как описано в [8], с последующей фильтрацией и центрифугированием.

Порошок шунгита, остающийся на фильтре после фильтрации водного коллоида, представлен довольно крупными частицами с размерами от долей до десятков микрон. Первый способ модификации состоял в последовательной шестикратной обработке ультразвуком порошка шунгита, оставшегося на фильтре. В результате такой обработки удалялись примеси минеральной составляющей шунгита.

Для удаления следов кремнезема из шунгита использовали также классический метод обработки смесью 10 N соляной и 10 N плавиковой кислот. Однако обработанный таким образом ШУ не удалось диспергировать с помощью УЗ.

Для активации порошков проведено предварительное (до обработки УЗ) озонирование в течение 2, 4 и 15 ч по методике, описанной в [9].

Размер частиц в водных дисперсиях до и после модификации определяли методом динамического светорассеяния с использованием фотонного корреляционного спектрометра "PhotoCor-SP" и электронной микроскопии.

Электронно-микроскопические снимки получали в режиме «на просвет», а дифракционные – в режиме «микродифракция» на электронном микроскопе ЭМ-125. Коллоиды осаждали на золотые сеточки для проведения дифракционных исследований и на сеточки с нанесенным слоем термически напыленного аморфного углерода для определения размеров частиц [10].



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение и соответствующая ему электронограмма продуктов осаждения коллоида шунгита: а – исходного, b – обработанного УЗ 6, с – подвергнутого озонированию и обработке УЗ

Результаты и обсуждение. Дисперсии, полученные с помощью ультразвука из исходного шунгита, имели концентрацию ~0,1 мг/мл и по данным светорассеяния состояли из углеродных кластеров со средним размером частиц 96 нм (кластеры водных дисперсий фуллеренов, полученных таким же способом, имели размер 75 нм) [11]. Отдельные НЧ в осадке характеризовались размером от 10 до 400 нм (рис. 1, а). Точечные дифракционные картины указывают на присутствие примесей [12].

В таблице отражено влияние изученных условий модификации на размер и концентрацию НЧ в воде. Как видно, средний радиус частиц в основном определяют условия озонирования время, мощность и пр. Величина радиуса слабо зависит от времени предварительного озонирования, несколько уменьшаясь со временем. В то же время после озонирования на порядок возрастает концентрация НЧ в воде. Озонирование порошка шунгита позволяет не только диспергировать его в воде, но и получить устойчивую дисперсию: спустя три месяца практически не изменилось распределение частиц по размерам (рис. 2). Наиболее устойчивой оказалась наиболее концентрированная водная дисперсия, полученная после 15-часовой обработки озоном. Однако следует отметить значительное уменьшение pH дисперсии при обработке (табл.), что является нежелательным.

Последовательная обработка ультразвуком, так же как и кислотная, приводит к удалению примесей из ШУ и уменьшению среднего размера НЧ (рис. 1, b), но не сопровождается окислением ШУ (табл.).

Проведенные обработки позволили удалить минеральные примеси (рис. 1, b, c), что подтверждается отсутствием точечных рефлексов на электронограммах. Морфоструктура осадков характеризуется преобладанием более мелких частиц размерами 20–100 нм (рис. 1, с).

Размеры частиц в водных дисперсиях по данным динами-	-
ческого светорассеяния и электронной микроскопии	

Образац	Концентра-	Средний	Полидис-	nЦ	
Образец	ция, мг/мл	радиус, нм	персность	pm	
Ш І исх. [11]	0,09	97	0,28	6,4	
Ш І УЗ 6 [12]	0,07	90*	20-200	7,1	
Ш I*, обработанный кислотами,					
частицы в воде агрегируют и оседают					
Ш I, озонир. 2 ч,	0,16	95	0,29	2,31	
УЗ спустя 3 месяца		59	0,47		
Ш I, озонир. 4 ч,	0,26	86	0,40	2,29	
УЗ спустя 3 месяца		53	0,51		
Ш I, озонир.15 ч,	0,72	79	0,47	2,19	
УЗ спустя 3 месяца		89	0,46		

Примечание. \* – данные электронной микроскопии.

**Выводы.** Предварительное озонирование порошка ШУ позволяет легко диспергировать оказавшиеся устойчивыми к воздействию УЗ образцы после стандартной кислотной обработки, проводимой для удаления неорганических примесей, и получать устойчивые в течение нескольких месяцев концентрированные водные дисперсии наночастиц ШУ. Средний размер частиц уменьшается до 79 нм (по данным динамического светорассеянии) и 20 нм (электронная микроскопия).

Многократная последовательная обработка ШУ ультразвуком в воде также приводит к стаби-

1. Пиотровский Л. Б. Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы // Фундаментальные направления молекулярной медицины. СПб., 2005. С. 197–268.

2. Топоров Г. Н., Семенов В., Елисеева Р. А. и др. Получение коллоидно-графитовых препаратов без стабилизирующих добавок // Коллоидный журнал. 1978. Т. 40, № 3. С. 575–577.

3. *Чиганова Г. А.* Агрегирование частиц в гидрозолях ультрадисперсных алмазов // Коллоидный журнал. 2000. Т. 2, № 2. С. 272–277.

4. Кучук В. И., Голикова Е. В., Чернобережский Ю. М. Потенциометрическое титрование порошка природного алмаза // Коллоидный журнал. 1984. Т. 46, № 6. С. 1129–1135.

лизации углеродных наночастиц в дисперсии и очищению от микропримесей, но без изменения pH раствора. По-видимому, гидратация структурных элементов ШУ играет основную роль при стабилизации наночастиц в этом случае.



Рис. 2. Распределение частиц III I в водных дисперсиях по размеру по данным светорассеяния: III I был предварительно обработан кислотами и озонирован 15 ч:

a-исходная дисперсия, б-та же дисперсия через 3 месяца

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант 2769) и Министерства экономики РК (№ 7-06). Авторы выражают благодарность В. В. Ковалевскому за проведение экспериментов по электронной микроскопии.

5. Морар В. Н., Овчаренко Ф. Д., Тоцкая Л. А. Устойчивость и электроповерхностные свойства водных дисперсий окисленного синтетического алмаза // Коллоидный журнал. 1991. Т. 53, № 5. С. 874–879.

6. *Iwamatsu S., Uozaki T., Kobayashi K. et al.* A bowlshaped fullerene encapsulates a water into the cage // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 2668–2669.

7. *Rozhkova N. N.* Complex study of carbon nanoparticles in aqueous dispersions // The First International Nanocarbon Workshop. Hayama. Japan, 2005. P. 23–25.

8. *Рожкова Н. Н., Андриевский Г. В.* Фуллерены в шунгитовом углероде // Сб. науч. тр. Минск, 2000. С. 63–68.

9. *Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Лунин В. В. и др.* Окислительное модифицирование шунгитов // ЖФХ. 2004. Т.78, № 7. С. 1232–1233. 10. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon. 2001. V. 39, N 2. P. 243–256.

11. Коробов М. В., Авраменко Н. В., Иванова Н. И. и др. Нанокластеры в водных дисперсиях фуллеренов и шунгитов // Сб. тез. докл. 3-й междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М., 2004. С. 126.

12. Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н. Электронномикроскопическое исследование наночастиц, осажденных из водных коллоидов фуллеренов и шунгитового углерода // Там же. С. 123.

## УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО ГНЕЙСОВ ЧУПИНСКОЙ СВИТЫ БЕЛОМОРИД

## А. М. Ручьев, Т. А. Антонова, В. И. Кевлич, В. В. Ковалевский, А. Н. Сафронов

Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск

Гнейсы чупинской свиты, относящиеся к беломорскому комплексу пород (БК) Балтийского щита, — продукты полиэтапной архейской и протерозойской тектоно-метаморфической переработки изначально относительно однородного терригенного протолита (рис. 1) [1–4 и др.].

Все метаморфические разновидности гнейсов содержат нерастворимое углеродистое вещество (УВ) в виде темно-серых до черных с металловидным блеском мягких гибких гексагональных табличек и чешуек с весьма совершенной спайностью по базопинакоиду и их агрегатов, отвечающее диагностическим признакам графита (рис. 2). Хотя УВ в чупинских гнейсах отмечалось многими исследователями, изучено оно недостаточно.

Нерастворимое УВ, выделенное из образцов различных метаморфических разновидностей гнейсов Северокарельского ареала пород чупинской свиты, подверглось электронно-микроскопическому на просвет и микродифракционному исследованию (микроскоп ЭМ-125, ускоряющее напряжение 100 kv). Согласно данным микродифракционного структурного анализа (табл. 1), УВ изученных образцов представлено графитом.



## Рис. 1. Схема развития метаморфических разновидностей и минеральных фаций гнейсов

Доминирующие разновидности выделены жирным шрифтом; подстрочный цифровой индекс у номеров и знаменатель дробных номеров отвечают номеру исходной породы. Минеральные парагенезисы: гнейс-1 – 9,96Gar<sup>26 ±10</sup><sub>72±10</sub> + 20,40Bi<sub>37±4</sub> + 34,32Pl + 34,32Q ± Gr + 0,98 рудный; гнейс-2 – 2,54Ky + 10,51Gar<sup>30±9</sup><sub>70±4</sub> + 24,02Bi<sub>38±4</sub> ± Kfsp + 26,49Pl + 35,82Q ± Gr + рудный; гнейс-3<sub>2</sub> – 3,41Ky + 7,00Gar<sup>23±4</sup><sub>75±4</sub> + 20,74Bi<sub>39±4</sub> + 35,80Pl + 32,68Q ± Gr + рудный; гнейсы-4<sub>1</sub>,  $4_2, 4/3_1, 4/3_2 - \pm$ Ky ± Gar<sup>18±4</sup><sub>80±5</sub> + Mu + Bi<sub>46</sub> + Pl + Q ± Gr + рудный. Ві – биотит, Gar – гранат, Q – кварц, Ky – кианит, Kfsp – калиевый полевой шпат, Pl – плагиоклаз, Mu – мусковит, Gr – графит; цифры перед символами – среднее содержание, объемные %; индексы после символов: подстрочные – средний коэффициент общей железистости и его стандартное отклонение, надстрочные – средняя доля пиропового минала в гранате и ее стандартное отклонение