

GEOCHEMIE FULLERENŮ

OTAKAR FRANK^{a,b}, JAN JEHLIČKA^a, PETR VÍTEK^a, LIBOR JUHA^c, VĚRA HAMPLOVÁ^c
a ZDENA POKORNÁ^c

^a Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^b Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, v. v. i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^c Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8
otakar.frank@jh-inst.cas.cz

Obsah

1. Úvod
2. Uvolňování fullerenu z geologických materiálů
3. Metody identifikace fullerenu a stanovení jejich koncentrace
 - 3.1. Analýza extraktu
 - 3.2. Přímé stanovení v pevném vzorku
4. Přehled a kritický rozbor dosud popsanych nálezů
 - 4.1. Fullereny ve fulguritech
 - 4.2. Fullereny v impaktovcích strukturách
 - 4.3. Fullereny z hraničních vrstev křída-terciér a perm-trias
 - 4.4. Mimosvětový výskyt fullerenu
 - 4.5. Fullereny v šungitu
 - 4.6. Fullereny v pevných bitumenech z lokality Mítov
5. Možné způsoby vzniku fullerenu
6. Stabilita fullerenu: různá prostředí a podmínky
7. Perspektivy dalšího výzkumu
8. Závěr

1. Úvod

Fullereny, třetí modifikace elementárního uhlíku, přitahují mnoho pozornosti od jejich objevu v roce 1985 (cit.¹). Z geologického hlediska fullereny představují velmi vzácnou fázi, která byla nalezena jen v několika málo typech hornin s výrazně specifickým původem. Tyto ojedinělé nálezy a zejména vztah fullerenu ke geologické historii takové horniny jsou předmětem geochemických výzkumů. Mezi jednotlivými výskyty fullerenu již bylo objeveno několik shodných rysů, ale stále ještě není zodpovězeno velké množství otázek. Ty se týkají původu a vzniku fullerenu v hornině, způsobu uchování těchto látek ve struktuře horniny a v neposlední řadě extrakčních a analytických metod pro identifikaci fullerenu v hornině. Přestože se těmito tématy v nedávné minulosti zabývalo mnoho prací, nejen geochemická komunita potřebuje spjitější

znalosti, které by dovolily přiřadit jednotlivé výskyty fullerenu k původu a historii horniny. Kromě toho přesné pochopení těchto procesů může vést k zlepšení laboratorních metod syntézy a funkcionalizace fullerenu.

Cílem tohoto přehledu je podat čtenáři poznatky o nálezech fullerenu jak na Zemi, tak v kosmu. Všechny tyto výskyty budou diskutovány zejména s ohledem na stabilitu fullerenu a také s přihlédnutím k možným způsobům jejich vzniku v jednotlivých prostředích. Zvláštní kapitola je věnována extrakci a identifikaci fullerenu, protože, jak se v posledních letech ukázalo, tato naprosto zásadní otázka stále není plně vyřešena a může tedy výrazně ovlivňovat pokusy o hledání fullerenu v našem okolí.

Nálezy fullerenu byly zpracovány v několika přehledných pracích^{2–4} a citace k jednotlivým nálezům proto nebudou většinou uváděny. Jsou-li v textu použity jednotky ppm a ppb, bylo tak učiněno s ohledem na přesnou citaci původní práce.

2. Uvolňování fullerenu z geologických materiálů

Podmínkou pro většinu analýz přítomnosti fullerenu v horninách je jejich úspěšná extrakce z horninové matrice do roztoku. C₆₀ je téměř nerozpustný v polárních rozpouštědlech, naopak substituované aromatické uhlovodíky jsou spolu se sirouhlikiem nejlepší volbou⁵ (např. rozpustnost C₆₀ v toluenu je 2,7 mg ml⁻¹, v 1,2-dichlorbenzenu 27 mg ml⁻¹). Rozpouštědla s vyšším bodem varu (> 200 °C) nebo tání, jako např. 1,2,4,5-tetramethylbenzen (TMB) s bodem tání 80 °C, jsou používána jen zřídka. Nicméně zvláště při extrakci vyšších fullerenu dokáží rozpouštědla jako TMB zvýšit výtěžek⁶ o více než 10 %.

Hlavními technikami pro izolaci fullerenu z hornin jsou extrakce horkým rozpouštědlem v Soxhletově přístroji, ultrazvuková extrakce, nebo extrakce při laboratorní teplotě za intenzivního míchání s následnou filtrací. Doba extrakce se liší pro jednotlivé metody: 8–48 h při práci se Soxhletovým přístrojem, 0,5–8 h při použití ultrazvuku a 24 h a více za míchání. Existuje však jen málo studií, které srovnávají efektivitu těchto metod při extrakci fullerenu např. z fullerenuvých sazí, a neexistuje žádná práce, která by se metodicky zabývala extrakci fullerenu z hornin. Ovšem i poznatky získané při extrakci z fullerenuvých sazí jsou pro geologické systémy jen málo použitelné. Jak bude ukázáno dále, důvodem je zejména velký rozdíl koncentrací fullerenu. Ve fullerenuvých sazích jde o procenta, zatímco v horninách koncentrace jen výjimečně přesahují 1 mg kg⁻¹.

Naše skupina se proto detailně zabývala výzkumem a porovnáním těchto metod pro uměle připravené směsi syntetického C₆₀ vmíchaného do rozemletých uhlíkatých

hornin⁷. Jako výchozí materiály byly použity různé uhlíkem bohaté horniny a křemen jako inertní referenční materiál. Po přidání C_{60} v koncentraci od $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ do 100 mg kg^{-1} a homogenizaci vzniklé směsi byly fullereny zpětně extrahovány toluenem metodou Soxtec (materiál je nejprve v extrakční patroně na určitou dobu ponořen přímo do horkého rozpouštědla, a poté extrakce pokračuje jako v Soxhletově přístroji), použitím ultrazvuku, podkritickou extrakcí (extrakce v tlakové cele rozpouštědlem v podkritickém stavu, v našem případě toluenem o teplotě $180 \text{ }^\circ\text{C}$ při tlaku přibližně 9 MPa po dobu 8 min) a mícháním za pokojové teploty. Získané extrakty byly analyzovány metodou HPLC. Bylo zjištěno, že účinnost extrakce klesá u všech matric i metod s klesající koncentrací C_{60} ve směsi. Pro původní koncentrace fullerenu nižší než 1 mg kg^{-1} nebylo dosaženo výtěžku nad 6% . Tento výsledek je velmi podstatný, protože žádná z běžných metod, které jsme testovali, nebyla schopna extrahovat C_{60} z matrice bez výrazných ztrát, přestože jsou právě tyto metody často používány jak geochemiky, tak laboratorními specialisty na výzkum fullerenu. Na druhé straně u počátečních koncentrací C_{60} převyšujících 1 mg kg^{-1} byly výtěžky extrakcí mnohem vyšší, $9\text{--}67 \%$ při použití ultrazvuku, 72% a více pro metodu Soxtec, u křemene až 100% . Za nízké výtěžky fullerenu mohou být zodpovědné dva hlavní procesy. Při extrakci může probíhat rozklad různými reakcemi jak uvnitř pevného materiálu, tak v roztoku anebo se fullereny adsorbují na aktivní povrchy zejména uhlíkatých materiálů použitých při experimentech. Oba tyto mechanismy se patrně v různé míře doplňují v závislosti na typu horniny. První případ, tedy rozkladné reakce, úzce souvisí s problémem stability fullerenu a bude blíže diskutován v šesté kapitole. Z korelace výtěžnosti extrakce s počáteční koncentrací C_{60} je patrné, že množství reaktivních látek a počet povrchově aktivních míst, které se mohou podílet na destrukci nebo záchytu fullerenu, jsou omezené. Při vyšší koncentraci C_{60} jsou tedy tyto aktivní látky a místa nasyceny malou částí přítomných fullerenu, zatímco zbytek fullerenu zůstává nevázaný a může být extrahován. V přírodě ovšem zatím nebyl nalezen materiál s koncentrací fullerenu o mnoho vyšší než 10 mg kg^{-1} ; průměr je cca 1 mg kg^{-1} , viz kapitola 4. Vezmeme-li v úvahu takové stopové koncentrace, je jasné, že výsledky hledání fullerenu v horninách budou velmi výrazně ovlivněny právě procesy při jejich laboratorní extrakci. Zkreslení předkládaných výsledků se projeví nižší změřenou koncentrací, v některých případech až negativním výsledkem analýzy.

Pro zmenšení ztrát je tedy nutné při použití určité metody provést její optimalizaci pro každý typ matrice. Příkladem může být nastavení teploty a doby trvání extrakce z černého uhlí pro ultrazvukové vany s různou charakteristikou působícího ultrazvukového pole⁸.

3. Metody identifikace fullerenu a stanovení jejich koncentrace

Metody vlastní identifikace a stanovení fullerenu v horninách můžeme rozdělit do dvou základních skupin: analýza extraktu a přímá analýza horniny v pevném stavu.

3.1. Analýza extraktu

Nejčastěji používané metody pro analýzu jsou HPLC a hmotnostní spektroskopie (MS) s různými ionizačními technikami, zejména EI (electron impact) a LD (laser desorption). Bohužel jen málo laboratoří používá tyto dvě základní metody v přímém spojení (HPLC-MS) nebo alespoň nezávisle na sobě, jak bylo doporučeno⁹ a použito pro vzorky při pátrání po C_{60} v pevných bitumenech z lokality Mítov v západních Čechách¹⁰. V poslední době je pro tyto účely často používána HPLC s kolonami Buckyclutcher (silikagel s 3,3,3-tris(2,4-dinitrofenoxy)propylovými skupinami) nebo Cosmosil Buckyprep ([3-(pyren-1-yl)propyl] silikagel), které byly vyvinuty specificky pro dělení fullerenu. Nicméně pokud je analyzován extrakt horniny, která obsahuje větší podíl rozpustných organických látek, zejména vyšších polyaromatických uhlovodíků, může být detekce částečně či úplně zneemožněna. V takovém případě je pouhá fotometrická detekce C_{60} nedostatečná a je nutné použít i detekci MS, pokud možno jen frakce s retenčním časem C_{60} . Jiným přístupem je využití MS s oběma možnými ionizačními technikami (EI i LD). Závažným problémem u laserové desorpce bývá nastavení energie laseru pro ionizaci, kde při vyšších energiích mohou vznikat fullereny z uhlíkatého prekurzoru.

3.2. Přímé stanovení v pevném vzorku

Publikací, které by popisovaly identifikaci fullerenu v přírodních materiálech na základě analýzy pevného vzorku bez předchozí extrakce, není mnoho^{2,3}. Při použití LD-MS může nastat stejný problém jako při analýze extraktu, tj. vytváření fullerenu *in situ* z téměř libovolného uhlíkatého prekurzoru. Analýza v pevném stavu je navíc ztížena odlišnou prahovou energií laseru pro desorpci fullerenu z různých typů geologických matric v závislosti na jejich struktuře. Při testování využitelnosti této metody na směsích syntetického fullerenu s rozemletými horninami byl zjištěn detekční limit 1 mg kg^{-1} pro C_{60} v grafitu, šungitu a křemenu, a 10 mg kg^{-1} v černém uhlí³. Citlivost této metody opět klesá s rostoucím obsahem organických látek v matrici. Obdobným způsobem byly vzorky testovány Ramanovou mikroskopií¹¹, kde byl zjištěn detekční limit 100 mg kg^{-1} pro C_{60} v křemenu a pouze 10 g kg^{-1} v uhlíkatých materiálech. Stejně hodnoty byly zaznamenány při statistickém vyhodnocení výsledků získaných transmisí elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením (HR-TEM)³. Je s podivem, že tyto dvě metody byly úspěšně použity při identifikaci přírodních fullerenu.

4. Přehled a kritický rozbor dosud popsáných nálezů

Doposud byly fullereny v přírodě nalezeny²⁻⁴ ve vzorcích hornin (obr. 1), které byly vystaveny jedinečným geologickým událostem jako jsou úder blesku, dále v kráterech po dopadu meteoritů a v hraničních vrstvách křída-terciér a perm-trias, které jsou také často dávány do souvislosti s dopady meteoritů. Fullereny nebo jim podobné struktury byly též identifikovány v uhlikatých meteoritech Allende, Murchison a Tagish Lake a v mikrokráteru na družici LDEF. Odlišnou skupinou hornin obsahujících fullereny jsou šungity z Karelie v Rusku a pevné bitumeny z lokality Mítov v západních Čechách.

K dalším, poměrně sporným objevům, patří např. nález fullerenů ve fosilním dinosařím vejci nebo v uhlí z čínské provincie Junnan.

4.1. Fullereny ve fulguritu

Fulgurit je sklovitý útvar, nejčastěji duté válcovitého tvaru, který vzniká po úderu blesku do horniny či půdy. Sklovitá struktura je způsobena tavením zasaženého materiálu, teploty vzduchu v okolí blesku dosahují běžně 10 000 °C, v extrémních případech až 30 000 °C. Výchozí horninový materiál, ve kterém fulgurity vznikají, bývá různý, nejčastěji je to křemenný písek či písčité půda. Jediný nález fullerenů ve fulguritu pochází z oblasti Sheep Mountain v Coloradu (USA). Původ uhlíku potřebného pro syntézu fullerenů je nejasný, dle autorů nálezů pochází z borových jehlic a šišek, které se v okolí nálezů vyskytovaly.

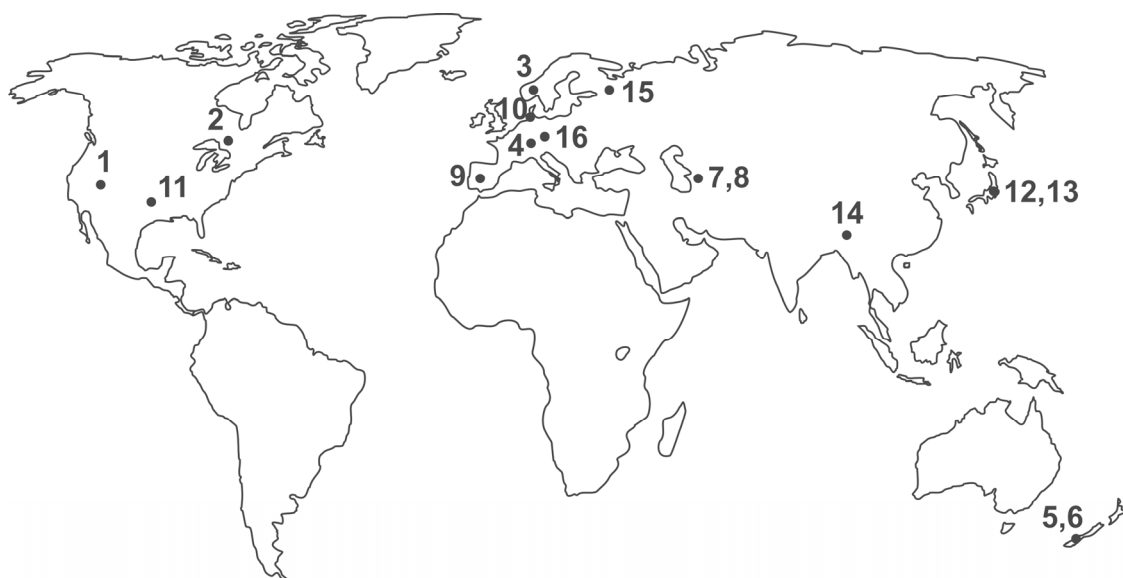
4.2. Fullereny v impaktových strukturách

Jednou z dnes již klasických lokalit výskytu fullerenů v přírodě je impaktový kráter Sudbury v kanadské provincii Ontario (stáří $1,85 \cdot 10^9$ let). Fullereny v koncentraci 1 až 10 ppm zde byly nalezeny v impaktové brekcii (tj. v hornině tlakově i teplotně postižené dopadem meteoritu) formace Onaping s obsahem uhlíku kolem 1 %. Není zcela jasné, zda fullereny nalezené v Sudbury vznikly působením vysokých teplot a tlaků při dopadu bolidu, nebo byly přítomny v materiálu bolidu již předtím a jsou tedy mimozemského původu. Isotopický poměr $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ tzv. „černého tufu“ formace Onaping naznačuje biogenní původ uhlíku. Je tedy možné, že fullereny zde vznikly mnohem později při přeměně organického materiálu – zbytků řas – v kráterovém jezeře. Jinou možností je již zmíněný mimozemský původ fullerenů, odvozený od změřených poměrů isotopů helia uzavřeného v nalezených fullerenech. Tato práce však zůstává předmětem diskusí a zatím nebyla ověřena jinou skupinou badatelů.

Dalšími krátery, jejichž horniny byly zkoumány na přítomnost fullerenů, jsou Gardnos (Norsko) a Ries (Německo). Jako v mnoha jiných případech i zde máme jak pozitivní, tak i negativní výsledky³.

4.3. Fullereny z hraničních vrstev křída-terciér a perm-trias

Zajímavou kapitolou výskytu přírodních fullerenů jsou dvě stratigrafické hranice, křída-terciér a perm-trias. Obě jsou spojovány s masivním vymíráním živočišných druhů a patrně jsou ve větší či menší míře přímým důsledkem dopadů meteoritů na zemský povrch. Na hranici kří-



Obr. 1. Přehled lokalit, kde byly fullereny identifikovány v horninové matici; Fulgurit: 1. Impaktové struktury: 2 – Sudbury, 3 – Gardnos, 4 – Ries. Rozhraní křída-terciér: 5 – 11. Rozhraní perm-trias: 12 – 14. Šungit: 15. Mítov: 16

da-terciér, známé jako konec věku dinosaurů před 65 miliony lety, vznikl kráter Chicxulub po dopadu uhlíkatého meteoritu do oblasti poloostrova Yucatan. Jedním z důležitých následků tohoto nárazu byly rozsáhlé světové požáry, které jsou na mnoha místech Země dokumentovány přítomností sazí v oné hraniční vrstvě. Tato vrstva sedimentů dále obsahuje i iridium, jež je indikátorem dopadu bolidu. Fullereny byly v této vrstvě nalezeny ve dvou lokalitách na Novém Zélandu, ve dvou lokalitách v Turkmenistánu, dále ve Španělsku, v Dánsku a v Texasu v USA. Koncentrace C_{60} v těchto lokalitách se pohybují mezi 0,3 a 11 ppb. V několika těchto lokalitách byl identifikován i C_{70} (poměr C_{70}/C_{60} 0,2–0,3). Přítomnost fullerenu je vysvětlována třemi hypotézami, jednou je přímý původ z meteoritu, druhou je vznik fullerenu při dopadu meteoritu na zemský povrch a třetí uvažuje tvorbu fullerenu při následných požárech. Ani jedna z těchto hypotéz nebyla zatím uspokojivě vysvětlena či vyvrácena, jednou z možných cest je výzkum isotopického složení helia, jež může být uzavřeno ve fullerenu. Poměr $^3\text{He}/^4\text{He}$ pak odráží místo vzniku fullerenu.

Druhou stratigrafickou hranicí, kde byly nalezeny fullereny, je rozhraní perm-trias. V tomto období před 251 miliony let masivně vymíraly mořské i suchozemské druhy organismů, avšak nebyly nalezeny sedimenty obohacené iridiem ani sazemí. Není tedy prokázáno, že jde o důsledek dopadu asteroidu jako na rozhraní křída-terciér, a nelze ani dokázat existenci rozsáhlých požárů při této události. C_{60} v koncentraci 0,02 ppb byl identifikován v sedimentech z lokality Inuyama (Japonsko) a jinou skupinou badatelů v koncentraci 20 ppb v lokalitách Sasayama (Japonsko) a Meishan (Čína). Zde byly identifikovány také C_{70} a vyšší fullereny až po C_{300} . Dokonce byly u těchto vzorků identifikovány atomy He v anomálním isotopickém poměru, ukazujícím na jejich mimozemský původ. Stratigrafická pozice a isotopové poměry He v těchto vzorcích byly ovšem později zpochybněny.

4.4. Mimozemský výskyt fullerenu

Již experiment, při kterém byl poprvé identifikován C_{60} , byl motivován snahou laboratorně simulovat fáze, jež byly spektroskopicky pozorovány ve výronech uhlíkatých hvězd¹. Uhlík je jedním z nejčtenějších prvků ve vesmíru a je zastoupen ve více než 75 % molekul zatím identifikovaných v mezihvězdném prostoru (ISM – interstellar medium). Studium kosmického vývoje uhlíku od ISM až k obyvatelným planetám je podstatné pro pochopení vzniku živé hmoty. Pátrání po fullerenech v mimozemském prostoru je tak spojováno s identifikací dalších uhlíkatých fází, jež jsou možnými nositeli některých spektrálních pásů pozorovaných v ISM. ISM je tvořeno atomárním a molekulárním plynem, a dále prachovými částicemi o velikostech 1–1000 nm. Částice a molekuly v oblastech naší galaxie s nižší hustotou, nazývané difuzní ISM, vznikají převážně v plynných výronech umírajících hvězd o hmotnostech podobných našemu Slunci.

Identifikace možných uhlíkatých molekul ve vesmíru probíhá jednak vzdáleně (spektroskopicky) v ISM, jednak přímo v meteoritech či meziplanetárních prachových částicích zachycených např. satelity, nebo dopadlých na zemský povrch. Spektroskopická pozorování uhlíkatých molekul zahrnují široký UV absorpční pás kolem 220 nm, difuzní mezihvězdné absorpční pásy (DIB – diffuse interstellar bands), rozšířenou červenou emisi v oblasti 650 až 700 nm a infračervené emisní pásy. Za hlavní možné nositele většiny těchto pásů jsou považovány polyaromatické uhlovodíky (PAU), dále hydrogenovaný amorfni uhlík, diamanty, fullereny, případně lineární uhlíkaté řetězce (karbyny)^{12,13}. Bohužel identifikace jednotlivých molekul je prozatím pouze spekulativní. Největším problémem zůstává simulace podmínek panujících v ISM při laboratorních měřeních. Hustoty v mezihvězdném prostoru, byť v nejhustších oblacích, jsou tak nízké, že zůstávají mimo možnosti vakuových systémů v laboratořích. Laboratorní spektra, získaná ve více či méně přibližných podmínkách, jsou pak s reálnými spektry korelována podle teoretických výpočtů. I přestože poslední desetiletí přineslo v této oblasti výrazný pokrok, pro většinu uvedených spektrálních čar existuje více hypotetických nositelů.

Předpokládanými původci ultrafialového absorpčního pásu kolem 220 nm jsou patrně hydrogenovaný amorfni uhlík a PAU, případně tzv. uhlíkaté cibule¹³. Iglesias-Groth¹⁴ přiřazuje tento pás přechodu $\pi-\pi^*$ plasmonu fullerenu a cibulí s vrchní slupkou tvořenou molekulami C_{60} až C_{3840} .

Jako hlavní doklad existence fullerenu ve vesmíru jsou však považovány difuzní pásy při 957,7 a 963,2 nm (cit.^{15,16}), které by mohly patřit kationtu C_{60}^+ . Pás při 957,7 nm byl v nedávné době pozorován i ve spektrech dalších tří vyhaslých objektů¹⁷ a ve všech případech byla šířka tohoto pásu 3 cm^{-1} . Tato hodnota odpovídá sférické molekule s rotační konstantou $\Delta B = 0,0036\text{ cm}^{-1}$ se stejným momentem setrvačnosti¹⁷ jako C_{60} . C_{60}^+ podle této hypotézy může představovat 0,3 až 0,9 % z celkového kosmického uhlíku. Webster¹⁸ předkládá teorii, ve které mohou být původcem difuzních pásů fullereny $C_{60}H_m$ a jejich ionty. Pak by ovšem muselo být přibližně 25 % z celkového kosmického uhlíku ve formě fullerenů. Petrie a Bohme¹⁹ představují hydrogenaci nižších fullerenu jako možnost stabilizace těchto jinak reaktivních molekul. Jejich výpočty ukazují, že fullereny s přikondenzovanými pětičlennými cykly se přednostně hydrogenují na atomech uhlíku společných těmto kruhům. Přítomnost vodíku při tvorbě uhlíkatých klastrů v okolí uhlíkatých hvězd tak může vést právě ke vzniku a stabilizaci fullerenu nižších než C_{60} , které také mohou vysvětlovat některá spektrální pozorování.

V infračervené oblasti je možné hledat vibrační emisní pásy C_{60}^+ při 7,1 a 7,5 μm . Zde je situace komplikovaná, protože v této oblasti se nachází silný aromatický infračervený emisní pás při 7,7 μm , který může zakrýt málo intenzivní pásy fullerenu. Sellgren²⁰ stanovil např. pro reflexní nebulu NGC 7023 horní limit C_{60}^+ 0,3 % z celkového přítomného uhlíku.

Polyaromatické uhlovodíky jsou obecně považovány za nejrozšířenější uhlíkaté molekuly v plynné fázi v ISM^{12,13,20}. Je prokázáno, že v okolí určitých typů hvězd probíhají vysokoteplotní chemické reakce vedoucí ke vzniku benzenu, vyšších PAU až sazí za podmínek podobných jako při spalovacích procesech na Zemi. Fullereny vznikají mj. právě při takových procesech. Koexistence fullerenu a PAU ve vesmíru je tedy poměrně pravděpodobná.

Předpoklad výskytu fullerenu ve vesmírném prostoru vedl ke zkoumání uhlíkatých chondritů, jejichž složení se nejvíce blíží složení hmoty, ze které vznikly planety naší sluneční soustavy. Na toto téma byly publikovány některé protichůdné výsledky. Zatímco v některých případech se podařilo detegovat fullereny v meteoritech Allende, Murchison a Tagish Lake, analýzy provedené jinými týmy nepotvrdily přítomnost fullerenu.

4.5. Fullereny v šungitu

Fullereny v šungitu, proterozoické uhlíkem bohaté hornině z ruské Karelíe, byly prvními fullereny nalezenými v přírodním prostředí. Fullereny byly identifikovány v lesklých žilných a vrstevnatých šungitech, které jsou z šungitických hornin nejbohatší na organický uhlík (až 99 hm.%) a jejichž stáří bylo stanoveno na $2 \cdot 10^9$ let. Tyto šungity jsou považovány za původně bitumenní směs uhlovodíků podobnou dnešní ropě, která byla přeměněna na chemicky stabilní pevný bitumen se strukturou velmi blízkou skelnému uhlíku. Pro teorie vzniku fullerenu v těchto horninách se zdá být důležitý fakt, že při jejich přeměně hrála roli vysoká teplota způsobená magmatem při rozsáhlé vulkanické činnosti.

4.6. Fullereny v pevných bitumenech z lokality Mítov

Jediný doposud zaznamenaný nález fullerenu v Čechách pochází z pevných bitumenů z lokality Mítov u Plzně¹⁰. Pevné bitumeny jsou po chemické, strukturální i genetické stránce velmi podobné lesklým šungitům a vyskytují se zde v centimetrových akumulacích uzavřených mezi polštáři bazalticko-andezitických láv neoproterozoického stáří (přibližně 545–570 milionů let). Stejně jako v případě šungitů sehrála při vzniku mítovských bitumenů velkou roli vysokoteplotní přeměna při kontaktu s magmatem. Fullereny byly detegovány ve dvou vzorcích pevného bitumenu v koncentracích 0,2 a 0,3 ppm. Pro analýzu byly použity metody HPLC a EI-MS, což tento nález řadí k těm, o které nejsou odborníky v této oblasti vedeny spory. Teoriemi vzniku fullerenu v této i dalších lokalitách se zabývá následující kapitola.

5. Možné způsoby vzniku fullerenu

Hypotézy o vzniku fullerenu v horninách se výrazně liší podle typu jejich nálezu. V zásadě nejjednodušší situace nastává u fulguritů; zde se téměř bez výhrad předpoklá-

dá proces podobný laboratorní syntéze fullerenu v obloukovém výboji. Klíčovými parametry jsou zde teplota, určitá minimální doba trvání výboje, atmosféra a přítomnost uhlíkatého prekurzoru. Rozsah teplot při přeměně bleskem je velký, jako maximální jsou uváděny teploty až okolo 30 000 °C, nicméně fáze přítomné ve fulguritech vznikají již při teplotách 2000 °C a vyšších. Teplota plynu (He) v obloukovém výboji potřebná ke vzniku fullerenu v plynné fázi se pohybuje v rozmezí 3000–5000 °C. Je tedy možné předpokládat, že při vzniku fulguritu, kdy se v okolí vodivého kanálu blesku taví horniny a také tvoří inkluze uvnitř chladnoucí taveniny, existují vhodné podmínky právě ke vzniku fullerenu z plynné fáze. Podmínka minimálního trvání výboje byla diskutována v návaznosti na experiment, při kterém různé uhlíkem bohaté materiály byly vystaveny krátkodobému výboji, jehož parametry s výjimkou doby trvání byly blízké přírodnímu blesku. Ovšem v takto změněných materiálech fullereny nalezeny nebyly²¹. Další podmínkou je samozřejmě zdroj uhlíku; pátrání po fullerech ve fulguritech vzniklých na pouštích roztavením křemenného písku bylo negativní.

Stejně jako při vzniku fullerenu ve výboji můžeme přirovnávat i další přírodní procesy k těm, které známe z laboratorní syntézy. Jednou z možností vzniku fullerenu z hranice křída-terciér jsou požáry, ke kterým v této době nezpochybnitelně docházelo, což dokládá přítomnost sazí v oně vrstvách. V současnosti je průmyslová výroba fullerenu založena na spalování uhlovodíkových par a plynů, zejména benzenu nebo acetyleny, a jejich směsí při teplotě 1500 °C a více. Není tedy příliš obtížné si takový proces představit i pro fullereny nalezené v přírodě.

Takový scénář, tedy hoření zelené biomasy, však není možné aplikovat na fullereny nalezené v proterozoických horninách. V těchto případech (šungit, Mítov, možná Sudbury) byly navrženy dvě základní hypotézy. V obou případech jsou za prekurzory fullerenu uvažovány polyaromatické uhlovodíky, které byly již tehdy jedním z produktů rozkladu a následné přeměny odumřelých organismů, v té době převážně jednoduchých řas. Jednou z možností je proces podobný průtokové pyrolýze naftalenu²², kdy přes meziprodukty, jako je benzo[*k*]fluoranthen a jeho trimer, vzniká kondenzací naftalenových jednotek spojenou s dehydrogenací fulleren C₆₀. Minimální teplota, při které

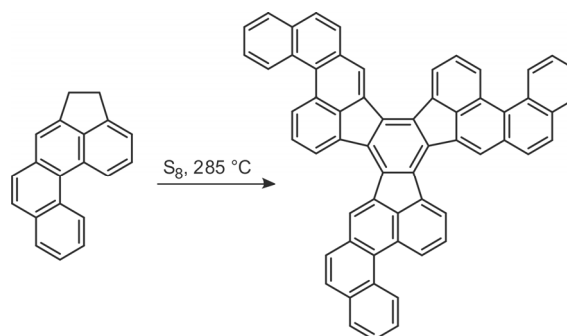
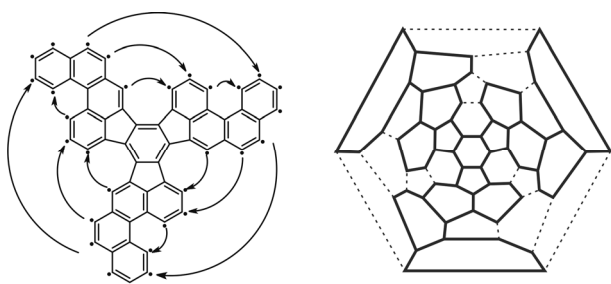


Schéma 1.



Obr. 2. Schématické znázornění průběhu cyklodehydrogenace uhlovodíku $C_{60}H_{30}$ (vlevo). Projekce této molekuly do Schlegelova diagramu C_{60} je vpravo. Vazby existující v $C_{60}H_{30}$ jsou vyznačeny plnými čarami

takto vznikly fullereny, byla $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, nejvyššího výtěžku bylo dosaženo při teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Takových teplot bylo pravděpodobně dosahováno i při přeměně bitumenů při kontaktu s magmatem.

Další možností jsou radikálové reakce iniciované elementární sírou, při kterých uhlovodíkový prekursor trimerizuje²³. Schéma 1 znázorňuje reakci, při které z 4,5-dihydrobenzo[*l*]-acefenanthrylenu vzniká trimerizací při teplotě $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ uhlovodík $C_{60}H_{30}$. Jak je patrné z obr. 2, při cyklodehydrogenaci této molekuly může již přímo vzniknout fullerén C_{60} .

6. Stabilita fullerenů v různých prostředích a podmínkách

Již krátce po objevu přípravy fullerenů v makroskopickém množství se začaly hromadit informace o jejich chemické reaktivitě a stabilitě v různých chemických prostředích za rozdílných fyzikálních podmínek. Vzhledem k jejich molekulární struktuře je chemické chování fullerenů mnohem bohatší a barvitější, než je tomu u ostatních alotropických forem uhlíku – grafitu a diamantu. Řešíme-li otázku vzniku, uchování a následného uvolnění i identifikace resp. stanovení fullerenů, musíme se kromě mechanismu jejich tvorby věnovat i jejich reaktivitě a stabilitě v uvažovaných prostředích a podmínkách.

Ohřev práškového C_{60} na vzduchu vedl k měřitelnému úbytku jeho hmotnosti při teplotě $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; kolem $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ již autoři²⁴ pozorovali úplný rozklad. Emisní infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací ukázala²⁵ na první chemické změny C_{60} v Ar/O_2 atmosféře při teplotách kolem $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ve vakuu jsou ovšem C_{60} a C_{70} výrazně stabilnější²⁶. Při $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sice jejich rozklad nastává již po několika minutách, ale teplotu $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ je ovšem třeba udržovat celou hodinu, aby se dosáhlo srovnatelné produkce amorfního uhlíku. Při ještě nižších teplotách je rozklad nevýrazný.

Jak již bylo řečeno, fullereny jsou nestabilní^{24,25,27–29} v prostředí obsahujícím kyslík či některé kyslíkaté sloučeniny. Za těchto podmínek vznikají rozličné kyslíkaté deriváty fullerenů, jejichž tvorba poté vede k výraznějším

změnám celkové struktury materiálu. Jak pro nižší, tak i pro vyšší fullereny byla pozorována taková spontánní konverze původního materiálu na nerozpustný zbytek již při laboratorní teplotě²⁹.

Fullereny jsou velmi reaktivní vůči radikálům. Ve struktuře C_{60} se nachází třicet dvojných vazeb, na něž se radikály mohou adovat. Právem bývá nazývána „radikálovou houbou“. Toto chování je pro fullereny typické a bylo zjištěno jak v plynné fázi³⁰, tak v roztocích³¹ již před více než patnácti lety. Aduktů jsou obecně méně stabilní než výchozí fullereny, a proto je tedy třeba na derivatizaci fullerenů pohlížet jako na předstupeň jejich rozkladu.

Chování fullerenů jako radikálové houby je klíčové k pochopení radiačně chemického chování fullerenů^{32,33}. Radikály produkované zářením v rozpouštědlech či maticích geologických (např. šungit) nebo kosmochemických (např. uhlíkatý chondrit) reagují s fullereny v nich rozpuštěnými či dispergovanými. Kromě toho se v soustavě přenášejí náboje a excitační energie elektronu. Excitační procesy dají vzniknout fullerenům v prvním tripletovém excitovaném stavu, které jsou (viz Kashovo-Vavilovovo pravidlo) vysoce reaktivní, a tak i nestabilní^{34,35}.

Bohužel je většina dosud realizovaných laboratorních studií stability a reaktivity fullerenů jen málo využitelná pro objasnění chování uhlíkových kovalentních klastrů v reálných kosmogeochemických soustavách. Z pochopitelných důvodů byly většinou sledovány velmi čisté vzorky určitého fullerenů; jejich chování se však často dramaticky mění, je-li fullerén rozptýlen v matici, znečištěn nebo i jen ve směsi s jinými druhy fullerenů (viz např. cit.²⁸). Laboratorní výzkum se též většinou prováděl s velkými množstvími a při vysokých koncentracích fullerenů. Je-li např. při experimentu použito 50 mg fullerenů, který se pak rozloží z 15% , nelze hledět na nerozložený zbytek a soudit, že látka je v podstatě stabilní³³. Bohužel to znamená, že stopová množství ozářená za daných podmínek v kosmogeochemickém materiálu by byla velmi pravděpodobně úplně rozložena. Studie stability fullerenů je tedy pro objasnění jejich kosmogeochemického výskytu třeba provádět při stopových koncentracích a v prostředí příslušných matic.

7. Perspektivy dalšího výzkumu

Ukázali jsme, že je především třeba optimalizovat extrakční proces tak, aby při něm byly ztráty fullerenů rozkladem co nejmenší. Extrakce horkým toluenem za přístupu vzduchu, užívaná ve většině prací realizovaných v 90. letech, je mimořádně nevhodnou metodou k šetrnému uvolnění fullerenů z geologických vzorků. Nový standardní extrakční postup je založen na záměně toluenu nearomatickým rozpouštědlem (např. cyklohexanem) nebo počítá s přidáním vhodného antioxidantu. Nový postup by pak měl být aplikován na řadu soustav studovaných dříve s negativním nebo nejednoznačným výsledkem.

K otázce stability fullerenů v kosmogeochemických soustavách je třeba laboratorně simulovat působení různých faktorů (zvýšená teplota, tlak, ionizující záření, UV záření) na fullereny rozptýlené v realistických koncentracích v geologických a kosmochemických matricích. Vliv matric lze studovat na umělých modelech, složkách vydělených z reálných materiálů, a také samozřejmě v reálných přírodních vzorcích. Pro přírodní materiály lze volit dva postupy: materiál je obohacen známým množstvím fullere- nu (výhoda tohoto postupu spočívá především v možnosti použít různé koncentrace fullerenů) nebo je vliv faktorů způsobujících rozklad sledován při jejich působení na přírodní fullereny obsažené v horninách, např. v šungitu, pevném bitumenu z Mítova, atd.

8. Závěr

Klíčovou otázkou kosmogeochemie fullerenů můžeme formulovat následovně. Je jejich řídký výskyt důsledkem toho, že podmínky nutné pro jejich vznik nastávají v přírodě jen vzácně a pokud vůbec nastanou, nejsou splněny optimálně? Je tu ovšem i druhá možnost – fullereny vznikaly častěji a s většími výtěžky, než dnes soudíme z jejich řídkého výskytu, ale v geologických a kosmických podmínkách se jich většina rozložila. Výše shromážděný materiál dle našeho názoru zřetelně ukazuje, že odpověď na tyto otázky se teprve začíná hledat.

*Práce vznikla v rámci řešení projektů Grantové agentury ČR č. 205/06/P348 a 205/07/0772 a při práci ve výzkumných centrech LC510 a LC528 a na výzkumných zá-
měrech MŠMT MSM0021620855 a AVČR Z10100523.*

LITERATURA

- Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.: *Nature* 318, 162 (1985).
- Buseck P. R.: *Earth Planet. Sci. Lett.* 203, 781 (2002).
- Frank O.: *Origin of Fullerenes in Rocks*. Karlova Univerzita v Praze, Přírodovědecká fakulta, Praha 2005.
- Heymann D., Jenneskens L. W., Jehlička J., Koper C., Vlietstra E.: *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 11, 333 (2003).
- Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C.: *J. Phys. Chem.* 97, 3379 (1993).
- Parker D. H., Wurz P., Chatterjee K., Lykke K. R., Hunt J. E., Pellin M. J., Hemminger J. C., Gruen D. M., Stock L. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7499 (1991).
- Jehlička J., Frank O., Hamplová V., Pokorná Z., Juha L., Boháček Z., Weishauptová Z.: *Carbon* 43, 1909 (2005).
- Vítek P., Jehlička J., Frank O., Hamplová V., Pokorná Z., Juha L., Boháček Z.: *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 17, 109 (2009).
- Taylor R., Abdul-Sada A. K.: *Fullerene Sci. Technol.* 8, 47 (2000).
- Jehlička J., Svatoš A., Frank O., Uhlík F.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1495 (2003).
- Jehlička J., Frank O., Pokorný J., Rouzaud J. N.: *Spectrochim. Acta, Part A* 61, 2364 (2005).
- Henning T., Salama F.: *Science* 282, 2204 (1998).
- Ehrenfreund P., Charnley S. B.: *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 38, 427 (2000).
- Iglesias-Groth S.: *Astrophys. J.* 608, L37 (2004).
- Foing B. H., Ehrenfreund P.: *Nature* 369, 296 (1994).
- Kroto H. W., Jura M.: *Astron. Astrophys.* 263, 275 (1992).
- Ehrenfreund P., Sephton M. A.: *Faraday Discuss.* 133, 277 (2006).
- Webster A.: *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 263, 385 (1993).
- Petrie S., Bohme D. K.: *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 268, 938 (1994).
- Sellgren K.: *Spectrochim. Acta, Part A* 57, 627 (2001).
- Frank O., Jehlička J., Hamplová V.: *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 11, 257 (2003).
- Taylor R., Langley G. J., Kroto H. W., Walton D. R. M.: *Nature* 366, 728 (1993).
- Sarobe M., Fokkens R. H., Cleij T. J., Jenneskens L. W., Nibbering N. M. M., Stas W., Versluis C.: *Chem. Phys. Lett.* 313, 31 (1999).
- Milliken J., Keller T. M., Baronavski A. P., McElvany S. W., Callahan J. H., Nelson H. H.: *Chem. Mater.* 3, 386 (1991).
- Vassallo A. M., Pang L. S. K., Coleclark P. A., Wilson M. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7820 (1991).
- Leifer S. D., Goodwin D. G., Anderson M. S., Anderson J. R.: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 51, 9973 (1995).
- Chibante L. P. F., Heymann D.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1879 (1993).
- Scanlon J. C., Brown J. M., Ebert L. B.: *J. Phys. Chem.* 98, 3921 (1994).
- Taylor R.: *Fullerene Sci. Technol.* 7, 305 (1999).
- Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J. R., Preston K. F.: *Science* 254, 1183 (1991).
- McEwen C. N., McKay R. G., Larsen B. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4412 (1992).
- Maity D. K., Palit D. K., Mohan H., Mittal J. P.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89, 95 (1993).
- Basiuk V. A., Albarran G., Basiuk E. V., Saniger J. M.: *Adv. Space Res.* 36, 173 (2005).
- Juha L., Hamplová V., Kodymová J., Špalek O.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2437 (1994).
- Juha L., Fárniková M., Hamplová V., Kodymová J., Mullerová A., Krása J., Láška L., Špalek O., Kubát P., Stibor I., Koudoumas E., Couris S.: *Fullerene Sci. Technol.* 8, 289 (2000).

O. Frank^{a,b}, J. Jehlička^a, P. Vitek^a, L. Juha^c, V. Hamplová^c, and Z. Pokorná^c (^a *Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Prague*, ^b *J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^c *Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Geochemistry of Fullerenes**

This review summarizes the reports on the occurrence of fullerenes in both the terrestrial and extraterrestrial environments. A strong emphasis is placed on stability of fullerenes. In contrast to most of the previously published works, which usually deal with their stability only in terms of possible fullerene survival in geological history, the review also addresses their (photo)chemical stability in extraction procedures. Possible ways of fullerene formation in particular localities are discussed with respect to local conditions and compared with the known laboratory processes.



Americké vědecké informační středisko, o.p.s.

Kontakt:

AMVIS, o. p. s.
Senovážné nám. 24
110 00 Praha 1
e-mail: amvis@amvis.cz

VÝZVA

k podávání žádostí o podporu

česko-americké vědecko-technické spolupráce

Uzávěrka přihlášek je 9. září 2010.
Bližší informace na www.amvis.cz