

云南禄丰煤岩与围岩中富勒烯(C₆₀)物质的初步探索*

梁汉东^{1,2} 李艳芳¹ 刘敦一² 陶儒藻¹ 林玉成³

LIANG HanDong^{1,2}, LI YanFang¹, LIU DunYi², TAO RuZao¹ and LIN YuCheng³

1. 中国矿业大学北京校区,煤炭资源教育部重点实验室,北京 100083

2. 中国地质科学院,国土资源部同位素地质开放实验室,北京 100037

3. 云南煤田地质局,昆明 650000

1. *The Key Laboratory of Coal Resources, Ministry of Education, China, CUMTB, Beijing 100083, China*

2. *The Open Laboratory of Isotopic Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*

3. *Yunnan Bureau of Coalfield Geology, Kunming 650000, China*

2001-04-28 收稿, 2002-05-20 改回.

Liang HD, Li YF, Liu DY, Tao RZ and Lin YC. 2002. Primary investigation of the possible occurrence of geological fullerene (C₆₀) in the coal seams and their wall rocks located in Lufeng of southwestern China. *Acta Petrologica Sinica*, 18(3): 419–423

Abstract Up to now, there is no solid evidence for the occurrence of geological fullerenes in the coal of Yunnan, China. We have primarily investigated the coal and its wall rock, located in Lufeng of Yunnan. Meanwhile, a technique employing high performance liquid chromatography associated with three-steps preparation has been developed for separation and determination of fullerenes (C₆₀) derived from coal as well as geological specimens. As our primary but significant results, fullerene (C₆₀) has been found in boundary coal-contained clays between the coal seam and its wall rocks with significant amounts such as 0.35 μg/g for sample 03# and 0.20 μg/g for 05#. However, neither pure clays of wall rock nor pure coals can be determined to contain any amount of fullerene (C₆₀) according to tests of 8 samples for 02#, 04# and 06# ~ 11#. The fact implies that the substance of geological fullerenes occurring in the studying area probably is not produced directly from the coal but probably has close relationship with the environment of geologically historical formation of the coal. For this reason, it should be paid more attention to the boundary clays on the tops and bottoms of the coal seams in further approaches. In methodology, the technique successfully established in this work is expecting to contribute the exploration of the "Big Impact" history of our Earth by geological fullerenes (C₆₀/C₇₀) or their derivatives (He@C₆₀/He@C₇₀) as geological tracers.

Key words Geological fullerenes, Coal and its wall rocks, Geological genesis, Boundary clays, Yunan, Lufeng

摘要 中国云南煤中是否存在富勒烯还没有科学定论。本工作运用高效液相色谱方法,对中国云南禄丰晚三叠世煤岩及其围岩中是否存在天然富勒烯物质的问题进行了探索性研究;同时发展了适于从复杂地质样品中分离纯化富勒烯和定性定量检测富勒烯的一套技术方法。结果显示,从定性角度有两个样品确实存在富勒烯。本文据此提出,富勒烯的赋存与煤岩/围岩交互相上的含煤碳质泥岩有着密切的关系。下一步研究应着重调查此煤岩与顶板和底板界面层并大力研究其中天然富勒烯的地质成因。本工作的意义还在于为今后我国加入和独立开展以富勒烯类物质(如 C₆₀/C₇₀)及其衍生物(如 He@C₆₀/He@C₇₀)作为地球化学示踪物的古地球灾变大事件的研究,奠定了实验方法学基础。

关键词 天然富勒烯;煤岩与围岩;地质成因;灾变事件;云南;禄丰

中图法分类号 P578.98; P579

* 国家自然科学基金资助(项目号:40072055),国土资源部同位素地质开放实验室开放实验基金部分资助。

第一作者简介:梁汉东,男,1959年11月,博士后,副教授,应用化学、质谱技术与应用专业。

自从富勒烯被意外发现(Kroto H W *et al.*, 1985) 和被人合成(Kratschmer W *et al.*, 1990) 之始,自然界乃至宇宙中是否存在富勒烯的问题就受到国际地学界的极大关注(Kroto H W, 1988)。化学上制备富勒烯涉及到石墨或其它含碳元素物质在激光辐射或电弧放电等作用下的高温形成机制(Kratschmer W *et al.*, 1990),地学家因此提出了在陨石或森林野火等地质史上涉及高温事件的遗留物中可能存在富勒烯的大胆设想,并开始了积极探索(Amato I, 1992; Busek P R *et al.*, 1992, 1993, 1996; Heymann D, 1995)。美国 Heymann (1994a; 1994b; 1996)小组最先在白垩/第三系界线粘土层中发现富勒烯存在的痕迹;日本的一个小组随后又在二叠/三叠系界线粘土层中同样检测出富勒烯(Chijiwa T *et al.*, 1999)。他们的研究成果进一步支持与地球史上两次重大生物大灭绝紧密相关的小行星撞击地球的大灾变学说(Alarez L *et al.*, 1980)。但是,科学而言,富勒烯在地质灾变界线的出现仅仅表明所涉及的界线曾经历过高温过程,却无法直接指示此高温过程是否必定来自地外星体的撞击。所幸,轰动地学界的最新成果已经带来了富勒烯与行星撞击地球灾变事件关系探索上的重大突破:美国 Becker 小组从中国和日本的二叠/三叠系界线粘土层中不仅检出简单富勒烯(C_{60}/C_{70});而且发现内裹氦的富勒烯($He@C_{60}/He@C_{70}$);并利用气体同位素证实其中的氦来源于星际(Becker L *et al.*, 2001)。此前,Becker 小组已经在闻名的 Sudbury 碰撞结构的粘土中同样发现富勒烯及其内裹的外源性氦同位素异常(Becker L *et al.*, 1996)。1996年,美国科学家 Fang P H 等根据红外光谱鉴定数据指出中国云南煤中可能存在富勒烯;1997年,他们对此又进行了报道,但文中并没有给出与合成富勒烯的实验对比数据。此报道引起日本 Osawa 等人的极大兴趣,1999年 Osawa 专门来中国云南采样,据悉这批样品中均未检出 C_{60} 。针对富勒烯在地学中潜在的重要标志意义,作者对中国云南禄丰晚三叠世煤岩及其围岩进行了初步研究,同时发展了相应的实验方法。

1 样品与实验

煤岩和围岩样品分两批采自云南禄丰一平浪晚三叠世煤层的生产矿井。第一批样品采自同一矿井的同一岩墙,从煤层至顶板分四个采集点自下而上取样,编号为 01#~04#。其中,01#为紧邻底板的含矿煤岩;02#采自煤层中部为纯的镜煤呈黑亮块状;03#为紧邻顶板围岩的含煤碳

质泥岩,呈灰褐色并呈质地坚硬的结核状;04#为顶板上部的粘土泥岩呈土色。第二批样品采自另外一个生产矿井共七个分别编号为 05#~11#。其中,仅 05#为顶板处的碳质泥岩呈暗淡黑色;其它均为镜煤呈黑亮块状。

实验均采用 2.0g 煤样,经化学抽提粗分离等多项预处理步骤,最终获得的经过定容的 2.0ml 甲苯提取液作为样品溶液。煤样预处理方法借鉴了国外从其它自然样品或地质样品中分析富勒烯所涉及的方法(Li Yanfang *et al.*, 2000),但进行了改进,具体过程将另文发表。作为分析标准物质的纯富勒烯(C_{60})来自北京大学顾镇南教授合成(顾镇南等, 1994)并经色谱纯化的产品(黄春辉等, 1994)。其 C_{60} 纯度为 99.9%。实验时以甲苯为溶剂,配制成系列浓度的标准溶液。

分析实验在 Waters-600E 高效液相色谱仪(HPLC)上进行。采用 300×3.9 mm 的 C18 色谱柱,选用 Waters-470 型二极管阵列(PDA)紫外光度检测器,工作波长选用 330nm,甲醇/甲苯(60/40)为流动相。实验时每次从定容的样品溶液中取 25 μ l 进样。

2 结果与讨论

图 1 给出了样品 03# 抽提物(a)与标准物质纯 C_{60} (b)的 HPLC 对照分析结果。

从图 1(b)中可见,标准物质纯 C_{60} 的色谱保留时间 $t_R=6.70$ min。再从图 1(a)中可以看到,在相同实验条件下,样品 03# 抽提物在 $t_R=6.70$ min 处同样出现一个显著的色谱峰。此结果表明,从定性角度看,样品 03# 中确实存在可抽提出的富勒烯 C_{60} 。进一步,采用标准曲线法(外标方法)对样品 03# 进行定量分析测得富勒烯的含量为 0.35 μ g/g。本工作实验条件下用富勒烯(C_{60})标准溶液校准的 HPLC 仪器对富勒烯(C_{60})的检出下限为 0.05 μ g/g。在这样的检测水平上,还从样品 05# 的提取物中检出富勒烯(C_{60})的含量为 0.20 μ g/g。另外,还从 01# 中定性的确定了存在富勒烯,但其测定含量仅略高于仪器检测下限,估计在 0.05~0.10 μ g/g 之间却难于给出其定量的具体数值。然而,其它多数样品,其中包括一个顶板上部的不含煤的粘土泥岩(04#)和所有远离顶底板粘土层的较纯煤岩(镜煤)(02#和 06#~11#)在现有仪器检测水平条件下均未检出富勒烯(C_{60})。现将总的分析结果汇集于表 1。

为此,对样品 03# 和 05# 进行了平行实验(实验条件与 HPLC 检测条件同前),结果见表 2。

表 1 中国云南禄丰部分煤样抽提物中富勒烯(C_{60})的 HPLC 定量分析结果

Table 1 The contents of fullerene (C_{60}) derived from extracts of the coal collected from Lufeng

sample	01#	02#	03#	04#	05#	06#	07#	08#	09#	10#	11#
μ g/g	+	-	0.35	-	0.20	-	-	-	-	-	-

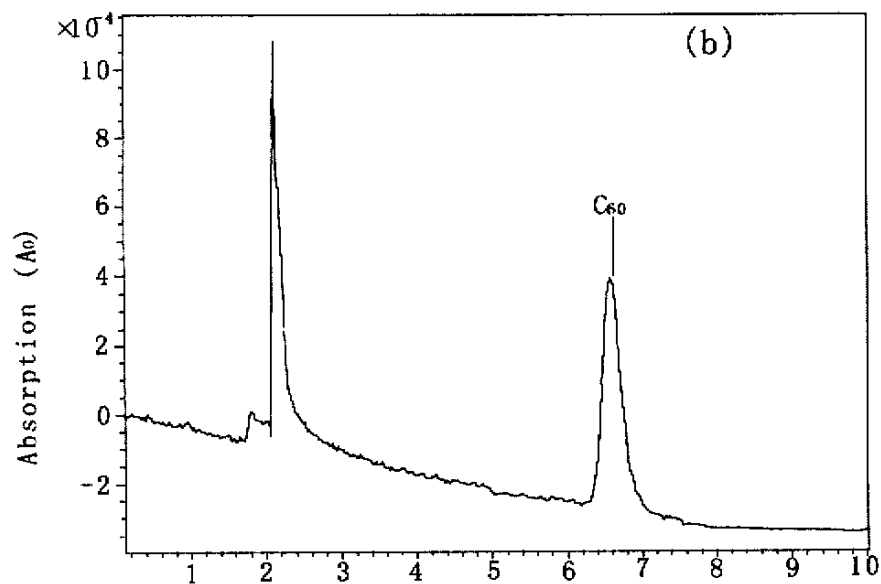
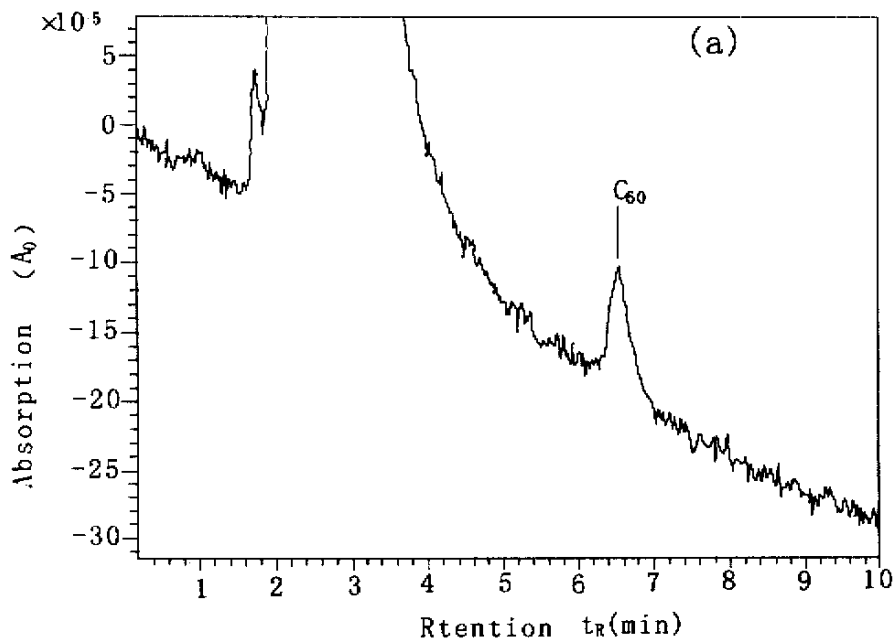
note: "+" the content of C_{60} is near to the detect limit; "-" the content of C_{60} is lower than the detect limit

表2 03#与05#样品的平行实验结果(μg/g)

Table 2 The parallel results of 03# & 05# (μg/g)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
03#	0.30	0.20	—	+	0.10	+	0.28	—	0.18	0.15
05#	—	0.18	+	0.10	0.20	+	+	—	0.15	0.08

note: “+” the content of C₆₀ is near to the detect limit; “—” the content of C₆₀ is lower than the detect limit

图1 样品03# (a)抽提物与参考物质纯C₆₀(b)的HPLC对照分析结果Fig.1 HPLC chromatograms derived from 03# (a) and C₆₀ reference material (b)

从表 2 可以看出,样品 03# 的十个平行样中明确测定出 C_{60} 的有 6 个; 2 个从定性角度确定存在 C_{60} , 其测定含量仅略高于仪器检测下限; 还有 2 个未检测到 C_{60} 。样品 05# 的十个平行样中明确测定出 C_{60} 的有 5 个; 3 个从定性角度确定存在 C_{60} , 其测定含量仅略高于仪器检测下限; 还有 2 个未检测到 C_{60} 。这一结果表明样品 03# 和 05# 确实存在富勒烯 C_{60} , 但其在样品中的分布并非均一。

从图 1(a) 中可见, 在 $t_R = 2.0 \sim 4.0$ min 之间存在一个宽大的色谱峰, 它来自多环芳烃(PAHs)。这一方面表明, 本文所涉及的煤岩与围岩样品像白垩/第三系界线粘土层地质样品一样, 分析其中富勒烯的主要干扰物质为多环芳烃。虽然样品在进行 HPLC 分析之前, 已经预先经过了多步纯化预处理, 但却很难从抽提物中彻底消除多环芳烃。尽管如此, 图 1(a) 中直观可见的富勒烯(C_{60})峰与多环芳烃峰之间的有效分离程度明显优于早先时候关于粘土样品报道的水平, 而与近期改进后的方法相当。原则上不难想象煤岩及其围岩中所含的多环芳烃和其它有机干扰物质可能远远高于粘土层样品, 而从复杂来源样品中分离和鉴定微量富勒烯的最大困难就是如何尽量消除大量多环芳烃的影响。这就是说, 本工作所建立的一套适于从煤岩及围岩中分离和检测自然中富勒烯的方法, 在今后的探索中也一定能够适于研究其它粘土层样品。另外, 在实验探索步骤上, 从地质样品中分离和纯化富勒烯(C_{60}), 也是进一步利用气体同位素方法探索内禀氦富勒烯($He@C_{60}/He@C_{70}$)的基础。本工作的初步成果将为以富勒烯示踪物的灾变事件界线层的研究在实验方法学上铺平了道路。

本文的实验结果给出几点线索。第一, 实验涉及到的八个镜煤样品无一例外地未检出富勒烯的初步结果, 直接暗示了中国云南禄丰晚三叠世煤岩内部可能没有“原生”的富勒烯, 同样也可能不会因煤岩本身自然演化而“衍生”出富勒烯。虽然在实验室发现富勒烯之后不久科学家曾提出自然中可能存在天然富勒烯矿物的设想。但作者主张关于与中国云南禄丰晚三叠世煤岩有关的富勒烯探索研究, 至少目前还不宜从富勒烯成矿角度考虑问题。第二, 此煤层的上覆围岩(如样品 04# 为土色非碳质泥岩)可能也不含富勒烯。第三, 富勒烯倾向于出现在此煤岩与围岩的交互相(如样品 03# 和 05#)。相对于煤岩, 富勒烯似乎属于“后生”的或“次生”的, 或者与成煤前古地表的粘土有关。

总之, 初步的结果已明确显示, 中国云南一平浪煤岩与围岩交互相上的碳质粘土岩赋存有微量的富勒烯(C_{60})。因此进一步的研究重点应该放在对此晚三叠世煤层的上覆盖粘土(顶板)界面和下部底板粘土界面的煤岩与围岩交互相位置, 特别应研究一平浪含煤沉积地层与紧邻的远古基底交互相位置是否存在富勒烯的问题。同时, 关于富勒烯的地质成因特别值得注意的是一平浪的区域地质背景。一方面, 本研究涉及的煤层下部存在断裂带, 在距离研究矿区 10 公里附近还有落差达 1050 米的 F11 深大断裂带。富勒烯则是

典型的纳米(~ 0.7 nm)物质且具有易升华的物理化学特性。因此, 进一步的研究须探索富勒烯有没有可能来源于地球深部“地气”。另一方面, 云南禄丰(一平浪)曾位于长达 18 亿年的远古代古陆中部, 一度是恐龙等巨型动植物生栖的家园, 早在 1932 年在这里就发现了闻名世界的完整恐龙化石。本文实验样品采集地仅距离此恐龙化石出露地为 20 公里。据此, 探讨这里煤岩与围岩交互相有关的富勒烯与地史大灾变事件的关系, 也是进一步研究须重视的方向。

致谢 感谢云南煤田地质局和云南禄丰一平浪煤矿现场技术人员在采样及地质资料等方面给予的帮助和支持。感谢北京大学顾镇南教授为本工作提供了富勒烯标样, 感谢中国矿业大学任德贻教授、曹代勇教授对本项目给予的关心和支持。

References

- Alarez L W, Alvarez W, Asaro F, Michel H V. 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous/Tertiary extinction. *Science*, 208(4448): 1095—1108
- Amato I 1992. A first sight of buckyballs in the world. *Science*, 257: 167
- Becker L, Poreda R J, Hunt A G, Bunch T E, Rampino M. 2001. Impact event at the Permian-Triassic boundary: Evidence from extraterrestrial noble gases in fullerenes. *Science*, 291: 1530
- Becker L, Poreda R J, Bada J L. 1996. Extraterrestrial helium trapped in fullerenes in the sudbury impact structure. *Science*, 272: 249—252
- Busek P R, Tsipursky S J, Hettich R. 1992. Fullerenes from the geological environment. *Science*, 257: 215—217
- Chijiwa T, Arai T, Sugai T, Shinohara H, Kumazawa M, Takano M, Kawakami S. 1999. Fullerenes found in the Permo-Triassic mass extinction period. *Geophysical Research Letters*, 26(6): 767—770
- Daly T K, Buseck P R, Williams P, Lewis C F. 1993. Fullerenes from a fulgurite. *Science*, 259: 1599—1601
- Fang P H, Zhou Xiaojun, Tao Ruzhao, Wang Qiaoming, Mu Chongjun, Wu Xinghua. 1996. Fullerenes discovered in coal mines in Yunnan, China. *Innovations in Materials Research*, 1(2): 129—134
- Fang P H, Wong R. 1997. Evidence for fullerene in a coal of Yunnan, Southwestern China. *Materials Research Innovations*, 1: 130—132
- Gu Zhennan, Zhou Xihuang, Jing Chaoxia. 1994. Separation and purification method of fullerene C_{60} CN1084502A (in Chinese)
- Hettich R L, Busek P R. 1996. Concerning fullerenes in shungite. *Carbon*, 34: 685—687
- Heymann D, Chibante L P F, Brooks R R, Wolbach W S, Smalley R E. 1994a. Fullerenes in the Cretaceous-Tertiary boundary

- layer, *Science*, 265: 645—647
- Heymann D, Wolbach W S, Chibante L P F *et al.*, 1994b. Search for extractable fullerenes from the Cretaceous-Tertiary boundary of Woodside Greek and Flaxbourne River sites, New Zealand, *Ceochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 3531—3534
- Heymann D. 1995. Search for extractable fullerenes in the Allende Meteorite. *Meteoritics*, 30: 436—438
- Heymann D, Korochantsev A, Nazarov M A, Smit J. 1996. Search for fullerenes C_{60} and C_{70} in Cretaceous-Tertiary boundary sediments from Turkmenistan, Kazakhstan, Georgia, Austria, and Denmark. *Cretaceous Research*, 17: 367—380
- Huang Chunhui, Gan Liangbing, Gu Zhengnan *et al.* 1994. Preparation of pure C_{60} from C_{60}/C_{70} mixtures by chemical reaction, *Chinese Science Bulletin*, 39(14): 1283—1285 (in Chinese)
- Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. 1990. Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, 347: 354—358
- Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. 1985. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 (14): 162—163
- Kroto H W. 1988. Space, stars, C_{60} and soot. *Science*, 242: 1139—1142
- Li Yanfang, Liang Handong, Zuo Danying, Yu Chunhai, Rao Zhu. 2000. Review on technique of extracting C_{60}/C_{70} from geological samples. *Journal of China University of Mining and Technology*, 10(2): 157—160 (in Chinese)

附中文参考文献

- 顾镇南,周锡煌,金朝霞. 1994. 中国专利:分离提纯富勒烯 C_{60} 的方法. CN1084502A
- 黄春辉,甘梁兵,顾镇南,周锡煌. 1994. 利用化学反应由 C_{60}/C_{70} 混合物中制备纯 C_{60} . *科学通报*, 39(14):1283—1285