

УДК 548.4:549.08:550.4

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМИНЕРАЛОВ И ИХ АГРЕГАТОВ УРОЧИЩА ДЖАРАКУДУК (УЗБЕКИСТАН)

М.Ю. Поваренных¹, Е.Н. Матвиенко², А.В. Кнотько³, Т.Б. Шаталова³

¹*Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН, г. Москва, Россия;
mpovarennykh@mail.ru*

²*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва*

³*Московский государственный университет, Москва*

CHARACTERISTIC OF NATURAL CARBON NANOMINERALS AND THEIR AGGREGATES FROM THE DZHARAKUDUK AREA (UZBEKISTAN)

M.Yu. Povarennykh¹, E.N. Matvienko², A.V. Knot'ko³, T.B. Shatalova³

¹*S.I. Vavilov Institute for Natural Science History and Technology,*

Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; mpovarennykh@mail.ru

²*Fersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences, Moscow*

³*Moscow State University, Moscow*

В урочище Джаракудук (пустыня Кызылкум, Узбекистан) в шлакообразных горных породах (метаморфически изменённых полимиктовых песчаниках) в интерстициях между зёрнами кварца и калиевого полевого шпата найдены многослойные углеродные нанотрубки, фуллерены и фуллереноиды, образующие спутанно-волоконистые агрегаты индивидов нанометрового размера. Это первая находка углеродных нанотрубок с внутренним диаметром ~ 10 Å и подобной парагенетической ассоциации углеродных наноминералов в природе. Посредством высоко-разрешающей просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, КР-спектроскопии и дифференциально-термического анализа с масс-спектрометрическим окончанием показано, что углеродные фуллерены варьируют по размерам от 1–2 до 30–50 нм в диаметре, нанотрубки различаются по диаметру (от 1–3 до 40–60 нм), длине (от 7–10 до первых сотен нанометров), а также по количеству слоёв (от 2–3 до 40). Благодаря электронной прозрачности углеродных наноминералов при увеличении до 1 миллиона крат удалось выявить морфологические признаки их зонально-секториального строения и эволюции огранения.

Илл. 15. Библ. 36.

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

Interstitial fibrous nanoscale aggregates of multilayered carbon nanotubes, fullerenes, and fullereneoids were found in quartz and potassium feldspar grains of slag-like rocks (metamorphosed polymictic sandstones) of the Dzharakuduk area (Kyzylkum Desert, Uzbekistan). This is the first find of carbon nanotubes ~ 10 Å in diameter and their assemblages in natural rocks. Based on high-resolution transmitting and scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and MS DTA, it is shown that carbon fullerenes are from 1–2 to 30–50 nm in diameter and carbon nanotubes are distinct in diameter (1–3 to 40–60 nm), length (7–10 to few hundreds of nanometers), and the amount of layers (2–3 to 40). Owing to electron transparency of carbon nanominerals and their magnification in one million times, we revealed morphological features of their zonal-sectorial structure and cut evolution.

Figures 15. References 36.

Key words: Dzharakuduk, Kyzylkum, layered carbon nanotubes, fullerenes, fullereneoids, ontogeny, high-resolution transmitting and scanning microscopy.

Введение

Урочище Джаракудук расположено в западной части впадины Мингбулак в центре пустыни Кызылкум, на территории Навоийской области Узбекистана. Геоморфологически оно представляет собой совокупность мелких и неглубоких каньонных ячеек общей площадью 30 км², сложенных терригенными обломочными позднемеловыми горными породами биссектинской свиты: пестроцветное переслаивание песков, гравелитов, конгломератов и глин сеноманского яруса, которые отложились в речных палеорулах, межозёрных палеопотоках и мелководных морских палеолагунах. На девяти участках урочища располагается так называемый «каменный лес» из фрагментов близкорасположенных друг к другу сотен образований, напоминающих по форме древесные стволы высотой до 4 м (Веретенников, 2004), в нашей интерпретации – шлакообразных пузырчатых горных пород, пирро- и ударно-метаморфизованных песчаников с многочисленными трубчатыми «жерлами фумарол» (рис. 1).

При минералого-петрографическом исследовании этих уникальных шлакообразных пузырчатых горных пород, обнаруженных недавно Н.В. Лариным и В.А. Згонником в урочище Джаракудук (Кызылкумы, Узбекистан), в цементе трубчатых «жерл фумарол» нами обнаружены многослойные углеродные нанотрубки в составе спутанно-волокнутого агрегата углеродных наноминералов – многослойных (*onion-like*) фуллеренов и фуллереноидов (барелленов, кубоидов и др.), микротрубок, микро- и нанохлопьев и аморфного углерода.

Основная цель нашего исследования – получить первые сведения об онтогении природных углеродных наноминералов и их спутанно-волокунистых агрегатов, их минеральных ассоциаций в метаморфизованных песчаниках Джаракудука.

Материалы и методы исследования

Образцы из Джаракудука (Узбекистан) предоставленные нам доктором геолого-минералогических наук В.Н. Лариным, отобраны в 2015–2016 гг. совместно Н.В. Лариным и В.А. Згонником. Прозрачно-полированные шлифы и аншлифы из пород в участках, в различной степени удалённых от «жерла», изготовлены и исследованы в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН и на кафедрах Геологического факультета МГУ, Мо-



Рис. 1. Слой спёкшегося песка мощностью 10–15 см (покровный «панцирь») в районе одного из выходов шлакообразных горных пород (с «каменными трубами») в урочище Джаракудук. На дальнем плане в 30 метрах – выход пород с «каменными трубами». Фото из (<https://varandej.livejournal.com/836773.html>).

Fig. 1. A layer of sintered sand 10–15 cm thick (coating «armour») close to an outcrop of slag-like rocks (with «stone tubes») in the Dzharakuduk area. Background (30 meters) – an outcrop of rocks with «stone tubes». Photo from (<https://varandej.livejournal.com/836773.html>).

сква. Исследование химического состава углеродистой матрицы и микронных размеров минеральных включений в ней с помощью микрорентгеноспектрального анализа (СЭМ LEO SUPRA 50VP).

Для изучения углеродистого вещества в просвечивающем электронном микроскопе исходный образец метаморфически изменённого среднезернистого равномернозернистого полимиктового песчаника диспергировался ультразвуком (частота 22 кГц) в дистиллированной воде (во избежание известного из литературы свойства углеродных фуллеренов и, в меньшей степени, нанотрубок растворяться в полярных растворителях с образованием истинных растворов). Полученная в результате диспергации отмученная лёгкая фракция при помощи пипетки переносилась на стандартную объектную медную сетку, покрытую тонкой плёнкой-подложкой из поливинилформала (коммерческое название Формвар), который хорошо адгезирует исследуемые микрочастицы, устойчив к вакууму и пучкам высокоэнергетичных электронов (в нашем случае, до 200 keV). Для изучения методами рамановской спектроскопии с использованием конфокального рамановского микроскопа JY Horiba XploRA Jobin в диапазоне от 100 до 3500 см⁻¹ и дифференциально-

термического анализа с масс-спектрометрическим окончанием (STA 409 PC Luxx и квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aëolos NETZSCH) использовались как дроблённые исходные породы, так и их аншлифы, а также лёгкая фракция на медных сетках с формваровой подложкой.

Снимки углеродных наноминералов получены в просвечивающих электронных микроскопах высокого разрешения (ПЭМ JEM-1011 и JEM-2100F при ускоряющем напряжении 80, 100 и 200 кВ с номинальными увеличениями до 10^6 , аналитики А.Г. Богданов, биологический факультет МГУ, к.х.н. А.В. Егоров и Т.Б. Егорова, химический факультет МГУ). КР-спектроскопические исследования выполнены к.ф.-м.н. А.В. Павликовым (физический факультет МГУ) и к.г.-м.н. В.Д. Щербаковым (кафедра петрологии Геологического факультета МГУ).

История вопроса

Фуллерены были выделены из сажи после проведённого в 1985 г. эксперимента по моделированию процессов, проходящих во Вселенной в облаке, состоящем из атомов углерода, при воздействии ударной волны от взрыва сверхновой. После открытия этой новой формы углерода не прошло и шести лет, как в 1991 г. синтезировали углеродные нанотрубки. Хотя, если быть предельно честными, о нанотрубках было известно и ранее. Так, советские исследователи опубликовали достаточно чёткие электронные микрофотографии синтезированных ими углеродных нанотрубок диаметром 50 нм (Радушкевич, Лукьянович, 1952). Позднее показаны электронномикроскопические фото полых однослойных углеродных волокон нанометрового диаметра (Endo et al., 1976). Группой советских исследователей (Нестеренко и др., 1982) опубликованы результаты химического и структурного изучения углеродных наночастиц, полученных в результате термokatалитического диспропорционирования CO; на основании анализа электронномикроскопических снимков высокого разрешения авторы предположили, что синтезированные ими «углеродные многослойные трубчатые кристаллы» образовались в результате сворачивания графеновых слоёв в цилиндры. В 1987 году Говард Г. Теннент (Tennent, 1987) получил патент США на производство «цилиндрических цельных углеродных фибрилл» с постоянным диаметром от 3.5 до 70 нм, причём с длиной, более чем в 100 раз превышающей диаметр. Советские исследователи также син-

тезировали углеродные нанотрубки (Корсаковская, Чернозатонский, 1992).

Число публикаций, посвящённых этим любопытным объектам, к настоящему времени перевалило далеко за 100 тысяч (Kroto et al., 1985; Поваренных, 1988, 1996, 1999; Kroto, 1989; Krätschmer et al., 1990; Iijima, 1991; Buseck et al., 1992; Daly et al., 1992; Iijima, Ichibashi, 1993; Becker et al., 1994; Povarennykh, 1997, 2017; Слодкевич и др., 1999; Киселёв, Захаров, 2001; Симаков и др. 2001; Buseck, 2002; Вуль, Соколов, 2007; Поваренных, Матвиенко, 2015; Поваренных и др., 2017; и мн. др.). Более сотни государственных и частных лабораторий во всём мире работают над проблемой синтеза углеродных фуллеренов и нанотрубок (а также их неуглеродных аналогов) с заранее заданными параметрами – диаметром, количеством слоёв, углами хиральности и типом проводимости для нанотрубок, допированных различными химическими элементами и молекулами или покрытых ими (эндо- и экзофуллерены) (рис. 2).

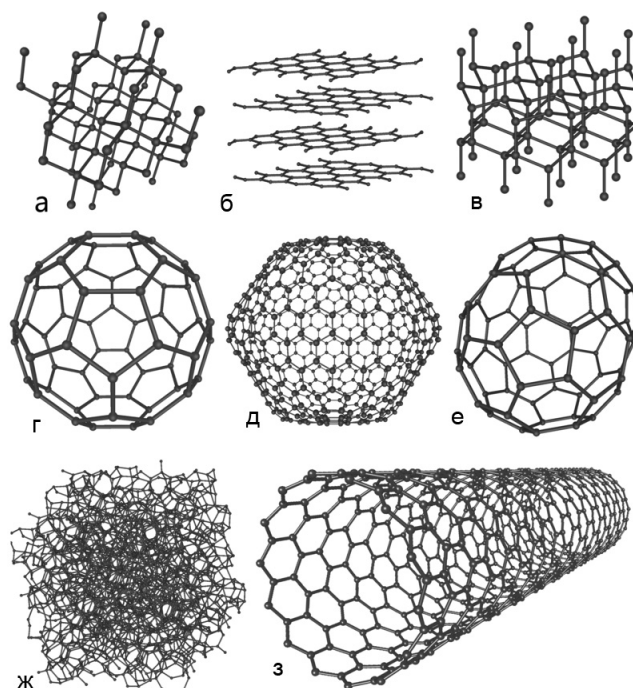


Рис. 2. Аллотропные минеральные формы углерода: а – алмаз, б – графит, в – лонсдейлит, г – C_{60} , д – C_{540} , е – C_{70} , ж – аморфный углерод, з – однослойная углеродная нанотрубка; г–з – рентгеноаморфные (<https://ru.wikipedia.org/wiki/АллотропияУглерода>).

Fig. 2. Allotropic mineral forms of carbon:

а – diamond, б – graphite, в – lonsdaleite, в – C_{60} , г – C_{540} , д – C_{70} , ж – amorphous carbon, з – one-layered carbon nanotube; г–з – X-ray amorphous (<https://ru.wikipedia.org/wiki/CarbonAllotropy>).

К настоящему времени известны следующие аллотропные минеральные модификации углерода: графит, алмаз, лонсдейлит, фуллерен, нанотрубка и графен (последние три – рентгеноаморфные). Фуллерен и нанотрубка являются полыми *топологически родственными* структурами, состоящими из одной усеянной атомами углерода поверхности (могут получиться одна из другой с помощью растяжения в определённых направлениях без разрывов и склеек).

В соответствии с ныне принятой кристаллохимической парадигмой минералогии, углеродные фуллерены и нанотрубки как объекты, состоящие лишь из одной или нескольких поверхностей, подчас представляют как «0-D кристаллы» и «1-D кристаллы» соответственно, хотя это и кажется абсурдным для подобных рентгеноаморфных некристаллических и некристаллографических (в классическом понимании) трёхмерных построек. Мы в этой статье предлагаем описывать эти объекты в рамках расширительного понятия «минерал» и новой онтогенической парадигмы минералогии (Поваренных, 1988, 1996, 1999; Поваренных, Матвиенко, 2015; Поваренных и др., 2017; Povarennykh, 2017) в качестве первых представителей нового минерального подцарства – кавикластов (наноминералов), трёхмерных нанометрового размера полых минеральных объектов, состоящих из одной или нескольких усеянных атомами углерода поверхностей (см. рис. 2).

Углерод – третий по распространённости во Вселенной элемент, но, в отличие от водорода и гелия, единственный из трёх, имеющий четыре валентные связи и поэтому способный к образованию пространственных построек. Нахождение целостных трёхмерных углеродных индивидов как протоминералов было предсказано нами в 1983 году; был дан перечень их возможных свойств: сферической формы, полые, состоят из одной или нескольких первичных углеродных поверхностей, некристаллографические и рентгеноаморфные, не обладающие свойствами кристалличности (Поваренных, Оноприенко, 1986; Поваренных, 1988, 1996, 1999; Povarennykh, 1997; Поваренных, Матвиенко, 2015).

Фуллерены в природе были найдены в фульгуритах Колорадо (США), продуктах лесных пожаров, вызванных падением метеорита Флэксборн Ривер (США), в ударной брекчии в астроблеме Садбери докембрийского возраста (падения метеорита), в продуктах выбросов из ударного кратера микрометеорита в обшивке американского космического спутника, в глинистых морских отложе-

ниях – маркерах падения крупного метеорита на границе мел–палеоген, а также в шунгитах Карелии. Во внеземных объектах они зафиксированы в веществе углистого хондрита и рассеянном межзвёздном газопылевом веществе. Содержание углеродных фуллеренов во всех перечисленных случаях крайне невелико и изредка достигает первых сотых или десятых процента (Марченко, 2010; Поваренных, 1988, 1999; Пономарчук и др., 2013; Симаков и др., 2001; Слodgeвич и др., 1999; Buseck, 2002; Buseck et al., 1992; Daly et al., 1992; Iijima, Ichibashi, 1993; Kovalevsky et al., 1994; Krätschmer et al., 1990; Kroto, 1989; Kroto et al., 1985; Povarennykh, 1997, 2017). Углеродных нанотрубок с внутренним диаметром ~10 Å до нас в природе не встречали. Имеются лишь сообщения о находке углеродных *субмикротрубок* (выделение наше) – в нефти действующей буровой скважины, пробуренной в Мексиканском заливе (Velasco-Santos et al., 2003), в природных графитовых глобулах из магматических Pt-Ni-сульфидных руд Талнаха (Пономарчук и др., 2013) и в шунгитовом веществе Au-Pt-сульфидных руд месторождений Бакырчик, Васильевское и Кварцитовая Горка черносланцевой формации Казахстана (Марченко, 2010).

Общая характеристика углеродных агрегатов Джаракудука

В шлакообразных пузырчатых горных породах, обнаруженных недавно Н.В. Лариным и В.А. Згонником в урочище Джаракудук (Кызылкумы, Узбекистан), нами впервые в природе в составе спутанно-волокнистых агрегатов были найдены углеродные нанотрубки, содержащие и многослойные углеродные фуллерены (с внутренним диаметром 7.1Å), бареллены, микротрубки, микро- и нанохлопья и аморфный углерод. Содержание углеродистого вещества в общем объёме породы достигает первых процентов (причём содержание углеродных микро- и нанотрубок не превышает трети их объёма).

Породы слагают апикальные части небольших холмов с выступающими из них трубковидными, напоминающими жерла фумарол, постройки на поверхности земли. Обнаружение подобных пород было предсказано в 2007 году (Ларин, 2007; Ларин и др., 2016). Представляется, что они образуются в результате высокоактивного, с огромным выделением тепла (типа «объёмного взрыва») взаимодействия глубинных трансмагматических потоков



Рис. 3. Выход шлакообразных горных пород (с «каменными трубами») в урочище Джаракудук (место отбора проб для исследования).

Вид с квадрокоптера. Фото: Н.В. Ларин, 2016 г.

Fig. 3. Outcrop of slag-like rocks (with «stone tubes») in the Dzharakuduk area (sampling place). Quadrocopter photo by N.V. Larin, 2016.

водорода H_2 , силанов SiH_4 и Si_2H_6 , и ненасыщенных углеводородов – ацетилена C_2H_2 и этилена C_2H_4 – с кислородными соединениями литосферы. В 2015–2016 гг. выходы подобных пород (рис. 3) были найдены В.Н. Лариным совместно с Н.В. Лариным и В.А. Згонником в пустыне Кызылкум (Узбекистан) (Povarennykh, 2017; Поваренных и др., 2017), пустыне Негёв (Израиль) и в Индии, а ранее в 2012 г. – нами в полупустыне вокруг опалоносных проявлений в районе старательского посёлка Кубер-Педи (штат Южная Австралия). Поля распространения таких «фумарол» овалы в плане и имеют размеры до $30\text{--}50 \times 70\text{--}150$ м. Трубовидные образования числом до первых сотен имеют размеры от первых



Рис. 4. Выходы шлакообразных горных пород (с «каменными трубами») в урочище Джаракудук (<https://varandej.livejournal.com/836773.html>).

Fig. 4. Outcrop of slag-like rocks (with «stone tubes») in the Dzharakuduk area (<https://varandej.livejournal.com/836773.html>).

сантиметров до 0.5 м в поперечнике и высоту от 10 см до 4 м.

Эти тела обладают концентрически-зональным строением, по всей видимости, связанным с изменением условий минералообразования от центра к краю. Тела в различной степени выветрелы, в ряде случаев в осевой части тел наблюдается полость («жерло») (рис. 4, 5).

По вещественному составу тела представляют собой метаморфически изменённый среднезернистый равномернозернистый полимиктовый песчаник, содержащий ~70–75 об. % кварца, ~10–15 % калиевого полевого шпата и до 1–2 % биотита. Минеральный состав цементирующей массы варьирует от зоны к зоне.



Рис. 5. Образцы «каменных труб» из урочища Джаракудук. а – фото Е.Н. Матвиенко, б – <https://varandej.livejournal.com/836773.html>

Fig. 5. Samples of «stone tubes» from the Dzharakuduk area. а – photo by E.N. Matvienko, б – <https://varandej.livejournal.com/836773.html>

Результаты исследований

При минералого-петрографическом изучении прозрачно-полированных шлифов и аншлифов из кусочка породы, взятого вблизи «жерла фумаролы» (см. рис. 5а), прежде всего отмечен кварц, покрытый сетью правильно ориентированных субпараллельных трещин (в обычном магматическом, метаморфогенном или гидротермальном кварце такого не наблюдается), как будто испытывавший шоковые нагрузки (но не сверху – от удара метеорита и т.п., а снизу – по-видимому, взрывного характера) (рис. 6), а также значительные количества недевитрифицированного стекла. Кроме того, вблизи «жерла» метаморфически изменённый полимиктовый песчаник имеет просвечивающую в проходящем свете светло-серую матрицу, слабо анизотропную в проходящем свете с анализатором (её содержание в шлифе около 10 % площади) (рис. 7).

В составе углеродистой матрицы постоянно присутствует примесь кремнезёма SiO_2 , даже если изучаемая площадь располагается вдали от зёрен

кварца SiO_2 и калиевого полевого шпата $(\text{K,Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, и они методически не могли давать свой вклад в результат анализа. Только при более детальном исследовании вещества углеродистой матрицы с помощью высокоразрешающих методов (ПЭМ JEM-1011 и JEM-2100F) удалось показать, что подобная примесь может быть связана с наличием многочисленных наноразмерных включений аморфного кремнезёма в виде нанохлопьев (рис. 8), присутствующих в спутанно-волокнутом агрегате углеродных наноминералов. По всей видимости, углеродистое вещество и аморфный кремнезём образовались одновременно, в ходе единого процесса (возможного объёмного взрыва при взаимодействии трансмагматических флюидов, содержащих водород H_2 , непредельные углеводороды C_2H_2 , C_2H_4 , силаны SiH_4 , Si_2H_6 и кислород атмосферы).

Встречены и ассоциирующие с углеродными наноминералами микронных размеров многочисленные включения карбидов железа, кремния, меди, алюминия и бария, самородных меди и цин-

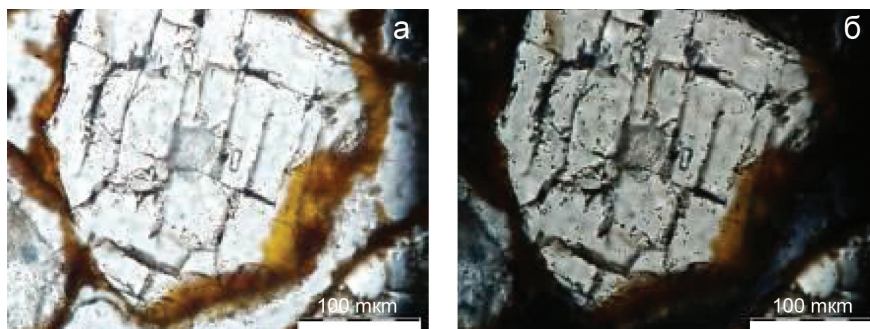


Рис. 6. Зёрна кварца со «спайными» трещинами, по-видимому, в результате шоковых нагрузок взрывного характера. Шлиф, без анализатора (а) и с анализатором (б).

Fig. 6. Quartz grains with «cleavage» fractures, probably, as a result of shock stress of explosive character. Thin section, without (a) and with (б) analyzer.

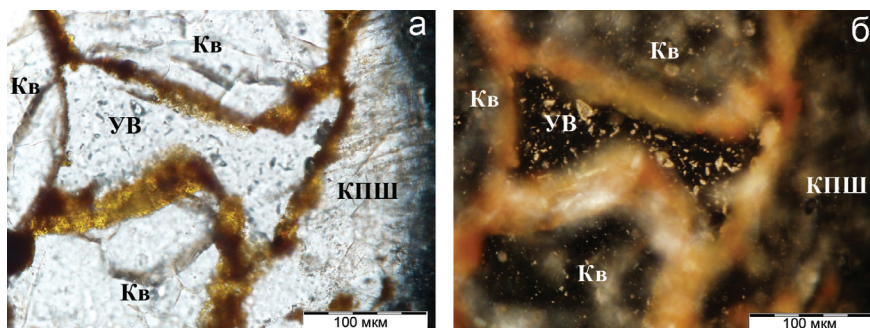


Рис. 7. Интерстиции между зёрнами кварца (Кв) и калиевого полевого шпата (КПШ) заполнены просвечивающим в проходящем свете (а) и изотропным (до слабо анизотропной) углеродистым веществом (УВ) с включениями высокоотражающих минералов в отражённом свете (б).

Fig. 7. Interstices between quartz (Кв) and potassium feldspar (КПШ) grains filled by carbonaceous matter (УВ) (translucent in transmitting light (a) and isotropic to weakly anisotropic) with inclusions of highly reflecting minerals in reflected light (б).

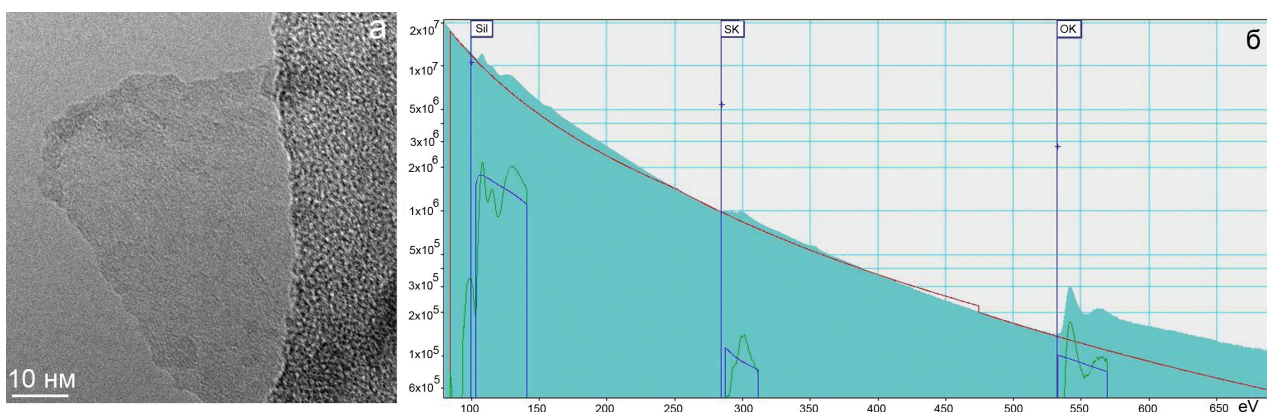


Рис. 8. Хлопья наночастиц аморфного кремнезёма рядом со слоем частиц аморфного углерода (а) и EELS спектр (б) с присутствием кремнезёма и углерода (последний, в основном, от наличия подложки Формвар).

Fig. 8. Flakes of nanoparticles of amorphous silica associated with a layer of nanoparticles of amorphous carbon (a) and EELS spectrum (b) with SiO₂ and C (the latter, due to the Formvar resin).

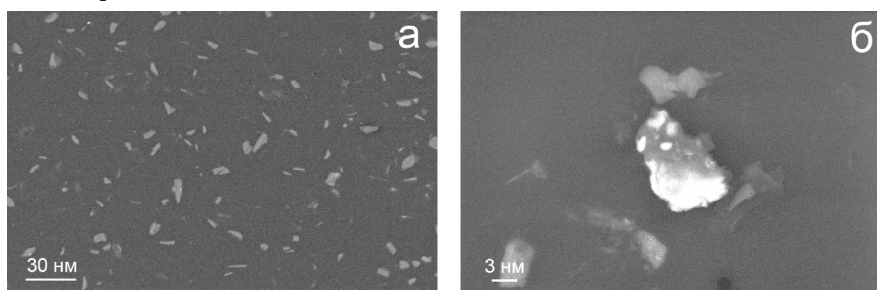


Рис. 9. Минеральные микровключения в матрице углеродистого вещества: карбиды железа, кремния, меди, алюминия и бария (а), самородные медь и цинк и их интерметаллиды (б).

СЭМ LEO SUPRA 50VP, вид в SE (а) и BSE (б).

Fig. 9. Mineral microinclusions in carbonaceous matrix: carbides of iron, copper, barium, and aluminum (a), native copper and zinc and their intermetallides (b).

SEM LEO SUPRA 50VP, SE (a) and BSE (b) images.

ка и их интерметаллидов (рис. 9), в составе которых постоянно присутствует ненормативный кремнезём, наличие которого связывается нами с примесью наноразмерных частиц аморфного кремнезёма, визуально неразличимых в электронном микронзонде.

По данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии, углеродистый цемент состоит из спутанно-волокнистого агрегата многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ), фуллереноидов, многослойных углеродных фуллеренов (МСУФ), барелленов (МСУБ), микротрубок (МСУМТ), углеродных микро- и хлопьев (УМХ и УНХ) и аморфного углерода (АУ) (Роваренных, 2017; Поваренных и др., 2017). Это первая находка углеродных нанотрубок (с внутренним диаметром ~10 Å), а также парагенетической ассоциации углеродных наноминералов и аморфного кремнезёма в виде хлопьев (подобной природной). В Рамановских спектрах (рис. 10) соотношение интенсивностей пиков

шунгита (D) и волокнистого агрегата углеродных наноминералов в образце LU1-1 06_11 из Джаракудука (G; отбор Н.В. Ларина в 2016 г.) свидетельствует о преобладании многослойных фуллеренов и фуллереноидов над многослойными нанотрубками в составе изученной частицы спутанно-волокнистого агрегата углеродных наноминералов.

К онтогении индивидов углеродных наноминералов и их агрегатов из Джаракудука

Морфология и пространственные взаимоотношения в препаратах агрегатов углеродных соединений и элементов их слоисто-зонального строения (онтогении) были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO SUPRA 50VP и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

На электронных фотографиях с усиленным контрастом удалось заметить, что углеродистое вещество, заполняющее интерстиции между зёр-

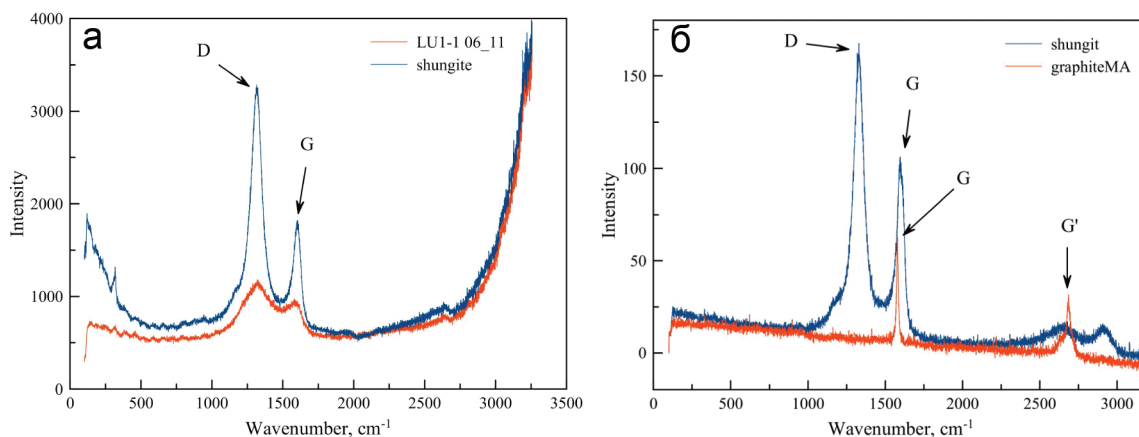


Рис. 10. Рамановские спектры шунгита IV типа (образец Е.Н. Матвиенко, п. Шуньга, Карелия, 2016 г.), частицы спутанно-волокнистого агрегата углеродных наноминералов (а; обр. Н.В. Ларина № LU1-1 06_11, Джаракудук, 2016 г.) и метаморфогенного графита (образец М.Д. Алексеева, Минас Жерайс, Бразилия, 2017 г.).

Fig. 10. Raman spectra of shungite of type IV (sample of E.N. Matvienko, village of Shunga, Karelia, 2016), a particle of fibrous aggregate of carbon nanominerals (a; sample of N.V. Larin no. LU1-1 06_11, Dzharakuduk, 2016) and metamorphic graphite (sample of M.D. Alekseev, Minas Gerais, Brazil, 2017).

нами кварца и калиевого полевого шпата, сложено совокупностью довольно тесно прижатых друг к другу одиночных глобул слегка продолговатой грушевидной формы или гирляндами таких глобул (рис. 11а, б). Линейный размер этих глобул около 5–7 мкм по длинной оси и 3–5 мкм по короткой. При ультразвуковой диспергации исходных образцов углеродистое вещество подчас разбивается на части, состоящие из отдельных целых глобул или их остатков (см. рис. 11в), а также более крупные фрагменты – совокупности нескольких глобул (см. рис. 11г). Глобулы отделяются друг от друга по границам, различающимся по степени своего совершенства: от визуально гладких «нанометрово-шероховатых» (см. рис. 11в) до визуально негладких «микронно-шероховатых» (см. рис. 11г). Похоже, что заполнение внутреннего пространства глобул спутанно-волокнистым агрегатом углеродных наноминералов неравномерное, и его плотность нарастает к границе глобул, а центральные части более разрежены.

Благодаря уникальной электронной прозрачности углеродных наноминералов, в них можно наблюдать анатомию индивидов углеродных наноминералов: зонально-секториальное внутреннее строение и эволюцию габитусов их внешнего «огранения» (рис. 12–14).

Кроме того, что углеродные микрофибриллы содержат включения МСУНТ, МСУФ и МСУБ, при исследовании методом дифференциально-термического анализа с масс-спектрометрическим окончанием нами выявлено, что в них заключены газо-

образные вещества – водород, неопределенные углеводороды (ацетилен C_2H_2 и этилен C_2H_4) и силаны SiH_4 и Si_2H_6 , наряду с водяным паром, углекислым газом и азотом, захваченные и закапсулированные в процессе роста углеродных микро- и нанотрубок (рис. 15).

Как же такие взрывоопасные и нестойкие в земной атмосфере газы смогли сохраниться неизменными? Ответ, как нам представляется, только один: они закапсулированы в момент высокоскоростного образования и роста внутри многослойных углеродных микро- и нанотрубок, которые являются очень прочными и термостойкими образованиями (в наших экспериментах по дифференциально-термическому анализу они начинали разлагаться только при температурах 400–450 °С, а заканчивали при 1200–1400 °С).

Основные выводы

Основные выводы по характеристике исследованных нами индивидов углеродных наноминералов сводятся к следующим.

– Обнаруженные фуллереновые наноминералы луковичной структуры (*onion-like*) варьируют по внешнему диаметру от 1–2 до 30–50 нм, углеродные наноминералы нанотрубок и барелленов – от 1–3 до 40–60 нм в диаметре, а по длине от 7–10 нм до первых сотен нанометров.

– По количеству слоёв все наблюдаемые индивиды углеродных наноминералов варьируют от 2–3 до 40–45 (чаще всего 5–10).

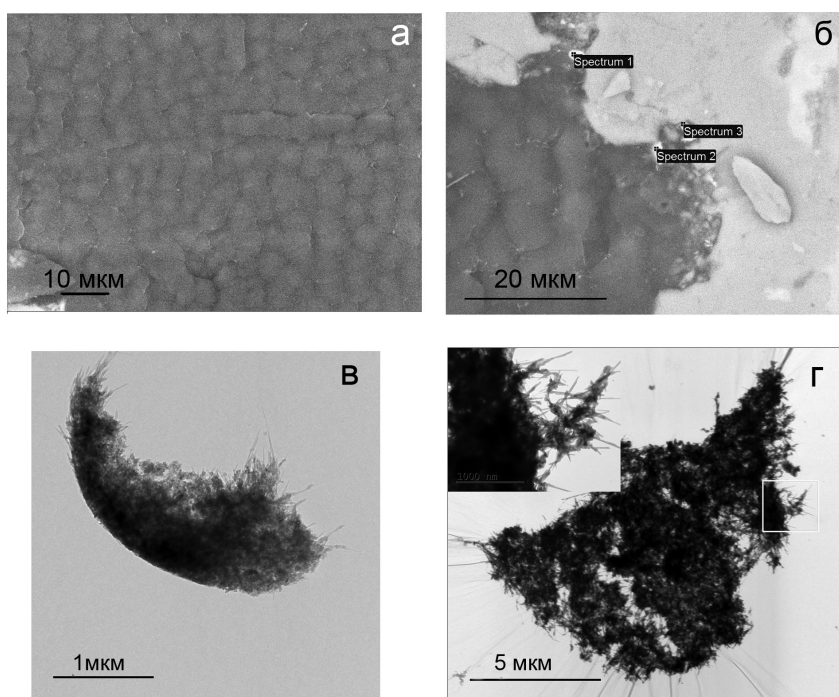


Рис. 11. Спутанно-волокнистые агрегаты многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ), фуллеренов (МСУФ) и барелленов (МСУБ).

а, б – СЭМ LEO SUPRA 50VP (а – SE, б – BSE); в, г – ПЭМ JEM-1011, JEM-2100F, (ускоряющее напряжение 100 и 200 кВ).

Fig. 11. Fibrous aggregates of multilayered carbon nanotubes (MLCNT), fullerenes (MLCF) and barrelenes (MLCB).

а, б – SEM LEO SUPRA 50VP (а – SE, б – BSE); в, г – TEM JEM-1011, JEM-2100F, (accelerating voltage of 100 and 200 kV).

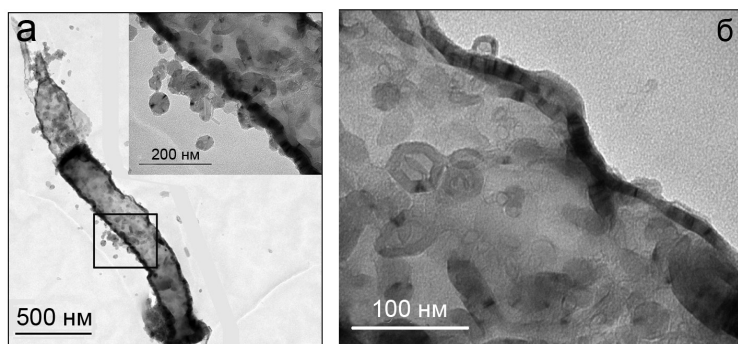


Рис. 12. Две генерации углеродных наноминералов: многослойные углеродные микрофибриллы (а), содержащие внутри себя МСУНТ, МСУФ и МСУБ (б).

Fig. 12. Two generations of carbon nanominerals: multilayered carbon microtubes (а) with MLCNT, MLCF and MLCB (б).

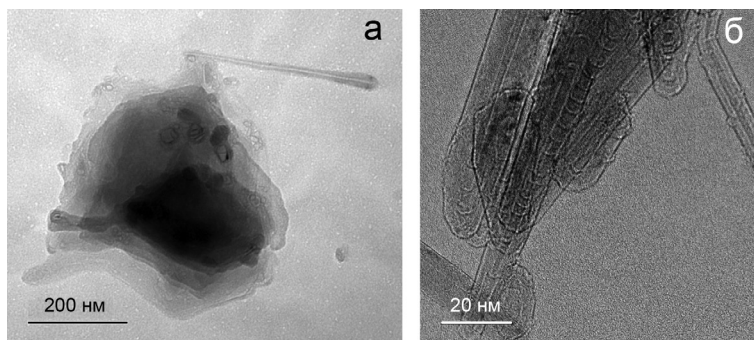


Рис. 13. Углеродная нанотрубка диаметром от ~1–5 до 10–20 нм в ассоциации с углеродными многослойными фуллереноидами и субмикрочлопьями (а) и бамбуковая структура роста многослойных углеродных нанотрубок (б). В правом верхнем углу нанотрубка изогнута на 30°.

Fig. 13. Carbon nanotube ~1–5 to 10–20 nm across in assemblage with carbon multilayered fullereneoids and submicroflakes (а) and bamboo structure of carbon multilayered nanotubes (б). The nanotube is curved at an angle of 30° in the upper right corner.

Рис. 14. Совместный рост МСУНТ, МСУФ и МСУБ с образованием взаимных поверхностей между индивидами углеродных наноминералов (а, б); самые крупные и многослойные МСУФ и МСУБ имеют заметное внешнее ограничение (в–е).

Fig. 14. Synchronous growth of MLCNT, MLCF and MLCB with formation of compromise growth surfaces between individuals of carbon nanominerals (a, b); the largest and most layered MLCF and MLCB exhibit noticeable cut (b–e).

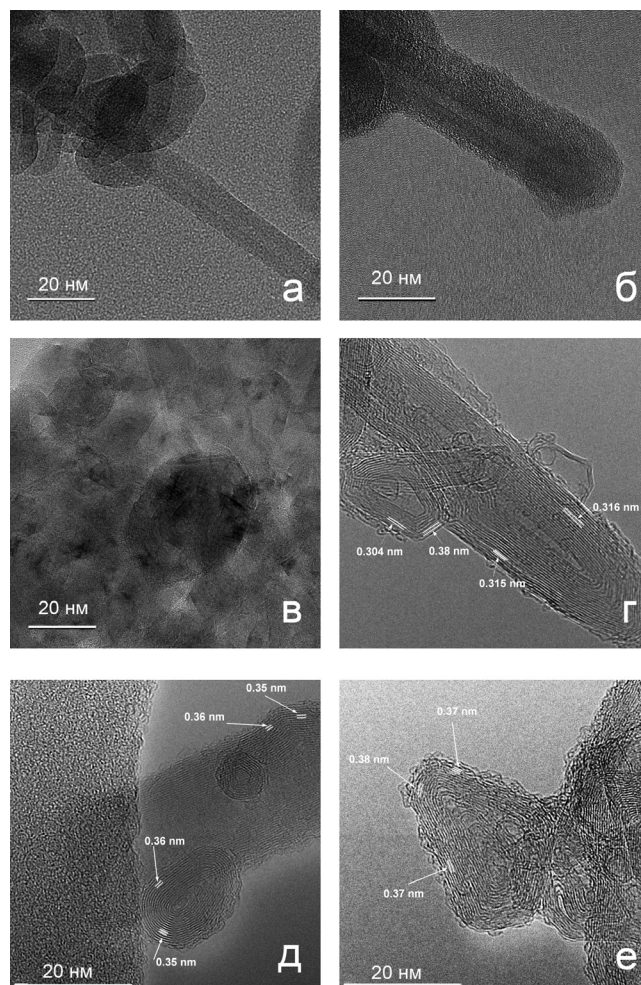
– Расстояния между «графитовыми» слоями в МСУНТ непостоянны и варьируют от 0.29 до 0.33 нм, чем значительно отличаются от таковых в графите (не соответствуют классическому «графитовому» межплоскостному расстоянию $d/n = 0.335 \approx 0.34$ нм). Отметим, что расстояния между «графитовыми» слоями в разных индивидах углеродных наноминералов существенно отличаются: в нанотрубке 0.290–0.329 нм, в бареллене 0.304 и 0.38 нм (а эти показатели приближаются к таковым у лонсдейлита: $a_o = 0.251$ нм и $c_o = 0.417$ нм) (см. рис. 14г), а в слегка вытянутом фуллереноиде 0.35 и 0.36 нм и бареллене 0.37 и 0.38 нм (близки к таковым у алмаза $\alpha = 0.357$ нм = 3,57 Å) (см. рис. 14д и 14е, соответственно). О возможности перехода углеродные наноминералы ↔ наноалмазы в результате детонационного синтеза известно с 1988 г. (Вуль, Соколов, 2007).

– Заметное «ограничение» и секториальность эти заведомо рентгеноаморфные и некристаллические образования (МСУФ, МСУБ и МСУНТ) начинают приобретать примерно с 5–7 слоя (см. рис. 13 и 14в–д).

– Углеродные нано- и микротрубки являются замкнутыми с обеих сторон образованиями, и их внутреннее строение характеризуется непрерывающимися коаксиально вложенными друг в друга углеродными поверхностями (типа «русская матрешка», а не «свиток» или «папье-маше») (см. рис. 13).

– Поскольку внутри обнаруженных углеродных микротрубок найдены наноминералы МСУНТ, МСУФ и МСУБ, можно утверждать о наличии минимум двух их последовательных генераций в спутанно-волоконистых агрегатах (см. рис. 12).

– Благодаря электронной прозрачности углеродных наноминералов, нам удалось предположить совместный и близодновременный рост МСУНТ, МСУФ и МСУБ с образованием взаимных поверхностей между этими индивидами углеродных наноминералов (см. рис. 14г, е) и рост слой за слоем от зародыша 2-нанометрового размера (см. рис. 14г, д).



– Иногда на внешней поверхности МСУНТ наблюдается слой аморфного углерода толщиной 1–3 нм (см. рис. 14б–е), состоящий из отдельных мельчайших полых плохо оформленных индивидов-предзародышей (0.5–1 нм, иногда до 1.5 нм в диаметре), по размерам соответствующих *кватронам* (Асхабов, Юшкин, 1999).

– В отдельных хорошо оформленных индивидах многослойных фуллереноидов можно отметить смену форм их роста (см. рис. 14в).

Нахождение спутанно-волоконистых агрегатов углеродных нанотрубок, фуллеренов и фуллереноидов, а также содержащихся в них включений аморфного кремнезёма в виде нанохлопьев, а также карбидов железа, кремния, меди, алюминия, бария, самородных меди и цинка и их интерметаллидов микронных размеров, по-видимому, свидетельствуют о шоковых условиях: резкой взрывной смене Р-Т-параметров, окислительно-восстановительного потенциала, крайней кратковременности минералообразующих процессов.

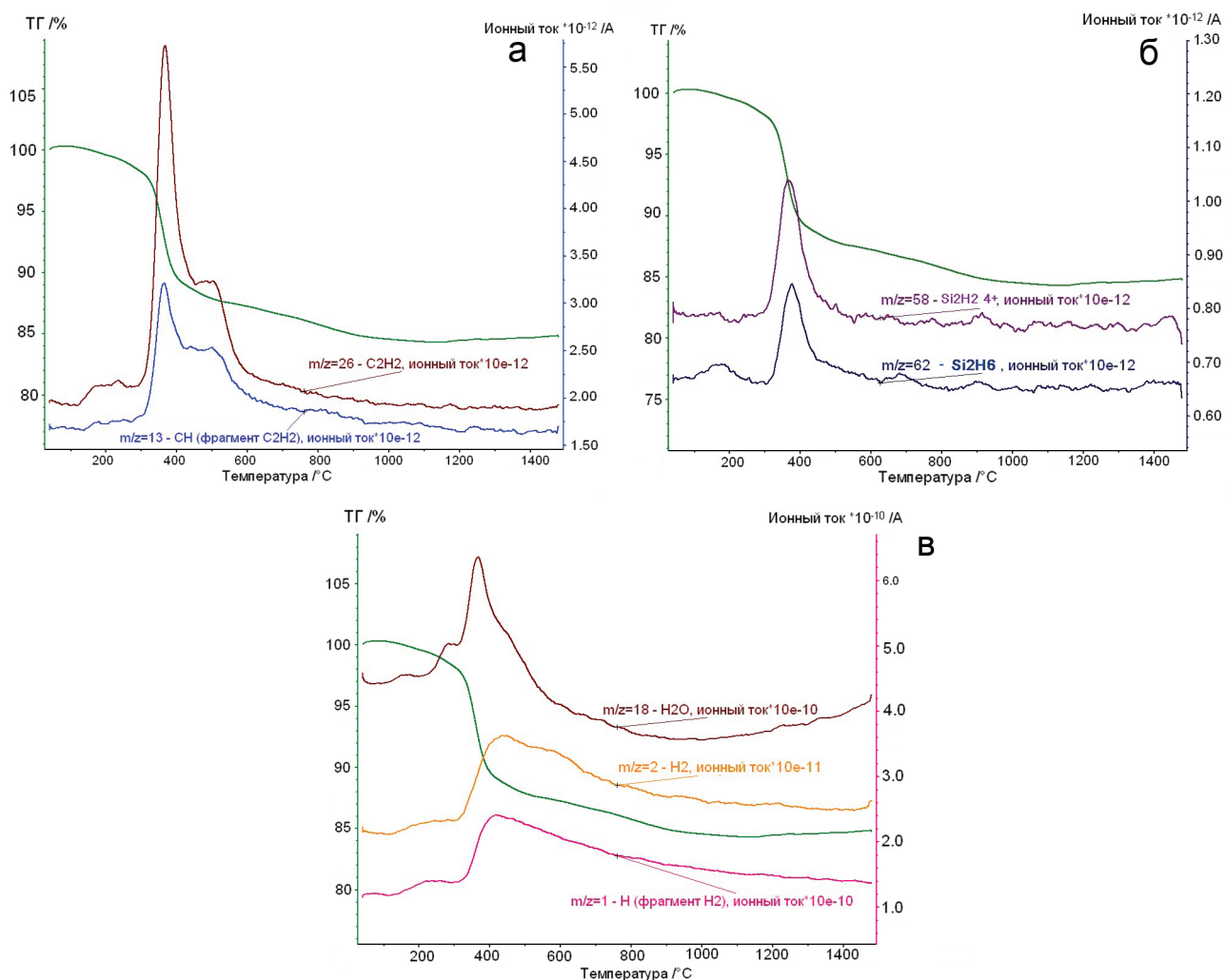


Рис. 15. Масс-спектры, отвечающие газообразным включениям ацетилена C_2H_2 (а), дисилана Si_2H_6 (б) и водорода и водяного пара (в) в углеродных микро- и нанотрубках Джжаракудука.

Fig. 15. Mass spectra corresponding to vapor inclusions of acetylene C_2H_2 (а), disilane Si_2H_6 (б) and hydrogen and water vapor (в) in carbon micro- and nanotubes of Dzharakuduk.

Благодарности. Мы глубоко признательны доктору геолого-минералогических наук В.Н. Ларину и Н.В. Ларину за предоставление образцов из Джжаракудука (Узбекистан) для минералогических исследований. Помощь в проведении высококоразрешающего электронно-микроскопического изучения углеродных наноминералов и КР-спектроскопических исследований оказали д.х.н. С.В. Савилов, к.х.н. А.В. Егоров, Т.Б. Егорова (Химический факультет МГУ), к.ф.-м.н. А.В. Павликов (Физический факультет МГУ) и к.г.-м.н. В.Д. Щербakov (Геологический факультет МГУ), за что мы их сердечно благодарим.

Литература

- Асхабов А.М., Юшкин Н.П. (1999) Кватеронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур. *Доклады РАН*, **368**(1), 84–86.
- Веретенников Б.Г. (2004) Урочище Джжаракудук – уникальный палеонтологический памятник в Кызылкумах. *Горный вестник Узбекистана*. Самарканд, «Тонг». (2), 90–92.
- Вуль А.Я., Соколов В.И. (2007) Исследование нанотрубок в России: от фуллеренов к нанотрубкам и нанодиамам. *Российские нанотехнологии*, **2**(3–4), 17–30.
- Киселёв Н.А., Захаров Д.Н. (2001) Электронная микроскопия углеродных нанотрубок. *Кристаллография*, **46**(4), 641–650.
- Корсаковская З.Я., Чернозатонский Л.Я. (1992) Структура углеродной нанотрубки. *Письма в Журнал Технической Физики*. **56**, 26.

- Ларин В.Н.** (2007) Энергетика на водороде – миф или реальность? / *contr-tv.ru, Интернет против Телеэкрана*, 26.04.2007.
- Ларин В.Н., Ларин Н.В., Згонник В.А.** (2016) Каменные трубы пустыни Кызылкум / www.hydrogen-future.com.
- Марченко Л.Г.** (2010) Микро-наноминералогия золота и платиноидов в чёрных сланцах. Алматы, 146 с.
- Нестеренко А.М., Колесник Н.Ф., Ахматов Ю. С., Прилуцкий О.В.** (1982) Особенности фазового состава и структуры продуктов взаимодействия NiO и Fe₂O₃ с окисью углерода. *Известия АН СССР. Серия Металлы*, **3**, 12–17.
- Поваренных М.Ю.** (1988) Значение понятия «поверхность» при рассмотрении основного объекта минералогии / Теория минералогии. Ленинград: Наука, 20–22.
- Поваренных М.Ю.** (1996) Фуллерены как протоминералы. *Записки Всесоюзного Минералогического Общества*, **125**(5), 97–102.
- Поваренных М.Ю.** (1999) Микро- и наноминералогия. Шаги на пути к протоминералу. *Уральский геологический журнал*, (6), 3–12.
- Поваренных М.Ю., Ларин В.Н., Ларин Н.В., Згонник В.А., Матвиенко Е.Н., Шаталова Т.Ю., Егорова Т.Б., Егоров А.В., Савилов С.В., Богданов А.Г., Павликов А.В.** (2017) Первые результаты исследования открытых в природных парагенезисах углеродных наноминералов – спутанно-волокнистого агрегата многослойных углеродных нанотрубок и фуллереноидов. *Труды Юбилейного съезда Российской минералогического общества*. СПб. **2**, 303–306.
- Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н.** (2015) Развитие теории минералогии и петрографии: Теоретико-системное обоснование естественной классификации минералов и горных пород и создание Периодической Системы Минералов. Гамбург, Изд-во LAP Lambert, 117 с.
- Поваренных М.Ю., Оноприенко В.И.** (1986) О сущности минерала. *Геологический журнал*, **46**(5), 53–57.
- Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М.** (1952) О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте. *Журн. физ. химии*, **26**(1), 88–95.
- Пономарчук В.А., Колмогоров Ю.П., Рябов В.В., Титов А.Т., Мороз Т.Н., Семенова Д.В., Пыряев А.Н., Пономарчук А.В.** (2013) SR XRF исследование природного микро- и наноструктурированного углерода из магматических пород. *Известия РАН. Серия физическая*. **77**(2), 224–228.
- Симаков С.К., Графчиков А.А., Сироткин А.К., Дроздова И.А., Лапшин А.Е., Гребенщиков Е.А.** (2001) Образование углеродных нанотрубок фуллереноподобных структур углерода при Р-Т параметрах природного минералообразования. *Доклады РАН*, **376**(2), 244–246.
- Слодкевич В.В., Шафрановский Г.И., Кириков А.Д., Балмасов Е.Л.** (1999) Фуллерены в природе: прогноз, проблемы образования и полигенеза. *Записки Всероссийского Минералогического Общества*, **128**(5), 102–111.
- Becker L., Bada J.L., Winas R.E., Hunt J.E., Burch T.E., French B.M.** (1994) Fullerenes in the 1.85 Billion Year Old Sudbury Impact Structure. *Science*, **256**, 642–645.
- Buseck P.P.** (2002) Geological fullerenes: review and analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, **203**(3–4), 781–792.
- Buseck P.P., Tsipursky S.I., Hettich R.** (1992) Fullerenes from the geological environment. *Science*, **257**, 215–217.
- Daly T.K., Buseck P.P., Williams P., Zewis C.F.** (1992) Fullerenes from a fulgurite. *Science*, **259**, 1599–1601.
- Endo M., Oberlin A., Koyama T.** (1976) High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers, *Carbon*, **14**(2), 133–135.
- Iijima Sumio** (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56–58.
- Iijima Sumio, Ichibashi T.** (1993) Single-shell carbon nanotube of 1-nm diameter. *Nature*, **363**, 603–605.
- Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N.** (1994) Fullerene-like structures in shungites and their physical properties. *Mol. Mat.*, **4**, 77–80.
- Krätschmer W., Lowell D., Lamb K., Fostiropoulos K.** (1990) Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, **347**, 354–357.
- Kroto H.W.** (1989) The role of linear and spheroidal carbon molecules in interstellar grain formation. *Ann. Phys.*, **14**(2), 169–180.
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.** (1985) C₆₀ buckminsterfullerene. *Nature*, **318**, 162–163.
- Povarennykh M.Yu.** (1997) Fullerenes as Protominerals / Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAС 1997). Abstr., 341–342.
- Povarennykh M.Yu.** (2017) 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, 46–47.
- Tennent G.** (1987) US patent 4663230 «Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same», granted 1987-05-05.
- Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Consultchi A., Rodrigues R., Castano V.M.** (2003) Naturally produced carbon nanotubes. *Chem. Phys. Letters*, **373**, 273–276.
<https://varandej.livejournal.com/836773.html>
[https://ru.wikipedia.org/wiki/Аллотропия Углерода](https://ru.wikipedia.org/wiki/Аллотропия_Углерода)

References

Askhabov A.M., Yushkin N.P. (1999) [The kvataron mechanism responsible for the genesis of noncrystalline forms of nanostructures]. *Doklady Earth Sciences*, **368**(7), 940–942.

Becker L., Bada J.L., Winas R.E., Hunt J.E., Burch T.E., French B.M. (1994) Fullerenes in the 1.85 Billion Year Old Sudbury Impact Structure. *Science*, **256**, 642–645.

- Buseck P.P., Tsipursky S.I., Hettich R.** (1992) Fullerenes from the geological environment. *Science*, **257**, 215–217.
- Buseck P.P.** (2002) Geological fullerenes: review and analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, **203**(3–4), 781–792.
- Daly T.K., Buseck P.P., Williams P., Zewis C.F.** (1992) Fullerenes from a fulgurite. *Science*, **259**, 1599–1601.
- Endo M., Oberlin A., Koyama T.** (1976) High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers, *Carbon*, **14**(2), 133–135.
- Iijima Sumio** (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56–58.
- Iijima Sumio, Ichibashi T.** (1993) Single-shell carbon nanotube of 1-nm diameter. *Nature*, **363**, 603–605.
- Kiselev N.A., Zakharov D.N.** (2001) [Electron microscopy of carbon nanotubes]. *Crystallography Reports*, **46**(4), 577–585.
- Korsakovskaya Z.Ya., Chernozatonsky L.Ya.** (1992) [Nanofiber carbon structure]. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki [Letters to Journal of Technical Physics]*, **56**, 26. (in Russian)
- Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N.** (1994) Fullerene-like structures in shungites and their physical properties. *Mol. Mat.*, **4**, 77–80.
- Krätschmer W., Lowell D., Lamb K., Fostiropoulos K.** (1990) Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, **347**, 354–357.
- Kroto H.W.** (1989) The role of linear and spheroidal carbon molecules in interstellar grain formation. *Ann. Phys.*, **14**(2), 169–180.
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.** (1985) C₆₀ buckminsterfullerene. *Nature*, **318**, 162–163.
- Larin V.N.** (2007) [Power engineering at hydrogen – myth or reality?] / *contr-tv.ru, Internet against TV, 26.04.2007*. (in Russian)
- Larin V.N., Larin N.V., Zgonnik V.A.** (2016) [Stone tubes of the Kyzylkum desert] / www.hydrogen-future.com. (in Russian)
- Marchenko L.G.** (2010) [Micro- and nanomineralogy of gold and PGE in black schists]. Almaty, 146 p. (in Russian)
- Nesterenko A.M., Kolesnik N.F., Akhmatov Yu.S., Prilutskiy O.V.** (1982) [Phase composition and structure of carbon nanoparticles synthesized by a method of thermocatalytic disproportionation of carbon monoxide]. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Metally [Izvestiya of Academy of Sciences USSR. Seriya Metals]*, **3**, 12–17. (in Russian)
- Povarennykh M.Yu.** (1996) [Fullerenes as protominerals]. *Zapiski VMO [Proceedings of Russian Mineralogical Society]*, **125**(5), 97–102 (in Russian)
- Povarennykh M.Yu.** (1997) Fullerenes as Protominerals / Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC 1997). Abstr., 341–342.
- Povarennykh M.Yu.** (1999) [Micro- and nanomineralogy. Steps on the way to the protomineral]. *Uralsky geologicheskyy zhurnal [Urals Geological Journal]*, **(6)**, 3–12 (in Russian)
- Povarennykh M.Yu.** (2017) 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, 46–47.
- Povarennykh M.Yu., Matvienko E.N.** (2015) [Development of the mineralogical and petrographical theory: Theory-systematical foundation of the natural classification of minerals and rocks and creation of the Periodical System of Minerals]. Hamburg, LAP Lambert, 117 p.
- Povarennykh M.Yu., Onoprienko V.I.** (1986) [Essence of the mineral]. *Geologicheskyy zhurnal [Geological Journal]*, **46**(5), 53–57 (in Russian)
- Povarennykh M.Yu.** (1988) [Meaning of term «surface» in study of main object of mineralogy]. In: *Teoriya mineralogii [Theory of Mineralogy]*. Leningrad, Nauka, 20–22 (in Russian)
- Radushkevich L.V., Lukyanovich V.M.** (1952) [Structure of carbon formed due to thermic decay of the carbon monoxide on an iron catalyst]. *Zhurnal fizicheskoy khimii [Journal of Physical Chemistry]*, **26**, 86–88 (in Russian)
- Ponomarchuk V. A., Kolmogorov Y. P., Ryabov V. V., Titov A. T., Moroz T. N., Semenova D. V., Pyryaev A. N., Ponomarchuk A. V.** (2013) [SR XRF study of natural micro- and nanostructured carbon from igneous rocks]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya [Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics]*, **77**(2), 203–206.
- Simakov S.K., Grafchikov A.A., Sirotkin A.K., Drozdova I.A., Lapshin A.E., Grebenshchikov E.A.** (2001) [Synthesis of Carbon Nanotubes and Fullerite Structures at PT Parameters Corresponding to Natural Mineral Formation]. *Doklady Earth Sciences*, **376**(1), 87–89.
- Slodkevich V.V., Shafranovsky G.I., Kirikov A.D., Balmasov E.L.** (1999) [Fullerenes in nature: prediction and problems of their generation and polygenesis]. *Zapiski VMO [Proceedings of Russian Mineralogical Society]*, **128**(5), 102–111 (in Russian)
- Tennent G.** (1987) US patent 4663230 «Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same», granted 1987-05-05.
- Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Consultchi A., Rodrigues R., Castano V.M.** (2003) Naturally produced carbon nanotubes. *Chem. Phys. Letters*, **373**, 273–276.
- Veretennikov B.G.** (2004) [Dzharakuduk valley – a unique paleontological monument of Uzbekistan]. *Gornyy vestnik Uzbekistana [Mining Vestnik of Uzbekistan]*, Samarkand, «Tong» (2), 90–92 (in Russian)
- Vul A.Ya., Sokolov V.I.** (2007) [Nanocarbon investigations in Russia: from fullerenes to nanotubes and nanodiamonds]. *Rossiyskie nanotekhnologii [Russian Nanotechnologies]*, **2**(3–4), 17–30 (in Russian)
<https://varandey.livejournal.com/836773.html>
https://ru.wikipedia.org/wiki/Аллотропия_Углерода

Поступила в редакцию 2 февраля 2018 г.