

ОНТОГЕНЕЗ НАИМЕЛЬЧАЙШИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЗЕМНОЙ КОРЫ – УГЛЕРОДНЫХ НАНОМИНЕРАЛОВ

М.Ю. Поваренных, Е.Н. Матвиенко, А.Г. Богданов, Т.Б. Шаталова¹

В урочище Джаракудук (пустыня Кызылкум, Узбекистан), широко известном палеонтологическими находками, в шлакообразных горных породах – метаморфически изменённых полимиктовых песчаниках – в интерстициях между зёрнами кварца и калиевого полевого шпата были найдены многослойные углеродные нанотрубки, фуллерены и фуллереноиды, образующие спутанно-волоконистые агрегаты индивидов нанометрового размера. Это первая находка углеродных нанотрубок (с внутренним диаметром ≈ 10 Å) в природе. Посредством высокоразрешающей просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, КР-спектроскопии и дифференциально-термического анализа с масс-спектрометрическим окончанием показано, что обнаруженные 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 нм), а также по количеству слоёв (от 2–3 до 40). Благодаря электронной прозрачности углеродных наноминералов при увеличении до 1 млн крат удалось провести первые исследования их онтогении – анатомии индивидов, зонарно-секториального строения и эволюции оранения, а также онтогении их спутанно-волоконистых агрегатов.

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

ONTOGENY OF CARBON NANOMINERALS, THE SMALLEST MINERAL COMPONENTS OF THE EARTH'S CRUST

M.Yu. Povarennykh¹, PhD, E.N. Matvienko², PhD, A.G. Bogdanov³, T.B. Shatalova³, PhD
¹ S.I.Vavilov Institute for the History of Science and Technology, Russian Academy of Sciences

² Fersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences,

³ Lomonosov Moscow State University

The purpose of the article is to give the reader some material on multiwall carbon nanotubes, fullerenes and fullereneoids, discovered in the The Bissekty Formation (Kyzyl Kum desert, Uzbekistan) widely known due to its paleontological site. According to the article the nanotubes found within the scoriaceous rocks (metamorphosed polymictic sandstones) in the interstitials between quartz and potassium feldspar grains form matted-fibrous aggregate of nanometer-sized particles. The authors mention that it is the first occurrence of carbon nanotubes with ≈ 10 Å inner diameter in nature. The article goes on to say that through the use of high-resolution transmitting and scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and DTA with mass-spectrometry it was proved that the discovered multiwall carbon fullerenes vary in sizes from 1–2 up to 30–50 nm in diameter, multiwall carbon nanotubes differ in diameter (from 1–3 up to 40–60 nm),

¹ Поваренных Михаил Юрьевич – к.г.-м.н., докторант Института истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН, tpovarennykh@mail.ru; Матвиенко Елена Николаевна – к.г.-м.н., учёный секретарь Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН, ematvienko@mail.ru; Богданов Анатолий Георгиевич – вед. инженер биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, angeor@list.ru; Шаталова Татьяна Борисовна – к.х.н., доцент химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, shatalovtat@gmail.com.

in length (from 7–10 up to 100–200 nm), and in the number of layers (from 2–3 up to 40). Electronic transparency of carbon nanominerals with 1M magnification made it possible to conduct the first investigations of their ontogeny, that is, anatomy of their individual particles, zonal and sectoral structure, and outer faceting development, as well as ontogeny of matted-fibrous aggregates.

Keywords: *Bissekty Formation, Kyzyl Kum Desert, ontogeny, anatomy, multiwall carbon nanotubes, fullerenes, fullerenoids, high-resolution transmitting and scanning microscopy.*

Введение. При минералого-петрографическом исследовании уникальных шлакообразных пузырчатых горных пород – пирро- и ударно-метаморфизованных песчаников из урочища Джаракудук (Кызылкумы, Узбекистан), недавно переданных нам для исследования Н.В. Лариным и В.А. Згонником, в цементе трубовидных «жерл фумарол» обнаружены многослойные углеродные нанотрубки в составе спутанно-волокнистого агрегата углеродных наноминералов – многослойных onion-like фуллеренов и фуллереноидов (барелленов, кубоидов и др.), микротрубок, микро- и нанохлопьев и аморфного углерода. Основная цель исследования – получить первые сведения об онтогении природных углеродных наноминералов и их спутанно-волокнистых агрегатов, их минеральных ассоциаций в метаморфизованных песчаниках.

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 каньонов-ячеек общей площадью 30 км², сложенных терригенными обломочными позднемиоценовыми горными породами биссектинской свиты: пестроцветное переслаивание песков, гравелитов, конгломератов и глин сеноманского яруса, которые отложились в речных палеоруслах, межозёрных палеопротоках 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 [2]. В литературе сведения об изучении вещественного состава «окаменелых стволов» Джаракудука отсутствуют. В нашей интерпретации – это шлакообразные пузырчатые горные породы, пирро- и ударно-метаморфизованные песчаники. На фотографиях в Интернете можно видеть и «каменные трубы», напоминающие жерла фумарол, и 10–15-сантиметровый слой спёкшегося песка – покровный «панцирь» их основания – в районе одного из выходов шлакообразных горных пород с трубовидными телами [20] (рис. 1–3).

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. Число публикаций, посвящённых этим любопытным объектам, к настоящему времени перевалило далеко за сто тысяч. Более сотни государственных и частных лабораторий во всем мире работают над проблемой синтеза углеродных фуллеренов и нанотрубок (а также их неуглеродных аналогов) с заранее заданными параметрами – диаметром, количеством слоев, углами хиральности и типом проводимости для нанотрубок, допированных различными химическими элементами и молекулами или покрытых ими (эндо- и экзофуллерены) [3, 6–8, 12–18].

К настоящему времени известны следующие аллотропные минеральные модификации углерода: графит, алмаз, лонсдейлит, фуллерен, нанотрубка и графен (последние



Рис. 1. Выходы шлакообразных горных пород (с «каменными трубами») в урочище Джаракудук, пустыня Кызылкум [20].



Рис. 2. Один из выходов шлакообразных горных пород (с «каменными трубами») в урочище Джаракудук, пустыня Кызылкум. Место отбора проб для исследования. Вид с квадрокоптера. Фото Н.В. Ларина, 2016.



А

Б

Рис. 3. Образцы «каменных труб» из Джаракудука, Кызылкумы. Фото Е.Н. Матвиенко (А) и из [20] (Б).

три – рентгеноаморфные). Фуллерен и нанотрубка являются полыми, состоящими из одной усеянной атомами углерода поверхности топологически родственными структурами (могут получиться одна из другой с помощью растяжения в определённых направлениях без разрывов и склеек).

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 предсказано нами в 1983 г. [5–8, 10]. Был дан перечень их возможных свойств: состоят из одной или нескольких первичных углеродных поверхностей, некристаллографические и рентгеноаморфные (не обладают свойствами кристалличности).

Фуллерены были найдены в земных условиях: в фульгуритах Колорадо, США; продуктах лесных пожаров, вызванных падением метеорита Флэксборн Ривер, США; в ударной брекчии в астроблеме Садбери докембрийского возраста (падение метеорита); в продуктах выбросов из ударного кратера микрометеорита в обшивке американского космического спутника; в глинистых морских отложениях – 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 [3, 6–8, 10, 12–18]. Углеродных нанотрубок с внутренним диаметром $\approx 10 \text{ \AA}$ до нас в природе никогда не встречали. Имеются лишь сообщения о находке углеродных субмикротрубок – в нефти действующей буровой скважины, пробуренной в Мексиканском заливе [21], в природных графитовых глобулах из магматических Pt-Ni-сульфидных руд Талнаха [11] и в шунгитовом веществе Au-Pt-сульфидных руд месторождений Бакырчик, Васильевское и Кварцитовая Горка черносланцевой формации Казахстана [4].

Нами впервые в природе были найдены углеродные нанотрубки в составе спутанно-волокнистых агрегатов, содержащих помимо них многослойные углеродные фуллерены (с внутренним диаметром $7,1 \text{ \AA}$), бареллены, микротрубки, микро- и нанохлопья и аморфный углерод в шлакообразных пузырчатых горных породах (урочище Джаракудук (Кызылкумы, Узбекистан). Содержание углеродных наноминералов здесь достигает первых процентов от общего объёма породы.

Породы слагают апикальные части небольших холмов с выступающими из них трубковидными, напоминающими жерла фумарол, постройками на поверхности земли. Они, как представляется, образуются в результате взрывоподобного, высокоактивного, с огромным выделением тепла (типа объёмного взрыва) взаимодействия глубинных трансмагматических потоков водорода, силанов (SiH_4 и Si_2H_6) и ненасыщенных углеводородов – ацетилена (C_2H_2) и этилена (C_2H_4) – с кислородсодержащими соединениями верхов литосферы. В 2015–2016 гг. выходы подобных пород были найдены В.Н. Лариным совместно с Н.В. Лариным и В.А. Згонником в пустыне Кызылкум (Узбекистан) (рис. 1–3) [9, 19]. Поля распространения таких «фумарол» овальные в плане и имеют размеры до 30–50×70–150 м. Трубковидные образования числом до первых сотен на поле имеют диаметр от первых сантиметров до полуметра и высоту от 10 см до четырёх метров. 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. 3). По вещественному составу тела представляют собой метаморфически изменённый среднезернистый равномернозернистый полимиктовый песчаник (кварц – около 70–75 %, калиевый полевошпатовый сланец – около 10–15 %, биотит – до 1–2 %). Минеральный состав цементирующей массы варьирует от зоны к зоне.

Методика исследований. Из фрагмента породы, взятого вблизи «жерла фумаролы» (рис. 3А) приготовлены прозрачно-полированные шлифы и аншлифы (из пород, в различной степени удалённых от «жерла»). При минералого-петрографическом изучении прежде всего обратил на себя внимание кварц, покрытый сетью правильно ориентированных субпараллельных трещин (в обычном магматическом, метаморфогенном или гидротермальном кварце такого не наблюдается), как будто испытавший шоковые нагрузки (но не сверху – от удара метеорита, молнии и т. п., а снизу – по-видимому, взрывного, детонационного характера) (рис. 4), а также значительные количества недевитрифицированного стекла (рис. 5). Кроме того, вблизи «жерла» метаморфически изменённый полимиктовый песчаник имеет просвечивающую в проходящем свете светло-серую матрицу, слабо анизотропную в скрещенных николях (её содержание в породе около 10 %) (рис. 6).

Для изучения углеродистого вещества в просвечивающем электронном микроскопе исходный образец метаморфически изменённого среднезернистого равномернозернистого полимиктового песчаника диспергировался ультразвуком (частота

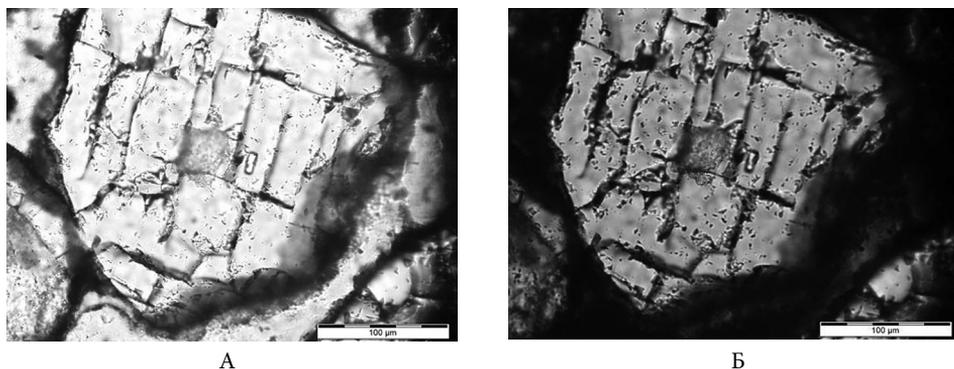


Рис. 4. Зёрна кварца со спайными трещинами, по-видимому, как результат шоковых нагрузок. А – вид в проходящем свете, Б – вид в скрещенных николях.

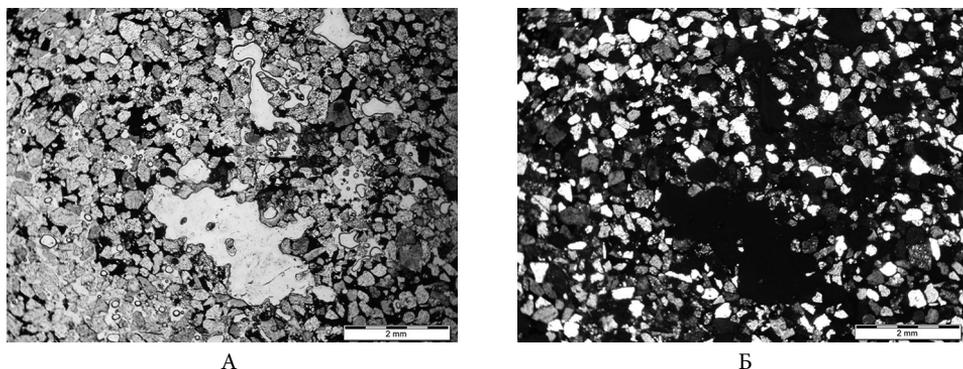


Рис. 5. Значительные количества недевитрифицированного стекла (изотропного в скрещенных николях) в метаморфизованном песчанике. А – вид в проходящем свете, Б – вид в скрещенных николях.

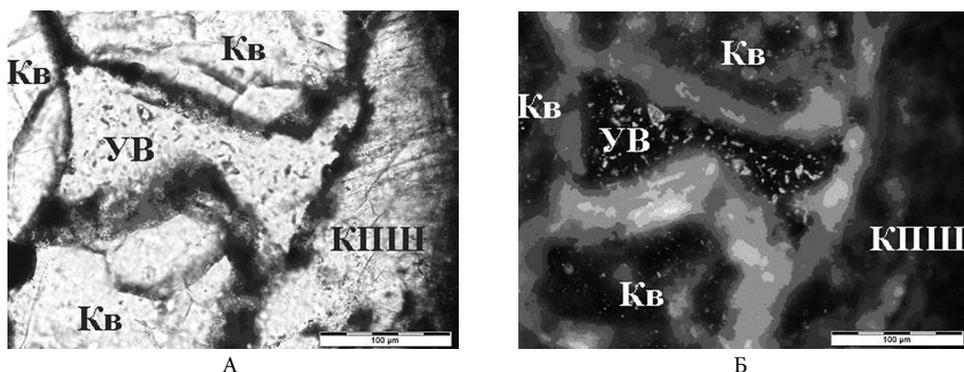


Рис. 6. Интерстиции между зёрнами кварца (Кв) и калиевого полевого шпата (КПШ) заполнены просвечивающей в проходящем свете и изотропной (до слабо анизотропной) матрицей углеродистого вещества (УВ), с включениями высокоотражающих минералов: карбидов железа, кремния, алюминия, бария, самородных металлов и интерметаллидов. А – в проходящем свете, Б – в отражённом свете.

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 высокоэнергетических электронов (в нашем случае, до 200 keV). В качестве образцов для изучения методами рамановской спектроскопии и дифференциально-термического анализа с масс-спектрометрическим окончанием использовались как дроблённые исходные породы, так и их аншлифы, а также лёгкая фракция на медных сетках с формваровой подложкой.

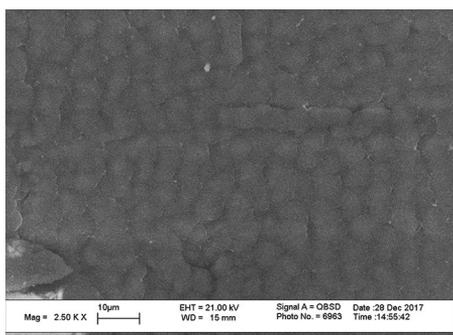
По данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп LEO SUPRA 50VP, режим низкого вакуума, съёмка во вторичных электронах и в режиме BSE при ускоряющем напряжении 20 кВ, аналитик – А.В. Кнотько, химический

факультет МГУ) и рамановской спектроскопии (конфокального рамановского микроскопа JY Horiba XPlora Jobin, диапазон от 100 до 3500 см⁻¹; аналитики А.В. Павликов, физический факультет МГУ и В.Д. Щербаков, геологический факультет МГУ), углеродистый цемент состоит из спутанно-волоконистого агрегата многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ), фуллереноидов: многослойных углеродных фуллеренов (МСУФ), барелленов (МСУБ), микротрубок (МСУМТ), микро- и нанохлопьев (УМХ и УНХ) и аморфного углерода (АУ) (рис. 7–10) [9, 19]. Это первая находка углеродных нанотрубок (с внутренним диаметром ≈10 Å), а также подобной парагенетической ассоциации углеродных наноминералов в природе.

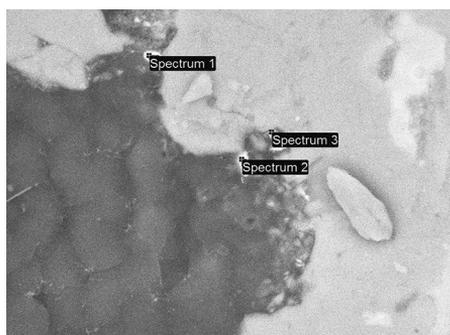
Изучение онтогении индивидов углеродных наноминералов и их агрегатов.

Первые наблюдения онтогении агрегатов индивидов углеродных наноминералов были произведены с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO SUPRA 50VP, а затем продолжены с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (рис. 7).

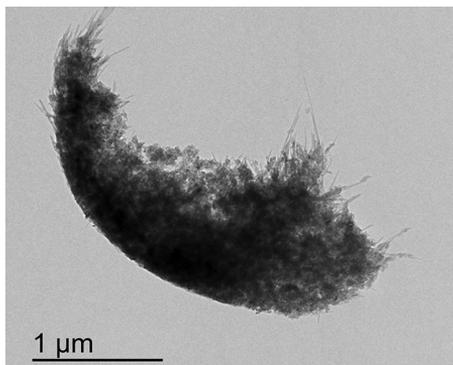
На электронных фотографиях с усиленным контрастом (рис. 7А, Б) удалось заметить, что углеродистое вещество, заполняющее интерстиции между зёрнами кварца и калиевого полевого шпата, сложено совокупностью довольно тесно прижатых друг к другу одиночных слегка продолговатой грушевидной формы глобул или гирляндами таких глобул. Ли-



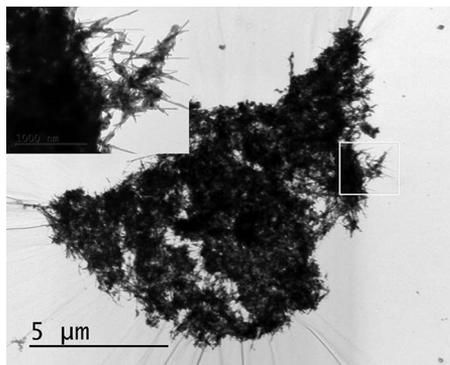
А



Б



В



Г

Рис. 7. Онтогения спутанно-волоконистых агрегатов индивидов углеродных наноминералов: МСУНТ, МСУФ и МСУБ: А – сканирующий электронный микроскоп LEO SUPRA 50VP, съёмка во вторичных электронах; Б – съёмка в обратно-рассеянных электронах BSE; В–Г – просвечивающий электронный микроскоп (JEM-1011, JEM-2100F, ускоряющее напряжение 100 и 200кV).

нейный размер этих глобул нами оценен как $5 \div 7$ микрон по длинной оси и $3 \div 5$ по короткой. При ультразвуковой диспергации исходных образцов углеродистое вещество подчас разбивается на части, состоящие из отдельных целых глобул или их остатков (рис. 7В), а также более крупные фрагменты – совокупности нескольких глобул (рис. 7Г). Глобулы отделяются друг от друга по границам, различающимся по степени своего совершенства: от визуально гладких (рис. 5В) «нанометрово-шероховатых» до визуально негладких «микронно-шероховатых» (рис. 7Г). По-видимому, заполнение внутреннего пространства глобул спутанно-волоконистым агрегатом углеродных наноминералов неравномерное, и его плотность нарастает к границе глобул, а центральные части более разрежены.

Изучение онтогенеза индивидов углеродных наноминералов стало возможным благодаря их уникальной электронной прозрачности при проведении исследований в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (JEM-1011 и JEM-2100F, снимки при ускоряющем напряжении 80, 100 и 200 кВ с номинальными увеличениями до 1 млн крат; аналитики А.Г. Богданов, биологический факультет МГУ, А.В. Егоров и Т.Б. Егорова, химический факультет МГУ). В них можно наблюдать анатомию индивидов углеродных наноминералов: зонально-секторальное внутреннее строение и эволюцию габитусов их внешнего «ограничения» (рис. 8–10).

Основные наблюдения онтогенетических особенностей индивидов углеродных наноминералов сводятся к следующему:

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

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

- 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 – $0,290 \div 0,329$, в бареллене – 0,304 и 0,38 нм (эти показатели приближаются к таковым у лонсдейлита: $a = 0,251$ нм и $b = 0,417$ нм) (см. рис. 8Д), а в слегка вытянутом фуллереноиде и бареллене – 0,35 и 0,36 нм, и 0,37 и 0,38 нм (близки к таковым у алмаза $a = 0,357$ нм) (рис. 8Е и 8З, соответственно). О возможности перехода «углеродные наноминералы → наноминералы» в результате детонационного синтеза известно, начиная с 1988 г. [3];

- заметное «ограничение» и секторальность эти заведомо рентгеноаморфные и некристаллические образования (МСУФ, МСУБ и МСУНТ) начинают приобретать примерно с 5–7 слоя (рис. 6, 7Г–Е);

- углеродные нано- и микротрубки являются замкнутыми с обеих сторон образованиями, и их внутреннее строение характеризуется непрерывающимися коаксиально вложенными друг в друга углеродными поверхностями (тип «русская матрешка», а не «свиток» или «папье-маше»);

- поскольку внутри обнаруженных углеродных микротрубок найдены наноминералы МСУНТ, МСУФ и МСУБ, можно говорить о наличии как минимум двух их последовательных генераций в спутанно-волоконистых агрегатах (рис. 8);

- благодаря электронной прозрачности углеродных наноминералов, нам удалось наблюдать совместный и близодновременный рост МСУНТ, МСУФ и МСУБ с образо-

ванием взаимных индукционных поверхностей между этими индивидами углеродных наноминералов (рис. 9Д-З) и рост слой за слоем от зародыша 2-нанометрового размера (рис. 9Д-Е);

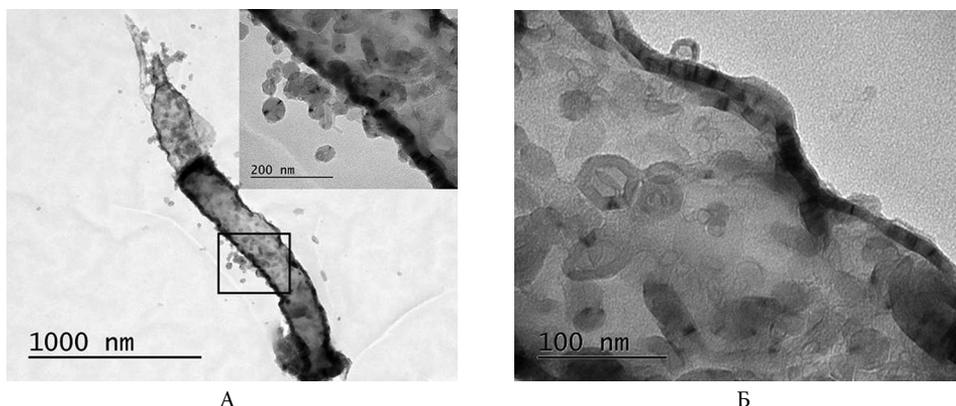


Рис. 8. Две генерации углеродных наноминералов: А и Б – углеродные многослойные микрофибриллы, содержащие внутри себя МСУНТ, МСУФ и МСУБ.

- подчас на внешней поверхности МСУНТ наблюдается 1–3 нм толщины слой аморфного углерода (рис. 9В–З), состоящий из отдельных мельчайших полых плохо оформленных индивидов-предзародышей (0,5÷1 нм, иногда до 1,5 нм в диаметре), по размерам соответствующих кватаронам [1];

- в отдельных хорошо оформленных индивидах многослойных фуллереноидов можно отметить смену габитусных форм в процессе роста. Так, на электронном фото 8В представлен индивид многослойного фуллереноида со сменой форм от усечённого кубоида к короткостолбчатой дипирамиде: $\{100\} + \{010\} + \{001\} + \{111\} \rightarrow \{111\} + \{110\}$.

Изучение включений в спутанно-волокнутом агрегате углеродных наноминералов. Кроме того, что углеродные микрофибриллы содержат внутри себя МСУНТ, МСУФ и МСУБ, нами показано (дифференциально-термический анализ с масс-спек-

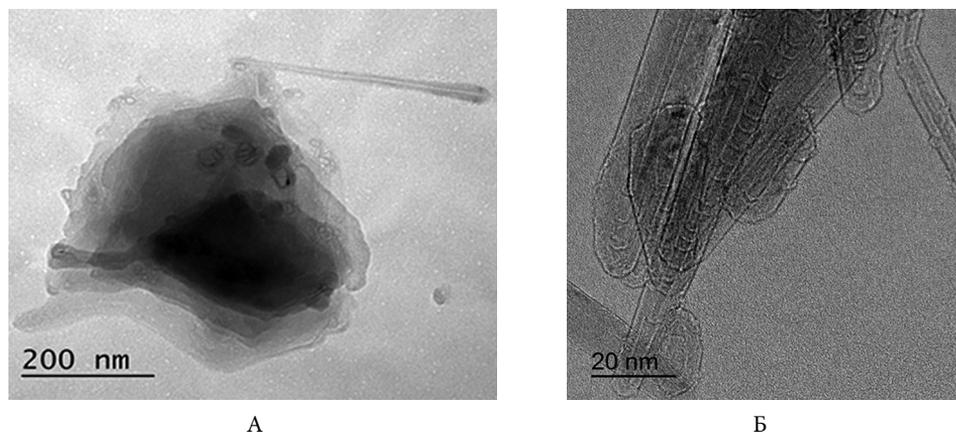


Рис. 9. А – углеродная нанотрубка с изменяющимся диаметром (от $\approx 1-5$ до 10–20 нм) в ассоциации с индивидом углеродных многослойных фуллереноидов и субмикрочлопьев; Б – видна структура роста многослойных углеродных нанотрубок – так называемая бамбуковая (bamboo-structure). Нанотрубка в правом верхнем углу изогнута на 30°.

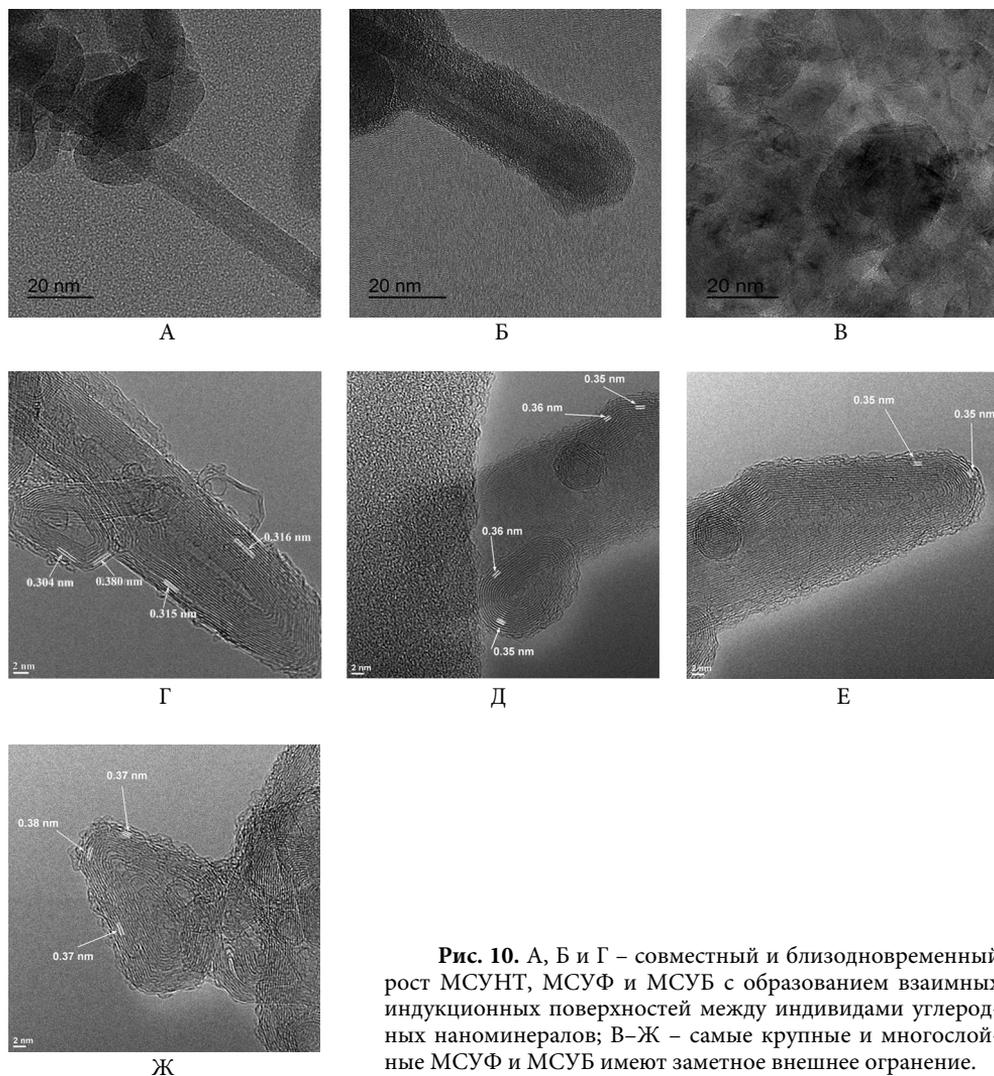


Рис. 10. А, Б и Г – совместный и близодновременный рост МСУНТ, МСУФ и МСУБ с образованием взаимных индукционных поверхностей между индивидами углеродных наноминералов; В–Ж – самые крупные и многослойные МСУФ и МСУБ имеют заметное внешнее ограничение.

трометрическим окончанием, STA 409 PC Luxx, квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aeolos NETZSCH, аналитик Т.Б. Шаталова, химический факультет МГУ), что в них заключены такие газообразные вещества, как водород, непредельные углеводороды – ацетилен и этилен, силаны, наряду с водяным паром, углекислым газом и азотом, захваченными и капсулированными в момент возникновения и роста углеродных микро- и нанотрубок.

Как же такие взрывоопасные и нестойкие в земной атмосфере газы смогли сохраниться? Ответ, как нам представляется, только один: благодаря высокоскоростному образованию и росту многослойных углеродных микро- и нанотрубок и капсулированию внутри последних, которые являются очень прочными и термостойкими образованиями. В экспериментах по дифференциально-термическому анализу с масс-спек-

трометрическим окончанием они начинали разлагаться только при температурах 400–450°C, а заканчивали – при 1200–1400°C.

Выводы. Впервые в природе найдены многослойные углеродные нанотрубки с внутренним диаметром $\approx 10 \text{ \AA}$, до сих пор известные как продукты лабораторного синтеза. Нахождение спутанно-волокнистых агрегатов углеродных нанотрубок, фуллеренов и фуллереноидов, а также содержащихся в них микронного размера индивидов карбидов железа, кремния, меди, алюминия, бария, самородных меди и цинка и их интерметаллидов, по-видимому, свидетельствует о шоковых условиях: резкой взрывной смене Р–Т-параметров, окислительно-восстановительного потенциала, крайней кратковременности минералообразующих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Асхабов А.М., Юшкин Н.П.* Кватеронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур // Доклады РАН. 1999. Т. 368, № 1. С. 84–86.
2. *Веретенников Б.Г.* Урочище Джаракудук – уникальный палеонтологический памятник в Кызылкумах // Горный вестник Узбекистана. Самарканд: «Тонг», 2004. № 2. С. 90–92.
3. *Вуль А.А., Соколов В.И.* Исследование наноуглерода в России: от фуллеренов к нанотрубкам и наноалмазам // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 3–4. С. 17–30.
4. *Марченко Л.Г.* Микро-наноминералогия золота и платиноидов в чёрных сланцах. Алматы, 2010. 146 с.
5. *Поваренных М.Ю.* Значение понятия «поверхность» при рассмотрении основного объекта минералогии / Теория минералогии. Ленинград: Наука. Лен. отд. 1988. С. 20–22.
6. *Поваренных М.Ю.* Фуллерены как протоминералы // Записки Всесоюзного Минералогического Общества. 1996. №5. С. 97–102.
7. *Поваренных М.Ю.* Микро- и наноминералогия. Шаги на пути к протоминералу // Уральский геол. журнал. 1999. № 6 (12). С. 3–12.
8. *Поваренных М.Ю.* Кристаллохимическая парадигма современной минералогии (начало XX – начало XXI в.). Что на смену? – Онтогеническая парадигма // Уральский геол. журнал. 2016. № 3 (111). С. 18–32.
9. *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.* Первые результаты исследования открытых в природных парагенезисах углеродных наноминералов – спутанно-волокнистого агрегата многослойных углеродных нанотрубок и фуллереноидов // Мат. Юбилейного съезда Российского минералогического общества. СПб. 2017. Т. 2. С. 303–306.
10. *Поваренных М.Ю., Матвиенко Е.Н.* Развитие теории минералогии и петрографии: Теоретико-системное обоснование естественной классификации минералов и горных пород и создание Периодической Системы Минералов. Gamburg: LAP Lambert, 2015. 117 с.
11. *Рябов В.В., Пономарчук В.А., Титов А.Т., Семенова Д.В.* SR XRF-исследование природного микро- и наноструктурированного углерода из магматических пород // Известия РАН. Сер. физическая. 2013. Т. 77, № 2. С. 224–228.
12. *Buseck P.P.* Geological fullerenes: review and analysis // Earth and Planetary Science Letters. 2002. 203 (3–4). P. 781–792.
13. *Buseck P.P., Tshipursky S.I., Hettich R.* Fullerenes from the geological environment // Science. 1992. V. 257. P. 215–217.
14. *Daly T.K., Buseck P.P., Williams P., Zewis C.F.* Fullerenes from a fulgurite // Science. 1992. V. 259. P. 1599–1601.
15. *Iijima Sumio.* Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56–58.
16. *Iijima Sumio, Ichibashi T.* Single-shell carbon nanotube of 1-nm diameter // Nature. 1993. V. 363. P. 603–605.
17. *Krättschmer W., Lowell D., Lamb K., Fostiropoulos K.* Solid C_{60} : a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354–357.
18. *Povarennykh M.Yu.* Fullerenes as Protominerals // Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAQ 1997). Abstr. 1997. P. 341–342.

19. Povarennykh M.Yu. The Discovery of Carbon Nanotubes in Nature as Representatives of a New Mineral Subkingdom – Nanominerals // Proc. 6-th Advances Functional Materials and Devices (AFMD 2017, Moscow). MSU. 2017. Mat. P. 46–47.

20. <https://varandey.livejournal.com/836773.html>

21. Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Consultchi A., Rodriques R., Castano V.M. Naturally produced carbon nanotubes // Chem. Phys. Letters. 2003. 373. P. 273–276.

REFERENCES

1. Askhabov A.M., Yushkin N.P. Quataronic mechanism of genesis of noncrystallographic forms of nanostructures. *Doklady Earth Sciences*. **368** (1), 84–86 (1999) (in Russian).

2. Veretennikov B.G. Djarakuduk valley – the unique paleontological monument of Uzbekistan. *Mining Vestnik Uzbrkistana*. **2**, 90–92 (Samarkand: «Tong», 2004) (in Russian).

3. Vul' A.Yak., Sokolov V.I. Nanocarbon investigations in Russia: from fullerenes to nanotubes and nanodiaminds. *Russian nanotechnologies*. **2** (3–4), 17–30 (2007) (in Russian).

4. Marchenko L.G. *Micro- and nanomineralogy of gold and platinum group metals in black schists*. 146 p. (Almaty, 2010) (in Russian).

5. Povarennykh M.Yu. Significance of the notion «surface» while considering the main mineralogical object. *Theory of mineralogy*. Pp. 20–22 (Leningrad: Nauka, 1988) (in Russian)

6. Povarennykh M.Yu. Fullerenes as protominerals. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*. **5**, 97–102 (1996) (in Russian).

7. Povarennykh M.Yu. Micro- and nanomineralogy. Steps on the way to the protomineral. *Ural'sky geol. Journal*. **6** (12), 3–12 (1999) (in Russian).

8. Povarennykh M.Yu. Crystal-chemical paradigm of the modern mineralogy (beginning of the XX – beginning of the XXI centuries). What's the next? – Ontogenic paradigm. *Ural'sky geol. Journal*. **3** (111), 18–32 (2016) (in Russian).

9. Povarennykh M.Yu., Larin V.N., Larin N.V., Zgonnik V.A., Matvienko E.N., Shatalova T.B., Egorov A.V., Egorova T.B., Savilov S.V., Bogdanov A.G., Pavlikov A.V. First results of the investigations of the discovered carbon nanominerals in natural paragenetic mineral associations – matted-fibrous aggregate of nanometer-sized individuals of multi-walled carbon nanotubes and fullereneoids. *Materials of the 200-year Jubilee Conference of the Russian Mineralogical Society*. **2**, 303–306 (Sankt-Petersburg, 2017) (in Russian).

10. Povarennykh M.Yu., Matvienko E.N. *Development of the theory of mineralogy and petrography: Theory-system approvement of the natural classification of minerals and rocks, and creation of the Periodic System of Minerals*. 117 p. (Gamburg: LAP Lambert, 2015).

11. Ryabov V.V., Ponomarchuk V.A., Titov A.T., Semionova D.V. SR XRF investigation of the natural micro- and nanostructured carbon from magmatic rocks. *Izvestiya of the Russian Academy of Sciences. Physical series*. **77** (2), 224–228 (2013) (in Russian).

12. Buseck P.P. Geological fullerenes: review and analysis. *Earth and Planetary Science Letters*. **203** (3–4), 781–792 (2002).

13. Buseck P.P., Tsipursky S.I., Hettich R. Fullerenes from the geological environment. *Science*. **257**, 215–217 (1992).

14. Daly T.K., Buseck P.P., Williams P., Zewis C.F. Fullerenes from a fulgurite. *Science*. **259**, 1599–1601 (1992).

15. Iijima Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. **354**, 56–58 (1991).

16. Iijima Sumio, Ichibashi T. Single-shell carbon nanotube of 1-nm diameter. *Nature*. **363**, 603–605 (1993).

17. Krätschmer W., Lowell D., Lamb K., Fostiropoulos K. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*. **347**, 354–357 (1990).

18. Povarennykh M.Yur. Fullerenes as Protominerals. *Fullerenes and Atomic Clusters* (IWFAС 1997). Abstr. Pp. 341–342 (1997).

19. Povarennykh M.Yur. 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. Mat. Pp. 46–47 (2017).

20. <https://varandey.livejournal.com/836773.html>

21. Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Consultchi A., Rodriques R., Castano V.M. Naturally produced carbon nanotubes. *Chem. Phys. Letters*. **373**, 273–276 (2003).