УДК 548/549.8

https://doi.org/10.21440/2307-2091-2020-1-118-132

Первая находка углеродных нано- и микротрубок и графитовых микрохлопьев в карбонатных «каменных трубах» (остров Крит, Греция)

Михаил Юрьевич ПОВАРЕННЫХ[1*],
Елена Николаевна МАТВИЕНКО[2**],
Александр Валерьевич КНОТЬКО[3***]

[1]Институт Истории естествознания и техники им. С. И. Вавилова РАН, Россия, Москва
[2]Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Россия, Москва
[3]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Аннотация

Актуальность работы обусловлена тем, что после находки в 2016 г. углеродных нанотрубок в так называемых силикатных «каменных трубах» Джаракудука (Узбекистан) стал быстро накапливаться материал об обнаружениях углеродных наноминералов в подобных объектах Казахстана, Израиля, Индии. А после подобной находки на о-ве Крит (но в карбонатных «каменных трубах») стало возможным проведение некоего обобщения для Средиземноморского района.

***Цель работы*:** выявление особенностей развития углеродной нано- и микроминерализации в карбонатных «каменных трубах» о-ва Крит в сравнении с известными ранее образцами из силикатных «каменных труб».

Методология исследования. Отобранные авторами образцы изучены с использованием оптической поляризационной (микроскоп ATAMI) и сканирующей электронной микроскопии с микродифракцией (СЭМ LEO SUPRA 50V), дифференциального термического анализа с масс-спектрометрическим окончанием (ДТА+ТГ+МС).

Результаты. В порах и кавернах пиро- и ударнометаморфизованных органогенных кальцитовых известняков в обнажении на побережье северного Крита (вблизи г. Малия, о-в Крит, Греция) с почти нацело срезанными морской эрозией карбонатными «каменными трубами» обнаружены спутанно-волокнистые агрегаты углеродных нано- и микроминералов (углеродные многослойные нано- и микротрубки, а также микрохлопья многослойных «графенов», снаружи замещаемые графитом).

Выводы. Впервые проведенное комплексное изучение углеродной нано- и микроминерализации в карбонатных «каменных трубах» о-ва Крит позволяет сделать заключение об их формировании в результате взрывной реакции силанов, входивших в состав первичного углеводородного флюида, с водно-кислородной атмосферой под земной поверхностью при высоких температурах (T > 1250 °C) и давлении (P > 40 Па).

Ключевые слова: агрегаты углеродных нано- и микроминералов, «каменные трубы», кальцитовый известняк, сканирующая электронная микроскопия.

Введение

Нами обнаружены спутанно-волокнистые агрегаты углеродных нано- и микроминералов (углеродные многослойные нано- и микротрубки, а также микрохлопья многослойных «графенов», снаружи замещаемые графитом) в порах, кавернах и зияющих трещинах пиро- и ударнометаморфизованных органогенных кальцитовых известняков – почти нацело срезанных морской эрозией «каменных трубах», обнажающихся на побережье северного Крита (поблизости от г. Малия, о-в Крит, Греция).

Отобранные авторами образцы изучены с использованием оптической поляризационной и сканирующей электронной микроскопии, методов дифференциального термического анализа с масс-спектрометрическим окончанием. Место для отбора образцов было подсказано авторам доктором геолого-минералогических наук В. Н. Лариным в 2017 г. на основании прогноза, сделанного им в развитие своей концепции внутреннего строения Земли [1–6].

Происхождение «каменных труб» В. Н. Ларин связывал в рамках своей концепции с взрывообразным взаимодействием существенно силано(Si_nH_m)-водородного (H_2)-флюида с насыщенными кислородом приповерхностными горными породами самого разнообразного состава и генезиса (осадочными, гипогенными или метаморфогенными).

Вот как В. Н. Ларин в 2005 г. описывал эти процессы: «Совершенно очевидно, что силаны не могут далеко уходить от своих источников, они быстро расходуются из-за

✉mpovarennykh@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-1074-8093
**ematvienko@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-3148-754X
***alknt@mail.ru

своей химической агрессивности... Самые поздние проявления часто бывают представлены сильно ошлакованными лавами, которые образуют *миниатюрные шлаковые конуса* (выделение курсивом здесь и далее – наше, *МЮП*; это как аналог «каменных труб», на тот момент еще не известных) и гряды... По сути, извержения происходили в виде пены с многочисленными пузырями...»

О последствиях контакта силанов с карбонатными породами: «Среди светлых известняков (а бывает – белых мраморов) появляются черные *зоны графитизации* в результате реакции: $\mathbf{CaCO_3 + Si_nH_m \rightarrow CaSiO_3 + C + H_2}$. Графит в этих зонах чрезвычайно мелкий (пылеватый) … Когда все это происходит *практически на поверхности*, то водород улетает, а углерод выпадает в виде *графитовой пыли* … Но если этот процесс идет *под экраном*, на глубине хотя бы первых километров, то я не вижу причин, которые могли бы запретить реакцию соединения углерода с водородом с образованием широкого спектра углеводородов: $\mathbf{nC + mH_2 \rightarrow C_nH_m}$ … Если же водородно-силановая струя проела себе путь наружу, то начинаются *взрывы при контакте с атмосферой*, на глубине нескольких метров и на поверхности» [1].

Это было написано задолго до наших работ, и было поразительно наблюдать предсказательную силу ларинской концепции на конкретных объектах (и, в частности, на острове Крит). Правда, нам удалось в некоторых существенных деталях дополнить в целом верно предсказанную им картину (и, надо сказать, В. Н. Ларин с радостью отреагировал на наши находки газовых включений силана $\mathbf{SiH_4}$ и дисилана $\mathbf{Si_2H_6}$ в углеродных нано- и микроминералах). Так, судя по ранее установленному нами составу газовых включений в углеродных нано- и микроминералах из сложенных метапесчаниками «каменных труб» Джаракудука (Узбекистан) [6–8], можно было предполагать, что флюид, преобразовавший толщу известняка на севере о-ва Крит в схожей геологической ситуации, будет иметь аналогичный набор компонентов и также весьма активно реагировать с водно-кислородной атмосферой вблизи земной поверхности:

$$\mathbf{(H_2 + C_2H_2 + C_2H_4 + SiH_4 + Si_2H_6) + O_2 + H_2O \rightarrow nC + C_nH_{2n+2} + mSi_2O_3}$$

(нано- и микроминералы метастабильной формы кремнезема – *кремнезана*) [7, 8].

Выходы известных ныне местонахождений так называемых «каменных труб» и «зон графитизации» в карбонатных толщах в Евразии располагаются в пределах двух субширотно простирающихся дуг неоген-четвертичной активизации альпийской складчатой зоны, обращенных выпуклой стороной на северо-восток. Северная дуга шириной около 50–100 км простирается вдоль материкового склона на севере Черного моря от Варны в Болгарии (40°21′ с. ш.) [9] через Южный берег п-ова Крым и Керченский п-ов [10], а далее – вдоль Большого Кавказского хребта через Каспийское море по Мангышлакскому порогу [11] до Шетпе в Казахстане (44°10′ с. ш.) и Джаракудука в северном Узбекистане (42°06′ с. ш.) [6–8]. Южная дуга

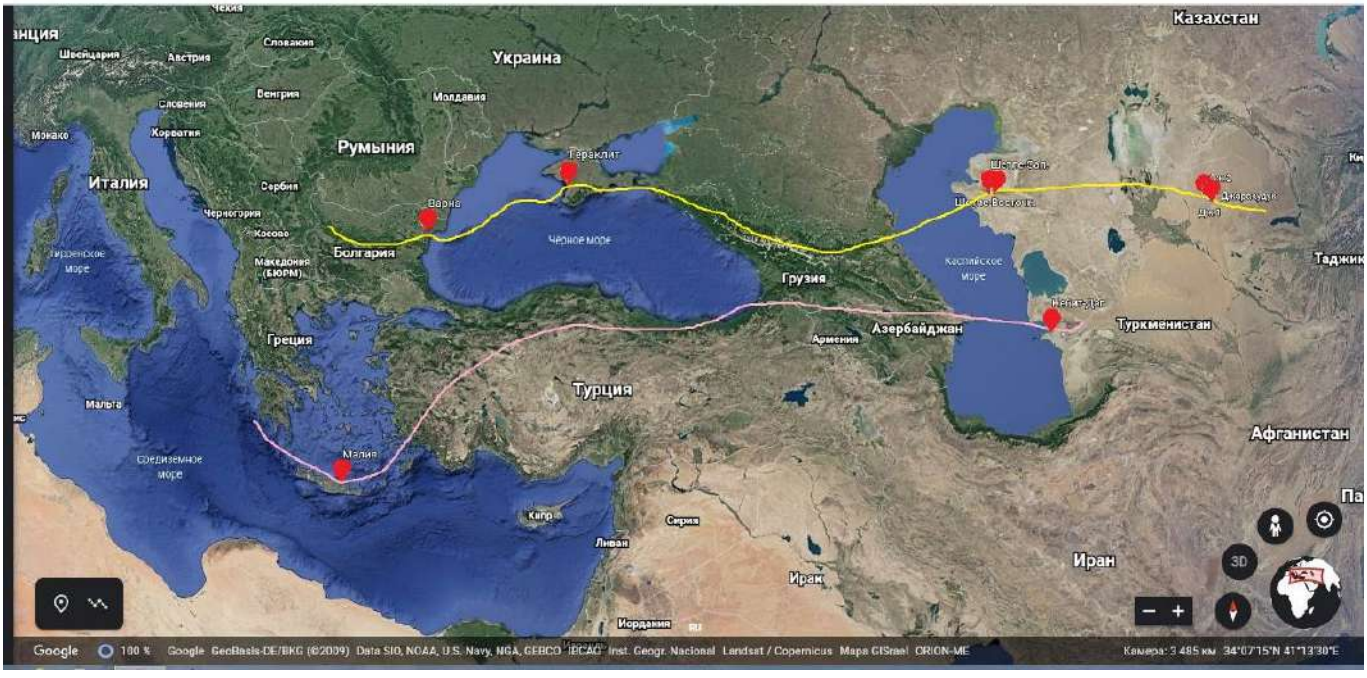


Рисунок 1. Известные ныне местонахождения выходов так называемых «каменных труб» и «зон графитизации» в карбонатных породах Евразии (красные значки) располагаются внутри дуг неоген-четвертичной активизации альпидов субширотного направления. Дуги представляется возможным наметить по точкам, находящимся на о-ве Крит, нескольких – в Южном Казахстане, Западном Туркменистане и Северном Узбекистане. Северная дуга представлена желтой линией, а южная – розовой. Рисунок скомпонован при помощи программы Google Earth.

Figure 1. Known locations of the outcrops of the so-called "stone pipes" and "graphitization zones" in the carbonate rocks of Eurasia (red icons) are located inside the arcs of the Neogene-Quaternary alpide activation of the sub-latitudinal direction. It seems possible to identify arcs at points located on Crete, some of them - in southern Kazakhstan, western Turkmenistan and northern Uzbekistan. The northern arc is displayed by the yellow line and the southern by pink. Figure is formed using Google Earth.

Рисунок 2. Местонахождение почти нацело срезанных морской эрозией «каменных труб», обнажающихся на побережье вблизи г. Малия (северный Крит, Греция) обозначено желтым значком. Рисунок сделан при помощи программы Google Earth.

Figure 2. Location of the "stone pipes" almost cut off by sea erosion and outcropped on the coast near the town of Malia (northern Crete, Greece) is indicated by a yellow icon. Figure is formed using Google Earth.

простирается вдоль северного материкового склона Эгейского моря от о-ва Крит (35°29′ с. ш.), гористого южного побережья Черного моря, хребта Малого Кавказа через Каспийское море по Апшеронскому порогу [11] до Небит-Дага в Туркменистане (35°30′ с. ш.).

Эти дуги можно наметить по точкам, расположенным на северном побережье греческого острова Крит (вблизи г. Малия) до нескольких находящихся в Южном Казахстане (полуостров Мангышлак, вблизи пос. Шетпе), Туркменистане (в районе Небит-Дага) и Узбекистане (урочище Джаракудук, по краям Мынбулакской впадины, недалеко от г. Учкудук), рис. 1.

Кроме того, местонахождения выходов так называемых «каменных труб» известны в Сирии (хребет Латакия) [12], Израиле, Индии, Новой Зеландии (бассейн Таранаки) [13], Южной Австралии (вблизи пос. Кубер-Педи) [6] и в России (на побережье Белого моря).

Объекты и методы исследования

«Каменные трубы» с о-ва Крит отличаются от других изученных нами и развившихся по силикатному субстрату (полимиктовые кварц-полевошпатовые несцементированные пески, слабосцементированные метапесчаники, хлоритовые сланцы и пр.) тем, что возникают в карбонатных породах – первично-осадочных слабометаморфизованных органогенных кальцитовых мелкозернистых известняках (рис. 2, 6). Их выходы в виде почти нацело срезанных морской эрозией труб и гребневидных выступов и трещин, разбивающих плитообразные тела, сложенные как бы «спеченным» известняковым песком ("beach rock"), обнаружены на северном побережье греческого острова Крит (пригородная часть г. Малия). Площадь распространения этих выходов на поверхности до срезания береговой линией (она, по-видимому, распространяется и под водами Эгейского моря) около 0,5 км^2. Мощность «спеченного» известнякового песка, слагающего плиты и трубы, не менее полуметра. В распределении срезанных морской эрозией труб, гребневидных выступов и трещин, разбивающих плитообразные тела, можно отметить определенную зональность: площадь с выходами труб располагается как бы внутри зон развития плитообразные тел, разбитых гребневидными выступами и трещинами (рис. 2–6).

Для того чтобы в толще известняка могли сформироваться «каменные трубы» (впоследствии срезанные морской эрозией), он обязательно должен был проходить стадию подплавления и «спекания» с последовавшей за ними «продувкой» различающимися по диаметру струями горячего углеводородного флюида. Подплавление известняка (конгруэнтное плавление, а не разложение!) возможно только при высоких температурах (T > 1250 °C) и давлении (P > 40 Па) [14], и эти параметры могут вполне достигаться при взрыве водородно-силановой смеси первичного флюида при его попадании в насыщенную кислородом среду вблизи от земной поверхности [3, 7, 8, 15].

Отобранные авторами образцы изучены с использованием оптической поляризационной и сканирующей электронной микроскопии с микродифракцией, дифференциального термического анализа с масс-спектрометрическим окончанием.

Микроскопические исследования прозрачно-полированных шлифов, приготовленных из отобранных нами образцов, проводились на оптическом поляризационном микроскопе AITAMI на кафедре петрологии геологического ф-та МГУ) (рис. 6).

Установлено, что порода представляет собой неравномернозернистый метаморфизованный органогенный кальцитовый известняк. Обнаружены перекристаллизованные фаунистические остатки двустворчатых моллюсков (пелециpод или остракод?) и фораминифер, первично арагонитовых.

Метод дифференциального термического анализа. Отобранные образцы исследовались методом ТГ+ДТА+МС (термогравиметрия + дифференциальный термический анализ + масс-спектрометрия). Нагревание раздробленных и растертых в агатовой ступке образцов проводилось в термоанализаторе Netzsch STA 449 C Jupiter в инертной среде (потоке аргона 80 мл/мин) со скоростью 10 °C/мин от 40 до 1000 °C. Отходящие в процессе нагревания газы подавались в квадрупольный масс-спектрометр Aeolos QMS 403C, сканирующий ионизированные фрагменты в диапазоне атомных масс m/z 1–101.

Наблюдалась ступенчатая потеря веса образцов: на интервале ~300–450 °C, когда происходило выделение из карбонатной матрицы атомарного углерода C^{4+} (m/z = 12) и предельного углеводорода метана CH_4 (m/z = 16), и наиболее значительная и резкая – на интервале ~700–800 °C, когда происходило разложение карбоната по реакции $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ с уходом газообразного углекислого газа CO_2 (m/z = 44), угарного газа CO (m/z = 28) и окончательным выделением предельных углеводородов – метана CH_4 (m/z = 16) и его осколка CH_3^+ (m/z = 13), этана C_2H_6 (m/z = 30) и его осколка $C_2H_5^+$ (m/z = 29), осколков пропана C_3H_8 (m/z = 44) – $C_3H_2^{5+}$ (m/z = 38), $C_3H_3^{4+}$ (m/z = 39), $C_3H_4^{4+}$ (m/z = 40), $C_3H_7^+$ (m/z = 43) и непредельных углеводородов – этилена C_2H_2 (m/z = 16), ацетилена C_2H_4 (m/z = 28) м его осколка $C_2H_3^+$ (m/z = 27) (рис. 7).

а

г

б

д

в

е

Рисунок 3. Основные элементы морфологии местонахождения с почти нацело срезанными морской эрозией «каменными трубами». а, б, в – «спеченная» корка метаморфизованного известняка (“beach rock”) с округлыми «дырками» – «трубами-жерлами фумарол» с остатками стенок труб, разделенных на плиты гребнями или зияющими трещинами (г, д, е). Фото Е. Н. Матвиенко, 2018.
Figure 3. Main elements of the morphology of the location with "stony pipes" almost entirely cut off by the marine erosion. a, b, c – “hardened” crust of metamorphosed limestone (“beach rock”) with rounded “holes” - “fumarole vents” with remains of pipe walls divided into plates by ridges or gaping cracks (d, e, f). Photo by E.N. Matvienko, 2018.

а

б

Рисунок 4. Формы, срезанные эрозией «каменных труб». а – две сближенные «дырки» диаметром 12–15 см – срезанные эрозией трубы с острыми выдающимися над поверхностью «спеченного» известняка краями – остатками стенок; б – одиночная «дырка» – труба овальной формы с отверстием 10 × 17 см. Фото Е. Н. Матвиенко, 2018.
Figure 4. “Stone pipes” forms cut by marine erosion. a - two adjacent “holes” with a diameter of 12–15 cm - pipes cut by erosion with sharp edges protruding above the surface of the “hardened” limestone — the remains of the walls; b - a single “hole” - an oval-shaped pipe with a hole of 10 -17 cm. Photo by E.N. Matvienko, 2018.

Рисунок 5. Самая большая срезанная морской эрозией «каменная труба» диаметром около 1,5 м. Фото Е. Н. Матвиенко, 2018.
Figure 5. The largest "stone pipe" cut off by marine erosion with a diameter of about 1.5 m. Photo by E.N. Matvienko, 2018.

Изученные образцы метаморфически измененного кальцитового известняка в виде примеси содержали значительные количества предельных (метан, этан, пропан) и непредельных углеводородов (этилен, ацетилен), что подтверждает наше предположение о его «продувке» горячим первичным углеводородным флюидом.

Сканирующая электронная микроскопия. По данным электронного микрорентгеноспектрального анализа (растровый электронный микроскоп LEO SUPRA 50VP, режим низкого – 40 Па азота – вакуума, во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ) аншлифов и прозрачно-полированных шлифов, приготовленных из образцов метаморфизованного кальцитового известняка, в его порах и кавернах, а также внутри псевдоморфоз кальцита по первично арагонитовым фаунистическим остаткам развиты спутано-волокнистые агрегаты углеродных нано- и микроминералов (углеродные многослойные нано- и микротрубки, а также микрохлопья многослойных «графенов», замещаемые снаружи графитом), рис. 8–13.

Наряду с многослойными «графеновыми» микрохлопьями (толщиной около 1 мкм) среди метаморфизованного известняка обнаруживаются в разной степени совершенства свернутые углеродные микротрубки (диаметром около 5–7 мкм), а иногда на их поверхности отмечаются углеродные нанотрубки с переменным внешним диаметром 300–800 нм.

Отмечаются также результаты «продувки» и селективного выщелачивания первичного арагонита (ныне кальцитизированного вещества раковин двустворчатого моллюска-пелециподы?) горячим углеводородным флюидом (рис. 8) как результат *взрывной реакции* силанов с водно-кислородной атмосферой вблизи земной поверхности: ($\mathbf{H_2}$ + $\mathbf{SiH_4}$ + $\mathbf{Si_2H_6}$ + $\mathbf{C_2H_2}$ + $\mathbf{C_2H_4}$) (состав первичного флюида, истекающего из диапировых выступов интерметаллических силицидов) + $\mathbf{O_2}$ + $\mathbf{H_2O}$ → **nC** (углеродные нано- и микроминералы) + $\mathbf{mSi_2O_3}$ (нано- и микроминералы метастабильной формы кремнезема – *кремнезана*) [9–11].

Черты геологии Средиземноморья (частично – по М. Неймайру. История Земли (1994) и В. Н. Ларину. Наша Земля (2005)

Территория Греции находится в пределах Эллинид и Балканид – двух крупных элементов Альпийской складчатой геосинклинальной области Европы. Эллиниды (сложнопостроенное покровно-складчатое сооружение) занимают большую южную и юго-западную часть страны. Они представляют звено Динаро-Таврической ветви Альпийской области; на востоке через Критскую дугу и Эгейское море соединяются со структурами Ликийского

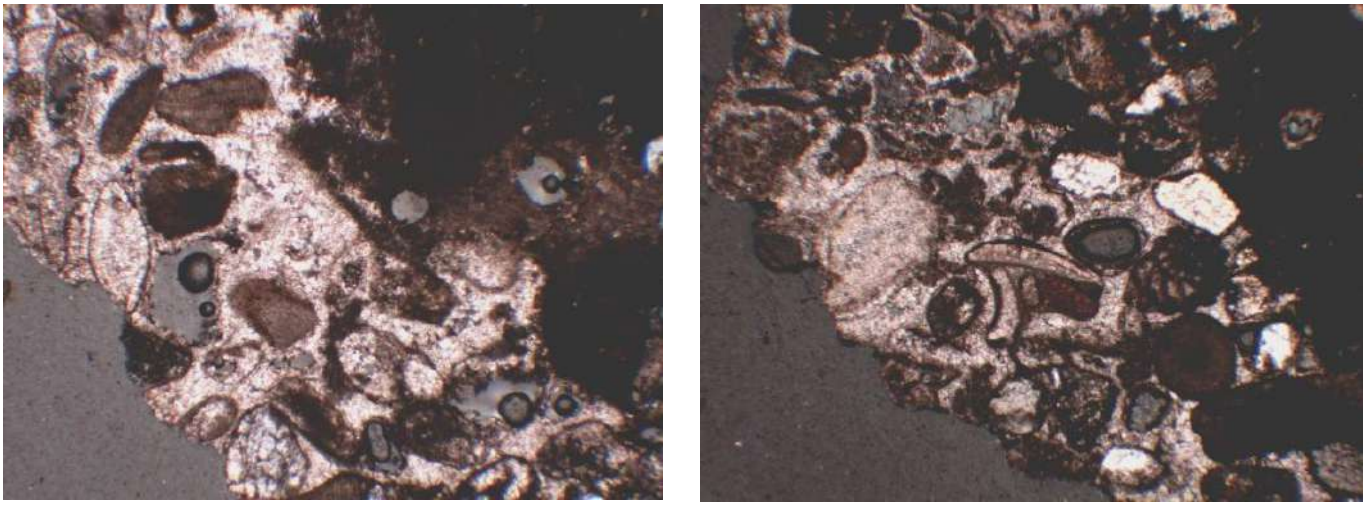


Рисунок 6. Метаморфизованный органогенный кальцитовый известняк. Видны многочисленные микритизированные биокласты мелководных фораминифер и бентосных двустворчатых моллюсков (остракод или пелеципод). Фото прозрачно-полированных шлифов (ув. X50 крат), николи скрещены.
Figure 6. Metamorphosed organogenic calcite limestone. Numerous micritized bioclasts of shallow-water foraminifers and benthic bivalve mussels (ostracods or pelecypods) are visible. Photos of transparently polished thin sections (X50 magnification), Nicoli crossed.

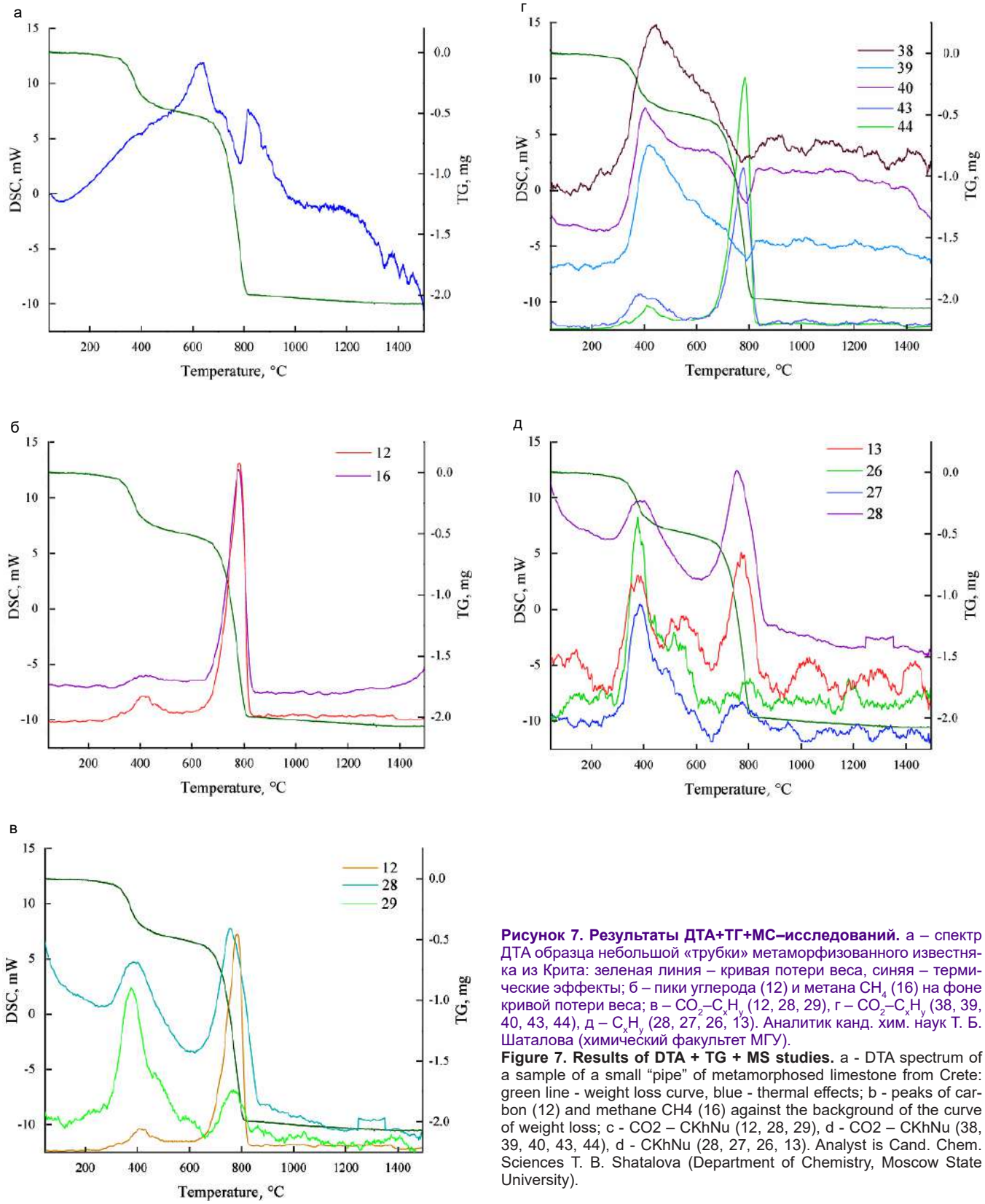
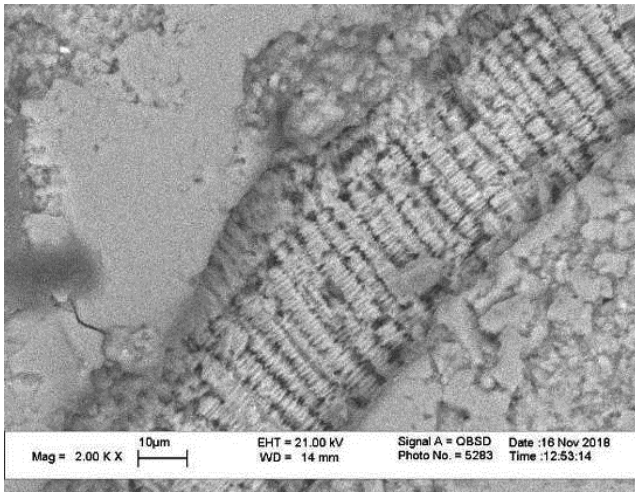


Рисунок 7. Результаты ДТА+ТГ+МС–исследований. а – спектр ДТА образца небольшой «трубки» метаморфизованного известняка из Крита: зеленая линия – кривая потери веса, синяя – термические эффекты; б – пики углерода (12) и метана CH_4 (16) на фоне кривой потери веса; в – CO_2–C_xH_y (12, 28, 29), г – CO_2–C_xH_y (38, 39, 40, 43, 44), д – C_xH_y (28, 27, 26, 13). Аналитик канд. хим. наук Т. Б. Шаталова (химический факультет МГУ).

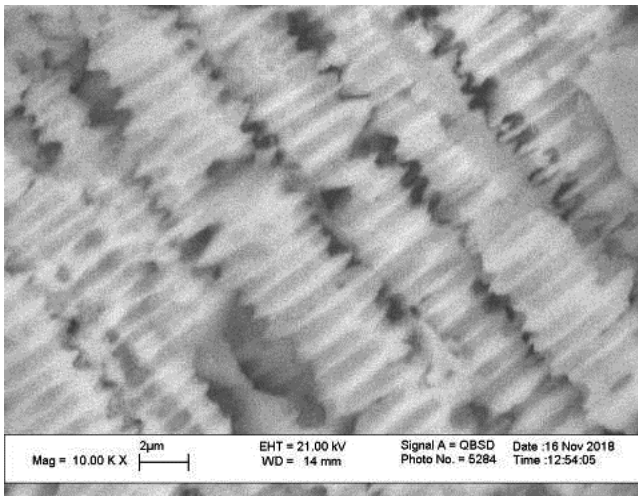
Figure 7. Results of DTA + TG + MS studies. a - DTA spectrum of a sample of a small "pipe" of metamorphosed limestone from Crete: green line - weight loss curve, blue - thermal effects; b - peaks of carbon (12) and methane CH4 (16) against the background of the curve of weight loss; c - CO2 – CKhNu (12, 28, 29), d - CO2 – CKhNu (38, 39, 40, 43, 44), d - CKhNu (28, 27, 26, 13). Analyst is Cand. Chem. Sciences T. B. Shatalova (Department of Chemistry, Moscow State University).

Тавра в Анатолии, а на северо-западе через Албанию переходят в Динариды. К Балканидам относятся Сербско-Македонский и Родопский массивы. Эллиниды и Балканиды разделены крупным тектоническим швом – Сербско-Македонским надвигом. Особое место в Эллинидах принадлежит структурам южной части Эгейского моря, которые входят в состав современной двойной островной дуги. Она состоит из Геленского (Эллинского) глубоководного желоба, Критской невулканической дуги (острова Крит, Карпатос, Родос и др.), внутридугового прогиба и Южно-Эгейской вулканической дуги с рядом вулканов (Метана, Санторин,

а



в



б

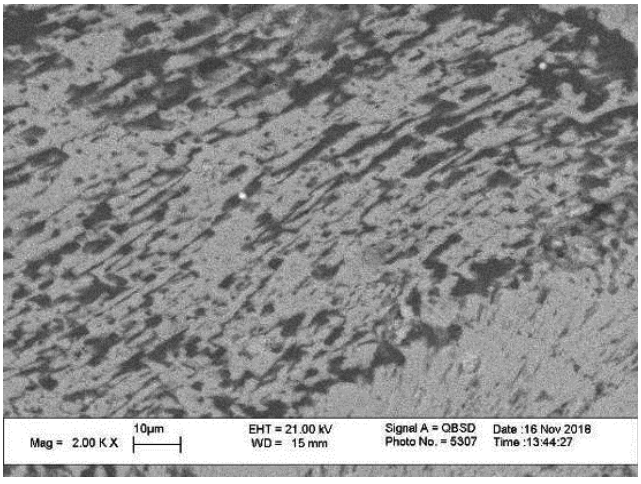
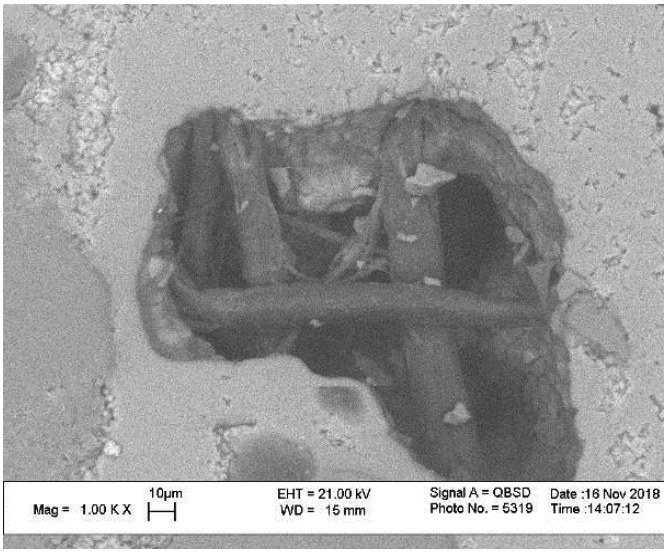


Рисунок 8. «Продувка» и селективное выщелачивание первичного арагонита (а ныне кальцитизированного вещества раковины двустворчатого моллюска-пелециподы) горячим углеводородным флюидом как результат *взрывной реакции* силанов с водно-кислородной атмосферой вблизи земной поверхности. Сканирующий электронный микроскоп LEO SUPRA 50V. Аналитик д-р хим. наук А. В. Кнотько (химический факультет МГУ).

Figure 8. "Blowing" and selective leaching of protogenic aragonite (and now the calcined material of the bivalve mussel- pelecypod shell) with hot hydrocarbon fluid as a result of an explosive reaction of silanes with an aqueous-oxygen atmosphere near the earth's surface. Scanning electron microscope LEO SUPRA 50V. Analyst is Dr. Chem. Sciences A. V. Knotko (Department of Chemistry, Moscow State University).

а



б

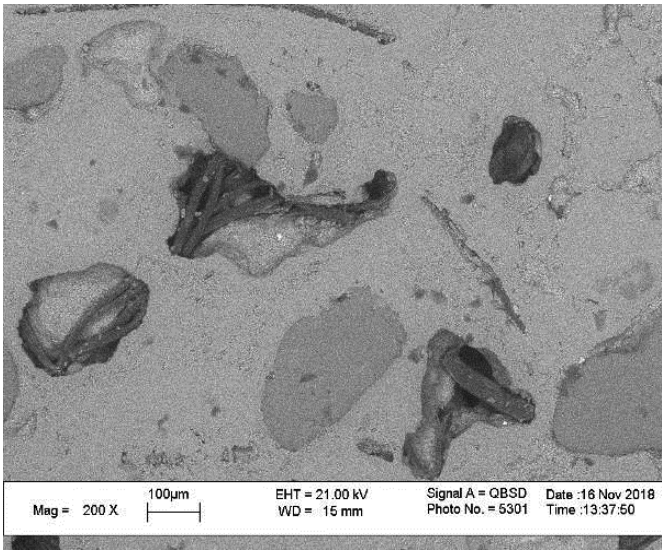
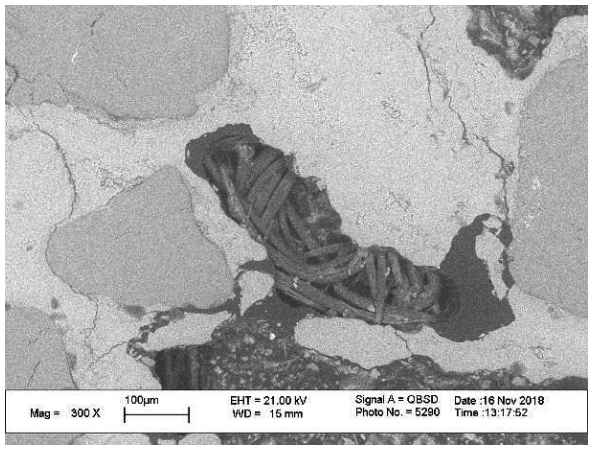


Рисунок 9. Развитие спутано-волокнистых агрегатов углеродных нано- и микроминералов (углеродные многослойные нано- и микротрубки, а также микрохлопья многослойных «графенов») в порах (а) и зияющих трещинах метаморфизованных органогенных кальцитовых известняков, а также по замещенным кальцитом первично арагонитовым фаунистическим остаткам (б).

Figure 9. Development of fibrous-matted aggregates of carbon nano- and microminerals (carbon multilayer nano- and microtubes, as well as multilayer "graphene" microflakes) in the pores (a) and gaping cracks of metamorphosed organogenic calcite limestones, as well as by calcite-replaced protogenic aragonite faunal remains (b).

а



б

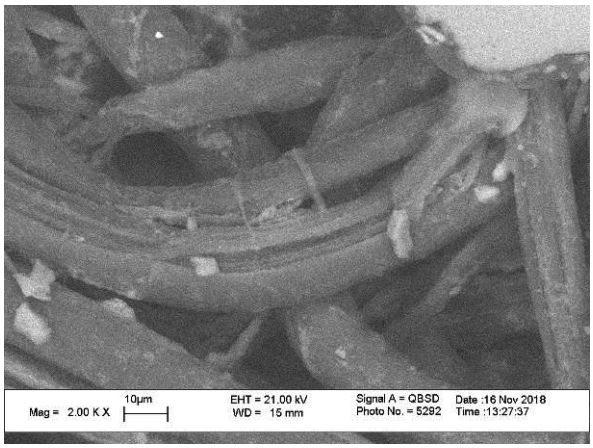
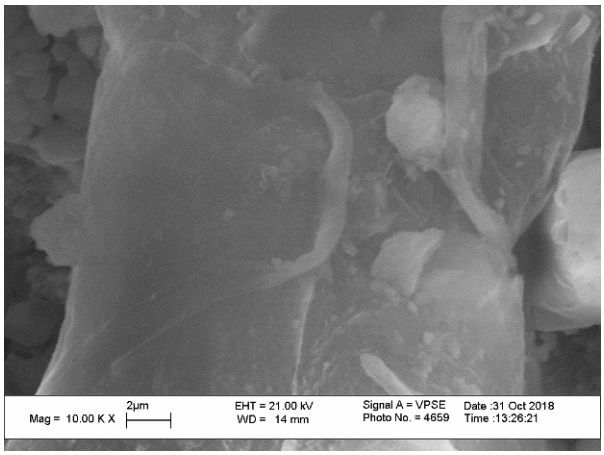


Рисунок 10. Развитие углеродных микротрубок в метаморфически измененном известняковом песке. а – «клубок» в разной степени совершенства свернутых углеродных микротрубок в поре в метаморфически измененном известняковом песке; б – деталь «а»: на поверхности микротрубок отмечаются и углеродные нанотрубки.
Figure 10. Development of carbon microtubes in metamorphically altered limestone sand. a - “tangle” of different degree folded rolled carbon microtubes in a pore in metamorphically altered limestone sand; b - detail “a”: carbon nanotubes are also noted on the surface of microtubes.

а



б

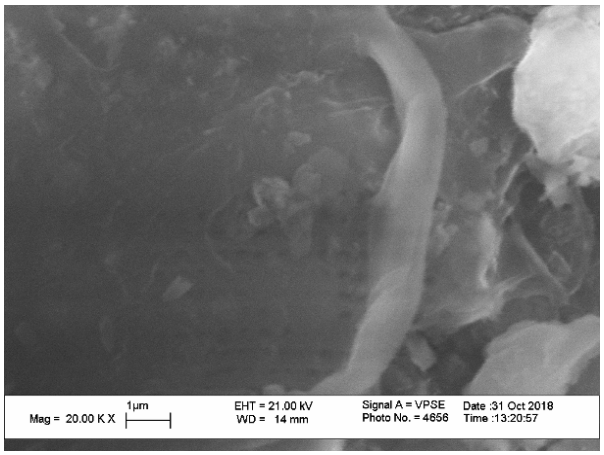
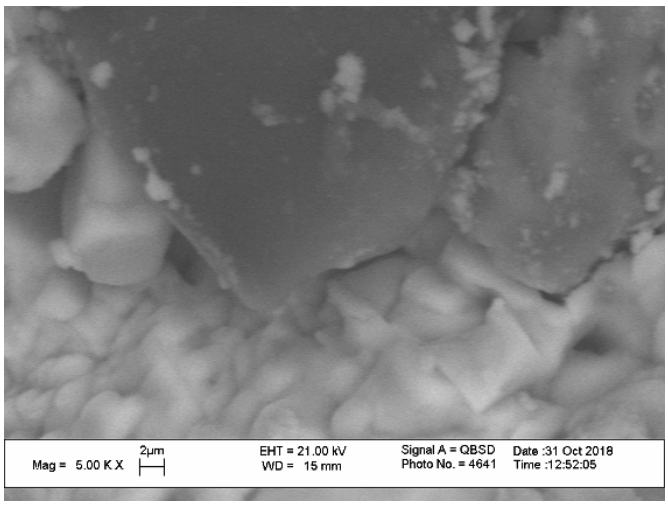


Рисунок 11. Морфология углеродных микротрубок и развитие нанотрубок на их поверхности. а – толстая многослойная углеродная микротрубка диаметром около 27 мкм с не полностью свернутыми внешними слоями; б – деталь фото «а» – «автономное» (в противоположную сторону) сворачивание внешних «графеновых» слоев в нанотрубку диаметром в сотни нм.
Figure 11. Morphology of carbon microtubes and development of nanotubes on their surface. a - a thick multilayer carbon microtube with a diameter of about 27 microns with incompletely folded outer layers; b - photo detail “a” - “autonomous” (in the opposite direction) folding of external “graphene” layers into a nanotube with a diameter of hundreds of nm.



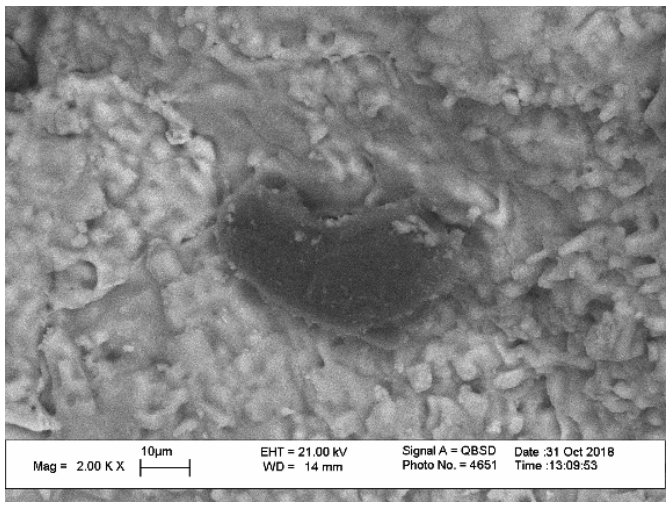


Рисунок 12. Внешний вид многослойных «графеновых» микрохлопьев (толщиной около 1 мкм) среди метаморфизованного известняка.
Figure 12. Appearance of multi-layer “graphene” microflakes (about 1 micron thick) among metamorphosed limestone.

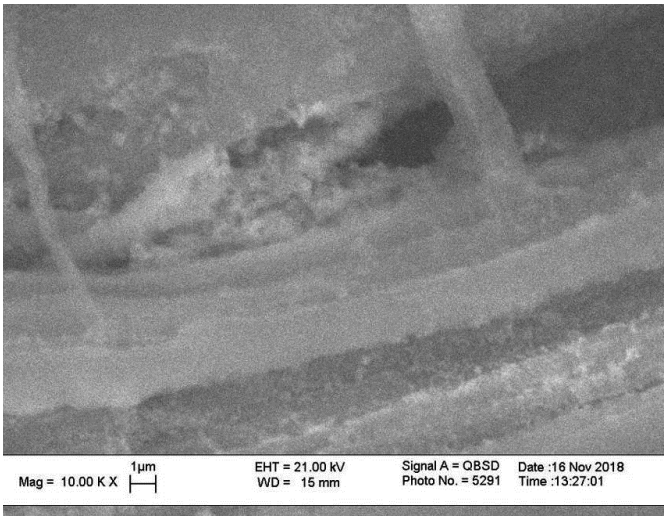


Рисунок 13. Поперечное развитие углеродных нанотрубок (с переменным диаметром 500–800 нм) по отношению к двум недосвернутым микротрубкам диаметром около 5–7 мкм.
Figure 13. Transverse development of carbon nanotubes (with a variable diameter of 500–800 nm) with respect to two not completely folded microtubes with a diameter of about 5–7 μm.

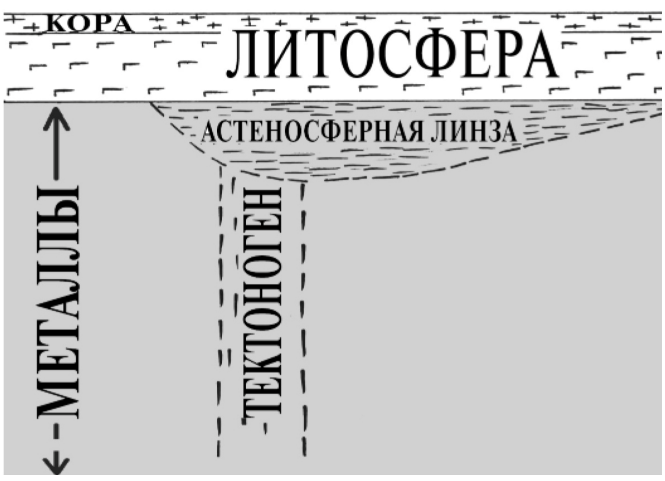


Рисунок 14. Тектоноген в рамках ларинской модели внутреннего строения Земли.
Figure 14. Tectonogen in the framework of the Larin model of the internal structure of the Earth.

Нисирос) и сольфатарных и фумарольных полей.

На островах Канидолепикколе, Унье и Сушаке (Сансего) на меловом известняке располагаются лёссовидные мелкозернистые песчаные образования мощностью более 15 м… Нет сомнения, что лёссовидные песчаники, залегающие на низком известняковом основании, непосредственно выдвигающиеся из морских волн, представляют собой отложения большой реки. Еще в самом конце делювиальной эпохи эти острова соединялись с Истрией и Далмацией. Моря, располагающегося между Ионическими островами и Грецией, в это время не существовало: в материк вдавалась только небольшая бухта: она шла между Критом и Пелопоннесом и достигала окрестностей Афин и Мегары. Море не омывало в это время южных берегов Крита и Малой Азии и не достигало современных границ Северной Африки, Палестины и Сирии. Как показывают морские отложения на острове Крит, залив простирался на восток, но он не мог обладать значительными размерами.

Согласно карте изостатических аномалий силы тяжести, убеждаемся, что единственной близкой к Атлантическому океану областью, где и сейчас активно идут геологические процессы, является Средиземноморье. Самая крупная по площади и интенсивная положительная аномалия, граничащая со столь же крупной отрицательной, расположена в Эгейском море с центром в районе вулкана Санторин. Ее значения, достигающие +100 мгл и –120 мгл, оказываются примерно в 2–3 раза больше, чем в остальных районах Средиземного моря и тем более Атлантического океана.

Средиземноморье по праву называют современной геосинклиналью, т. е. зоной, где активно протекают геологические процессы, приводящие к преобразованию земной коры. По В. Н. Ларину, причина тектономагматической активности, приводящая к формированию складчатых поясов, одна – дегазация водорода и расширение планеты, имеющие циклический характер. При этом каждый цикл начинается с процесса расширения, который препровождается более длительной дегазацией, и все завершается периодом покоя, когда происходит накопление радиогенного тепла в недрах планеты, необходимого для запуска следующего цикла … Водород считается прекрасным теплоносителем, и поэтому его потоки являются тепловыми потоками, сконцентрированными в узких зонах… При подходе потока водорода под подошву литосферы под ней формируется «тектоноген», некий объем под литосферой в верхней части металлосферы, в котором собирается концентрированный поток водорода (рис. 14). Здесь надо заметить, что в ныне общепринятой плюмтектонике именно «плюмы» соответствуют ларинским «тектоногенам» (например, в [6]).

Тектоногены проявляются в возникновении высокогорных хребтов, таких, как Альпы или Кавказ, и одновременно в формировании глубоководных впадин. Средиземноморье характеризуется необычайно высокой сейсмической, активностью (разрушительные землетрясения здесь далеко не редкость) и разнообразной вулканической деятельностью. Многим районам Средиземноморья и обрамляющим его горным сооружениям свойствен повышенный тепловой поток из недр Земли, что свидетельствует о высокой степени разогрева земной коры. Скорость вертикальных движений земной коры здесь также максимальная (до 10 мм в год).

С появлением этого потока металлы должны уплотняться в объеме тектоногена. Верхняя его граница при этом опускается вниз, и все, что располагается выше, засасывается в образовавшуюся депрессию – «зону заглатывания». Этот термин – дань геологу О. Ампфереру, который в самом начале XX в. мечтал о такой «зоне заглатывания», располагающейся «где-то внизу», справедливо полагая, что если бы она была, то это решило бы многие проблемы происхождения Альпийского складчатого пояса, но, как водится, встретил вместо

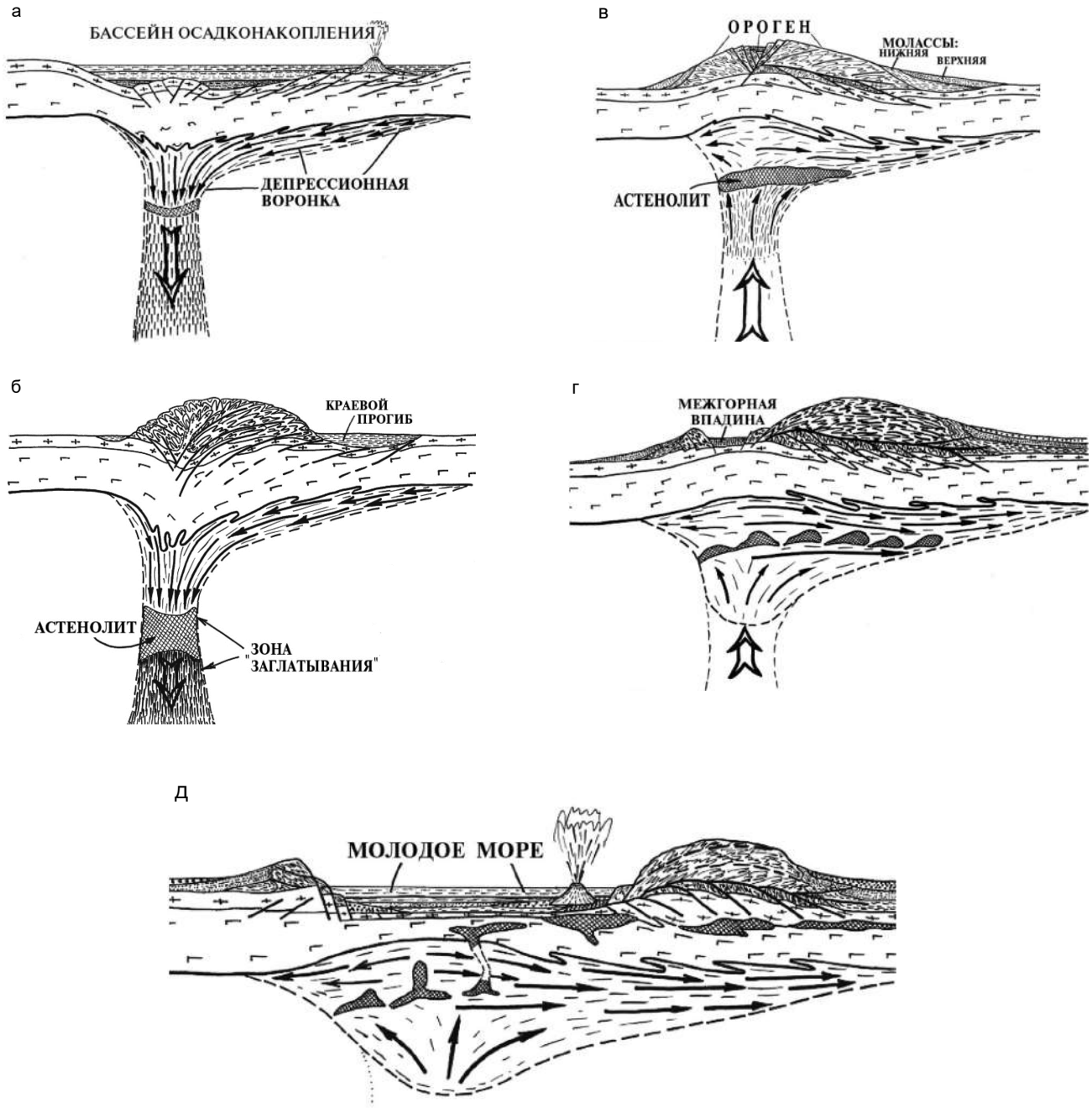


Рисунок 15. Стадия проявления активности тектоногена. а – стадия погружения и осадконакопления; б – стадия полной складчатости; в – стадия орогенная; этап воздымания орогенного свода; г – стадия орогенная; этап заложения межгорных впадин, окруженных дугами горных хребтов; д – стадия посторогенная; этап заложения внутренних морей типа Тирренского и (или) Черного.
Figure 15. Stage of occurrence of tectonogen activity. a - stage of immersion and sedimentation; b - stage of complete folding; c - orogenic stage; stage of raising the orogenic arch; g – orogenic stage; stage of laying intermountain areas surrounded by arches of mountain ranges; d – postorogenic stage; stage of inland laying of the Tyrrhenian and (or) Black seas.

понимания одни лишь насмешки. Реакцией астеносферы на это «заглатывание» должно быть формирование депрессионной воронки. Естественным следствием этих явлений на поверхности будет заложение обширного морского бассейна и накопление осадков в нем (рис. 15, а).

По мере углубления «зоны заглатывания» в депрессионной воронке устанавливаются течения, стремящиеся заполнить погружение. Это заплывание депрессионной воронки вызывает «скучивание» или «сгруживание» всего того, что лежит сверху (рис. 15, б). В связи с этим во внутренних частях осадочного бассейна, где господствует режим сжатия, осадки сминаются в складки, формируются шарьяжи, откладываются олистостромы и т. п. При этом неминуемо происходит увеличение мощности сминаемых толщ. С какого-то момента верхняя граница смятых осадков поднимается выше уровня моря, и седиментация прекращается. Подъем сминаемых осадков над уровнем моря происходит не сразу и не повсеместно, а постепенно и отдельными параллельными

грядами – кордильерами, между которыми сохраняются бассейны и продолжается накопление осадков (кстати, флиша на данной стадии развития). Кордильеры вырастают над зонами наиболее крупных надвигов (а точнее, «поддвигов»), по которым происходит сдваивание разреза. Со временем площадь кордильер увеличивается, бассейны сокращаются, и, наконец, вся внутренняя часть вздымается в виде молодого складчатого пояса... [1].

Современная геологическая активность – это отголосок длившегося сотни миллионов лет развития Средиземноморского складчатого пояса. Заложился он еще в начале рифейской эры жизни Земли, т. е. более миллиарда лет назад. Система глубинных разломов расколола ранее единую Европейско-Африканскую платформу. Вдоль разломов стали формироваться глубокие прогибы, в которых накапливались многокилометровые толщи осадков. Магматической деятельностью и горообразовательными процессами эти осадки были переработаны и превращены в гранитный слой. В конце рифейской эры геологическая активность уменьшилась, движения стали вялыми, медленными. Наступил период, когда все Средиземноморье, включая также Крым, Кавказ, Копетдаг, по характеру глубинных процессов не отличалось от расположенной севернее Европейской платформы. Эта пауза длилась около 200 млн лет. Затем с наступлением герцинского тектонического этапа, т. е. примерно 370 млн лет назад, геологические процессы вновь усилились. Возникли новые системы разломов, частично оживились старые. В пределах Средиземноморского складчатого пояса формировались тогда геологические структуры двух типов. Вдоль возникших разломов вытянулись зоны крупных прогибаний, где шло накопление мощных осадочных толщ. Геологи называют их геосинклинальными прогибами-трогами. Пространства между такими прогибами оставались относительно инертными – там крупных прогибаний не происходило. Эти межтроговые пространства именуют срединными массивами. Развитие геосинклинальных прогибов было долгим, оно продолжалось в течение всего герцинского и альпийского тектонических этапов (длительностью по 180 млн лет каждый).

Лишь относительно недавно (15–10 млн лет назад), во вторую половину неогенового периода, направленность геологических процессов стала меняться. Наступил орогенный этап развития Средиземноморского складчатого пояса (который продолжается и до настоящего времени), когда осадконакопление в геосинклинальных прогибах в большинстве случаев прекратилось. На их месте нередко начали развиваться горные хребты. По В. Н. Ларину: «… Растекание астеносферного вздутия вызвало растяжение орогенного свода. В результате сначала появились протяженные межгорные прогибы типа Рионо-Куринского на Кавказе. Но затем структурный план становится более сложным… Именно с растеканием этих куполов связано появление на орогенном этапе овальных межгорных впадин типа Венгерской, для которых характерны: утонение коры, повышенный тепловой поток, подъем астеносферы и вулканизм. При растекании наиболее крупных (и наиболее прогретых) куполов образуются

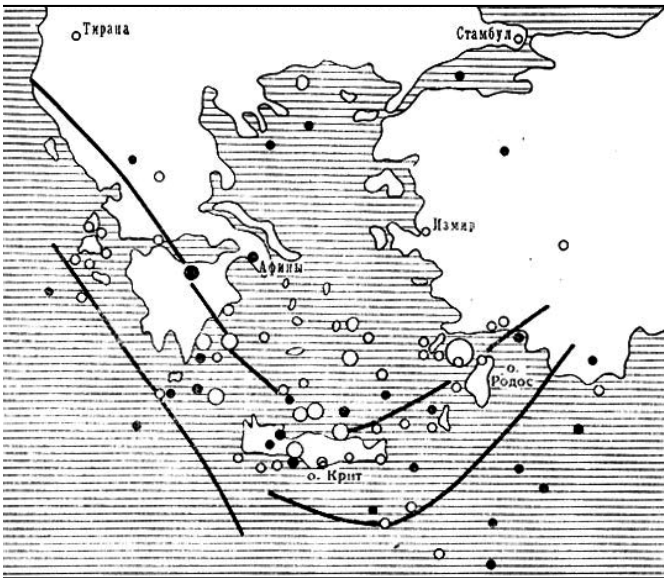


Рисунок 16. Карта эпицентров глубоких (подкоровых) землетрясений в 1901–1955 гг. (светлые кружки), в 1960–1904 гг. (темные кружки).
Figure 16. Map of the epicenters of deep (subcrustal) earthquakes in 1901–1955 (light circles) in 1960-1904 (dark circles).

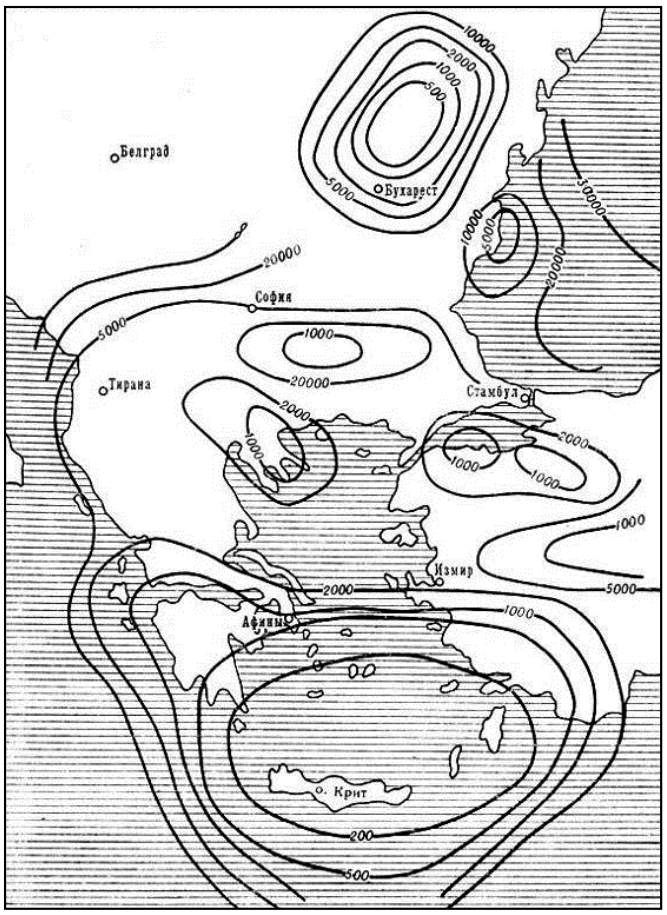


Рисунок 17. Вероятная частота землетрясений силой в 9 баллов (по Ю. В. Ризниченко и др.). Цифры – интервал времени между землетрясениями.
Figure 17. Probable frequency of earthquakes with a magnitude of 9 points (according to Yu. V. Riznichenko et al.). Numbers - time interval between earthquakes.

еще более крупные впадины типа Тирренского моря...» Срединные же массивы, ранее длительно приподнятые, в орогенный этап вели себя по-разному. Некоторые из них, например Родопский, расположенный на территории Северной Греции и Южной Болгарии, так и остались возвышенными, зато другие – Тирренский, Эгейский – настолько сильно прогнулись, что на их месте образовались еще не заполнившиеся осадками глубоководные впадины. «…Таким образом, межгорные впадины и моря средиземноморского типа являются закономерными явлениями орогенного и посторогенного этапов развития складчатых поясов.

Однако столь свойственные альпийскому циклу, они практически не проявлялись (или проявлялись очень слабо) в более ранних тектономагматических циклах… Таким образом, и Альпы, и Кавказ образовались в результате горизонтального сжатия, обусловленного поддвиганием глубинных горизонтов под центральную зону складчатого пояса…»

Современные моря Средиземноморского бассейна – это в большинстве своем опустившиеся срединные массивы. Опускание дна Средиземного моря недавно подтвердилось бурением с научно-исследовательского судна «Гломар Челленджер». Под слоем глубоководных осадков в нескольких местах обнаружены соленосные породы, образование которых происходило в мелководных условиях, т. е. когда глубоководных впадин в Средиземном море еще не было.

Таким образом, формирование глубоководных впадин и интенсивный кислый вулканизм – явления взаимосвязанные. Чем интенсивнее проявляет себя вулканическая деятельность, тем быстрее идет процесс погружения морского дна. Эгейское море представляет в этом отношении особый интерес. Опускание дна, с геологической точки зрения, началось здесь совсем недавно (в основном в четвертичный период) и протекает очень бурно, сопровождаясь его обрушением. Это неоднократно фиксировалось разрывами телеграфного кабеля, проложенного по дну Эгейского моря.

Показательно, что эпицентры глубоких землетрясений образуют четко выраженную зону, протягивающуюся из Южной Греции на Крит и затем поворачивающую к Малоазиатскому полуострову. В северной части Эгейского моря глубокофокусных землетрясений почти нет. Эта карта составлена чехословацким сейсмологом В. Парником по данным сети сейсмических станций.

Две приведенные карты эпицентров вполне определенно свидетельствуют о высокой сейсмической активности бассейна Эгейского моря и в особенности сейсмической зоны, проходящей через Пелопоннесский полуостров и острова Крит и Родос. Здесь неоднократно отмечались землетрясения силой 9 баллов.

На рис. 17 изображена карта вероятной частоты землетрясений силой 9 баллов. Видно, что на большей части Эгейского бассейна землетрясения такой силы происходят не чаще, чем один раз в 1000 лет. Однако в районе острова Крит они случаются много чаще – примерно раз в 200 лет.

Этот прогноз, основанный на сравнительно небольшом статистическом материале, как мы увидим дальше, в общем подтверждается археологическими материалами: между сейсмическими катастрофами, разрушавшими критские дворцы во II тысячелетии до н. э., был интервал в 200–300 лет.

Таким образом, все Средиземноморье, и в особенности восточная его часть, включающая бассейн Эгейского моря, принадлежит к числу наиболее геологически активных зон земного шара. И наличие дуг-полос распространения «каменных труб» (одним из примеров которых служат описанные ранее) является прямым свидетельством повышенной голоценовой флюидодинамической активности этих районов Средиземноморья (их геофизики и газонефтяные геологи называют в литературе по-разному: трубы метановой дегазации, флюидопроводящие зоны-столбы и пр.).

Выводы

Впервые проведенное комплексное изучение углеродной нано- и микроминерализации в карбонатных «каменных трубах» о-ва Крит позволяет сделать заключение об их формировании в результате взрывной реакции силанов, входивших в состав первичного углеводородного флюида, с водно-кислородной атмосферой под земной поверхностью при высоких *PT*-условиях (T > 1250°C, P > 40 Па): $(\mathbf{H_2} + \mathbf{SiH_4} + \mathbf{Si_2H_6} + \mathbf{C_2H_2} + \mathbf{C_2H_4})$(состав первичного флюида, истекающего из диапировых выступов интерметаллических силицидов) + $\mathbf{O_2} + \mathbf{H_2O} \rightarrow \mathbf{nC}$ (углеродные нано- и микроминералы) + $\mathbf{mSi_2O_3}$ (нано- и микроминералы метастабильной формы кремнезема – *кремнезана*) [9–11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларин В. Н. Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). М.: Агар, 2005. 248 с.
2. Ларин В. Н. Энергетика на водороде: миф или реальность? // Интернет против телеэкрана. contr-tv.ru. 26.04.2007. 12 с.
3. Поваренных М. Ю., Кнотько А. В., Матвиенко Е. Н. Стадии сворачивания природных многослойных «графеновых» индивидов в нано- и микротрубки: наблюдения в сканирующем и просвечивающем электронном микроскопах // Изв. УрО ВМО РАН. 2019. № 16. С. 75–87.
4. Поваренных М. Ю., Матвиенко Е. Н. Развитие теории минералогии и петрографии: теоретико-системное обоснование естественной классификации минералов и горных пород и создание Периодической Системы Минералогии. Gamburg: LAP Lambert, 2015. 117 с.
5. Поваренных М. Ю. Кристаллохимическая парадигма современной минералогии (начало XX–начало XXI в.). Что на смену? – Онтогеническая парадигма // Уральский геологический журнал. 2016. № 3 (111). С. 18–32.
6. Поваренных М. Ю., Матвиенко Е. Н., Кнотько А. В., Шаталова Т. Б. К характеристике природных углеродных наноминералов и их агрегатов урочища Джаракудук (Узбекистан) // Минералогия. 2018. № 4 (1). С. 85–97.
7. Поваренных М. Ю., Матвиенко Е. Н., Кнотько А. В., Шумянцев А. В. Опыт классификации углеродных фуллеренов, фуллереноидов, нанотрубок, графенов и их неуглеродных аналогов как представителей нового подцарства минералов – кавикластов (наноминералов) // Геология и минеральные ресурсы. 2019а. № 2. С. 3–7.
8. Поваренных М. Ю., Матвиенко Е. Н., Кнотько А. В., Шумянцев А. В. Опыт классификации углеродных фуллеренов, фуллереноидов, нанотрубок и графенов как представителей нового подцарства минералов – кавикластов (наноминералов) // Органическая минералогия: материалы V Рос. совещ. с междунар. участием (7–10 окт. 2019 г.). Пущино: ИФХиБПП РАН, 2019б. С. 71–76.

9. De Boever E., Birgel D., Thiel V., Muchez P. , Peckmann J., Dimitrov L., Swennen R. The Formation of Giant Tubular Concretions Triggered by Anaerobic Oxidation of Methane as Revealed by Archaeal Molecular Fossils (Lower Eocene, Varna, Bulgaria) // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2009. Vol. 280. P. 23–36.
10. Лукин А. Е., Шестопалов В. М. От новой геологической парадигмы к задачам региональных гелолого-геофизических исследований // Геофизический журнал. 2018. Т. 40, № 4. С. 3–72.
11. Путанс В. А., Мерклин Л. Р., Зеленин Е. А. Проявление современных тектонических событий в структуре позднечетвертичных осадков Среднего Каспия // Успехи современного естествознания. 2018. № 4. С. 139–144. https://doi.org/10.17513/use.36738
12. Steven A., Bowman C. G. G. Regional seismic interpretation of the hydrocarbon prospectivity of offshore Syria//
URL:https://www.researchgate.net/publication/228836049_Regional_seismic_interpretation_of_the_hydrocarbon_prospectivity_of_offshore_Syria
13. Singh D., Kumar P. C., Sain K. Interpretation of gas chimney from seismic data using artificial neural network: A study from the Maari 3D prospect of Taranaki basin, New Zealand // Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2016. Vol. 36. P. 339–357. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.10.039
14. Спивак А. В., Дубровинский Л. С., Литвин Ю. А. Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10–22 ГПа: значение для генезиса сверхглубинных алмазов // ДАН. 2011. Т. 439, № 6. С. 803–806. https://doi.org/10.2205/2011NZ000220
15. Lepeshkin S. V., Baturin V. S., Uspenskii Yu. A., Oganov A. R. Method for Simultaneous Prediction of Atomic Structure and Stability of Nanoclusters in a Wide Area of Compositions // J. Phys. Chem. Lett. 2019. Vol. 10. P. 102–106. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b03510

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2020 года

УДК 548/549.8 https://doi.org/10.21440/2307-2091-2020-1-118-132

The first find of carbon nano- and microtubes and graphite microflakes in carbonate "stone pipes" (island of Crete, Greece)

Mikhail Yur'evich POVARENNYKH[1*],
Elena Nikolaevna MATVIENKO[2**],
Aleksandr Valer'evich KNOT'KO[3***]

[1]S. I. Vavilov Institute for the History of Science and Technology of RAS, Moscow, Russia
[2] Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia
[3] M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Annotation

Relevance of the work. After finding carbon nanotubes in the so-called silicate "stone pipes" of Dzharakuduk (Uzbekistan) in 2016, we quickly began to accumulate material about discovering carbon nanominerals in similar objects in Kazakhstan, Israel, and India. And after a similar find on the island of Crete (but in carbonate "stone pipes"), it became possible to conduct some generalization for the Mediterranean region.

***Purpose of the work*:** identification of the features of the development of carbon nano- and micromineralization in the carbonate "stone pipes" of the island of Crete in comparison with previously known samples from silicate "stone pipes".

Methodology. The samples selected by the authors were studied using optical polarization (ATAMI microscope) and scanning electron microscopy with microdiffraction (SEM LEO SUPRA 50V), differential thermal analysis with mass spectrometric termination (DTA + TG + MS).

Results. In the pores and caverns of pyro- and shock-metamorphosed organogenic calcite limestones in the outcrop on the coast of northern Crete (near Malia, Crete, Greece), some fibrous-diverse aggregates of carbon nano- and microminerals (carbon multilayer nano- and microtubes, as well as microflakes of multilayer "graphenes"externally replaced by graphite) with carbonate "stone pipes" almost completely cut off by sea erosion.

Conclusions. The first comprehensive study of carbon nano- and micromineralization in the carbonate "stone pipes" of Crete Island allows us to conclude that they are formed as a result of the explosive reaction of silanes that were part of the primary hydrocarbon-like fluid with an aqueous-oxygen atmosphere below the earth's surface at high temperatures (T> 1250 ° C) and pressure (P> 40 Pa).

Keywords: aggregates of carbon nano- and microminerals, "stone pipes", calcite limestone, scanning electron microscopy.

REFERENCES

1. Larin V. N. 2005, *Nasha Zemlya (proiskhozhdeniye, sostav, stroyeniye i razvitiye iznachal'no gidridnoy Zemli)* [Our Earth (origin, composition, structure and development of the originally hydride Earth)], Moscow, 248 p.
2. Larin V. N. 2007, *Energetika na vodorode: mif ili real'nost'? Internet protiv teleekrana* [Hydrogen-fueled energy: myth or reality? Internet vs. TV], contr-tv.ru. 12 p.
3. Povarennykh M. Yu., Knotko A. V., Matvienko E. N. 2019, Stages of folding natural multilayer "graphene" individuals into nano- and microtubes: observations in scanning and transmission electron microscopes. *Izvestiya UrO VMO RAN* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences], No 16. Pp. 75–87. (*In Russ.*)
4. Povarennykh M. Yu., Matvienko E. N. 2015*, Razvitiye teorii mineralogii i petrografii: teoretiko-sistemnoye obosnovaniye yestestvennoy klassifikatsii mineralov i gornykh porod i sozdaniye Periodicheskoy Sistemy Mineralogii* [Development of the theory of mineralogy and petrography: a system-theoretical justification for the natural classification of minerals and rocks and the creation of the Periodic Mineralogy System]. Gamburg: LAP Lambert. 117 p.
5. Pokrovnykh M. Yu. 2016, Crystal-chemical paradigm of modern mineralogy (beginning of XX – beginning of XXI century). What is replacing? - Ontogenetic paradigm. *Ural'skiy geologicheskiy zhurnal* [Uralian Geological Journal], No 3 (111). Pp. 18–32. (*In Russ.)*
6. Povarennykh M. Yu., Matvienko E.N., Knotko A.V., Shatalova T. B. 2018, Characteristic of natural carbon nanominerals and their aggregates from the Dzharakuduk area (Uzbekistan). *Mineralogiya* [Mineralogy], No 4 (1). Pp. 85–97. (*In Russ.)*
7. Povarennykh M. Yu., Matvienko E.N., Knotko A.V., Shumyantsev A.V. 2019, Experience in classifying carbon fullerenes, fullerenoids, nanotubes, graphenes and their non-carbon analogues as representatives of the new subdomain of minerals - caviclasts (nanominerals). *Geologiya i mineral'nyye resursy* [Geology and Mineral Resources], No 2. Pp. 3–7. (*In Russ.)*
8. Povarennykh M. Yu., Matvienko E.N., Knotko A.V., Shumyantsev A.V. 2019, *Opyt klassifikatsii uglerodnykh fullerenov, fullerenoidov, nanotrubok i grafenov kak predstaviteley novogo podtsarstva mineralov – kaviklastov (nanomineralov)* [Experience in classifying carbon fullerenes, fullerenoids, nanotubes and graphenes as representatives of the new subdomain of minerals - caviclasts (nanominerals)]. Organic Mineralogy: Proceedings of V Russian meeting with international participation, p. 71–76.
9. De Boever E., Birgel D., Thiel V., Muchez P. , Peckmann J., Dimitrov L., Swennen R. 2009, The Formation of Giant Tubular Concretions Triggered by Anaerobic Oxidation of Methane as Revealed by Archaeal Molecular Fossils (Lower Eocene, Varna, Bulgaria). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. Vol. 280. P. 23–36.

✉mpovarennykh@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-1074-8093
**ematvienko@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-3148-754X
***alknt@mail.ru

10. Lukin A.E., Shestopalov V.M. 2018, From the new geological paradigm to the tasks of regional geological and geophysical studies. *Geofizicheskiy Zhurnal* [Geophysical Journal], vol. 40, No 4. Pp. 3–72. (*In Russ.)*
11. Putans V. A., Merklin L. R., Zelenin E. A. 2018, Occurrence of modern tectonic events in the structure of the Late Quaternary sediments of the Middle Caspian. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya* [Advances in current natural sciences], No 4. Pp. 139–144. (*In Russ.)* https://doi.org/10.17513/use.36738
12. Steven A., Bowman C. G. G.
URL:https://www.researchgate.net/publication/228836049_Regional_seismic_interpretation_of_the_hydrocarbon_prospectivity_of_offshore_Syria
13. Singh D., Kumar P. C., Sain K. 2016, Interpretation of gas chimney from seismic data using artificial neural network: A study from the Maari 3D prospect of Taranaki basin, New Zealand. Journal of Natural Gas Science & Engineering. Vol. 36. P. 339–357. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.10.039
14. Spivak A. V., Dubrovinsky L. S., Litvin Yu. A. 2011, Congruent melting of Ca-carbonate in a static experiment at 3500 K and 10–22 GPa: significance for the genesis of superdeep diamonds. *Doklady Akademii nauk* [Doklady Earth Sciences], vol. 439, No 6. Pp. 803–806. (*In Russ.)* https://doi.org/10.2205/2011NZ000220
15. Lepeshkin S. V., Baturin V. S., Uspenskii Yu. A., Oganov A. R. 2019, Method for Simultaneous Prediction of Atomic Structure and Stability of Nanoclusters in a Wide Area of Compositions. J. Phys. Chem. Lett. Vol. 10. P. 102–106. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b03510

The article was received on February 28, 2020