

УДК 552.164; 543.42; DOI 10.21455/gr2016.2-1

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ШУНГИТА В ЗОНЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОДВИЖКИ

© 2016 г. Ю.А. Морозов¹, С.С. Букалов², Л.А. Лейтес²

¹ Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

Тектонические зеркала скольжения, принимаемые в качестве свидетельства сейсмогенной динамической подвижки, аналитически исследованы в образцах карельского шунгита двумя разными методами – методом электронно-зондовой рентгеноסקопии и методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Выявлено существенное изменение состава субстрата в пленке зеркала скольжения с выносом легко растворимых и быстро разрушаемых минеральных фаз (кварц, полевые шпаты), а также значительное увеличение концентрации углеродного вещества, которое в ходе подвижки переходит в высокоплотную модификацию стеклоуглерода. Установлено, что реакция перехода углерода из исходного состояния в стеклоуглерод развивалась при температурах 1450–1650 °С; допускается, что эти температуры достигались за счет фрикционного разогрева.

На основе экспериментальных данных по стеклоуглероду отмечается вероятность существенного уменьшения его прочностных свойств в названном температурном диапазоне, в результате чего создаются условия механической неустойчивости в разломе и облегченной подвижки по нему.

Ключевые слова: шунгит, зеркало скольжения, динамическая подвижка, механическая неустойчивость.

Введение

Минерально-текстурные преобразования в зонах динамической подвижки до сих пор остаются малоизученными, хотя их исследования важны с двух точек зрения. С одной стороны, они необходимы для оценки влияния деформации на процессы вещество-химических изменений, а с другой – для изучения условий возникновения и механизмов реализации механической неустойчивости в породе при сейсмогенном сдвиговом скольжении по разлому. Подобного рода исследования и по сути проблем и по методам изучения неизбежно попадают в область междисциплинарных, объединяющих задачи структурной геологии и сейсмотектоники, петрологии и геомеханики, трибо- и кристаллохимии. Исследователи, ведущие работы в этом направлении, имеют опыт изучения кварцсодержащих пород [Power, Tullis, 1989; Di Toro, Goldsby, Tullis, 2004], карбонатных и глинистых разностей [Siman-Tov et al., 2013; Jacobs, Evans, Kolesar, 2006], некоторых полиминеральных образований [Richard et al., 2014]. Для отдельных типов пород недавно получены интересные результаты при их анализе на наноуровне [Веттегрень и др., 2011; Соболев и др., 2012; 2015]. Вовлечение в аналитику углеродсодержащих пород, таких как шунгиты¹, которые претерпели воздействие быстрой динамической подвижки природного характера, расширяет круг исследуемых пород и прибавляет новые знания о характере происходящих в них механохимических преобразований на микро- и наноуровне.

¹ Шунгиты – образованные из органических донных отложений (сапропеля) породы с высоким содержанием углеродного вещества, находящегося на метаантрацитовый стадии углефикации [Филиппов, 2002].

Авторами исследовались образцы карельского шунгита, содержащие дискретные поверхности так называемых тектонических зеркал скольжения с линейной бороздчатостью (рис. 1), которые традиционно считаются следствием динамической подвижки при сейсмических скоростях скольжения (см., например, [Engelder, 1974; Pover, Tullis, 1989; Fondriest et al., 2013] и др.). Исследованные образцы были отобраны в карьере Зажогинского месторождения, находящегося в пределах Онежского синклинория, где основные объемы шунгитового вещества “стратиграфически приурочены к верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя” [Атлас..., 2007, с.6]. Считается, что уровень преобразования шунгитоносных пород лежит в пределах зеленосланцевой фации метаморфизма до 350 °С, а изменение шунгитового вещества в них достигает метаантрацитовый стадии углефикации [Филиппов, 2002].

Минеральный состав шунгитов хорошо изучен [Филиппов, 2002; Биске, 2010, 2012; Садовничий, Рожкова, 2014]. Помимо углеродного вещества, объемное содержание которого в нескольких выделяемых разновидностях варьирует от 10–20 % до 45–80 %, шунгиты содержат кварц, калиевый полевой шпат, чешуйчатые силикаты (хлорит, мусковит, эпидот, биотит), пирит и некоторое количество акцессорных минералов (халькопирит, сфалерит, галенит, рутил, апатит, циркон, кальцит и др.).

До сих пор нет однозначного ответа на вопрос о том, к какой аллотропной модификации углерода относится шунгитовое вещество. По мнению одних исследователей, это аморфная модификация [Резников, Полеховский, 2000]; другие же считают, что “углерод шунгитов не является просто аморфным углеродом, а представляет собой смесь разнообразных углеродных аллотропов, чьи небольшие решётки соединены аморфным углеродом” [Горштейн, Барон, Сыркина, 1979]. Ряд исследователей, подчеркивая некристаллическое состояние шунгита, относят его либо к природному стеклоуглероду [Холодkevич, Березкин, Давыдов, 1999], либо к фулереноподобной модификации [Ковалевский, 1994, 2009]. Оживленная дискуссия по этому поводу продолжается и в настоящее время (см., например, [Ковалевский, 2009; Филиппов, 2011]).

Авторами данной статьи с использованием электронно-зондовой рентгенофлуоресценции и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) были аналитически исследованы две разновидности образцов шунгита – исходная порода (основная матрица) и пленка зеркала скольжения, обозначенные на рис. 1 как МАТ и БЛЕСК.

Визуально массивная, афонитовая, микрозернистая, часто со скорлуповато-раковистым изломом и тонкими прожилками, выполненными кварцем и сульфидами, основная матрица изученных образцов (рис. 1, а, разность МАТ) имеет темно-серый

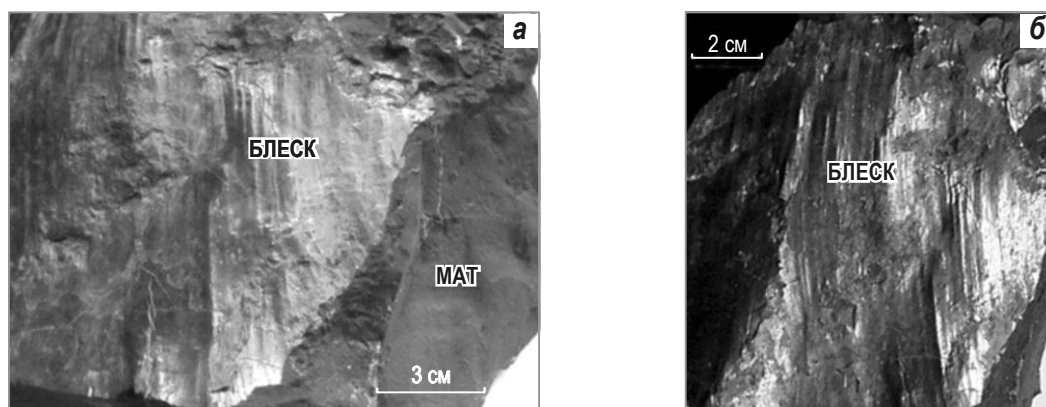


Рис. 1. Фотографическое изображение поверхности образца шунгита: а – общий вид, б – фрагмент. МАТ – обозначение основной матрицы шунгита, БЛЕСК – пленки зеркала скольжения

матовый оттенок и резко контрастирует с линейно-бороздчатыми блестящими поверхностями зеркал скольжения металлически-стального оттенка (рис. 1, б, разность БЛЕСК), которые местами тонированы “бронзовым” налетом сульфидов, привнесенных гидротермальными растворами.

Результаты электронно-зондовой рентгеноסקопии образцов

Валовый и элементный составы исходной матрицы и пленки зеркала скольжения образца шунгита были изучены в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН методом электронно-зондовой рентгеноסקопии. Исследования проводились на растровом электронном микроскопе *JSM-U3* фирмы *JEOL* (Япония) с приставкой для цифрового сканирования корпорации *GETAC* и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром *WinEDS* с разрешением 200 Å.

Микроскопически исходная матовая разность МАТ представляет собой массивную, достаточно однородную матрицу, образованную зернами кварца и вышеуказанных минералов, которые окружены тонкодисперсным шунгитовым веществом (рис. 2).

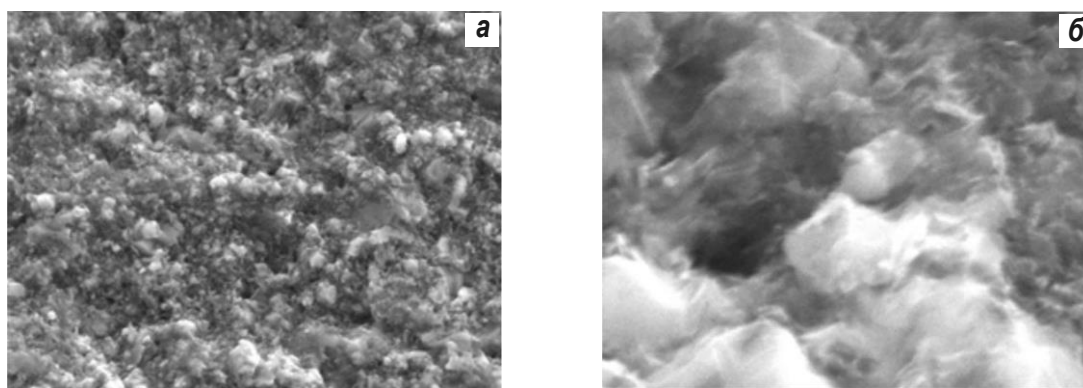


Рис. 2. Микрофотография структуры массивной матрицы шунгита (МАТ) при разрешении 30 мкм (а) и 3 мкм (б). Субстрат шунгитового вещества отображается темными тонами, зерна кварца – светлыми

Элементный состав шунгитовой матрицы был определен на двух участках образца (I, II на рис. 3, а). Приведенные на рис. 3, б и в табл. 1 результаты анализа

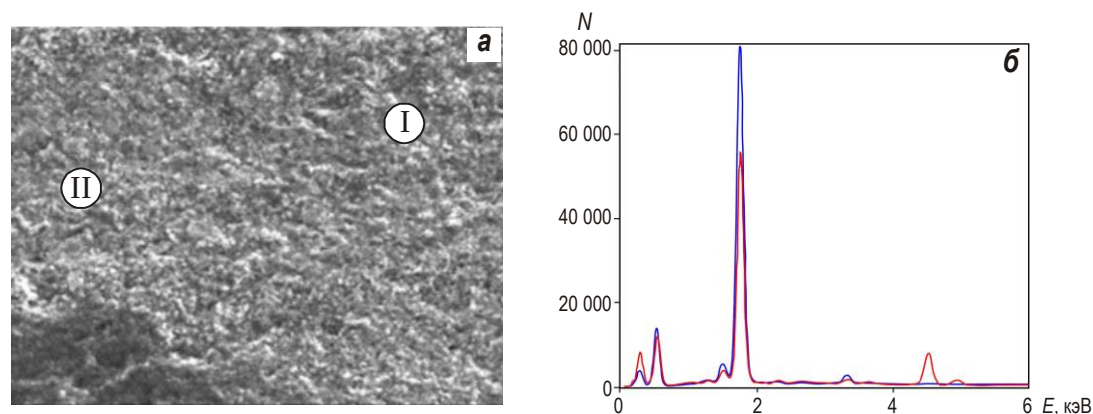


Рис. 3. Сканированное изображение поверхности образца с указанием участков определения элементного состава (а) и спектры элементного состава матрицы для участков I (красный график) и II (синий) (б). Здесь и на рисунках далее N – число отсчетов

Таблица 1. Элементный состав исходной матрицы шунгита (МАТ) для участков I, II

Элемент	Атомные %		Весовые %		Ошибка ($\pm$)		Нормиров. %	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Mg	0.22	0.23	0.33	0.32	0.03	0.01	0.33	0.32
Al	0.80	1.48	1.28	2.28	0.04	0.01	1.28	2.28
Si	13.64	21.51	22.93	34.58	0.14	0.05	22.93	34.58
S	0.16	0.10	0.31	0.19	0.04	0.01	0.31	0.19
Cl	0.06		0.13		0.04		0.13	
K	0.23	0.59	0.54	1.31	0.05	0.02	0.54	1.31
Ti	1.99		5.17		0.13		5.71	
Fe	0.18	0.15	0.59	0.49	0.09	0.02	0.9	0.49
Cu	0.09		0.34		0.12		0.34	
Zn	0.04		0.17		0.12		0.17	
C	47.7	38.04	34.30	26.14	0.30	0.04	34.30	26.29
O	34.85	37.90	33.37	34.69	0.18	0.04	33.37	34.69
Всего	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		100.0	100.0

свидетельствуют о некоторой объемной изменчивости состава. Обращает на себя внимание заметная разница в содержания углерода (более 8 весовых %) и кремния (более 10 весовых %), которая может быть связана как с первичной неравномерностью состава породы, так и с вторичным перераспределением вещества, в частности, кварца.

Судя по сканированным изображениям поверхности МАТ (рис. 4, а), кварц присутствует в двух модификациях – в виде округлых первичных зерен и микроскопических обособлений неправильной формы, указывающей на его вторичное происхождение. Следует также отметить наличие в массивной шунгитовой матрице многочисленных макроскопических кварцевых прожилков (рис. 4, б), местами формирующих сетчатую структуру субстрата (см. также [Атлас..., 2007, фото 42–44]).

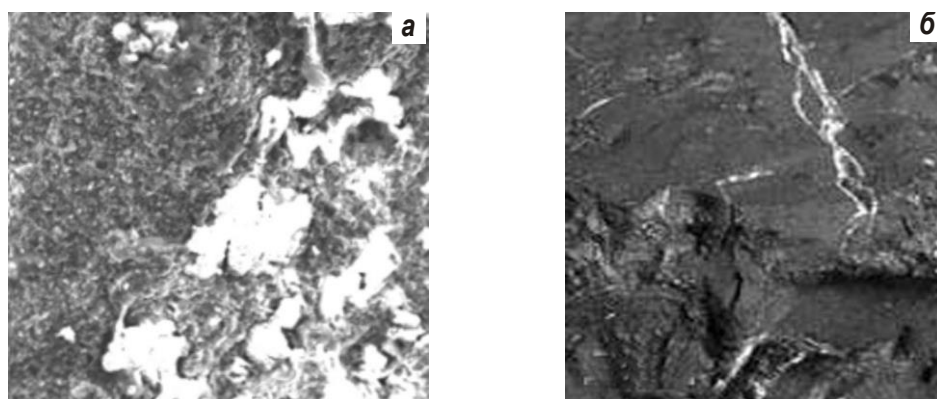


Рис. 4. Сканированное изображение поверхности МАТ (а), показывающее присутствие на микроуровне кварца в двух модификациях – первичных обломочных зерен (слева вверху) и переотложенных обособлений неправильной формы (справа). Фотоизображение поверхности образца шунгита (б), на котором прослеживаются прожилковые обособления кварца

Углеродное вещество, имеющее неравномерное распределение в межзерновом пространстве (см. рис. 2), может быть также переотложенным в виде секущих прожилковых форм (см. [Атлас..., 2007, фото 95, 119]), свидетельствуя тем самым о своей способности в определенных условиях к миграции, перемещению или привнесу несущими флюидами.

Пленка зеркала скольжения (БЛЕСК) на микроуровне имеет тонкопластинчатое строение и утрачивает зернистый облик, характерный для исходной матрицы шунгита (рис. 5, а, б). Спектр интегрального элементного состава пленки при разрешении 300 мкм приведен на рис. 5, в, расшифровка элементного состава – в табл. 2. Наблюдается заметное превалирование углерода над кремнием и ощутимое содержание элементов, характерных для алюмосиликатов, которые, вероятно, сохраняются вместе с углеродным веществом. Сера могла быть отложена на поверхности пленки, как уже упоминалось выше, гидротермальными растворами, так как местами ее содержание достигает 33 вес. %.

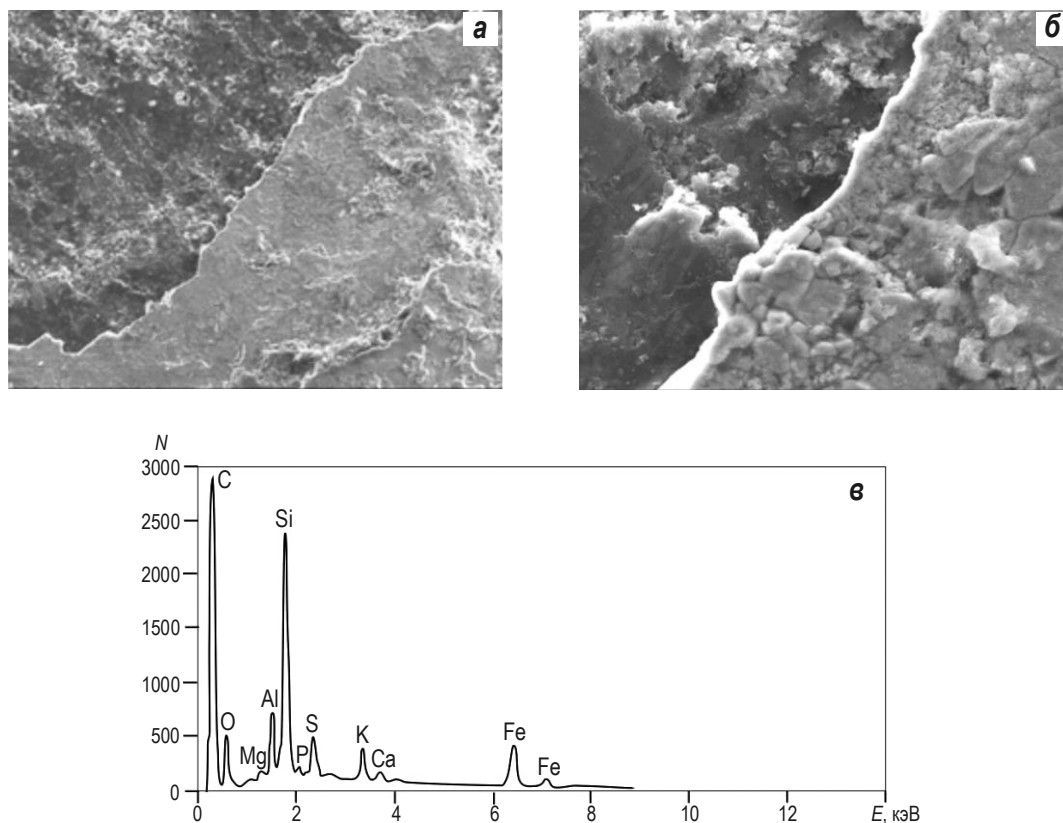


Рис. 5. Сканированное изображение пленки зеркала скольжения (БЛЕСК) при разрешении 300 мкм (а) и 30 мкм (б) и спектр ее элементного состава (в)

Таблица 2. Элементный состав пленки зеркала скольжения разности БЛЕСК

Элемент	Атомн. %	Вес. %	Ошибка (±)	Нормир. %
Mg	0.18	0.31	0.03	0.31
Al	1.26	2.37	0.05	2.37
Si	4.31	8.43	0.09	8.43
P	0.13	0.28	0.04	0.28
S	0.66	1.47	0.05	1.47
K	0.47	1.27	0.06	1.27
Fe	0.90	3.50	0.16	3.50
C	72.35	60.96	0.61	60.96
O	19.04	21.20	0.10	21.20
Всего	100.0	100.0		100.0

Увеличение масштаба рассмотрения и детализация опробования отдельных участков пленки показали ее существенную неоднородность как по структуре, так и по составу (рис. 6). На блестящей поверхности пленки выделяются зоны более темные, почти черные, практически афонитовые по облику (зона *A*), и более яркие, микрозернистые, массивные (зона *D*), соседствующие друг с другом и с промежуточными по оттенкам участками (зоны *B*, *C*). На фоне сложных по форме очертаний зон прослеживается некоторая линейная вытянутость темных пятен, отражающая, судя по всему, ориентировку линейной бороздчатости, видимой макроскопически на блестящей поверхности зеркала (см. рис. 6, *б*).

Результаты определения элементного состава матрицы зон *A*, *B*, *C*, *D* графически представлены на рис. 6, *в* и сведены в табл. 3. Сопоставление результатов показало, что участки, имеющие на рисунке наиболее темную окраску, предельно обогащены углеродом (свыше 77 %) и резко обеднены кремнием и кислородом, что очевидно связано с выносом кварца. Малое содержание калия может свидетельствовать о разрушении микроклина. В свою очередь, удаление этих силикатов приводит к относительной концентрации углерода. В то же время светлые микрозернистые участки, подобные зоне *D*, наверняка представляют объемы исходного и, возможно, вторичного (как на рис. 4, *а*) обогащения кварцем и гидрослюдами при заметном обеднении углеродным веществом, как это было выше показано для разности МАТ (см. рис. 3, табл. 1). Для промежуточных по цвету зон *B* и *C* характерны, соответственно, промежуточные между *A* и *D* составы матрицы.

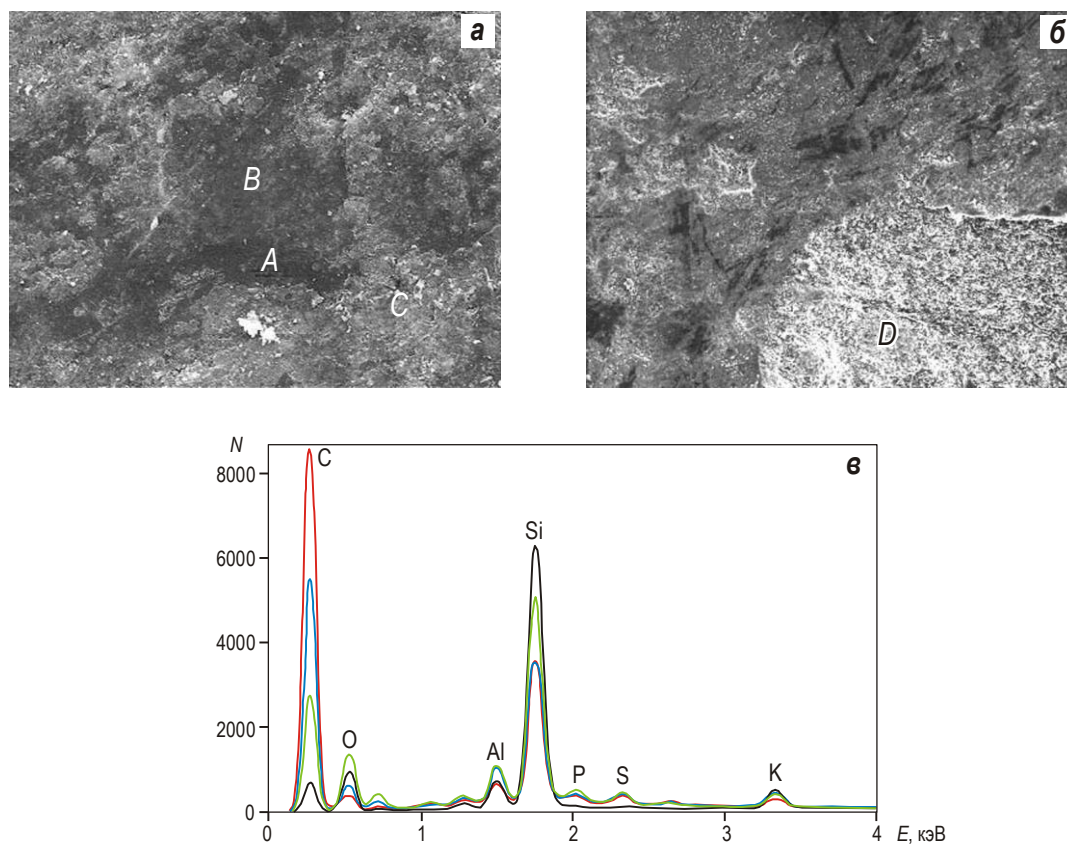


Рис. 6. Сканированные изображения пленки зеркала скольжения (БЛЕСК) при разрешении 30 мкм (*а*) и 300 мкм (*б*), демонстрирующие неоднородности строения по микроскопической структуре. *A*, *B*, *C*, *D* – анализируемые зоны. На *в* – спектры элементного состава зон: красная кривая – *A*, синяя – *B*, зеленая – *C*, черная – *D*

Таблица 3. Сопоставление элементных составов зон пленки зеркала скольжения

Элемент	Содержание (вес. %)			
	Зона А	Зона В	Зона С	Зона D
Na	0.37	0.24	0.49	–
Mg	0.18	0.42	0.63	0.73
Al	1.07	2.44	2.79	3.02
Si	7.54	9.56	13.73	24.91
P	0.36	0.67	0.99	0.44
S	0.51	0.57	0.75	0.13
Cl	0.22	0.15	0.22	–
K	0.51	1.02	0.97	2.44
Fe	2.83	6.36	7.64	8.34
C	77.22	61.59	44.58	32.29
O	9.19	16.99	27.21	27.72
Всего	100.0	100.0	100.0	100.0

Принципиальным моментом оценки происходящих при реализации динамической подвижки процессов является сопоставление осредненных составов исходного субстрата шунгита МАТ и пленки зеркала скольжения БЛЕСК (рис. 7). Совершенно очевидно, что в результате деформации в зоне смещения происходит резкое обеднение субстрата кремнеземом и соответствующее обогащение углеродом по сравнению с исходным содержанием этих элементов в породе. Другими словами, наблюдается вынос кварца, который сопровождается обогащением зоны подвижки углеродом, что происходит, скорее всего, за счет его концентрации как элемента, малоподвижного в данных условиях.

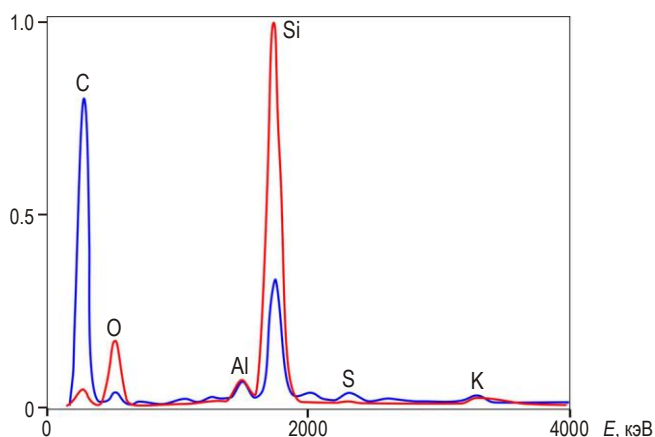


Рис. 7. Сравнение спектров элементных составов исходной матрицы шунгита МАТ (красная кривая) и пленки зеркала скольжения БЛЕСК (синяя). На вертикальной оси – содержание элементов в условных единицах

Результаты исследования образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР)

В Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследовались поверхности зеркал скольжения двух образцов шунгита – ШЗ-1 и ШВ-1. Типичные фотографии поверхности разностей БЛЕСК и МАТ образца ШВ-1, свидетельствующие о различии их микроструктуры, представлены на рис. 8.

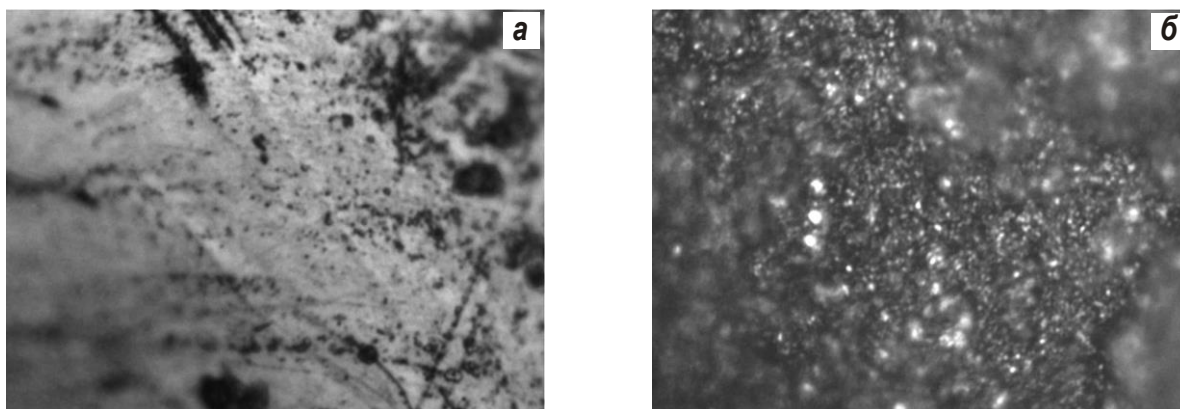


Рис. 8. Образец ШВ-1. Типичные микрофотографии поверхности разностей БЛЕСК (а) и МАТ (б) при 100-кратном увеличении

Спектры КР разностей БЛЕСК и МАТ обоих образцов были получены методом микрокартографирования по поверхности с разрешением 2 мкм (рис. 9). При исследованиях использовался лазерный КР-спектрометр *Horiba-Jobin-Yvon LabRAM-300*, снабженный микроскопом; возбуждающая линия – 632.8 нм мощностью 3 мВ.

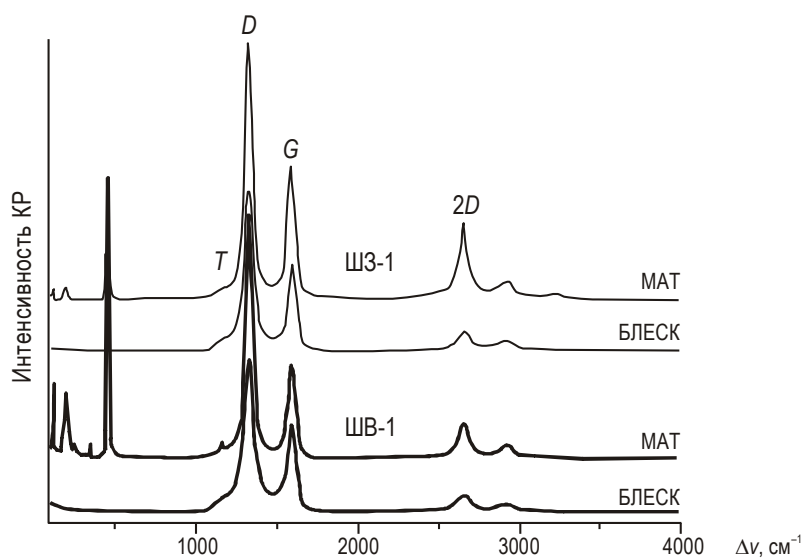


Рис. 9. Типичные спектры КР, полученные для разностей БЛЕСК и МАТ образцов ШЗ-1 и ШВ-1

На спектрах разности БЛЕСК наблюдаются только линии, характерные для разупорядоченных модификаций sp^2 -углерода, а именно линии первого порядка D , G и второго порядка $2D$, а также слабая линия T , характеризующая изогнутость графеновых слоёв.

Факт проявления в рассматриваемом спектре только линий sp^2 -углерода объясняется сопряженным характером связей последнего, что ведет к многократному увеличению интенсивностей линий этого спектра по сравнению со спектрами несопряженных минералов, содержание которых к тому же мало (см. рис. 7).

В спектрах разности МАТ проявляются и линии примесных минералов, что согласуется с увеличением их доли в элементном составе. Особенно хорошо эти линии видны при увеличении усиления спектра для образца ШВ-1 (рис. 10).

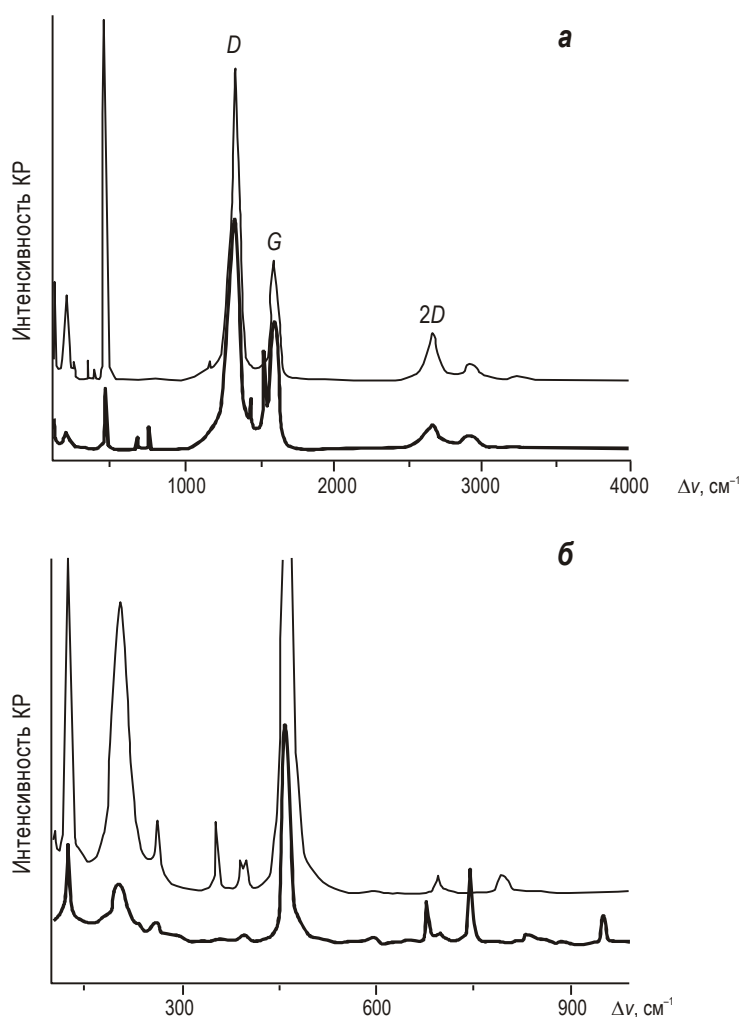


Рис. 10. Спектры КР разности МАТ образца ШВ-1, полученные при увеличении усиления спектра (а), которые демонстрируют наличие примесей различных минералов в разных точках образца при микрокартографировании, и те же спектры в увеличенном масштабе (б) – видно, что в области $\Delta\nu=500 \text{ cm}^{-1}$ спектры получены при зашкаливании линии кварца

В спектрах КР разностей БЛЕСК полуширина линии *D* лежит в пределах $65\text{--}67 \text{ cm}^{-1}$ при частоте 1333 cm^{-1} ; та же линия в спектрах КР разностей МАТ имеет иные параметры: полуширина – $55\text{--}57 \text{ cm}^{-1}$, частота – 1331 cm^{-1} (приводимые значения являются усредненными по массиву измерений). Величина отношения интенсивностей линий I_D/I_G для всех изученных фрагментов лежит в пределах $2.0\text{--}2.3$, что также характерно для разупорядочения sp^2 -углерода на наноуровне. В целом, полученные спектры КР углеродистого вещества очень близки к спектрам стеклоуглеродов [Букалов и др., 2006].

Сравнение параметров линий *T*, *D*, *G* и *2D* в спектрах КР исследованных участков с аналогичными параметрами для стеклоуглеродов, отожженных при разной температуре [Bukalov et al., 2014], позволяет сделать вывод, что образование шунгитового sp^2 -углерода происходило при $1450\text{--}1650 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 11). Заметное уширение линии *D* в спектре разности БЛЕСК по сравнению с разностью МАТ указывает на его большую разупорядоченность, что может быть связано, с одной стороны, с увеличением степени нарушения матрицы в ходе деформации, а с другой – с переходом размерности фрагментов на наноуровень.

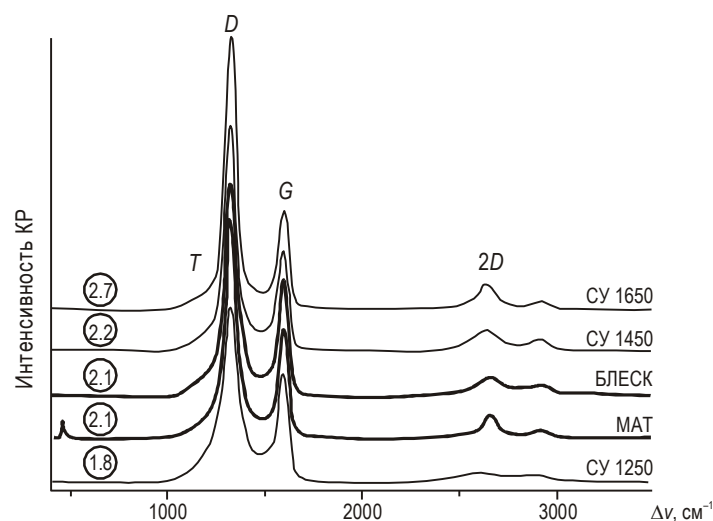


Рис. 11. Сравнение спектров КР разностей БЛЕСК и МАТ образца ШВ-1 и образцов стеклоуглеродов (СУ), отожженных при разных температурах. В кружках значения отношений интенсивностей линий I_D/I_G

Надмолекулярная структура шунгитового вещества

Надмолекулярная структура шунгитового вещества достаточно полно изучена многочисленными специалистами с использованием разных методов – электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа, электронной нанодифракции и др. В настоящей работе основные особенности надмолекулярной структуры представлены по литературным данным [Атлас..., 2007; Ковалевский, 2009; Филиппов, 2011].

Достаточно определенно установлены многоуровневый характер структуры и некоторые вариации ее типов – глобулярная, чешуйчатая, пачечная, игольчатая и пр. Наиболее широко распространенная глобулярная структура характеризуется не только наличием глобул – сферических, субизометричных наноразмерных элементов, – но и их скоплениями, которые обладают более плотной по сравнению с окружением упаковкой и образуют слоеподобные или ленточные формы.

Предложенная В.В. Ковалевским [2009] модель строения шунгита в качестве основного элемента содержит глобулу с размерами порядка 10 нм, образованную “плавно изогнутыми углеродными слоями, охватывающими наноразмерную пору” [Ковалевский, 2009, рис. 1, с. 99]. Это дало исследователю основания говорить о схожести надмолекулярной структуры шунгита с фуллереноподобными модификациями углерода, т.е. с фрагментами sp^2 -углеродных слоёв, близкими по форме к сферическим или “луковичным” структурам – “полым наночастицам, состоящим из концентрических, вложенных друг в друга графеновых слоев” [Ковалевский, 2009, с. 100].

Однако такой вывод, по-видимому, не стоит считать абсолютно однозначным, так как полученные В.В. Ковалевским изображения в плоском сечении могут представлять собой срез трехмерных структур переплетения изогнутых, криволинейных ленточных образований sp^2 -углерода, весьма характерных для стеклоуглеродного аллотропа. Отмеченная выше близость полученных нами спектров КР углеродного вещества в исследованных образцах шунгита к спектрам стеклоуглерода (см. рис. 11) в сочетании с упомянутой поливариативностью надмолекулярных структур позволяет, по меньшей мере, не сводить все только к одному глобулярному типу строения шунгитового вещества.

В отсутствии визуальных изображений надмолекулярной структуры в пленке зеркала скольжения можно предположить, что в зоне подвижки вместе с растворением и выносом силикатной фазы происходит дискретное разрушение исходных глобульных и переплетенных ленточных структур, их фрагментирование, измельчение до наноразмерности и общая переупаковка углеродного вещества, получившие отражение в уширении линии *D*.

Обсуждение и обобщение полученных результатов в свете проблемы возникновения механической неустойчивости в сейсмогенном разломе

Изучение особенностей минерально-текстурных преобразований в сейсмогенном зеркале скольжения в шунгите двумя независимыми методами позволило осветить не только аспекты вещественно-химических изменений в субстрате, но и условия температурного режима и структурно-текстурных преобразований. Было выявлено существенное, если не сказать радикальное, изменение состава субстрата в пленке зеркала скольжения с выносом легко растворимых и быстро разрушаемых минеральных фаз (кварц, полевые шпаты), а также значительное увеличение концентрации углеродного вещества. Здесь можно отметить, что на небольших глубинах, где активны гидротермальные процессы, удаление кварца происходит достаточно активно при его гидролизе с образованием легко растворимой монокремниевой кислоты. Этот процесс ускоряется в случае подщелоченных растворов и повышения давления. Последнее как раз достигается в зонах динамического сдвига, где резко возрастает давление на флюидную фазу. Растворенный кремнезем способен также быстро осаждаться в условиях декомпрессии, что мы и наблюдаем в смежных с зоной подвижки объемах, переполненных кварцевыми прожилками. Выявленный нами количественный рост содержания углерода в зеркале скольжения по отношению к его доле в исходном шунгитовом субстрате можно объяснить относительной концентрацией углерода и его инертным поведением в данных условиях при выносе других минеральных фаз.

Другим принципиально важным обстоятельством в реализации сейсмогенной подвижки в шунгите является, на наш взгляд, зафиксированный резкий локальный скачок температуры – с 350–400 °С, характерных для низов зеленосланцевой фации, до 1450–1650 °С, определенных по спектрам КР для стеклоуглерода пленки зеркала скольжения. Это означает, что в зоне динамической подвижки при сейсмических скоростях (1–5 м/с) происходит быстрый фрикционный разогрев (*flash heating*) с последующим, вероятно, столь же быстрым отводом тепла, обеспечиваемым флюидным потоком, результатом чего могло стать образование стеклоуглеродного аллотропа. Как известно, стеклоуглерод – твердый углеграфитовый материал, сочетающий свойства графита (высокая электропроводность) и стекла (высокая твердость), который обычно считается более плотным и менее пористым по сравнению с другими аллотропами углерода.

Для нас в данном случае существенно следующее. Для стеклоуглерода марки СУ-2000 экспериментально установлено, что его модуль упругости практически не меняется с повышением температуры до 1500 °С, а предел прочности на изгиб незначительно снижается; при температуре выше 1500 °С модуль упругости постепенно уменьшается [Островский, 1986]. Более того, некоторыми исследователями обнаружено существенное уменьшение прочности и модуля упругости образцов стеклоуглерода в интервале температур 1200–3000 °С [Чеканова, Прядкина, Безрукова, 1974]. Это говорит о том, что при реализации подвижки в установленном нами температурном интервале

имелись условия для существенного уменьшения прочности породы, а значит и для потери механической устойчивости и облегченного движения по поверхности сместителя.

Выводы

На примере зеркала скольжения в углеродистом шунгите продемонстрировано существенное изменение состава субстрата в зоне подвижки с выносом легко растворимых и быстро разрушаемых минеральных фаз (кварц, полевые шпаты) при значительном увеличении концентрации углеродного вещества, переходящего в результате подвижки в более высокоплотную модификацию стеклоуглерода.

Для реакции перехода углерода из исходного аморфного состояния в стеклоуглерод определен диапазон температурного режима в 1450–1650 °С. Допускается, что эти температуры достигались за счет фрикционного разогрева.

На основе экспериментальных данных по стеклоуглероду отмечается вероятность существенного уменьшения модуля сдвига в названном температурном диапазоне, что обеспечивает потерю прочности материала в разломе и облегчает подвижку.

Благодарности

Статья подготовлена в рамках Программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН IV.8 “Комплексные научные исследования по актуальным проблемам наук о Земле” (Раздел 7 “Интеллектуальный анализ геофизических данных, геоинформатика и математическая геофизика”, проект “Развитие методов изучения процессов в очагах землетрясений на основе анализа геологических данных”).

Авторы выражают искреннюю признательность за помощь, обсуждение отдельных аспектов затронутой проблемы и содействие в проведении аналитических исследований академиком РАН А.О. Глико, А.Д. Гвишиани, члену-корреспонденту РАН Ю.Б. Шаповалову, профессору А.Е. Чалыху, кандидату физико-математических наук Г.В. Бондаренко.

Литература

- Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклинория. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. 80 с.
- Биске Н.С. Минеральный состав и структурно-текстурные особенности высокоуглеродистых пород Шуньгского месторождения // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 13. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. С.80–87.
- Биске Н.С. Рамановские спектры углеродного вещества контактово-метаморфизованных пород: на примере шунгитовой залежи Лебещина // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 15. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2012. С.70–76.
- Букалов С.С., Михалицын Л.И., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Журн. Рос. хим. о-ва им. Менделеева. 2006. Т. I. С.83–91.
- Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Соболев Г.А., Киреевкова С.М., Морозов Ю.А., Смольская А.И. ИК-спектроскопическое изучение нанокристаллов кварца, образовавшихся при интенсивном дроблении гетерогенного материала (гранита) // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, вып. 12. С.2371–2375.
- Горштейн А.Е., Барон Н.Ю., Сыркина М.Л. Адсорбционные свойства шунгитов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1979. Т. 22, № 6. С.711–715.
- Ковалевский В.В. Структурное состояние шунгитового углерода // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39, № 1. С.31–35.

- Ковалевский В.В. Шунгит или высший антраксолит? // ЗРМО. 2009. Ч. СXXXVIII, № 5. С.97–105.
- Островский В.С. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
- Чеканова В.Д., Прядкина Р.Е., Безрукова З.Ф. Графиты и их применение в промышленности. М.: Знание, 1974. С.137–198.
- Резников В.А., Полеховский Ю.С. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 15. С.94–102.
- Садовничий Р.В., Рожкова Н.Н. Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовской залежи (Онежская структура) // Труды Карельского научного центра РАН. 2014. № 1. С.148–157.
- Соболев Г.А., Киреевская С.М., Морозов Ю.А., Смольская А.И., Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Мамалимов Р.И. Исследование нанокристаллов в зоне динамической подвижки // Физика Земли. 2012. № 9/10. С.17–25.
- Соболев Г.А., Веттегрень В.И., Ружич В.В., Иванова Л.А., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П. Исследование нанокристаллов в образце зеркала скольжения // Вулканология и сейсмология. 2015. № 3. С.1–12.
- Филиппов М.М. Шунгитовые породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2002. 282 с.
- Филиппов М.М. Актуальные проблемы изучения антраксолитов // ЗРМО. 2011. Ч. СXXXX, № 3. С.109–120.
- Холодкович С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, вып. 8. С.1412–1415.
- Bukalov S.S., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Sorokin A.I., Kotosonov A.S. Structural changes in industrial glassy carbon as a function of heat treatment temperature according to Raman spectroscopy and X-ray diffraction data // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. V. 5 (1). P.186–191.
- Di Toro G., Goldsby D.L., Tullis T.E. Friction falls towards zero in quartz rock as slip velocity approaches seismic rates // Nature. 2004. V. 427. P.436–439.
- Engelder J.T. Microscopic wear grooves on slickensides: Indicators of paleoseismicity // J. Geophys. Res. 1974. V. 79. P.4387–4392.
- Fondriest M., Smith S., Candela T., Nielsen S.B., Mair K. & Di Toro G. Mirror-like faults and power dissipation during earthquakes // Geology. 2013. V. 41. P.1175–1178.
- Jacobs J., Evans J.P., Kolesar P.T. Energetics of Chemical Alteration In Fault Zones and its Relationship to the Seismic Cycle // Earthquakes: Radiated Energy and the Physics of Faulting Geophysical Monograph Series. 2006. V. 170. P.181–191.
- Power W.L., Tullis T.E. The relationship between slickenside surfaces in fine-grained quartz and the seismic cycle // J. Struct. Geol. 1989. V. 11. P.879–893.
- Richard J., Gratier J-P., Doan M-L., Boulrier A-M., Renard F. Rock and mineral transformations in a fault zone leading to permanent creep: Interactions between brittle and viscous mechanisms in the San Andreas Fault // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2014. V. 119. P.8132–8153. doi: 10.1002/2014JB011489.
- Siman-Tov S., Aharonov A., Sagy A., Emmanuel S. Nanograins form carbonate fault mirrors // Geology. 2013. V. 41, N 6. P.703–706.

Сведения об авторах

МОРОЗОВ Юрий Алексеевич – доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией, Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН. 123242, Москва, ул. Б. Грузинская, д. 10, стр. 1. Тел.: 8(499) 254-92-05. E-mail: morozov@ifz.ru

БУКАЛОВ Сергей Сергеевич – доктор химических наук, руководитель Научно-технического центра по спектроскопии комбинационного рассеяния (ЦКП НТЦ КР РАН), Институт элемен-

тоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28. Тел.: 8(499) 135-92-85. E-mail: buklei@ineos.ac.ru

ЛЕЙТЕС Лариса Александровна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Научно-технического центра по спектроскопии комбинационного рассеяния (ЦКП НТЦ КР РАН), Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28. Тел.: 8(499) 135-92-85. E-mail: buklei@ineos.ac.ru

MECHANOCHEMICAL TRANSFORMATION OF SHUNGITE IN THE DYNAMIC SLIP ZONE

Yu.A. Morozov¹, S.S. Bukalov², L.A. Leites²

¹ *Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Abstract. Tectonic slickensides considered as an evidence of the seismogenic dynamic slip were analytically studied in the samples of Karelian shungites by two methods: X-ray spectrometry and Raman spectroscopy.

An essential alteration of the matrix composition was revealed in the slickenside zone accompanied by carrying out of easily soluble and rapidly destroyable minerals (quartz and feldspars). A significant increase in the carbon concentration was found herewith; during the slip, initial carbon was transformed into its more dense modification, glassy carbon. The temperature range for the reaction of transformation of initial carbon into glassy carbon was estimated as 1450–1650 °C. It could be conceded that this temperature was reached due to the frictional heating.

Experimental data obtained for the glassy carbon in this temperature range suggest a significant decrease in its mechanical properties, which creates conditions for mechanical instability in the fault zone and facilitated slip along it.

Keywords: shungite, slickenside, dynamic slip, mechanical instability.

References

- Atlas of textures and structures of Onega sinclinorium shungite rocks, Petrozavodsk: Karelian Scientific Center RAS, 2007 (in Russ).
- Biske N.S. Mineral composition and structural-textural specifics of carbonic rocks of Shunga field, *Geologiya-i-poleznye-iskopaemye-karelii*, v. 13. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center RAS, 2010, pp. 80-87 (in Russ).
- Biske N.S. Carbon Raman spectra of contact-metamorphic rocks: shungit field Lebeshchina, *Geologiya-i-poleznye-iskopaemye-karelii*, v. 13. Petrozavodsk: Karelian Scientific Centre RAS, 2012, pp. 70-76 (in Russ).
- Bukalov S.S., Mikhailitsyn L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N., Structure investigation of graphite and other sp² carbon materials by the methods of micro-Raman spectroscopy and X-ray diffractometry, *Russ. J. Chem. (Mendeleev soc.)* 2006, vol. I, pp. 83-91 (in Russ).
- Bukalov S.S., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Sorokin A.I., Kotosonov A.S. Structural changes in industrial glassy carbon as a function of heat treatment temperature according to Raman spectroscopy and X-ray diffraction data, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5. (1), pp. 186–191.
- Chekanova V.D., Prjadkina R.E., Bezrukova Z.F. in *Grafity i ih primeneniye v promyshlennosti*. Moscow: Znanie, 1974, pp. 137-198 (in Russ).
- Di Toro G., Goldsby D.L., Tullis T.E. Friction falls towards zero in quartz rock as slip velocity approaches seismic rates, *Nature*, 2004, vol. 427, pp. 436-439.

- Engelder J.T. Microscopic wear grooves on slickensides: Indicators of paleoseismicity, *Journ. Geoph. Res.*, 1974, vol. 79, pp. 4387–4392.
- Filippov M.M. Shungitic rocks of Onega structure. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center RAS, 2002. 282 p. (in Russ).
- Filippov M.M. Actual problems of antrocsolite investigation, *Zapiski Russkogo mineralogicheskogo obshchestva*. 2011. p. CXXXX, no. 3, pp. 109-120 (in Russ).
- Fondriest M., Smith S., Candela T., Nielsen, S.B., Mair, K. & Di Toro, G. Mirror-like faults and power dissipation during earthquakes, *Geology*, 2013, vol. 41, pp. 1175-1178.
- Gorenshtain A.E., Baron N.Yu., Syrkina M.L. Adsorption properties of shungites, *Izvestija vuzov. Chimija i chimich. Tehnologija*. 179, vol. 22, no. 6, pp. 711–715 (in Russ).
- Jacobs J., Evans J.P., Kolesar P.T. Energetics of Chemical Alteration In Fault Zones and its Relationship to the Seismic Cycle., *Earthquakes: Radiated Energy and the Physics of Faulting Geophysical Monograph Serie*. 2006, vol. 170, pp. 181-191.
- Kholodkevich S.V., Berezkin V.I., Davydov V.Yu. Peculiarities of the structure of shungite carbon and its temperature stability to graphitization, *Fizika Tverdogo Tela*, 1999, vol. 41, issue 8, pp. 1412-1415.
- Kovalevsky V.V. Structural state of shungitic carbon, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1994, vol. 39, no 1, pp. 31–35.
- Ostrovsky V.S. Artificial graphite. M.: Metallurgia, 1986. (in Russ).
- Power W.L., Tullis, T.E. The relationship between slickenside surfaces in fine-grained quartz and the seismic cycle., *Journ. Struct. Geol.*, 1989, vol. 11, pp. 879-893.
- Reznikov V.A., Polekhovsky Yu.S. Amorphous shungitic carbon – natural environment for fullerene genesis, *Technical Physics Letters*, 2000, vol.26, no. 15, pp. 94-102.
- Richard J., Gratier J-P., Doan M-L., Boulrier A-M., Renard F. Rock and mineral transformations in a fault zone leading to permanent creep: Interactions between brittle and viscous mechanisms in the San Andreas Fault, *J. Geoph. Res. Solid Earth*, 2014, vol. 119, pp. 8132-8153. doi: 10.1002/2014JB011489.
- Sadovnichy R.V., Rozhkova N.N. Mineral association of highcarbon shungitic rock of Maxovo field (Onega structure), *Transactions of Karelian Research Centre RAS*, 2014, no. 1, pp. 148-157 (in Russ).
- Siman-Tov S., Aharonov A., Sagy A., Emmanuel S. Nanograins form carbonate fault mirrors, *Geology*, 2013, vol. 41, no. 6, pp. 703–706.
- Sobolev G.A., Kireenkova S.M., Morozov Y.A., Smul'skaya A.I., Vettegren V.I., Kulik V.B., Mamalimov R.I. Study of nanocrystals in the dynamic slip zone *Izvestiya., Physics of the Solid Earth*, 2012, vol. 48, no.9-10, pp. 684-692.
- Sobolev G.A., Vettegren' V.I., Mamalimov R.I., Shcherbakov I.P., Ruzhich V.V., Ivanova L.A. A study of nanocrystals and the glide-plane mechanism, *Journal of Volcanology and Seismology*, 2015, vol. 9, no. 3, pp. 151-161.
- Vettegren V.I., Mamalimov R.I., Sobolev G.A., Kireenkova S.M., Morozov Y.A., Smul'skaya A.I. IR spectroscopy of quartz nanocrystals formed during intense crushing of a heterogeneous material (granite), *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, no.12, pp. 2495-2499.