

УДК 550.34;552.164;543.42

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ $sp^2$ -УГЛЕРОДА В ЗОНАХ СЕЙСМОГЕННЫХ РАЗЛОМОВ В КАРБОНАТНЫХ И СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

© 2020 г. Член-корреспондент РАН Ю. А. Морозов<sup>1,\*</sup>, С. С. Букалов<sup>2</sup>, Л. А. Лейтес<sup>2</sup>

Поступило 19.06.2019 г.

После доработки 28.06.2019 г.

Принято к публикации 30.06.2019 г.

С помощью рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния изучены структурные модификации углеродного вещества (УВ) в мраморах и слюдястых сланцах первично осадочного генезиса, подвергшихся наложенной углеродизации в разломных зонах и в приразломных пространствах. Выявлена последовательность необратимых структурных преобразований УВ из первоначально аморфного углерода через турбостратные формы в гексагональный графит, локализованный преимущественно в зонах разломного смещения. С учетом опубликованных экспериментальных результатов по воспроизведению процессов углеродизации карбонатов при их термомеханическом разложении в условиях высокоскоростного сдвига сделан вывод о возможности использования фактора структурного состояния углерода в качестве диагностической характеристики разломов сейсмогенной природы.

*Ключевые слова:* углеродизация мраморов и сланцев, структурные преобразования  $sp^2$ -углерода, спектроскопия КР, сейсмогенные разломы

DOI: 10.31857/S2686739720020097

### ВВЕДЕНИЕ

При изучении “записей” палеоземлетрясений в разломных зонах, дающих обильный материал для реконструкции петрогенетических и геомеханических условий реализации сейсмического процесса [1, 2], на первый план всегда выходит проблема критериев или маркеров, по которым заведомо сейсмогенные подвижки можно было бы отличить от асейсмических или криповых движений [3]. Из таких маркеров, подтвержденных в том числе экспериментальными результатами, можно упомянуть лишь псевдотахилиты [4, 5] и зеркала скольжения [2, 6]. Поиск новых свидетельств через изучение особенностей преобразования пород разного состава при сейсмических скоростях подвижки ( $>1$  м/с) показал перспективность в этом отношении анализа структурного состояния углеродного вещества (УВ) в карбонатах и в других геоматериалах [7]. Возможность

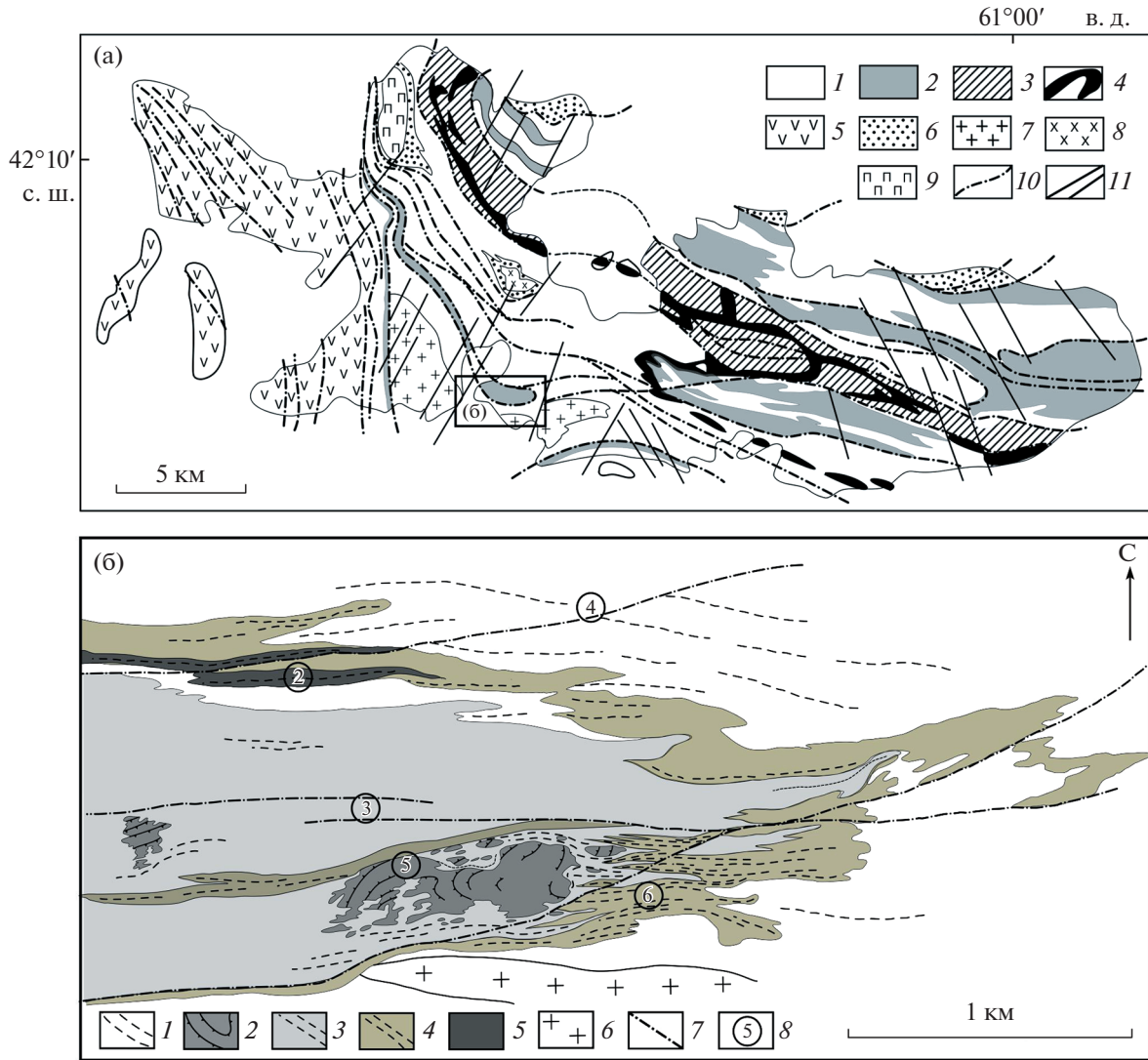
выделения свободного углерода в процессе термомеханического разложения карбонатов через последовательность реакций  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$  (1) и  $CO_2 \rightarrow C + O_2 \uparrow$  (2), порог активации которых может быть преодолен за счет сейсмической энергии, подробно рассмотрена в работе [8] и обоснована экспериментально [7]. Согласно приведенным данным, атомы обнаруженного углерода имеют плоскостно-тригональную  $sp^2$ -гибридизацию, т.е. образуют три равноценные связи в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Спектр комбинационного рассеяния (КР)  $sp^2$ -углерода весьма характерен и содержит две основные полосы вблизи частот  $\sim 1350$   $cm^{-1}$  (D-полоса) и  $\sim 1580$   $cm^{-1}$  (G-полоса) и полосу обертона 2D в области  $\sim 2670$   $cm^{-1}$ .

Существенным показателем условий появления и эволюции УВ в породах является его структурное состояние, отражающее среди прочего характер и степень температурного и деформационного воздействия на породу. Принципиально важной здесь является способность  $sp^2$ -углерода создавать различные модификации с разной степенью упорядоченности структуры, соответствующей стадийности и зрелости необратимых преобразований в эволюционном ряду аморфный углерод – графит [9]. Эти модификации различаются

<sup>1</sup> Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта  
Российской Академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup> Научно-технический центр по спектроскопии КР  
Российской Академии наук, Институт  
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской Академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: morozov@ifz.ru



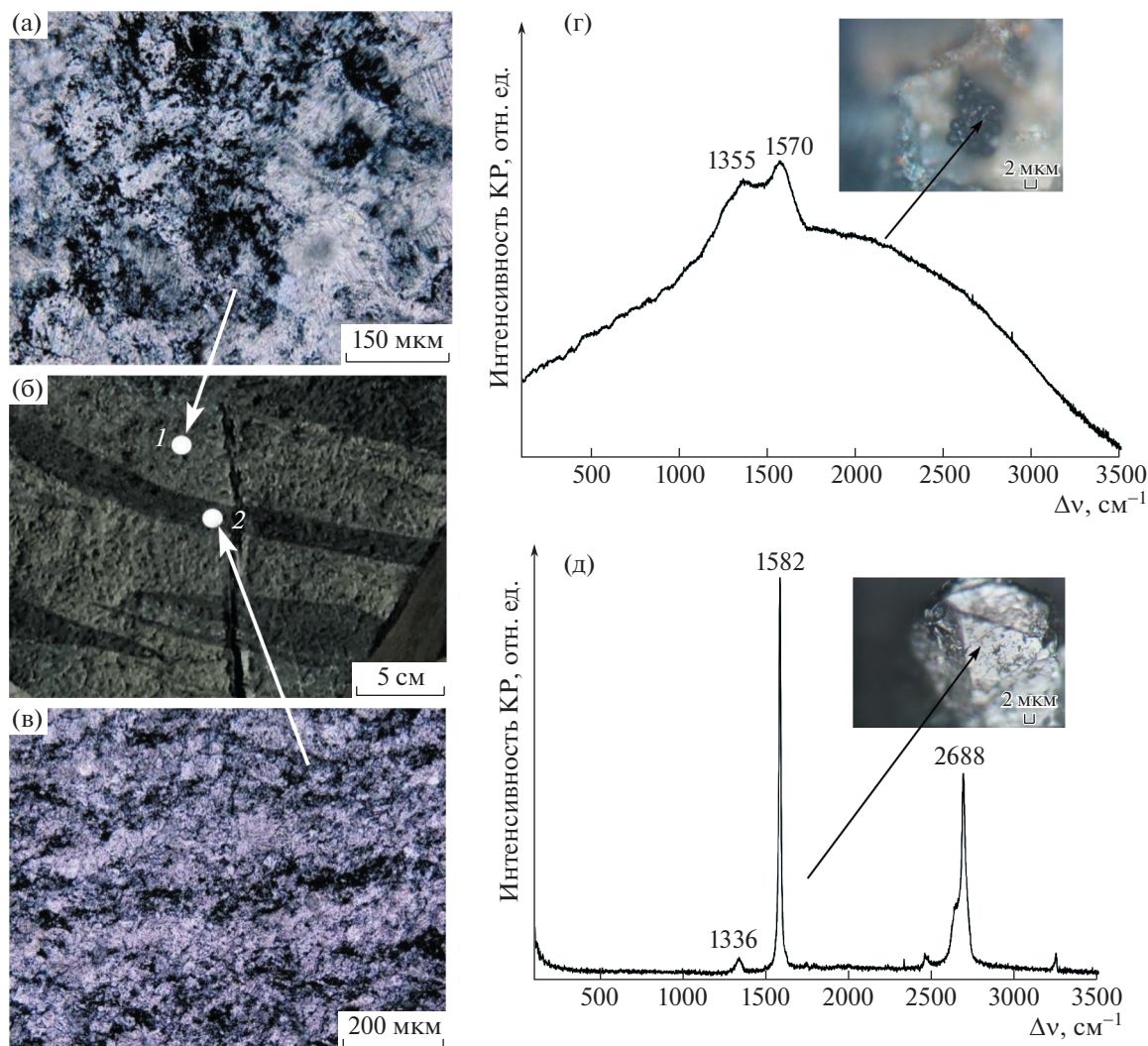
**Рис. 1.** Схемы строения хребта Султан-Уиздаг и объекта исследования. а – 1–5 – породы силура–девона: 1 – метатерригенные, 2 – карбонатные, 3 – метабазиты, 4 – серпентиниты, 5 – вулканогенно-осадочные; 6 – вулканиды раннего карбона, 7 – граниты, 8 – граносиениты, 9 – пироксениты, 10 – тектонические контакты и шарьяжи, 11 – сдвиги; б – 1 – слюдяные сланцы, 2 – слоистые мраморизованные известняки, 3 – светлые мраморы, 4 – серые мраморы, 5 – черные мраморы, 6 – граниты, 7 – разрывы, 8 – местоположение изученных образцов.

параметрами D-, G- и 2D-полос в спектрах КР (точным положением полос, их интенсивностью, полушириной и контуром).

Как показали эксперименты по углеродизации чистого мрамора в условиях высокоскоростного сдвига и водородной атмосферы [7], выделение свободного  $sp^2$ -углерода происходит первоначально в виде аморфного углерода, а дальнейшее термальное воздействие за счет фрикционного разогрева и высокие величины тангенциальных напряжений приводят к его структурной перестройке в сторону большей упорядоченности вплоть до графитовой структуры. Одним словом, при сейсмогенной динамической подвижке имеются все условия для прогрессивного и необрати-

мого преобразования аморфного углерода в стабильный графит с помощью термической и стресс-активированной графитизации, даже в отсутствие необходимого уровня регионального метаморфизма. В связи с этим появляется еще один критерий распознавания сейсмогенной природы движений и структурно-вещественных преобразований пород в разломах, а именно структурное состояние УВ, что расширяет возможности для оценок сейсмической активности в регионах в отдаленном прошлом, в новейшее или в настоящее время [10].

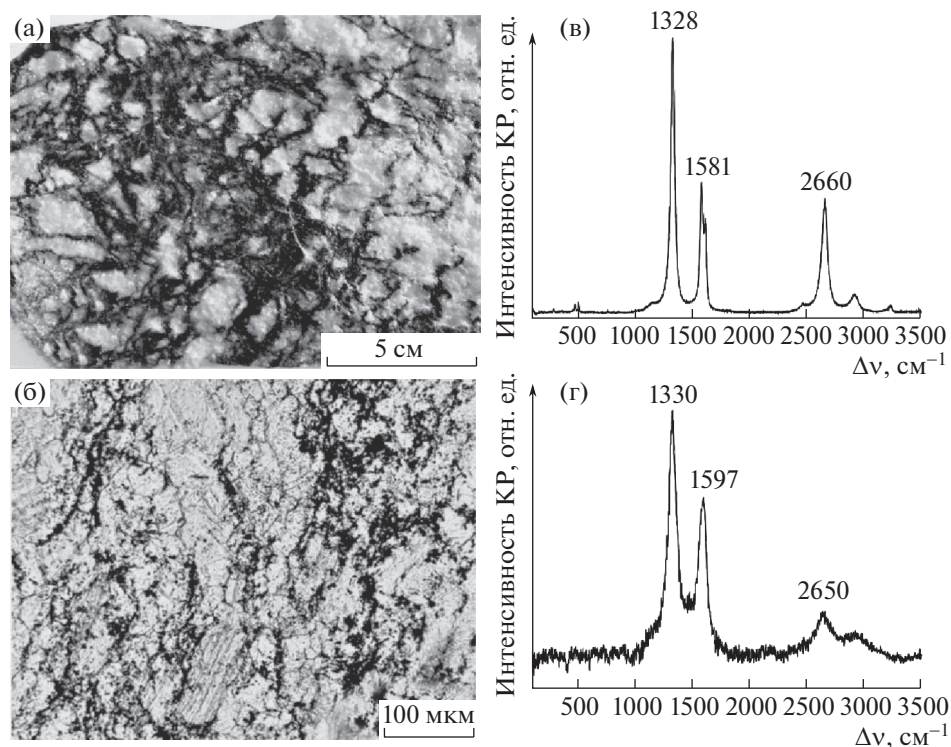
Иллюстрацией этому могут служить результаты изучения УВ в карбонатных и метатерригенных толщах палеозоя хребта Султан-Уиздаг (СЗ



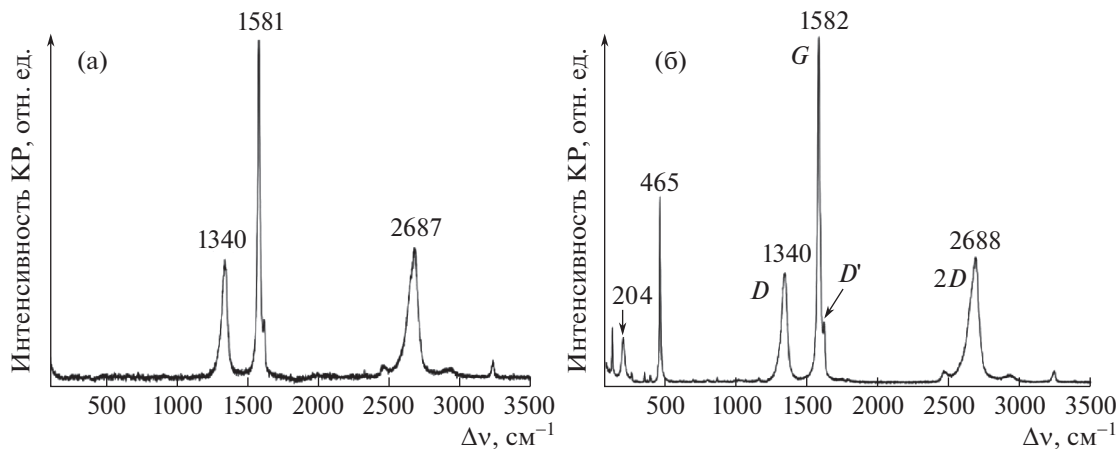
**Рис. 2.** Фото образца (б), шлифов (а, в) и спектры КР УВ для точек 1 (г) и 2 (д) в полосчатом образце мрамора из зоны разлома (см. точку 2 в кружке на рис. 1б).

Узбекистан), где нами были проанализированы углеродсодержащие тектониты в разломных зонах предполагаемого сейсмогенного типа. В этом регионе, где сочленяются герцинские структуры Урала и Тянь-Шаня (рис. 1) [11], в терригенно-вулканогенно-осадочном разрезе, претерпевшем складчато-разрывные деформации и неоднородный метаморфизм до эпидот-амфиболитового уровня, значительную долю составляют карбонатные породы. Они представлены массивными или полосчатыми мраморами с реликтами мраморизованных известняков с комплексом фауны криноидей и амфипор. В силу сложной деформационно-метаморфической эволюции мраморы здесь образуют линейно-протяженные тела с отчетливо тектоническими границами в чередовании с толщами терригенных пород, вместе с которыми они встроены в разрывно-складчатую структуру региона (рис. 1а).

Специфической особенностью карбонатных толщ и смежных с ними метатерригенных сланцев является заметное их почернение за счет появления в матрице обильного дисперсного УВ в заведомо разрывных зонах, секущих первичную слоистость мраморизованных известняков с фауной, а также на тектонических контактах тел (рис. 1б). Углеродное вещество в виде пылевидных выделений микронной или миллиметровой размерности обычно локализуется в разломах в линзовидно-полосчатых формах (рис. 2а), а в приразломных зонах повреждения по неупорядоченной системе трещиноватости, концентрируясь по границам зерен и микротрещин (рис. 3а). В предельно почерненных разностях карбонатов доля УВ местами может превышать 30–50% одновременно с соответствующим уменьшением содержания кальцита, косвенно указывая на веро-



**Рис. 3.** Фото образца (а) из приразломной зоны повреждения субстрата (см. точку 3 на рис. 1в), шлифа (б) и спектры КР УВ (в, г), полученные для разных участков этого образца.



**Рис. 4.** Спектры КР существенно слюдястых (а) и кварц-полевошпат-слюдястых (б) сланцев, свидетельствующие о присутствии графита с заметной степенью разупорядоченности в метатерригенных породах, обрамляющих мраморное поле (см. точку 4 на рис. 1в).

ятность формирования первого за счет термомеханического разрушения второго.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Углеродное вещество в породах как карбонатного, так и слюдястого состава было изучено методами спектроскопии КР, включая микро-кар-

тографирование по поверхности с разрешением 2 мкм. Диагностические возможности этого эффективного неразрушающего метода определения структурного состояния УВ подробно рассмотрены в публикации [12]. Все спектры КР изученных образцов соответствуют  $sp^2$ -углероду. При исследованиях использовался лазерный КР-спектрометр “Horiba-Jobin-Yvon” LabRAM-300,

снабженный микроскопом; возбуждающая линия 632.8 нм He–Ne-лазера мощностью 0.3–3 мВ, точность определения частот  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ .

Изучение полосчатых разностей карбонатов (рис. 2) из приконтактной зоны (см. рис. 1в) мраморного поля показало существенные различия структурного состояния УВ в разных по степени “почернения” полосах. В более широких, серых по цвету зонах (рис. 2 а) с мелкозернистым массивным сложением карбонатного субстрата и достаточно низким процентным содержанием УВ (5–15%) спектры КР имеют характерный для аморфного  $sp^2$ -углерода “двугорбый” вид (рис. 2г) с двумя широкими полосами вблизи частот  $1360 \text{ см}^{-1}$  (D-полоса) и  $1570 \text{ см}^{-1}$  (G-полоса). В противоположность этому спектры КР, зарегистрированные в черных полосках (рис. 2б, в), где, судя по гораздо меньшей размерности зерен и заметной текстуризации карбонатно-углеродного субстрата, имела место локализованная сдвиговая деформация, имеют принципиально иной вид, соответствующий высокоупорядоченному гексагональному графиту (рис. 2д). Под микроскопом здесь видны плоские треугольные кристаллы ( $\sim 100 \text{ мкм}$ ) (см. врезку на рис. 2д), в спектрах которых наблюдается очень интенсивная узкая линия G при слабо проявленной полосе D, отражающей дефектность кристаллической решетки графита, что свидетельствует о высоком совершенстве и значительных размерах кристаллитов. К этому следует добавить, что спектры КР графитов, зарегистрированные от разных участков черной полоски, демонстрируют минимальный разброс значений параметров линий в противоположность таковым в спектрах КР УВ, соответствующих серым полосам.

Углеродное вещество в ветвистых формах локализации из приразломных зон, где следы сдвиговых деформаций субстрата выражены слабо (рис. 3а, б), показывает заметно иные спектры КР (рис. 3в, г), чем в разломных тектонитах. Выяснилось, что УВ в этих образцах структурно гетерогенно. Спектры одной совокупности точек соответствуют турбостратному графиту, в котором отсутствует упорядоченность графеновых слоев относительно вертикальной оси (рис. 3в). Спектры другой совокупности точек (рис. 3г) близки к таковым для ранее изученных нами образцов шунгита [13] – модификации  $sp^2$ -углерода, которой приписывают нанодисперсную структуру, включающую изогнутые фрагменты. При всей очевидной разнице структурных состояний УВ в разных участках образца общим является высокая интенсивность линии D, что свидетельствует о малых размерах кристаллитов.

В смежных с мраморами слюдястых сланцах, также подвергшихся углеродизации, обнаружены включения разупорядоченного гексагонального

графита, в спектрах которого (рис. 4) интенсивность линии D, отвечающей за дефектность структуры, достаточно велика. Микро-картографирование показывает, что частицы графита неодинаковы по размеру, так как соотношение интенсивностей линий D и G (ID/IG), которое обычно обратно пропорционально величине частиц в графеновой плоскости, меняется от точки к точке. Линии в низкочастотной части спектра (рис. 4б) соответствуют другим минералам породы.

Интересно отметить, что спектр КР УВ в почерненных мраморизованных известняках с реликтами криноидей (точка 5 на рис. 1в) близок к спектрам шунгитов (см. рис. 3г), а спектры тонкополосчатых мраморов секущих разломных зон (точка 5 на рис. 1в) соответствуют турбостратным графитам (наподобие рис. 3в) с признаками разноразмерности углеродных частиц.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, можно констатировать резкую гетерогенность структурных состояний  $sp^2$ -углерода, выделившегося при разложении карбонатов в разрывных зонах, а также отчетливую направленность изменения структуры от аморфного углерода в исходных формах выделения через турбостратные состояния к высокой упорядоченности графита, преобладающего непосредственно в зоне подвижки. По нашему мнению, это может быть результатом температурно- и стресс-инициированной перестройки в условиях фрикционного разогрева, достигающего локально гораздо более высокого уровня, чем региональный метаморфический фон [13], в зонах сейсмогенных подвижек при дополнительном воздействии больших тангенциальных напряжений.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках ПФНИ Президиума РАН № 8 и исследований по Госзаданию ИФЗ РАН процессов взаимосвязи деформаций и метаморфизма.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sibson R.* // J. Geol. Soc. 1977. V. 133. P. 191–213.
2. *Морозов Ю.А. и др.* // Физика Земли. 2018. № 1. С. 3–25.
3. *Rowe C.D., Griffith W.A.* // J. Struct. Geol. 2015. V. 78. P. 1–26.
4. *Spray J.G.* // Ann. Rev. Earth. Planet. Sci. 2010. V. 38. P. 221–254.
5. *Morozov Yu., et al.* // Doklady Earth Sciences. 2019. V. 484. № 2. P. 129–133.
6. *Fondriest M., et al.* // Geology. 2013. V. 41. P. 1175–1178.
7. *Oohashi K., Han R., Hirose T., et al.* // Geology. 2014. V. 42. No 9. P. 787–790.

8. *Sulem J., Famin V.* // *J. Geoph. Res.* 2009. 114 (B3). P. B03309.
9. *Buseck P.R., Beyssac O.* // *Elements.* 2014. V. 10. № 6. P. 421–426.
10. *Kuo L.-W., et al.* // *Geology.* 2017. V. 45. № 11. P. 979–982.
11. *Морозов Ю.А.* // *Геотектоника.* 2001. № 6. С. 32–55.
12. *Bukalov S.S., Leites L.A., Aysin R.R.* // *Advanced Mater. Lett.* 2019. V. 10. <https://doi.org/10.5185/amlett.2019.2268>
13. *Морозов Ю.А., Букалов С.С., Лейтес Л.А.* // *Геофизические исследования.* 2016. Т. 17. № 2. С. 5–18.

## STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF SP<sup>2</sup> CARBON IN ZONES OF SEISMOGENIC FAULTS IN CARBONATE AND SILICATE ROCKS

**Corresponding Member of the RAS Yu. A. Morozov<sup>a,#</sup>, S. S. Bukalov<sup>b</sup>, and L. A. Leites<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: morozov@ifz.ru*

Structural states of the carbon material (CM) found in the samples of initially sedimentary marbles and schists subjected to superimposed carbonization in fault zones and adjacent fractured spaces have been studied by Raman spectroscopy. The sequence of transformations of the CM structure is revealed – from the initial amorphous state through turbostratic forms to hexagonal graphite localized mainly in fault shear zones. Taking into account the published experimental results which succeeded in reproducing the processes of carbonate carbonization during their thermomechanical decomposition under the conditions of high-speed shear, it has been concluded that the carbon structural state factor can be used as a diagnostic characteristic of seismogenic faults.

*Keywords:* marble and schists carbonization, sp<sup>2</sup> carbon structural transformations, Raman spectroscopy, seismogenic faults