## УГЛЕРОДИЗАЦИЯ КАРБОНАТОВ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ЗОНЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОДВИЖКИ

© 2020 г. Ю. А. Морозов<sup>а, \*</sup>, В. С. Севастьянов<sup>b, \*\*</sup>, А. Ю. Юрченко<sup>с, \*\*\*</sup>, О. В. Кузнецова<sup>b, \*\*\*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, ул. Б. Грузинская, 10, Москва, 123242 Россия <sup>b</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, ГСП-1, Москва, 119997 Россия <sup>c</sup>Центр добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий, ул. Нобеля, д. 3, Москва, 143026 Россия \*e-mail: morozov@ifz.ru \*\*e-mail: norozov@ifz.ru \*\*e-mail: vsev@geokhi.ru \*\*\*e-mail: A.yurchenko@skoltech.ru \*\*\*e-mail: olga-kuznetsova0@mail.ru Поступила в редакцию 15.07.2019 г. После доработки 28.01.2020 г.

На основе изучения карбонатов и метатерригенных разностей девонского комплекса хребта Султан-Уиздаг (СЗ Узбекистан), подвергшихся углеродизации в зонах локализованных деформаций, представлена обобщенная интерпретация генезиса углеродного вещества за счет термомеханического разложения карбонатов в условиях воздействия на них подвижек сейсмогенной природы. В качестве стимулирующих условий выделения свободного углерода рассмотрены варианты влияния синхронного железо-магнезиального метасоматоза и восстановленной атмосферы в присутствии водорода. На основе опубликованных результатов экспериментальных работ по воспроизведению процессов углеродизации в условиях высокоскоростных сдвиговых деформаций карбонатов в водородной среде, рассмотрен возможный вариант образования водорода на поверхностях дислокаций кварца в присутствии водного флюида в сопряженных с карбонатами метатерригенных породах. В субстрате карбонатных и терригенных пород выявлена картина значительных вариаций изотопных составов углерода, с обогащением разрывных зон изотопом <sup>13</sup>С, а приразломных объемов декомпрессионного повреждения субстрата изотопом <sup>12</sup>С. Сделано предположение о влиянии деформаций на процессы фракционирования стабильных изотопов углерода. С учетом опубликованных данных, показана возможность изотопного обмена между свободным углеродом и углеродом карбонатов. Обсуждены аспекты влияния процессов минерально-фазовых и структурно-текстурных преобразований карбонатных пород в процессе их термомеханического разложения в условиях сдвига на геомеханическое поведение разлома, проявление в нем механической неустойчивости и фрикционного ослабления.

Ключевые слова: карбонаты, термомеханическое разложение, углеродизация, фракционирование изотопов углерода, сейсмогенный разлом, динамическая подвижка **DOI:** 10.31857/S001675252009006X

## введение

Целенаправленное инструментально-аналитическое изучение особенностей структурно-вещественных преобразований в зонах локализованных деформаций, обычно происходящих в земной коре в геомеханических обстановках сдвига (чистый и простой сдвиг, транспрессия, транстенсия), охватывает широкий круг проблем, решаемых на стыке геологии, петрологии, геохимии, сейсмологии и геомеханики. Объектами исследования являются деформационные фации (тектониты, сейсмиты) пород разного исходного генезиса и вещественного состава, возникшие и эволюционирующие в условиях повышенных параметров давления, температур, нормальных и касательных напряжений, скоростей деформаций, флюидного режима. К ним в первую очередь относятся продукты преобразований в зонах сейсмогенных разломов, возникшие на разных глубинах при сейсмических скоростях динамической подвижки (порядка 1–5 м/с), такие как глинки трения, пленки зеркал скольжения, катаклазиты, милониты, псевдотахилиты. Их изучение в местах непосредственного выхода зоны динамической подвижки на поверхность (Van Dissen, Berryman, 1996; Lee et al., 2002), на более глубоких уровнях при вскрытии активных разломов буровыми скважинами-обсерваториями (Ikeda, 2001; Hickman et al., 2004), или в древних разрывных зонах, формировавшихся на разных глубинах в земной коре, а ныне выведенных тектоникой и эрозией на дневную поверхность (Schulz, Evans, 2000; Wibberley, Shimamoto, 2003), дает возможность исследования не только важного для сейсмологов режима сейсмического процесса (оценка кинематики смещения, динамики подвижки, глубинности проявления, механизмов ослабления и упрочнения в разломе), но и сопутствующих процессов метаморфизма, метасоматоза, плавления, рудогенеза. Это, по сути дела, составляет еще только развивающийся междисциплинарный подход, с помощью которого решаются своего рода обратные задачи, когда по результату проявленного деформационного процесса делается попытка реконструкции геомеханических условий реализации динамической подвижки и некоторых сопровождающих ее явлений структурно-вещественных преобразований. При этом рассматриваются ее следствия с точки зрения оценки энергетического баланса и термодинамических параметров минеральных преобразований, объемных эффектов, особенностей перераспределения вещества, флюидного режима. Изучение упомянутых процессов на примерах разломных глинок трения по суглинкам, песчаникам, шунгитам, метапсаммитам аркозового типа и псевдотахилитам по ним, представляющим приповерхностные горизонты земной коры в интервале глубин 3-12 км, уже позволило прояснить некоторые особенности влияния деформационного фактора на ход и результат структурно-вещественных преобразований этих пород, условия частичного плавления, термодинамику и кинетику реакций, их термо-энергетический баланс (Морозов и др., 2016; 2018; 2019). Новые результаты подобных исследований разломных тектонитов (сейсмитов), представляемые в настоящей публикации, в основном связаны с преобразованиями карбонатов осадочного генезиса, в том числе, с процессами термомеханического разложения кальцита, выде-

ления свободного углерода<sup>1</sup> и фракционирования его стабильных изотопов под влиянием деформаций, что собственно и составляет цель и перечень задач данного исследования. Это не только расширяет фактическую базу поставленных и обсуждаемых вопросов, но и открывает новые проблемные аспекты исследований в рассматриваемом междисциплинарном сегменте наук о Земле.

## ОПИСАНИЕ ФАКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА И РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом изучения и обсуждения проблем, связанных с выше перечисленными аспектами преобразований пород в разломных зонах предполагаемого сейсмогенного типа, стали углеродсодержащие разломные тектониты в карбонатных и сопряженных с ними терригенных толшах девонского возраста хребта Султан-Уиздаг (С-3 Узбекистан, Каракалпакия), где, как считается, герцинские субмеридиональные структуры Урала сочленяются с субширотными зонами Тянь-Шаня (рис. 1а) (Эз, 2000; Морозов, 2001). Там в терригенно-вулканогенно-осадочном разрезе, претерпевшем интенсивные складчатые деформации и неоднородный метаморфизм от самых низов зеленосланцевой фации до эпидот-амфиболитового уровня, значительную долю составляют первично осадочные карбонатные породы, представленные преимущественно полнокристаллическими массивными или полосчато-текстурированными мраморами. В силу непростой деформационно-метаморфической эволюции во время герцинского тектогенеза, мраморы здесь образуют либо обширные поля, либо узкие (десятки – первые сотни метров шириной), линейно-протяженные (многие километры) тела с отчетливо тектоническими границами в чередовании с толщами терригенных пород, вместе с которыми они встроены в сложную разрывно-складчатую структуру региона (рис. 1б).

Осадочная природа карбонатных пород преимущественно кальцитового состава (доломитовые разности на изученном участке не встречены) устанавливается по наличию среди мраморного, сильно тектонизированного субстрата реликтовых линзовидных участков (рис. 2а), сложенных слабо мраморизованными известняками с распознаваемой слоистостью и комплексом девонской фауны криноидей и амфипор (рис. 3а–3е), а также по изотопным составам кислорода и углерода, приведенным ниже. Точно также, терригенноосадочный генезис имеют слюдистые сланцы, сопряженные с полями мраморов, в которых местами сохраняются реликты псаммитовых структур. Общим для всех этих разностей пород является то, что они в отдельных линейных зонах несомненно разрывного происхождения (рис. 2б) или на тектонических контактах мраморных тел (рис. 2а) заметно чернеют за счет появления в матрице обильного дисперсного углеродного материала (УМ). Здесь доминируют полосчатые разности чередо-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Этот обобщенный термин в данной публикации относится к дисперсным выделениям углеродного материала в матрице пород (в известняках, мраморах, метатерригенных сланцах), исходно не содержащих сколько-нибудь заметных количеств первичного органического вещества, без уточнения его структурного состояния, а сам процесс назван углеродизацией.



**Рис. 1.** (а): Местоположение хребта Султан-Уиздаг в герцинской структуре подвижных поясов Урала и Тянь-Шаня *1* – фундамент Русской плиты, *2* – крупнейшие разломы, *3* – палеозойские метаморфические комплексы, *4* – местоположение хребта Султан-Уиздаг. (б): Схема строения хребта с позицией мраморных толщ в разрывно-складчатой структуре *1*–*5* – комплексы позднего силура – девона: *1* – терригенно-осадочные отложения, *2* – карбонатные толщи (мраморы, мраморизованные известняки), *3* – метабазиты, *4* – серпентинитовый меланж, *5* – вулканогенно-осадочные серии; *6* – вулканиты раннего карбона, *7* – граниты, *8* – грано-сиениты, *9* – пироксениты, *10* – тектонические контакты и шарьяжи, *11* – сдвиги. Прямоугольником отмечено местоположение участка, представленного на рис. 2а.



**Рис. 2.** Схема строения (а) изученного участка хребта Султан-Уиздаг с толщей карбонатных пород среди вулканогенно-терригенных комплексов нижнего-среднего девона (прямоугольник на рис. 16): *1* – метаморфизованные терригенно-вулканогенные породы, *2* – мраморизованные известняки с реликтовой слоистостью, *3* – полнокристаллические светлые мраморы, *4* – почерненные, обогащенные углеродным веществом мраморы, *5* – интенсивно "почерненные" углеродистые мраморы, *6* – граниты, *7* – разрывные нарушения, *8* – местоположение отбора некоторых из изученных образцов: строчные буквы соответствуют обозначению фотографий на рис. 3. (6) – аэрофото участка мраморного поля с зонами интенсивной углеродизации карбонатов (местоположение отмечено на (а) прямоугольником).

вания с разной степенью насыщения УМ, среди которых местами встречаются сильно тектонизированные разности с еще сохраняющимися реликтами криноидей и амфипор и с неравномерной степенью наполнения углеродом (рис. 3в, 3д). В отдельных разломах встречаются практически абсолютно черные полосчатые разности, предельно насыщенные углеродом, доля которого порой достигает 50% объема и более (рис. 3к, 3л, 3м). В противоположность этому, непосредственно около разрывных зон обособление УМ происходит по неупорядо-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020

ченной, ветвистой системе трещиноватого повреждения субстрата. как в мраморизованных известняках с фауной (рис. 36), так и в полнокристаллических мраморах (рис. 33).

Микроскопическое рассмотрение таких пород показывает, что практически во всех случаях тонкодисперсный УМ располагается в субстрате либо по границам зерен, либо внутри зерен кальцита вдоль секущих трещин со смещением (рис. 3и), а также, вероятно, локализуясь в местах дислокаций решетки кристаллов. Существенно и то, что в

### МОРОЗОВ и др.



**Рис. 3.** Примеры углеродизации карбонатов в обнажениях, в образцах и в шлифах: (а) – исходные криноидные известняки; (б) – неупорядоченные прожилки УМ в мраморизованном известняке с криноидеями; (в) – полосчатые "почерненные" мраморы с реликтами криноидей; (г) – первичная слоистость в амфипоровых мраморах; (д) – интенсивная углеродизация амфипоровых мраморов в зоне сдвиговой деформации; (е) – деформированные амфипоры и УМ между ними в шлифе; (ж) – плоско-упорядоченные скопления УМ в межамфипоровом пространстве (фрагмент шлифа); з – ветвистая система углеродизации мрамора в приразломных зонах; (и) – углеродизация мраморного субстрата в масштабе шлифа с обособлением УМ по секущим трещинам и на межзерновых границах кальцита; (к) – предельно интенсивная углеродизация мрамора в разломной зоне; (л) – линзовидно-полосчатый характер "почернения" мрамор ра в пределах образца; (м) – замещение части карбонатного субстрата УМ в матрице интенсивно деформированного мрамора.

карбонатном субстрате с неупорядоченно-ветвистой морфологией обособления УМ на микроскопическом уровне формы его выделения, как правило, округлые, пылевидные, с разной степенью концентрации от места к месту, в то время как в зонах текстурированных тектонитов углерод группируется в линейно удлиненных полосках или в вытянутых линзах, как это можно видеть между деформированными члениками криноидей или амфипор (рис. 3е, 3ж). В предельно почерненных разностях карбонатов следует особо отметить тот факт, что увеличение доли УМ происходит с одновременным сокращением количества кальцита в объеме (рис. 3м). Естественно, возникает мысль о возможном разложении кальцита и его потенциальной роли в качестве источника появления в породе УМ. Для проверки этого предположения и оценки возможного влияния деформации на такие процессы, а также для выяснения природы УМ в карбонатах, нами были проведены нижеописанные аналитические исследования.

Были изучены изотопные характеристики свободного УМ, как во всех выше охарактеризованных разностях карбонатов, так и в окружающих их слюдистых метатерригенных сланцах и кварцитах, а также изотопный состав кислорода и углерода непосредственно в самих карбонатных зернах (кальцитовый субстрат, членики криноидей и амфипор, карбонатные прожилки), включающих УМ или же лишенных его. Сделано сопоставление изотопных данных УМ и углерода в кальцитах для нескольких образцов, проанализированных двумя разными методами, с целью оценки возможности изотопного обмена между ними, природы и условий образования карбонатов и УМ в них.

#### Методика исследования изотопного состава углерода и кислорода карбонатов и УМ

Изотопный анализ проводится на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия). Методика исследования распределения стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатных породах описана в руководстве пользователя "Finnigan Gas Bench II operating manual. Revision A. 2004", a опыт ее применения отражен в ряде публикаций (Revesz et al., 2001; Cui, Wang, 2014). Проба подвергается обработке 105% полифосфорной кислотой ("Компонент-реактив", чистая, СТП ТУ КОМП 1-318-11) в процессе пробоподготовки в приставке Gas Bench II, подключенной непосредственно к масс-спектрометру. Реакция протекала при температуре 72°С для обеспечения полного разложения карбонатных минералов до СО<sub>2</sub>. Углекислый газ, выделившийся в результате реакции карбоната с кислотой, поступает в ионный источник масс-спектрометра, где анализируется изотопный состав углерода и кислорода. Для расчета изотопного состава углерода и кислорода анализируемых образцов используется лабораторный стандарт газа СО<sub>2</sub> известного изотопного состава ("Linde", двуокись углерода особой чистоты 4.5). Для карбонатов изотопные значения как углерода ( $\delta^{13}$ C), так и кислорода ( $\delta^{18}$ O), указываются в ‰ относительно VPDB. Точность измерений контролируется по международным стандартам NBS-18 и NBS-19 с известными значениями  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О. Каждый образец анализируется дважды. Точность измерения не хуже 0.1‰. Эта

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020

методика позволяет извлекать углерод полностью, независимо от доломитового, кальцитового или смешанного состава породы.

Изотопный анализ УМ проводился в лаборатории геохимии углерода ГЕОХИ РАН. Измельченные в шаровой мельнице (тонкость помола ~60 мкм) образцы обрабатывались при комнатной температуре соляной кислотой (1:1 по объему) до окончания выделения СО<sub>2</sub>, которое свидетельствует о полном разложении карбоната. Избавление от хлорид-ионов осуществлялось путем многократной декантации и проверялось качественной реакцией на хлорид-ион (0.1 М раствором AgNO<sub>3</sub>). Для определения изотопных соотношений <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C использовался элементный анализатор Flash EA 1112, соединенный с изотопным масс-спектрометром DELTA Plus XP (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия). В качестве стандартного образца использован международный стандарт масла NBS 22, имеющий  $\delta^{13}C_{VSMOW} =$  $= -30.031 \pm 0.043\%$ . Стандартное отклонение результатов измерения составляло <±0.2%.

#### Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах и генезис карбонатного материала

Результаты определения изотопного состава углерода и кислорода карбонатов приведены в табл. 1 и на рис. 4. Значения  $\delta^{18}$ О в исследованных пробах изменялись от -12.0 до -6.4%, а  $\delta^{13}$ С варьируют в интервале от -2.6 до +4.2%, следовательно, все пробы, включая остатки фауны (амфиноры и криноидеи), представлены перекристаллизованными разностями, заведомо прошедшими диа- и катагенетическую стадию преобразований (Галимов, 1968; Фор, 1989; Arthur et al., 1983; Захаров и др., 2006; Campbell et al., 2002).

Наиболее высокие значения изотопного состава углерода  $\delta^{13}$ С характерны для фаунистических остатков (СВ-276, СВ-89) и наиболее "почерненного", полосчато-тектонизированного образца СВ-295/1 из зоны разлома. Остальные образцы показали значения  $\delta^{13}$ С от +2 до -2‰, характерные для нормальных морских осадочных карбонатов.

Результаты исследования изотопного состава углерода в УМ приведены в табл. 2, из которой видно, что  $\delta^{13}$ С УМ изменяется в широких пределах от -23.2 до -6.5%. Среди них можно выделить две основные группы с условной границей раздела около -12.0%. В первую группу попали терригенные породы, а также мраморы и мраморизованные известняки с неупорядоченно-ветвистым характером зон почернения, а во вторую – значительно тектонизированные (полосчатые, плоско-текстурированные) карбонатные сланцы и милонитизированные мраморы. В пяти образцах был параллельно определен изотопный со-

Образец	Характеристика пробы	Фото образца с точками отбора проб	δ <sup>13</sup> C <sub>VPDB</sub> , %0	$\delta^{18}O_{VPDB},$ ‰
CB-280/1	Черная матрица		1.0	-8.1
CB-280/2	Светлый мрамор		1.2	-8.2
CB-276/1	Криноидея (белая)		4.2	-11.7
CB-276/2	Криноидея (серая)		3.8	-11.4
CB-276/3	Черная матрица		-0.3	-10.7
CB-269/1	Светлый прослой		-0.9	-8.5
CB-269/2	Темный прослой	2	-1.0	-7.9
CB-295/1_1	Серый прослой		3.4	-9.5
CB-295/1_2	Черный прослой		3.1	-9.9
CB-349/7_1	Светло-серый прослой		1.5	-7.3
CB-349/7_2	Темно-серый прослой		1.2	-7.7
CB-89/1	Амфипора		3.7	-9.3
CB-89/2	Кальцитовый прожилок		2.9	-10.3
CB-89/3	Темно-серый прослой	• 2	3.4	-10.6

**Таблица 1.** Изотопный состав  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О исследованных карбонатов

Таблица 1. Окончание

Образец	Характеристика пробы	Фото образца с точками отбора проб	δ <sup>13</sup> C <sub>VPDB</sub> , %0	$\delta^{18}O_{VPDB},$ %0
CB-284/3-1	Мраморизованный известняк бурый		1.0	-6.4
CB-284/3_2	Черные прожилки	•3	2.1	-7.2
CB-284/3_3	Мраморизованный известняк светлый		0.4	-8.0
CB-181/1	Кальцитовый прожилок		-0.1	-10.8
CB-181/2	Бурое включение	0	-2.6	-11.9
CB-181/3	Темно-серая матрица	2	0.5	-10.2

став углерода как карбонатов, так и УМ. Результаты сопоставления даны в табл. 3, из которой видно, что параметр  $\Delta$ (Ca-УМ) слишком значителен и выходит за пределы экспериментально проверенных, как низкотемпературных (Bottinga, 1969; Valley, O'Neil, 1981), так и высокотемпературных ситуаций равновесного обмена изотопами между кальцитом и углеродом (Kitchen, Valley, 1995; Polyakov, Kharlashina, 1995), что может указывать на неравновесность системы.



**Рис. 4.** Распределение стабильных изотопов С и О в исследованных образцах карбонатов, указывающее на заметное обогащение изотопом  $^{13}$ С кальцита фаунистических остатков (криноидей, амфипор), мономинеральных кальцитовых прожилков (CB-89) и карбоната максимально тектонизированных и обогащенных УВ полосчатых разностей мраморов (CB-295).

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020

Образец	Состав	$\delta^{13}C_{VPDB},$ %0
СВМ	Черный слюдистый сланец	-17.8
CB-275/1a	Черный карбонатный сланец	-9.3
CB-295/1a	Черный полосчатый мрамор	-6.5
CB-397/6	Черные кварциты	-23.2
CB-269/1	Черные карбонатные сланцы	-12.0
CB-280/1-2	Мрамор с ветвистым почернением	-15.0
CB-284/3	Черный мраморизованный известняк	-12.2
CB-276	Милонитизированные мраморы	-7.1

Таблица 2. Изотопный состав углерода УМ в карбонатных и силикатных породах

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФАКТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Традиционно рассматриваются три пути образования свободного углерода: 1) в результате метаморфизма органического вещества (OB); 2) при метаморфизме карбонатных пород; 3) путем восстановления углерода газов, выделяющихся из магм (Галимов, 1968), и каждый из этих путей вполне мог быть реализован в пределах хребта Султан-Уиздаг. Помимо очевидного наличия условий для первого и второго вариантов, можно также отметить высокую вероятность и третьего, так как в тектонической эволюции этого региона значительную роль играли проявления мощного андезит-базальтового вулканизма (средний девон и ранний карбон) и базит-ультрабазитового магматизма (см. рис. 16).

УМ, образованный в результате метаморфизма OB, характеризуется наиболее низкими значениями  $\delta^{13}$ С, наследуя его от исходного OB (-20...-27‰) (Галимов, 1968; Галимов и др., 1990; 2000; Савельева и др., 2011).

Обогащение УМ изотопом <sup>13</sup>С часто наблюдается в карбонат-содержащих породах, что может быть следствием изотопного обмена между карбонатными и органическими формами углерода в процессе регионального метаморфизма (Галимов и др., 1990; Луговая и др., 2012).

По данным некоторых исследователей (Загнитко, Луговая, 1989; Коржинский, Мамчур, 1978),

Таблица 3. Данные по изотопному составу углерода карбонатов и УМ

Образец	δ <sup>13</sup> C <sub>VPDB</sub> (УМ), ‰	δ <sup>13</sup> C <sub>VPDB</sub> (карбоната), <i>‰</i>	Δ(Са-УМ), ‰
CB-295/1a	-6.5	3.1	9.6
CB-269/1	-12	-1.0	11.0
CB-280	-15	1.0	16.0
CB-284/3	-12.2	-0.4	12.6
CB-276	-7.1	-0.3	6.7

изотопный состав углерода в диапазоне, примерно, от -3 до -14% в бескарбонатных углеродсодержащих породах может свидетельствовать о глубинном источнике углерода. В тектонически активных зонах УМ может формироваться из метаморфогенного флюида, содержащего CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> и отвечающего усредненному изотопному составу источников углеродсодержащих компонентов в зоне циркуляции флюидов (-10...-18%) (Галимов, 1968; Галимов и др., 2000; Загнитко, Луговая, 1989; Савельева и др., 2011).

В карбонатных толщах достаточно сложно различить 2-й и 3-й пути образования УМ, так как в обоих случаях наблюдается обогащение его <sup>13</sup>С, и это может быть связано как с поступлением эндогенных и метаморфизующих флюидов, так и с изотопным обменом с вмещающими карбонатными толщами. Также этому могут способствовать, на наш взгляд, деформационные процессы, что обсуждается ниже.

Среди изученных нами пород наиболее близкими к OB значениями  $\delta^{13}$ C характеризуется образец СВ-397/6 (-23.2%: табл. 2). Однако, это не карбонатная порода, а метатерригенный кварцит из окружающих мраморное поле сланцевых толщ, в котором ОВ могло быть кластогенным. Кроме того, силикатным породам (в нашем случае это слюдистые сланцы, кварцито-сланцы и кварциты), особенно мономинеральным разностям, свойственно обогащение легким изотопом углерода из-за их большей устойчивости при метаморфизме (Галимов и др., 1990). В этом же отношении показательны и чисто мономинеральные, практически безуглеродные, светлые кальцитовые прослои, прожилки или объемы в изученных карбонатных породах (например, CB-181/1, CB-284/3), где величина  $\delta^{13}$ С незначительно отклоняется от изотопного состава углерода первично осадочного карбоната, которое по аналогии с современными морскими известняками принимается равным 0‰. Остальные образцы обогащены <sup>13</sup>С и в них УМ находится в ассоциации с кальцитом мраморов и мраморизованных известняков. Естественно предположить, что это "обогащение"

здесь могло произойти в результате изотопного обмена между УМ и ассоциирующим с ним карбонатом в условиях сдвига.

Обогашение основной массы УМ изотопом <sup>13</sup>С могло быть связано с поступлением флюида из источника с высоким содержанием <sup>13</sup>С, каким могли быть либо карбонатные породы, присутствующие в разрезе, либо эндогенные флюиды. Мы допускаем, что в образцах СВ-269/1, СВ-295/1а и СВ-276 — это, вероятнее всего, связано с углеродом из вмещающих карбонатных пород. Источником <sup>12</sup>С изотопа для УМ могло служить ОВ, или источник имел абиогенную природу, например. мантийные флюиды – продукты дегазации мантии Земли. Согласно данным Э.М. Галимова (Галимов, 1968), углерод в мантии не обладает единым изотопным составом, а, как и в метеоритах, существует в мантии в двух различных фазах -"концентрированной" ( $\delta^{13}C = -7.0\%$ ) и "рассеянной" ( $\delta^{13}C = -22.7\%$ ). Промежуточные значения  $\delta^{13}$ С в УМ (как в образцах CB-280, CB-284/3) могут быть связаны со смешением его разных генетических типов. Ниже, при более широком обсуждении этого вопроса рассмотрены и иные варианты генезиса УМ.

Если обратиться к структурно-деформационным особенностям изученных образцов, то получается, что наиболее обогащенными <sup>13</sup>С изотопом углерода оказываются как раз те, что несут следы интенсивных локализованных сдвиговых деформаций и максимально повышенной концентрации УМ: CB-295/1A, CB-89, CB - 269/1 (табл. 1). В то же время, относительное обогащение <sup>12</sup>С изотопом углерода устанавливается в массивном полнокристаллическом мраморе СВ-280 (-15.0‰) и отчасти в мраморизованном известняке СВ-284/3 (-12.2‰) из приразломных зон декомпрессионного повреждения породы, где УМ локализуется в неупорядоченных ветвистых зонах (рис. 36, 33). Т.е. можно предположить, что в зонах локализованных деформаций происходит наиболее интенсивное фракционирование изотопов углерода и их обмен с карбонатным субстратом, в результате которого здесь концентрируются изотопы <sup>13</sup>С, а изотопы <sup>12</sup>С выносятся в приразломные декомпрессионные зоны. Это же определенным образом коррелируется со структурными перестройками углерода (Oohashi et al., 2011; Buseck, Beyssac, 2014; Kuo et al., 2017; Bukalov, Leites, Aisin, 2019), выявленными в изучаемых образцах методами рамановской спектроскопии (Морозов, и др., 2019), когда аморфная модификация углерода, фиксируемая в неупорядоченноветвистых формах локализации УМ (обр. СВ-280), в зонах локализованных деформаций преобразуется через турбостратную структуру, свойственную графитизированному углероду (обр. СВ-275, СВ-181), в практически чистый графит (СВ-295).

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Особенности преобразования карбонатных пород в зонах разломов и процессы их углеродизации

Выше рассмотренный перечень традиционных источников УМ в осадочных комплексах и предложенные, в связи с этим, варианты интерпретации его появления в представленных примерах из хребта Султан-Уиздаг, при их несомненной допустимости, вероятно, не исчерпывают всю совокупность возможных решений. Ввиду очевидной пространственной приуроченности изученных образцов к зонам разломов и локализованных деформаций, предположительно связанных с сейсмогенными динамическими подвижками, рассмотрим в порядке обсуждения влияние на эти процессы деформационного фактора.

Как уже отмечалось при описании фактического материала, устанавливается антибатный характер взаимосвязанных изменений содержания кальцита и УМ в объемах пород разломных зон (рис. 3м) на фоне дислокационных воздействий на субстрат, и это позволяет обратиться к явлениям термомеханического разложения карбонатов.

В геологической литературе отводится достаточно много места обсуждению процессов термомеханического разложения карбонатов, как в природных объектах (Billi, Di Toro, 2008; Rodriguez-Navarro et al., 2009; Rowe et al., 2012; Carpenter et al., 2015 и др.), так и в расчетных моделях (L'vov, 2002; Sulem, Famin, 2009) или в физических экспериментах (Han et al., 2007; Fondriest, 2013; Smith et al., 2013; Oohashi et al., 2014). Общим для всех примеров является проявление декарбонатизации субстрата в зонах динамических (сейсмических) подвижек за счет его механического разрушения, фрикционного разогрева и протекания серии эндотермических реакций с формированием на разных стадиях различных продуктов этого процесса, указывающих на его характер и условия реализации.

В частности, для карбонатов Итальянских Альп экспериментально показано, что разломные зеркала скольжения в этой породе развиваются только при сейсмических скоростях смещения (не менее 1 м/с) с участием ряда механохимических процессов (диспергирование, фрикционный разогрев, реакции термомеханического разложения кальцита, динамическая рекристаллизация) (Fondriest, 2013; Smith et al., 2013). Также из экспериментов на каррарском мраморе следует. что в случае эндотермического разложения кальцита за счет фрикционного разогрева в температурном диапазоне 720-900°С, сопровождавшегося эмиссией углекислого газа, формирование расплава маловероятно из-за более низкой температуры декомпозиции (Han et al., 2007). Следствием этого можно считать практически полное отсутствие псевдотахилитов карбонатного состава в активных сейсмогенных зонах, но зато наличие многочисленных признаков разложения карбонатов.

В общем случае при нагреве кальцит через серию промежуточных реакций с образованием извести и углекислого газа разлагается до свободного углерода, что неоднократно зафиксировано как в природных ситуациях, так и в экспериментах (Han et al., 2007; Rodriguez-Navarro et al., 2009; De Paola et al., 2011; Mitchell et al., 2015 и др.).

Эти реакции требуют больших энергетических затраты, порядка 179.2 kJ/mol для превращения кальцита в известь (Tro, 2017) и 393.5 kJ/mol при выделении свободного углерода за счет СО<sub>2</sub> (Коdama et al., 1993). С учетом того, что при реализации сейсмической подвижки может выделяться гораздо больше энергии, чем этот расчетный уровень (Морозов и др., 2018а), допустимо предположить: обе эти реакции термомеханического разложения кальцита вполне могут быть реализуемы в природе. Это и подтверждается не только многочисленными находками карбонатных и доломитовых глинок трения в зонах сейсмогенных разломов, но и широко известными фактами почернения карбонатных тектонитов за счет выделения УМ в разломных зонах, секущих толщи карбонатного состава (Морозов, 2001; Zulauf et al., 1999; Crespo et al., 2005; Oohashi et al., 2012). При этом, следует иметь ввиду, что кристаллизации свободного углерода способствуют восстановительные условия, в частности, в водородной и метановой атмосфере (Arai et al., 2002; Oohashi et al., 2014) или в присутствии таких сильных восстановителей, как железо, магний, цинк и др. (Галимов, 1968; Sacco, Reid, 1979; Kodama et al., 1993 и др.). В Султан-Уиздаге как раз имелись такие необходимые условия в виде регионально проявленного синметаморфического железо-магнезиального метасоматоза, выраженного в объемной неупорядоченной кристаллизации наложенных актинолит-тремолитовых агрегатов или пакетного биотита в субстрате мраморов или сопряженных с ними слюдистых сланцев в непосредственной близости от рассматриваемого участка (Морозов, 2001). Реакции выделения свободного углерода за счет разложения СО<sub>2</sub> и СО неоднократно воспроизводились экспериментально: в температурном диапазоне 527-627°С, с участием водорода и железа в качестве катализатора (Sacco, Reid, 1979), и при температуре 300°С в присутствии вюстита (Kodama et al., 1993). В последнем примере реакция разложения  $CO_2$  протекает в два этапа: (1) восстановление  $CO_2$ до СО, и (2) разложение СО до углерода.

В приложении к нашим обсуждаемым проблемам особого внимания заслуживают эксперименты по углеродизации карбонатов в условиях высокоскоростных динамических подвижек (Oohashi et al., 2014). Этими исследователями на образцах каррарского мрамора с использованием аппаратуры ротационного сдвига была показана возможность образования УМ из кальцита в атмосфере водорода. Эксперименты, проведенные в условиях комнатной температуры и влажности при нормальных напряжениях  $\sigma_n = 2.0 - 3.1 \text{ MII}a$ , на постоянной скорости скольжения 1.3 м/с и со смещением в диапазоне 49.5-105.5 м, показали в продуктах реакции известь (CaO) и/или гашеную известь (Ca(OH)<sub>2</sub>), выделения углекислого газа  $CO_2$  и метана  $CH_4$ , а также почерненной глинки трения, содержащей аморфный углерод. Эти авторы, вслед за (Giardini, Salotti, 1969), предположили двухстадийное развитие процесса: на первой стадии взаимодействие кальцита с водородом приводит к образованию газовых выделений метана и твердой известковой фазы, а на второй стадии происходит более энергоемкая пиролитическая диссоциация метана с выделением свободного углерода. Вместе с тем, такие же эксперименты этих авторов в воздушной и в азотной атмосфере не привели к формированию УМ, а в газовых эманациях был зафиксирован диоксид углерода и отсутствовал метан.

Вывод о том, что водородная атмосфера способствует выделению свободного углерода тем более важен для понимания механизмов углеродизации карбонатных пород в связи с высокоскоростными подвижками, если принять во внимание факты проявления водородного "дыхания" в активных сейсмогенных разломах в тесной взаимосвязи с недавними землетрясениями (Wakita et al., 1980; Ito et al., 1999; Arai et al., 2001; Oohashi et al., 2014; Fang et al., 2018). При этом, обращает на себя внимание факт невысокой концентрации или даже отсутствия водорода в ядерных зонах разломов и, наоборот, обогащение им сопряженных зон повреждения, особенно в силикатных, кварцсодержащих породах осадочного или интрузивного генезиса (в гранитах, гранодиоритах, терригенных разностях). В этой связи заслуживают внимания экспериментальные работы ряда исследователей (Schrader et al., 1969; Kita, Matsuo, 1982), в ходе которых было показано, что при дроблении кварцсодержащих пород и гранитов в условиях повышенной влажности и в температурном интервале 25-270°С образуется газообразный водород за счет химических реакций между водой и радикалами кремния.

Если обратиться в свете этого к описываемой нами ситуации в хребте Султан-Уиздаг, то следует отметить то обстоятельство, что рассматриваемые карбонатные толщи окружаются и подстилаются (с учетом их аллохтонного залегания, (Морозов, 1999)) метатерригенными кварцсодержащими сланцами и телами гранитов (см. рис. 16, 2а). Это означает, что имелись необходимые условия для образования в ходе динамических подвижек водородных эманаций, дополнительно усиливавших (помимо упоминавшейся обстановки железомагнезиального метасоматоза) восстановительный характер газово-флюидной среды, способствовавшей выделению свободного углерода при механохимическом разложении карбонатов. Эта же обстановка и проявления сейсмогенных деформационных воздействий на терригенный и карбонатный субстрат могли определять возникновение углекислотных и углеводородных соединений в соответствии с упомянутыми реакциями, что как раз фиксируется измерениями в буровых скважинах в участках активных сейсмогенных разломов, типа Сан Андреас или Ножима (Sato et al., 1984, 1986; Arai et al., 2001; Fang et al., 2018).

## Условия и механизмы фракционирования изотопов углерода

В представленных результатах измерения и сопоставления изотопного состава углерода карбонатов хребта Султан-Уиздаг и УМ в них (см. табл. 1, 2, 3) была отмечена значительная неоднородность показателей в весьма широком диапазоне от близких к ОВ до значений, свойственных мантийным источникам, а также обогащенность УМ "тяжелым" изотопом углерода в заведомо осадочных карбонатах с реликтами фауны. Не сбрасывая со счетов исходные предпосылки для преобладания изотопа <sup>13</sup>С в исходном карбонате морских осадков, в углероде фаунистических остатков, в осадках постледниковых периодов накопления, а также за счет влияния СО2 магматических источников и восстановленных флюидов из мантии (часть из этого вполне допустимо для рассматриваемого региона), на наш взгляд, следует обратить внимание на еще одно обстоятельство. Наиболее существенные различия изотопных составов углерода наблюдаются при сравнении зон локализованных деформаций, приразломных зон повреждения субстрата и исходных слабо дислоцированных пород типа слоистых мраморизованных известняков с фауной. Это позволяют высказать предположение о синтектоническом фракционировании изотопной системы за счет обменных реакций между УМ и вмещающим его карбонатным субстратом, подвергающимся деформациям в присутствии насыщенного водородом и углекислым газом флюида. Этот же механизм, вероятно действует и при структурных преобразованиях УМ от его изначально аморфного состояния, черед турбостратные и графитизированные разности к чистому графиту. Здесь можно допустить, что отмеченная пестрота изотопного состава вероятно возникала за счет повышенной подвижности изотопов <sup>12</sup>С и их преимущественного ухода в сопряженные с разломами декомпрессионные объемы, в то время как изотопы <sup>13</sup>С могли консервативно накапливаться в зонах подвижек.

Полученные в изученных образцах очень высокие значения  $\Delta$ (Ca-УМ) в диапазоне 9.6–16‰, заметно превышающие показатели для равновесных обменных реакций (Polyakov, Kharlashina, 1994; Kitchen, Valley, 1995), а также факт изменчивости параметров в пределах одной толщи на небольших расстояниях допускают вероятность проявления здесь кинетического изотопного эффекта. Этот эффект может быть и более значимым, если учесть, что реакции минерально-фазовых преобразований в зонах разломов чаще всего бывают неравновесными из-за действия постоянно меняющегося стресса, который через нормальные напряжения влияет на величину химического потенциала деформируемой системы и на кинетику илуших в ней реакций (Wheeler, 2014. 2018). Более того, в условиях повышенных давлений, свойственных полуоткрытым системам разломных зон (Кулаковский и др., 2015), в сочетании со сдвиговой нагрузкой, как показывают эксперименты (Ениколопян и др., 1988), происходит увеличение скоростей диффузии на 8-10 порядков. Все это, вероятно, повышает роль кинетического изотопного фактора в условиях деформационно-метаморфических преобразований и, соответственно, усиливает процесс изотопного фракционирования.

## Геомеханические следствия термомеханического разложения карбонатов

Так как все описанные процессы и явления с высокой степенью вероятности связаны с сейсмогенными событиями (напомним экспериментальный факт выделения аморфного углерода при термомеханическом разложении карбонатов только при достижении сейсмических скоростей сдвига (Oohashi et al., 2014)), уместно кратко отметить влияние структурно-вещественных преобразований карбонатного субстрата на возникновение механической неустойчивости в разломе и, соответственно, на динамику смещений, собственно и определяющих сейсмогенный тип реализации подвижек (Морозов и др., 2018). Как уже отмечалось, на начальной стадии термомеханического разложения карбоната в условиях сдвиговой нагрузки в ходе реакции формируется известь CaO, появление которой в системе приводит к ослаблению разломной зоны за счет намного меньшего ее коэффициента статического трения по сравнению с кристаллическим карбонатным материалом, количество которого, как показывают эксперименты. продолжает уменьшаться по мере роста скорости смещения (Han et al., 2007; De Paola et al., 2011). Последующее появление в системе аморфного углерода увеличивает коэффициент трения и замедляет движение. Однако, структурная перестройка по мере смещения аморфного углерода сначала в графитизированный углерод, а затем в графит, являющийся идеальным лубри-

845

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020

кантом (его коэффициент стационарного трения практически такой же, как у монтмориллонита ~0.1), вновь создает условия для ослабления поверхности разлома. Известно, что фрикционная прочность графит-содержащих глинок трения уменьшается практически до уровня чистого графита при достижении его содержания в динамической системе от 10 до 30 массовых процентов, что создает эффект ослабления разлома, сопоставимый с глинистыми минералами (Oohashi, 2014; Kuo et al., 2014).

Другим, ослабляющим разлом фактором является обильное выделение газовой компоненты реакций декарбонатизации: выделение  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  в ходе процесса может быть критично для изменения динамики подвижки, так как в условиях слабой проницаемости глинок трения флюидные включения могут оказаться запертыми в ядре разлома, что при фрикционном разогреве приводит к их расширению, частичному снятию за этот счет нормальных напряжений и к облегчению подвижки (Sulem, Famin, 2009).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании сравнительного изучения разными методами УМ карбонатных толщ хребта Султан-Уиздаг можно заключить, что интенсивные локализованные деформации в зонах динамических подвижек предполагаемой сейсмогенной природы могут приводить к реализации процессов термомеханического разложения карбонатов. Следствием этого может быть проявление их наложенной углеродизации, локализованной в зонах разломов, а также развитой в сопряженных с ними объемах терригенных пород. Стимулировать процесс выделения свободного углерода, помимо фактора деформации, могла также восстановительная обстановка, связанная с синхронным проявлением железо-магнезиального метасоматоза в толще карбонатов и в смежных с ними вулканогенно-терригенных породах. Как показывают опубликованные экспериментальные работы. восстановительные условия могли также возникать за счет выделения водорода в кварцсодержащих породах, смежных с карбонатными объемами при разрушении кварцевых зерен и реакции радикалов кремния с гидроксильными группами.

Установлен факт значительного изотопного фракционирования углерода, происходящего в единой карбонатной толще в дискретных локализованных зонах, на относительно небольших расстояниях (десятки и первые сотни метров). Выявлены косвенные свидетельства изотопного обмена между углеродом УМ и карбонатов, что могло приводить, под контролем деформационного фактора, к обогащению разломных тектонитов изотопом углерода  ${}^{13}$ С, а приразломные декомпрессионные зоны повреждений изотопом  ${}^{12}$ С.

Предложенный вариант фракционирования изотопов под контролем деформационного фактора позволяет допустить поступление изотопов <sup>13</sup>С углерода из карбонатного субстрата, что расширяет круг возможных источников и механизмов углеродизации осадочных толщ и интрузивных образований. Принципиально важно в нашей интерпретации, что эти процессы могли стимулироваться сейсмогенными событиями, выступающими в качестве источников энергии активации реализуемых при этом энергоемких реакций преобразования пород, включая выделение углерода при декомпозиции карбонатов.

Авторы выражают глубокую благодарность академику РАН Э.М. Галимову за поддержку работы, консультации, критическое прочтение рукописи, ценные замечания и признательность рецензентам за отмеченные недостатки и рекомендации по их исправлению.

Работа выполнена в рамках Программы № 8 Президиума РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Галимов Э.М. (1968) Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 222 с.

Галимов Э.М., Розен О.М., Беломестных А.В., Злобин В.Л., Хромцов И.Н. (1990) О природе графита в метаморфических породах Анабарского щита. *Геохимия.* (3), 373-384.

Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М. (2000) Природа углеродизации высокоуглеродизированных пород Восточного Саяна. *Геохимия*. (4), 355-360.

Загнитко В.Н., Луговая И.П. (1989) Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. Киев: Наукова Думка, 316 с.

Захаров Ю.Д., Смышляева О.П., Попов А.М., Шигэта Я. (2006) Изотопный состав позднемезозойских органогенных карбонатов Дальнего Востока (стабильные изотопы кислорода и углерода, основные палеоклиматические события и их глобальная корреляция). Владивосток: Дальнаука, 204 с.

Коржинский А.Ф., Мамчур Г.П. (1978) Изотопный состав углерода графита и карбонатов из гнейсов архея Украинского щита как индикатор условий образования графита. *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, *Сер. II.* **107**(4), 442– 448.

Кулаковский А.Л., Морозов Ю.А., Смульская А.И. (2015) Тектонический стресс как дополнительный термодинамический фактор метаморфизма. *Геофизические исследования*. **16**(1), 44-68.

Луговая И.П., Лариков А.Л., Проскурко Л.И., Мороз В.С. (2011) Сравнительная изотопная характеристика карбонатов и графитов Украинского щита и Воронежского кристаллического массива. *Геохім та рудоутв*. (30), 27-37. Морозов Ю.А. (2001) Структура и кинематическая эволюция области сочленения Урала и Южного Тянь-Шаня (хребет Султан-Увайс). *Геотектоника*. (6), 32-55.

Морозов Ю.А., Букалов С.С., Лейтес Л.А. (2016) Механохимические преобразования шунгита в зоне динамической подвижки. *Геофизические исследования*. (2), 5-18.

Морозов Ю.А., Смульская А.И., Кулаковский А.Л., Матвеев М.А. (2018) Структурно-вещественные записи палеоземлетрясений в терригенных породах: анализ и интерпретация. *Физика Земли*. (1), 3-25.

Морозов Ю.А., Матвеев М.А., Кулаковский А.Л., Смульская А.И. (2019) Псевдотахилиты — два генетических типа. ДАН. **484**(5), 589-594.

Морозов Ю.А., Букалов С.С., Лейтес Л.А. (2019) Структурные преобразования sp<sup>2</sup> углерода в зонах сейсмогенных разломов в карбонатных и силикатных породах. Доклады АН (в печати).

Савельева В.Б., Пономарчук В.А., Базарова Е.П. (2011) Изотопный состав углерода графита в глубокометаморфизованных комплексах Шарыжалгайского краевого выступа Сибирской платформы в районе Байкальского и Китойского месторождений. Изв. Сиб. Отдел. Секции наук о Земле РАЕН. **39**(2), 98-109.

Фор Г. (1989) Основы изотопной геологии. М: Мир, 590 с.

Эз В.В. (2000) Проблема сочленения Урала и Тянь-Шаня в свете результатов изучения хребта Султануиздаг. Общие вопросы тектоники. Тектоника России. М.: ГЕОС. 624-627.

Arai T., Tanaka H., Ikeda R., Omura K., and Matsuda T. (2002) Concentration of carbon at the central plane in the Nojima fault zone. *Japan Geoscience Union Meeting 2002*, abs. G061–P011.

Arai T., Okusawa T., Tsukahara H. (2001). Behavior of gases in the Nojima Fault Zone revealed from the chemical composition and carbon isotope ratio of gases extracted from DPRI 1800 m drill core. *The Island Arc.* **10**(3–4), 430-438.

Arthur M.A., Anderson T.F., Kaplan I.R., Veizer J., Land L.S. (1983) Stable isotopes in sedimentary geology. *Society Sed-imentary Geology*. (10), 413 p.

Billi A., Di Toro G. (2008) Fault-related carbonate rocks and earthquake indicators: recent advances and future trends. In: *Structural Geology: New Research* (Eds. S.J. Landlowe, G.M. Hammler). Nova Science Publishers, Inc., 24 p.

Bottinga Y. (1969) Calculated fractionation factor for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite– carbon dioxide–graphite–aethane–hydrogen–water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **33**(1), 49-64.

Bukalov S.S., Leites L.A., Aisin R.R. (2019) Laser Raman micro-spectroscopy as an effective non-destructive method of detection of various  $sp^2$  carbon modifications in industry and in nature. *Ad. Material Letters.* **10**(4), 1-14.

Buseck P.R., Beyssac O. (2014) From organic matter to graphite: graphitization. *Elements.* **10**(6), 421-426.

Campbell K.A., Farmer J.D., Des Marais D. (2002) Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments. *Geofluids*. **2**(2), 63-94.

Carpenter B.M., Molloa S., Viti C., Collettini C. (2015) Influence of calcite decarbonation on the frictional behavior of carbonate-bearing gouge: Implications for the instability of volcanic flanks and fault slip. *Tectonophysics*. **658**(9), 128-136.

Crespo E., Luque J., Barrenechea J.F., Rodas, M. (2005) Mechanical graphite transport in fault zones and the formation of graphite veins. *Mineral. Mag.* **69**(4), 463-470.

Cui L.-L., Wang X. (2014) Determination of carbon and oxygen isotopes of geological samples with a complicated matrix: comparison of different analytical methods. *Anal. Methods.* **6**(22), 9173-9178.

De Paola N., Chiodini G., Hirose T. et al. (2011) The geochemical signature caused by earthquake propagation in carbonate-hosted faults. *Earth Planet. Sci. Lett.* **310**(3–4), 225-232.

Fang Z., Liu Y., Yang D. et al. (2018) Real-time hydrogen mud logging during the Wenchuan earthquake fault scientific drilling project (WFSD), holes 2 and 3 in SW China. *Geosciences J.* **22**(3), 453-464.

Fondriest M., Smith S.A.F., Candela T. et al. (2013) Mirror-like faults and power dissipation during earthquakes. *Geology.* **41**(11), 1175-1178.

Giardini A.A., Salotti C.A. (1969) Kinetics and relations in the calcite-hydrogen reaction and relations in the dolomite-hydrogen and siderite-hydrogen systems. *Am. Mineral.* 54(7-8), 1151-1172.

Han R., Shimamoto T., Hirose T., Ree J.-H., Ando J.I. (2007) Ultralow friction of carbonate faults caused by thermal decomposition. *Science*. **316**(5826), 878-881.

Hickman S., Zoback M., Ellsworth W. (2004) Introduction to special section: Preparing for the San Andreas Fault Observatory at Depth. *Geoph. Res. Letters.* **31**, L12S01.

Ikeda R. (2001) Outline of the fault zone drilling project by NIED in the vicinity of the Hyodo-ken Nanbu earthquake, Japan. *The Island Arc.* 10(3-4), 199-205.

Ito T., Nagamine K., Yamamoto K. et al. (1999) Preseismic hydrogen gas anomalies caused by stress-corrosion process preceding an earthquake. *Geophys. Res. Lett.* **26**(13), 2009-2012.

Kita I., Matsuo S. (1982)  $H_2$  generation by reaction between  $H_2O$  and crushed rock: an experimental study on  $H_2$  degassing from the active fault zone. *J. Geoph. Res.* **87**(B13), 10789-10795.

Kitchen N.E., Valley J.W. (1995) Carbon isotope thermometry in marbles of Adirondack Mountains, N.Y. J. Metamorphic Geol. **13**, 577-594.

Kodama T., Tabata M., Tominaga K. et al. (1993) Decomposition of  $CO_2$  and CO into carbon with active w0stite prepared from Zn(ll)-bearing ferrite. *J. Materials Sci.* **28**, 547-552.

Kuo L.-W. et al. (2014), Gouge graphitization and dynamic fault weakening during the 2008 Mw 7.9 Wenchuan earthquake. *Geology*. **42**(1), 47-50.

Kuo L.-W., De Felice F., Spagnuolo E. et al. (2017) Fault gouge graphitization as evidence of past seismic slip. *Geology*. **45**(11), 979-982.

Lee J.-C., Chu H.-T., Angelier J. et al. (2002) Geometry and structure of northern surface ruptures of the 1999 Mw = 7.6 Chi-Chi Taiwan earthquake: influence from inherited fold belt structures *J. Struct. Geol.* **24**(1), 173-193.

L'vov B.V. (2002) Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates. *Thermochim. Acta.* **386**(1), 1-16.

Mitchell T.M., Smith S.A.F., Anders M.H. et al. (2015) Catastrophic emplacement of giant landslides aided by

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020

thermal decomposition: Heart Mountain, Wyoming. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 199-207.

Oohashi K., Hirose T., Shimamoto T. (2011) Shear-induced graphitization of carbonaceous materials during seismic fault motion: Experiments and possible implications for fault mechanics. *J. Struct. Geol.* **33**, (6), 1122-1134.

Oohashi K., Hirose T., Kobayashi K., Shimamoto T. (2012) The occurrence of graphite-bearing fault rocks in the Atotsugawa fault system, Japan: Origins and implications for fault creep. *J. Struct. Geol.* **38**(1), p. 39-50.

Oohashi K., Han R., Hirose T. et al. (2014) Carbon-forming reactions under a reducing atmosphere during seismic fault slip. *Geology*. **42**(9), 787-790.

Polyakov V.B., Kharlashina N.N. (1994) Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(21), 4739-4750.

Revesz K.M., Landwehr J.M., Keybl J. (2001) Measurement of  $\delta^{13}C$  and  $\delta^{18}O$  isotopic ratios of  $CaCO_3$  using a Thermoquest Finnigan GasBench II Delta Plus XL continuous flow isotope ratio mass-spectrometer with application to Devils Hole Core DH-11 Calcite. U.S. Geological Survey Open-File Report 01-257. 17 p.

Rodriguez-Navarro C., Ruiz-Agudo E., Luque A. et al. (2009) Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *Am. Mineral.* **94**(4), 578-593.

Rowe C.D., Fagereng A., Miller J.A., Mapani B. (2012) Signature of coseismic decarbonation in dolomitic fault rocks of the Naukluft Thrust, Namibia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **333–334**, 200-210.

Sacco A., Reid R.C. (1979). Morphological changes in an iron catalyst and the formation of carbon fibers in the C-H-O-Fe system. *Carbon.* **17**(6), 459-464.

Sato M., Sutton A.J., McGee K.A. (1984) Anomalous hydrogen emissions from the San Andreas fault observed at the Cienega Winery, central California. *Pure Appl. Geoph.* **122**(2–4), 376-391.

Sato M., Sutton A.J., McGee K.A., Russell-Robinson S. (1986) Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980–1984 *J. Geoph. Res.* **91**(B12), 12315-12326.

Schulz S.E., Evans J.P. (2000) Mezoscopic structure of the Punchbowl fault, southern California, and the geological and geophysical structure of active faults *J. Struct. Geol.* **22**(7), 913-930.

Schrader R., Wissing R., Kubsch H. (1969) Zur Oberflfichenchemie von mechanisch activierten Quarz. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **365**(3–4), 191-198.

Smith S.A.F., Di Toro G., Kim S. et al. (2013) Coseismic recrystallization during shallow earthquake slip. *Geology*. **41**(11), 63-66.

Sulem J., Famin V. (2009) Thermal decomposition of carbonates in fault zones: Slip-weakening and temperaturelimiting effects. *J. Geoph. Res.* **114**(B3), B03309.

Tro N.J. Chemistry: A Molecular Approach. (2017) Global Edition, 4th Edition. Pearson Education Limited. 1310 p.

Valley J., O'Neil J.R. (1981) 12C/13C exchange between calcite and graphite a possible thermometer in Grenvile marble. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **15**(5), 411-419.

Van Dissen R.J., Berryman K.R. (1996) Surface rupture earthquakes over last ~1000 years in the Wellington region, New Zealand, and implications for ground shaking hazard. *J. Geoph. Res.* **98**, 5999-6019.

Wakita H., Nakamura Y., Kita I. et al. (1980) Hydrogen release: New indicator of fault activity. *Science*. **210**(4466), 188-190.

Wheeler J. (2014) Dramatic effects of stress on metamorphic reactions. *Geology*. **42**(8), 647-650.

Wheeler, J. (2018). The effects of stress on reactions in the Earth: Sometimes rather mean, usually normal, always important. *J. Metamorphic Geology*. **36**, (4), 439-461. https://doi.org/10.1111/jmg.12299

Wibberley C.A.J., Shimamoto T. (2003) Internal structure and permeability of major strike-slip fault zones: The median tectonic line in Mie Prefecture, southwest Japan. *J. Struct. Geol.* **25**, 59-78.

Zulauf G., Palm S., Petschick R., Spies O. (1999) Element mobility and volumetric strain in brittle and brittle-viscous shear zones of the super deep well KTB, Germany. *Chem. Geology.* **156**, 135-149.