

Изменение строения поверхности гетерогенного тела (диорита) при трении

© В.И. Веттегрень¹, А.В. Пономарев², Г.А. Соболев², В.Б. Кулик¹, Р.И. Мамалимов¹,
И.П. Щербаков¹, А.Я. Башкарев³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия,

² Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН,
Москва, Россия,

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru;

(Поступила в Редакцию 14 июня 2017 г.)

Методами рамановской, инфракрасной и фотолуминесцентной спектроскопии исследовано изменение строения поверхностного слоя кварцевого диорита, вызванное трением. До трения поверхностный слой диорита содержал в основном кристаллы кварца и полевого шпата. При трении часть кристаллов кварца и полевого шпата разрушилась, и на их месте образовался новый минерал с низким коэффициентом трения — гидрослюда—иллит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-05-00137 а).

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45299.196

1. Введение

Известно [1–5], что в основе механизма землетрясений лежит неустойчивость скольжения при трении земных плит. Это явление объясняется образованием между блоками горных пород промежуточного слоя с низким сопротивлением сдвигу. Экспериментальные исследования строения поверхностей горных пород после скольжения, были начаты нами в [6–10]. Используя методы инфракрасной (IR), рамановской и фотолуминесцентной (PL) спектроскопии, установили, что процесс скольжения вызывает появление нового минерала с низким коэффициентом трения. Было предположено, что это явление вызвано разрывами химических связей в кристаллических решетках минералов и образованием свободных радикалов. Свободные радикалы весьма активны и инициируют химические реакции, которые приводят к изменению химического строения породы в зоне трения. Чтобы проверить это предположение в [11,12] использовали метод триболюминесценции. Образцами для исследований являлись рифейский песчаник и кварцевый диорит. Было установлено, что при их трении действительно образуются свободные радикалы $\equiv \text{Si-O}\cdot$.

Настоящая работа продолжает цикл этих исследований. Ее цель — исследование изменения строения поверхности кварцевого диорита при трении.

2. Объект и методы исследования

Образцами для исследования являлись диск и стержень из кварцевого диорита, добытого в одной из

скважин Воронежского кристаллического массива, с глубины ~ 100 м. Диорит содержал кристаллы калиевого полевого шпата — 30–40%, кварца — 20–30% и др. минералов.

Установка для трения описана в [11,12]. Она состоит из вращающегося диска (диаметр — 83 mm, толщина — 13 mm) и прижатого к нему стержня (длина 45 mm, диаметр 9.5 mm). Линейная скорость вращения диска — 10 m/s. Давление стержня на диск — ~ 1 МПа.

Для исследования строения поверхностей стержня и диска до и после трения были использованы методы IR, PL и рамановской спектроскопии.

Чтобы получить спектры PL, была использована лабораторная установка, описанная в [11,12]. В ней луч ультрафиолетового светодиода UVTOP280TO39HS (длина волны излучения — 285 nm) падал на поверхность образца. Линейные размеры пятна света на поверхности образца — 3 mm. Излучение, возникающее под действием луча светодиода, кварцевым световодом направлялось в спектрометр AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM.

На величину интенсивности полос в спектре PL сильно влияет рассеяние на шероховатой поверхности образца. Поэтому интенсивность излучения светодиода подбиралась такой, чтобы величина, упруго рассеянного на длине волны излучения светодиода в исследуемых участках поверхности образцов, была одинаковой.

Спектры отражения IR излучения под углом $\sim 10^\circ$ регистрировали на Фурье-спектрометре IR-21 „Prestige“, снабженном приставкой — SRM-8000A. Линейные размеры пятна света на поверхности образца составляли ~ 2 см. Известно, что величина коэффициента от-

ражения зависит от двух параметров — показателей преломления и поглощения. Нас интересовала только величина затухания IR излучения. Поэтому спектры отражения были использованы для расчета спектров затухания $\varepsilon''(\nu)$ — мнимой части диэлектрической проницаемости. Для этой цели был использован способ, объединяющий методы Крамерса–Кронига и дисперсионного анализа [13].

Рамановские спектры были получены в УНУ „Физика, химия, и механика кристаллов и тонких пленок“ (ИПМаш РАН, Санкт-Петербург) на конфокальной рамановской установке Witec Alpha 300R. Длина волны излучения — 532 nm, а мощность — 33 mW. Размер светового пятна на поверхности образца — $\sim 5 \mu\text{m}$. Запись спектров проводилась в конфокальной геометрии обратного рассеяния света. Каждый спектр, приведенный ниже, получен путем усреднения по 15 сканам, со временем экспозиции 10 s.

Исследуемая порода неоднородна — на поверхности, в разных областях с линейными размерами несколько сотен μm , концентрация кристаллов кварца и полевого шпата варьирует на порядок. Нас интересовали изменения строения поверхности при трении, усредненные по большой площади. Поэтому рамановские и PL спектры, полученные в 10 разных областях образца, усреднялись.

Исследуемый образец непрозрачен. Поэтому амплитуда электрического вектора света, падающего на его поверхность, затухает экспоненциально от нее вглубь. Эффективная толщина поверхностного слоя, задана глубиной h , на которой амплитуда электрического вектора света уменьшается в $e \approx 2.7$ раз, а интенсивность света — в $e^2 \approx 8$ раз, вычислена по формуле [14]

$$h \approx \frac{1}{4\pi\nu k_e},$$

где k_e — показатель поглощения. Значения h для случая, когда использовали IR спектроскопию отражения, приведены ниже. Для случаев, когда использовали рамановскую и PL спектроскопию, она составила $\sim 2 \mu\text{m}$.

3. Строение поверхностного слоя диорита до и после трения

3.1. Данные рамановской спектроскопии. Рамановские спектры поверхности образца до и после трения показаны на рис. 1. Полосы 127 и 464 cm^{-1} соответствуют колебаниям кристаллической решетки кварца [15], а 109, 155, 178, 199, 267, 283, 407, 457, 476 и 511.4 cm^{-1} — калиевого полевого шпата [16].

Из спектров видно, что после трения, интенсивность полос 127 и 464 cm^{-1} уменьшилась, а остальных полос — увеличилась. Эти данные показывают, что при трении в слое толщиной $\sim 3 \mu\text{m}$ в основном разрушаются кристаллы кварца и их место занимают кристаллы калиевого полевого шпата.

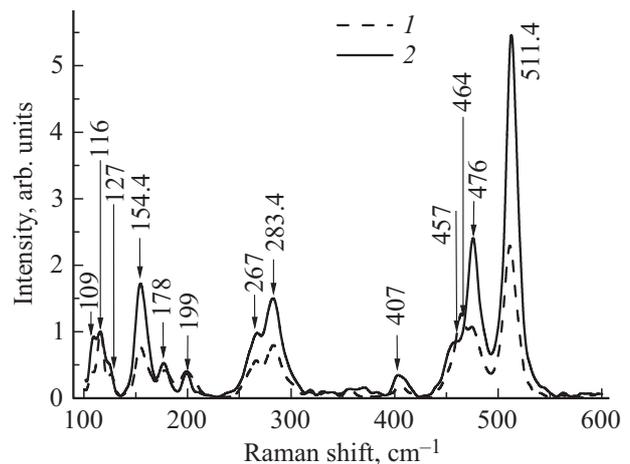


Рис. 1. Рамановские спектры диорита до (1) и после (2) трения.

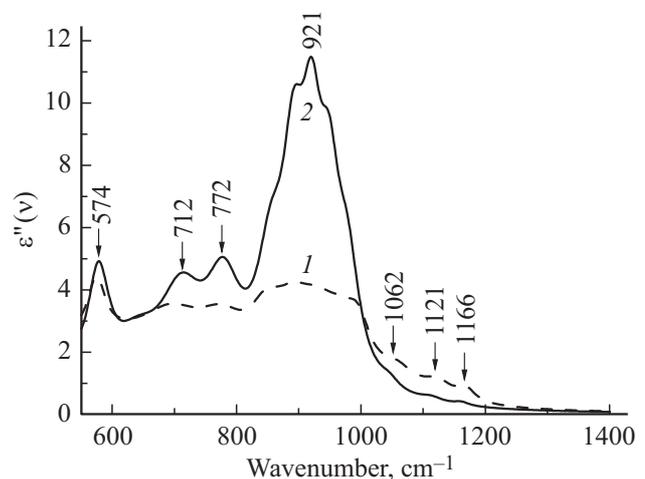


Рис. 2. Спектр затухания $\varepsilon''(\nu)$ IR излучения в поверхностном слое диорита до (1) и после (2) трения.

В спектре образца после трения полоса 511.4 cm^{-1} смещена в сторону высоких частот на $\sim 1.3 \text{ cm}^{-1}$. Другие полосы, соответствующие колебаниям полевого шпата, тоже смещены в сторону высоких частот, но значительно меньше — на несколько десятых долей cm^{-1} . Это смещение вызвано сжатием кристаллической решетки калиевого полевого шпата (см. ниже).

3.2. Данные IR спектроскопии. Анализ спектров затухания $\varepsilon''(\nu)$ IR излучения показал, что наиболее значительные изменения наблюдаются после трения в двух областях — $550\text{--}1400$ и $3000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Рассмотрим сначала область $550\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2). Эффективная толщина поверхностного слоя в этой области в зависимости от частоты варьирует от ~ 1 до $4 \mu\text{m}$ (рис. 3).

Полосы 574, 712 и 772 cm^{-1} в спектре соответствуют колебаниям кристаллической решетки калиевого полевого шпата [16,17]. Максимумы 1062, 1121 и 1166 cm^{-1} образуются при наложении друг на друга полос, при-

писанных колебаниям кристаллических решеток кварца [18] и калиевого полевого шпата [16,17]. После трения интенсивность полос 574 , 712 и 772 cm^{-1} увеличилась. Это показывает, что трение вызывает увеличение концентрации калиевых полевых шпатов в поверхностном слое образца толщиной $\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ (см. рис. 3).

Одновременно, максимумы этих полос сместились в сторону высоких частот: для полосы 574 cm^{-1} на $\sim 2\text{ cm}^{-1}$, а для 712 и 772 cm^{-1} — на $\sim 5\text{ cm}^{-1}$. Смещение вызвано сжатием кристаллической решетки. Величина смещения $\Delta\nu$ связана с гидростатическим давлением P , вызывающим это сжатие, выражением: $\Delta\nu = \alpha P$, где $\alpha = d\nu/dP$. Для полосы 772 cm^{-1} $\alpha \approx 5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [19]. Это позволяет оценить величину эффективного давления $P \approx 1\text{ GPa}$.

Кроме того, после трения в спектре диорита (рис. 2) после трения появился интенсивный максимум — 921 cm^{-1} , который приписан колебаниям кристаллической решетки гидрослюда — иллит [20,21]. (Эффективная толщина поверхностного слоя в области $900\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ составляет $\sim 1.3\text{--}1.4\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3).) Вероятно, химические реакции, вызванные свободными радикалами $\equiv \text{Si-O}\bullet$, приводят к образованию нового минерала — гидрослюда—иллита. Действительно, согласно [22–26] этот минерал образуется при разрушении калиевых полевых шпатов и мелкозернистого кварца в воде.

Интенсивность полос 1068 , 1118 и 1168 cm^{-1} после трения уменьшилась. Так как концентрация полевых шпатов выросла, то этот эффект вызван резким уменьшением концентрации кварца в поверхностном слое образца.

Рассмотрим теперь другую область IR спектра — от 3000 до 3800 cm^{-1} (рис. 4).

Минимум на этих рисунках образуется из-за поглощения IR излучения тонким слоем воды на поверхности диорита. Проведем через точки 3000 и 3800 cm^{-1} прямые — „базовые“ линии и рассчитаем оптическую плотность D поглощения как $D = \ln(R_b(\nu)/R(\nu))$, где

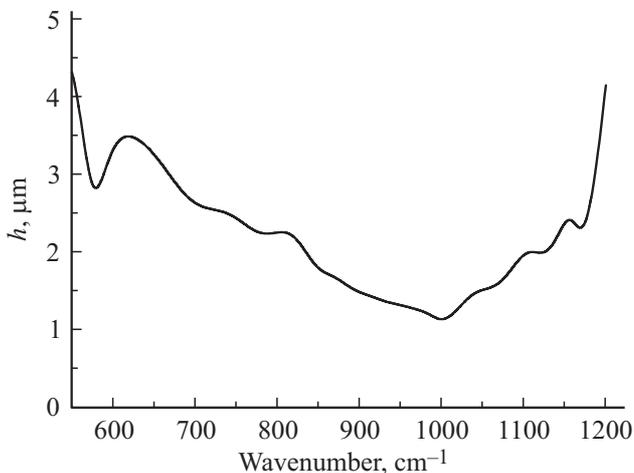


Рис. 3. Эффективная толщина поверхностного слоя диорита.

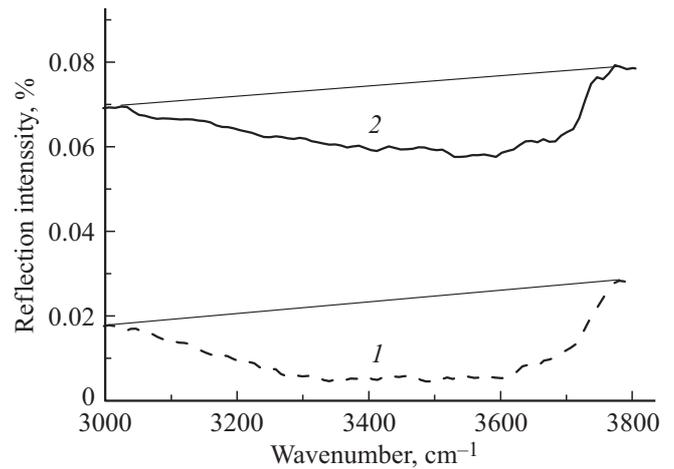


Рис. 4. Спектр отражения поверхности диорита до (1) и после (2) трения.

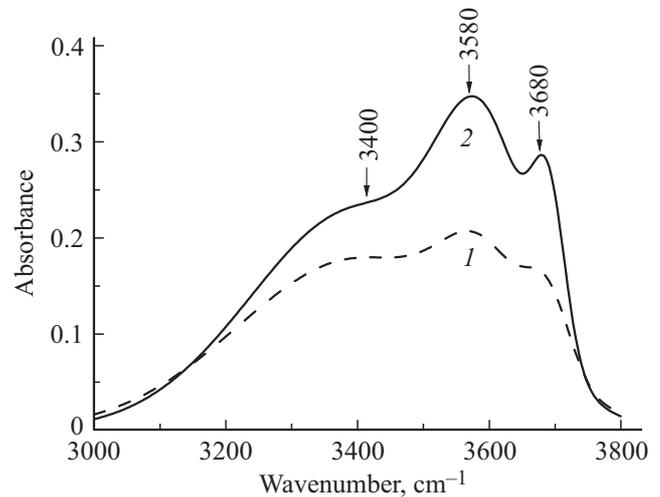


Рис. 5. Спектр поглощения воды на поверхности диорита до (1) и после (2) трения.

$R_b(\nu)$ — интенсивность, соответствующая базовой линии и $R(\nu)$ — интенсивность отражения на частоте ν . Построенный в таких координатах спектр поглощения воды показан на рис. 5.

Максимумы 3680 и 3580 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям O-H в группировках Si-OH и AlOH на поверхностях полевого шпата и иллита, образующими водородные связи с молекулами воды, а 3400 cm^{-1} — таким же колебаниям в молекулах воды, образующим водородную связь друг с другом [20].

Видно, что после трения оптическая плотность упомянутых полос, а, значит, и концентрация группировок Si-OH и Al-OH увеличилась на $\sim 75\%$. По-видимому, это увеличение вызвано внедрением воды в пространство между пакетами слюды.

3.3. Данные PL спектроскопии. На рис. 6 показаны PL спектры диорита до (1) и после (2) трения, а на рис. 7 — разность между ними.

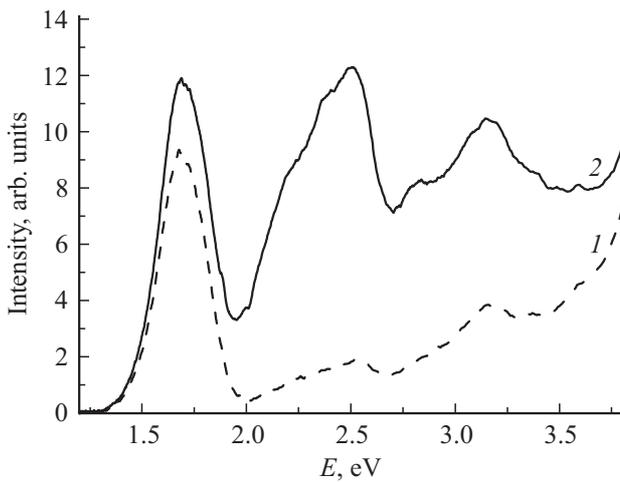


Рис. 6. Спектр PL диорита до (1) и после (2) трения.

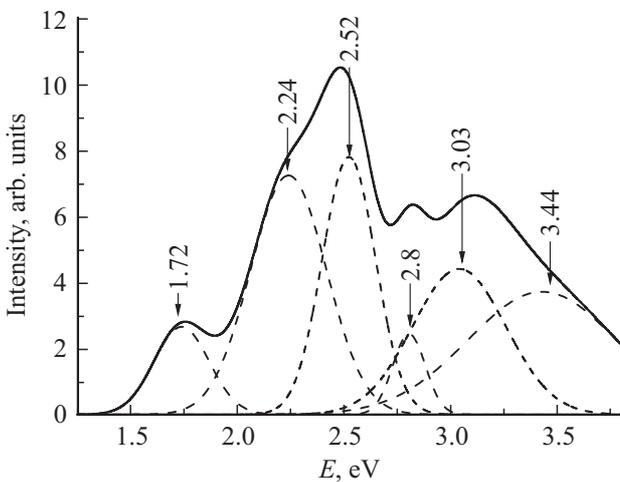


Рис. 7. Спектр PL, полученный путем вычитания спектра поверхности диорита после трения из спектра до трения — сплошная линия. Результат разложения спектра на „элементарные“ полосы — пунктирные линии.

Известно, что полосы в спектре PL имеют гауссову форму [27]. Поэтому, для удобства анализа разностный спектр был разложен на „элементарные“ составляющие, имеющие гауссову форму. Анализ литературы показал, что полосы 1.72, 2.24, 3.03 eV соответствуют примесным ионам Fe^{3+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} , 2.52 eV — дефектам $\text{Al}-\text{O}^- - \text{Al}$ в полевопшпате [28–32], а 2.8 eV — самозахваченному экситону и 3.44 eV — кислородной вакансии в кварце [30,33].

Анализ этих рисунков показывает, что после трения в поверхностном слое образца толщиной $\sim 4-5 \mu\text{m}$ растет концентрация примесных ионов в калиевом полевопшпате, экситонов и кислородных вакансий — в кварце.

4. Заключение

Как уже упоминалось выше, в [12] были описаны результаты исследования разрушения при трении диорита,

полученные при использовании метода триболоминесценции. Найдено, что при трении возникает люминесценция, соответствующая свободным радикалам $\equiv \text{Si}-\text{O}\bullet$, образующимся при разрушении кристаллов полевопшпата и кварца.

В данной работе проведен анализ изменения интенсивности полос в рамановских, IR и PL спектрах диорита после трения. Он подтвердил вывод о разрушении кристаллов кварца и полевопшпата. В оставшихся не разрушенными кристаллах кварца и полевопшпата в несколько раз увеличилась концентрация дефектов.

Поверхность диорита до и после трения покрыта тонким слоем воды. По-видимому, молекулы воды вступают в химическую реакцию с продуктами разрушения кристаллических решеток кварца и плагиоклаза [22–26]. В результате на поверхности образуется насыщенная водой слюда — иллит, что приводит к резкому (в ~ 3 раза) уменьшению коэффициента трения [34–36]. Это показывает, что явление образования на поверхности трения нового минерала с низким коэффициентом трения существует не только в природе, но воспроизводится и в лаборатории.

Список литературы

- [1] С.Н. Scholz. The mechanics of earthquakes and faulting. 2nd ed. Cambridge, University Press, (2002). 471 p.
- [2] J.H. Dietrich. Pure & Appl. Geophys. **116**, 790 (1978).
- [3] G. Di Toro, R. Han, T. Hirose, N. De Paola, S. Nielsen, K. Mizoguchi, F. Ferri, M. Cocco, T. Shimamoto. Nature. **471**, 494 (2011).
- [4] Г.А. Соболев Сейсмический шум. Наука и образование, М. (2014). 271 с.
- [5] Г.А. Соболев, А.В. Пономарев. Физика землетрясений и предвестники. М. Наука, (2003). 270 с.
- [6] Г.А. Соболев, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смольская, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, Р.И. Мамалимов. Физика Земли, **9–10**, 17 (2012).
- [7] Соболев Г.А., В.И. Веттегрень, В.В. Ружич, Л.А. Иванова, Р.И. Мамалимов, И.П. Щербаков. Вулканология и сейсмология **3**, 3 (2015).
- [8] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, В.В. Ружич, С.М. Киреевкова, А.И. Смольская, Р.И. Мамалимов, В.Б. Кулик. Геофизические исследования **17**, 4, 5 (2015).
- [9] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Киреевкова, В.Б. Кулик, Р.И. Мамалимов, Ю.А. Морозов, А.И. Смольская, И.П. Щербаков. Нанокристаллы в горных породах. ГЕОС, М. (2016). 102 с.
- [10] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов. ФТТ **59**, 569 (2017).
- [11] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов. ФТТ **59**, 931 (2017).
- [12] В.И. Веттегрень, А.В. Пономарев, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов. ФТТ **59**, 11, 2263 (2017).
- [13] А.В. Kuzmenko. Rev. Sci. Instr. **76**, 083108 (2005).
- [14] M. Born, E. Wolf. Principles of optics. 2nd Ed. Pergamon press, Oxford (1964). 856 p.
- [15] K. de Boer, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, R.A. Watson, G.W. Parker. Phys. Rev. B **54**, 2, 826 (1996).

- [16] J.J. Freeman, A. Wang, K.E. Kuebler, L.A. Haskin. *Canad. Mineralogist* **46**, 1477 (2008).
- [17] P. Rajesh, S.J. Vedhagiri, V. Ramasamy. *Archives Phys. Res.* **4**, 4, 5 (2013).
- [18] J. Etchepare, M. Merian, L. Smetankme. *J. Chem. Phys.* **60**, 1873 (1974).
- [19] R. Couty, B. Velde. *Am. Mineralogist.* **71**, 99 (1986).
- [20] V.C. Farmer. *The Infrared Spectra of Minerals*. L., Mineralogical Society, London. (1974). 539 p.
- [21] N.V. Chukanov. *Infrared spectra of mineral species*. Springer, N.Y. 1726 p.
- [22] T. Dixon, C. Moore. *The Seismogenic Zone of Subduction Thrust Faults*. University Press, Columbia. (2007). 692 p.
- [23] M. Wilkinson, K.L. Milliken, R.S. Haszeldine. *J. Geol. Soc. L.* **158**, 675 (2001).
- [24] Per A. Bjørkum, N. Gjelsvik. *J. Sedimentary Petrology* **58**, 3, 506 (1988).
- [25] S. N. Ehrenberg, P.H. Nadeau. *Clay Minerals* **24**, 233 (1989).
- [26] *Earthquake Prediction and Rock Mechanics. Contributions to Current Research in Geophysics*. Ed. M. Wyss. Springer, Basel Ag Birkhäuser: (1975). V. 113. 330 p.
- [27] N.J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Sci. Press, Columbia. (1991). 628 p.
- [28] A.A. Finch, J. Klein. *Contrib. Mineral Petrol.* **135**, 234 (1999).
- [29] M.R. Krbetschek, J. Götze, G. Irmer, U. Rieser, T. Trautmann. *Mineral. Petrol.* **76**, 167. (2002).
- [30] J. Götze. *Microsc. Microanal.* **18**, 1270 (2012).
- [31] A.N. Mariano, P.J. Ring. *Geochim. Cosm. Acta* **39**, 649 (1975).
- [32] A.S. Marfunin. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Springer. Berlin. (1979). 352 p.
- [33] M.A. Stevens-Kalceff, M.R. Phillips. *Phys. Rev. B* **52**, 3122 (1995).
- [34] T. Schilles, N.R.J. Poolton, E. Bulur, L. Bøtter-Jensen, A.S. Murray, G.M. Smith, P.C. Riedi, G.A. Wagner. *J. Phys. D* **34**, 722 (2001).
- [35] T. Kubo, I. Katayama. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **110**, 293 (2015).
- [36] D.M. Safer, C. Marone. *Sci. Lett.* **215**, 219 (2003).