

10,13

## Изменение строения поверхности гетерогенного нанокристаллического тела (песчаника) при трении

© В.И. Веттегрень<sup>1</sup>, А.В. Пономарев<sup>2</sup>, Г.А. Соболев<sup>2</sup>, И.П. Щербаков<sup>1</sup>,  
Р.И. Мамалимов<sup>1</sup>, В.Б. Кулик<sup>1</sup>, А.В. Патонин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Геофизическая обсерватория „Борок“ — филиал Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН,  
Борок, Россия

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

(Поступила в Редакцию 3 августа 2016 г.)

Методами фотолюминесценции и рамановской спектроскопии исследовано строение поверхностного слоя толщиной  $\sim 30$  нм гетерогенного нанокристаллического твердого тела — песчаника до и после трения. До трения этот слой содержал нанокристаллы кварца, анатаза, полевого шпата и монтмориллонита. Трение вызвало резкое уменьшение концентрации нанокристаллов кварца и полевого шпата.

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

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44172.319

### 1. Введение

Согласно современным представлениям в основе возникновения землетрясений лежит неустойчивость скольжения земных плит [1–4]. Она может быть порождена резкими изменениями величины коэффициента трения на контактах пород. Существуют несколько гипотез, объясняющих это явление. В одной из них предполагается, что при трении породы измельчаются до наноразмеров [4,5]. Другая гипотеза исходит из предположения, что между блоками породы образуется насыщенный флюидом минеральный агрегат [6]. В основу третьей положено предположение, что при трении контактирующие породы нагреваются до расплавления [7–8].

В результате трения поверхности контактирующих пород часто сглаживаются и образуются так называемые „зеркала скольжения“. Исследование строения поверхности таких зеркал может дать сведения о причинах неустойчивости скольжения. Первое прямое исследование строения зеркала скольжения, образовавшегося на поверхности нанокристаллического гетерогенного твердого тела — песчаника, было проведено в работе [9]. С использованием методов инфракрасной и рамановской спектроскопии было обнаружено, что зеркало скольжения состоит из деформированных нанокристаллов монтмориллонита и анатаза с линейными размерами  $\sim 15$  и  $\sim 3$  нм соответственно. Затем методами инфракрасной, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии было исследовано строение зеркала скольжения на поверхности порфирита и доломита [10,11]. Установлено, что поверхностные слои этих пород также содержат деформированные нанокристаллы.

Настоящая работа поставлена с целью выяснить — можно ли при трении песчаника в условиях лаборатории получить поверхность, строение которой аналогично строению природного зеркала скольжения.

### 2. Методика эксперимента

Образцы готовили из блоков штуфов песчаника полуострова Средний на северном побережье Кольского полуострова. Блоки разрезали на пластины с линейными размерами  $25 \times 40 \times 10$  мм. Затем их надрезали на глубину 0.5 мм и раскалывали по надрезу (рис. 1). Полученные образцы выдерживали в воде в течение 3 часов. Таким образом формировались поверхности песчаника, насыщенные водой с естественной неровностью, без дополнительной обработки абразивными инструментами. Предполагалось, что неровная поверхность граней насыщенного водой образца может служить моделью земной породы перед началом процесса трения.

Конструкция для трения [12] основана на „sandwich model“, предложенной в [1,2] (рис. 2).

В ней три образца (3) зажимались стальными пластинами (2) толщиной 20 мм. К ним прикладывалось „боковое“ давление  $F_2$ . Для предотвращения смещения боковых пластин образца их нижняя часть опирается на стальные упоры (4). Осевая нагрузка  $F_1$ , создаваемая прессом, прикладывается к центральной пластине модели через пружину (1). Модель помещалась в пресс INOVA. С помощью программы управления прессом задавался режим нагружения, при котором смещение поршня прессы происходит со средней скоростью  $0.488 \mu\text{m/s}$ . Одновременно регистрировалось поло-

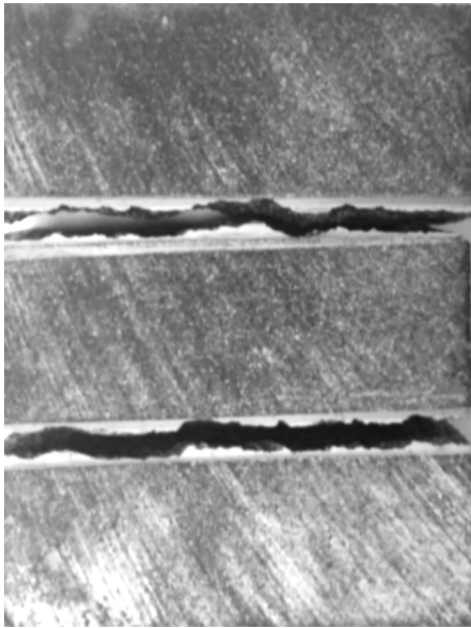


Рис. 1. Фотография, иллюстрирующая способ приготовления образца.

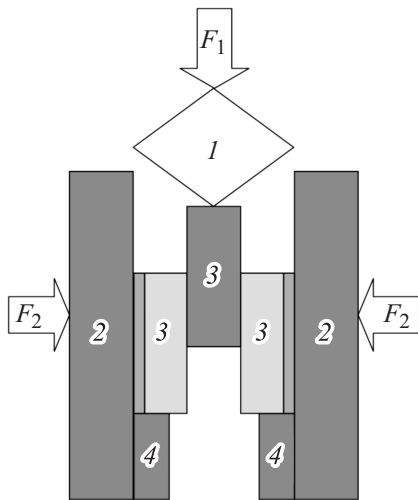


Рис. 2. Схема нагружения образцов песчаника. 1 — пружина, 2 — стальные пластины, 3 — образцы, 4 — упоры.

жение поршня пресса и создаваемое усилие. Комплект из трех пластин зажимали в оправках через резиновые прокладки — амортизаторы, чтобы уменьшить влияние неровностей внешних граней на результаты измерений.

Основным методом исследования изменений строения поверхностей пластин до и после трения являлась фотолюминесцентная (PL) спектроскопия. PL возбуждали ультрафиолетовым светодиодом HPL-N44LV1CO, который имеет интенсивную линию — 370 nm и несколько менее интенсивных линий. Чтобы погасить эти слабые линии, излучение светодиода пропускалось через фильтр UFS-8.

Излучение светодиода фокусировалось на поверхность исследуемого образца в пятно диаметром 2 mm. Угол между направлением луча и нормалью к поверхности образца составлял  $10^\circ$ . Регистрация спектра PL осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM.

Для оценки размеров нанокристаллов анатаза и кварца была привлечена рамановская спектроскопия. Спектры возбуждали аргоновым лазером  $Ar^{2+}$  16508, линия 488 nm, луч которого фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром  $\sim 30 \mu m$ . Спектры записывали на спектрометре Ramalog 5. Угол рассеяния —  $180^\circ$ .

Оба метода позволяют получить информацию о строении поверхностного слоя, эффективная толщина  $h$  которого задана глубиной, на которой интенсивность поля электромагнитного излучения затухает в  $\sim 8$  раз. Значение  $h$  вычислялось по формуле [13]

$$h \approx 1/4\pi\nu k, \quad (1)$$

где  $k$  — показатель поглощения, а  $\nu$  — частота линии источника излучения.

Для определения  $k$  измеряли коэффициент отражения  $R$  породы на частоте источника. Известно, что значение  $R$  при нормальном падении света связано с показателями преломления —  $n$  и поглощения  $k$  следующим уравнением [13]

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}.$$

Показатель преломления  $n$  большинства горных пород в видимой области спектра равен  $\sim 1.5$  [14]. Используя это значение и измеренную величину коэффициента отражения —  $R$ , нашли значение  $k$  и по формуле (1) рассчитали  $h$ . Оказалось, что использование метода PL спектроскопии позволяет получить сведения о строении поверхностного слоя, толщина которого  $\sim 30$  nm, а рамановской спектроскопии —  $\sim 70$  nm.

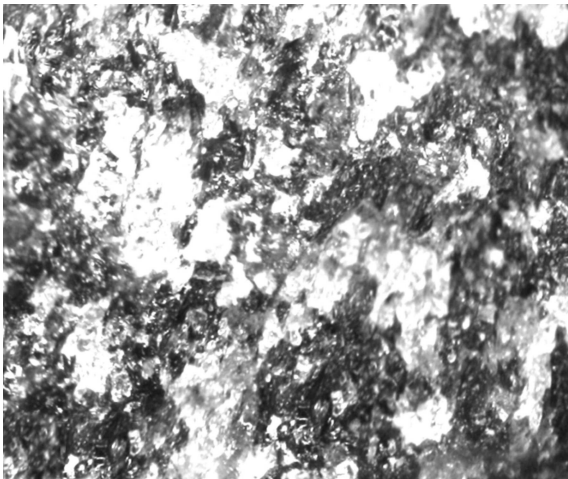
### 3. Строение поверхностного слоя образцов песчаника до трения

На рис. 3 показана фотография поверхности образца до трения. На ней видно множество кластеров белого цвета на темном фоне. Размеры кластеров варьируют от нескольких десятых до  $\sim 2$  mm.

Чтобы выяснить строение кластеров, анализировали PL спектры поверхностного слоя исследованного образца. Оказалось, что, когда луч лазера попадает внутрь кластеров, в спектре наблюдаются три полосы (рис. 4), энергия максимумов которых 2.6, 2.81 и 2.98 eV.

Две из них, 2.6 и 2.81 eV, приписаны самозахваченным экситонам [15], а третья — 2.98 eV — кислородной вакансии [16] в кристаллах кварца.

Когда луч лазера попадает в темные области, интенсивность PL уменьшается приблизительно на два порядка, и в спектре появляются новые, наложенные друг



100 μm

Рис. 3. Фотография поверхности образца до трения.

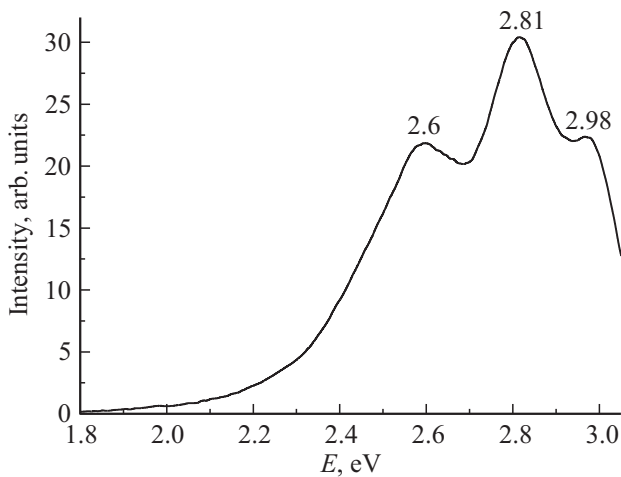


Рис. 4. Спектр PL кластеров.

на друга максимумы (рис. 5). Максимумы 1.8 и 1.98 eV соответствуют ионам  $Fe^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в монтмориллоните [17,18], 2.1, 2.2 и 2.65 eV кислородным вакансиям и ионам  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{2+}$  в полевых шпатах [15], а 2.4 и 2.9 eV — кислородным вакансиям и самозахваченным экситонам в анатазе [19,20].

Эти результаты показывают, что поверхностный слой образца толщиной 30 nm содержит дефектные (т.е. содержащие собственные дефекты и примесные ионы) кристаллы монтмориллонита, кварца, полевых шпатов и анатаза.

В работах [9,21–23] было установлено, что все указанные кристаллы в песчанике имеют наноразмеры. Оценим размеры кристаллов в исследуемых образцах песчаника. С этой целью анализировали форму полос в рамановских спектрах (рис. 6).

Наблюдаемые в этих спектрах полосы приписаны колебаниям кристаллических решеток анатаза [24] — 143.3, 398 и 635  $cm^{-1}$ , монтмориллони-

та [25] — 194 и 715  $cm^{-1}$ , кварца [26–28] — 206, 360 и 463.2  $cm^{-1}$  и полевых шпатов [29–31] — 240, 265, 293, 330, 511, 575, 675 и 746  $cm^{-1}$ .

Таким образом, анализ рамановских спектров согласуется с результатами исследования содержания минералов в поверхностном слое песчаника методом PL спектроскопии.

Известно, что полосы в рамановских спектрах макрокристаллов имеют симметричную дисперсионную форму, т.е. зависимость интенсивности  $I$  от частоты  $\nu$  описывается выражением [32]

$$I(\nu) = \frac{I_0(\Gamma/2)^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Gamma/2)^2},$$

где  $I_0$  — интенсивность в максимуме полосы на частоте  $\nu_0$ , а  $\Gamma$  — ее ширина (на половине  $I_0$ ).

Такая форма обусловлена нелинейностью сил межатомного взаимодействия, которая вызывает обмен энергией между различными модами колебаний кристаллической решетки и биения их амплитуды. По этой

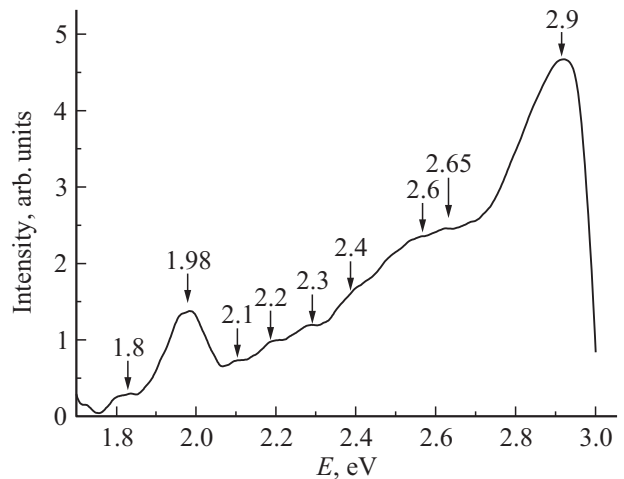


Рис. 5. Спектр PL темных областей.

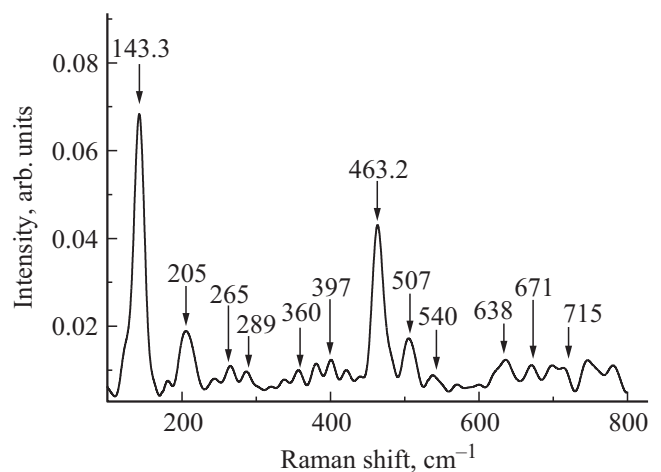
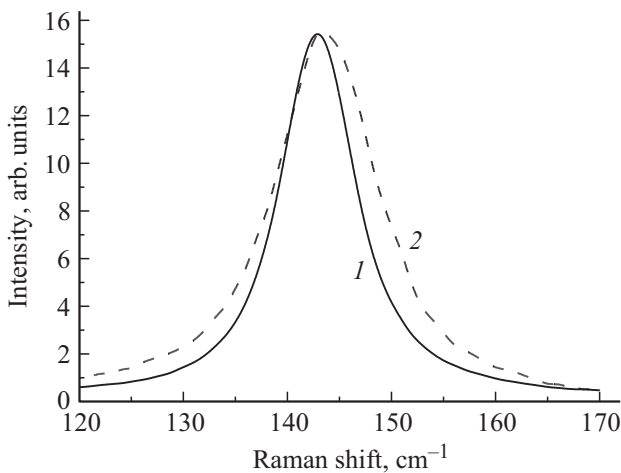
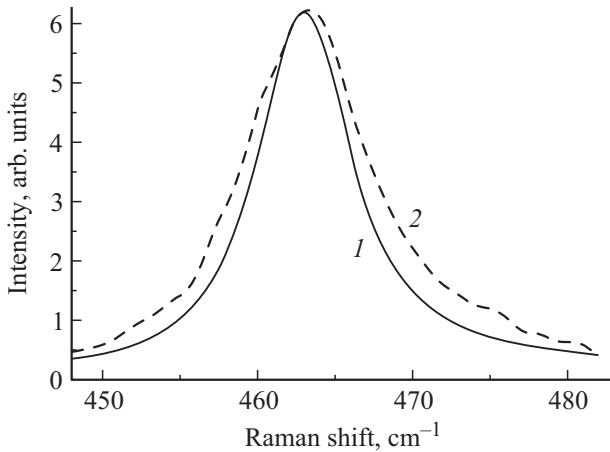


Рис. 6. Рамановский спектр песчаника.



**Рис. 7.** Полоса  $143.3 \text{ cm}^{-1}$ , приписанная колебаниям кристаллической решетки анатаза в рамановских спектрах макрокристалла (1) и поверхностного слоя образца песчаника (2).



**Рис. 8.** Полоса  $463.2 \text{ cm}^{-1}$ , приписанная колебаниям кристаллической решетки кварца в рамановских спектрах макрокристалла (1) и поверхностного слоя образца песчаника (2).

причине „время жизни“  $\tau$  — кванта нормального колебания — фонона составляет  $\approx 10^3$  периодов колебаний. За это время фононы распространяются на расстояние  $\Lambda = v_p \tau \approx 10\text{--}100 \text{ nm}$  ( $v_p$  — скорость пробега фононов). В результате взаимодействия света с колебанием, амплитуда которого изменяется со временем, в спектре появляется полоса, имеющая дисперсионную форму и ширину  $\Gamma = 1/S\tau$ , где  $S$  — скорость света [30]. Именно такую — дисперсионную форму имели полосы для макрокристаллов кварца и анатаза (см. рис. 7 и 8).

Однако в рамановских спектрах исследованных образцов песчаника форма наиболее интенсивных полос кварца и анатаза (рис. 7 и 8) не является дисперсионной: они несимметрично уширены со стороны высоких частот. (Для удобства сравнения спектров интенсивность в максимуме полос на этих рисунках подогнана к одной и той же величине).

Асимметрия вызвана тем, что кристаллы кварца и анатаза имеют нанометровые размеры. По этой причине за время своей жизни колебания успевают добежать до границы кристалла и рассеяться на ней. Это приводит к наблюдаемой асимметрии полос [33,34] и может быть использовано для оценки размеров нанокристаллов [9–11,21–23].

Форма полосы в рамановских спектрах нанокристаллов имеет вид [33–35]

$$I(\nu) \cong \int \frac{|C(0, |\mathbf{q}|)|^2 d^3q}{(\nu - \nu(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (2)$$

где  $\nu(q)$  — дисперсия,  $|\mathbf{q}|$  — абсолютная величина волнового вектора фонона (кванта колебаний кристаллической решетки),  $C(q_0, q)$  — коэффициент Фурье волновой функции  $\Psi(q_0, r)$ ,

$$C(q_0, q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi(q_0, r) \exp(-iq_0 r) d^3r,$$

$q_0$  — волновой вектор фонона исследуемого колебания для кристалла макроскопических размеров,  $r$  — вектор, величина которого равна расстоянию от точки, в которой амплитуда колебаний имеет наибольшее значение.

В предположении, что нанокристаллы имеют вид сферы [33–35]:

$$|C(0, q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right), \quad (3)$$

где  $d$  — диаметр нанокристалла.

Для колебания  $143.3 \text{ cm}^{-1}$  в рамановском спектре анатаза зависимость частоты от волнового вектора фонона имеет вид [33]

$$\nu(q) = \nu_0 + 20(1 - \cos aq), \quad (4)$$

где  $a = 0.38 \text{ nm}$  [36] — среднее межатомное расстояние.

Для колебаний  $463.3 \text{ cm}^{-1}$  кристаллической решетки кварца зависимость частоты от волнового вектора описывается выражением [37]

$$\nu(q) = \nu_0 + 9.5aq, \quad (5)$$

где  $a \approx 0.49 \text{ nm}$  [38].

Используя выражения (2)–(5), мы подбирали значения частоты колебаний нанокристаллов  $\nu_0$  и их среднего диаметра  $d$ , которые наилучшим образом описывают форму полос. Оказалось, что для нанокристаллов анатаза  $d \approx 8 \text{ nm}$  и  $\nu_0 = 141.9 \text{ cm}^{-1}$ , а для нанокристаллов кварца  $d \approx 13 \text{ nm}$  и  $\nu_0 = 464.9 \text{ cm}^{-1}$ .

К сожалению, нам не удалось найти полос, соответствующих колебаниям кристаллических решеток монтмориллонита и полевых шпатов, в достаточной мере изолированных от наложения крыльев других полос. Это не позволило выяснить, имеют ли кристаллы полевых шпатов нано- или макроразмеры. Однако известно, что монтмориллонит всегда существует только в виде нанокристаллов [39]. Так, в [9] было найдено, что размеры нанокристаллов монтмориллонита на поверхности натурального зеркала скольжения составляют  $\sim 15 \text{ nm}$ .

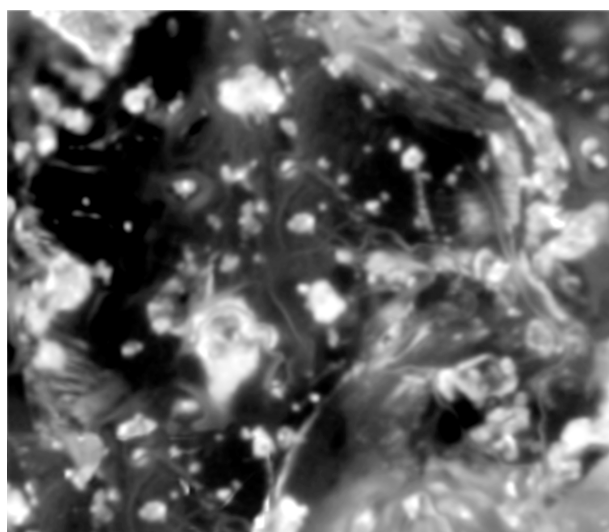
10  $\mu\text{m}$ 

Рис. 9. Фотография поверхности образца после трения.

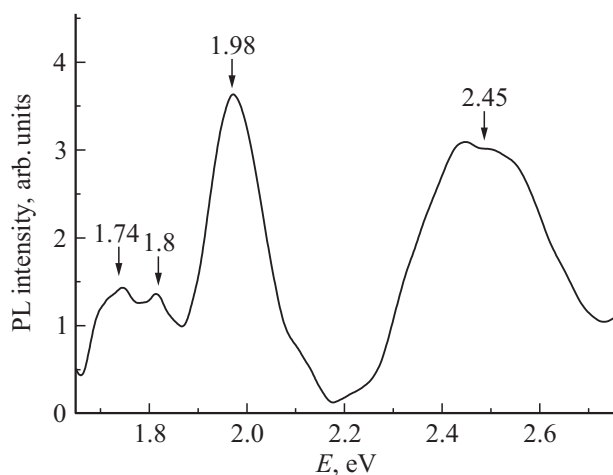


Рис. 10. Спектр PL темных областей на поверхности образца песчаника после трения.

#### 4. Строение образца песчаника после трения

Рассмотрение поверхности образца после трения в оптический микроскоп показывает (рис. 9), что размеры структурных образований резко (на  $\sim 2$  порядка) уменьшаются. Одновременно площадь темных областей становится по крайней мере в три раза больше площади, занятой белыми кластерами. Это показывает, что концентрация нанокристаллов кварца уменьшается в три раза.

На рис. 10 показан PL спектр темных областей на поверхности песчаника после трения.

Полосы 1.74, 1.8 и 1.98 eV в этом спектре приписаны ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в монтмориллоните [16,17], а 2.45 eV — кислородным вакансиям в анатазе [18].

Напомним, что природное зеркало скольжения содержит только кристаллы монтмориллонита и анатаза. Вышеприведенные результаты показывают, что при трении в условиях лаборатории строение поверхностного слоя толщиной  $\sim 30$  nm приближается к строению природного зеркала. А именно, при трении нанокристаллы кварца и полевого шпата разрушаются. Как и в природном зеркале скольжения, остаются только нанокристаллы анатаза и монтмориллонита.

#### 5. Вывод

При трении содержание нанокристаллов в поверхностном слое песчаника толщиной 30 nm изменяется. А именно, нанокристаллы кварца и полевого шпата разрушаются. На поверхности образуется новый слой, в котором содержатся только нанокристаллы анатаза и монтмориллонита.

#### Список литературы

- [1] С.Н. Scholz. The mechanics of earthquakes and faulting. Cambridge University Press (2002). 471 p.
- [2] J.H. Dietrich. J. Geophys. Res. **77**, 3690 (1972).
- [3] J.H. Dietrich. Pure & Appl. Geophys. **116**, 790 (1978).
- [4] G. Di Toro, R. Han, T. Hirose, N. De Paola, S. Nielsen, K. Mizoguchi, F. Ferri, M. Cocco, T. Shimamoto. Nature **471**, 494 (2011).
- [5] G.-Y. Wang, M. Manga. Earthquakes and water. Berlin–Heidelberg, Springer (2010). 225 p.
- [6] Y. Fialko, Y. Khazan. J. Geoph. Res. **110**, B12407 (2005).
- [7] S. Nielsen, G. Di Toro, T. Hirose, T. Shimamoto. J. Geoph. Res. **113**, B 01308 (2008).
- [8] В.В. Ружич. Геология и геофизика, **11**, 39 (1989).
- [9] Г.А. Соболев, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, Р.И. Мамалимов. Физика Земли **9–10**, 17 (2012).
- [10] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, В.В. Ружич, Л.А. Иванова, Р.И. Мамалимов, И.П. Щербаков. Вулканология и сейсмология **3**, 3 (2015).
- [11] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, В.В. Ружич, С.М. Киреевкова, А.И. Смутьская, Р.И. Мамалимов, В.Б. Кулик. Геофизические исследования **17**, 4, 5 (2015).
- [12] А.В. Патонин, А.В. Пономарев, В.Б. Смирнов. Сейсмические приборы **49**, 1, 19 (2013).
- [13] M. Born, E. Wolf. Principles of optics. Pergamon press, Oxford (1964). 856 p.
- [14] W. Schumann. Gemstones of the world. Sterling, N. Y. (1997). 272 p.
- [15] J. Götze. Microsc. Microanal. **18**, 1270 (2012).
- [16] А.Ф. Зацепин. ФТТ **52**, 1104 (2010).
- [17] N. Mizukami, M. Tsujimura, K. Kuroda, M. Ogawa. Clays Clay Miner. **50**, 799 (2002).
- [18] C.R. Cousins, A.D. Griffiths, I.A. Crawford, B.J. Prosser, M.C. Storrie-Lombardi. Astrobiology **10**, 933 (2010).
- [19] Ch. Jin, B. Liu, Z. Lei, J. Sun. Nanoscale Res. Lett. **10**, 95 (2015).
- [20] B. Santara, P.K. Giri, K. Imakita, M. Fujii. Nanoscale. **5**, 5476 (2013).



- [21] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Киреевкова, В.Б. Кулик, Ю.А. Морозов, А.И. Смольская. *Физика Земли* **6**, 7 (2007).
- [22] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Киреевкова, В.Б. Кулик, Ю.А. Морозов, А.И. Смольская. *Геофизический журн.* **29**, 3, 10 (2007).
- [23] В.Б. Кулик, Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Киреевкова. *Физика Земли* **10**, 19 (2011).
- [24] H. Zhang, M. Zhou, Q. Fu, B. Lei, W. Lin, H. Guo, M. Wu, Y. Lei. *Nanotechnology* **25**, 275603 (2014).
- [25] C. Jin, Ben Liu, Z. Lei, J. Sun. *Nanoscale. Res. Let.* **10**, 95 (2015).
- [26] M. Wu, W. Zhang, Z. Du, Y. Huang. *Modern Phys. Lett.* **13**, 5, 167 (1999).
- [27] R.L. Frost, L. Rintoul. *Appl. Clay Sci.* **11**, 2–4, 171 (1996).
- [28] P. Umari, A. Pasquarello, A. Dal Corso. *Phys. Rev. B* **63**, 094305 (2001).
- [29] K.J. Kingma, R.J. Hemley. *Am. Mineral.* **79**, 269 (1994).
- [30] Y. Liang, C.R. Miranda, S. Scandolo. *J. Chem. Phys.* **125**, 194524 (2006).
- [31] J.J. Freeman, A. Wang, K.E. Kuebler, B.L. Jolliff, L.A. Haskin. *Canad. Mineral* **46**, 1477 (2008).
- [32] O. Madelung. *Festkopertheorie.* Springer-Verlag, Berlin (1972). 418 p.
- [33] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [34] K.K. Tiong, P.M. Amirtharagj, F.H. Pollak, D.E. Aspness. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 122 (1984).
- [35] M. Ivanda, S. Musić, M. Gotić, A. Turković, A.M. Tonejc, O. Gamulin. *J. Mol. Struct.* **480–481**. 641(1999).
- [36] W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin. *Q.J. Phys. D.* **33**. 912 (2000).
- [37] D. Strauch, B. Dorner. *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, 6149 (1993).
- [38] L. Levien, C.T. Prewitt, D. Weidner. *Am. Mineral.* **65**, 920 (1980).
- [39] G. Brown. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification.* Mineral. Soc., London (1982). 518 p.