

文章编号: 1006-6616 (2008) 01-0037-08

岩石中纳米粒子层的观察厘定及其地质意义

孙 岩, 陆现彩, 舒良树, 刘 浩

(南京大学地球科学系 内生金属矿床成矿机制国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘 要: 纳米粒子具有个体极小 ($\leq 100\text{nm}$), 大小均一, 多元物质和功能繁多的特点。岩石剪切滑移面纳米粒子层最早发现于美国圣安德列斯断裂带的花岗质糜棱岩中, 后相继在国内外一些地区的不同岩类中观察到。在剪切滑动作用下, 具有圆度和球度的纳米粒子可被变异, 并形成层状结构和各种构造型式。对岩石中纳米粒子层的成因有着不同的观点, 我们倾向于剪切摩擦的主导作用, 纳米粒子层可称谓摩擦一粘性薄层带。纳米级尺度粒子的力学、物理和化学效应是多种的、新奇的, 因此, 岩石纳米粒子层的研究有着重要的理论和实践意义。目前有关方面的研究工作, 国内外都处在起步阶段。

关键词: 剪切滑移面; 纳米粒子层; 岩石; 层状结构; 构造型式

中图分类号: P583

文献标识码: A

0 引言

当代信息革命标志着莫尔时代的结束, 载体革命时代的开始。即最大限度的缩减物质能量载体, 从而最大限度萃取信息密度^{[1]①}。在此浪潮推动下造就了以纳米科学为代表的前沿科学领域, 研究更微观、更坚韧、更节能的新课题。它与地质科学研究的对象和内涵关系密切, 只是还没有引起足够的认识和重视。

何谓纳米粒子 (nano-sized particle)? 科学的定义是从固体物理深入到元素化学学科, 有着四层意思, 即个体极小 ($\leq 100\text{nm}$, 是一米的 10 亿分之一)、大小均一、功能繁多、多元物质^[2]。鉴于纳米粒子尺度结构嵌入固体内部后, 会导致晶体粒子间相互作用, 产生高效物理效应和化学行为, 形成特殊势能, 进而出现高能带或高能带结构, 故早在上世纪前半叶此种现象刚被发现就引起自然科学各学科的广泛关注。自 1977 年召开的国际微观范畴工程的国际年度会议 (International Conference on Microcircuit Engineering) 就专门增设纳米科学讨论专题, 至 1994 年则改为微观和纳米工程国际会议 (International Conference on Micro- and Nano-Engineering), 一直延续至今^[2]。地质学最早由 Hemenway 等发现了 nm 级陨石 (5~40nm 宇宙尘)^[3], 嗣后, 相继在矿床和火山喷发物质中发现纳米级金属颗粒, 特别是纳米级金颗粒发

收稿日期: 2008-01-03

基金项目: 油气藏地质及开发工程国家重点实验室 (西南石油学院) 基金项目 (批准号: PLN0606) 和国家自然科学基金 (批准号: 40634022) 资助研究

作者简介: 孙岩 (1937-), 男, 教授, 博士生导师, 1960 年毕业于南京大学地质学系, 长期从事构造地质学、石油地质学和显微构造学方面的教学科研工作

① 阎乃本, 近代科学面临的挑战和机遇, 南京大学学术报告, 2006.04.05 (记录稿)

现的较多^[4,5], 纳米颗粒的赋存状态都是零星分布。同构造地质学和地质力学学科相关的纳米级超微现象的发现, 多限于断裂带断层泥中纳米级颗粒的观察实验。有关的报道还是较多的^[6-9], 只是描述纳米颗粒的赋存状态还是分散的, 本文所观察厘定岩石中的纳米粒子则是成层成型的。

1 研究方法

1.1 取样制样

鉴于岩石纳米层样品采集多在剪切滑移面的表层, 尤其脆性破裂面的表层, 即所谓动力薄壳, 厚度薄、质地硬。需用凿具刻凿, 刀具刻刮, 再用软纸或棉花包好。取样时, 标本定向, 确定组构 (a, b, c 轴)。制样时在放大镜下清洁风干, 底面打磨平整。

1.2 电镜观测

用扫描电镜 (型号: LEO-1530VP) 观测, 并和 X 射线能谱仪 (型号: OXFORD-INCA 300) 同步测量。主要观察样的 ab 组构面 (或 ac 面)。用南京大学物理系的真空镀膜仪镀金膜, 电压 6KeV, 电流 300 μ A, 流量 1.2A/sec, 一般镀 20nm 厚, 可视样品而异。

1.3 模拟实验

用贵阳地化所活塞式高温高压三轴岩石力学实验机 (型号: Changjiang500) 模拟实验。温度可达 1000 $^{\circ}$ C, 轴压 2500MPa, 围压 1000MPa。

2 观察厘定

2.1 发现经过

作者于 1988 年美国加州 Berkeley 大学地质地球物理系王其允 (Wang Chiyuen) 教授主持的美国国家自然科学基金项目, 由 San Andres 断裂带中构造裂隙的发育确定现代构造应力场。在对其样品花岗质糜棱岩中超微滑移叶片扫描电镜 (SEM, 型号: HITACHI, S-415A) 观测时, 发现密集的超微球粒结构层, 厚度 190~210nm, 球粒直径一般 2~5nm, 大者 7~10nm。认为此仅是个别现象, 论述上只称作超微颗粒 (ultra-micron particle)^[10]。

2.2 叠次出现

自上世纪 90 年代起, 通过扫描电镜在国内外诸多地区于沉积岩、岩浆岩和变质岩三大岩类破裂结构面中, 均观测到纳米粒子层^[11,12]。采样地点遍及陕西长庆 (井下)、山东济阳 (井下)、南黄海 (井下)、江苏宁镇山脉、四川广安、湖北京山、江西星子、宜春武功山、安徽庐庐断裂带、日本长野大鹿中央构造线等, 拍摄电镜显微数码照 500 张 (次)。这些破裂的结构面包括: 扭性断裂面, 剪切节理面, 破劈理面, 顺层滑动面, 以及形成后期 (或期后) 顺其剪切滑动的千枚理面、片理面、片麻理面、糜棱面理面等多种面理面上。只是由于变动强弱、岩石强度和边界条件不同, 发育程度不同而已, 会分段彰显, 或见微米级。然总体上纳米粒子叠次出现具有一定的普遍性。特别是变质岩 (包括动力变质岩), 由于面理异常发育, 就是从岩石学本身的角度讲, 纳米粒子的展布也是相当广泛的。

2.3 圆度球度

上述观察地点在山东济阳古近系沙河街组 (Es) 页岩层的顺层 (微切层) 劈理滑动面上, 表面光滑, 擦线细密。扫描电镜下, 页岩本身为细碎屑结构, 泥质矿物 0.8~1.2 μ m

(图 1a)。剪切滑移表面由低倍转高倍镜逐步深入观测, 可见直径一般为 50~70nm 的粒子, 大小均一、分选良好, 圆度(圆化程度)球度(球形程度)较佳, 且排列紧密, 层层叠叠, 甚为别致(图 1b)。同时有纳米线发育连成的吕德尔(Lüder)线。

3 成层成型

3.1 颗粒变异

颗粒变异或成异化(alienation/isomerization), 系指颗粒在剪切运动过程中的形体和体积发生变化, 不仅个体(single)被压扁、拉长和改形, 且会聚集成团, 结成复体(compound)。例如, 采自南京幕府山铁石岗下二叠统孤峰组(P_{1g})硅质页岩顺层滑动层(产状 $N45^{\circ}E \setminus NW \angle 74^{\circ}$)表层样品, 电镜下可见单体纳米颗粒直径 75~85nm 略显不规则状, 所集结成的复体颗粒, 小者 100~120nm, 个别大者可达 800nm, 且圆度球度极佳(图 2)。

3.2 层状结构

由于褶皱作用的弯曲滑移(flexural-slip), 断裂作用的平行层的滑移(Layer-parallel slip)^[13]。实质上, 在构造变动中层滑(Layer-slip)作用是极为普遍的。岩石中的纳米颗粒构成纳米线, 再形成纳米层。在层滑作用下层状结构明显, ac 组构面上尤为清晰。例如, 采自南京幕府山铁石岗上泥盆统五通组(D_{3w})砂岩逆断层(产状 $N54^{\circ}E \setminus NW \angle 46^{\circ}$)表层样品, 电镜下可见变异的纳米颗粒(直径 85~95nm)叠覆展布, 层次分明, 每层 390~410nm(图 3)。

3.3 成型构造

不论宏观、微观或超微观构造, 它们成群发生的构造形迹, 在其力学属性、运动方式、应力应变和成因机制上具有同一性, 有着发生联系的结构要素可形成一定的构造型式。图 1b 所示的 X 形纳米线, 当是棋盘格式构造在纳米级超微观域的显示。值得提出的是, 其剪切共轭角中的钝角恰为 110° , 只是此样品电镜下难以确定最大主压应力方向, 对于这个当代构造地质学研究的热点问题, 尚需注意深入观测^[14, 15]。在江西武功山中生代变质核杂岩中的片麻状花岗质糜棱岩的透入性面理上, 电镜下见到斜列云母鱼呈多字型构造, 所组成的 S-C 面理呈入字型构造^①。类似一些成型构造在岩石高温高压形成的剪裂隙表层也能观察到。诸如, 采自江西星子县东牯山中生代细粒花岗岩, 制成规范样品(17mm×17mm×40mm), 在轴压 960MPa、围压 80MPa 和室温下加压 15 分钟, 于剪裂隙表面取样电镜观察, 可见部分异化的纳米颗粒一般 50~60nm, 由其组成的纳米层已破碎成大小碎片, 并相互叠置。其中有两处组成的多条纳米线, 形似帚状构造(图 4a, 图 4b), 疑为碎片旋转所致。纳米层碎片转动现象, 在安徽肥东庐断裂带南段取的样品中较为常见^②。

4 成因探讨

由于有关岩石中纳米粒子层的厘定尚未有参照系可供借鉴, 资料积累和研究程度有待提

① 刘浩, 孙岩, 舒良树, 等. 华南武功山地区韧性剪切带纳米尺度量测研究, 2007(送审稿)

② Sun Yan, Lu Xiancai, Liu Deliang et al., Characteristics of Nano-sized Grinding Grains in the Southern Tan-Lu Fault Zone,

Eastern China, 2007 (rough draft)

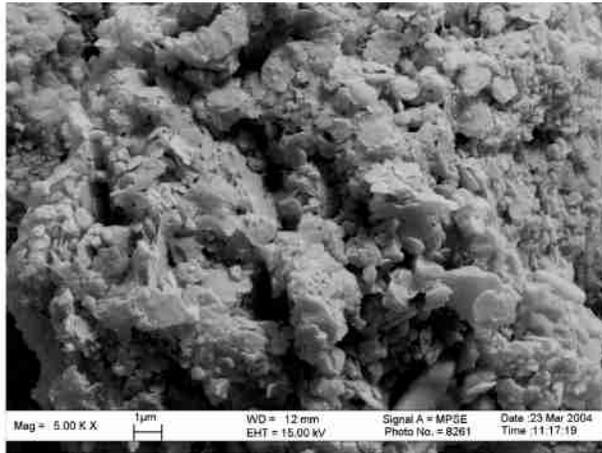


图 1a 页岩的细碎屑结构
Fig 1a Fine clastic texture in shale

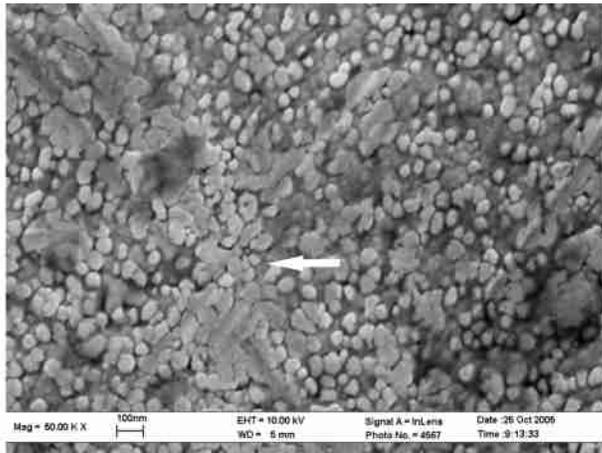


图 1b 密集展布的纳米粒子 (ab 面) 和 X 型构造 (箭头示) (Photo No. 4567)
Fig 1b Closely spaced nano-sized particles (ab plane) and X-type structure (shown by an arrow)

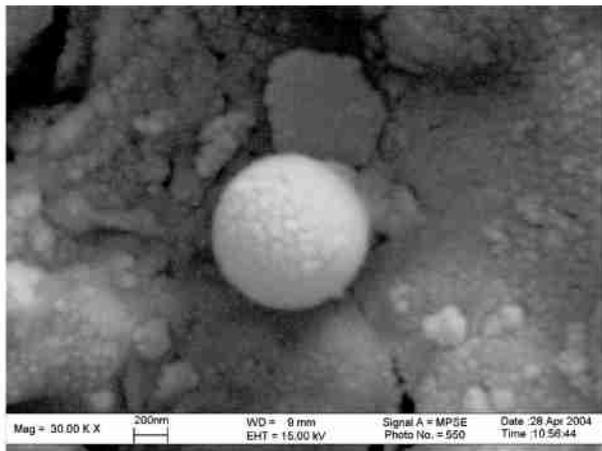


图 2 个体纳米颗粒集集成复体颗粒 (ab 面) (Photo No. 550)

Fig 2 Compound particles formed by clustering of single nano-sized ones (ab fabric plane) (Photo No. 550)

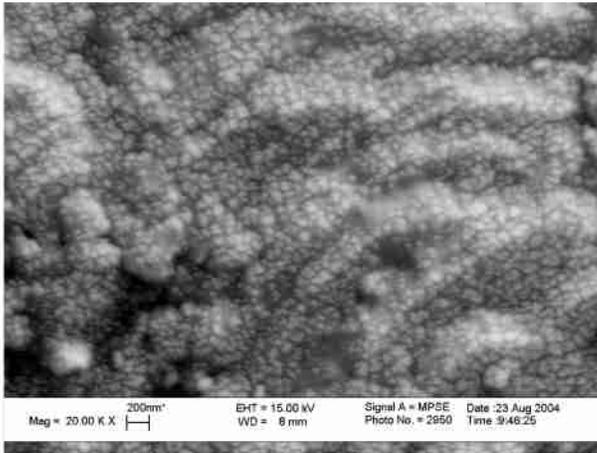


图 3 密集纳米颗粒成层状结构 (ac 面) (Photo No. 2950)
 Fig 3 Layered texture with close spaced nano-sized particles (ab fabric plane)

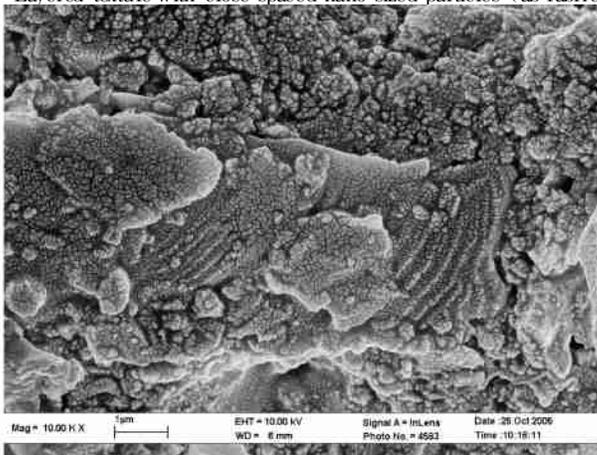


图 4a 纳米线组成的似帚状构造 (ab 面) (Photo 4583)
 Fig 4a Broom-like structure composed by nano-sized lines (ab fabric plane)

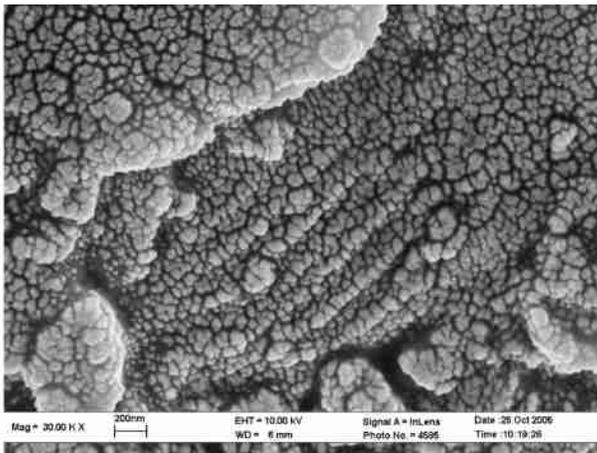


图 4b 图 4a (左边) 局部放大 (ab 面) (Photo 4585)
 Fig 4b Partial magnification (left side) of Fig 4a (ab fabric plane)

高, 就其成因的探讨也更显肤浅, 故意见分歧, 莫衷一是, 在所难免。我们将资料详细提供有关纳米研究专家, 他们有两种不同的观点: 一种可谓剪切摩擦说; 一种可谓高温冷凝说。

4.1 剪切摩擦说

地质上的剪切摩擦同材料的机械摩擦一样, 是远离平衡态的, 力本身就起到一种催化剂的作用, 材料表面的熵值增加, 在摩擦力作用下破损物变成细小微粒, 形成一种纳米涂层(戴振东, 2004)^①。

4.2 高温冷凝说

岩石中的纳米离子层同物理学上所论述的纳米粒子典型的产生方式一样, 由于 SiO₂ 的熔点相对较低, 高温下物质蒸发而后冷凝。相同条件下圆球体最小, 表面张力下, 形成圆球形纳米颗粒(都有为, 2004)^②。

作者倾向第一种剪切摩擦成因观点^[16, 17]。岩石中剪切纳米层实质是滑移摩擦粘性转换带(frictional-viscous transition zone)^[18], 是一种有序的耗散结构(dissipative structure)^[19]。诚然, 对这两种观点都需要深入研究, 反复实验。虽然我们测的摩擦带浅色应力矿物形成温度(均一包裹体测温)大都在 200~300 °C, 可是瞬时高温的形成尚待测验。特别对一些纳米粒子出现镶嵌结构的现象, 需深入进行成因探讨。

5 地质意义

李四光先生早就指出: “……与结构面接近部分岩矿颗粒的形变特征。这一方面的工作, 肯定是很前途的。”^[20]。若这种颗粒达到纳米级尺度, 那它的力学、物理和化学效应将是多种的、新奇的^[21], 尚待开发。

5.1 理论方面

自 1988 年发现岩石剪切面纳米粒子层十多年来, 在国内外又叠次见到方撰文诠释阐述^[11, 12, 16, 17]。仅从纳米粒子层作为弹粘性滚动滑移这种特性来说, 对原构造地质学有关剪切作用、构造变形、韧性断裂、流变构造等的形成机制就需重新认识, 提出新的理念, 建立新的范式, 开拓新的研讨领域。涉及到显微构造学中的粒间滑移、粒内滑移, 尤其位错滑移与纳米粒子滑移关系的一些基础理论问题就更值得探讨了。

5.2 实践方面

涉及的面较广, 就石油地质和地震地质, 长庆油田、胜利油田等都在盖层中发现了广布的纳米粒子层^[21]。华南碳酸盐岩地区的油气勘探 40 年至今未获工业油气流, 其实关键是油气保存和封盖。是该开拓新思路、考虑新理念了。

2007 年 11 月, 日本静冈大学林爱民教授告知^③, 对日本神户大地震和台湾集集大地震发震构造的研究, 其发震断裂的起始宽度可以只有几毫米(曾提出只有几厘米)^[22, 23], 认为疑似一个剪切纳米滑移薄层带, 拟制样观测验证。无疑, 有关方面的研究国内外都刚刚艰难起步, 还有很长的路要走。

① 与戴振东教授(南京航空航天大学仿生技术研究所)于 2004 年 7 月 8 日答疑讨论记录稿

② 与都有为院士(南京大学物理系)于 2004 年 6 月 21 日, 7 月 25 日答疑讨论记录稿

③ 林爱民(Aiming Lin), Dept of Geosciences, Shizuoka University, Shizuoka 422~529, Japan

参 考 文 献

- [1] Ting CC. Importance of Basic Research in the development of Technology [C] . World Famous Scientists Forum, Nanjing University, 2002, 1 ~ 3.
- [2] 纳米技术手册编委会 (日), 王鸣阳, 郭成言, 葛璜, 等译. 纳米技术手册 [M] . 北京: 科学出版社, 2005, 1 ~ 849.
- [3] Hemenway CL, Fullam EF, Phillips L. Nanomaterials [J] . Nature, 1961, 190: 897 ~ 898.
- [4] Bakken BM, Hochella MF, Marshall Jr AF. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin mine, Nevada [J] . Econ Geol, 1989, 84 (1): 171 ~ 179.
- [5] Taran A, Bernard A, Carlanes JC, et al. Native gold in mineral precipitates from high temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico [J] . Appl Geochem, 2000, 15: 337 ~ 346.
- [6] Olgard D, Brac W. The microstructure of gouge from a mining-induced seismic shear zone [J] . Inter Journal of Rock Mechanics and Mining Science and Geomechanical Abstracts, 1983, 20: 11 ~ 19.
- [7] Kanaori Y. Surface texture of intrafault quartz grains as an indicator of fault movement [J] . Catena, 1985, 12: 271 ~ 279.
- [8] Chester J, Chester F, Kronenberg A. Fracture surface energy of the Punch bowl fault, San Andreas system [J] . Nature, 2005, 437: 133 ~ 136.
- [9] Wilson B, Dewers T, Reches Z, et al. Particle size and energetics of gouge from earthquake zones [J] . Nature, 2005, 434: 749 ~ 752.
- [10] Wang CY, Sun Y. Oriented microfracture in Cajon Pass Drill Cores: Stress field near the San Andreas fault [J] . J Geophys Res, 1990, 95 (B7): 11135 ~ 11142.
- [11] Ge HP, Sun Y, Lu XC, et al. Discovery and analysis ultra-micro grinding grain texture in slipping lamellae of ductile brittle zone [J] . Sci China Ser D Earth Sci, 2004, 47 (3): 265 ~ 271.
- [12] Sun Y, Lu XC, Shu LS, et al. Observation of ultra-microstructure of fault rocks in shearing-sliding zones [J] . Prog Natural Sci, 2005, 15 (5): 430 ~ 434.
- [13] Peritt S, Roberts M. Flexural-slip structure in the Bushveld Complex South Africa [J] . Journal of Structural Geology, 2007, 29 (9): 1422 ~ 1429.
- [14] Zheng Y, Wang T, Ma M, et al. Maximum effective moment criterion and the origin of low-angle normal faults [J] . Journal of Structural Geology, 2004, 26: 271 ~ 285.
- [15] 张逸昆. 共轭剪切角的流变学意义 [J] . 地质力学学报, 2007, 13 (3): 212 ~ 219.
- [16] Sun Yan, Shu Liangshu, Lu Xiancai, et al. Recent progress in studies on the nano-sized particle layer in rock shear planes [J] . Progress in Natural Science, 2008 (in Press).
- [17] Sun Yan, Shu Liangshu, Lu Xiancai, et al. A comparative study of Natural and experimental Nano-sized grinding grain textures in rocks [J] . Chinese Science Bulletin, 2008 (in Press).
- [18] Aristizabal-odhoa JD. Stability of beam-columns under combined conservative and nonconservative forces: Effects of semi rigid connections [J] . J Engin Mech, 2005, 5: 473 ~ 482.
- [19] Stewart M, Holdsworth RE, Strachan RA. Deformation processes and weakening mechanisms within the frictional-viscous transition zone of major crystal-scale fault: Insights from the Great Glen Fault Zone [J] . Scotland. Journal of Structural Geology, 2000, 22 (5): 543 ~ 560.
- [20] 李四光. 地质力学概论 [M] . 北京: 科学出版社, 1973, 112.
- [21] 郭建, 孙岩, 朱文斌, 等. 油气封盖层中涂抹效应的成因机制新解 [J] . 南京大学学报 (自然科学版), 2002, 38 (6): 766 ~ 770.
- [22] Oachi T, Aiming L, Allen C, et al. The Chi-Chi (Taiwan) earthquake: Earthquake fault and strong motions [J] . Bull Seismo Soci Am, 2001, 91: 966 ~ 976.
- [23] Aiming L, Bihong F, Jianming G, et al. Co-Seismic strike-slip and rupture length produced by the 2001 Ms 8.1 Central Kunlun Earthquake [J] . Science, 2001, 296: 2015 ~ 2017.

OBSERVATION AND DETERMINATION OF THE NANO-SIZED PARTICLE LAYER IN ROCKS AND ITS GEOLOGICAL SIGNIFICANCE

SUN Yan, LU Xian-cai, SHU Liang-shu, LIU Hao

(Department of Earth Sciences, State Key Lab for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract: Nano-sized particles are extremely tiny (≤ 100 nm) and homogeneous in size, consist of polybasic materials and have multiple functions. The nano-sized particle layer of shear slip plane in rocks was firstly discovered in granitic mylonite of the San Andreas Fault Zone, United States, and later this phenomenon was found in different rock types in some areas both at home and abroad. Under actions of shear slip, nano-sized particles with roundness and sphericity can become alien ones, and those alien particles may form layered textures and various structural types. There are different views about the genesis of nano-sized particle layers in rocks, and we incline to the view that shear friction plays a dominant role and that the nano-sized particle layer may be called a frictional-viscous thin layer. The mechanical, physical and chemical effects of nano-sized particles are multiple and novel and the study of nano-sized particle layers of rocks has great theoretical and practical significance without doubt. At present the study has just started both at home and abroad.

Key words: shear slip plane; nano-sized layer; rock; layered texture; structural type