

### ОТ БУДИН – К НАНОКРИСТАЛЛАМ \*

В настоящее время проявляется большой интерес к природным минеральным индивидуам нанометровых размеров. Рекламируется новая отрасль геологической науки – наноминералогия. Считается, что наноразмеры имеют все кристаллические частицы – зародыши – и все минералы начинали свое развитие с нанокристаллов. Во всяком случае, известно, что наноразмерные величины характерны, например, для опалов. Появление индивидов такого размера свойственно и начальным стадиям раскристаллизации вулканических стекол. Как пишет А.М. Асхабов [1], процесс структурирования минерального вещества до наночастиц происходит либо при последовательном уменьшении размеров до наноуровня, либо в процессе фазового перехода из жидкого или газообразного состояния в твердое. Он предлагает концепцию, смысл которой сводится к существованию особой кватеронной фазы, когда нанокристаллизации предшествует появление кластеров. Отличительной особенностью минеральных нанокристаллов является некристаллографичность их форм, отсутствие плоских граней, прямолинейных ребер и вершин. Они агрегируются без слияния. В наноминералах проявляются особые механические, оптические, магнитные и другие свойства. Часто они зависят от среды, в которой находятся. Так, свойства наночастиц золота в вакууме и на воздухе значительно отличаются от тех, что заключены в сульфидах. В.В. Адушкин, С.Н. Андреев, С.И. Попель предлагают кавитационный механизм формирования наноминералов, особенно в рудных телах. Они считают его «достаточно распространенным



**КАЗАНЦЕВА**  
**Тамара Тимофеевна,**  
*академик АН РБ*

и важным физическим эффектом в процессах формирования нано- и микрочастиц в рудных месторождениях» (2. С. 364). Этот механизм предложил Э.М. Галимов более тридцати лет назад, предсказав возможность синтеза алмазов кавитационным путем, позже подтвердив это экспериментально [3]. Суть его сводится к тому, что при быстром подъеме флюида из мантии к поверхности Земли по трещине переменного сечения происходит падение давления там, где трещина расширяется, в результате чего флюид расслаивается на жидкую и газовую фазу. Вторая из них существует в виде пузырьков. В тех же местах, где трещина становится значительно уже, давление вновь восстанавливается и происходит схлопывание пузырьков, вследствие чего выделяется энергия, вполне достаточная для образования алмазов. Сжатие кавитационных пузырьков приводит к возрастанию давления в

---

\* Научный доклад на секционном заседании «Проблемы рационального использования минеральных ресурсов Республики Башкортостан» Международной научно-технической конференции, в рамках XVI Международной специализированной выставки «Газ. Нефть. Технологии–2008».



Рис. 1. Эмбриональный будинаж в слое кремнистых известняков среди глинистых сланцев и песчаников нижней Перми Правый берег р. Юрюзань, восточный склон г. Кантун-Тау, напротив д. Ильтаево



Рис. 2. Блоковый – линзовый будинаж в зоне смятия у д. Ахуново



Рис. 3. Фронтальная зона Месягутовского надвига. Сочетание блокового, линзового и шарового будинажа в одном обнажении: левый нижний угол – блоковый, в центральной части справа – линзовый, слева – шаровый будинаж. В центре рисунка – шаровые образования в дробленной массе. Правый верхний угол – увеличенный шар песчаника из лунки А

сотни килобар и температуры – порядка десятков тысяч градусов; возникают сверхзвуковые кумулятивные микроструи и ударные волны [4]. Как считают Л.Г. Филимонова и др. [5],

наночастицы муассанита\* и сопутствующие ему рудные минералы такой же размерности в рассеянной многометальной минерализации Дукатского рудного района на Северо-Востоке России сформировались этим же способом.

Анализ накопленных к настоящему времени данных по наноминералогии и приведенные выше сведения позволяют говорить о двух способах получения природных кристаллов наноразмерности: а) кристаллизационном и б) деформационном. Кристаллизационный способ – это естественная кристаллизация любого минерального индивида в начальный период. Деформационный же способ может быть естественным и искусственным. В первом случае – это эволюция производных деформаций в условиях тектонических напряжений тангенциального сжатия. В специальной геологической литературе они давно известны как продукты динамометаморфизма, однонаправленного давления (стресса). В зависимости от возрастания интенсивности воздействующих на исходные тела тектонических нагрузок мы составили природный деформационный ряд динамометаморфогенных структур. С нашей точки зрения, он начинается будинажем, к которому мы отнесли и довольно часто встречающиеся тектонические шаровые образования, впервые описанные нами в различных структурных зонах Южного Урала. Нарацивается ряд брекчиями трения и катаклазитами, затем милонитами и филлонитами (милонит-филлитами).

Будинажем принято называть раздавливание, развальцевание либо разлинзование пластов горных пород с низкой пластичностью, за счет которых образуются жесткие блоки и линзы – будины, связанные между собой перешейками и слоями пластичного материала. Это – широко распространенное явление в зонах тектонических нарушений, возникающее при однонаправленном действии тектонических сил. Следует отметить, что часто геологи строение будинажных зон рассматривают как текстуры, а катаклазиты, милониты и филлониты относят то к текстурам, то к структурам. Это связано с тем, что не существует единого мнения о критериях разграничения понятий структуры и текстуры. Не вдаваясь в подробности существующей на этот счет дискуссии,

\* Муассанит – зелено-серый до черного минерал гексагональной сингонии, состава SiC, высокой твердости (9,5). Встречается в кимберлитах, железных метеоритах, ксенолитах в перидотите.

отметим, что исходя из системных представлений в геологии, структура трактуется как взаимные связи составных частей природной системы вне зависимости от ее генезиса, поэтому в данной работе мы будем оперировать в основном этим понятием. Выделяют несколько разновидностей будинажа, отвечающих последовательным стадиям усложнения геодинамических условий. *Эмбриональный* будинаж характеризуется неполным разрывом жестких пластов. Будины его соединены шейками или разделены небольшими трещинами, но не изолированы друг от друга. При *блоковом* будинаже будины представлены отдельными блоками, часто остроугольной формы. В *Нормальном* будинаже будины значительно разобщены и имеют боченкообразную форму. *Линзовый* будинаж с будинами линзовидного облика, иногда растащенными на значительное расстояние друг от друга. К конечному виду мы отнесли *шаровый* будинаж, описываемый нами ранее как тектонические шаровые образования. Все виды будинажа, как правило, приурочены к плоскостям надвигания (рис. 1, 2, 3).

Шары-будины располагаются вплотную либо на значительном удалении друг от друга, образуя различной протяженности и мощности зоны, обычно секущие первичную слоистость. Размеры их, как и любых других типов будин, колеблются преимущественно от 0,5 см до 2,5 м. В пределах одной зоны сосредоточены будины близких размеров. Для шаровых образований характерна шаровидная, овальная либо эллипсоидальная формы, четкие очертания, наличие одной или нескольких взаимно параллельных сфер-концентров. Обычно их принимали за конкреции. Однако вдоль сферических трещин шаровой будины часто отмечается ржаво-бурая пленка гидроокислов железа подобно тому, как это наблюдается и на плоскостях прямолинейных трещин. Состав и структура внутренних и наружных сфер шаров совершенно идентичны. Никакой закономерности в расположении кластического материала внутри шара не отмечается. Более того, в псефитовых разностях крупные обломки крепких пород зачастую являются одновременно составной частью и шара, и цементирующей массы. Это исключает возможность отнесения их к конкрециям. Особенности строения шаров и закономерности их размещения в тектонических зонах по-

зволяют считать, что они представляют собой результат дальнейшей обработки линзовых будин под воздействием продолжающегося тангенциального сжатия. К тому же можно наблюдать весьма близкое соседство будиншаров с будинами-линзами и будинами-блоками (рис. 3).

Направленное давление способствует образованию и брекчий трения, локализованных преимущественно в довольно жестких породах, при малом количестве пластического материала либо его полном отсутствии, поэтому брекчии трения состоят из обломков пород обычно угловатой формы, сцементированных также обломками пород и минералов значительно меньшей размерности. В зонах тектонических нарушений, образованных односторонним давлением, такие образования можно наблюдать довольно часто (рис. 4).



Рис. 4. Характерная тектоническая брекчия в зоне меланжа Узьянского Крака. Правый берег р. Узьян

Катаклаз – следующий тип деформационных структур динамометаморфизма. Он возникает при низкой температуре и влиянии более масштабного направленного тектонического давления. Его производными являются катаклазиты. Минералы в них ведут себя, как хрупкие тела. Но в них происходит искажение кристаллической решетки, возникают разрывы сплошности и перемещения одной части зерна по отношению к другой, появляются волнистое угасание и двойники скольжения. Часто зерна подвергаются дроблению и преобразуются в мелкозернистые агрегаты. Этот тип динамометаморфизма ведет к нарушению не только общего, но и внутреннего строения горных тел (рис. 5). Различные минералы, слагающие породу, могут претерпевать неодинаковые деформации из-за различия их механических свойств. Минералогические и химические



Рис. 5. Катаклазированные мергели янгантауской свиты перми в зоне Юрюзанского сдвига. Правый берег р. Юрюзань, ниже с. Комсомольское

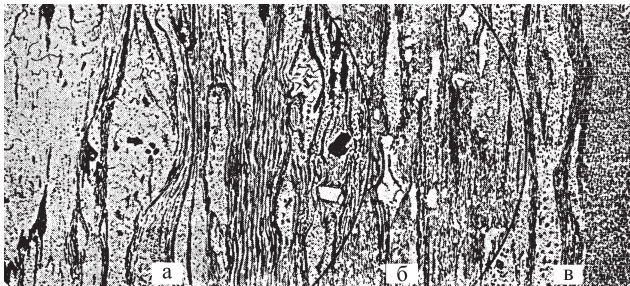


Рис. 6. Последовательные стадии милонитизации в гнейсах под микроскопом (по Н.А. Елисееву)



Рис. 7. Кварцево-мусковито-графитовый филлонит под микроскопом (по Н.А. Елисееву)

преобразования присутствуют, но выражены слабо. От брекчий трения они отличаются большей раздробленностью первичного материала и повышенной деформированностью внутреннего строения минералов, иногда наличием мелкогранулированной полиминеральной связующей массы (цемента). В зависимости от состава пород, за счет которых возникли катаклазиты, различают их виды, соответствующие названиям изначальных пород.

Деформационной структурой динамометаморфогенного ряда являются и милониты. Они возникают при более интенсивном одностороннем давлении также в зонах тектонических нарушений. Это тонко перетертая порода, микроскопическая брекчия с отчетливо выраженной сланцеватостью (текстурой тектонического течения), измолотый, мелко раздробленный цемент которой бывает частично раскристаллизован (рис. 6). Данная порода весьма плотная. Развитию ее способствуют неоднократные и разнонаправленные движения по поверхностям надвигов и сдвигов. При крайней степени развальцевания возникают ультрамилониты – полосчатые породы афанитового облика, напоминающие фельзиты. Милониты от катаклазитов отличаются большей степенью дробления и развитием сланцеватости, хотя обломки вторых довольно часто приобретают груболинзовидную, удлинненную в одном направлении форму.

Еще более тонко измолотые породы, чем милониты, с полной либо частичной перекристаллизацией отдельных минералов, ростом с пластинок либо чешуек слюды и хлорита, с образованием агрегатов мелких зерен кварца и кальцита, называют филлонитами. Естественно, что для их образования требуются весьма интенсивные однонаправленные, неоднократно проявляющиеся давления. Их именуют филлит-милонитами или листоватыми милонитами. Под микроскопом проявляется особенность структуры филлонитов – отчетливо выраженная сланцеватость, образующая множество самостоятельных линзочек, каждая из которых имеет свой собственный узор (рис. 7), поэтому пластинчатые минералы в филлонитах сосредоточены либо в реликтовой сланцеватости, либо располагаются поперек нее.

В зонах развития тектонических нарушений, преимущественно в жестких породах, обнаруживаются и образования микронной размерности. Они известны в виде узких полосок, небольших линзочек и милонитов. Имеют скрытокристаллический, стекловатый облик, поэтому ранее истолковывались как частичное переплавление тонкораздробленного материала. Это – псевдотахилиты (в отличие от тахилитов – вулканического стекла базальтового состава). Рентгенометрический анализ позволил обнаружить в них криптокристаллическую структуру измельченного материала

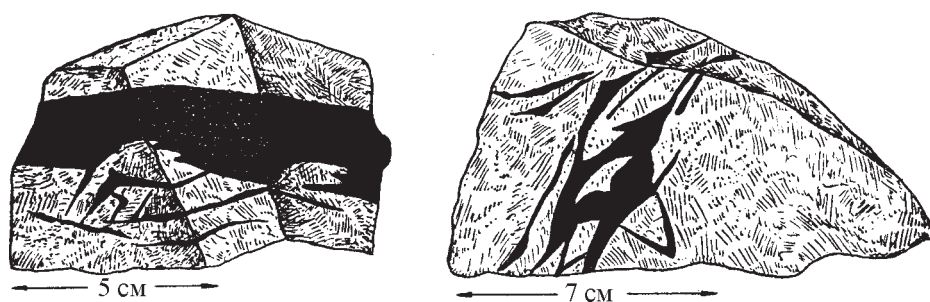


Рис. 8. Псевдотахилит (по Ю. Ир. Половинкиной)

основной породы, без следов переплавления. Ю. Ир. Половинкина [6] описала штуфы чарнокита, в которых по трещинкам (местами пересекающим породу так густо, что образуются участки брекчий), идущим в направлении сжатия и истирания породы, развиты рассматриваемые образования (рис. 8). По сути дела, природные нанокристаллические структуры – это следствие деформирования жестких, непластичных геологических тел в зонах высокой локализации больших тектонических напряжений сжатия.

В плане изложенного намечаются некоторые закономерности эволюции динамометаморфогенного ряда: при возрастании направленного тектонического давления в зонах разрывных нарушений последовательно увеличивается степень дробления жестких пород, сланцеватости и полосчатости – пластичных; все меньше становится размер обломков, но выше плотность и твердость породы; проявляется механизм пластического течения вещества.

Структуры динамометаморфогенного ряда следует относить к тектонитам. При развитии тех типов метаморфизма, в которых одностороннее давление не проявляется (метасоматизм, контактовый метаморфизм и пр.), тектониты не возникают.

Считается, что при одновременном воздействии одностороннего и гидростатического давлений возникает динамотермальный метаморфизм и избыточность первого по отношению ко второму приводит к повышению температуры. Так возникают пластические деформации. Но еще Кулон высказывал убеждение, что пластические деформации являются следствием развития сдвига, а позже Сен-Венан считал, что в сложном напряженном состоянии деформированное тело приобретает пластическое состояние, когда в нем касательное

напряжение достигает некоторого предельного значения (предел текучести по сдвигу). При пластической деформации горные породы нередко текут (кливаж течения), образуя причудливые складки. Среди структур динамотермального метаморфизма наиболее типичны сланцеватые и полосчатые. Но сланцеватость, как уже было отмечено, возникает уже в милонитах, даже в некоторых видах катаклазитов и без дополнительного проявления термального режима, только под влиянием деформаций и перекристаллизации. При процессах пластической деформации, как это отметил Н.А. Елисеев, «механическое действие межгранулярных дифференциальных движений выражается в поворотах зерен минералов до такого положения, при котором по одной из плоскостей скольжения в кристаллической решетке минералов или металлов начинают осуществляться плоскопараллельные дифференциальные движения». И далее: «При достаточно интенсивной пластической деформации в поликристаллическом агрегате непременно возникает закономерная ориентировка зерен. Про такие поликристаллические агрегаты говорят, что они обладают закономерным – тектонитовым внутренним узором. Пластические деформации сопровождаются выделением тепла» [7. С.184 – 185]. Последнее является залогом того, что термальный режим может быть производным и согласованным с постепенным увеличением сланцеватости и пластичности. В этом случае не требуется дополнительно гидростатического давления либо погружения толщ на значительную глубину.

Итак, природные породные системы при приложении направленного тектонического давления ведут себя в соответствии с их литологическим составом, структурными особенностями и физическими характеристиками. Породы преимущественно пластичные

(аргиллиты и алевролиты, а также тонкозернистые песчаники) преобразовываются в сланцеватые и тонкополосчатые образования. Породы с хорошо выраженной слоистостью (перемежаемость хрупких и пластичных разновидностей) последовательно подвергаются будинажу, катаклазу, милонитизации. Хрупкие, массивные породы дают начало тектоническим брекчиям с различной размерностью кластического материала (от весьма грубых до микроскопических). Именно в этом типе пород конечным продуктом динамометаморфогенного ряда в условиях весьма интенсивных направленных тектонических давлений могут формироваться нанокристаллы.

Что же касается искусственного способа получения нанокристаллов, то ему продолжает уделяться все больше внимания. Вероятно, в основе его лежит открытие начала прошлого века. Уже тогда было известно, что при деформации твердых тел на плоскостях скольжения возникают слои, обладающие подвижностью. Они ведут себя подобно жидкости. Появилась концепция «третьего тела», которое представляет собой приповерхностные слои двух исходных, подверженных трению. Такая новообразованная пленка, существуя очень короткое время, затвердевает и становится весьма прочной. Теоретические и экспериментальные исследования в области сверхпластичности материалов, направленные на изучение наноструктур, удивительным образом согласуются и с теми знаниями процессов динамометаморфизма, деформационных структур природной геологической среды, о которых мы сказали выше. В подтверждение этого сошлемся на некоторые важные для нас положения, изложенные в трудах Международной научной конференции, посвященной 15-летию Института проблем сверхпластичности металлов РАН. Из них следует, что формирование структуры ультрамелкозернистых материалов (нанокристаллических, со средним размером зерен около 10 нм, и субмикроструктурных, со средним размером зерен около 100 нм) приводит как к существенному изменению физических (механических, тепловых, электрических, магнитных, диффузионных) свойств, так и к фазовым переходам [8. С. 33–43]. Поведение субмикроструктурного материала во многом обусловлено большой объемной долей границ зерен, что лежит в основе низкотемпературной сверхпластичности.

Экспериментально установлено, что при сверхпластической деформации действуют три микромеханизма: зернограничное проскальзывание, внутризеренное дислокационное скольжение и диффузионная ползучесть [9]. Полученные результаты свидетельствуют о непосредственном влиянии основного механизма сверхпластической деформации – зернограничного проскальзывания на повышенную свариваемость сплава в твердом состоянии. В общем случае с уменьшением размера зерен увеличивается суммарная протяженность их границ в сплаве, что объективно обуславливает повышение доли зернограничного проскальзывания в осуществлении всей деформации [10]. Известно, что силы контактного трения имеют вредное (сопротивляющееся) действие, «но путем принудительного изменения кинематики контактных скольжений силы трения сопротивляющегося действия можно обратить в активные силы, способствующие развитию процесса деформации» [11. С. 102]. В.А. Валитов, Ш.Х. Мухтаров, Н.Р. Гайнутдинова и др. [12] утверждают: «Формирование нанокристаллической структуры происходит следующим образом. Наиболее существенное измельчение микроструктуры до размеров, близких к нанокристаллам, получено в результате интенсивной деформации при комнатной температуре на наковальне Бриджмена. Микроструктурные исследования показали, что формирование нанокристаллической структуры осуществляется в несколько стадий. На начальной стадии деформации формируется ячеистая структура. Также развиваются полосы грубого скольжения сначала в одном ( $e = 2,5$ ), а с увеличением степени деформации ( $e = 3,5$ ) – в двух направлениях. При степени деформации  $e = 4,5–5,5$  происходит трансформация ячеек в зерна со средним размером 30–40 нм» (12. С. 242 – 243). При этом уровень твердости нанокристаллов увеличивается в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

Как видим, геодинамический механизм, а также стадийность формирования природных деформационных макроструктур динамометаморфизма и наноструктур, получаемых искусственно в результате интенсивной деформации, вполне сопоставимы.

Мы неоднократно обращали внимание на тот факт, что структурная составляющая любой вещественной геологической системы позволяет расшифровывать геодинамические условия ее формирования. Показали, что это

в полной мере относится и к рудным телам [13]. Продукты динамометаморфизма, широко развитые во многих рудодобывающих карьерах, также содержат ценную информацию о процессе рудообразования, хорошо согласующуюся с открытием 50-х годов прошлого столетия Д.Н. Гаркунова и И.В. Крагельского об эффекте избирательного атомарного переноса, когда из взаимодействующих веществ в контактную пленку переходят те или иные химические элементы в чистом виде. В первых их опытах это была медь из бронзы. Родились представления о механохимических процессах в земной коре и рождении новых минеральных залежей в зонах разломов. Такая залежь, как считают Н.Б. Хахаев и Л.Д. Цветков [14. С. 19 – 20], обнаружена в разрезе Кольской сверхглубокой скважины на глубине 9500–9700 м, где присутствуют концентрации самородного золота, серебра и других металлов. В свете активного участия динамометаморфизма в процессе рудообразования актуальны также исследования начала XXI в. О.А. Кайбышева, а также С.Н. Фаизовой и А.В. Корневой [15], показавших, что активация диффузионных потоков усиливается под влиянием механизмов деформирования. По их данным, в результате зернограницного проскальзывания происходит перераспределение химических элементов, в частности Zn и Al в сплаве Zn-22%Al, при котором первый, являясь более активным по сравнению со вторым, концентрируется вдоль поверхностей деформационных зон.

Вышеизложенное позволяет надеяться, что вещественные геологические тела (минералы, породы) могут быть шире вовлечены в сферу нанотехнологии.

### Литература

1. Асхабов А.М. Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // Записки Всероссийского минералогического общества. Ч. СXXXIII. № 4. 2004. С. 108 – 123.
2. Адушкин В.В., Андреев С.Н., Попель С.И. Кавитационный механизм формирования нано- и микрочастиц минералов в рудных месторождениях // Геология рудных месторождений. 2004. Т.46. № 5. С. 363 – 370.
3. Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский А.С. Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 2. С. 187 – 191.
4. Маргулис И.М., Маргулис М.А. Динамика одиночного кавитационного пузырька // Журн. физической химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 263 – 287.
5. Филимонова Л.Г., Трубкин Н.В., Бортников Н.С. Наночастицы муассанита из рассеянной минерализации Дукацкого рудного района (Северо-Восток России) // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 4. С. 540 – 543.
6. Половинкина Ю.Ир. Структуры и текстуры метаморфических пород. Т. II. Метаморфические породы. М.: Недра, 1966.
7. Елисеев Н.А. Метаморфизм. М.: Недра, 1963.
8. Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные металлы: структура и свойства // Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов. Труды Международной научной конференции, посвященной 15-летию Института проблем сверхпластичности металлов РАН. Уфа: Гилем, 2000.
9. Емалетдинов А.К. Синергетическая модель структурной сверхпластической деформации материалов // Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов. С. 108 – 112.
10. Мухаметрахимов М.Х., Лутфуллин Р.Я. Твердофазное соединение титанового сплава ВТ6 в состоянии сверхпластичности // Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов. С. 118 – 123.
11. Леванов А.Н., Вичужанин Д.И. Совершенствование ресурсосберегающих технологий формообразования на основе использования полезных эффектов пластического трения // Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов. С. 99 – 107.
12. Валитов В.А., Мухтаров Ш.Х., Гайнутдинова Н.Р., Тухватуллин Р.М. Формирование микро-, субмикро- и нанокристаллической структур в никель-железном сплаве INCONEL 718 // Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов. С. 239 – 244.
13. Казанцева Т.Т., Казанцев Ю.В. Рудообразование в структурном аспекте // Вестник АН РБ. 2006. Т.11. № 3. С. 11 – 23.
14. Хахаев Н.Б., Цветков Л.Д. Прошлое, настоящее и будущее исследований континентальной коры с помощью сверхглубоких скважин // Сверхглубокие скважины России и сопредельных регионов. Под ред. Э.Б. Наливкиной, Н.Б. Хахаева. СПб.: ВСЕГЕИ, 1995.
15. Фаизова С.Н., Корнева А.В. Взаимовлияние механизмов деформации при сверхпластичном течении сплава Zn-22%Al // Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов. С. 151 – 156.