

石英高压相变研究进展

罗 扬¹, 施 旭¹, 贺红亮², 赵永红^{1*}

1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871

2. 中国工程物理研究院 流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 四川 绵阳 621900

Luo Yang¹, Shi Xu¹, He Hongliang², Zhao Yonghong^{1*}

1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

2. National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Wave Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, P. O. Box 919-111, Mianyang 621900, China

Luo Yang, Shi Xu, He Hongliang, et al. Advances in the study of phase transformation of silica under high pressure. *Earth Science Frontiers*, 2007, 14(3): 149-157

Abstract: The experimental results of phase transformation of silica are reviewed in this paper. Previous experimental results show that phase transformation boundaries between quartz, coesite, stishovite, CaCl_2 structure and $\alpha\text{-PbO}_2$ structure under hydrostatic pressure condition are $p(\text{GPa}) = (2.11 \pm 0.03) + (9.8 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-4}) \times T(^{\circ}\text{C})$, $p(\text{GPa}) = (8.0 \pm 0.2) + (1.1 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-4}) \times T(^{\circ}\text{C})$, $p(\text{GPa}) = (51 \pm 2) + (0.012 \pm 0.005) \times T(\text{K})$ and $p(\text{GPa}) = 98 + (0.0095 \pm 0.0016) \times T(\text{K})$, respectively. Furthermore, we discuss the influence of non-hydrostatic pressure on the phase transformation of silica. Existing experimental results show that the confining pressure for phase transformation of silica decreases when differential stress is present. That is, the phase transformation boundary shifts to a lower pressure region under non-hydrostatic pressure conditions. Therefore, we extrapolated the two dimensional phase diagram to a three dimensional one, based on the experimental results of Zhou et al. to include the influence of differential stress on phase transformation of silica. At the end of the paper, the application of experimental results of phase transformation of silica to ultra high pressure metamorphism in the earth interior is discussed. We attempt to provide an alternative explanation of geologic data and thus to improve our understanding of geodynamic processes in earth.

Key words: high temperature and high pressure; quartz; phase transformation; static; dynamic

摘 要:文中总结了前人有关石英高温高压相变的实验结果。根据以前的实验,在静水压条件下,石英-柯石英-斯石英- CaCl_2 结构超斯石英相- $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构超斯石英相之间的相变方程分别是: $p(\text{GPa}) = (2.11 \pm 0.03) + (9.8 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-4}) \times T(^{\circ}\text{C})$, $p(\text{GPa}) = (8.0 \pm 0.2) + (1.1 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-4}) \times T(^{\circ}\text{C})$, $p(\text{GPa}) = (51 \pm 2) + (0.012 \pm 0.005) \times T(\text{K})$, $p(\text{GPa}) = 98 + (0.0095 \pm 0.0016) \times T(\text{K})$ 。文中还初步探讨了非静水压状态对石英相变的影响。实验结果表明,差应力的出现降低了石英相变所需要的围压,即相变边界向低压方向偏移,在周永胜等人实验数据的基础上,笔者尝试将二维的相图扩展到三维相图以考虑差应力的影响。最后讨论了石英相变在地学研究中的作用,对比不同的观点分析了前人对超高压变质作用过程的解释,希望可以为以后解释地质资料提供较为广泛的可能性,促进我们对地球内部动力学过程的了解。

关键词:高温高压;石英;相变;静高压;动高压

中图分类号:O521.23 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-2321(2007)03-0149-09

收稿日期:2006-10-21;修回日期:2006-11-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10299040-1, 40521002, 40234042)

作者简介:罗扬(1983—),男,硕士研究生,地球物理学专业。

* 通讯作者:赵永红(1958—),女,博士,教授,从事地球动力学、实验岩石力学的教学和科研工作。E-mail: zhaoyh@pku.edu.cn

地球内部存在极高的温度和压力,要研究地球内部的物质状态和地球动力学过程,就必须对高温高压下的矿物性质有一个较好的认识,高温高压实验为这方面的研究提供了基础。获得高压的办法有两大类:静态高压技术和动态高压技术。静态高压技术通过压砧压缩样品来获得静态高压。由于地球介质的粘性系数非常大,流变过程比较缓慢,所以地球内部的物质可以看作处于静态高压的状态。因此,静高压技术所获得的实验结果比较符合地球内部的真实物理环境,大部分地球深部的模拟实验是在静高压实验装置中进行的。静高压技术的压力范围受到压砧材料破坏强度的限制,使得静高压技术在一定的压力范围内适用^[1]。动高压技术是利用爆炸或者高速撞击所产生的冲击波得到瞬间高压的过程,并且伴有瞬态的升温。样品中的压力是由冲击波激发和传播的,所以样品中的压力只与样品材料本身的惯性有关,避免了静高压技术对压砧材料破坏强度的限制,因而可以达到很高的压力水平^[2]。较大的压力范围使得动高压技术被广泛应用于地球深部核幔边界以及地核物质的状态方程的测定,为静高压的实验结果提供参考。

在地球内部物质中,石英是一个重要的组成部分,研究石英的高压相变对于了解地球内部各种矿物组合的稳定性、认识地球深部的温压环境以及确定某些含高压矿物包体的岩石的成岩深度都起着非常关键的作用。在实验室的研究中,石英在高温高压下会相变为柯石英、斯石英,在超高压下是 CaCl_2 型和 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型结构的超斯石英相^[3-7]。对超高压橄榄岩的研究得到了两个结果,对挪威西部地区片麻岩的研究表明其来源于 185~250 km 的深度^[8],而中国东部分布于地壳浅部的苏鲁-大别橄榄岩带可能形成于地幔,通过软流圈的上升作用到达大约 135 km 的深度进入板块俯冲带中被带到地壳浅部^[9]。由于石英相变为柯石英和斯石英要求的温压条件分别相当于地球内部深度约为 100 km 和 300 km 处的温压环境,所以在地表附近发现的柯石英、斯石英可能是在地球深部形成后被地质活动带回到地表的。除了上述折返假说之外,石英高压相的形成也可能是由于冲击作用和差应力作用所引起的。实验结果表明,有差应力的条件下,柯石英可以在较低的围压下形成;同时,天然形成的柯石英和斯石英以及超斯石英高压相也在具有强烈冲击作用的陨石坑中被发现^[10-11]。这些事实说明,在偏离静态高压

和静水压状态的情况下,石英的相变边界可能向低压方向偏移。

本文总结了前人有关石英高压相变的一些实验结果,初步探讨了差应力对石英相变的影响,最后讨论了石英高压相变在地学中的应用。

1 石英的高压相变

SiO_2 是地壳和地幔主要的组成成分之一,研究它在高温高压下的性质不仅可以讨论地球内部地震波速度间断面的物质原因和各种地球动力学过程,而且还能探讨硅酸盐矿物的稳定性提供状态方程的各个参数。同时,石英-柯石英、柯石英-斯石英的相变也已经被广泛用于高压仪器的压力刻度标定。

1.1 石英相变的静高压实验结果

SiO_2 的静态高温高压相图如图 1 所示。

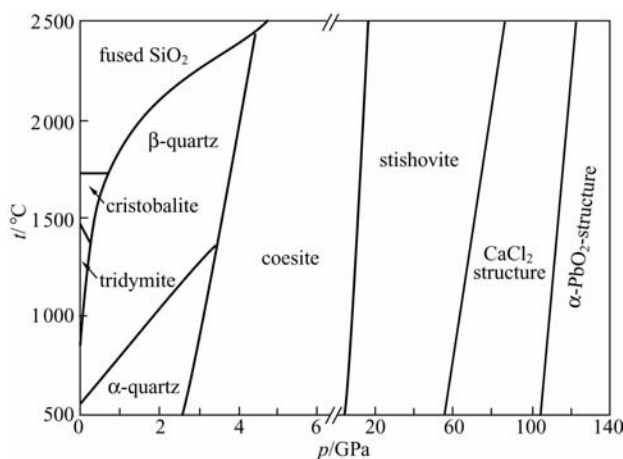


图 1 石英的高温高压相图^[12]

Fig. 1 Phase diagram of silica^[12]

Coes 等人在 1953 年合成了石英的第一个高压相,他们发现石英在高压条件下(大约 3 GPa 左右)发生相变形成柯石英(Cs);前苏联的 Stishov 和 Popova 在 9 GPa 和 1 200~1 600 °C 左右的压力和温度下使石英相变为具有金红石结构的的新的高压相——斯石英(St)。柯石英和斯石英的密度比石英的密度要大,柯石英的密度为 2.91 g/cm³,其中 Si 的配位数为 4,与石英一样,斯石英的密度为 4.28 g/cm³,其中 Si 的配位数为 6。Tsuchida 和 Yagi^[13]利用金刚石压腔装置和激光加温技术、原位 X 射线衍射测量技术发现,斯石英相有向斜方相转变的现象,其转变机制是组成斯石英的 SiO_6 八面体发生旋转;Andrault 等人的研究表明,斯石英向具有 CaCl_2

结构的斜方相转变的压力约为 54 GPa,并且该结构在压力为 120 GPa 时仍保持稳定^[5]; Hemley 等人高压原位测试的结果也表明斯石英在 50 GPa 左右压力时向斜方相转变,他们还发现在卸压到 40 GPa 左右时具有 CaCl₂ 结构的斜方相可逆转为斯石英^[14]。但是 Prokopenko 等人 and Dubrovinsky 等人的实验却表明,石英在大约 40 GPa 时就转变为类似 α-PbO₂ 结构的高压相^[6-7],这与具有 CaCl₂ 结构的斜方相的实验结果不一致,说明超斯石英相的形成比较复杂,可能与石英经历的温度压力的时间过程有关。

有学者在总结了石英的高压相变实验结果后,拟合出了相应的相变方程。石英-柯石英的相变方程为: $p(\text{GPa})=(2.11\pm0.03)+(9.8\times10^{-4}\pm1.2\times10^{-4})\times T(^{\circ}\text{C})$,该相变方程是在 Boyd^[15]、Kitahara 和 Kennedy^[16]、Akella^[17]、Mirwald 和 Massonne^[18],以及 Bohlen 和 Boettcher^[19] 工作的基础上由 Liu 和 Bassett^[20] 取的平均值。Boyd 等人拟合的相变方程如表 1 所示^[21]。

柯石英-斯石英的相变边界为: $p(\text{GPa})=(8.0\pm0.2)+(1.1\times10^{-3}\pm3\times10^{-4})\times T(^{\circ}\text{C})$,它是由 Akimoto^[25] 等人在高温高压实验中通过 X 射线衍射测量获得的。斯石英-CaCl₂ 结构超斯石英相的相变条件是: $p(\text{GPa})=(51\pm2)+(0.012\pm0.005)\times T(\text{K})$,它是由 Ono 等^[26] 测量得出的。Murakami 等^[27] 用非晶态的 SiO₂ 做样品进行实验,得到 CaCl₂ 结构超斯石英相-α-PbO₂ 结构超斯石英相之间的相变边界是: $p(\text{GPa})=98+(0.009\,5\pm0.001\,6)\times T(\text{K})$ 。

1.2 石英相变的动高压实验结果

关于石英相变的静高压实验结果已有很多,天然形成的斯石英在冲击岩和陨石坑中被发现,柯石英在超高压变质岩和金刚石矿物包体中被发现。根据地球内部的温度压力剖面,柯石英形成的压力范围要求母岩曾经受到过相当于 100 km 深度压力的

作用,斯石英的形成要求母岩的来源深度大于 300 km。考虑到柯石英和斯石英在冲击岩和陨石坑中出现,人们也试图从冲击作用和差应力的影响等方面对石英高压相的形成进行研究。

Wackerle^[28] 在 1962 年发表了冲击压力 60 GPa 以内的石英状态方程的数据,发现在 14~35 GPa 的压力范围内时测得的 Hugoniot 曲线有明显的弯曲,表明在此压力范围内石英发生了相变。McQueen^[29] 等人经过研究认为,斯石英或类似斯石英的无定形 SiO₂ (具有 6 配位 Si 原子) 在卸压时会发生反转,退变质为石英。后来的一系列实验均表明石英在冲击压力达到 40 GPa 以上时其密度与同样压力下的斯石英相近^[30],石英在 20~35 GPa 的冲击压力下直接相变为斯石英或类斯石英的无定形结构已经成为共识^[29,31-34]。相对于上述结果来说,Kl-eeman 和 Ahrens^[35] 的实验更接近静高压相变的结果。他们利用冲击波高压技术,用高速的飞片撞击铜粉和融石英粉末(质量分数为 6%) 的混合物,在冲击压力大于 9 GPa 的所有实验中均发现了斯石英的产物,这一压力低于 20~35 GPa 的一般动高压结果,与静态相变边界接近。他们发现,斯石英的产量与温度没有明显的关系;而压力方面,在 9 GPa 到 22 GPa 的压力范围内,斯石英的产量随着压力的增大而增多,在 23 GPa 的压力以上,产量随压力的增加而递减。在所有的实验当中,用非晶态石英作为初始样品时得到的结果最好,他们据此认为斯石英的形成可能和某种短程有序相的形成有关联,而非晶态石英有利于这样一种亚稳态相的形成。

2 差应力对石英-柯石英相变的影响

除了动态高压的实验之外,Hobbs^[36]、Green^[37] 等人还发现在差应力和大应变的条件下,柯石英在围压 1~2 GPa 时就可以出现。Hirth、Tullis^[38] 在活塞-圆筒式压力装置上进行的石英脆塑性转化研

表 1 在静压条件下柯石英出现的温度和压力^[21]

Table 1 The coesite stability field under static high pressure conditions^[21]

温度/ $^{\circ}\text{C}$	石英-柯石英相变方程	资料来源
700~1 700	$p(10^8\text{ Pa})=19.5+0.001\,12\times T(^{\circ}\text{C})$	Boyd et al. , 1960 ^[22]
400~1 100	$p(10^8\text{ Pa})=21.0+0.001\,02\times T(^{\circ}\text{C})$	Kitahara et al. , 1964 ^[16]
700~1 700	$p(10^8\text{ Pa})=21.2+0.001\,12\times T(^{\circ}\text{C})$	Boyd, 1964 ^[15] ; Boyd et al. , 1960 ^[22]
800~1 000	$p(10^8\text{ Pa})=21.2+0.001\,00\times T(^{\circ}\text{C})$	Akella, 1971 ^[17] ; Bohlen et al. , 1982 ^[23]
600~1 380	$p(10^8\text{ Pa})=20.7+0.000\,99\times T(^{\circ}\text{C})$	Mirwald et al. , 1980 ^[18]
300~1 000	$p(10^8\text{ Pa})=21.6+0.000\,79\times T(^{\circ}\text{C})$	Bohlen et al. , 1982 ^[23]
500~1 200	$p(10^8\text{ Pa})=21.945+0.006\,901\times T(\text{K})$	Bose et al. , 1995 ^[24]

表 2 在差应力条件下柯石英出现的条件^[21]

Table 2 Temperature and pressure conditions for occurrence of coesite under differential stress ^[21]							
温度/ ℃	围压/ GPa	差应力/ GPa	最大主应 力/GPa	平均应力/ GPa	应变/ %	应变速率/ s ⁻¹	资料来源
800	1.5	<0.9	<2.4	<1.8	42.8	10 ⁻⁵	Hobbs ^[36] (1968)
900	1.5				41.7		
900	1.5				48.0		
950	1.5				54.7		
450	2.0	2~2.5	3.5~4.5	2~2.5		10 ⁻⁴	
500	1.0						
600	1.0						
650	2.0						
950	1.0				50~90		
700	1.5	1~1.5	1.75~2.5	1.5~2.0			Green ^[37] (1972)
900	1.5						
750	2.0						
780	2.0						
500	1.20				14		
600	1.25				17		
600	1.25	2.59	3.84	2.11	44	10 ⁻⁵	Hirth and Tullis ^[38] (1994)
700	1.20	1.68	2.88	1.76	17		
700	1.25	1.57	2.82	1.77	26		
700	1.20	1.95	3.15	1.85	45		
700	1.20	2.27	3.47	1.96	6	2.5×10 ⁻⁴	周永胜 ^[21] (2004)
950	1.3	1.67	3.0	1.9	75		
980~1 000	1.3	1.50	2.8	1.8	81	2.5×10 ⁻⁴	

究中发现当存在比较大的差应力和中等应变时,在较低的围压下(1.2~1.25 GPa)就有稳定的柯石英出现。周永胜等人^[21]得到了相同的结论,如表 2 所示。这些实验结果说明在差应力条件下柯石英形成所需要的围压降低了,低于静高压下使柯石英稳定的压力(大于 3 GPa),因此,差应力对柯石英的形成有重要的影响^[21]。

根据差应力条件下的实验结果,石英-柯石英的相变压力 p 不仅与温度 T 有关,很大程度上还与差应力 $\Delta\alpha$ 的大小有关,因此我们考虑在原来温度压力二维相图的基础上增加第三个轴——差应力,将二维的相图扩展到三维的相图。我们主要根据周永胜等人总结的表 1 中静水压条件下和表 2 中差应力条件下的实验数据以及 Hobbs、Green、Hirth 等人^[36-38]的文章中的其他数据对三维相图相变方程进行了拟合,如果相同情况下有多组数据,则取所需围压或差应力较小的一组。由于实验数据较少,为了简单起见我们决定采用最小二乘法进行线性回归,即假设围压与温度和差应力均呈线性关系。考虑到静水压条件相当于差应力 $\Delta\alpha=0$ 的情况,我们拟合的三维相变方程在差应力 $\Delta\alpha=0$ 时应该退化到静水压时的相变方程,所以我们按照静水压情况下的相变方程 $p(\text{GPa})=2.11+9.8\times10^{-4}\times T(^{\circ}\text{C})$ 取了 100 个点加入回归的数据中。综合以上所有数据,最后可以拟合得到以下相变方程: $p(\text{GPa})=$

$2.113\ 1+9.740\ 4\times10^{-4}\times T(^{\circ}\text{C})-1.147\ 4\times\Delta\alpha$ (GPa),如图 2 所示;

由图 2 可以看出,大部分的实验数据点都在我们所拟合的石英-柯石英相变边界上方,这是符合相变边界的定义的。因为在相变边界以上代表石英已经相变为柯石英,而在相变边界以下代表石英并没有转变为柯石英,而我们所采用的实验数据都是已经发生了相变的,所以所有的实验点都必须在相变边界之上。

对比图 2 中的几个子图可以看到,在温度一定的情况下,围压越高则相变所需要的差应力越小,也就是轴压越小。这也就是说,在温度一定的情况下,如果存在较大的差应力,那么相变所需要的围压也会比没有差应力时的围压要小,差应力的出现有利于相变的发生。具体来说,由相变方程: $p(\text{GPa})=2.113\ 1+9.740\ 4\times10^{-4}\times T(^{\circ}\text{C})-1.147\ 4\times\Delta\alpha$ (GPa)可知,当温度为 700℃时,如果没有差应力,那么相变所需的压力大约是 2.8 GPa;如果存在 500 MPa 的差应力,那么相变所需要的围压只需要 2.2 GPa 左右;如果差应力增大到 1 GPa,那么相变所需要的围压则减小到约 1.7 GPa。

另一方面,当不存在差应力也就是差应力 $\Delta\alpha=0$ 时,我们拟合的相变方程变为 $p(\text{GPa})=2.113\ 1+9.740\ 4\times10^{-4}\times T(^{\circ}\text{C})$,这与静态高压实验的结果 $p(\text{GPa})=(2.11\pm0.03)+(9.8\times10^{-4}\pm1.2\times$

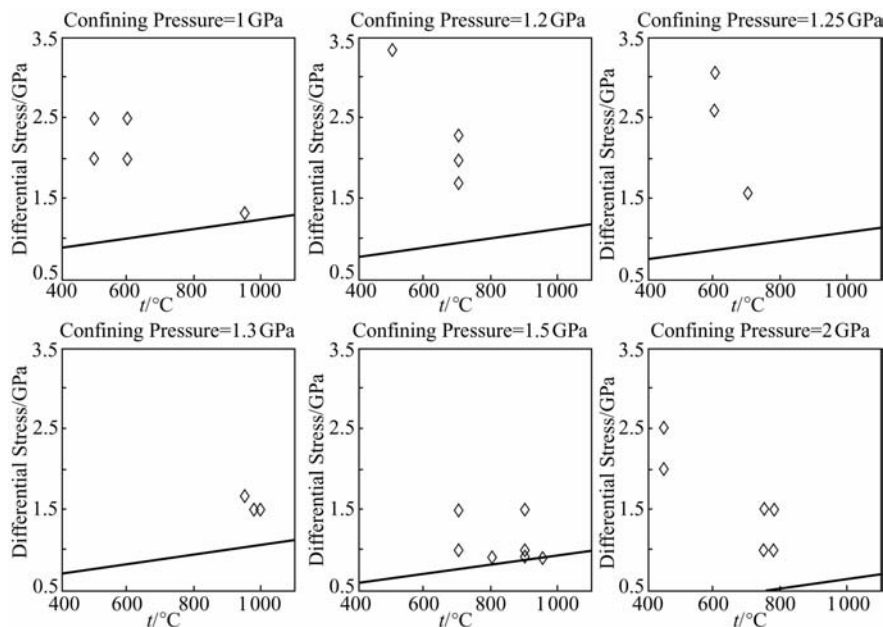


图2 给定围压下石英-柯石英相变的差应力、温度关系

Fig. 2 Relationships between differential stress and temperature at given confining pressure when quartz transforms into coesite

$10^{-4}) \times T(^{\circ}\text{C})$ 是比较符合的,说明我们拟合的三维相变边界能很好地退化为原来二维情况下的结果,与静态高压的实验结果是一致的。

3 石英高压相变的地学意义

研究石英的高压相变过程对于我们认识地球内部的动力学过程有着非常重要的意义。柯石英通常在 700°C 、 2.8 GPa 以上的温度压力条件下稳定存在,是岩石经受超高压变质作用的重要指示矿物,一般认为是否含有柯石英是鉴别岩石是否经历超高压变质作用最直接的证据^[39]。由于发现了含柯石英(或柯石英假象)的岩石,南乌拉尔 Msksyutov 地块、意大利境内西阿尔卑斯山脉 Dora Maira 地块、挪威南部加里东造山带基底、欧洲厄尔士山脉和苏台德山脉 Bohemian 地块、哈萨克斯坦的 Kokchetav 地块、吉尔吉斯斯坦境内的北天山以及我国的大别—苏鲁地区被认为是典型的超高压变质岩产区^[40]。

柯石英的形成需要较高的温度和压力,除了陨石的冲击作用之外,在地球内部大于 100 km 的深处能够达到所需的高压。这一深度超过了平均大陆地壳的厚度(30 km 左右)和大陆造山带山根的厚度($60\sim 70\text{ km}$),达到上地幔的范围。因此,人们认为含柯石英的岩石曾经俯冲到地下深部,经历了 3 GPa 左右的超高压变质作用,然后再由于构造和剥

蚀作用而折返回地表^[9]。

Roecker^[41]对西构造结(即巴基斯坦北部—帕米尔—兴都—库什)的研究给折返假说提供了很大的支持。他通过对这一区域地震波速的三维反演,发现在深度为 $70\sim 150\text{ km}$ 的范围内 P 波波速比地球地震波速的一维模型低了 $8\%\sim 10\%$,与一维模型里下地壳的波速相近,Roecker 由此推断该区域的地壳已经俯冲到至少 150 km 的深度。当地壳向下俯冲深度超过约 100 km 时,石英相变为柯石英,角闪岩和麻粒岩相变为榴辉岩。由麻粒岩相变为榴辉岩所引起的密度增加了 15% ,使整个俯冲地壳的浮力减少了 2 个数量级,负浮力可能使碰撞后的大陆岩石圈保持稳定的俯冲状态;同时,榴辉岩的 P 波波速比麻粒岩高 1.0 km/s ,这与反演得到的低速层中 P 波波速(7.5 km/s)相对该区下地壳 P 波波速(6.5 km/s)的增加值是一致的。因此,Roecker 预言该区域深部有榴辉岩和柯石英的存在,这一预言后来被地质学家所证实。

含柯石英的超高压变质岩的发现是地壳岩石向地幔俯冲的证据,也揭示了地球深部物质折返地表的可能性。地球板块折返假说的基础是静高压实验测得的柯石英形成的压力和温度,但是静高压没有反映局部碰撞和剪切应力的因素^[42],折返假说也存在一些问题需要研究。例如超高压变质岩的形成过程和折返机制还不清楚,以及在折返过程中柯石英

向石英的退变质对折返速率的限制等等。由于折返假说还存在上述问题需要解决,也有学者认为地表发现的超高压变质岩不是靠俯冲-折返而形成的。吕古贤提出一种理论,认为在碰撞造山带环境中,真实的静水压力由“重力引起的静水压力”和“构造附加静水压力”两者叠加而成,二者的共同作用引起了超高压变质。因此,在考虑实际成岩深度时,应从总压力中扣除“构造附加静水压力”之后再测算上覆岩石厚度。根据这一理论,他估算出大别山柯石英榴辉岩的成岩深度在 32 km 左右,地壳岩石并未俯冲至上地幔^[43]。但是王清晨等人^[44]的研究表明,“构造超压”最高只能达到 0.8 GPa,所以“构造超压”不可能造成超高压变质作用。

由于地幔具有流变性,所能承受的差应力比地壳小,而差应力对于柯石英的形成有一定的影响,所以柯石英也有可能在差应力较大的地球浅部形成,而无须达到 100 km 以上的深度。图 3 给出了岩石圈强度的几种常用模型。岩石圈的强度是指岩石圈所能承受的最大剪应力;对于脆性岩石圈,如果超出这一剪应力上限,脆性岩石圈会产生破坏从而发生地震;对粘性岩石圈来说,由于岩石具有流变性质,所以与粘性流体一样只能承受有限的剪应力。由应

力张量的分量转换规律可知,最大剪应力的值等于第一主应力与第三主应力之差的一半,即最大差应力值的一半,所以岩石圈的强度代表了岩石圈中可能存在的最大差应力。由图 3 可以看出,不论是采用哪一种岩石圈强度模型,在 Moho 面以上的脆性地壳部分所能承受的最大差应力都可以达到 1 GPa 的水平($z=20$ km 处),在 Moho 面处所能承受的最大差应力则高达 2 GPa(图 3 上面两图 $z=40$ km 处)甚至 3 GPa(图 3 下面两图 $z=60$ km 处)。也就是说,如果在浅部地壳中发生了地震,那么震中附近区域的差应力在地震之前就必须达到 1 GPa 以上,超过岩石圈强度的差应力随着地震的发生而被释放。事实上,浅部地壳经常发生地震,我们有理由相信在浅部地壳中存在的差应力很接近破坏强度,即在深度为 20 km 处的差应力可达 1 GPa,而对应不同岩石圈强度模型, $z=40$ km 和 $z=60$ km 深度处的差应力可分别达到 2 GPa 和 3 GPa。

地球内部的温度和压力随着深度的增加而增大,在大陆平均地壳深度 35 km 处,温度约为 600 °C,围压大约为 1 GPa。对于地球浅部的情况,可以用线性关系表示温度和深度、压力和深度之间的关系,近似得到: $p(\text{GPa})=z(\text{km})/35$, $T(^{\circ}\text{C})=$

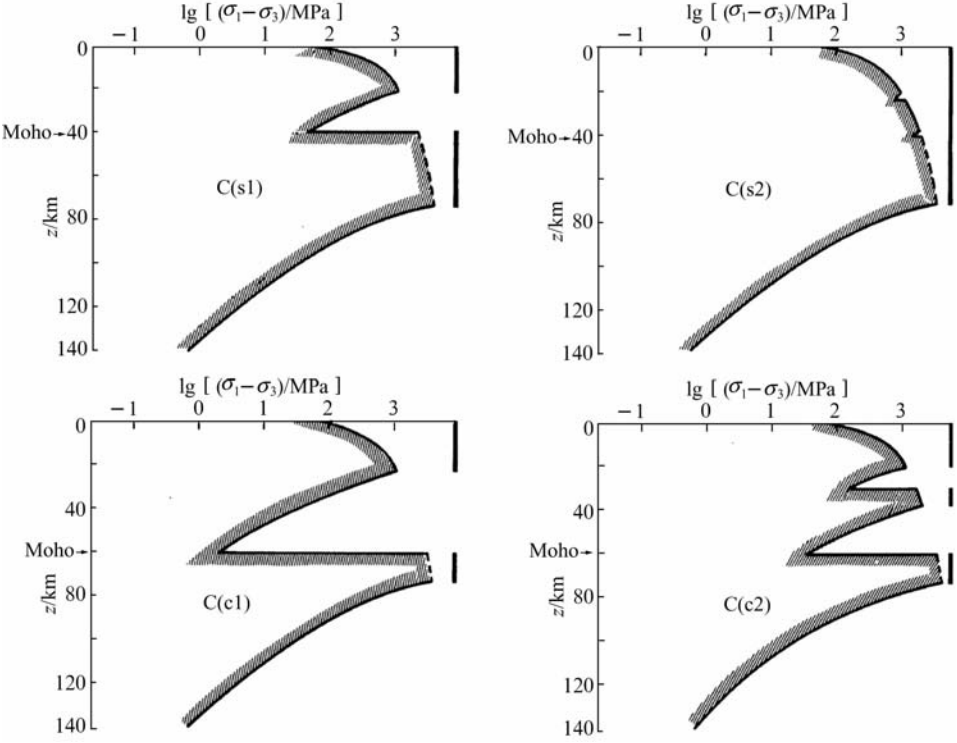


图 3 几种岩石圈强度模型^[45]
Fig. 3 Strength of several lithosphere models^[45]

$600 \times z(\text{km})/35$ 。将温度和压力随深度变化的关系带入前面我们拟合的三维相变方程之中可以得到以下关系: $\Delta\alpha(\text{GPa}) = 1.85 - 0.01 \times z(\text{km})$ 。首先考虑深度为 20 km 处的情况,由 $\Delta\alpha(\text{GPa}) = 1.85 - 0.01 \times z(\text{km})$ 可以看出, $z = 20 \text{ km}$ 的地方石英向柯石英相变所需差应力的值为 1.65 GPa,这在一般情况下是达不到的,所以地壳浅部即使是差应力接近岩石圈强度的区域,石英向柯石英的相变也不太可能发生。如果考虑到某些特殊地区和造山带强烈的挤压和碰撞作用对区域应力的贡献,则石英在地壳浅部发生相变也有可能。假设区域局部构造所附加的构造超压为 0.8 GPa^[44-46],则差应力与深度的关系为: $\Delta\alpha(\text{GPa}) = 1.15 - 0.01 \times z(\text{km})$ 。对于这个关系,当深度为 20 km 时石英向柯石英相变所需的差应力低于 1 GPa,而由前面的分析可知地球内部这一深度处在地震发生前的差应力有可能达到 1 GPa,因此,当区域局部构造给应力状态附加了足够大的构造超压时,柯石英在差应力的作用下有可能在地球浅部形成。再考虑深度 $z = 40 \text{ km}$ 和深度 $z = 60 \text{ km}$ 处的情况,由 $\Delta\alpha(\text{GPa}) = 1.85 - 0.01 \times z(\text{km})$ 可知, $z = 40 \text{ km}$ 和 60 km 处石英相变所需要的差应力分别为 1.45 GPa 和 1.25 GPa,由图 3 的分析,这两个条件是可以达到的。综合起来,如果考虑到地球内部可能存在的差应力对石英相变的影响,则石英向柯石英的转变很有可能在地球浅部发生。

除了差应力可能带来的影响之外,脆性的地壳容易发生地震,地震时断裂带的错动和地震引起的冲击波作用也可能使柯石英和斯石英在浅部形成。为了讨论地震引起石英相变的可能性,我们可以估算一下地震发生所能提供的能量。由地震震级与地震释放的能量之间的对应关系,震级差一级,地震释放的能量相差约 30 倍。考虑一个震级为 6.5 级的地震,它所释放的能量约为 $3.55 \times 10^{14} \text{ J}$ 。假设断裂带的尺度是 1 km,波长在几米到几十米之间的地震波在断裂带之外所能提供的能量密度大约是 $10^3 \sim 10^4 \text{ J/kg}$,这一能量密度随着地震波波前到断裂带的距离的增加而衰减。由于石英需要至少 10^5 J/kg 的能量才能发生相变,所以这样的能量在断裂带以外依靠地震波是无法得到的。而在断裂带内,一方面因为距离短地震波衰减得较少,地震波所能提供的能量会相对较高,另一方面断裂带内的强烈形变、破裂面的摩擦滑动等现象都说明在断裂带内有很高

的能量释放,有可能满足石英高压相形成的条件。如果是这样的话,我们很有可能在断裂带内部发现柯石英等高压矿物,而在断裂带之外则很难发现,这可以通过以后的地质考察进行检验,也提供了另一种可能不同于折返假说的柯石英形成机制。

4 结论和讨论

本文首先总结了有关石英高温高压相变的相关实验结果以及石英-柯石英-斯石英-超斯石英相之间转换的相变方程,并就差应力对石英相变可能带来的影响进行了初步的讨论,利用前人的实验结果将差应力也考虑到了相变方程之中,并利用这些结果对石英相变的地学意义进行比较详细的讨论。

超高压变质作用的研究是当前地学研究中的热点问题,石英-柯石英的相变作为识别超高压变质作用的标志,其相变机理和相变条件对于超高压变质作用的鉴定和解释都起着十分关键的作用。因此,在实验室中进一步研究石英的高温高压相变具有重要的作用。随着高温高压技术的发展,地球深部的温压条件已经能在实验室中达到,但是大多数的实验仅仅局限在静水压的状态下。也正是如此,大多数学者认同折返假说,认为地表发现的柯石英表明地表的岩石曾俯冲至地下 100 km 的深度,经历了超高压变质作用后折返回地表。

尽管柯石英的出现表明其母岩确实受过超高压变质作用,但是超高压变质过程是否必须在大于 100 km 的深度才能发生仍不确定。有实验表明,差应力对柯石英的形成也有很大影响,考虑到地球内部可能存在的差应力状态,柯石英也有可能由于差应力的影响在地球内部较浅的地方形成。另外,地震或陨石撞击形成的强烈冲击作用也可能导致相变的发生。为了研究这样一些形成机制的可能性,我们必须了解差应力和动态高压在相变过程中的作用,这就需要更多、更系统的动态高压和差应力条件下的实验数据。同时,这样一些形成机制也为解释地质资料提供了另外一些可能性。

综上所述,地表发现的高压相石英一方面可能是折返假说认为的在地球较深处形成后再被带到地表的。当区域岩石组合是一套来自深部的矿物组合系列,同时该地体从深部运移到地表的动力学过程能够满足质量、能量、浮力、粘性、时间等等的约束条件,则石英高压相可以是折返假说认为的在地球深

处形成后再被带到地表。但是另一方面,石英高压相也有可能是在地球浅部由于差应力的影响或者各种强烈的冲击作用(如地震断层错动、陨石碰撞等)而形成的。如果石英高压相只出现在一些浅部形成的岩石组合系列的局部,周围的围岩中不是其他的高压相矿物组合,则石英高压相有可能是由冲击载荷或局部的差应力造成的。含柯石英的超高压变质岩是否通过俯冲-折返的过程形成,折返的机制如何,这些问题都需要对更多的实验数据和实际资料进行分析。总之,对于石英高压相变的进一步研究,对于了解含柯石英的超高压变质岩的形成,大陆岩石圈的相互碰撞,以及相应的地球动力学过程都起着关键性的作用。

References:

- [1] Xie Hongsen. Introduction to the material sciences of the Earth's interior[M]. Beijing: Science Press, 1997 (in Chinese).
- [2] Ahrens T J. Shock wave techniques for geophysics and planetary physics[J]. Methods of Experimental Physics, 1987, 24: 185-235.
- [3] Coes L. A new dense crystalline silica[J]. Science, 1953, 118: 131-132.
- [4] Stishov S M, Popova S V. New dense polymorphic modification of silica[J]. Geokhimiya, 1961, 10: 837-839.
- [5] Andrault D, Fiquet G, Guyot F, et al. Pressure-induced Landau-type transition in stishovite[J]. Science, 1998, 282: 720-724.
- [6] Dubrovinsky L S, Saxena S K, Lazor P, et al. Experimental and theoretical identification of a new high-pressure phase of silica[J]. Nature, 1997, 388: 362-365.
- [7] Prokopenko V B, Dubrovinsky L S, Dmitriev V, et al. In situ characterization of phase transitions in cristobalite under high pressure by Raman spectroscopy and X-ray diffraction[J]. J Alloys Comp, 2001, 327: 87-95.
- [8] Smith D C. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics[J]. Nature, 1984, 310: 641-644.
- [9] Li Shuguang, Li Qiuli, Hou Zhenhui, et al. Cooling history and exhumation mechanism of the ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Dabie mountains, central China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21(4): 1117-1124(in Chinese).
- [10] Chao E C T, Shoemaker E M, Madsen B M. First natural occurrence of coesite[J]. Science, 1960, 132: 220-221.
- [11] Sharp T G, Goresy A E, Wopenka B, et al. A post-stishovite SiO_2 polymorph in the Meteorite Shergotty: implications for impact events[J]. Science, 1999, 284: 1511-1513.
- [12] Xiao Wansheng, Weng Kenan, Liu Jing, et al. Progress in high-pressure and high-temperature experiments using micro-beam X-ray diffraction technique and its applications to Earth sciences[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12: 102-114(in Chinese).
- [13] Tsuchida Y, Yagi T. A new, post-stishovite high-pressure polymorph of silica[J]. Nature, 1989, 340: 217-220.
- [14] Hemley R J, Mao H K, Gramsch S A. Pressure-induced transformations in deep mantle and core minerals[J]. Mineral Mag, 2000, 64: 157-184.
- [15] Boyd F R. Geological aspects of high-pressure research[J]. Science, 1964, 145: 13-20.
- [16] Kitahara S, Kennedy G C. The quartz-coesite transition[J]. J Geophys Res, 1964, 69: 5395-5400.
- [17] Akella J, Kennedy G C. Melting of gold, silver and copper: proposal for a new high-pressure calibration scale[J]. J Geophys Res, 1971, 76: 4969-4977.
- [18] Mirwald P W, Mason H J. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600°C and 1 600°C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO_2 component on the low quartz-coesite transition[J]. J Geophys Res, 1980, 85: 6983-6990.
- [19] Bohlen S R, Boettcher A L. The quartz-coesite transformation: a precise determination and effects of other components[J]. J Geophys Res, 1982, 87: 7073-7078.
- [20] Liu L G, Bassett W A. Element, oxides and silicates, high-pressure phases with implications for the Earth's interior [M]. New York: Oxford University Press, 1986: 110-111.
- [21] Zhou Yongsheng, He Changrong, Ma Shengli, et al. The effect of differential stress on quartz-coesite transition pressure[J]. Geological Journal of China Universities, 2004, 10: 523-527(in Chinese).
- [22] Boyd F R, England J L. The quartz-coesite transition[J]. J Geophys Res, 1960, 65: 749-756.
- [23] Bohlen S R, Boettcher A L. The quartz-coesite transformation: a precise determination and effects of other components[J]. J Geophys Res, 1982, 87: 7073-7078.
- [24] Bose K, Ganguly J. Quartz-coesite transition revisited: reversed experimental determination at 500-1 200°C and retrieved thermochemical properties[J]. American Mineralogist, 1995, 80: 231-238.
- [25] Akimoto S I, Yagi T. High temperature-pressure phase boundaries in silicate systems using in situ X-ray diffraction [M]// Manghnani M H, Akimoto S I. High-pressure research: applications in geophysics. New York, San Francisco, London: A Subsidiary of Marcourt Brace Jovanovich Publishers, 1977: 585-602.
- [26] Ono S, Hirose K, Murakami M, et al. Post-stishovite phase boundary in SiO_2 determined by in situ X-ray observations[J]. Earth Planet Sci Lett, 2002, 197: 187-192.
- [27] Murakami M, Hirose K, Ono S, et al. Stability of CaCl_2 -

- type and α -PbO₂-type SiO₂ at high pressure and temperature determined by in situ X-ray measurements[J]. Geophys Res Lett, 2003, 30: 1207.
- [28] Wackerle J. Shock-wave compression of quartz[J]. J Appl Phys, 1962, 33: 922-937.
- [29] McQueen R G, Fritz J N, Marsh S P. On the equation of state of stishovite[J]. J Geophys Res, 1963, 68: 2319.
- [30] Hemley R J, Prewitt C T, Kingma K. High-pressure behavior of silica[J]. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 1994, 29: 41-81.
- [31] Davies G F. Equations of state and phase equilibria of stishovite and a coesitelike phase from shock wave and other data [J]. J Geophys Res, 1972, 77: 4920-4933.
- [32] Grady D E, Murri W J, Fowles G R. Quartz to stishovite; wave propagation in the mixed phase region[J]. J Geophys Res, 1974, 79: 332-338.
- [33] Lyzenga G A, Ahrens T J, Mitchell A C. Shock temperatures of SiO₂ and their geophysical implications[J]. J Geophys Res, 1983, 88: 2431-2444.
- [34] Schmitt D R, Ahrens T J. Shock temperatures in silica glass; implications for modes of shock-induced deformation, phase transformation, and melting with pressure[J]. J Geophys Res, 1989, 94: 5851-5871.
- [35] Kleeman J D, Ahrens T J. Shock-induced transition of quartz to stishovite[J]. J Geophys Res, 1973, 78: 5954-5960.
- [36] Hobbs B E. Recrystallization of single crystals of quartz[J]. Tectonophysics, 1968, 6: 353-401.
- [37] Green H W. Metastable growth of coesite in highly strained quartz[J]. J Geophys Res, 1972, 77: 2478-2482.
- [38] Hirth G, Tullis J. The brittle-plastic transition in experimentally deformed quartz aggregates[J]. J Geophys Res, 1994, 99: 11731-11747.
- [39] Long Woyun, Meng Dawei. Advance of study on coesite→ quartz transition in ultrahigh pressure metamorphic rocks[J]. Global Geology, 2003, 22(3): 252-257(in Chinese).
- [40] Sun Yong, Chen Danling. Ultrahigh pressure metamorphism and continental deep subduction; review on frontiers of geosciences[J]. Journal of Northwest University: Natural Science Edition, 2006, 36(1): 1-9(in Chinese).
- [41] Roecker S W. Velocity structure of the Pamir-Hindu Kush region; possible evidence of subducted crust[J]. J Geophys Res, 1982, 87: 945-959.
- [42] Liu Shue, Xu Dapeng, Liu Xiaomei, et al. Modeling synthesis in laboratory of coesite in the Earth's crust and its formation mechanism[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(2): 163-171(in Chinese).
- [43] Lü Guxian, Liu Ruixun, Wang Fangzheng, et al. Theoretical basis, method and calculation on tectono-corrected depth of petrogenesis and metallogenesis[J]. Chinese Journal of Geology, 2003, 38: 546-563(in Chinese).
- [44] Wang Qingchen, Liu Jingbo, Cong Bolin. May tectonic pressure result in ultra-high pressure metamorphism[J]? Chinese Science Bulletin, 1999, 44: 2346-2350(in Chinese).
- [45] Ranalli G, Murphy D C. Rheological stratification of the lithosphere[J]. Tectonophysics, 1987, 132: 281-295.
- [46] Mancktelow N. On metamorphic "pressure" during deformation[J]. Schweiz Mineral Petrogr Mitt, 1993, 73: 340-341.

参考文献:

- [1] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [9] 李曙光, 李秋立, 侯振辉, 等. 大别山超高压变质岩的冷却史及折返机制[J]. 岩石学报, 2005, 21(4): 1117-1124.
- [12] 肖万生, 翁克难, 刘景, 等. 高温高压微束衍射实验进展及其地学应用[J]. 地学前缘, 2005, 12: 102-114.
- [21] 周永胜, 何昌荣, 马胜利, 等. 差应力对石英—柯石英转化压力的影响[J]. 高校地质学报, 2004, 10: 523-527.
- [39] 龙卧云, 孟大维. 超高压变质岩中柯石英→石英相变研究的进展[J]. 世界地质, 2003, 22(3): 252-257.
- [40] 孙勇, 陈丹玲. 超高压变质作用及大陆深俯冲——地球科学前沿述评[J]. 西北大学学报: 自然科学版, 2006, 36(1): 1-9.
- [42] 刘曙娥, 许大鹏, 刘晓梅, 等. 地表柯石英的实验室模拟合成及其形成机制的研究[J]. 高压物理学报, 2006, 20(2): 163-171.
- [43] 吕古贤, 刘瑞珣, 王方正, 等. 关于成岩成矿深度构造校正测算的理论基础、方法和实例[J]. 地质科学, 2003, 38: 546-563.
- [44] 王清晨, 刘景波, 从柏林. 构造超压能引起超高压变质作用吗[J]? 科学通报, 1999, 44: 2346-2350.