在差应力条件下石英-柯石英转化的实验研究

周永胜 何昌荣 宋娟 马胜利 马瑾

(中国地震局地质研究所, 地震动力学国家重点实验室, 北京 100029. E-mail: zhouyush@eq-igl.ac.cn)

摘要 在固体介质三轴实验系统中采用石英岩进行了石英-柯石英转化的实验研究. 实验结果表明, 在实验围压 1.3 GPa, 温度 950~1000 °C, 差应力 1.5~1.67 GPa, 应变 75%~81% 的条件下, 在塑性变形的实验样品石英岩接近端部的区域, 经 Raman 光谱分析证实出现了细粒柯石英. 显然, 在差应力条件下出现柯石英的压力远小于静压条件下柯石英稳定存在的压力, 这表明柯石英的形成条件不是惟一的. 在差应力条件下石英-柯石英相变边界向低压方向迁移受最大主应力和差应力的控制, 最大主应力形成了相对较高的应力环境, 差应力导致了样品的变形. 本实验柯石英出现在塑性变形的样品中, 而前人报道柯石英既出现在半脆性变形的样品中, 也出现在塑性变形的样品中. 发生在低温半脆性域的相变机制是差应力产生的剪切变形引起力学不稳定, 发生在高温塑性域的相变机制是在差应力环境下石英强烈变形产生的高位错密度引起应变不稳定, 而这两种相变必须在围压大于一定值(如大于 1 GPa)时才能发生.

关键词 石英-柯石英转化 差应力 高温高压

柯石英最早是由 Coes^[1] 在实验室中发现的 SiO₂ 高压相. 后来在高温静高压条件下进行了大量的石英-柯石英相变实验, 得出了石英-柯石英转化压力随温度变化的线性函数关系^[2~8], 这些实验表明, 在温度从 300 到 1700 °C 范围内柯石英稳定出现的压力大于 2 GPa. 由于石英-柯石英在高压下易于相变, 而且在静压下产生相变的压力比较稳定, 因此, 柯石英被用于固体介质高温高压容器的压力标定^[9]. 而天然柯石英最早是由 Chao 等人^[10] 在美国 Arizona 州 Meteor 陨坑中发现的, 随后在世界多个超高压变质带中发现了柯石英^[11], 并作为超高压变质相的标志性矿物之一, 被用于判断超高压变质带中的峰期变质压力. 近年来, 为了探讨柯石英榴辉岩中石英-柯石英的转化条件, 一些研究者在大于 3 GPa 的压力下研究了加载路径、温度和时间对石英-柯石英相变的影响^[12], 并且得出了柯石英的稳态流变方程^[13]和柯石英向石英转化的激活能为 242~269 kJ/mol^[14]. 然而, 另一些学者在研究石英脆塑性转化和重结晶时发现, 在围压 1~2 GPa 条件下变形的石英样品中出现了部分柯石英^[15~18], 这一压力明显低于静压下柯石英稳定的压力区域(大于 2 GPa), 即在差应力作用下柯石英的形成压力比静压条件下有所降低, 这表明柯石英的形成条件不是单一的^[19~21], 因此, 有必要研究在不同压力环境中柯石英的形成条件. 本文报道在差应力条件下石英-柯石英转化的最新实验结果.

1 实验条件、方法和实验样品

本实验在中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室的固体介质三轴实验系统上进行, 该系统的详细情况参见文献^[22]的介绍. 实验温度 900~1020 °C, 围压 1.2~1.4 GPa. 首先按静压同步加轴压和围压, 接近设定的围压值后轴压切换到等应力控制, 然后按照 10 °C/min 速率开始加温, 接近目标温度时加温速率变为 5 °C/min, 达到目标温度后稳定 10 分钟, 调整围压到目标值, 然后保持围压和温度不变, 轴压切换到位移控制, 按照应变速率 $2.5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 开始施加轴压. 实验结束后首先切断加温电源, 同时迅速卸载轴压和围压, 使样品快速淬火. 实验样品为长城系石英岩, 岩石细粒等粒结构, 块状构造, 石英含量超过 99%, 极少量白云母和斜长石, 平均粒度 0.08~0.12 mm, 石英无明显定向(图 1), 局部波状消光.

2 实验结果

对变形石英样品进行微观结构研究时发现, 在强烈塑性变形的样品中, 靠近样品的两个端部有部分细粒颗粒变形很微弱, 甚至未变形(图 1). 在偏光显微镜下发现, 这些不变形的颗粒转变为二轴晶. 我们在中国地质科学院地质研究所和北京大学地球与空间科学院 Raman 光谱室对出现这种现象的样品进行了 Raman 光谱分析. 其中, 在北京大学分析的实验

图1 实验样品微观结构

(a) 实验原始样品; (b) 样品 Q39 在 Raman 光谱测试中出现柯石英峰的部位; (c), (d) 样品 Q49 在 Raman 光谱测试中出现柯石英峰的部位. 全部正交偏光

样品Q39 和Q49 的末端部分细粒颗粒中发现了典型的柯石英峰(图2). 从这些Raman光谱中看出, 在出现典型的柯石英峰的同时出现了弱的石英峰, 而在典型的石英峰中也存在弱的柯石英峰, 这表明石英向柯石英的转化还很不彻底, 在野外样品中也发现了类似的Raman光谱^[23].

出现柯石英样品的实验为: 实验围压 1.3 GPa, 温度 950~1000 °C, 最大主应力 2.8~3.0 GPa, 差应力 1.5~1.67 GPa, 应变 75%~81%(表1). 实验的共同特点是样品为塑性变形, 而且有较大的应变和相对较小的围压. 实验 Q39 在样品接近屈服点后由等应变速率控制切换为等应力控制, 在实验的应变-时间曲线中, 在温度和围压保持不变的情况下, 突然出现加速变形, 然后转变为缓慢变形(图3(a)). 实验 Q49 为等应变速率控制, 在实验的应力-应变曲线中, 温度、围压和应变速率保持恒定, 在应变接近 70%时, 应力迅速下降, 然后又有所回升(图3(b)). 分析表明这两种现象是由于石英向柯石英转变体积收缩引起的. 石英、柯石英的密度分别为 2.65 g/cm³ 和 2.91~2.92 g/cm³, 激活体积分别为 20.592 和 22.688 cm³/mol^[12,13], 据此估计, 石英转变为柯石英约有 8.82%的体积收缩. 以实验Q49 为例, 假设实验样品的柯石英区横向展布, 并与石英构成一个串联模型, 根据胡克定律, 计算石

英-柯石英相变产生的体积收缩引起的应力下降:

$$\Delta\sigma = \lambda E \Delta\varepsilon_v + 2G \Delta\varepsilon_x, \quad (1)$$

其中

$$\lambda = \frac{\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad (2)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_v = \frac{\Delta V}{V}, \quad (4)$$

$$\varepsilon_x = \frac{\varepsilon_v}{3}, \quad (5)$$

$$\Delta\sigma = \Delta\varepsilon_v \left[\frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} + \frac{E}{3(1+\nu)} \right]. \quad (6)$$

石英-柯石英转化的体积变化 $\Delta\varepsilon_v = 8.82\%$ ^[12], 设 $\nu = 0.25$, 实验Q49 的弹性模量 $E = 9.37 \times 10^3$ MPa, 则 $\Delta\sigma = 550$ MPa.

由上述计算表明, 石英-柯石英相变产生的体积收缩引起的应力下降约 550 MPa, 而实验中实际的应力下降更大. 在前人的相关论文中没有报道这种相变引起的体积收缩现象.

显然, 在差应力条件下柯石英出现的围压低于静压条件下柯石英稳定存在的压力条件, 即石英-柯石英相变边界向低压方向迁移, 石英在这种强烈塑

图 2 实验样品中典型的石英和柯石英 Raman 光谱

(a) 样品 Q39 中的石英(Qtz); (b) 样品 Q39 中的柯石英(Coe), 出现小的石英峰(Qtz); (c) 样品 Q49 中的石英(Qtz), 出现小的柯石英峰(Coe); (d)和(e) 样品 Q45 中的柯石英(Coe), 出现小的石英峰(Qtz). 本文给出的 Raman 光谱全部在北京大学分析

图 3 含柯石英实验的力学曲线

(a) 等应力控制实验的应变-时间曲线(实验 Q39), 其中, A 段稳态蠕变, B 段加速蠕变, C 段缓慢蠕变; (b) 等应变速率控制的应力-应变曲线(实验 Q49), 其中, A 段稳态蠕变, B 段温度从 980 加到 1000 , C 段应力突然出现大幅度下降

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2005-50-6-565>

表1 在差应力作用下柯石英出现的实验条件

实验编号	温度/	围压/GPa	差应力/GPa	最大主应力/GPa	平均应力/GPa	应变/%	柯石英出现的部位
Q39	950	1.3	1.67	3.0	1.9	75	在样品端部出现柯石英
Q49	980~1000	1.3	1.50	2.8	1.8	81	在样品端部出现柯石英

性变形条件下发生相变的机制与静压下的相变机制截然不同, 这表明柯石英的形成条件不是惟一的。

3 讨论与结论

把表1中柯石英出现的力学数据分别投到静压条件下得出的SiO₂相图中(图4)发现: 实验的围压(图4(a))、差应力(图4(c))和平均应力(图4(d))几乎都落在石英向柯石英转化线之下, 而最大主应力(图4(b))落在石英向柯石英转化线附近。其中, 实验的围压是两个相等的最小主应力; 最大主应力是由轴压减去摩擦力后的值; 差应力等于最大主应力减去围压, 在我们的实验中, 给出的差应力是样品能够承受的最大差应力, 即样品在实验给定条件下的极限强度; 平均应力为三个主应力的平均值。

前人^[15~18]在研究石英的脆塑性转化、重结晶时发现, 在低于静压下柯石英稳定存在的压力下就有柯石英生成, 由于这些文章主要报道石英的变形, 论文中仅提到出现了柯石英^[15]或分析了柯石英出现的原因^[17,18], 但没有详细介绍出现柯石英的实验细节。

与前人类似实验相比(图4), 本实验中柯石英出现的压力与应力条件, 以及实验样品强烈的塑性变形特征与Hobbs^[15]的实验结果和Green^[16,17]的高温(大于700 °C)实验结果相近, 除最大主应力接近静压下石英-柯石英相变线外, 围压、差应力和平均应力都低于该相变线, 而且柯石英都出现在大应变的塑性变形样品端部, 柯石英周围的石英发生了强烈的晶体塑性变形, Green^[17]认为, 大应变引起的石英高位错密度是在低压下出现柯石英的原因。这与Green^[16,17]和Hirth等人^[18]报道的在低温(400~700 °C)半脆性变形域发生的石英-柯石英相变实验在应力条件和变形特征等方面有所区别。在半脆性变形域, 最大主应力在石英向柯石英相变线的上面, 差应力和平均应力在静压下石英-柯石英相变线附近, 围压低于该相变线。柯石英出现在剪切破裂带上以及样品端部和垂直于最大主应力的颗粒边界, 柯石英周围的石英变形不明显, Hirth等人^[18]认为最大主应力控制了柯石英的生成。

图4 在差应力作用下柯石英出现的温度-压力和应力条件

Coe, α , β 分别是在静水压条件下柯石英、 α 石英、 β 石英稳定存在的区域, 其中石英-柯石英转化线是根据文献^[4]的实验结果, α 石英- β 石英转化线是根据文献^[5]的实验结果。五角星、方框、圆和三角形分别是本实验、文献^[18]、文献^[17]、文献^[15]的实验结果

显然,无论在半脆性变形域,还是塑性变形域,其共同点是在差应力条件下柯石英出现的围压低于静压条件下柯石英稳定存在的压力条件.但在低温半脆性域和高温塑性变形域实验中形成柯石英的变形特征和力学条件不完全相同.在低温半脆性变形域,形成柯石英需要的差应力和最大主应力比较大,接近或大于静压下石英-柯石英转化压力,而应变相对比较小;在高温塑性流变域,形成柯石英需要的差应力和最大主应力比较小,接近或小于静压下石英-柯石英转化压力,但应变比较大.

通过分析实验样品的变形特征和柯石英出现的力学条件,我们认为在低压下发生的石英-柯石英相转变受最大主应力^[18]和差应力共同控制^[19-21].在低温半脆性变形域,由于存在大的最大主应力,样品处于高应力环境下,而差应力的作用使样品发生半脆性剪切变形,在样品内部的宏观和微观破裂附近出现应力局部集中,导致力学不稳定,引起石英在低于其静压下稳定存在的压力环境中发生局部相变.在高温塑性流变域,除了最大主应力形成的高应力环境外,由于差应力作用,样品强烈的晶体塑性变形产生大应变和高位错密度引起石英的应变不稳定而发生相变^[19-21].石英位错的周围平均应力增大,同时也增加了变形石英的自由能,当石英的位错密度大于 10^{12} cm^{-1} ,变形石英的自由能大于未变形的柯石英的自由能^[16,17],石英就变得不稳定,柯石英就开始在低于其静压下稳定存在的压力环境中成核.当然,无论在半脆性变形域,还是塑性变形域,石英-柯石英的相变必须是在围压达到一定值(如大于 1 GPa)才能发生,如果没有足够的围压,差应力再大也不可能发生这种相变.

本实验中柯石英出现的压力和应力条件以及实验样品强烈的塑性变形特征与Hobbs^[15]的实验结果和Green^[16,17]的高温实验结果相近,而与Green^[16,17]和Hirth等人^[18]报道的在低温半脆性变形域发生的石英-柯石英相变实验在应力条件和变形特征等方面有所区别,表明其相变机制不同.虽然本实验结果还是初步的,但这些实验说明,在强烈变形的构造环境中,在低于柯石英稳定存在的压力条件下,由于力学不稳定或应变不稳定可以引起石英-柯石英相变,其中,岩石能够承受比较大的主应力,形成高应力环境,以及存在相对较大的差应力,形成压缩或剪切变形环境,是低压下石英向柯石英转化的前提条件.石英-

柯石英在低于其静压下稳定存在的压力条件下发生相变表明,形成柯石英的条件不是惟一的,无论在实验室还是在自然界,以典型矿物柯石英出现为标志,判断样品所处的压力条件时一定要谨慎,特别是出现剪切应变时,更应该作深入的分析.

由于本实验条件与超高压岩石的形成环境相差甚大,不能单纯根据这类实验推测超高压岩石的形成压力.讨论差应力对超高压岩石的影响,关键在于研究超高压岩石的形成环境是否处于差应力环境,以及超高压岩石能够承受的最大差应力究竟有多大.因此,深入研究与超高压岩石相关的矿物和岩石的流变特征,是讨论这一问题的有效途径之一.

致谢 感谢两位审稿人提出的修改意见和建议.刘树山、赵树清帮助作者进行了设备改造与维护;Raman 光谱测试在北京大学地球与空间科学院和中国地质科学院地质研究所完成,在测试中得到任景秋、戎和、刘福来的帮助,在此谨表谢意.本工作受国家自然科学基金(批准号: 40002020)资助.

参 考 文 献

- 1 Coes L. A new dense crystalline silica. *Science*, 1953, 118: 131~132
- 2 Boyd F R, England J L. The quartz-coesite transition. *Journal Geophysics Research*, 1960, 65: 749~756
- 3 Boyd F R. Geological aspects of high-pressure research. *Science*, 1964, 145: 13~20
- 4 Kitahara S, Kennedy G C. The quartz-coesite transition. *Journal Geophysics Research*, 1964, 69: 5395~5400
- 5 Cohen L H, Klement W. High-low quartz inversion: Determination to 35 kilobars. *Journal Geophysics Research*, 1967, 72: 4245~4251
- 6 Mirwald P W, Masonne H J. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40kbar between 600 and 1600 and some reconnaissance data on the effect of NaAlO_2 component on the low quartz-coesite transition. *Journal Geophysics Research*, 1980, 85: 6983~6990
- 7 Bohlen S R, Boettcher A L. The quartz-coesite transformation: A precise determination and effects of other components. *Journal Geophysics Research*, 1982, 87(B8): 7073~7078
- 8 Bose K, Ganguly J. Quartz-coesite transition revisited: Reversed experimental determination at 500-1200 and retrieved thermochemical properties. *American Mineralogist*, 1995, 80: 231~238
- 9 Rybacki E, Renner J, Konrad K, et al. A servohydraulically-controlled deformation apparatus for rock deformation under conditions of ultra-high pressure metamorphism. *Pure and Applied Geophysics*, 1998, 152: 579~606[DOI]
- 10 Chao E C, Shoemaker, E M, Madsen B M. First natural occurrence of coesite. *Science*, 1960, 132(3421): 220~222

- 11 Schreyer W. Ultradeep metamorphic rocks: The retrospective view. *Journal Geophysics Research*, 1995, 100: 8353~8366[DOI]
- 12 Renner J, Zerbian A, Stockhert B. Microstructures of synthetic polycrystalline coesite aggregates—the effect of pressure, temperature and time. *Lithos*, 1997, 41: 169~184[DOI]
- 13 Renner J, Stockhert B, Zerbian A, et al. An experimental study into the rheology of synthetic polycrystalline coesite aggregates. *Journal Geophysics Research*, 2001, 106(B9): 19411~19429[DOI]
- 14 Mosenfelder J L, Bohlen S R. Kinetics of the coesite to quartz transformation. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 153: 133~147[DOI]
- 15 Hobbs B E. Recrystallization of single crystals of quartz. *Tectonophysics*, 1968, 6: 353~401
- 16 Green H W. Metastable growth of coesite in highly strained quartz aggregates (abstract). *Eos Trans AGU*, 1968, 49: 753
- 17 Green H W. Metastable growth of coesite in highly strained quartz. *Journal Geophysics Research*, 1972, 77(4): 2478~2482
- 18 Hirth G, Tullis J. The brittle-plastic transition in experimentally deformed quartz aggregates. *Journal Geophysics Research*, 1994, 99(B6): 11731~11747[DOI]
- 19 周永胜, 何昌荣, 马胜利, 等. 差应力在超高压变质岩形成过程中的作用——来自石英-柯石英转化的高温高压实验证据. *地震地质*, 2003, 25(4): 566~573
- 20 Zhou Y S, Zhong D L, He C R. Upper limit for rheological strength of crust in continental subduction zone: Constraints imposed by laboratory experiments. *Journal of China University of Geosciences*, 2004, 15(2): 167~174
- 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. *高校地质学报*, 2004, 10(4): 523~527
- 22 何昌荣, 周永胜, 桑祖南. 攀枝花辉长岩半脆性-塑性流变的实验研究. *中国科学, D辑*, 2002, 32(9): 717~726[摘要] [PDF]
- 23 刘景波, 叶凯, 从柏林, 等. 大别山超高压带片麻岩锆石中柯石英包裹体. *科学通报*, 2001, 46(13): 1124~1127[摘要] [PDF]

(2004-08-27 收稿, 2005-01-10 收修改稿)