

柯石英最小静态形成压力与地表柯石英形成新机制及其地学意义*

苏文辉^{1 3**} 刘晓梅² 许大鹏² 孙敬姝² 张广强² 刘志国¹ 禹日成⁴
姚立德⁴ 黄喜强¹ 千正男¹ 隋郁¹ 吕喆¹ 王巍然² 薛燕峰² 邢淑芝²

1. 哈尔滨工业大学凝聚态科学与技术研究中心, 黑龙江省高校凝聚态科学与技术重点实验室, 哈尔滨 150080;

2. 吉林大学物理学院, 长春 130023; 3. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015;

4. 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080

摘要 指出了实验室柯石英最小静态形成压力对判断地表柯石英形成机制的重要性。报道了诸多因素, 包括动力学因素对柯石英最小静态形成压力($P_{\text{cos, min}}$)的影响。分析了已有文献的实验室 $P_{\text{cos, min}}$ 数据, 指明了它们和不均匀局域高压微区压力与表观测量压力的关系。提出不均匀局域高压微区的作用模型; 分析了局域高压微区与大尺度板块折返形成地表柯石英特征的差异。最后, 对地表柯石英的形成机制进行了讨论。指出地表中因组成物质和应力的不均匀性, 可形成许多小尺度不均匀局域高压微区, 它们在造山带的断裂带剪切带中, 受外界因素(如地震波和/或挤压剪切力等)的影响, 容易形成柯石英, 是可能性最大的地表柯石英形成机制; 而板块折返假说虽然可以解释地表柯石英的形成, 但是一种可能性很小的机制。

关键词 石英—柯石英最小静态形成压力 影响因素 不均匀局域高压微区作用模型 局域动态碰撞与亚稳态 地表柯石英形成机制 板块折返

柯石英本是石英常见的第一个高压相, 但是后因人们为解释地表中发现天然柯石英, 提出了地球板块折返重大假说, 使得柯石英实验室研究和地表柯石英形成机制分析, 变成了人们几十年来格外感兴趣的热点重大科学命题^[1, 2]。显然, 固体地球是一个天然的高压高温系统, 作为一级近似, 把它看作一个静态均匀流体系统是正确的。基于这种模型和Pascal原理, 1878年瑞士的Heim提出用压力/比重法估算静高压和地球深度的关系, 被人们沿用迄今。这样, 实验室合成柯石英 $P_{\text{cos, min}}$ 数值的大小与深度的联系, 就成了判断地球板块“深”折返或“浅”折返假说的标准。

根据实验室静高压合成柯石英的条件^[3]为3.5 GPa, 773—1073 K, 15 h, 许多学者^[4-7]按照压力/比重法估算静高压和地球深度的关系, 首先提出或支持地表柯石英是地球板块先俯冲入约90—100 km深度的上地幔时形成的, 然后再折回地表中保留下来的“板块深折返”假说。后来得到众多学者的广泛响应^[8-10], 国内外杂志发表了上千篇的论文。几十年来地球板块折返假说成为解释地表柯石英形成机制的唯一主流学说。但在板块折返假说的框架内, 也有少数学者提出“浅”折返的观点。

一些学者^[11-14]认为, 碰撞造山带中的实际超高压变质, 应是重力引起的静水压和构造附加静水压

2008-09-01 收稿, 2009-02-31 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 10674034, 10374022)

本文曾于2008年6月19—21日在北京大学召开的“高温高压实验研究进展学术研讨会暨北京大学高温高压实验室筹备会议”上宣读

** 通信作者, E-mail: suwenhui@hit.edu.cn

之和共同引起的。当计算实际超高压变质成岩深度时,应从总压力中扣除构造附加静水压后,再由重力引起的静水压来计算成岩深度。据此,估算柯石英的形成深度要浅得多,他们估算出中国大别山柯石英榴辉岩是在地表浅层 32 km 附近出现的,并未俯冲至上地幔^[15]。在石英—柯石英的静高压实验研究中,发现当存在差应力和较大应变或较大差应力和中等应变时,在围压为 1.0—1.25 至 2.0 GPa 范围,柯石英就可以“稳定”地出现^[16-20]。这些说明,在有差应力的情况下,形成柯石英所需的静态“围压”低于静高压石英—柯石英的最低稳定转化压力 3.0—3.5 GPa。但是又有另外学者持相反的意见^[21],认为构造超压力最大只能达到 0.8 GPa,不可能导致超高压变质。因此,在柯石英的形成压力和深度上,存在很大分歧。

在通常的石英—柯石英转变的静高压实验研究中,不同作者^[22-35]因不同的具体实验条件,所得的 $P_{\text{cos,min}}$ 有较大不同;此外,很多因素,特别是动力学因素,还有重要影响。我们^[1,2]考虑了局域动态碰撞产生的局域高压和高温以及剪切应力对石英—柯石英静高压转化的影响。发现局域动态碰撞很容易导致石英起始组元的亚稳“态”(或亚稳“相”),从而降低柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$,特别值得注意的是,还大大缩短了合成时间,使柯石英由长时间的“静高压变质作用”向短时间的“冲击变质作用”转变。据此,提出了地表柯石英无需经过板块折返,而可以通过强地震波和/或较大的局域应力作用于地表石英而形成;对于地表中处于失稳的局域状态石英,即使不大的地震波和/或局域应力也可能起作用。

由上面可以看到,各种因素对实验室合成柯石英形成压力数值及其特点有重要的影响,当引用 $P_{\text{cos,min}}$ 数据和解释形成机制时,需具体分析。本文将在文献[1, 2]的基础上,进一步研究局域动态碰撞、局域高压、亚稳态及其他一些因素对静高压合成的影响,系统分析实验室合成柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 数据,讨论地表柯石英的形成机制。

1 起始材料与研究方法

α -石英起始粉末,纯度 99.0%,具有不同的粒度分布(如 500—600 nm,等),纳米 SiO_2 (白炭黑),

由气相蒸发法制备,呈蓬松状纳米粉体,纯度 99.9%,粒径大约 20 nm,经透射电镜电子衍射检测,已呈非晶态。石墨粉末,化学纯,粒度小于 30 μm 。多壁碳纳米管(MWCNTs)。起始 m-ZrO₂ 原料,分析纯。

把 α -石英起始粉末材料和直径为 5—15 mm 的钢球,放入充氩气的不锈钢球磨罐中。钢球重量 150 g,粉末材料 10 g,球料比为 15:1;球磨罐旋转速度为 700—750 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$;具有高能转速的 GN-2 型机械振动球磨机用作机械球磨处理。球磨罐在垂直于球磨机的平面中作行星式的高速旋转,同时作三维小振幅振动。每隔若干小时从球磨罐中取出少量样品供分析用。

用 Rigaku D/max-r A 12 kW X 射线衍射仪记录 XRD 谱, Cu-K_α 辐射,用最小二乘法确定晶格参数,扫描步长 0.02°,计数时间 0.2—0.4 s。用 belt-式两面顶压机进行静高压合成,方法参见文献[36, 37],测温测压方法见文献[38],样品组装图见文献[29]。利用 JY-HR 800 型高分辨 Raman 谱仪进行 Raman 谱测量,激发波长为 632.8 nm,波数用单晶 Si 的特征峰 520 cm^{-1} 来校正,分辨率为 1 cm^{-1} 。把块状样品在充有乙醇的玛瑙研钵中磨碎,然后用微栅从分散在乙醇悬浮液中捞取小碎片作为透射电镜(TEM)用的薄膜。利用北京凝聚态物理国家实验室的 Tecnai F20 场发射电子显微镜进行电子衍射(ED)和高分辨透射电镜(HRTEM)观察。所有的 TEM 观测是在 200 keV 加速电压下进行的。

2 结果与讨论

2.1 局域动态碰撞与亚稳态对柯石英静态最小合成压力的影响

基于机械球磨引起的非晶晶化机制是由钢球碰撞所产生的局域高压和局域高温(3.0—6.0 GPa, 600—900 K)^[39-41],或者更高温度(1750 K)^[42],以及剪切应力共同作用的认识,文献[1—2]考虑了局域动态碰撞对石英—柯石英静高压转变的影响。发现局域动态碰撞很容易引起石英起始材料的亚稳“态”(或亚稳“相”)的出现,从而降低柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$,并大大缩短合成时间。然而正如文献[1]中所指出的,这种由局域动态碰撞引起的晶态向非晶

态转化过程中所出现的 α -石英中间亚稳相, 对实验条件十分敏感, 重复性较差, 有待进一步研究.

图 1、2 分别给出了未经机械球磨的(图 1)和经过 3 h 机械球磨后的(图 2) α -石英原粉的电子束辐照诱发的非晶化进程的高分辨图像. 图 3 为经机械球

磨 3 h 的样品 α -SiO₂ 的 TEM 电子衍射花样. 图 4、6 分别为 α -石英原粉经高能机械球磨 0、2、3、5、6、9、12 h 处理后的 XRD 谱和 Raman 谱. 图 5 为 α -石英原粉经高能机械球磨 0 h (a)、6 h (b) 后放大的 XRD 谱.

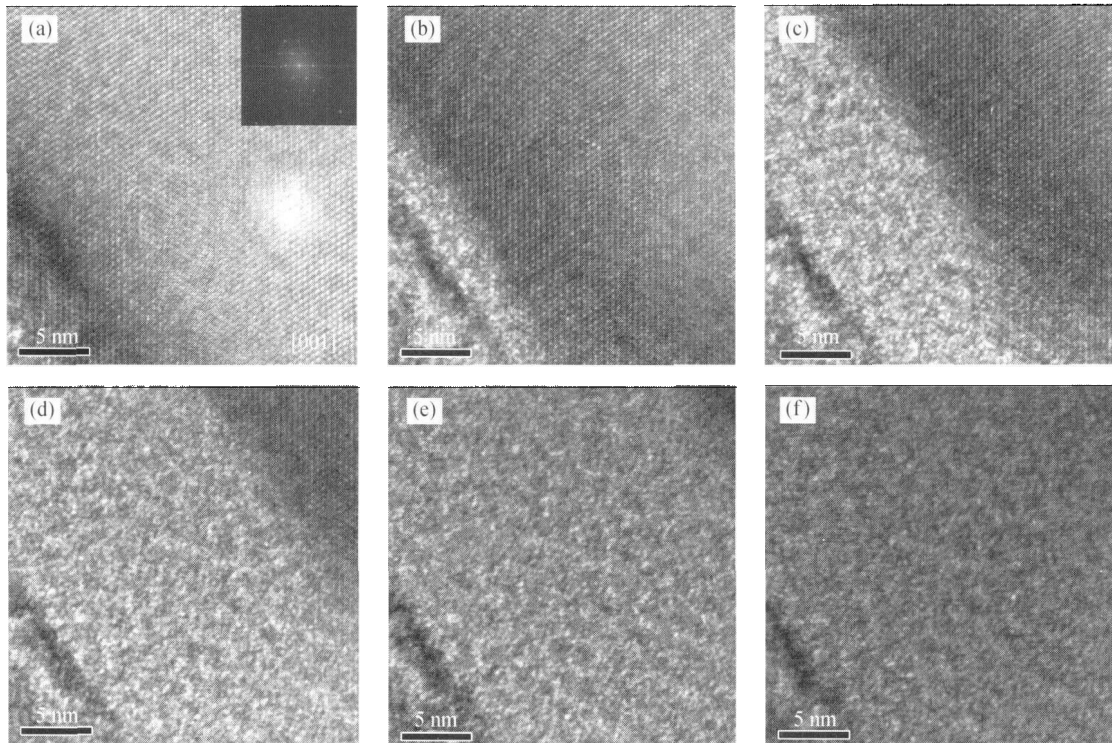


图 1 未经机械球磨的 α -石英原粉在电子束辐照下沿[001]带轴的高分辨图像

电子束辐照诱发的晶态向非晶态转变从薄区向厚区推进, 但从(a) (f)整个非晶化过程不超过 10 s

从图 1、2 中可见, 通过高能机械球磨的局域高压高温和剪切力的局域动态碰撞作用, α -石英从晶态向完全非晶态转变; 局域动态碰撞使晶体体系能量逐步增大, 不稳定性也逐渐增强, 体系状态处于能量更高的中间“亚稳态”. 在经过 3 h 机械球磨的 α -石英样品的局部微区中, 可以观察到原子按照一定周期排列的既不同于 α -SiO₂, 也不同于柯石英, 可能属于中间亚稳“相”的电子衍射谱(图 3).

由于电子束辐照的能量很大, 微区很快非晶化使得无法利用电子衍射进一步确定中间亚稳“相”所属的晶系; 又因为微区太小, 含量过少, 也难以从图 4 和图 6 中经过 3 h 机械球磨的 α -石英样品 XRD 谱和 Raman 谱测定其晶系. 但是, 可从图 4、6 中, 利用机械球磨 3—6 h 后的 XRD 谱和 Raman 谱的变化中指出可能的中间亚稳相结构. 经分析

发现, 图 5 的 XRD 中用 tridymite 所标记的谱线与图 6 的 650 cm⁻¹ Raman 峰, 比较接近于鳞石英结构(斜方晶系, 空间群为 F, 晶格参数为 $a=1.708$ nm, $b=0.9931$ nm, $c=1.630$ nm), 可以认为是具有“准鳞石英”结构的中间亚稳相, 对应于图 3 电子衍射谱的, 或者是由其发展演化而成的一种由晶态 α -石英向非晶态转变的中间亚稳相. 通常, 鳞石英是以 α -石英为原料, 加入大量矿化剂 Na₃WO₄ 在 1146 K 以上才能形成的, 纯 α -石英很难转变成鳞石英; 现在利用高能机械球磨, 获得了中间亚稳相(准)鳞石英.

利用经过 6 h 高能机械球磨后具有中间亚稳相(准)鳞石英的 α -石英粉末样品, 进行静高压合成, 其 XRD 谱如图 7. 形成单相柯石英(单斜晶系, 空间群为 C₂/c, $a=0.717$ nm, $b=1.238$ nm, $c=0.717$ nm,

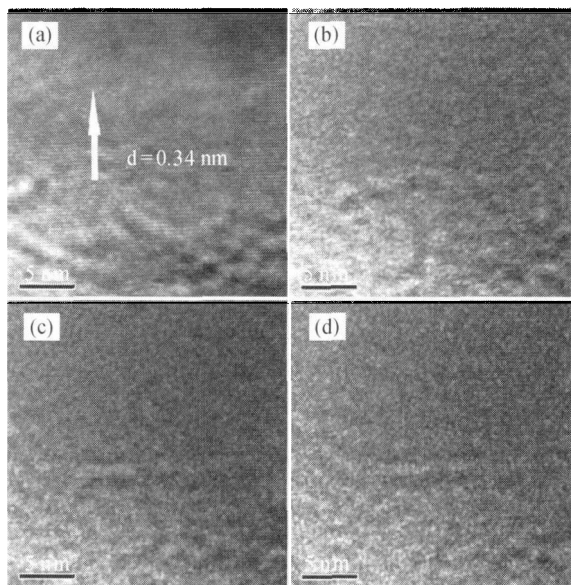


图2 经机械球磨3 h后 α -石英原粉的一个微区的系列高分辨像

图中由晶态(a)到完全非晶态(d)的变化不到5 s, 非晶化速度比未经机械球磨的样品快很多. 电子辐射对样品的非晶化影响非常大. 由图1(a)测得箭头所指方向的晶面间距 $d=0.34$ nm, 这与 α - SiO_2 (未经球磨)的(011)晶面间距接近. 说明, 经球磨后但仍维持 α - SiO_2 结构的粉末较未经球磨样品的稳定性差

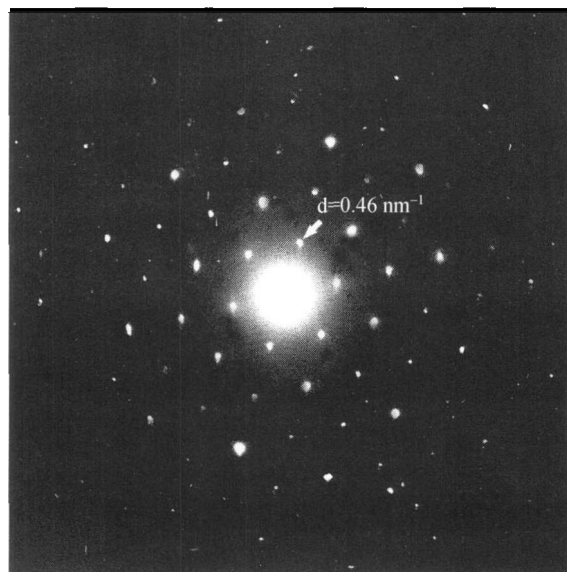


图3 经机械球磨3. h的样品 α - SiO_2 的TEM电子衍射花样除了观察到与未经球磨的起始 α - SiO_2 一样的电子衍射谱外, 还拍到上面的衍射谱, 从中可计算出沿某一方向的 $d \approx 0.46$ nm的晶面间距, 既不同于 α - SiO_2 , 也不同于柯石英, 可能属于中间亚稳“相”

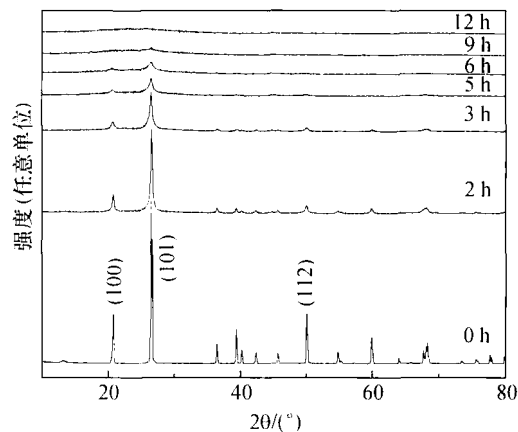


图4 α -石英原粉经高能机械球磨0, 2, 3, 5, 6, 9, 12 h处理后的XRD谱

其中0 h为未经机械球磨的 α -石英起始粉末 (属六方系, 空间群为 $P3_221$, $a=0.4913$ nm, $c=0.5405$ nm)

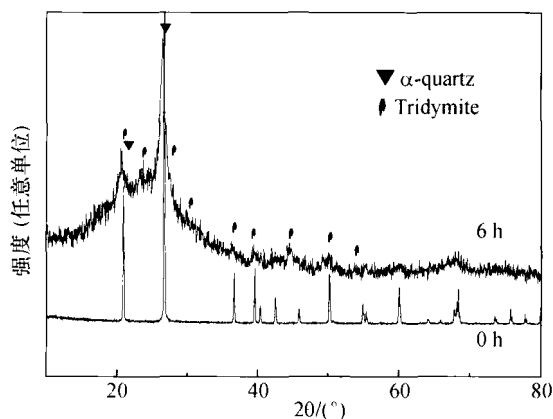


图5 α -石英原粉经高能机械球磨0 h和6 h处理后放大的XRD谱

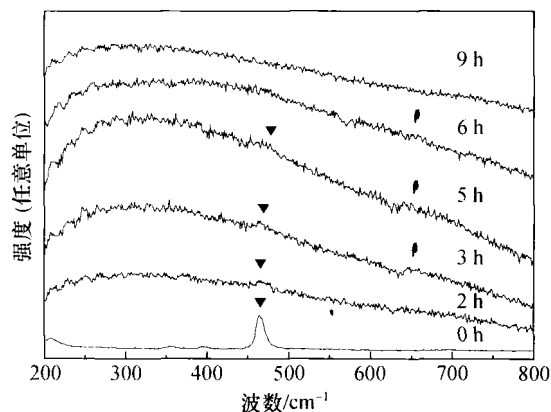


图6 α -石英原粉经高能机械球磨0, 2, 3, 5, 6, 9 h处理后的Raman谱

$\beta=120^\circ$)的最低条件为 3.0 GPa, 970 K, 最短的合成时间为 1 min. 最低合成压力与文献[1, 2]的 3.0 GPa一致, 比 Coes^[3]的低 0.5 GPa.

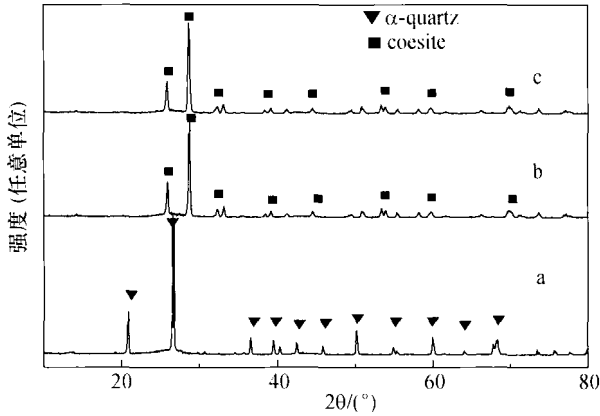


图7 球磨 6 h 的 α -石英原粉样品(含有 α -石英中间亚稳相)在 970 K, 分别经高压 2.6 GPa (a), 3.0 GPa (b), 3.7 GPa (c), 保温 40 min 处理后的 XRD 谱图

在文献[1, 2]中, 经过 15 h 高能机械球磨后的 α -石英中出现了中间亚稳相, 但未定出亚稳相的结构. 利用不同粒度分布的 α -石英原粉, 我们在另一个经 5—10 h 高能机械球磨后的 α -石英实验中, 也观察到中间亚稳相: XRD 谱中, 出现了既非 α -石英, 又非柯石英的新峰($2\theta = 44.7^\circ$); 而在相应的 Raman 谱中, 出现了 470, 520, 800, 1330 cm^{-1} 等谱线; 用最小二乘法拟合 XRD 谱, 参考 Raman 谱

的相关变化, 可以指认, 中间亚稳相是一接近于晶格参数 $a = 1.343 \text{ nm}$, $c = 0.7999 \text{ nm}$, 空间群为 $P4_12_12$ 的准四方晶系. 它与准鳞石英的自由能差别很小, 因此也有利于向柯石英的转变.

由上可见, 由局域动态碰撞引起的 α -石英从晶态向非晶态转化过程中出现的中间亚稳态(相), 降低了柯石英的 $P_{\text{cos, min}}$; 中间亚稳态(相)的存在, 使得 α -石英到柯石英的转变与路径有关; 在局域动态碰撞等动力学因素作用下, 转变路径不是唯一的, 从而柯石英的 $P_{\text{cos, min}}$ 也会有差别.

2.2 纳米 SiO_2 起始材料的柯石英静压合成

α -石英起始材料状态(晶态: 粒度大小与分布、纳米尺度. 非晶态: 有短程序和无短程序. 熔融态)、周围环境(有无水、矿化剂. 有无第二、三种物质的混合系统等)和外界作用条件(静水压与非静水压; 静态与动态; 稳态与瞬态; 局域与非局域, 均匀与非均匀; 温度与作用时间, 等等)的不同, 都会明显影响柯石英的 $P_{\text{cos, min}}$ 和特性. 这里, 举例说明纳米粉料、具有第二种物质的混合系统和动态碰撞对柯石英静压合成的影响.

首先, 利用纳米 SiO_2 作为起始材料, 研究其对柯石英静压合成的影响. 在高压高温下合成柯石英的 XRD 衍射谱如图 8 所示. 有关的 Raman 谱列于图 9 中.

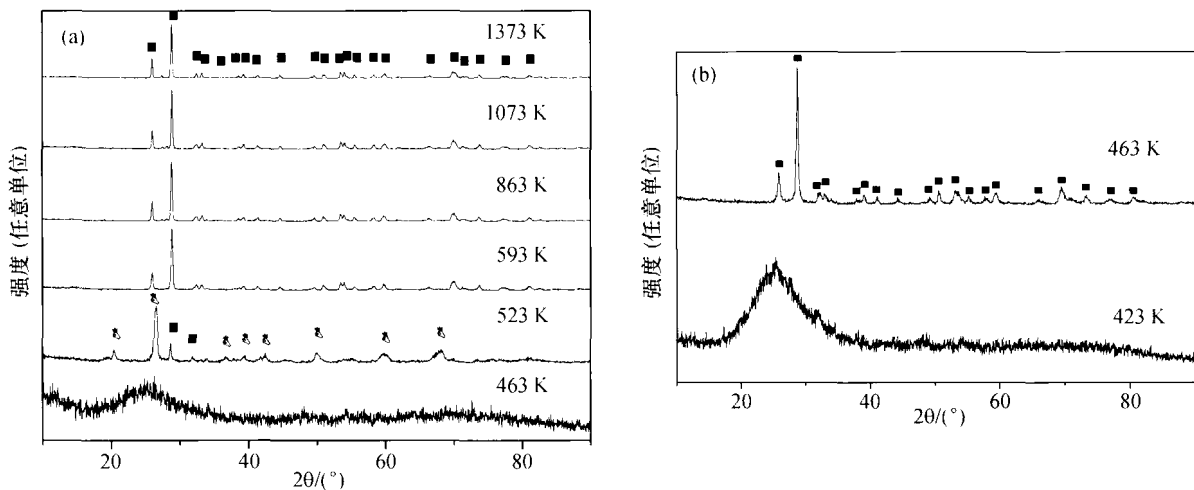


图8 (a) 纳米 SiO_2 原粉合成样品的 XRD 谱 3.9 GPa, 463—1373 K 保温保压 40 min 合成样品; (b) 4.2 GPa, 423 和 463 K 保温保压 40 min 合成样品

▼ α -quartz, ■ coesite

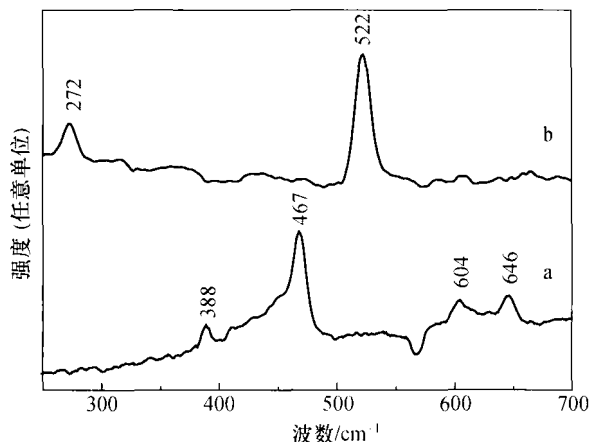


图9 纳米 SiO₂ 原粉分别在 2.0 GPa, 1073 K(a) 和 3.9 GPa, 593 K(b) 合成 40 min 的室温 Raman 谱

从图 8 看到, 纳米 SiO₂ 原粉在 2.0—3.3 GPa, 593—1473 K 条件下晶化成六方 α-石英单相, 没有柯石英生成; 在 3.5 GPa, 593 K 时晶化成 α-石英单相; 863 K 时晶化成 α-石英和柯石英混相, 主相为 α-石英; 1073 K 以上晶化成柯石英单相. 在 3.9 GPa, 463 K 时纳米 SiO₂ 没有晶化, 仍保持非晶态; 523 K 时晶化成 α-石英和柯石英混相, 593 K 以上晶化成柯石英单相. 而在 4.2 GPa 压力下, 纳米 SiO₂ 晶化成柯石英所需的温度更低, 463 K 就变成单相的柯石英. 这里, 对纳米 SiO₂ 粉体为起始原料, 不用任何催化剂的情况, 在 4.2 GPa, 463 K 下就能得到单相的柯石英, 得到了比以往文献报道都低的柯石英最小合成温度. 同时也给出了最低合成压力为 3.5 GPa, 所需的最低合成温度为 863—1073 K 的形成条件. 这时, 纳米 SiO₂ 晶化成单相的柯石英.

用微区高分辨 Raman 谱仪测得 2.0 GPa, 1073 K 和 3.9 GPa, 593 K 得到的样品的 Raman 谱(图 9). 从 2.0 GPa, 1073 K 合成样品的 Raman 谱上可看到 4 个 Raman 峰, 分别位于 388 cm⁻¹, 467 cm⁻¹, 604 cm⁻¹ 和 646 cm⁻¹. 其中最强峰 467 cm⁻¹ 是 α-石英的特征峰, 388 cm⁻¹ 是 α-石英的 E_T 峰; 而 604 cm⁻¹ 峰属于 α-石英的一个过渡相, 同时出现了一个未知的 646 cm⁻¹ 峰. 在 3.9 GPa, 593 K 合成样品的 Raman 谱上可以观察到 272 cm⁻¹, 522 cm⁻¹ 两个峰. 其中 522 cm⁻¹ 峰最清晰, 是柯石英最强的 Raman 特征峰, 对应柯石英的反对称伸缩振动 B_g 峰; 272 cm⁻¹ 峰是柯石英的次强峰^[43]. 上述实验结果表明, 在 2.0 GPa,

1073 K 温压条件下得到的样品是含有某种亚稳相的 α-石英, 尚未形成柯石英; 但在 3.9 GPa, 593 K 下才合成了单相的柯石英.

把不同压力温度下的晶化产物及数据绘成 P-T 图, 得到晶化产物柯石英和 α-石英的相边界, 如图 10 所示. 由图可见, 相边界 863 K 以下的斜率为负. 然而 Bohlen 等^[23] 用柯石英和 α-石英混合物作起始原料, P-T 相图中 α-石英和柯石英相边界的斜率却为正, 和本实验结果相反. 这种差别的原因与起始原料的状态不同(晶态与非晶态)密切相关. 由于本文所用的纳米 α-石英起始原料已处于非晶态, 研究其高压下柯石英转化问题, 实际上就是一个压致非晶晶化问题. 如果利用非晶体系的克分子 Gibbs 自由能 G 与外加压力 P 和温度 T 的关系式^[44]

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -\frac{32\pi\sigma^3}{3(G_c - G_a)^3}(V_c - V_a) + \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial P}\right)_T \quad (1)$$

就很容易理解这个问题. 式中 v 为物质的克分子体积, σ 为常数, a 表示非晶相纳米 α-石英原粉, c 表示晶化相柯石英, ΔE 为扩散激活能. 公式中第一项总为负, 因为 v_a > v_c, G_c < G_a, 即压力降低形核势垒, 促进非晶晶化; 第二项总为正, 即压力提高扩散激活能, 抑制非晶晶化.

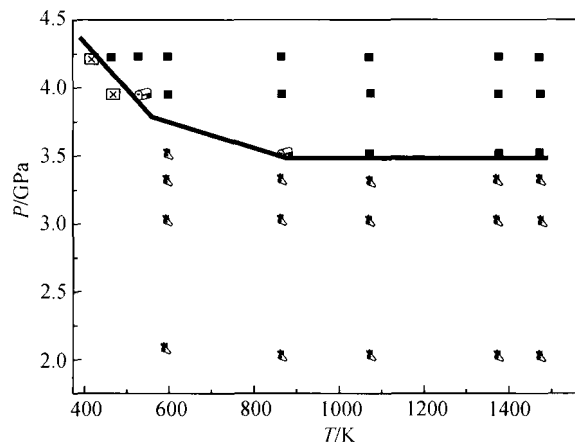


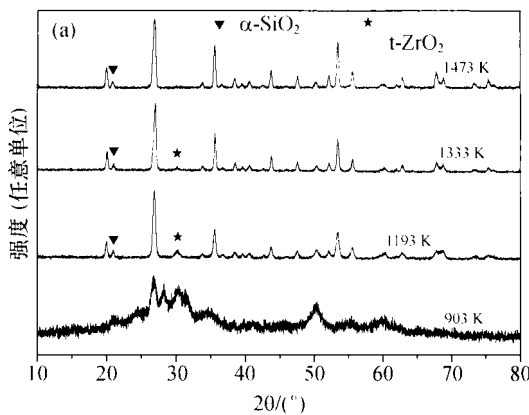
图 10 纳米 SiO₂ 原粉在高压高温下晶化产物的 P-T 相图
★ amorphous, ● α-quartz and coesite, ▼ α-quartz, ■ coesite

实际上, 那些与非长程原子扩散有关的晶化,

如马氏体相变、同素异构转变等, 压力对非晶晶化起促进作用, 提高非晶晶化转变能力; 相反, 对那些与长程原子扩散有关的晶化, 则压力阻碍非晶晶化作用, 降低非晶晶化转变能力. 因为柯石英是 α -石英的一个高压高密度相, 其转化是无需长程原子扩散的同素异构转变, 高压提高非晶晶化转变能力, 有利于高密度相的形成. 所以, 增加压力可降低所需的非晶晶化温度, 从而使 α -石英和柯石英的相边界(863 K 以下)的斜率变负; 而 Bohlen 等用柯石英和 α -石英的混合物作起始原料, α -石英为晶态物质, 体系的能量比晶态的高压高温相柯石英低, α -石英的体积大于柯石英体积, 用相似的公式, 第一项变正, 所以增加压力提高了形核势垒, 阻碍了 α -石英向柯石英的转变, 因此, 为了实现向柯石英的转变, 需靠升高温度来补偿, 从而使高压高温 P - T 相图^[23]中的 α -石英和柯石英相边界斜率变正.

如利用复杂结构的全硅分子筛作起始原料, 则可在 4.0 GPa, 1600 K, 20 min 条件下合成柯石英^[27-29].

现在研究具有第二种物质与 α -石英的混合系



统. 首先, 按摩尔配比 α -SiO₂ : m-ZrO₂ = 1 : 1, 2 : 1 和 3 : 1 称量原料, 各称量 12 g, 然后分别与质量为 180 g 的 c-Si₃N₄ 研磨球放入 c-Si₃N₄ 球磨罐中, 料-球重量比为 1 : 15, 进行低能机械球磨 (350 r/min) 20 h, 得到球磨处理的纳米级前驱体. 起始 α -SiO₂ 和 m-ZrO₂ 原料和经 20 h 球磨后的混合体系的 XRD 谱见图 11, 高压高温合成产物的 XRD 和 Raman 谱见图 12(a), (b) 和图 13.

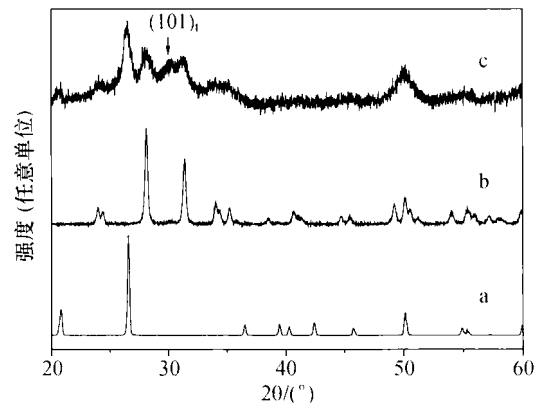


图 11 起始原料 α -石英 (a), 起始原料 m-ZrO₂ (b) 和球磨 20 h 后的 SiO₂ : ZrO₂ = 3 : 1 样品 (c) 的 XRD 谱

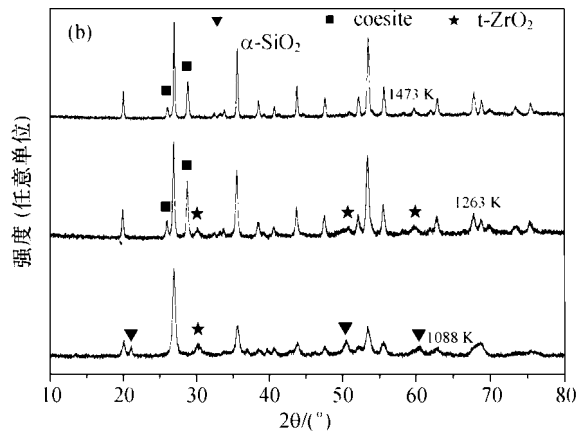


图 12 对 SiO₂ : ZrO₂ = 3 : 1 样品经不同温压处理后的 XRD 谱

(a) 经 3.6 GPa, 和不同温度分别处理; (b) 经 3.9 GPa, 和不同温度分别处理

在 α -SiO₂-m-ZrO₂ 纳米粉末混合体系, 经低能机械球磨后没有观察到中间亚稳相. 从图 12(a) (SiO_2 : ZrO_2 = 3 : 1 情况) XRD 谱可见, 3.6 GPa, 903 K 时的样品 XRD 谱与图 11 的球磨 20 h 后的起始材料相似, 没有锆石 ZrSiO₄ 产生. 当温度升高到 1193 K 时, m-ZrO₂ 转化成 t-ZrO₂, 锆石形成; 在高压作用下, 锆石形成温度较一般常压固态反应的

形成温度低很多. 当温度继续升高到 1333 K 时, m-ZrO₂ 的谱线全部消失, t-ZrO₂ 谱线仍存在. 在 3.6 GPa 条件下, 温度升高至 1473 K, α -SiO₂ 都没有转变成柯石英. 当压力提高到 3.9 GPa, 温度为 1263 K 时, t-ZrO₂ 没有消失, 但产生了柯石英. 当温度升高到 1473 K, 产物只有锆石和柯石英(图 12(b) XRD 谱). 从图 12 的 XRD 谱可见, 锆石

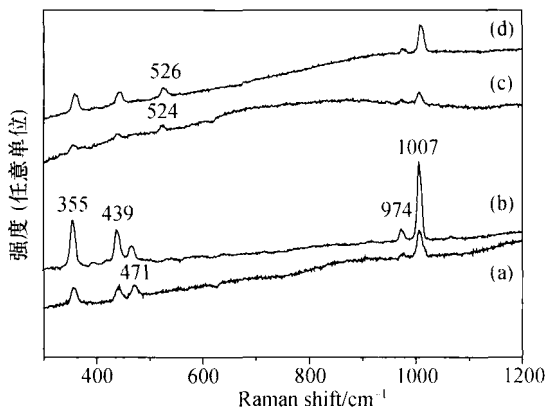


图 13 对 $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 3 : 1$ 样品在不同高压高温条件 3.6 GPa, 1333 K (a); 3.6 GPa, 1473 K (b); 3.9 GPa, 1263 K (c); 3.9 GPa, 1473 K (d) 下合成的 Raman 谱

(ZrSiO_4) 属于四方晶系, 空间群 $I41/amd$, 在本实验条件下的形成模式是: $\alpha\text{-SiO}_2 + m\text{-ZrO}_2 \rightarrow \alpha\text{-SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$. 由上可知, 在有 $m\text{-ZrO}_2$ 第二相物质存在的情况下, $\alpha\text{-SiO}_2$ 直到 3.9 GPa 才发生柯石英的转变, 其“最小”合成压力升高.

柯石英的最低合成条件为 3.9 GPa, 1263 K 要高于锆石 (ZrSiO_4) 的合成条件 3.6 GPa, 1193 K, 或 3.9 GPa, 1088 K; 对于其他原料配比, 在 3.9 GPa 的压力下, 只要二氧化硅过量就可以生成柯石英; 在 3.9 GPa, 1473 K 的条件下, 可以得到相良好的锆石与柯石英的共存相. 在 3.9 GPa 的条件下, 因柯石英的最低合成温度为 1263 K 高于锆石 (ZrSiO_4) 的最低合成温度 1088 K, 所以, 当压力为 3.9 GPa, 温度为 1088 K 时, 先形成锆石; 而当温度达到 1263 K 时, $\alpha\text{-SiO}_2$ 才转变成柯石英, 从而出现了柯石英以包裹体的形式存在于锆石中的包裹现象. 锆石在这里起到了保存柯石英的“容器”的作用.

由 Raman 谱图 13 可见, 表征 $\alpha\text{-SiO}_2 A_1$ 振动模式的特征峰 471 cm^{-1} 只出现在 3.6 GPa (样品 a, b) 样品, 而当压力增加引 3.9 GPa 时消失, 同时出现了接近柯石英特征峰的 524 cm^{-1} (样品 c) 和 526 cm^{-1} (样品 d) 的 Raman 峰. 这表明从 3.6 GPa 到 3.9 GPa, $\alpha\text{-SiO}_2$ 转变成柯石英, 与 XRD 结果一致. 锆石有 12 个 Raman 振动模, $2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g$ [45]. 现在观察到 4 个 Raman 振动模 (图 13), 即 1007 cm^{-1} (B_{1g} , Si-O, ν_3 反对称伸缩振动)、

974 cm^{-1} (A_{1g} , Si-O, ν_1 对称伸缩振动)、 439 cm^{-1} (A_{1g} , Si-O, ν_2 弯曲振动) 和 355 cm^{-1} (E_g , Si-O, ν_4 振动), 表明在高压高温下形成了锆石 (ZrSiO_4), 与 XRD 谱结果相符.

当石英吸附有 OH 基团的情况, 对柯石英的 $P_{\text{cos, min}}$ 也会有重要的影响. 图 14—17 为纳米 SiO_2 的有关数据. 由图 17 纳米 SiO_2 原粉及其在 673 K, 973 K 烧结 2 h 后的红外吸收光谱可见, 纳米 SiO_2 原粉有 6 个吸收峰: 位于 1631 cm^{-1} 和 3440 cm^{-1} 附近的是吸附水的吸收峰, 分别对应 H—O—H 的弯曲振动吸收峰和 O—H 的伸缩振动吸收峰; 位于 471 cm^{-1} 附近的是 Si—O—Si 弯曲振动特征峰, 803 cm^{-1} 附近是 O—Si—O 对称伸缩振动特征峰, 1100 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 反对称伸缩振动特征峰; 特别值得注意的是位于 958 cm^{-1} 附近的吸收峰, 是 Si—OH 弯曲振动特征峰. 与原粉谱线相比, 经 673 K 和 973 K 烧结 2 h 后的吸收谱线, 对应 Si—O

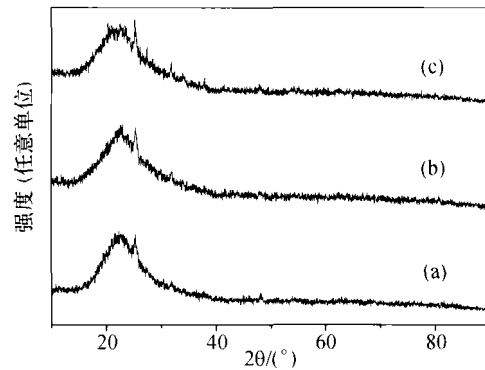


图 14 纳米 SiO_2 在室温 (a), 673 K (b) 和 973 K (c) 烧结 2 h 后的 XRD 谱

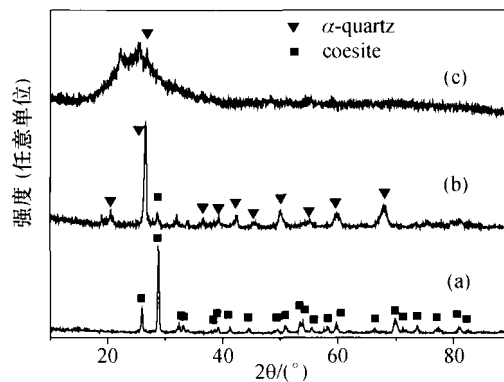
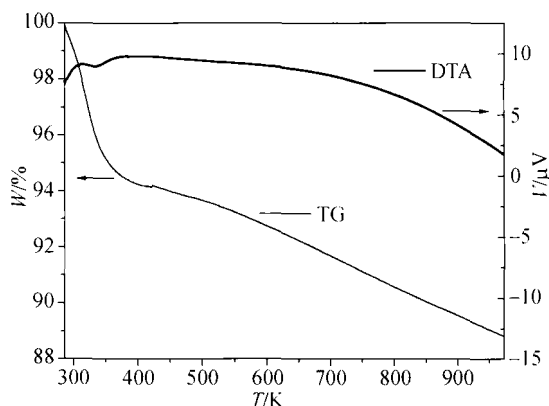
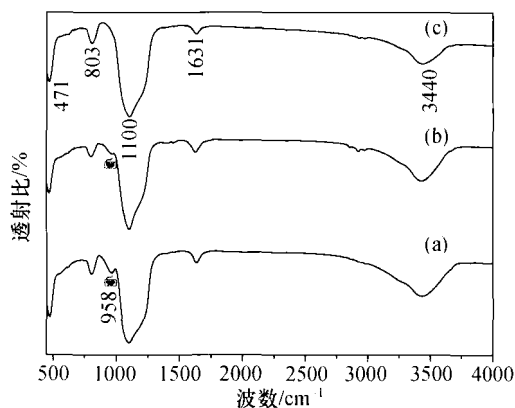
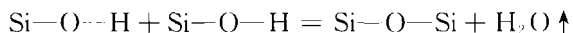


图 15 纳米 SiO_2 原粉在室温 (a), 673 K (b) 和 973 K (c) 烧结 2 h 后再在 3.9 GPa, 593 K 处理 40 min 后的 XRD 图

图 16 纳米 SiO₂ 原粉的 TG-DTA 图图 17 纳米 SiO₂ 原粉(a)及其在 673 K (b)和 973 K (c)烧结 2 h 后的红外透射光谱

键振动的 3 个峰(471 cm⁻¹, 803 cm⁻¹和 1100 cm⁻¹)变化不明显,这说明纳米 SiO₂ 在 673 K 和 973 K 烧结 2 h 后结构变化不大,仍为非晶状态,没有 α-石英或者其他晶型出现,和图 14 的 XRD 结果相一致;吸附水对应的 1631 cm⁻¹和 3435 cm⁻¹峰变化也不明显,这是由于纳米 SiO₂ 极易吸水,虽然高温烧结时吸附的水就已完全脱附(图 16),但是再次曝露于空气中又会重新吸水.然而,3 个样品的 Si—OH 振动峰(958 cm⁻¹)却变化很大:纳米 SiO₂ 原粉谱线中非常清晰,673 K 烧结后明显减弱,而 973 K 烧结后完全消失.这表明纳米 SiO₂ 原粉含有一定量的 Si—OH,673 K 烧结 2 h 后 Si—OH 明显减少,973 K 烧结 2 h 后 Si—OH 完全消失.由此可知图 16 中 393--1123 K 范围 5.7% 的失重对应原粉中 Si—OH 的失水,反应式可简单表示为



该反应不可逆, Si—OH 脱落后不能通过吸收空气中的水分得以恢复.

从图 14—17 的结果可见,纳米 SiO₂ 原粉和 673 K, 973 K 烧结后的一个明显差别在于 Si—OH 的含量,这就是它们在 3.9 GPa, 593 K, 40 min 高压高温处理后晶化产物截然不同的原因.显然 Si—OH 的含量越高,柯石英越容易形成(图 15).羟基的存在,起到促进柯石英转变的作用,显著影响了柯石英的形成条件.另外我们看到,纳米 SiO₂ 原粉在 3.9 GPa, 863 K 下只需 1 min,就可形成单相的柯石英.

对于第二种物质为石墨(5 g)与 α-石英(5 g)的 1:1 混合系统,当钢球重量为 150 g,料球比值为 1:15,球磨罐的旋转速度为 700 r·min⁻¹,球磨时间为 0—320 h 的条件,其中经球磨 160 h 后的样品,α-石英绝大多数转变成柯石英的最低压力为 3.7 GPa, 1220 K.对于球磨 60 h 后的样品,在 3.7 GPa, 1490 K 时就可产生较多的柯石英.对 α-石英(纯度 99.9%, 6 克)和石墨(纯度 99%, 4 克)质量比为 3:2 的混合物,料球比 1:15,球磨罐转速 580 r·min⁻¹,经过高能机械球磨 120 h 后的样品,在 3.8 GPa、1273 K 时产生柯石英.

现在,进一步研究动态碰撞对柯石英静压合成的影响.有关动态碰撞对中间亚稳态“相”以及静高压最小合成压力的重要影响,已经在本文 2.1 中作了详细讨论.这里需要补充强调的是,凡是经受强烈挤压和碰撞的动力学作用的,都可以引起与局域高压、局域高温以及剪切作用相似的效果,从而使晶态的石英向非晶态的石英转变,其中间过程可经历很多过渡态(相),此时,在外界静压的作用下,可以产生静态高压导致的非晶石英的柯石英晶化现象,其状态转变示意图如图 18 所示.

借助图 18,结合公式(1),通过中间亚稳态(相),可以进一步深入了解动力学因素可敏感地多途径地影响柯石英的 $P_{\text{cos, min}}$,同时还会影响其由长时间的“静高压变质作用”向短时间的“冲击变质作用”转变^[1,2]的模式变化等问题;还可以帮助我们很好理解静态高压导致的非晶石英的柯石英晶化现象.

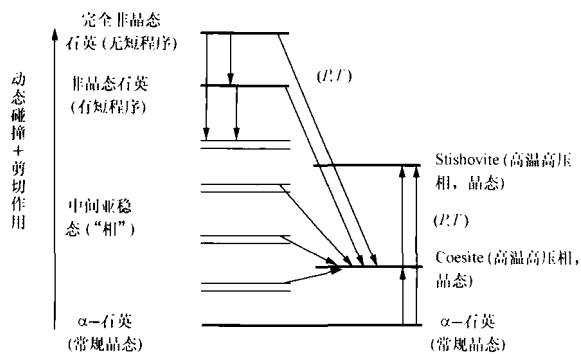


图 18 静高压下非晶晶化状态转变示意图

2.3 柯石英静压合成最小压力数值的分析

已有文献报道的石英—柯石英的转变压力数据很多^[16-20,22-35]，不同作者不同来源的柯石英转变压力，数据有较大的差别。当引用数据时，大多数都是按均匀的静水压分析和处理的；但是考虑局域动态碰撞是较好地考虑了局域不均匀性；而考虑差应力和围压，是较好地考虑了非静水压。对于存在差应力和较大应变等的情况，在围压为 1.0(1.2)至 1.5 GPa 范围，柯石英就可以“稳定”地出现^[16-20]。例如，在围压为 1.3 GPa，温度为 1223—1273 K，差应力为 1.5—1.67 GPa，应变为 75%—81%的条件下，就可以出现柯石英^[19]；而根据文献^[20]，在差应力为零时，要产生柯石英的条件为围压 2.8 GPa，973 K。对于在有局域动态碰撞产生的局域高压和高温以及剪切应力作用的情况^[1,2]，这时由于石英出现了从晶态到非晶态转变的中间亚稳“态”（“相”），可以降低柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ ，比静水压或准静水压下的柯石英 $P_{\text{cos,min}}$ 约低 0.5 GPa，即 $P_{\text{cos,min}}$ 在 3.0 GPa 附近（见文献^[1, 2]及本文前面提供的数据）。

通常，在静水压或准静水压下的柯石英 $P_{\text{cos,min}}$ 为 3.5 GPa，773—1073 K，15 h^[3]。而对于以纳米 SiO₂ 粉体为起始原料（不加任何催化剂）的情况，在最低合成压力 3.5 GPa，合成温度 863—1073 K 的条件下，纳米 SiO₂ 可晶化成单相的柯石英（本文）。对于具有第二种物质（数量较多，不是少量掺杂）与 α-石英的混合系统的情况，如 α-SiO₂ : m-ZrO₂ = 3 : 1；α-石英 : 石墨 = 1 : 1 和 α-石英 : 石墨 = 3 : 2，α-石英绝大多数转变成柯石英的最低压力分别为，3.9 GPa，1263 K；3.7 GPa，1220 K 和

3.8 GPa、1273 K（本文）。

然而这里应该着重指出以下几点：

(1) 上面不同情况所得的压力，都是仪器设备所给出的“表观”压力，它们并不都是反映真正的 α-石英转变成柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 。对于具有第二种物质（数量较多，不是少量掺杂）与 α-石英的混合系统的情况，由于 α-石英与第二种物质的压缩率差异，作用于 α-石英和第二种物质的压力分布将不同，在同一“表观”压力的作用下，α-石英与第二种物质实际所感受的压力并不相同，因此，所观测到的“表观”压力，并不反映真正的 α-石英转变成柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 。而对于那些在静水压或准静水压作用下的单质石英完全转变成单相柯石英时的“表观”压力，才是真正反映石英稳定转变成柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ ，这时，压力正是落在石英—柯石英 P-T 相平衡图上的柯石英稳定区的相边界上，如上面所述，石英转变成柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 应为 3.0—3.5 GPa。

(2) 对于存在差应力和较大应变时的情况，对应于产生柯石英的“表观”围压数值虽小，但并不能把围压当成是石英转变成柯石英的“最小”静态转变压力。实际上，在有差应力的情况下，要实现 α-石英到柯石英的转变，其形成压力应等于围压与差应力之和；这时，可以“稳定”地出现^[16-20]柯石英的围压 1.0(1.2)至 1.5 GPa 范围，计入差应力 1.25—(0.9—3.34) GPa 后，柯石英 $P_{\text{cos,min}}$ 就是 2.25—4.84 GPa。由文献^[19]，在围压为 1.3 GPa，温度为 1223—1273 K，差应力为 1.5—1.67 GPa，应变为 75%—81%的条件下，出现柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 为 2.8—2.97 GPa；而根据文献^[20]，在差应力为零时，要产生柯石英的条件为围压 2.8 GPa，973 K；这时的围压才是柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 。

(3) 对于存在差应力和较大应变时的情况所产生的柯石英数量很少，远未达到稳定的单相柯石英程度，而为数不多的柯石英又是出现在样品的端部或其他界面等局部区域^[16-19,25,34]，即产生在有强烈形变和大应力梯度等不均匀的微小局域中，这里所受到的“压力”是不平衡的，明显大于均匀的平均的“表观”围压数值；因此实际上产生柯石英的“最小”静态转变压力，要大于所测得的“表观”压力。

(4) 中间亚稳相的存在，使柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 可

以从 3.5 GPa 降低 0.5 GPa^[1,2], 约降低 14%。石英—柯石英相变激活能的变化范围为 242—269 kJ/mol^[46], 变化 10%, 变化范围不大。从理论计算结果^[47]以及从固态的石英到固态的柯石英相变的同质异构转变, 对称性有所变化, 但配位数同为 4, 键长缩短只约 2.5% 的数据看, 即使有中间亚稳相的影响, 其相变激活能也不应有太大变化。因此, 考虑到各种因素的影响, 石英—柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 的变化, 应当不会太大。通常认为, 石英—柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$, 会小于、接近于 3.0 GPa; 考虑不同因素的影响和已有的数据, 石英—柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 处在 2.8—3.5 GPa 范围是比较合理的。

(5) 在地学的研究中, 石英—柯石英的压力—温度相边界常用 P - T 拟合方程^[19,20,22,24,31,35], 这些方程可以经验地描述所拟合数据范围内的 P - T 关系, 但是不宜用它们外推获得超出拟合范围的 P 、 T 数据, 尤其是较低的温压区。

文献[16, 17], 分别报道了在大形变的石英单晶和石英多晶样品中的柯石英亚稳生长。对于大形变石英单晶(形变速率 10^{-5} /s, 大形变量), 在平均应力为 1.8 GPa, 最大差应力约 0.9 GPa, 温度为 1137 K 情况^[16] 和大形变石英多晶(形变速率 10^{-4} /s, 形变量大于 50%), 在平均应力为 1.0—2.0 GPa, 温度为 673—1137 K 情况(见文献[17]图 1), 均可形成柯石英, 其中二者的温压条件, 远低于通常的石英—柯石英的平衡相边界。然而, 并不能由此得出石英—柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 就是 1.8 和 1.0—2.0 GPa 的结论。根据前面的讨论, 对于前一情况^[16], 柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 应为 1.8+0.9 GPa; 而对于后一情况^[17], 应在平均应力的基础上, 考虑大形变造成晶格畸变导致较大“内压力”的贡献。根据文献[48]有关 α -石英形变导致非晶化的原位显微观察得知, 形变使晶体沿平面缺陷附近产生石英局域非晶化, 因此, 对于后一情况^[17], 大形变造成了石英的非晶化。根据图 18 静高压下非晶化状态转变示意图可知, 大形变非晶化石英的自由能 $G_{\text{a,q}}$ 大于晶态无形变的柯石英高压高温 $G_{\text{c,cos}}$ 大于晶态无形变的石英常压常温 $G_{\text{c,q}}$; 另外, 相应的体积应有 $V_{\text{a,q}} > V_{\text{c,q}} > V_{\text{c,cos}}$ 的关系。于是, 由公式(1)可知, 第一项总为负, 因为 $V_{\text{a,q}} > V_{\text{c,cos}}$, $G_{\text{c,cos}} < G_{\text{a,q}}$, 即压力降低形核势垒, 是促进非晶晶化的作用项; 第二项总为

正, 即压力提高扩散激活能, 是抑制非晶晶化的作用项。实际上, 与短程原子扩散有关的非晶石英到晶态柯石英的同质异构转变, 外加压力对非晶晶化起促进作用, 有利于高密度相的形成。所以, 对于大形变的石英多晶样品^[17], 在平均应力仅为 1.0—2.0 GPa, 温度为 673—1137 K 情况^[17] (远低于通常的石英—柯石英的平衡相边界), 就可形成柯石英。然而, 这时从晶态石英—柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 并不是 1.0—2.0 GPa, 因为, 我们还应在“表观压力”的基础上再加上大形变非晶态石英畸变能引起的压力值。以文献[17]图 1 的形变速率 10^{-4} /s, 形变量大于 50%, 在平均应力为 1.5 GPa, 温度为 773 K 数据为例, 如果认为形变导致的非晶化, 与前面我们由纳米 SiO_2 粉体为起始原料相近(给出的柯石英 $P_{\text{cos,min}}$ 为 3.5 GPa, 温度为 863 K), 再考虑压力的温度修正, 则很容易估算出大形变非晶态石英畸变能引起的压力值约为 ≤ 2.01 GPa, 863 K, 这时, 相应的大形变非晶态石英—柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$ 应为 3.51 GPa, 863 K。

如上所述, 当人们寻求石英—柯石英的“最小”静态转变压力时, 必需很好区分它与实验测得的“表观”压力、静水压或准静水压作用下的单质石英完全转变成单相柯石英时的“表观”压力, 以及小范围不均匀的局域压力之间的异同。利用本文的分析, 也可以很好解释大形变情况下的非晶晶化问题, 并给出合理的石英—柯石英最小静态转变压力。

2.4 不均匀局域高压微区及其作用模型

从本文 2.3 的讨论可以看到, 当研究石英—柯石英的“最小”静态转变压力时存在两类压力: 一类是与形成单相柯石英相联系的静态稳定形成压力; 一类是在强烈形变和大应力梯度的不均匀小局域范围中与形成少量柯石英相联系的不平衡静态非均匀局域形成压力。从石英—柯石英的固相结构转变看, 后者的“最小”形成压力实际上应与前者基本相近(然而由于后者对外界的影响更为敏感, 特别是动力学因素的影响, 往往会有较大的变化)。这里, 强调提出的静态非均匀局域高压微区和压力的概念, 具有重要的意义。

作为一级近似, 当把固体地球看作静态均匀的

流体系统时,自然无需考虑不平衡的静态非均匀局域高压微区问题.但是,从固体地球整体上看,地球要比过去大家接受的地壳、地幔和地核组成的模型复杂得多、也不均匀得多^[19].作为二级近似,研究固体地球时应考虑不均匀性.就地壳而言,组成物质的结构和应力状态等都十分复杂,研究地表柯石英的问题,也必须考虑源于组成物质的结构和应力状态不均匀性的静态非均匀局域高压微区问题.

在常温常压条件下,在日常生活中,利用“针尖”效应,可以获得“很高”的压力;在静压的实验室研究中,利用“微型金刚石对顶砧”技术,可以获得几百GPa的超高压.这些都是在常规条件下,人们利用“小面积作用原理”创造出的高压、超高压极端条件技术.利用“小面积作用原理”,我们很容易理解在较小的“表观压力”作用下,在样品内部可以产生大大高于“表观压力”的不均匀局域微区.图19给出一个小尺度不均匀局域高压微区的作用模型,图中以作用于大面积 S_1 (半径为 R_1)上的压力为 P_1 ,以作用于小面积 S_2 (半径为 R_2)上的压力为 P_2 ,在忽略去摩擦力等因素,则由平衡方程可得

$$P_2 = (S_1 / S_2)P_1 = (R_1 / R_2)^2 P_1 \quad (2)$$

其中 $R_1 > R_2$, $(R_1 / R_2)^2 > 1$,称为增强因子,这就是把作用于大面积上的相同的力换成作用于小面积上,则压力(强)就可以大大增强的“小面积作用原理”.

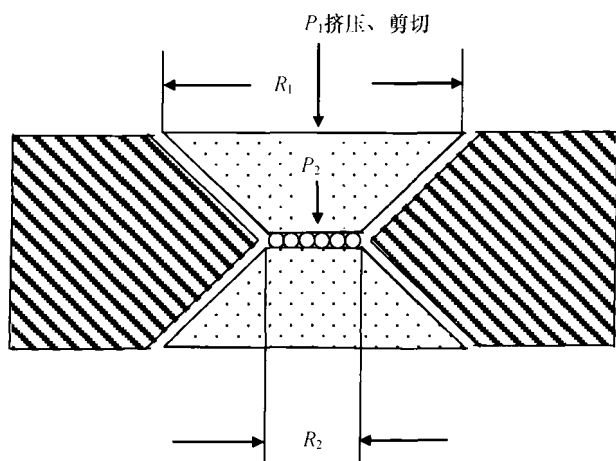


图19 不均匀局域高压微区的压力作用模型

据此模型,可以在实验室中设计一个柯石英高压高温合成的验证实验.若所施加的“表观压力”明显低于上面2.3节所讨论的柯石英的各种静态“最小”形成压力,那么,对于均匀体系,则不会产生柯石英;相反,对于具有小尺度不均匀局域压力体系,则可能产生柯石英.综观文献[16-20, 22-35],不论什么具体情况,在相应的温度下,其出现柯石英的“最小压力”都在2.0GPa以上.本文以纳米 α -SiO₂与碳纳米管为原始材料,混合比为85:15质量比,球料质量比15:1,球磨罐转速是600 r/min,球磨40h后,在较低的2.0GPa,593K,40min条件下进行合成.经多次重复实验,从XRD谱中看到,碳纳米管峰已消失,只有纳米非晶SiO₂和 α -SiO₂的谱线.但未能看到柯石英谱线.然而,当对样品进行高分辨观察时,却获得了如图20所示的图像.由图观察到了可能的柯石英高压相,大约有20nm的粒径.从公式(2)可以看到,当“表观压力” $P_1 = 2.0$ GPa的情况,只要增强因子 $(R_1 / R_2)^2 \sim 1.5$,作用在小面积 S_2 上的压力就可达到3.0GPa(出现柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$);这对小尺度不均匀局域体系, $(S_1 / S_2) \sim 1.5$ 是很容易达到的.同样,如对“表观压力” $P_1 = 1.0$ GPa的情况,只要增强因子 $(R_1 / R_2)^2 \sim 3.0$,作用在小面积 S_2 上的压力就可达到3.0GPa(出现柯石英的 $P_{\text{cos,min}}$),这对小尺度不均匀局域体系, $(S_1 / S_2) \sim 3.0$ 也是不难达到的.因此,在地壳(33km,约1.0GPa)范围中的断裂带和剪切带,因强烈挤压和剪切力的作用下,可在小尺度局域不均匀区产生纳米级的柯石英是可能的,也是很容易理解的.

把不均匀压力分解为差应力和围压的目的,是从总压力中扣除构造附加静水压(“差应力”)后,再由重力引起的静水压(围压)来计算实际超高压变质的成岩深度.文献[19]指出,围压必须大到一定值(>1.0 GPa)后在差应力作用下才能出现柯石英.由于大于1.0GPa的围压,相当大于地壳(33km)的深度,因此为解释地表柯石英可能在浅层形成,就不得不采用了“浅折返”观点.实际上,地壳范围内的小尺度不均匀局域压力微区是客观存在的,没有必要通过分解成围压来换算成岩深度;而在33km范围内,小尺度不均匀局域压力大于0.8GPa达到柯石英最小静态形成压力者并不难出现.

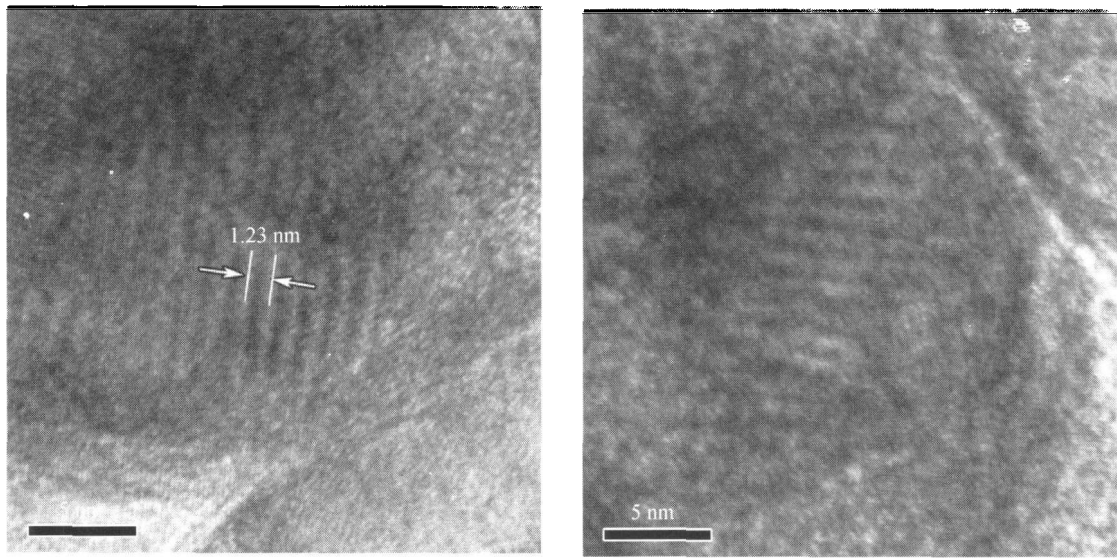


图20 纳米 α -SiO₂ 与碳纳米管经球磨 40 h, 在 2.0 GPa, 593 K, 40 min 条件合成后的高分辨图
图中标定的晶面间距 1.23 nm 与 coesite 相的晶胞参数 b (1.238 nm) 接近, 其他相没有与之相对应的晶面间距,
因此可推断此高分辨像可能来自样品中的 coesite 相

如果把地球的地壳看成完全均匀的流体, 那么我们在地壳中就无法找到如图 19 的小尺度不均匀局域压力作用区; 同样, 也很难在大尺度范围内算得大于 0.8 GPa 的“构造附加静水压”, 这样, 很自然地, 就把产出柯石英的最小压力(3.0–3.5 GPa)换算成大于 100 km 的成岩深度, 从而提出“深折返”假说。然而, 把实际上存在于“浅层”内的不均匀局域高压微区压力, 折算成均匀重力引起的静水压, 由此进一步否定不均匀局域压力微区的存在, 这是和固体地球的实际结构模型(二级近似)相矛盾的。

2.5 不均匀局域高压微区与大尺度板块折返假说特征的差异

经过上面详细讨论, 我们看到, 有关地表柯石英的形成, 主要有两种不同的可能性: 一种是通过地球板块折返的大尺度运动造成的; 另一种是在地壳内由于存在小尺度不均匀局域高压微区造成的。按照两类模型自身的逻辑推论, 二者应有不同的特征。

大尺度板块折返形成地表柯石英的特征: (1) 地表柯石英的出产地, 应在造山处, 特别是在经剥蚀之后的山峰露头处; (2) 周围应发现有折返带来的深部物质抬升; (3) 地表柯石英需剥蚀后才

能显露, 因此可以发现剥蚀现象; (4) 地表柯石英应具有大尺寸特点, 相应的石英假象或柯石英假象亦然; (5) 地表柯石英是在经历较长时间形成的; (6) 在同一俯冲事件中产生的地表柯石英的形成年龄应相同或相近。

小尺度不均匀局域高压微区形成地表柯石英的特征: (1) 地表柯石英的主要出产地应在造山带地表中存有巨大挤压应力和剪切应力的断裂带和剪切带; (2) 周围不必有造山、大幅度剥蚀和深部物质抬升现象; (3) 地表柯石英具有小尺寸和分布不均匀特点, 尺寸可在纳米、微米、毫米级等范围; (4) 地表柯石英可在较短时间内形成, 形成的频次较大; (5) 在同一区域中出现的地表柯石英的形成年龄可不相同, 即便是相距较近的; (6) 动态碰撞等动力学因素有重大影响。

2.6 地表柯石英形成机制的讨论

地球板块折返机制: 许多学者^[1–7]按照压力/比重法估算静高压和地球深度的关系, 根据实验室柯石英静压形成压力 3.5 GPa^[3]推算, 相当于地球 100 km 的深度, 从而提出地表柯石英是地球板块首先俯冲入约 90 至 100 km 深度的上地幔时形成的, 然后再折回地表中保留下来的“板块深折返”假说。如果进一步考虑到, “在超高压带泥质片岩中发

现有石英晶体富含铝-铁斯石英降压出溶退变的产物的显微结构证据,从而推断陆壳岩石可俯冲到至少大于350 km地幔深度再折返回地表”的观点^[50],那么,地球板块应发生过大幅度的深层俯冲和折返的大能量运动过程大事件,那么应当在地球构造中留下许多痕迹和证据。

然而迄今为止,在世界各地发现的地表柯石英,不论在出产地,还是周围应发生的现象等都不是很好符合大尺度板块折返形成地表柯石英的特征,特别是偌大规模的板块俯冲入柯石英形成条件的深地层,而在地表上出现的柯石英却这样小和少;如果认为柯石英在地表环境下会退化变质,那么退化变质了的石英假象或柯石英假象,也应该大尺度和高产出的,但是事实并非如此,矛盾很大。

小尺度不均匀局域高压微区形成地表柯石英的特征与地表柯石英形成新机制(非板块折返):如上面所述,不均匀局域高压微区形成地表柯石英的最大特征在于与“小尺度”和分布不均匀特点联系在一起;而地表柯石英的主要产出处应在造山带地表中存有巨大挤压应力和剪切应力的断裂带和剪切带,文献[51]总结了岩石剪切面纳米粒子层的产生现象,如能进一步考察纳米石英的相变,将是一个十分有兴趣的问题,小尺度不均匀局域地表柯石英形成对动态碰撞等动力学因素的敏感依赖性和形成时间的短时性,有利于文献[1, 2]提出的柯石英可由长时性向短时性的“冲击变质”转变,据此,提出的“地表柯石英无需经过板块折返,而可以通过强地震波和/或较大的局域应力作用于地表石英而形成;对于地表中处于失稳的局域状态石英,即使不大的地震波和/或局域应力也可能触发而起作用导致柯石英的形成”的新假说,是有科学根据的。

3 结语

实验室柯石英静压形成压力的大小,受到 α -石英起始材料状态、周围环境和外界作用条件等很多因素的重要影响,特别是对动力学因素十分敏感。不同作者,因不同的具体实验条件,所得的最小柯石英转变压力会有较大的差异,引用数据和解释地表柯石英形成机制时,需具体分析,考虑到各种因素的影响,从固态的石英-固态的柯石英的最小静态转变压力,会小于接近于3.0 GPa,因不同因素

的影响,石英-柯石英的最小静态转变压力处在2.8-3.5 GPa范围。

通过高能机械球磨的局域高压高温和剪切力的局域动态碰撞作用,使 α -石英从晶态向非晶态转变,晶体体系的能量逐步增大,不稳定性也逐渐增强,体系状态处于能量更高的中间“亚稳态”或“亚稳相”。这些中间亚稳态(相)的存在,使 α -石英到柯石英的静态转变与路有关;可以降低柯石英的静高压最小合成压力约0.5 GPa,其原因是降低了柯石英的形核势垒,促进非晶晶化作用;同时促进无需长程原子扩散的同素异构转变短程原子迁移,降低所需的非晶晶化温度,动态碰撞作用,中间亚稳态(相)的存在,不仅降低了柯石英的静高压最小合成压力,还大大缩短了合成时间,使柯石英由长时间的“静高压变质作用”向短时间的“冲击变质作用”转变^[1, 2]。

当研究石英-柯石英的“最小”静态转变压力时,必须很好区分它与实验测得的“表观”压力、静水压或准静水压作用下的单质石英完全转变成单相柯石英时的“表观”压力,以及小范围不均匀局域高压之间的异同,对“表观”压力小于2.8 GPa,只在小范围不均匀的局域区域出现零星柯石英而不形成单相柯石英的情况,表征柯石英静高压最小合成压力的不是与其对应的较低压力的“表观”压力,而应是比“表观”压力高的、落在2.8-3.5 GPa范围内的压力,因为小范围不均匀局域区对应着较高的压力(应力)值。

当研究石英-柯石英的“最小”静态转变压力时,不能停留在一级近似的静态均匀流体地球模型上,必须考虑固体地球组成物质的结构和状态不均匀性的二级近似,压力(强)的“小面积作用原理”模型和本文低合成条件(2.0 GPa, 593 K)可出现小尺度20 nm粒径柯石英的事实,有力地支持在33 km地壳范围内,可以出现许多局域压力大于柯石英最小静态转变压力的、小尺度不均匀非平衡区域的观点。

从小尺度不均匀局域高压区与大尺度板块折返两类产生地表柯石英模型自身的逻辑推论,二者应有十分不同的特征,迄今为止,在世界各地发现的地表柯石英,不论在出产地,还是周围应发生的现象等都未能很好符合大尺度板块折返形成地表柯石

英假说的特征。地球板块折返,是一种能量变化很大、运动空间很大的小机率大事件,在地球构造中未能找到更多更确凿的证据以前,虽然可以认为地球板块折返是一种可以解释地表柯石英形成的可能机制,但是它只是一种可能性不大的机制。相反,迄今为止,已发现的地表柯石英的出产地(存有巨大挤压应力和剪切应力的断裂带和剪切带)、小尺度和不均匀分布等特征与小尺度不均匀局域高压微区形成地表柯石英新机制(非板块折返)十分符合。小尺度不均匀局域地表柯石英形成对动态碰撞等动力学因素的敏感依赖性和形成时间的短时性,有利于文献[1, 2]提出的柯石英可由长时间的“静高压变质作用”向短时间的“冲击变质作用”转变观点,有利于地表柯石英“无需”经过板块折返,而可以通过地震波和/或较大的局域应力作用于地表石英而形成柯石英的新假说。小尺度不均匀局域压力区形成地表柯石英,是一种可能性很大的产生地表柯石英的新机制。

致谢 感谢中国科学院地质与地球物理研究所叶大年和李哲教授的鼓励与帮助。

参 考 文 献

- 1 Su WH, Liu SE, Xu DP, et al. Effects of local mechanical collision with shear stress on the phase transformation from α -quartz to coesite induced by high static pressure. *Physical Review B*, 2006, 73(144110): 1-7
- 2 Su WH, Liu SE, Xu DP, et al. A new way of transformation from α -quartz to coesite. *Progress in Natural Science*, 2006, 16(10), 1090-1097
- 3 Coes L Jr. A new dense crystalline silica. *Science*, 1953, 118: 131-132
- 4 Hsu K J. Exhumation of high-pressure metamorphic rocks. *Geology*, 1991, 19: 107-110
- 5 Okay AI, Sengor AMC. Evidence for intracontinental thrust-related exhumation of the ultra-high-pressure rocks in China. *Geology*, 1992, 20: 411-414
- 6 Liou JGR, Zhang YW, Ernst G. High-pressure minerals from deeply subducted metamorphic rocks. In: Hemley R J ed. *Reviews in Mineralogy (vol 37). Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics & Chemistry of the Earth's Deep Interior*, Washington D. C. 1998, Aug, 33-85
- 7 Coleman RG, Wang X, et al. *Ultra-High Pressure Metamorphism*. Cambridge: Cambridge Univ Press, 1995
- 8 Ye K, Cong B, Ye D. The possible subduction of cotinental material to depths greater than 200 km. *Nature*, 2000, 407: 734-736
- 9 大别山超高压变质作用与碰撞造山动力学编写组著. 大别山超高压变质作用与碰撞造山动力学. 北京: 科学出版社, 2005
- 10 Liou JG, Hacker BR, Zhang RY. Into the forbidden zone. *Science*, 2000, 287: 1215-1216
- 11 吕古贤, 刘瑞珣. 成岩深度测算原理的探讨. *科学通报*, 1999, 44(21): 2350-2352
- 12 吕古贤, 陈 晶, 李晓波, 等. 构造附加静水压力研究与含柯石英榴辉岩成岩深度测算. *科学通报*, 1998, 43(24): 2590-2602
- 13 吕古贤, 王方正, 刘瑞珣. 超高压变质的构造附加压力与形成深度. 北京: 科学出版社, 2004
- 14 任纪舜. 地壳异常压力学术研讨会报告. *地质力学学报*, 2000, 6(3): 6
- 15 Lu GX, Liu RX, Wang FZ, et al. Theoretical basis, method and calculation on tectono-corrected depth of petrogenesis and metallogenesis. *Chinese Journal of Geology*, 2003, 38: 546-563
- 16 Hobbs BE. Recrystallization of single crystals of quartz. *Tectonophysics*, 1968, 6: 353-401
- 17 Green II HW. Metastable growth of coesite in highly strained quartz. *J Geophysics Res*, 1972, 77: 2478-2482
- 18 Hirth G, Tullis J. The brittle-plastic transition in experimentally deformed quartz aggregates. *J Geophysics Res.*, 1994, 99: 11731-11747
- 19 周永胜, 何昌荣, 宋 娟, 等. 在差应力条件下石英-柯石英转化的实验研究. *科学通报*, 2005, 50(6): 565-570
- 20 罗 扬, 施 旭, 贺红亮, 等. 石英高压相变研究进展. *地学前沿*, 2007, 14(3): 149-157
- 21 王清晨, 刘景波, 丛柏林. 构造超压力引起超高压变质作用吗? *科学通报*, 1999, 44: 2346-2350
- 22 Mirwald PW, Massonne HJ. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 Kbar between 600° and 1, 600°C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO₂ component on the low quartz-coesite transition. *J Geophys Res*, 1980, 85: 6983-6990
- 23 Bohlen SR, Boettcher AL. The quartz \leftrightarrow coesite transformation: A precise determination and the effects of other components. *J Geophys Res*, 1982, 87(B8): 7073-7078
- 24 Bose K, Ganguly J. Quartz-coesite transition revisited: Reversed experimental determination at 500-1,000°C and retrieved thermochemical properties. *Am Mineral*, 1995, 80: 231-238
- 25 Renner J, Zerbian A, Stöckhert B. Microstructures of synthetic polycrystalline coesite aggregates. The effect of pressure, temperature, and time. *Lithos*, 1997, 41: 169-184
- 26 Kato M, Sawamoto H, Kumazawa M, et al. Synthesis of coesite from ultra fine particles. *Jap J Appl Phys*, 1975, 14(2): 181-

183

- 27 Liu XY, Su WH, Wang YF, et al. Transformation of ZSM-5 to ZSM-11 zeolite under high pressure. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 12: 902-903
- 28 Liu XY, Su WH, Wang YF, et al. Transformation of MFI To α -quartz and coesite under high pressure and high temperature. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, 11: 891-892
- 29 Liu XY, Zhao XD, Hou WM, et al. Transformation of ZSM-5 zeolite under high pressure and high temperature. *Science in China (Ser. B)*, 1994, 37(9): 1054-1062
- 30 Sun JS, Liu XM, Xu DP, et al. Synthesis and characterization of high pressure metamorphic SiO_2 minerals. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(11): 2022-2025
- 31 Boyd FR. Geological aspects of high-pressure research. *Science*, 1964, 145: 13-20
- 32 Kitahara S, Kennedy GC. The quartz-coesite transformation. *J Geophys Res*, 1964, 69: 5395-5400
- 33 Liu L, Bassett WA. *Element, Oxides and Silicates, High-Pressure Phase With Implications for the Earth's Interior*. New York, : Oxford University Press, 1986, 110-111
- 34 Boyd FR, England JL. The quartz-coesite transition. *J Geophysics Res*, 1960, 65: 749-756
- 35 Cohen LH, Klement W. High-low quartz inversion: Determination to 35 kilobars. *J Geophysics Res*, 1967, 72: 4245
- 36 Su WH, Liu XX, Jin MZ, et al. Mossbauer effect used to study rare-earth oxides synthesized by a high-pressure method. *Phys Rev B*, 1988, 37(1): 35-37
- 37 Li LP, Li GS, Che YL, et al. Valence characteristics and structural stabilities of the electrolyte solid solutions $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\delta}$ (RE=Eu, Tb) by high temperature and high pressure. *Chem Mater*, 2000, 12: 2567-2574
- 38 Su WH, Wu DM, Ma XF, et al. An investigation of the effect of high pressure on the synthesis of LaLnO_3 compounds. *Physica*, 1986, 139 & 140 B: 661-663
- 39 Yao B, Liu SE, Liu L, et al. Mechanism of mechanical crystallization of amorphous Fe-Mo-Si-B alloy. *J Appl Phys*, 2001, 90(3): 1650-1654
- 40 Yao B, Liu L, Liu SE, et al. Effect of local pressure on the crystallization product of amorphous alloys induced by mechanical milling. *J Non-Cryst Sol*, 2000, 277: 91-97
- 41 Yao B, Liu L, Su WH. Formation of cubic C-B-N by crystallization of nano-amorphous solid at atmospheric. *J Mater Res*, 1998, 13(7): 1753-1756
- 42 Liu L, Si L, Liu SE, et al. Thermodynamic mechanisms of mechanical crystallization of amorphous Fe-N alloy. *J Alloy Comp*, 2002, 333: 202-206
- 43 Xu PC, Li RB, Wang ZH, et al. Raman study of high-pressure metamorphic coesite in the central China. *North-Western Geology Science (in Chinese)*, 1992, 13(2): 111-119
- 44 Yao B, Liu SE, Liu L, et al. Mechanism of mechanical crystallization of amorphous Fe-Mo-Si-B alloy. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(3): 1650-1654
- 45 Dawson P, Hargreave MM, Wilkinson GD. The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO_4). *J Phys C*, 1971, 4(2): 240-256
- 46 Mosenfelder JL, Bohlen SR. Kinetics of the coesite to quartz transformation. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 153: 133-147
- 47 Akaogi M, Yusa H, Shiraishi K, et al. Thermodynamic properties of α -quartz, coesite and stishovite and equilibrium phase relations at high pressures and high temperatures. *J Geophysics Res*, 1995, (100): 22337-22347
- 48 Kingma KJ, Meade C, Hemley RJ, et al. Microstructural observations of α -quartz amorphization. *Science*, 1993, 259: 666-669
- 49 Garner EJ, McNamara AK. Structure and dynamics of Earth's lower mantle. *Science*, 2008, 320: 626-628
- 50 Liu L, Zhang JF, Green II HW, et al. Evidence of former stishovite in metamorphosed sediments, implying subduction to >350 km. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 263(3-4): 180-191
- 51 孙岩, 舒良树, 陆现彩, 等. 岩石剪切面纳米粒子层的近期研究进展. *自然科学进展*, 2007, 17(10): 1331-1337