

0.7~1.8 GPa, 室温~1120℃条件下 α - β 石英相变的弹性参数*

周文戈¹ 谢鸿森¹ 赵志丹² 周辉³ 郭捷¹

1. 中国科学院地球化学研究所高温高压地球动力学实验室, 贵阳 550002; 2. 中国地质大学(北京)地矿系岩石室, 北京 100083;

3. 北京大学地质系, 北京 100871

摘要 为了解高温高压条件下, α - β 石英相变过程中的弹性性质, 在 0.7~1.8 GPa, 室温~1120℃条件下, 利用多顶砧波速测量装置, 采用脉冲反射-透射法, 测量了 α 石英以及相变为 β 石英的纵波速度. 弹性纵波穿过单晶 α 石英的方向为平行结晶轴 X 方向. 实验结果表明, 随温度升高, α 石英的纵波速度开始非线性降低, 之后, 快速升高. 这一现象是由于 α - β 石英相变引起的. 依据晶体对称性与弹性参数的关系确定了 α 石英的弹性参数(C_{11}), 及其随温度和压力的变化关系. 同时获得了 β 石英的弹性参数(C_{11}). 实验证实, 测量 α - β 石英相变时的纵波速度, 不仅是确定 α - β 石英相变温度和压力的一种方法, 也是校正高压腔体温度和压力的有力手段.

关键词 0.7~1.8 GPa 室温~1120℃ 纵波速度 弹性参数 α - β 石英相变

石英是地壳中最常见的矿物. 常压下它在 573℃ 由 α 石英相变为 β 石英. 由于石英在地质和工程技术上都具有重要的作用, 不同学科领域的科学家们对石英进行了深入研究^[1~6]. 然而, 令人吃惊的是, 在高温同时高压下进行石英弹性性质的研究却不多见^[7~9]. Kern 在 0.2~0.7 GPa 和最高温度 700℃ 条件下, 研究了单晶石英和含石英岩石的弹性波速度^[7], Zhang 等在 0.7 GPa, 室温~1000℃ 条件下, Gao 等在 0.54 GPa, 室温~1000℃ 条件下, 研究了含石英岩石的纵波速度^[8,9]. 他们均发现, 在一定压力下, 随温度升高, 单晶石英或含石英的岩石弹性波速度出现先降低, 后升高的异常变化, 纵波速度的变化更为明显. 这被解释为 α - β 石英相变引起的^[8,9]. 但还没有人在高温同时高压(压力 > 0.7 GPa)的条件下, 研究 SiO_2 的弹性性质. 为此, 我们利用脉冲反射-透射法, 在 0.7~1.8 GPa, 室温~1120℃ 条件下, 以 α 石英为实验初始样品, 测量了 α 石英(平行结晶轴 X 的样品)的纵波速度, 确定了 α 石英纵波速度随温度和压力的变化关系, 及弹性参数(C_{11}). 通过与前人资料对比, 认为 SiO_2

纵波速度的转折点对应着 α - β 石英相变, 同时依据晶体对称性与弹性参数的关系, 获得了高压下 β 石英的弹性参数(C_{11}).

1 样品和方法

实验所用样品为在 $\Phi 130$ 高压釜内, 利用水热合成法生长的单晶 α 石英. 其生长的压力为 0.1 GPa, 温度 $(350 \pm 30)^\circ\text{C}$, 生长时间 30~50 d. 依据 α 石英单晶形态进行晶体定向, 磨制直径为 12 mm, 高为 6.0 mm 的平行石英结晶轴 X 的圆柱.

实验在中国科学院地球化学研究所深部物质实验室的 YJ-3000 吨压力机的多顶砧波速测量装置进行^[10]. 样品室中心的温度采用 $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ -Pt 热电偶标定, 温度测量误差 $< \pm 5^\circ\text{C}$, 压力采用铜熔融曲线及 α 石英-柯石英相变方法标定^[11], 压力测量误差 $< 1.5\%$. 样品组装如图 1. 样品为 α 石英单晶, 两端采用叶蜡石为缓冲棒.

超声波发射仪采用汕头超声电子仪器厂生产的 CTS-220A 型超声探伤仪, 并联使用 Tek 公司生产的 TDS784A 数字示波器来接收反射和透射的超声

2001-09-24 收稿, 2001-11-22 收修改稿

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 10032040)和国家自然科学基金(批准号: 49902020)资助

E-mail: wengezhou@sina.com

波脉冲. 实验时先用透射法测定超声脉冲在上下两个换能器之间传播的总的走时 t , 再利用反射法, 分别测定上换能器到上缓冲棒与样品上界面的来回走时 t_1 , 以及下换能器到下缓冲棒与样品下界面的来回走时 t_2 , 于是可以得到超声脉冲在样品中的走时 $t_s = t - t_1/2 - t_2/2$ (图1). 利用 α 石英的热膨胀及高压下压缩特性来校正样品的长度 (L)^[12~15], 这样就可以计算出岩石的纵波速度 (v_p): $v_p = L/t_s$. 其测量相对误差小于 1.5%^[10].

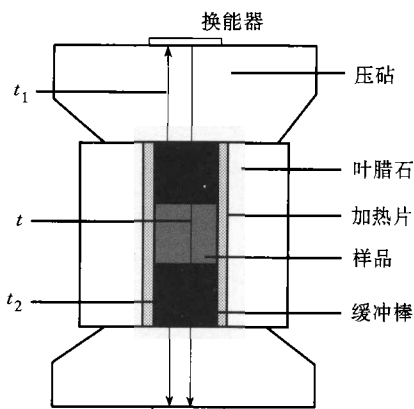


图1 实验样品组装

2 结果

图2给出了 0.7~1.8 GPa, 室温~1120℃ 条件下, 平行石英结晶轴 X 方向的纵波速度 (v_p) 随温度的变化趋势: 纵波速度开始随温度升高而非线性降低, 之后, 随温度升高, 纵波速度反而快速升高. 这一变化趋势与常压下 α - β 石英相变过程中的纵波速度变化趋势相同^[16~18], 因此, 纵波速度最小值

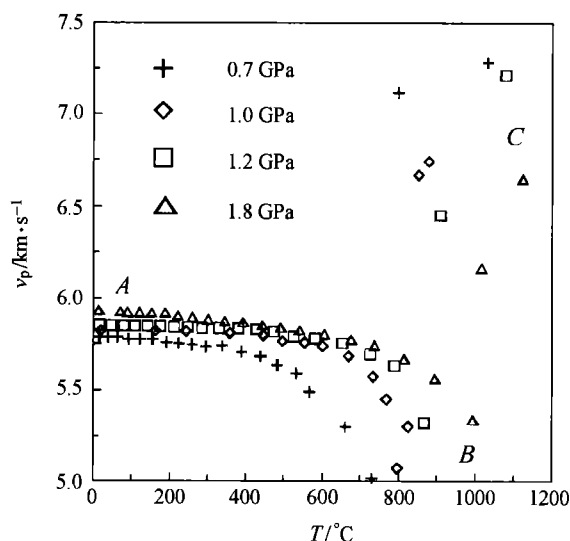


图2 0.7~1.8 GPa 压力下 SiO_2 随温度的变化趋势

对应的温度就是 α - β 石英相变温度. 这说明, α - β 石英相变是引起 SiO_2 纵波速度异常变化的主要原因.

依据 α - β 石英相变前后纵波速度的不同变化, 将每一条 v_p - T 曲线划分为两部分: α - β 石英相变前为 AB 段, α - β 石英相变后为 BC 段 (图2). 用二次多项式拟合 AB 段远离 α - β 石英相变温度区的数据点, 所得结果列入表1.

表1 高压下 α 石英的纵波速度与温度的关系

P/GPa	v_p - T 关系式 ($v_p/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$, $T/^\circ\text{C}$)	适用的温度区间 / $^\circ\text{C}$
0.7	$v_p = 5.78229 + 5.81778 \times 10^{-5} \times T - 6.79784 \times 10^{-7} \times T^2$	15~483
1.0	$v_p = 5.81169 + 1.90194 \times 10^{-4} \times T - 5.3426 \times 10^{-7} \times T^2$	15~670
1.2	$v_p = 5.8398 + 1.41996 \times 10^{-4} \times T - 4.33655 \times 10^{-7} \times T^2$	15~726
1.8	$v_p = 5.93403 - 7.06559 \times 10^{-5} \times T - 2.44642 \times 10^{-7} \times T^2$	15~815

3 讨论

3.1 高压下 α - β 石英相变温度

已有相当多的学者测量过高压下 α - β 石英相变温度 (图3)^[19~23]. 总体上来说, 本次实验的结果与 Shen 等^[19]、Mirwald 等^[20]、Koster 等^[22] 的结果比较接近, 而与 Gibson 等^[24]、Yoder 等^[25]、Cohen 等^[21]、Coe 等^[23] 的结果相差比较大 (图3). 采用的实验样品不同, 以及测量过程中温度间隔不够密, 可能是造成本次实验结果与前人结果不完全一致的主要原因. 这说明: (1) 高压下测量 α - β 石英相变时的纵波速度, 是确定 α - β 石英相变温度的一种可行的方法. (2) 可以利用 α - β 石英相变来校正高压设备的温度压力.

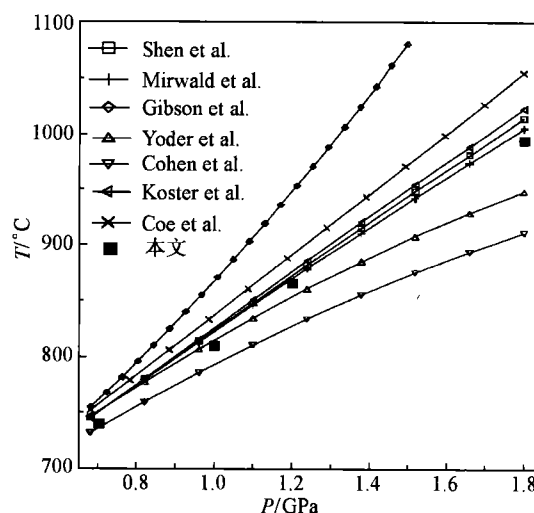


图3 α - β 石英相变的温度压力

依据 SiO_2 热膨胀及高压压缩性质^[12~15], 计算高压下 SiO_2 的密度(表 2), 就可以获得, 高压下 α 石英的弹性参数 C_{11} (表 2). 当发生 α - β 石英相变时, 三方晶系的 α 石英变为六方晶系的 β 石英, α 石英的 X 轴不再是 β 石英的 X 轴^[28], 但对于六方晶系的晶体来说, 垂直于 Z 轴的平面内, 弹性波的传播在各个方向上是等效的^[26, 27]. 因此, 由 α 石英得到的纵波速度与弹性参数关系, 仍然适用于 β 石英, 即在 β 石英中, 方程式(1)仍然成立. 这样就可以获得高压下 β 石英的弹性参数 C_{11} (表 2).

$$\nu_p = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \quad (1)$$

其中 C_{11} 为弹性劲度(弹性参数), ρ 为密度. 依据实验测量的平行 α 石英结晶轴 X 方向的纵波速度,

表 2 0.7~1.8 GPa, 15~1120℃ 条件下 α 和 β 石英的密度 ($\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、纵波速度 ($v_p/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$) 和弹性参数 (C_{11}/GPa)

α 石英															
0.7 GPa				1.0 GPa				1.2 GPa				1.8 GPa			
$T/^{\circ}\text{C}$	ρ	ν_p	C_{11}	$T/^{\circ}\text{C}$	ρ	ν_p	C_{11}	$T/^{\circ}\text{C}$	ρ	ν_p	C_{11}	$T/^{\circ}\text{C}$	ρ	ν_p	C_{11}
17	2.652	5.769	88.25	20	2.653	5.797	89.17	15	2.653	5.825	90.03	15	2.654	5.902	92.45
39	2.652	5.768	88.22	163	2.652	5.797	89.14	47	2.653	5.821	89.91	71	2.654	5.898	92.33
62	2.652	5.767	88.19	242	2.651	5.796	89.10	79	2.653	5.820	89.89	90	2.654	5.896	92.26
93	2.649	5.763	87.96	359	2.650	5.787	88.74	109	2.653	5.820	89.86	121	2.654	5.894	92.20
123	2.648	5.759	87.81	447	2.648	5.776	88.34	143	2.652	5.820	89.81	153	2.654	5.892	92.15
156	2.647	5.757	87.72	496	2.646	5.744	87.31	176	2.652	5.819	89.77	188	2.653	5.890	92.05
191	2.647	5.746	87.38	554	2.644	5.737	87.03	212	2.652	5.816	89.67	222	2.653	5.878	91.66
225	2.647	5.742	87.26	602	2.643	5.718	86.40	249	2.652	5.814	89.62	261	2.653	5.868	91.32
260	2.647	5.735	87.06	670	2.641	5.665	84.75	286	2.651	5.812	89.57	301	2.653	5.857	91.01
297	2.646	5.725	86.74	734	2.638	5.551	81.29	330	2.651	5.812	89.54	345	2.653	5.848	90.73
338	2.646	5.722	86.63	768	2.637	5.431	77.77	381	2.651	5.809	89.47	394	2.653	5.840	90.49
390	2.646	5.692	85.74	797	2.637	5.053	67.33	429	2.651	5.807	89.41	445	2.653	5.827	90.04
439	2.646	5.667	84.99					474	2.650	5.791	88.90	492	2.652	5.815	89.68
484	2.646	5.621	83.60					526	2.650	5.767	88.15	542	2.652	5.799	89.20
534	2.645	5.575	82.21					581	2.650	5.757	87.86	607	2.652	5.780	88.60
567	2.645	5.473	79.22					654	2.649	5.733	87.08	677	2.652	5.749	87.65
662	2.644	5.281	73.74					727	2.649	5.767	85.36	737	2.652	5.719	86.74
731	2.637	5.005	65.98					788	2.649	5.609	83.39	815	2.652	5.647	84.55
								866	2.648	5.304	74.53	895	2.650	5.542	81.39
												993	2.645	5.324	74.98
β 石英															
799	2.631	7.103	132.72	824	2.635	5.280	73.47	909	2.647	6.427	109.39	1016	2.644	6.148	99.97
1033	2.617	7.266	138.14	851	2.629	6.648	116.17	1080	2.646	7.192	136.89	1120	2.643	6.632	116.25
				878	2.627	6.721	118.66								

McSkimin 等^[29]在常温高压下, 测量过 α 石英的弹性参数及其随压力的变化. 依据 McSkimin 给出的数据, 可以计算常温高压下 α 石英的弹性参数. 所得结果与本次实验结果(C_{11})非常吻合(图 4).

Ohno 在常压高温条件下, 测量了 α 石英的弹性参数^[17]. 如果假设高温条件下, α 石英的压缩性与常温条件下相同, 那么, 可以利用 Ohno 的实验数据, 计算出高温高压条件下 α 石英的弹性参数 (图 5). 从图 5 可以看出, $P = 1.2 \text{ GPa}$, 温度低于 526°C 时, 实验测量值与计算值相当一致, 当温度大于 526°C 时, 实验测量值与计算值差别很大. $P = 0.7, 1.0, 1.8 \text{ GPa}$ 时, 情况类似. 这说明, 只能利用常压高温条件下, 低温段的 α 石英弹性参数, 推测高压低温段的 α 石英弹性参数.

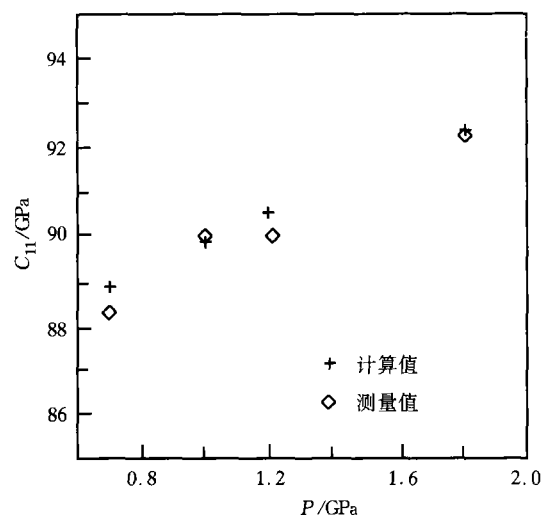


图4 常温高压下, α 石英弹性参数 C_{11} 测量值与计算值的对比

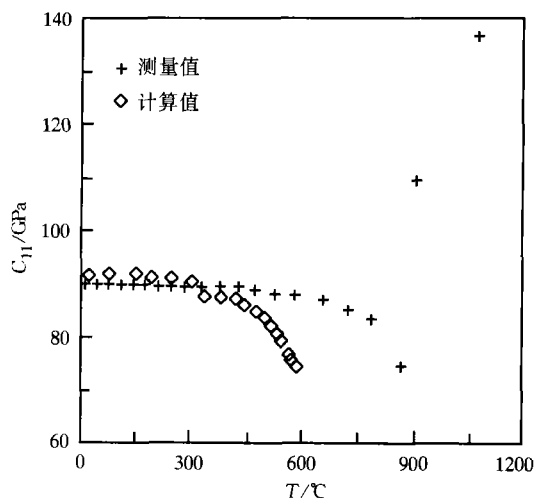


图5 1.2 GPa 条件下, α 石英的弹性参数 C_{11} 随温度的变化

4 结论

0.7~1.8 GPa, 室温~1120°C 条件下, 随温度升高, SiO_2 的纵波速度开始非线性降低, 之后, 快速升高, α - β 石英相变是引起这一异常变化的主要原因. 利用这一现象不仅可以确定 α - β 石英相变的温度和压力, 也可以校正高压设备的温度压力. 另一方面, α 和 β 石英的弹性参数(C_{11}), 在 α - β 石英相变点附近也显示异常变化. 因此, 利用常压高温条件下 α 石英的弹性参数, 难以推测高温高压条件下 α 石英的弹性参数.

参考文献

- 1 Heaney P J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. In: Heaney P J, et al. eds. Silica physical behavior, geochemistry and materials applications. Reviews in Mineralogy, 1994, 29: 1
- 2 Andraut D, et al. Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. Science, 1998, 282: 720
- 3 Hemingway B S, et al. Heat capacity and thermodynamic properties for coesite and jadeite, reexamination of the quartz-coesite equilibrium boundary. American Mineralogist, 1998, 83: 409
- 4 Badro J, et al. Melting and pressure-induced amorphization of quartz. Euro Phys Lett, 1998, 42: 643
- 5 Badro J, et al. Numerical simulation of alpha-quartz under nonhydrostatic compression: Memory glass and five-coordinated crystalline phases. Phys Rev Lett, 1996, 76 (5): 772
- 6 Gregorianz E, et al. High-pressure elasticity of α -quartz: Instability and ferroelastic transition. Phys Rev Lett, 2000, 84: 3117
- 7 Kern H. Effect of high-low quartz transition on compressional and shear wave velocities in rocks under high pressure. Phys Chem Mineral, 1979, 4: 161
- 8 Gao Ping, et al. An experimental study on wave velocities in rocks from the Yanhuai basin and its geological implications. Seismology and Geology, 1997, 19(3): 259

- 9 Zhang Younan, et al. Investigation into compressional wave velocities in quartzite at high temperature and pressures. Scientia Geologica Sinica, 1994, 3(1): 91
- 10 Liu Yonggang, et al. A new method for experimental determination of compressional velocities in rocks and minerals at high-pressure. Chin Phys Lett, 2000, 17(12): 924
- 11 Xu J, et al. Measurements of ultrasonic wave velocities at high temperature and high pressure for window glass, pyrophyllite, and kimberlite up to 1400°C and 5. 5GPa. High Temperature-High Pressure, 1994, 26: 375
- 12 Carpenter M A, et al. Calibration of excess thermodynamic properties and elastic constant variations associated with the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition in quartz. American Mineralogist, 1998, 83(1): 2
- 13 Olinger B, et al. The compression of α quartz. J Geophys Res, 1976, 81(32): 5711
- 14 Jorgensen J D. Compression mechanisms in α -quartz structures— SiO_2 and GeO_2 . J Appl Phy, 1978, 48(11): 5473
- 15 Levien L, et al. Structure and elastic properties of quartz at pressure. American Mineralogist, 1980, 65: 920
- 16 Höchli U T. Ultrasonic investigation of the first-order α - β phase transition in quartz. Solid State Communications, 1970, 8: 1487
- 17 Ohno I. Temperature variation of elastic properties of α quartz up to the α - β transition. Journal of Physics of the Earth, 1995, 43: 157
- 18 Unoki H, et al. Brillouin-scattering study of sound velocity of quartz at α - β transition. In: Eisenmenger W, et al. eds. Phonon Scattering in Condensed Matter. Berlin: Springer Series in Solid State Sciences, Vol 51, 1984. 292
- 19 Shen A H, et al. The α - β quartz transition at high temperatures and pressures in a diamond-anvil cell by laser interferometry. American Mineralogist, 1993, 78: 694
- 20 Mirwald P W, et al. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600 and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO_2 component on the low quartz-coesite transition. J Geophys Res, 1980, 85: 6983
- 21 Cohen L H. High-low quartz inversion: Determination to 35 kilobars. J Geophys Res, 1967, 72(16): 4245
- 22 Koster van Groos A F, et al. The high-low quartz transition up to 10 kilobars pressure. Journal of Geology, 1973, 81: 717
- 23 Coe R S, et al. The α - β inversion in quartz: a coherent phase transition under nonhydrostatic stress. J Geophys Res. 1969, 74: 4921
- 24 Gibson R E. The influence of pressure on the high-low inversion of quartz. Journal of Physical Chemistry, 1928, 32: 1197
- 25 Yoder H S Jr. High-low quartz inversion up to 10000 bars. Transactions, American Geophysical Union, 1950, 31: 827
- 26 陈 纲, 等. 晶体物理学基础. 北京: 科学出版社, 1992. 591
- 27 Auld B A. Acoustic Fields in Solids, Volume I. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1973. 383~410
- 28 Heaney P J, et al. Observation of the α - β phase transition in quartz: A review of imaging and diffraction studies and some new results. American Mineralogist, 1991, 76: 1018
- 29 McSkimin H J, et al. Elastic moduli of quartz hydrostatic pressure at 25 and -195. 8°C. J Appl Phy, 1965, 36(5): 1624