

大别山石榴石中的柯石英包裹体模型化分析

丁晓坤, 孟大维

(中国地质大学测试中心, 湖北 武汉 430074)

【摘要】 在大别山超高压变质带中发现的柯石英多数已经完全退变为聚晶石英, 并伴随着包裹它的外层基质的破裂现象, 通过对这一现象的分析可以揭示变质岩形成的一些历史信息。在透射电子显微镜(TEM)下可以观察到石榴石-柯石英包裹体分为石榴石基质层, 退变石英层和柯石英层, 以此建立一个三层复合球模型。基质石榴石层的 $p-T$ 轨迹可以看成与已知的外界变质岩轨迹一样, 而内部石英和柯石英层在基质发生破裂前可看成降压降温的生长退变过程, 这一体积增大过程最终导致石榴石层的破裂。模型根据已知的大别山变质岩的温度变化速率, 计算出石榴石-柯石英包体的发生破裂的温度条件, 并模拟柯石英不同退变程度所对应的不同路径, 从而得出变质岩不同的抬升路径。

【关键词】 柯石英; 退变; 结晶; 生长率; 变质岩

中图分类号: P619.24⁺4 文献标识码: A

文章编号: 1001-6872(2003)04-0038-04

迄今为止, 地质学家们在世界几个超高压变质地带的天然岩石中陆续发现了不少含柯石英及其假象的包裹体^[1~3], 基质大多是石榴石、锆石及少量蓝晶石和绿辉石。柯石英作为它们的包裹体有 3 种存在方式: 第一种情况是普遍存在于基质中的柯石英晶体全部退化为多晶形石英聚合体。由于退变引起体积增大, 形成基质石榴石的放射状裂纹。第二种情况是柯石英部分退变。退变石英在柯晶粒边缘均匀结晶, 基质同样也发生径向裂纹。第三, 还有少量在锆石、石榴石包体中的柯石英晶粒保存完整。

由于折射率不同, 电镜下观察柯石英与石英的区别很明显, 退变质石英中观察到有明显的位错交

结, 发育有丰富的位错, 但在柯石英中的位错密度较低。在柯石英与退变石英界面处的电子衍射图也显示了两者的晶胞参数。柯石英晶体属单斜晶系, 常压下具有假六方的晶胞尺寸 (SiO_2 , $a = 0.716 \text{ nm}$, $b = 1.239 \text{ nm}$, $c = 0.716 \text{ nm}$, $\beta = 120^\circ$; 空间群为 $C2/c$), 但柯石英结构中没有三/六元环或三/六次螺旋轴^[4]。

1 石榴石-柯石英包裹体的弹性球模型的建立

以石榴石-柯石英包裹体样品为例作柯石英退

变的三层复合球模型(图 1)。由显微照片(图 1A)可以观察到:对于部分退变的柯石英,退变石英聚集在

残留柯石英晶粒周围呈较均匀的成核结晶状,石榴石的径向断裂也沿四周分布均匀,据此可推测柯石

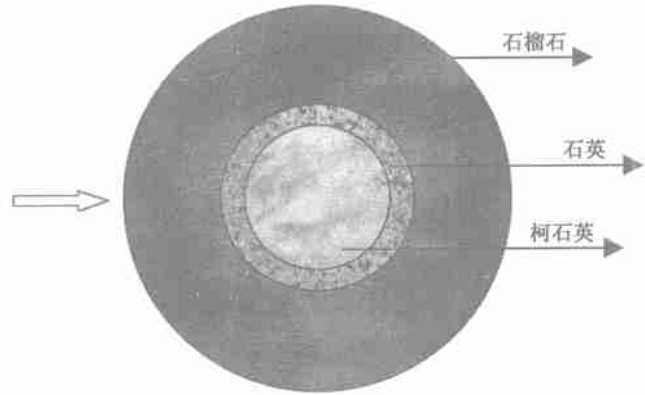


图 1 大别山石榴石-柯石英包裹体在透射电子显微镜下的图像及其模拟示意图

Fig. 1 The transmission electron microscope photomicrograph of coesite inclusion in garnet and the sketch map of simulation

英晶粒边缘的石英结晶生长条件大致相同。故取一均匀球形作为退变前的柯石英模型,将石榴石基质作为一个空心球包裹柯石英球。模型中分别将柯石英球层、石英球层、石榴石球层的初始半径定为 $R_c(0) = 10^{-4} \text{ m}$, $R_q(0) = 10^{-4} \text{ m}$, $R_g(0) = 10^{-2} \text{ m}$ 。石英的生长可以形成包裹体内部高压,包裹体的温度会随外界导热而降低。计算温度从 $1\ 000 \text{ K} \sim 700 \text{ K}$ 范围,由于柯石英包裹体内部存在有不同程度的过压,柯石英在未退变的情况下内压小于 $0.05 \text{ GPa}^{[5]}$,模型的初始内压可以不考虑。

2.4 GPa。

结晶生长的石英层半径应达到:

$$\Delta R_Q = 3 \frac{1 + 0.093 \beta R_0 - 3}{1 - \beta R_0} \approx 0.338 \times 10^{-4} \text{ m} (R_0 = 10^{-4} \text{ m})$$

此外,还必须考虑外界温度和压强条件的变化引起的晶体弹性变化是否可能导致石榴石层的破裂。由于基质石榴石随外围的高压或超高压变质岩一起折返,其温度会从 $1\ 200 \text{ K}$ 降至地面温度(常温),压强从形成时的 $2.5 \text{ GPa} \sim 3 \text{ GPa}$ 降至大气压。当外界压强减小时,石榴石层会沿径向扩伸,体积会变大,但对内部包含有柯石英球体的空心体积没有影响,也不会增加内部压力。当温度降低时,石榴石层沿径向收缩,体积变小,同时引起内部包含柯石英球的体积变小。设内部半径的变化 $\Delta S = \beta \Delta R_c(0)$ (β 表示石榴石的线膨胀率,取为 $5.31 \times 10^{-6} / \text{K}$),当温度降低 900 K 时由上式可计算出径向位移减少 $\Delta S = 3.717 \times 10^{-7} \text{ m}$,引起的体积减小 $\Delta V \leq 6.002 \times 10^{-14} \text{ m}^3$,对内部的增压作用 $\Delta p \leq 0.542 \text{ GPa}$ 。由于导致石榴石球层发生破裂的内部压强要达到 2.4 GPa ,所以温度的变化对内部的影响也可忽略。由此可以推断外界变质岩的温度和压强的变化并不是导致石榴石球层的破裂的直接原因,只可能是柯石英退变所引起的体积增加导致内部压强变大,石榴石承受过压而发生破裂。

2 基质石榴石层产生破裂的条件

随变质岩的抬升,包裹体的压力和温度降低,柯石英向石英退变。由于相变导致体积膨胀,包裹体内部的压力逐渐高于外部压力,当内外压力差达到 $\Delta p = 2.4 \text{ GPa}$ 时,石榴石层发生胀裂^[6]。由于高压高温条件下石英(α)和柯石英的摩尔体积比为 $22.68/20.75$ (约为 1.093)^[7],在柯石英向石英的退变过程中体积增加,石榴石内部的压强也随着增加。当柯石英退变到一定量时内部压强达到 2.4 GPa ,在此内压下石榴石层发生破裂。设此时柯石英退变率为 ϵ 则:

$$(1.093 - 1) \epsilon U / U$$

式中 U 石英的体模量,取 $37.8 \text{ GPa}^{[12]}$; $\Delta p =$

3 石英层的生长

随着柯石英的退化,石英沿裂纹或位错成核并开始重结晶生长,形成聚晶。由于在柯石英晶粒表面处退变石英成核所需要的能量小于其在内部成核所需的能量,故柯石英的退变被认为是首先从表面开始。即退变石英先在柯石英表面成核,并开始生长结为石英晶体,如此又使柯石英邻近表面的内部结构遭到破坏,促进石英继续成核并生长。假定柯石英在 T_0 K 时开始发生退变,则石英球层半径的生长可用以下方程表示:

$$\Delta R_Q = \int_{t(T_0)}^{t(700)} X dt$$

积分时间是从不同的起始温度到温度降为 700 K 为止,其中, X 表示石英的径向生长率,公式为^[8]:

$$X = K_0 T \left\{ 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_R}{RT}\right) \right\} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

式中:常数 $K_0 = 0.185$; Q ·生长活性能,取值 243 kJ/mol; $R = 8.31$ J/(mol·K) (气体常数); ΔG_R ·柯石英-石英在 $p_0 = 2.5$ GPa, $\bullet = 1100$ K \rightarrow 700 K 时相变的平均摩尔自由能(取平均值是因为 ΔG_R 变化并不大), $\Delta G_R = 854.872$ J。

由于 Mosenfelder J L 和 Bohlen S R 在实验室所用的柯石英是高温高压下用石英玻璃在 24 h 内合成,测得柯石英晶体内的氢氧根含量的平均水平达到 $294 \pm 111/10^6$ Si,但天然形成的柯石英晶粒中却未测出氢氧根^[10]。柯石英晶体结构中的氢氧根缺陷也是退变石英及易成核和生长的位置,考虑到样品位错密度的差异将石英层生长半径表示为:

$$\Delta R_Q = \frac{1}{n} \int_{t(T_0)}^{t(700)} X dt = \frac{1}{n} \times \left[\prod_{i=1}^N \left\{ K_0 T_{i-1} \right\} \times \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{RT_{i-1}}\right) \right\} \exp\left(\frac{-Q}{RT_{i-1}}\right) \right]$$

其中 n 为合成柯石英和天然柯石英的位错密度比值, $n = 300$ 。

4 结论分析

游振东等对大别山超高压变质带的研究中发现大别山温度变化速度取值范围从 0.2 K/Ma 到 6.5 K/Ma^[11]。在模拟时取较快的变化率 5 K/Ma,若取温度间隔为 5 K,则 $\Delta t = 10^6$ a,从 1000 K 到 700 K 需要计算 60 次。所得结果如图 2。

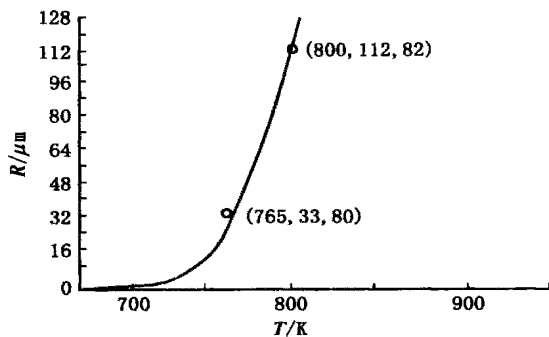


图 2 不同退变初始温度下的石英层半径增量(计算到 700 K 为止)

Fig. 2 The morement of the radius on quartz ring is computed from different initial temperature to 700 K

根据石榴石发生破裂时石英所达到的生长半径,由图 3 可知柯石英退变的起始温度至少为 765 K,当初始温度为 800 K 时柯石英已经完全退变为

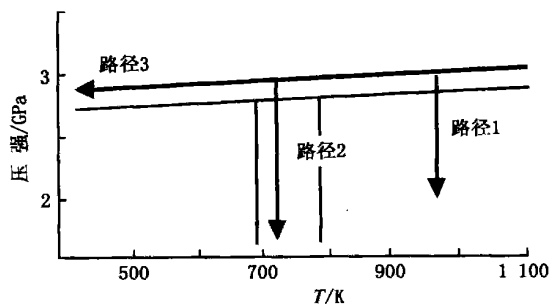


图 3 柯石英相变图

路径 1 对应柯石英完全退变为石英的轨迹,退变的初始温度大于 800 K;路径 2 对应柯石英部分退变的情况,初始温度介于 700 K 到 800 K 之间。路径 3 对应柯石英无退变情况下的温度和压强轨迹

Fig. 3 Phuse diagram of coesite

石英晶体。而当初始退变温度低于 700 K 后石英生长几乎停止,柯石英晶体很可能在内部高压的作用下得以保存。显然,退变程度不同,它的退变的温度和压强轨迹也不同。在柯石英的相变图(图 3)所示。柯石英总是作为包裹体发现于变质岩中,因而柯石英的退变轨迹也反映了变质岩的抬升轨迹,这对于研究超高压变质带的俯冲与抬升有重要的意义。

关于柯石英的退变机理较为广泛的观点是认为由于外部温度和压强条件的变化,特别是在变质岩的快速抬生期间柯石英晶体结构失稳向石英相转变。近来有人提出内部结构水的观点^[5]。但实验观察到天然柯石英样品中没有水的存在^[10],实验表明:在高温下无论是外部水的渗入或是内部结构水的渗出都可以导致柯石英的迅速退变,柯石英不可能有

残余^[8],因此水只可能在退变后期进入包裹体。柯石英退变的发生应由成核生长机理来解释,压强和温

度的下降使得柯石英处于亚稳态,温度起伏导致柯石英退变形核并生长为石英微晶。

参考文献

- [1] Schmadicke E. Quartz pseudomorphs after coesite in eclogites from the Saxoman Erzgebirge[J]. *Eur J Mineral*, 1991, 3:231-238.
- [2] Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the West Alps: A first record and some consequences[J]. *Contributions to Mineralogy*, 1984, 86:107-118.
- [3] Wang X, Liu J, Mao H K. Coesite-bearing eclogite from the Diabie Mountain in central China[J]. *J Metamorph Geol*, 1989, 11:575-588.
- [4] 孟大维,韩郁菁.天然柯石英-石英及其相间界面过渡带的超微结构[J]. *电子显微学报*, 2000, 19(4):487-488.
- [5] Ye K, Liu J B, Cong B, *et al*. Overpressures induced by coesite-quartz transition in zircon[J]. *American mineralogist*, 2001, 86:151-155.
- [6] Gillet P, Ingrin J, Chopin C. Coesite in subducted continental crustal: P-T history deduced from an elastic model[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 70:426-436.
- [7] 陈丰,林传易,等. *矿物物理学概论*[M].北京:科学出版社,1995,396.
- [8] Mosenfelder J L, Bohlen S R. Kinetics of the coesite to quartz transformation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 153:133-147.
- [9] Helgeson H C, Delany J M, Nesbitt H W, *et al*. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals[J]. *American Journal of Science*, 1978, 278A, 1.
- [10] Mosenfelder J L. Pressure Dependence of Hydroxyl Solubility in Coesite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000, 27(9):610-617.
- [11] 游振东,韩郁菁,扬巍然,等. *东秦岭大别高压超高压变质带*[M].北京:中国地质大学出版社,1998,24-28.
- [11] You Zhengdong, Han Yujing, Yang Weiran, *et al*. The high-pressure and ultra-high-pressure metamorphic belt in the east Qinling and DaBie mountains, China[J]. *China University of Geosciences press*, 1998, 2:428.
- [12] TaDao NishYama Kinetic modeling of the coesite-quartz transition in an elastic field and its implication for the exhumation of ultrahigh-pressure metamorphic rocks[J]. *The Island Arc*, 1998, 7:70-81.

ANALYSIS OF MODEL FOR GARNET-COESITE INCLUSION IN DABIE MOUNTAINS, CHINA

DING Xiao-kun, MENG Da-wei

(*Test Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*)

Abstract: Coesites are found as inclusions in garnet and other metamorphic minerals in DaBie Mountains. Most of them have transformed into quartz, partially or all. Radial fractures occurs in the garnet shell and some information may be discovered about the history of metamorphic rocks. By use of transmission electron microscope we found that the sample is composed of garnet, quartz and coesite, so the present paper built a three-shelled composite sphere model under state $p = 0.05 \text{ GPa}$ $T = 1\ 000 \text{ K} \rightarrow 700 \text{ K}$ to compute the transition of coesite. By giving crystal growth formulas and pressure condition of rupture in garnet the radius of quartz sphere depending on temperature was calculated. By implying the temperature rate of 5 K/Ma in Dabie mountain we concluded that the transformation of coesite began at 765 K . At last we draw the different track of transion for different transformation rate.

Key words: coesite; transition; crystallization; growth rate; metamorphic rock