文章编号：1000-5773(2006)02-0163-09

地表柯石英的实验室模拟合成及其形成机制的研究*

刘曙娥[1,2]，许大鹏[1]，刘晓梅[1,2]，苏文辉[1,4]，
薛燕峰[1]，孙敬姝[1,2]

(1. 吉林大学稀土固体物理研究中心，吉林长春 130023；
2. 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，黑龙江哈尔滨 150001；
3. 中国科学院国际材料物理中心，辽宁沈阳 110015；
4. 中国高等科学技术中心(世界实验室)，北京 100080)

摘要：静高压合成柯石英的压力和温度的实验条件是提出地球板块折返假说的基础，然而，静高压没有反映局部碰撞和剪切应力的因素。考虑这些因素，提出了一种利用高能机械球磨与静高压相结合的、可以模拟地表柯石英合成的实验室研究方法，发现了一种由机械碰撞引起的 α-石英中间亚稳相，其静高压致晶化成柯石英的条件为 3.0 GPa、923 K、$<$1.0 min。如果沿袭传统的板块折返假设，对应此条件的板块俯冲深度应比 Jr. L. Coes 的结果浅 20 km。发现了 10 s 量级的柯石英的短时间快速合成现象。由本方法合成的柯石英的 Raman 峰，涵盖了以前得到的天然柯石英和人工合成的柯石英的 Raman 信息。阐明了由本方法合成的柯石英在地质科学上的涵义，并提出了另一种可能的地表柯石英形成机制。

关键词：石英-柯石英；高能机械球磨；静高压；地球板块折返；Raman 谱
中图分类号：O613.7；O521 **文献标识码**：A

1 引 言

在地球板块碰撞造山带的地表中发现有柯石英，如何在实验室中进行地表柯石英的模拟合成研究，它是如何形成的，一直是人们长期关注的重要基础问题。根据静高压下由 α-石英到柯石英的转变实验[1]，人们猜测，地表柯石英是在地球板块首先俯冲入约 90 km 的上地幔，然后再折返回地表的过程中形成的，提出这种地球板块折返假说[2-5]，目的是为了解释地球板块造山带地表中存在柯石英的事实[6-11]。50 多年来，人们把地表柯石英的研究一直看作是认识地球板块折返运动的“窗口”。在实验室中，开展了许多有关用静高压高温合成柯石英的研究[12-15]，包括合成柯石英原材料的起始状态影响的研究[16-19]。虽然地球板块折返假说受到一些质疑，但是由于缺乏合适的可以直接检验这种柯石英形成机制的方法，迄今，板块折返仍然是形成地表柯石英的唯一解释。然而必须指出，由静高压和动力学碰撞所产生的压力之间存在很大的差别。对后一情况，压力既有正压力也有切应力，压力和温度有明显的局域性和不均匀性，以及作用时间的不连续性。而对于前一情况，压力是静水压的或者是准静水压的，因此主要是更加均匀的正压应力，并有持续的作用时间。地球板块折返假设只考虑了板块俯冲入上地幔

* **收稿日期**：2005-01-18；**修回日期**：2005-04-25
基金项目：国家自然科学基金(10374022)
作者简介：刘曙娥(1977—)，女，博士研究生，主要从事高压合成研究.
通讯作者：苏文辉(1936—)，男，教授，博士生导师，从事极端条件凝聚态物理学和无机材料合成物理与化学研究.
E-mail：suwenhui@hit.edu.cn

后处于静高压环境，而未考虑到俯冲前板块的碰撞和俯冲过程中的碰撞。我们曾研究过机械球磨(MBM)的作用[20-23]。在高能 MBM 的过程中，由钢球碰撞所产生的局域高压和局域高温可分别达到 3.0～6.0 GPa[20-23]和 600～900 K，或者更高(1 750 K)[21]，而且由于具有三维的微小振动，钢球间的高速碰撞既会产生正压应力也会产生剪切应力。对比地球板块碰撞和 MBM 碰撞可以发现，虽然地球的板块碰撞和实验室中的 MBM 碰撞在空间和碰撞速度上有很大的差异，其具体的碰撞方式也不尽相同，但是，二者的温度和压力(包括正压和剪切应力)具有的局域性和剪切应力具有重要的作用是其共同的特点。通过它们的相似性，可以把这两种看起来似乎很不相同和没有关联的碰撞现象相互联系起来。根据其共同性，MBM 可以用来研究地表柯石英的模拟合成，而根据其差异性，MBM 也可以用来研究地球板块的久远年代的动力学碰撞。因此，引入高能 MBM，作为一种工具用来研究 α-SiO_2 到柯石英的转变，模拟地表柯石英的合成是一个非常有兴趣和十分重要的研究课题。

2 起始材料与研究方法

起始材料为 α-石英粉末，纯度为 99.0%，粒度为 505.8 nm，占 99.6%。研究方法：将 α-石英起始粉末材料、直径为 5～15 mm 的钢球放入充有氩气氛的不锈钢球磨罐中。粉末材料为 10 g，钢球重量为 150 g，其比值为 1∶15。球磨罐的旋转速度为 750 r/min。具有高能转速的 GN-2 型机械振动球磨机用来作机械球磨处理。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 0.4 s。

用 Belt-式两面顶压机进行静高压合成研究，参见文献[24-25]，测温测压方法见文献[26]，样品组装图见文献[19]。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}。用偏光显微镜进行合成柯石英样品的显微形貌观察。

3 结果与讨论

在本实验中，当研究 α-石英到柯石英的转变时，都利用高能机械球磨方法对 α-石英粉末起始材料进行预处理。当机械球磨时间 t_{mil}=10 h 时，α-石英粉末起始材料开始非晶化。t_{mil}=15 h 时，产生部分非晶化，随后，当 t_{mil}=20 h 时，大部分非晶化，当 t_{mil}=40 h 时，全部非晶化(见图 1)。

对那些经过 t_{mil}=60～250 h 机械球磨的 α-石英起始材料的 XRD 谱，与经过 t_{mil}=40 h 球磨样品的衍射谱相似，即均处非晶态，无 MBM 导致的晶化产物产生。如机械球磨的速度从 750 r/min 增加到 800 r/min，则达到完全非晶化的 t_{mil} 减少到 10 h。这种由 MBM 碰撞导致的 α-SiO_2 的起始非晶化条件，与加热引起的条件(1 480 K，常压)，或静高压引起的条件(9.8 GPa，573 K)有很大的不同(见文献[27])。

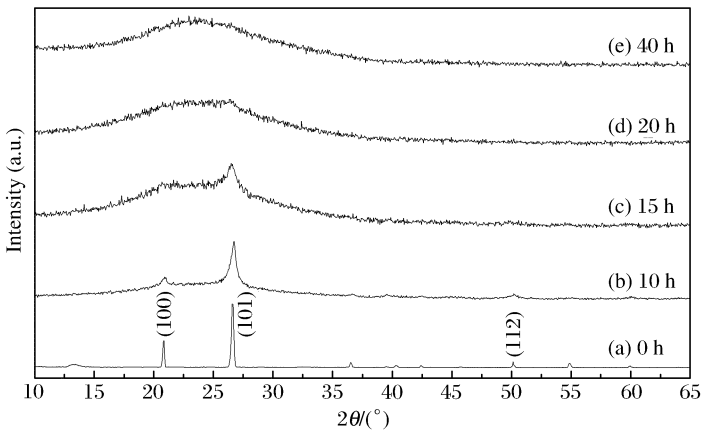


图 1 α-石英起始粉末经高能机械球磨预处理后的 XRD 谱
((a) α-石英起始粉末(六方系，a=0.4913 nm，c=0.5405 nm)的 XRD 谱，(b)，(c)，(d)，(e)分别为 α-石英起始粉末经过高能机械球磨预处理 10、15、20、40 h 后的 XRD 谱)

Fig. 1 The XRD patterns of initial α-quartz powder after being pre-treated by high-energy mechanical ball milling
((a) XRD pattern of the initial α-quartz powder(hexagonal, a=0.4913 nm, c=0.5405 nm, (b), (c), (d), and (e) were the XRD patterns of initial α-quartz powder after being pre-treated by high energy MBM for t_{mil}=10, 15, 20, 40 h, respectively)

利用高能 MBM 预处理过的 α-石英非晶粉末,在静高压高温条件下研究其非晶的晶化现象。从 α-SiO_2非晶的压致晶化产物 XRD 谱(图 2),出乎意料地看到,α-石英非晶的静高压晶化产物柯石英只出现在有限的 t_{mil}范围内,超过这个范围,即使延长球磨时间也不形成柯石英。对于未经球磨处理的 t_{mil}= 0 h的 α-石英,在静高压(4.0 GPa、923 K、30 min)条件的作用下其结构不发生改变。对于 t_{mil}= 15 h 的情况,形成单相的柯石英;对于 t_{mil}=25 h,主相为柯石英;对于 t_{mil}=35 h,α-石英和柯石英共存;对于 t_{mil}=40 h,为 α-石英,伴有少量的 $FeSiO_3$。这说明这里存在一个球磨时间的阈值区间:10 h <t_{mil}< 40 h。我们曾用激光粒度分析仪测量了 MBM 处理后的 α-石英粉末的粒度分布(图 3)。晶粒粒度与 t_{mil}的关系,与 X 射线小角散射所测的结果定性上一致,同柯石英与 t_{mil}的关系之间也存有相似的变化,然而,尚没有发现 MBM 处理后的粉末粒度与晶化产物柯石英之间的本质联系。

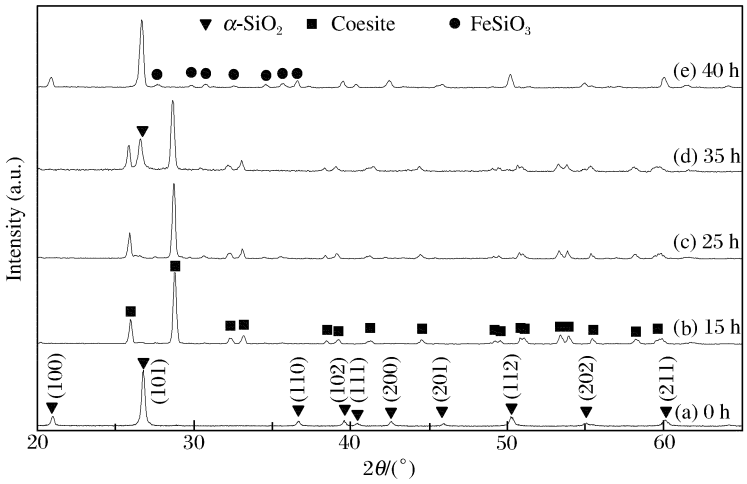


图 2　经不同机械球磨时间 t_{mil}预处理后的 α-石英起始粉末在 4.0 GPa、923 K、30 min 条件下的静高压合成产物的 XRD 谱

Fig. 2　The XRD patterns of high static pressure products synthesized under 4.0 GPa, 923 K, 30 min for initial α-quartz powder pre-treated at different t_{mil}

由于 Raman 谱对晶态结构具有"指纹"鉴别的作用[28-31],因此我们利用这种方法来研究上述的经 MBM 处理后的 α-石英非晶粉末。由图 4 的 Raman 谱可见,当 α-石英粉末经机械球磨导致非晶化的过程中,在 t_{mil}=0～40 h 的区间内,产生了一种可由 484 cm^{-1}、603 cm^{-1}、962 cm^{-1}Raman 峰所表征的中间亚稳相。当 t_{mil}=15 h 时,亚稳相的谱线强度最大,然后随 t_{mil}的增加逐渐减弱,最后,当 t_{mil}=40 h 时,完全消失。从亚稳相的形成和消失的过程,很容易理解图 4 和图 5 中柯石英只产生在 t_{mil}=15～35 h 区间内、而不出现在 t_{mil}=0 h 和 40 h 条件的现象。机械球磨过程 α-石英中间亚稳相的产生,是 α-石英非晶的高压晶化成柯石英的先决条件。如 α-石英起始粉末用低能机械球磨预处理,则不出现 α-石英的中间亚稳相,从而,也不会形成柯石英,即便是利用与前面相同的静高压条件进行后处理。

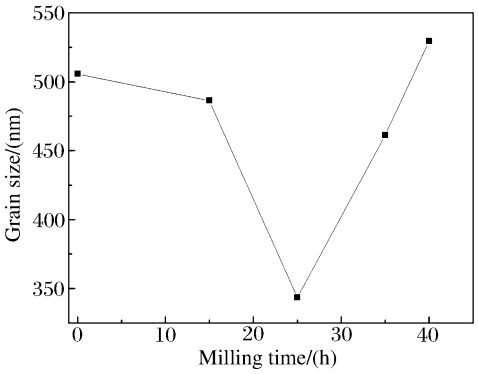


图 3　晶粒尺寸与机械球磨时间 t_{mil}的关系

Fig. 3　The relationship of grain sizes with t_{mil} (t_{mil}=0, 15, 25, 35, 40 h)

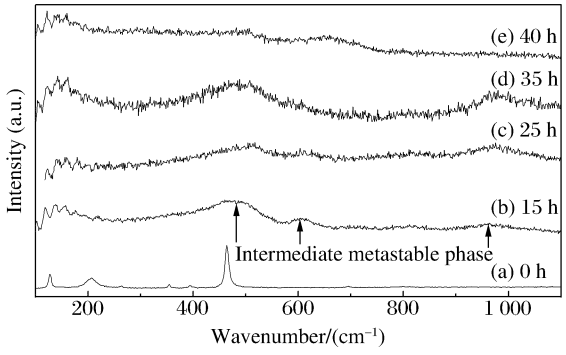


图 4　α-石英起始粉末经过不同球磨时间 t_{mil}处理后转变成 α-石英非晶粉末的 Raman 谱

Fig. 4　The Raman spectra of α-quartz amorphous powder for initial α-quartz powder pretreated at different t_{mil}

图 5 Raman 谱的指认结果列于表 1 中。将本方法合成的柯石英的 Raman 谱与已发现的地表天然柯石英和 Mirwald[12] 合成的柯石英的 Raman 谱的比较结果列于表 2 中。令人感兴趣的是,本方法合成的柯石英的 Raman 谱峰的数量,包含了天然的和过去人工高压合成的柯石英的谱峰数量,本结果是迄今为止获得的最完全的柯石英 Raman 谱。本研究结果比在意大利[6] 和挪威[7] 发现的柯石英多一条谱线,与在中国[9,10] 和南非[8] 发现的柯石英一般多。然而,有 5 条谱线,是 Mirwald[12] 合成的柯石英所没有的。相应地,从正交偏光显微照片(图 6)也可以看到,本研究的柯石英照片与那些天然柯石英的照片极其相似。这些重要结果可以证明,尽管地球的板块碰撞和实验室中的 MBM 碰撞在空间和碰撞速度上有很大的差异,其具体的碰撞方式也不尽相同,但是,由于抓住了两类碰撞现象的相似的本质,考虑了局域动压和切应力,所以获得了比前人不考虑这些因素而只考虑静高压的方法更加完善更接近实际的结果;同时也可以证明,利用高能机械球磨方法对 α-石英起始粉末进行预处理,是一种在实验室模拟地表柯石英合成的简单有效的物理方法,所合成的柯石英与已发现的地表柯石英非常相似。

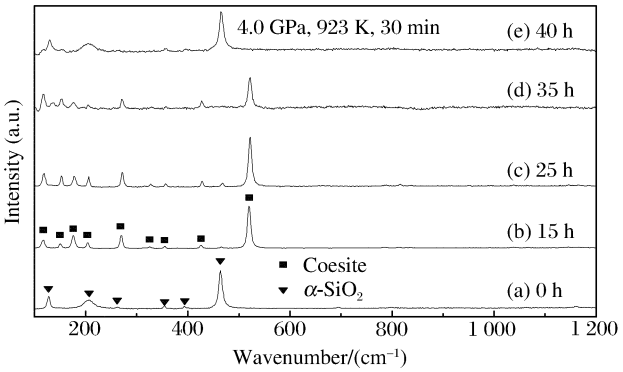


图 5 α-石英非晶的静高压致晶化产物的 Raman 谱

Fig. 5 The Raman spectra of high static pressure-induced crystallization products of α-quartz amorphous

表 1 α-石英非晶的压致晶化产物 Raman 谱的峰位 (cm^{-1}) 和指认

Table 1 The peak positions (cm^{-1}) and their assignments of Raman spectra for pressure-induced crystallization products of amorphous α-quartz

α-quartz	t_{mil}/(h)				Assignment	Raman vibration mode
	15	25	35	40		
	117	119	117		Coesite	B_g
127				129	α-SiO_2	E
	151	152	152		Coesite	A_g
	177	178	177		Coesite	B_g
206	205	206	205	206	Coesite+α-SiO_2	A_1+E
263				266	α-SiO_2	E
	270	271	270		Coesite	B_g
	326	326	329		Coesite	A_g+B_g
356	356	356	356	358	Coesite+α-SiO_2	A_g+A_1
394				396	α-SiO_2	E
	426	428	427		Coesite	B_g
463	467	467		465	α-SiO_2	A_1
	520	522	522		Coesite	B_g

Note: A_g, B_g, A_1, E see Ref. [28-31].

上述所列的静高压合成柯石英的典型结果是在 4.0 GPa、923 K、30 min 条件下获得的。我们曾仔细地研究了静高压力和合成时间对合成产物的影响。利用存有中间亚稳相的 t_{mil}=15 h 的 α-石英非晶粉末作为研究对象,静高压合成结果表明,在 923 K 下,静高压只要达到 3.0 GPa(图 7),就可以获得单相的,或者接近单相的柯石英,这里给出了合成柯石英的临界静高压力,低于此压力,就不形成柯石英。在 3.0 GPa、923 K 条件下,合成时间从 1 min 到 60 min,α-石英非晶粉末的晶化产物均是较纯的单斜柯

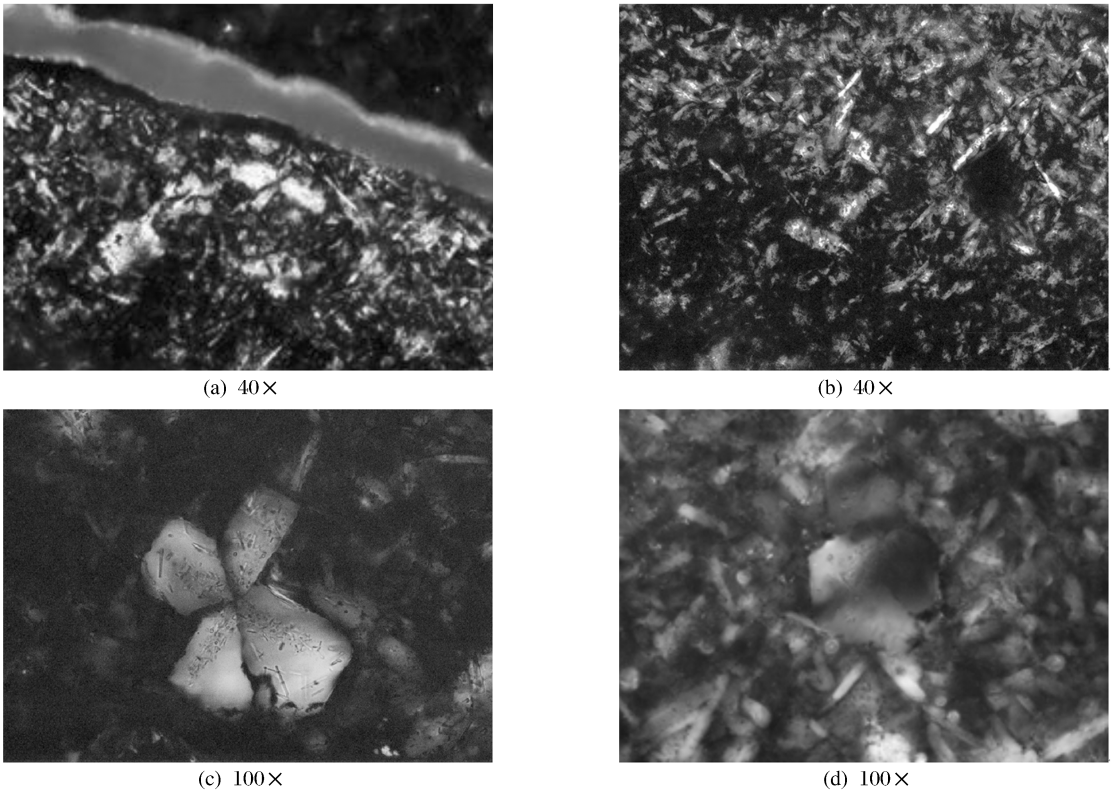
石英(a=0.717 nm,b=1.238 nm,c=0.717 nm,β=120°,见图 8)。因此,经过高能机械球磨预处理后,柯石英的合成条件(3.0 GPa、923 K、1 min)比通常的(3.5～6.0 GPa、1 273～1 473 K、2～48 h)合成条件范围,如 Coes L. Jr. 所发表的(3.5 GPa、773～1073 K、15 h)[1]低很多,其中特别是所需的合成时间短很多。这可以归因于由高能机械球磨碰撞所产生的切应力和正应力导致的局域高压(3.0～6.0 GPa)和局域高温(600～900 K,或者更高)及其所产生的中间亚稳相。容易合成柯石英的压力温度条件是本研究获得的另一个重要结果。

表 2　本工作合成的柯石英的 Raman 谱峰位置(cm^{-1}) 同天然柯石英和 Mirwald[12] 合成的柯石英的谱峰位置的比较

Table 2　Comparison of Raman peak positions (cm^{-1}) for coesite synthesized in this paper to that of natural coesite and synthesized by Mirwald[12]

Intensity	Natural coesite				synthetic coesite	
	Italy	Norway	China	South Africa	Mirwald	This work
Strong	118	118	118	117	117	117
Middle	151	150	151	151	—	151
Strong	177	177	177	177	177	177
Middle	205	204	205	205	—	205
Strong	271	270	271	271	270	270
Weak	—	326	326	326	—	326
Middle	356	355	356	356	—	356
Middle	427	—	426	425	—	426
	466	466	466	466	465	467
Strong	521	521	521	521	520	520

Note: The Raman peak positions for the synthesized coesite by Mirwald and the natural coesite found in Italy[6], Norway[7], and South Africa[8] are given in Ref. [28]; China[10] in Ref. [29].



(a) 40×　(b) 40×　(c) 100×　(d) 100×

图 6　用本方法合成的柯石英的正交偏光显微照片

Fig. 6　The crossed polarized micrographs of the coesite synthesized by the method in this paper(Coesite, white colour)

从本工作柯石英的合成条件看，其压力与温度(3.0 GPa 和 923 K)比文献[1]的压力和温度(3.5 GPa 和 773～1 073 K)低的事实看，作为一种可能的地表柯石英的形成机制，如果沿袭传统的板块折返假说，这里的合成压力和温度比过去的条件低[1]，所推测的板块俯冲深度和地表柯石英的出产深度应比过去推测的浅约 20 km。结果说明，高能 MBM 的预处理，相当于考虑到俯冲前板块的碰撞和俯冲过程中的碰撞效果，“浅俯冲”机制也是可能的。

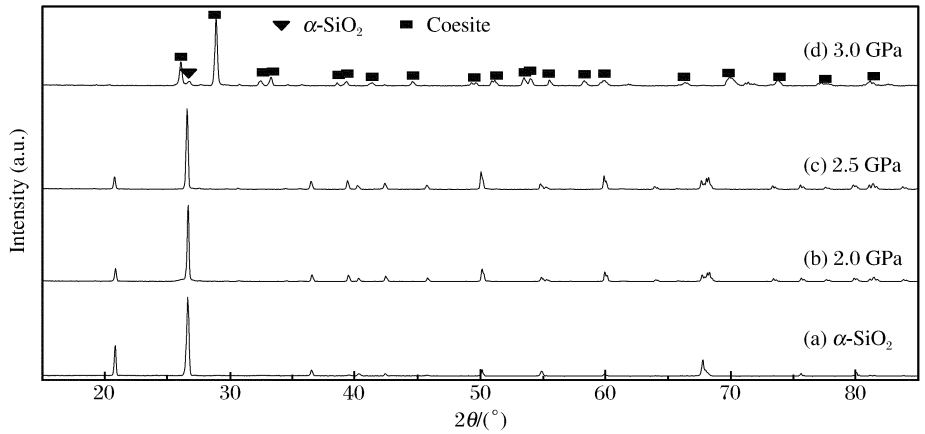


图 7 对 $t_{mil}=0$ h 的 α-SiO_2(a)和在 923 K、60 min 条件下压力分别为 2.0 GPa(b)、2.5 GPa(c)、3.0 GPa(d)，$t_{mil}=15$ h 原料的合成产物的 XRD 谱

Fig. 7 The XRD patterns of the α-SiO_2 for the $t_{mil}=0$ h(a), and the products synthesized under 923 K, 60 min, and 2.0 GPa(b), 2.5 GPa(c), 3.0 GPa(d), for the $t_{mil}=15$ h

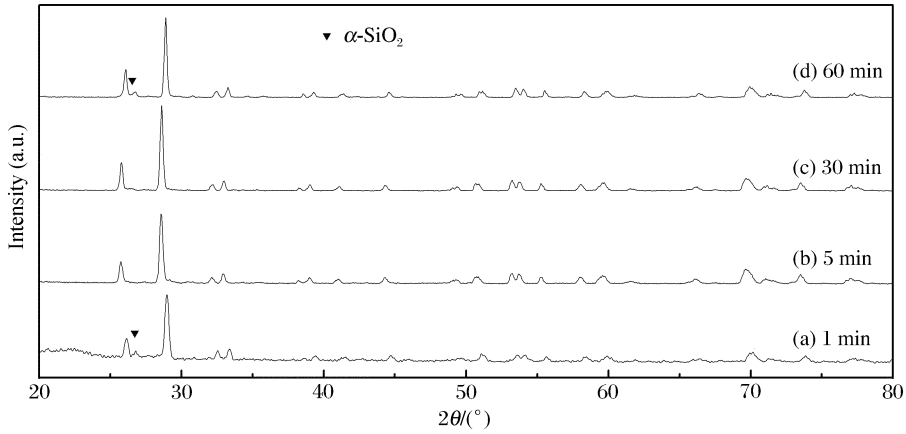


图 8 在 3.0 GPa、923 K 和不同的保压保温时间下合成产物的 XRD 谱

(α-SiO_2 起始粉末的机械球磨预处理时间 $t_{mil}=15$ h)

Fig. 8 The XRD patterns of products synthesized under 3.0 GPa, 923 K, and different time of maintaining pressure and temperature

(The initial α-SiO_2 powder was pre-treated after $t_{mil}=15$ h)

令人惊奇的是，对于 $t_{mil}=15$ h 的 α-石英非晶粉末，在 3.0 GPa、923 K 的条件下，当保温保压时间小于 1 min 时，甚至无需任何保压保温时间，只要样品经历了升压升温至 3.0 GPa 和 923 K 的过程(约需几秒到几十秒)，都能获得相当数量的柯石英 (可超过 50 %)。这样，当考虑了局域动压和切应力的作用，采用高能 MBM 的预处理后，柯石英的静高压形成条件变成(3.0 GPa、923 K、<1 min)的“快速”合成的条件。10 s 量级的合成时间比过去单纯用静高压合成时间(几小时，如文献[1]的 15 h)短很多，但比陨石冲击时间(ms)、爆炸冲击波时间(μs)[32]和激光激波作用时间(ns)[33-34]长很多。因此，考虑了局域动压和切应力的作用，引入高能 MBM 的预处理，柯石英由长时间的慢速合成变成了短时间的快速合成，使长时间的“静高压变质作用”向短时间的“冲击变质作用”转变。高能 MBM 预处理结合静高压

的方式提供了一种介乎“静高压变质作用”和“冲击变质作用”的中间过渡态。本工作有关短时间“快速”形成柯石英重要现象的发现,可以给地质科学一个启示,在地球板块造山带的地表中,在那些经历了板块碰撞并产生了 α-石英的中间亚稳相的地方,当它和来自地球内部的强地震波和或其它应力(压力 $p \geqslant 3.0$ GPa,而温度约 923 K)发生瞬间(10 s 量级)相互作用,或者遭遇到更加合适的板块碰撞后,都有可能形成柯石英。实际上,如文献[35]所分析的,在特殊的条件下,即使和来自地球内部的弱地震波和/或其它较小的应力(压力 $p \ll 3.0$ GPa)发生瞬间(10 s 量级)相互作用,地表柯石英也有可能形成。因此,引入高能机械球磨预处理,所需的柯石英合成时间大大变短,预示着通过地震波作用等的新途径形成地表柯石英的机制是可能的。

4　结　语

考虑到高能机械球磨碰撞和地球板块间碰撞二者的碰撞局域性的共同特点,采用了 α-石英粉末起始材料的高能机械球磨预处理,结合静高压,提出了一种模拟地表柯石英的实验室研究 α-石英非晶晶化的方法,发现了一种可由 484 cm^{-1}、603 cm^{-1}、962 cm^{-1} Raman 峰所表征的 α-石英的新中间亚稳相,它是由钢球碰撞产生的局域高压和局域高温以及剪切应力作用下形成的。亚稳相的存在是柯石英为何很容易在 3.0 GPa、923 K 和小于 1 min 的条件下合成的结构上的原因。如果沿袭传统的地球板块折返假说,亚稳相的存在使得从 α-石英到柯石英转变的压力温度临界值降低,因此在地表中发现的柯石英出产的深度比原来认为的深度浅 20 km 左右是有可能的。

10 s 量级的短时间快速合成柯石英现象的发现,有重要的意义。在那些经历了板块碰撞并产生了 α-石英的中间亚稳相的地方,可以通过与来自地球内部的地震波和或其它应力发生瞬间(10 s 量级)相互作用,或者遭遇到更加合适的板块碰撞,而形成柯石英。实际上,地表存在柯石英的事实,只是证明地球板块折返假说成立的一种必要条件,而不是充分条件。我们认为,还存在另一类与板块折返假说不同的可能的地表柯石英形成机制。模拟地表柯石英的研究,可以追溯久远年代地球板块的碰撞动力学过程,以及寻找某些地震的历史记录。

感谢吉林大学地球物理科学院刘俊来教授及其同事帮助进行正交偏光显微观测。

References:

[1] Coes L Jr. A New Dense Crystalline Silica [J]. Science, 1953, 118: 131-132.

[2] Hsu K J. Exhumation of High-Pressure Metamorphic Rocks [J]. Geology, 1991, 19: 107-110.

[3] Okay A I, Sengor A M C. Evidence for Intracontinental Thrust-Related Exhumation of the Ultra-High-Pressure Rocks in China [J]. Geology, 1992, 20: 411-414.

[4] Liou J G R. High-Pressure Minerals from Deeply Subducted Metamorphic Rocks [A]. //Hemley R J. Reviews in Mineralogy (Vol 37). Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics & Chemistry of the Earth's Deep Interior [C]. Washington D C, 1998: 33-85.

[5] Coleman R G, Wang X. Ultrahigh Pressure Metamorphism [M]. Cambridge: Cambridge Univ Press, 1995.

[6] Chopin C. Coesite and Pure Pyrope in High-Grad Blueschists of the Western Alps—A First Record and Some Consequences [J]. Contrib Mineral Petrol, 1984, 86: 107-118.

[7] Smith D C. Coesite in Clinopyroxene in the Caledonides and Its Implications for Geodynamics [J]. Nature, 1984, 310: 641-644.

[8] Caby R. Precambrian Coesite from North Mali—First Record and Implications for Plate-Tectonics in the Trans-Saxaran Segment of the Pan-African Belt [J]. Eur J Mineral, 1994, 6: 235-244.

[9] Wang X, Lion J G, Mao H K. Coesite-Bearing Eclogite from the Dabie Mountains in Central China [J]. Geology, 1989, 17: 1085-1088.

[10] Liou J G, Zhang R Y. Occurrences of Intergranular Coesite in Ultra-High-Pressure Rocks from the Sulu Region, Eastern China: Implications for Lack of Fluid During Exhumation [J]. Amer Mineral, 1996, 81: 1217-1221.

[11] O'Brien P J, Law R, Trelar P J. The Subduction and Exhumation History of the Indian Plate During Himalayan Collision: Evidence from Rare Eclogites [R]. Bayerisches Forschungsinstitut für Experimentlle Geochemie und Geophysik Universitat Bayeuth Annual Report, 1998: 75-76.

[12] Mirwald P W, Massonne H J. The Low-High Quartz and Quartz-Coesite Transition to 40 kbar between 600 ℃ and 1600 ℃ 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.

[13] Bohlen S R, Boettcher A L. The Quartz Coesite Transformation: A Precise Determination and the Effects of Other Components [J]. J Geophys Res, 1982, 87(B8): 7073-7078.

[14] Bose K, Ganguly J. Quartz-Coesite Transition Revisited: Reversed Experimental Determination at 500～1000 ℃ and Retrieved Thermochemical Properties [J]. Am Mineral, 1995, 80: 231-238.

[15] Renner J, Zerbian A, Stöckhert B. Microstructures of Synthetic Polycrystalline Coesite Aggregates. The Effect of Pressure, Temperature, and Time [J]. Lithos, 1997, 41: 169-184.

[16] Kato M. Synthesis of Coesite from Ultra Fine Particles [J]. Japn J Appl Phys, 1975, 14(2): 181-183.

[17] Liu X Y, Su W H, Wang Y F. Transformation of ZSM-5 to ZSM-11 Zeolite under High Pressure [J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1992, 12: 902-903.

[18] Liu X Y, Su W H, Wang Y F. Transformation of MFI to β-Quartz and Coesite under High Pressure and High Temperature [J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1993, 11: 891-892.

[19] Liu X Y. Transformation of ZSM-5 Zeolite under High Pressure and High Temperature [J]. Science in China(B), 1994, 37(9): 1054-1062.

[20] Yao B. Mechanism of Mechanical Crystallization of Amorphous Fe-Mo-Si-B Alloy [J]. J Appl Phys, 2001, 90(3): 1650-1654.

[21] Liu L. Thermodynamic Mechanisms of Mechanical Crystallization of Amorphous Fe-N Alloy [J]. J Alloy Comp, 2002, 333: 202-206.

[22] Yao B. Effect of Local Pressure on the Crystallization Product of Amorphous Alloys Induced by Mechanical Milling [J]. J Non-Cryst Sol, 2000, 277: 91-97.

[23] Yao B, Liu L, Su W H. Formation of Cubic C-B-N by Crystallization of Nano-Amorphous Solid at Atmosphere [J]. J Mater Res, 1998, 13(7): 1753-1756.

[24] Su W H. Mössbauer Effect Used to Study Rare-Earth Oxides Synthesized by a High-Pressure Method [J]. Phys Rev B, L988, 37(1): 35-37.

[25] Li L P. Valence Characteristics and Structural Stabilities of the Electrolyte Solid Solutions $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$ (RE= Eu, Tb) by High Temperature and High Pressure [J]. Chem Mater, 2000, 12: 2567-2574.

[26] Su W H. An Investigation of the Effect of High Pressure on the Synthesis of $LaLnO_3$ Compounds [J]. Physica, 1986, 139/140B: 661-663.

[27] Richet P. Superheating, Melting and Vitrification Through Decompression of High-Pressure Minerals [J]. Nature, 1988, 331: 56-58.

[28] Boyer H. Raman Microprobe (RMP) Determinations of Natural and Synthetic Coesite [J]. Phys and Chem Minerals, 1985, 12: 45-48.

[29] Xu P C. Raman Study of High-Pressure Metamorphic Coesite in the Central China [J]. Geology Science of the North-Western China, 1992, 13(2): 111-119.

[30] Sharma S K, Mammone J F, Nicol M F. Raman Investigation of Ring Configurations in Vitrous Silica [J]. Nature, 1981, 292: 140-141.

[31] Williams Q. High Pressure Infrared Spectra of α-Quartz, Coesite, Stishovite, and Silica Glass [J]. J Geophys Res, 1993, 98(12): 22157-22170.

[32] Jerry W. Shock-Wave Compression of Quartz [J]. J Appl Phys, 1962, 33(3): 922-937.

[33] de Resse'guier T, Berterretche P, Hallouin M, et al. Structural Transformations in Laser Shock-Loaded Quartz [J]. J Appl Phys, 2003, 94(3): 2123-2129.

[34] Swift Damian C, Tierney IV Thomas E, Kopp Roger A, et al. Shock Pressures Induced in Condensed Matter by Laser Ablation [J]. Phys Rev E, 2004, 69: 036406-9.

[35] Su W H,Liu S E,Xu D P,et al. A New Way of Transformation from α-Quartz to Coesite [J]. Progress in Natural Science,2005,15(10):1217-1222. (in Chinese)
苏文辉,刘曙娥,许大鹏,等. 一种由 α-石英到柯石英转变的新途径 [J]. 自然科学进展,2005,15(10):1217-1222.

Modelling Synthesis in Laboratory of Coesite in the Earth's Crust and Its Formation Mechanism

LIU Shu-E[1,2], XU Da-Peng[1], LIU Xiao-Mei[1,2], SU Wen-Hui[1,4], XUE Yan-Feng[1], SUN Jing-Shu[1,2]

(1. *Center for Rare-Earth Solid State Physics, Jilin University, Changchun* 130023, *China*;
2. *Center for the Condensed-Matter Science and Technology, Harbin Institute of Technology, and Key Laboratory of Condensed-Matter Science and Technology, Heilongjiang Provincial Universities, Harbin* 150001, *China*;
3. *International Center for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang* 110015, *China*;
4. *Center for Condensed Matter and Radiation Physics, China Center of Advanced Science and Technology (World Laboratory), Beijing* 100080, *China*)

Abstract: The factors of collision and shear stress in the coesite formation has not been considered in the condition of high static pressure that was the base of the hypothesis of subduction-return of slab in the Earth. After considered these factors, a laboratory method of combining the high-energy mechanical ball milling (HEMBM) and high static pressure was suggested in this paper for modelling synthesis of coesite in the Earth's crust. A mechanical collision-induced intermediate phase of α-quartz has been discovered. Its condition of easily crystallizing into coesite induced by high static pressure is 3.0 GPa, 932 K, and $<$ 1.0 min. The Raman peaks for the coesite synthesized by the present method have covered over the all information of those natural and synthesized coesite obtained before. This implicated that the coesite in the Earth's crust and subduction-return of slab maybe not come from as deep as common accepted value because of its lower pressure 3.0 GPa than that suggested by Jr. L. Coes. However, according to the fact discovered in this paper that the coesite could be synthesized under a condition of very short time (about 10 s) by the high static pressure after pre-treated of HEMBM, the intermediate phase of α-quartz could be transformed into coesite instantaneously by the interaction of an earthquake wave and/or stress. Therefore we suggest some other possible formation mechanisms for coesite in the Earth's crust and show that the coesite in the Earth's crust could record some information about the collision dynamics of plates and an earthquake wave.

Key words: quartz-coesite; high-energy mechanical ball milling; high static pressure; Raman spectroscopy; subduction-return of slab