

## 石榴子石族矿物状态方程研究进展\*

范大伟<sup>1</sup> 李博<sup>1,2</sup> 陈伟<sup>3</sup> 许金贵<sup>1,2</sup> 匡云倩<sup>1,2</sup> 叶之琳<sup>1,2</sup> 周文戈<sup>1</sup> 谢鸿森<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 贵州建设职业技术学院, 贵州 贵阳 551400)

**摘要:** 石榴子石是重要的造岩矿物, 是上地幔、地幔转换带以及(超)高压变质岩中最重要的造岩矿物之一, 研究其状态方程对于约束地球内部物质组成和状态、正确理解大洋岩石圈俯冲板块和地幔动力学过程具有重要意义。文中综述了20世纪70年代以来石榴子石  $p$ - $V$  (压强-晶胞体积) 和  $p$ - $V$ - $T$  (压强-晶胞体积-温度) 状态方程的研究进展, 重点讨论高温高压条件下石榴子石的稳定性以及组分变化和含水对热弹性参数的影响。最后简略概括石榴子石状态方程研究存在的问题, 并指出发展方向。

**关键词:** 高温高压; 状态方程; 石榴子石; 上地幔; 过渡带

**中图分类号:** O521.2 **文献标识码:** A

地球内部是一个复杂的高温高压系统, 不同深度的物质组成及其物理化学性质是当前地球科学研究的主要内容之一。对于进一步揭示地球内部的物质成分、结构和动力学过程至关重要<sup>[1]</sup>。比较深部地球物理特性和不同矿物组合的物理化学性质, 是限定和估计地球内部状态和成分的最重要方法<sup>[2]</sup>。压力和温度作为热力学的两个基本参数, 对地球深部物质的存在状态和性质变化具有重要影响。因此, 原位高温高压实验研究是了解地球深部物质组成、状态、性质及其演化的不可替代手段<sup>[3]</sup>。

石榴子石是上地幔、地幔转换带以及(超)高压变质岩中最重要的造岩矿物之一。这里以上地幔岩石为例予以说明。野外基性岩中地幔橄榄岩包体研究显示, 上地幔由上至下可能主要由斜长石二辉橄榄岩、尖晶石二辉橄榄岩和石榴子石二辉橄榄岩组成<sup>[4]</sup>。在不同的地温梯度条件下, 尖晶石二辉橄榄岩与石榴子石二辉橄榄岩的界线在80~110 km, 因此在上地幔下部厚度超过300 km的范围内石榴子石都是重要的组成矿物。另外, 已有的高温高压岩石实验也表明, 石榴子石是目前公认的两个地幔岩模型(Pyrolite模型和Eclogite模型)的重要组成矿物<sup>[5-10]</sup>, 如图1所示。在Pyrolite模型中, 石榴子石的体积分数随深度的增加而逐渐增大, 由上地幔80~110 km处约10%增加到过渡带顶部约25%。而在Eclogite模型中, 石榴子石的体积分数更高, 并且随着深度的增加, 体积分数急剧增大, 由上地幔80~110 km处约30%增加到过渡带顶部约85%。因此, 无论是野外还是实验研究都表明石榴子石是上地幔重要的组成矿物。需要指出的是, 近年来的研究还发现, 在较高的压力(高于14 GPa)条件下, 辉石矿物和石榴子石矿物呈完全固溶体序列, 随着压力的增大, 辉石矿物将逐步相变为高压相石榴子石矿物——超硅石榴子石(Majorite,  $MgSiO_3$ )<sup>[11]</sup>, 因此石榴子石也是地幔过渡带的主要组成矿物。

\* 收稿日期: 2017-06-23; 修回日期: 2017-07-07

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB18010401); 国家自然科学基金(41274105, 41374107, U1632112); 中国科学院“西部之光”人才培养引进计划“西部青年学者”A类项目; 中国科学院青年创新促进会专项基金

作者简介: 范大伟(1982-), 男, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事高温高压矿物物理研究。

E-mail: fandawei@vip.gyig.ac.cn

通信作者: 周文戈(1967-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事高温高压岩石、矿物物性研究。

E-mail: zhouwenge@vip.gyig.ac.cn

矿物  $p$ - $V$ - $T$  状态方程反映了高温高压条件下矿物的晶胞体积 ( $V$ ) 与温度 ( $T$ )、压力 ( $p$ ) 之间的关系。通过矿物的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程可以了解矿物在高温高压下的结构、弹性、密度等性质<sup>[1]</sup>。状态方程结果可以与地球物理测量结果进行对比, 从而对地球深部的结构状态、物质组成和地质作用过程进行限制, 同时也为理论计算提供基础数据。作为常见的造岩矿物, 以及上地幔、地幔转换带和大洋岩石圈俯冲板块的重要组成矿物<sup>[12-15]</sup>, 石榴子石的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程研究对约束上地幔的状态和成分以及正确理解大洋岩石圈俯冲板块和地幔动力学过程具有重要意义。

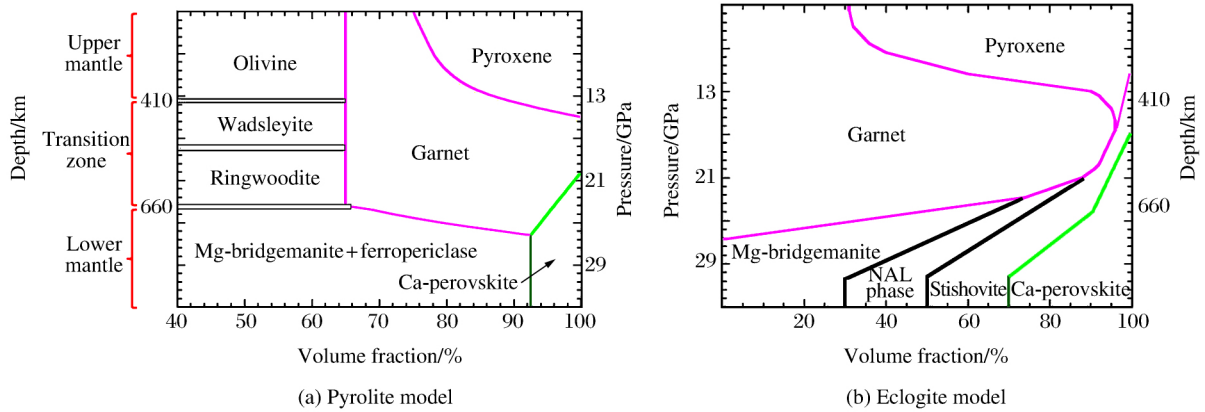


图 1 上地幔和过渡带在地幔岩模型( Pyrolite 模型和 Eclogite 模型) 中的矿物组成( 根据文献 [10] 修改)

Fig. 1 Mineral composition of the upper mantle and transition zone in pyrolite models including Pyrolitic model and Eclogite model ( modified from Ref. [10] )

本文较系统地总结前人对石榴子石系列矿物状态方程的研究成果, 主要包括钙系列和铝系列石榴子石矿物的  $p$ - $V$ / $p$ - $V$ - $T$  状态方程研究, 分析组分和含水对石榴子石矿物状态方程参数的影响, 总结石榴子石状态方程研究中存在的问题, 并给出研究展望, 以期对今后石榴子石系列矿物状态方程研究有所帮助。需要指出的是, 本文中所归纳总结的研究成果仅针对通过 X 射线衍射 ( X-Ray Diffraction, XRD ) 技术获得的石榴子石系列矿物状态方程研究结果, 其他实验方法 ( 如布里渊散射、弹性波速测量等 ) 获得的研究结果不在本文的讨论范围之内。

### 1 石榴子石的晶体结构及组分特征

石榴子石是一族岛状结构硅酸盐矿物的总称, 它们的晶体结构相似, 化学分子式可写成  $X_3Y_2Z_3O_{12}$ ,  $X$  位置一般为  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  等二价阳离子, 而  $Y$  位置一般为  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  等三价阳离子,  $Z$  位置一般为  $Si^{4+}$  等四价阳离子。石榴子石属于等轴晶系, 空间群为  $Ia3d$ 。其结构特征为: 孤立的  $[ZO_4]$  四面体在晶体内部呈岛状分布构成骨架, 以三价阳离子为中心离子的  $[YO_6]$  八面体连接  $[ZO_4]$  四面体,  $[ZO_4]$  四面体与  $[YO_6]$  八面体间形成  $[XO_8]$  十二面体空隙, 二价阳离子占据其中, 可将此空隙视为畸变立方体, 具体结构如图 2 所示。另外, 在超硅石榴子石矿物的晶格中,  $Si^{4+}$  同时占据 6 配位的  $Y$  位置和 4 配位的  $Z$  位置。

依据  $X$  位置和  $Y$  位置阳离子的特征, 可将目前

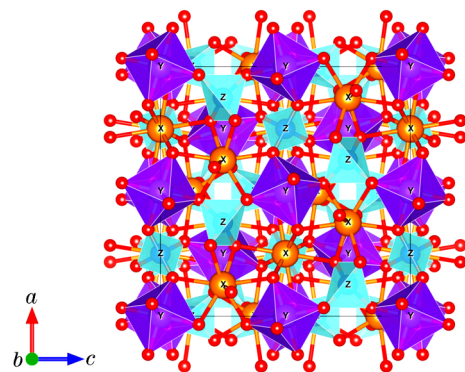


图 2 石榴子石矿物的晶体结构 ( 红球表示氧原子 )  
Fig. 2 Crystal structure of garnet  
( The red sphere is the oxygen atom )

已知的石榴子石族矿物分为两类: 钙系列石榴子石( $\text{Ca}_3[\text{M}]_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \dots$ ) 和铝系列石榴子石( $[\text{M}]_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \dots$ )<sup>[16]</sup>。这两类石榴子石是自然界中分布非常广泛的石榴子石。天然矿物一般不是纯的端元组分石榴子石, 而是不同石榴子石端元组分形成的固溶体矿物。这些固溶体矿物有时会形成一些新的矿物变种, 如翠绿色的翠榴石  $\text{Ca}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Cr})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Demantoid)、水钙铝榴石  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_{3-x}(\text{OH})_{4x}$  (Hydrogrossular) 等。石榴子石主要成分的不同造成不同种类石榴子石呈现出丰富多彩的颜色。石榴子石成分发生变化的主要原因是形成石榴子石的温度和压力, 特别是压力的差异, 造成石榴子石成分在空间上呈现一定的规律性<sup>[17]</sup>。在高压环境下, 离子半径较小的阳离子( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ) 比离子半径较大的阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ ) 更易进入晶格, 并呈稳定的 8 配位; 而在低压环境下, 离子半径较大的阳离子进入晶格形成 8 配位时的稳定性远高于离子半径较小的阳离子。因此, 对于不同端元组成的石榴子石矿物而言, 钙系列石榴子石主要形成于酸性岩浆岩、接触变质岩和热液脉(压力一般小于 0.5 GPa), 而铝系列石榴子石则主要形成于低级至中高级区域变质岩及金伯利岩<sup>[17]</sup>。

## 2 石榴子石状态方程研究进展

### 2.1 $p$ - $V$ 状态方程研究

20 世纪 90 年代以前, 受实验技术的限制, 石榴子石状态方程研究主要集中于各端元组分及部分二端元石榴子石固溶体的  $p$ - $V$  状态方程(见表 1)。表 1 中:  $V_0$  为常温常压下的单胞体积;  $K_0$  为体弹模量;  $K'_0$  为体弹模量的压力导数。

20 世纪 70 年代早期, 主要侧重于天然成分石榴子石的  $p$ - $V$  状态方程, 代表性工作有 Takahashi 等<sup>[18]</sup> 对天然镁铝榴石( $\text{Prp}_{60}\text{Alm}_{31}$ ) 和天然铁铝榴石( $\text{Prp}_{22}\text{Alm}_{72}$ ) 的  $p$ - $V$  状态方程研究, Duba 等<sup>[19]</sup> 对天然富镁石榴子石的研究, 以及 Weaver 等<sup>[20]</sup> 对两组天然钙铝榴石( $\text{Grs}_{90}$  和  $\text{Grs}_{97}$ )  $p$ - $V$  状态方程的研究。到了 20 世纪 70 年代中后期, 开始对人工合成的石榴子石样品进行  $p$ - $V$  状态方程研究, 代表性工作有 Sato 等<sup>[21]</sup>、Hazen 等<sup>[22]</sup> 以及 Levien 等<sup>[23]</sup> 对合成镁铝榴石( $\text{Prp}_{100}$ ) 和合成铁铝榴石( $\text{Alm}_{100}$ ) 的  $p$ - $V$  状态方程研究。20 世纪 90 年代, 石榴子石  $p$ - $V$  状态方程的研究重点转移到人工合成石榴子石各端元组分, 代表性工作有: Leger 等<sup>[24]</sup> 对合成镁铝榴石( $\text{Prp}_{100}$ )、锰铝榴石( $\text{Spe}_{100}$ )、钙铬榴石( $\text{Uva}_{100}$ )  $p$ - $V$  状态方程的研究, Zhang 等<sup>[25]</sup> 对合成镁铝榴石( $\text{Prp}_{100}$ )、铁铝榴石( $\text{Alm}_{100}$ )、锰铝榴石( $\text{Spe}_{100}$ )、钙铝榴石( $\text{Grs}_{100}$ )、钙铁榴石( $\text{And}_{100}$ )  $p$ - $V$  状态方程的研究。21 世纪初, 石榴子石  $p$ - $V$  状态方程的研究重点又转移到石榴子石二端元固溶体系列组分上, 代表性工作有: Fan 等<sup>[26]</sup> 对 3 组不同成分天然钙铝-钙铁榴石( $\text{Grs}_{14}\text{And}_{84}$ 、 $\text{Grs}_{34}\text{And}_{64}$ 、 $\text{Grs}_{63}\text{And}_{34}$ ) 固溶体系列  $p$ - $V$  状态方程的研究, Huang 等<sup>[27]</sup> 对 3 组不同成分合成镁铝-铁铝榴石( $\text{Prp}_{83}\text{Alm}_{17}$ 、 $\text{Prp}_{54}\text{Alm}_{46}$ 、 $\text{Prp}_{30}\text{Alm}_{70}$ ) 固溶体系列  $p$ - $V$  状态方程的研究, 以及 Milani 等<sup>[28]</sup> 对 3 组不同成分合成镁铝-铁铝榴石( $\text{Prp}_{100}$ 、 $\text{Prp}_{60}\text{Alm}_{40}$ 、 $\text{Alm}_{100}$ ) 固溶体系列  $p$ - $V$  状态方程的研究。

截至目前, 对于石榴子石  $p$ - $V$  状态方程的研究主要集中在两大系列石榴子石矿物(钙系列和铝系列石榴子石)上, 而对其他组分石榴子石  $p$ - $V$  状态方程的研究相对较少, 代表性研究有 Olijnyk 等<sup>[29]</sup> 对合成的水钙铝榴石( $\text{Kat}_{100}$ )  $p$ - $V$  状态方程的研究, Yagi 等<sup>[30]</sup> 对合成的超硅石榴子石( $\text{Maj}_{100}$ )  $p$ - $V$  状态方程的研究, 以及 Hazen 等<sup>[31]</sup> 对合成的不同组分超硅石榴子石( $\text{Na-Maj}$ 、 $\text{My-Na Maj}$ 、 $\text{Ca-Maj}$ 、 $\text{Mg-Maj}$ )  $p$ - $V$  状态方程的研究。

### 2.2 $p$ - $V$ - $T$ 状态方程研究

20 世纪 90 年代末至 21 世纪初, 随着加温实验技术的发展, 石榴子石单端元组分及固溶体的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程研究逐渐开展起来, 如表 2 所示, 其中  $\alpha_0$  为热膨胀系数。

表 1 常温高压条件下不同组分石榴子石的弹性参数

Table 1 Elastic parameters of garnets with different chemical compositions at room temperature and high pressure

Sample	Composition	$V_0 / \text{nm}^3$	$K_0 / \text{GPa}$	$K'_0$	Ref.
Natural Prp			175		[19]
Natural Prp		1.5093(3)	173.7(32)	4.0 <sup>a</sup>	[31]
Natural Prp	Prp <sub>67</sub> Alm <sub>20</sub> Grs <sub>11</sub>	1.5377(6)	179(3)	4.0 <sup>a</sup>	[32]
Synthetic Prp	Prp <sub>100</sub>		171(3)	1.8(7)	[21]
Synthetic Prp	Prp <sub>100</sub>	1.5034(5)	175(1)	4.5(5)	[23]
Synthetic Prp	Prp <sub>100</sub>		175 <sup>a</sup>	3.3(10)	[24]
Synthetic Prp	Prp <sub>100</sub>	1.5029(3)	171(2)	4.4(2)	[25]
Synthetic Prp	Prp <sub>100</sub>	1.50615(16)	163.7(17)	6.4(4)	[28]
Synthetic Prp	Prp <sub>100</sub>	1.5027	190(6)	5.45 <sup>a</sup>	[18]
Synthetic Alm	Alm <sub>100</sub>		175(7)	1.5(16)	[21]
Synthetic Alm	Alm <sub>100</sub>	1.5286	185(3)	4.2(3)	[25]
Synthetic Alm	Alm <sub>100</sub>	1.53352(1)	172.6(15)	5.8(5)	[28]
Synthetic Alm	Alm <sub>100</sub>	1.5336	168(5)	5.45 <sup>a</sup>	[18]
Natural Prp-Alm	Prp <sub>60</sub> Alm <sub>31</sub>	1.5292	177(6)	5.45 <sup>a</sup>	[18]
Natural Prp-Alm	Prp <sub>22</sub> Alm <sub>72</sub>	1.5300	173(6)	5.45 <sup>a</sup>	[18]
Synthetic Prp-Alm	Prp <sub>83</sub> Alm <sub>17</sub>	1.511(1)	172(4)	4.3 <sup>a</sup>	[27]
Synthetic Prp-Alm	Prp <sub>54</sub> Alm <sub>46</sub>	1.515(2)	174(2)	4.3 <sup>a</sup>	[27]
Synthetic Prp-Alm	Prp <sub>30</sub> Alm <sub>70</sub>	1.526(1)	183(2)	4.3 <sup>a</sup>	[27]
Synthetic Prp-Alm	Prp <sub>60</sub> Alm <sub>40</sub>	1.51632(13)	167.2(17)	5.6(5)	[28]
Natural Spe	Spe <sub>93</sub>	1.5730	171(1)	5.4(2)	[33]
Synthetic Spe	Spe <sub>100</sub>		171.8 <sup>a</sup>	7.4(10)	[24]
Synthetic Spe	Spe <sub>100</sub>	1.5636	183(4)	5.1(6)	[25]
Natural Grs	Grs <sub>90</sub>	1.6644	173(2)	4.25 <sup>a</sup>	[20]
Natural Grs	Grs <sub>97</sub>	1.6623	175(4)	4.25 <sup>a</sup>	[20]
Synthetic Grs	Grs <sub>100</sub>		168(25)	6.2(4)	[29]
Synthetic Grs	Grs <sub>100</sub>	1.6602	170(4)	5.2(6)	[25]
Natural And	And <sub>100</sub>	1.7476(5)	159(2)	4.0 <sup>a</sup>	[32]
Synthetic And	And <sub>100</sub>	1.7513	162(5)	4.4(7)	[25]
Natural Grs-And	Grs <sub>14</sub> And <sub>84</sub>	1.6848(3)	166(2)	4.0 <sup>a</sup>	[26]
Natural Grs-And	Grs <sub>34</sub> And <sub>64</sub>	1.6909(4)	168(3)	4.0 <sup>a</sup>	[26]
Natural Grs-And	Grs <sub>63</sub> And <sub>34</sub>	1.6992(5)	173(2)	4.0 <sup>a</sup>	[26]
Natural Uva	Uva <sub>62</sub> Grs <sub>35</sub>	1.6975	160(1)	5.8(1)	[33]
Synthetic Uva	Uva <sub>100</sub>		162 <sup>a</sup>	4.7(7)	[24]
Synthetic Kat	Kat <sub>100</sub>		66(4)	4.1(5)	[29]
Synthetic Maj	Maj <sub>100</sub>	1.5131	161.2	4.0 <sup>a</sup>	[30]
Synthetic Maj		1.5470(3)	164.8(34)	4.0 <sup>a</sup>	[31]
Synthetic My-Na Maj		1.5054(2)	175.1(13)	4.0 <sup>a</sup>	[31]
Synthetic Na-Maj		1.4855(3)	191.5(25)	4.0 <sup>a</sup>	[31]
Synthetic Ca-Maj		1.5246(5)	169.3(34)	4.0 <sup>a</sup>	[31]

Note: The superscript "a" represents the value was fixed in the equation of state fitting. Prp, Alm, Spe, Grs, And, Uva, Kat and Maj stand for pyrope, almandine, spessartine, grossular, andradite, uvarovite, katoite and majorite respectively.

Wang 等<sup>[34]</sup>通过大腔体压机结合同步辐射装置,在 11 GPa、1 163 K 条件下对 2 种组分的镁铝榴石-超硅石榴子石固溶体样品(Prp<sub>100</sub>-Prp<sub>62</sub>Maj<sub>38</sub>)进行了  $p$ - $V$ - $T$  状态方程研究,获得了  $K_0$ 、 $K'_0$ 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 $\alpha_0$  等热弹性参数。Zou 等<sup>[35]</sup>、Gréaux 等<sup>[36-37]</sup>、Dymshits 等<sup>[38]</sup>以及 Arimoto 等<sup>[39]</sup>也用类似的技术分别对人工合成的钙铝榴石(Gr<sub>s100</sub>)、镁铝榴石(Prp<sub>100</sub>)、锰铝榴石(Spe<sub>100</sub>)、富钠的超硅石榴子石(Na-Maj)和铁铝榴石(Alm<sub>100</sub>)进行了原位高温高压同步辐射 XRD 研究,获得了这几种端元组分石榴子石在实验温度及压力范围内的  $K_0$ 、 $K'_0$ 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 $\alpha_0$  等热弹性参数。Pavese 等<sup>[40]</sup>则采用金刚石压腔电阻外加温方法,结合同步辐射角度色散 XRD 技术,对天然钙铁榴石(And<sub>99</sub>)和钙铝榴石(Gr<sub>s97</sub>Alm<sub>3</sub>)样品进行了  $p$ - $V$ - $T$  状态方程研究,获得了两种天然石榴子石样品在实验温度及压力范围内的  $K_0$ 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 $\alpha_0$  等一系列热弹性参数。随后,Fan 等<sup>[41-44]</sup>利用北京同步辐射装置(BSRF)高压实验站(4W2)上的电阻外加温装置,结合同步辐射角度色散 XRD 技术,分别对天然铁铝榴石(Alm<sub>86</sub>Prp<sub>7</sub>Spe<sub>7</sub>)、天然锰铝-铁铝榴石固溶体(Spe<sub>38</sub>Alm<sub>62</sub>和 Spe<sub>64</sub>Alm<sub>36</sub>)、合成的钙铬榴石(Uva<sub>100</sub>)以及合成的钙铝-钙铁榴石固溶体(Gr<sub>s50</sub>And<sub>50</sub>)进行了原位高温高压 XRD 实验,在获得各自  $K_0$ 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 $\alpha_0$  等热弹性参数的基础上,初步讨论了在镁铝-锰铝-铁铝榴石固溶体以及钙铝-钙铁-钙铬榴石固溶体中组分变化对热弹性参数的影响。Du 等<sup>[45]</sup>也采用金刚石压腔装置结合同步辐射 XRD 技术,在常温高压及常压高温条件下对合成的镁铝-钙铝榴石固溶体进行了研究,进一步讨论了在镁铝-钙铝榴石固溶体中组分变化对其  $K_0$ 、 $\alpha_0$  的影响;然而他们的 XRD 实验是在常温高压及常压高温条件下完成的,而不是高温高压条件,因此未能获得镁铝-钙铝榴石固溶体的  $(\partial K/\partial T)_p$  等热弹性参数值。最近,Fan 等<sup>[46]</sup>同样利用电阻外加温装置结合同步辐射角度色散 XRD 技术对人工合成的水含量(质量分数)为 0.09% 的镁铝榴石样品(Prp<sub>100</sub>)进行了原位高温高压实验研究,在获得  $K_0$ 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 $\alpha_0$  等热弹性参数的基础上,初步讨论了含水对镁铝榴石热弹性参数以及上地幔密度模型的影响。

表 2 高温高压下不同组分石榴子石的热弹性参数

Table 2 Thermoelastic parameters of garnets with different chemical compositions at high temperature and high pressure

Sample	Composition	$V_0/\text{nm}^3$	$K_0/\text{GPa}$	$K'_0$	$(\partial K/\partial T)_p/$ (GPa · K <sup>-1</sup> )	$\alpha_0/$ (10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> )	Ref.
Synthetic Prp	Prp <sub>100</sub>	1.503 1(5)	170(2)	5.0 <sup>a</sup>	-0.020(3)	2.30(20)	[34]
Synthetic Prp	Prp <sub>100</sub>	1.500 7(19)	164(9)	4.9(12)	-0.024(13)	2.97(45)	[35]
Synthetic Alm	Alm <sub>100</sub>	1.531 05(7)	179(3)	4.0 <sup>a</sup>	-0.043(14)	2.60(50)	[39]
Natural Alm	Alm <sub>86</sub> Prp <sub>7</sub> Spe <sub>7</sub>	1.539 6(9)	177(2)	4.0 <sup>a</sup>	-0.032(16)	3.10(70)	[41]
Synthetic Spe	Spe <sub>100</sub>	1.564 96 <sup>a</sup>	171(4)	5.3(8)	-0.049(7)	2.46(54)	[37]
Natural Spe-Alm	Spe <sub>38</sub> Alm <sub>62</sub>	1.544 6(6)	180(4)	4.0(4)	-0.028(5)	3.16(14)	[42]
Natural Spe-Alm	Spe <sub>64</sub> Alm <sub>36</sub>	1.557 7(9)	176(4)	4.0(5)	-0.029(5)	3.04(16)	[42]
Synthetic Grs	Gr <sub>s100</sub>	1.663 0(10)	159.7(4.0)	5.10(48)	-0.021(2)	2.77(24)	[36]
Natural Grs	Gr <sub>s97</sub> Alm <sub>3</sub>	1.666 08 <sup>a</sup>	168.2(1.7)	4.0 <sup>a</sup>	-0.016(3)	2.78(2)	[40]
Natural And	And <sub>99</sub>	1.754 05 <sup>a</sup>	158.0(1.5)	4.0 <sup>a</sup>	-0.020(3)	3.16(2)	[40]
Synthetic Grs-And	Gr <sub>s50</sub> And <sub>50</sub>	1.706 9(2)	164(2)	4.7(2)	-0.018(2)	2.94(7)	[44]
Synthetic Prp-Grs	Prp <sub>80</sub> Gr <sub>s20</sub>	1.539 4(2)	159.1(2)	4.4 <sup>a</sup>		2.382(11)	[45]
Synthetic Prp-Grs	Prp <sub>60</sub> Gr <sub>s40</sub>	1.578 4(2)	161.8(1)	4.4 <sup>a</sup>		2.425(4)	[45]
Synthetic Prp-Grs	Prp <sub>40</sub> Gr <sub>s60</sub>	1.612 0(2)	160.7(1)	4.4 <sup>a</sup>		2.258(1)	[45]
Synthetic Prp-Grs	Prp <sub>20</sub> Gr <sub>s80</sub>	1.638 4(2)	158.3(1)	4.4 <sup>a</sup>		2.129(33)	[45]
Synthetic Uva	Uva <sub>100</sub>	1.736 8(8)	162(3)	4.3(4)	-0.021(4)	2.72(14)	[43]
Synthetic hydrous Prp	Prp <sub>100</sub>	1.505 4(3)	162(1)	4.9(2)	-0.018(4)	3.20(10)	[46]
Synthetic Na-Maj	Na-Maj	1.475 88	184(4)	3.8(6)	-0.023(5)	3.22(20)	[38]

Note: The superscript "a" represents the value was fixed in the equation of state fitting.

### 2.3 组分对石榴子石 $p$ - $V$ - $T$ 状态方程参数的影响

表1和表2分别总结了前人获得的常温高压和高温高压条件下石榴子石各端元以及固溶体系列的  $p$ - $V$  状态方程和  $p$ - $V$ - $T$  状态方程参数。从表1和表2中可以看出,不同组分石榴子石矿物的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程参数各不相同。

#### 2.3.1 组分对石榴子石体弹模量的影响

##### (1) 镁铝-铁铝榴石二端元固溶体(Prp-Alm)

Takahashi 等<sup>[18]</sup>利用金刚石压腔结合 X 射线单晶衍射技术,在常温高压(最高压力 32.8 GPa)条件下对 4 组不同组分的石榴子石样品进行了  $p$ - $V$  状态方程研究,通过状态方程拟合,在固定  $K'_0 = 5.45$  的情况下,得到其  $K_0$  分别为 190(6) GPa(Prp<sub>100</sub>)、177(6) GPa(Prp<sub>60</sub>Alm<sub>31</sub>)、173(6) GPa(Prp<sub>22</sub>Alm<sub>72</sub>)、168(5) GPa(Alm<sub>100</sub>)。由此推断镁铝-铁铝榴石二端元固溶体系列的  $K_0$  随着铁铝榴石含量的增加而减小。然而,Takahashi 等<sup>[18]</sup>在高压实验中未使用垫片,这对实验结果的影响非常大,因此所得结论并不准确。近期,Huang 等<sup>[27]</sup>采用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术,在常温高压(最高压力 21 GPa)下对 3 组不同组分的合成镁铝-铁铝榴石二端元固溶体样品进行了  $p$ - $V$  状态方程研究,通过状态方程拟合,在固定  $K'_0 = 5.45$  的情况下,得到其  $K_0$  分别为 172(4) GPa(Prp<sub>83</sub>Alm<sub>17</sub>)、174(2) GPa(Prp<sub>54</sub>Alm<sub>46</sub>)、183(2) GPa(Prp<sub>30</sub>Alm<sub>70</sub>)。镁铝-铁铝榴石二端元固溶体系列的  $K_0$  随着铁铝榴石含量的增加而增大,并且获得了镁铝-铁铝榴石二端元固溶体系列的体弹模量随铁铝榴石组分变化的关系式(见图3),即  $K_0 = 170.5(2.6) + 0.12(4)x_{\text{Alm}}$  ( $x_{\text{Alm}}$  为铁铝榴石的摩尔分数)。最近,Milani 等<sup>[28]</sup>对另外 3 组不同成分的合成镁铝-铁铝榴石二端元固溶体样品(Prp<sub>100</sub>、Prp<sub>60</sub>Alm<sub>40</sub>、Alm<sub>100</sub>)进行  $p$ - $V$  状态方程研究后,证实了 Huang 等<sup>[27]</sup>的结论。另外,总结表1和表2中前人对镁铝榴石和铁铝榴石端元组分的研究结果可知:镁铝榴石端元组分的  $K_0$  为 164 ~ 175 GPa,而铁铝榴石端元组分的  $K_0$  为 173 ~ 185 GPa。与镁铝榴石相比,铁铝榴石的  $K_0$  明显更大,与 Huang 等<sup>[27]</sup>和 Milani 等<sup>[28]</sup>得出的结论一致。

##### (2) 锰铝-铁铝榴石二端元固溶体(Spe-Alm)

Fan 等<sup>[42]</sup>利用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术,在最高温度为 800 K、最高压力达 16.2 GPa 的条件下,对两组不同组分的天然锰铝-铁铝榴石固溶体矿物(Spe<sub>64</sub>Alm<sub>36</sub>和 Spe<sub>38</sub>Alm<sub>62</sub>)进行了  $p$ - $V$ - $T$  状态方程研究,通过高温三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合,获得了两组矿物的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程参数(见表2)。在总结前人关于锰铝榴石和铁铝榴石端元组分研究成果的基础上,Fan 等<sup>[42]</sup>发现:随着铁铝榴石组分的增加,锰铝-铁铝榴石固溶体矿物的  $K_0$  随之增大,从锰铝榴石端元组分的 172 GPa 增大到铁铝榴石端元组分的 185 GPa;同时计算出锰铝-铁铝榴石固溶体系列矿物的  $K_0$  随铁铝榴石组分变化的关系式,即  $K_0(\text{GPa}) = 171.6(1.6) + 0.11(3)x_{\text{Alm}}$ ,如图4所示。

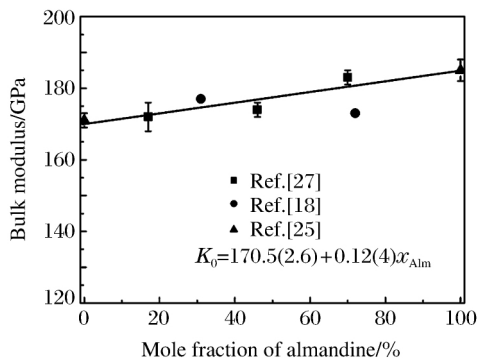


图3 镁铝-铁铝榴石固溶体体弹模量随铁铝榴石摩尔分数的变化<sup>[27]</sup>

Fig. 3 Bulk modulus vs. mole fraction of almandine for almandine-pyrope binary system<sup>[27]</sup>

##### (3) 钙铝-钙铁榴石二端元固溶体(Grs-And)

总结表1和表2中钙铝榴石和钙铁榴石端元组分的研究结果可知:钙铝榴石端元组分的  $K_0$  为 168 ~ 175 GPa,而钙铁榴石端元组分的  $K_0$  为 159 ~ 162 GPa。前人获得的钙铝榴石和钙铁榴石两端元矿物的  $K_0$  存在较大差别,分析其原因主要是:高压实验中所采用的传压介质不同,有甲醇-乙醇(体积比 4:1),也有氩气,静水压条件的不同将对实验结果产生影响;此外,实验样品组分也有细微差别,有些实验样品是天然矿物,难免含有其他微量元素(如 Mg、Mn 等),而组分上的差别也会对实验结果产生影响。相比于钙铁榴石,钙铝榴石的  $K_0$  差异总体上明显更大。Fan 等<sup>[26,44]</sup>利用金刚石压腔结合同

步辐射 XRD 技术,分别在常温高压(约 13.7 GPa)以及高温高压(900 K、22.8 GPa)条件下对 3 组天然钙铝-钙铁榴石固溶体矿物( $Gr_{s_{14}}And_{84}$ 、 $Gr_{s_{34}}And_{64}$ 和  $Gr_{s_{63}}And_{37}$ )和 1 组合成钙铝-钙铁榴石固溶体矿物( $Gr_{s_{50}}And_{50}$ )进行了  $p-V$  状态方程和  $p-V-T$  状态方程研究,获得了 4 组钙铝-钙铁榴石固溶体系列矿物的状态方程参数(见表 1 和表 2),结合前人关于钙铝榴石和钙铁榴石端元组分的研究结果,发现随着钙铝榴石组分的增加,钙铝-钙铁榴石固溶体矿物的  $K_0$  随之增大,并且得出钙铝-钙铁榴石固溶体的  $K_0$  随钙铝榴石组分变化的关系式,即  $K_0$  (GPa) =  $163.7(7) + 0.14(2)x_{Grs}$ ,其中  $x_{Grs}$  为钙铝榴石在钙铝-钙铁榴石固溶体系列矿物中的摩尔分数,如图 5 所示。

(4) 镁铝-钙铝榴石二端元固溶体(Prp-Grs)

Du 等<sup>[45]</sup>利用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术,在常温高压(约 10 GPa)条件下对合成的镁铝榴石( $Prp_{100}$ )和钙铝榴石( $Gr_{s_{100}}$ )端元组分以及 4 组不同组分的镁铝-钙铝榴石固溶体( $Prp_{80}Gr_{s_{20}}$ 、 $Prp_{60}Gr_{s_{40}}$ 、 $Prp_{40}Gr_{s_{40}}$ 、 $Prp_{20}Gr_{s_{80}}$ )进行了  $p-V$  状态方程研究,获得了不同组分镁铝-钙铝榴石固溶体矿物的状态方程参数(见表 2)。进一步分析发现 4 组不同组分的镁铝-钙铝榴石固溶体样品的  $K_0$  比两组端元组分样品(镁铝榴石和钙铝榴石)的  $K_0$  小,但镁铝-钙铝榴石二元固溶体系列的  $K_0$  并未表现出随镁铝榴石或钙铝榴石组分规律性变化的趋势(见图 6)。另外,总结表 1 和表 2 中镁铝榴石和钙铝榴石端元组分的研究结果可知:镁铝榴石端元组分的  $K_0$  的变化范围为 171 ~ 175 GPa,而钙铝榴石端元组分的  $K_0$  的变化范围为 168 ~ 175 GPa,两种端元组分的  $K_0$  在各自误差范围内比较一致,与 Du 等<sup>[45]</sup>的结论一致。

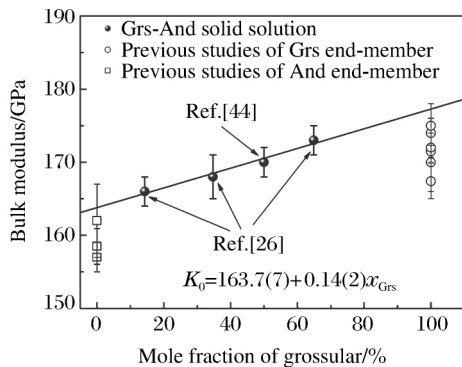


图 5 钙铝-钙铁榴石固溶体体弹模量随钙铝榴石摩尔分数的变化<sup>[44]</sup>

Fig. 5 Bulk modulus vs. mole fraction of grossular for grossular-andradite binary system<sup>[44]</sup>

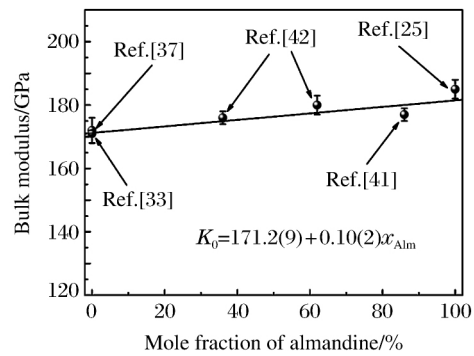


图 4 锰铝-铁铝榴石固溶体体弹模量随铁铝榴石摩尔分数的变化<sup>[42]</sup>

Fig. 4 Bulk modulus vs. mole fraction of almandine for spessartine-almandine binary system<sup>[42]</sup>

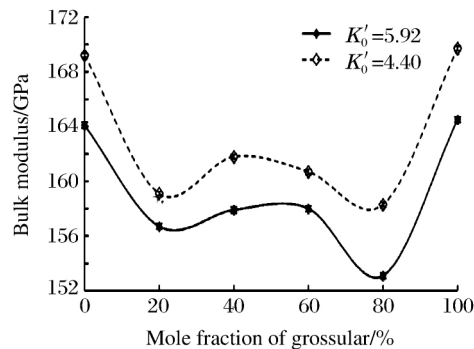


图 6 镁铝-钙铝榴石固溶体体弹模量随钙铝榴石摩尔分数的变化<sup>[45]</sup>

Fig. 6 Bulk modulus vs. mole fraction of grossular for pyrope-grossular binary system<sup>[45]</sup>

以上总结了镁铝-铁铝榴石二端元固溶体、锰铝-铁铝榴石二端元固溶体、钙铝-钙铁榴石二端元固溶体以及镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的  $K_0$  与组分变化的关系。目前认为,阳离子位置上原子的有效离子半径和电负性的不同是造成  $K_0$  与组分关系变化的可能原因<sup>[42-44, 47]</sup>。阳离子位置上原子的有效离子半径越大,阳离子与阴离子(如:  $O^{2-}$ )所形成的化学键键长越大,抗压缩能力越小,晶体更容易被压缩;电负性则体现元素原子在分子中对成键电子的吸引能力<sup>[48]</sup>,且元素的电负性数值越大,原子在形成化学键时对成键电子的吸引力越强,阳离子与阴离子之间的电子密度越大,晶体具有更高的抗压能

力。比如: 锰铝-铁铝榴石二端元固溶体矿物中, 铁铝榴石中  $\text{Fe}^{2+}$  (VIII) 的有效离子半径为 0.092 nm, 小于锰铝榴石中  $\text{Mn}^{2+}$  (VIII) 的有效离子半径(0.096 nm)<sup>[49]</sup>, 造成锰铝榴石中  $\text{Mn}^{2+}$  (VIII) —O 的平均键长 (Mn—O(1) 和 Mn—O(2) 的键长分别为 0.2241 和 0.2426 nm) 大于铁铝榴石中  $\text{Fe}^{2+}$  (VIII) —O 的平均键长 (Fe—O(1) 和 Fe—O(2) 的键长分别为 0.2210 和 0.2357 nm)<sup>[50]</sup>, 因此锰铝榴石中  $\text{Mn}^{2+}$  (VIII) —O 键的强度比铁铝榴石中  $\text{Fe}^{2+}$  (VIII) —O 键弱。另外, 锰铝榴石中 Mn 原子的电负性(1.55) 明显小于铁铝榴石中 Fe 原子的电负性(1.83)<sup>[48]</sup>。以上两个因素都使铁铝榴石更难被压缩, 最终造成随着铁铝榴石组分的增加, 锰铝-铁铝榴石固溶体的  $K_0$  随之增大。另外, 在镁铝-钙铝榴石二端元固溶体矿物中, 镁铝榴石中  $\text{Mg}^{2+}$  (VIII) 的有效离子半径为 0.065 nm, 小于钙铝榴石中  $\text{Ca}^{2+}$  (VIII) 的有效离子半径(0.099 nm)<sup>[49]</sup>; 镁铝榴石中 Mg 原子的电负性(1.55) 明显大于钙铝榴石中 Ca 原子的电负性(1.00)<sup>[48]</sup>。然而与其他二端元固溶体不同的是, 镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的  $K_0$  随着钙铝榴石组分增加呈现非单调变化趋势。Du 等<sup>[45]</sup> 将其归结为镁铝-钙铝榴石二端元固溶体样品存在过量晶胞体积 (Positive Excess Volume), 导致其更容易被压缩。目前对于镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的相关报道较少, 值得深入开展相关研究。

### 2.3.2 组分对石榴子石热膨胀系数及体弹模量的温度导数的影响

表 2 总结了不同组分石榴子石端元以及固溶体组分的  $(\partial K/\partial T)_p$  和  $\alpha_0$ 。从表 2 可以发现: 对于具有不同组分的石榴子石, 除了 Gréaux 等<sup>[37]</sup> 关于锰铝榴石端元组分以及 Arimoto 等<sup>[39]</sup> 关于铁铝榴石端元组分的  $(\partial K/\partial T)_p$  实验结果明显偏大外, 其他组分石榴子石(端元组分以及固溶体)的  $(\partial K/\partial T)_p$  的变化范围为  $-0.032 \sim -0.018$  GPa/K, 未表现出随组分的规律性变化。Gréaux 等<sup>[37]</sup> 认为, 锰铝榴石端元组分的  $(\partial K/\partial T)_p$  相对其他组分偏大的主要原因可能是高温下锰铝榴石的结构发生弛豫, 但该分析仍需进一步的实验研究加以确认。从表 2 还可以看出, 具有不同组分石榴子石矿物的  $\alpha_0$  各不相同, 呈现出较大的变化范围 ( $2.13 \times 10^{-5} \sim 3.16 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), 同样也未表现出随组分的规律性变化。但必须认识到, 针对石榴子石系列矿物的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程研究在最近十几年才逐渐开展, 现有的工作仅针对其中少数石榴子石端元和二端元固溶体, 实验数据不够充分, 数据质量良莠不齐, 研究缺乏系统性; 此外, 高温高压实验比常温高压实验复杂得多, 对实验结果的影响因素也更多。因此, 对于组分对石榴子石  $p$ - $V$ - $T$  状态方程参数的具体影响, 需要结合最新的实验手段(如同步辐射单晶 XRD 方法), 系统研究不同组分石榴子石矿物的  $p$ - $V$ - $T$  状态方程后, 才能获得更合理的结论。

### 2.3.3 含水对石榴子石 $p$ - $V$ - $T$ 状态方程参数的影响

自从 Griggs 等<sup>[51]</sup> 首次发现名义无水矿物 (NAMs) 中可以含水后, 人们逐渐认识到 NAMs 中的结构 OH 很可能是深部地球(尤其是上地幔)中水的重要赋存方式, 对地球深处许多地质作用过程有显著影响。现在人们已经普遍接受 NAMs 中可以含有一定量的结构水, 其中就包括石榴子石。

Olijnyk 等<sup>[29]</sup> 通过同步辐射能量色散 XRD 技术, 在最高压力达 42.3 GPa 的条件下对水钙铝榴石 (Katoite,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ ) 样品进行了  $p$ - $V$  状态方程研究, 得到  $K_0 = 66$  GPa, 明显小于钙铝榴石 (Grossular,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ) 端元组分的  $K_0$  (168 ~ 175 GPa)。由此可以看出, 钙铝榴石含水, 即  $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$  取代钙铝榴石中的  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , 将对其  $K_0$  产生非常明显的影响。特别指出的是,  $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$  广泛取代  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  一般只发生在钙铝榴石组分中, 在其他石榴子石系列矿物中很少出现<sup>[29]</sup>。一般情况下, 水以 H 缺陷的形式存在于石榴子石的晶体结构中。比如, Fan 等<sup>[46]</sup> 利用金刚石压腔结合同步辐射 XRD 技术, 在最高温度为 900 K、最高压力达 16.8 GPa 的条件下首次对含水量为 0.09% 的镁铝榴石样品进行了  $p$ - $V$ - $T$  状态方程研究, 通过与前人关于无水镁铝榴石样品的状态方程参数进行对比(见表 2), 可以发现: 含水镁铝榴石样品的  $K_0$  比无水镁铝榴石的  $K_0$  小; 而相较于前人普遍认为的无水镁铝榴石的  $K'_0$  ( $K'_0 = 4$ ), 含水镁铝榴石的  $K'_0$  ( $K'_0 = 5$ ) 明显更大; 含水镁铝榴石和无水镁铝榴石的  $(\partial K/\partial T)_p$  和  $\alpha_0$  在各自的误差范围内较为一致, 无明显差异。因此, Fan 等<sup>[46]</sup> 推断镁铝榴石是否含水可能对  $K_0$  及  $K'_0$  产生较明显的影响, 而对  $(\partial K/\partial T)_p$  和  $\alpha_0$  的影响很小。



### 3 结论与展望

综上所述,石榴子石状态方程的研究越来越广泛而深入,其发展趋势是:由石榴子石的  $p-V$  状态方程逐渐向  $p-V-T$  状态方程发展,实验条件更接近地球内部的温度和压力条件;研究对象从以单端元组分的石榴子石为主逐渐向二端元甚至三端元石榴子石发展,其成分更接近天然石榴子石。

尽管如此,石榴子石的状态方程研究仍然存在许多不足之处。

(1) 石榴子石的  $p-V-T$  状态方程研究较少,并且相关研究集中在单端元组分的石榴子石上,仅有几例关于二端元石榴子石固溶体(Prp-Alm、Spe-Alm 和 Grs-And)  $p-V-T$  状态方程的研究报道<sup>[41-42, 44]</sup>,不同组分二端元石榴子石固溶体的  $p-V-T$  状态方程研究仍然非常缺乏。并且,截至目前,对于含水石榴子石  $p-V-T$  状态方程的相关研究仅见 Fan 等<sup>[46]</sup>关于含水镁铝榴石一项工作,具有不同含水量的石榴子石的  $p-V-T$  状态方程研究尚未引起重视。

(2) 虽然镁铝-铁铝榴石二端元固溶体、锰铝-铁铝榴石二端元固溶体以及钙铝-钙铁榴石二端元固溶体的  $K_0$  随组分变化呈现出规律性,但是不同研究者获得的结果差别很大(见表 1)。更为异常的是,镁铝-钙铝榴石二端元固溶体表现出与上述二端元固溶体系列不同的行为:随着组分的变化,  $K_0$  并未呈现出规律性变化趋势,并且明显比镁铝榴石和铁铝榴石两端元样品的  $K_0$  小<sup>[45]</sup>。尽管 Du 等<sup>[45]</sup>将其归结为镁铝-铁铝榴石二端元固溶体样品存在过量晶胞体积,导致其更容易被压缩,但是与其他钙系列石榴子石固溶体的  $K_0$  相比, Du 等<sup>[45]</sup>获得的镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的  $K_0$  明显偏低(见表 1),此外镁铝-钙铝榴石二端元固溶体的状态方程研究仅见此一例,其  $K_0$  与成分的关系仍需进一步系统研究。

(3) 玄武岩和金伯利岩中的地幔包体、金刚石中的矿物包体以及(超)高压榴辉岩中的石榴子石成分以富集镁铝-铁铝-钙铝(Prp-Alm-Grs)三端元为特征,并且石榴子石的端元组成均显示出较大的组分变化范围,其中镁铝榴石、铁铝榴石和钙铝榴石的摩尔分数(见图 7)分别为 10%~80%、10%~70% 和 10%~60%。目前针对石榴子石的  $p-V-T$  状态方程研究仍主要集中在单端元及少量二端元组分上,未见关于 Prp-Alm-Grs 等三端元石榴子石固溶体  $p-V-T$  状态方程的系统研究。因此,现有的地幔岩和榴辉岩的热弹性性质都是依据单端元或二端元石榴子石的热弹性性质获得。以单端元或二端元石榴子石的热弹性性质( $K_0$ 、 $K'_0$ 、 $(\partial K/\partial T)_p$ 、 $\alpha_0$  与组分的变化关系)代替三端元石榴子石固溶体的热弹性性质以讨论地幔岩和榴辉岩的热弹性性质,进一步约束上地幔和俯冲带的状态、性质及地球动力学过程很可能带来较大的偏差。

在高温高压实验技术水平不断进步的今天,同步辐射单晶 XRD 技术已成为物理学、化学、材料科学以及地球科学研究领域的重要技术手段。相对于同步辐射粉晶 XRD 方法,同步辐射单晶 XRD 方法不但能克服衍射数据重叠、样品择优取向等缺陷,而且能够获得更高的数据精度(高信噪比),完成晶体样品的结构解析(如晶胞参数、空间群、原子坐标、原子占位等),甚至电荷密度分布研究,得到更多的有关化学键、电荷分布及其变化等信息<sup>[64]</sup>。利用同步辐射单晶 XRD 实验技术,在高温高压条件下对不同含水量、不同组分含量的二端元和三端元石榴子石矿物进行系统的  $p-V-T$  状态方程研究,将有望成为今后石榴子石状态方程研究的主要方向。

感谢中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置 4W2 线站的刘景研究员、李晓东副研究员、李延春副研究员等在同步辐射高温高压 X 射线衍射实验中给予的帮助!

#### 参考文献:

- [1] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 谢鸿森, 侯渭, 周文戈, 等. 地球深部物质科学——在静高压大腔体实验研究方面的某些进展 [J]. 地学前缘, 2000, 7(1): 217-228.

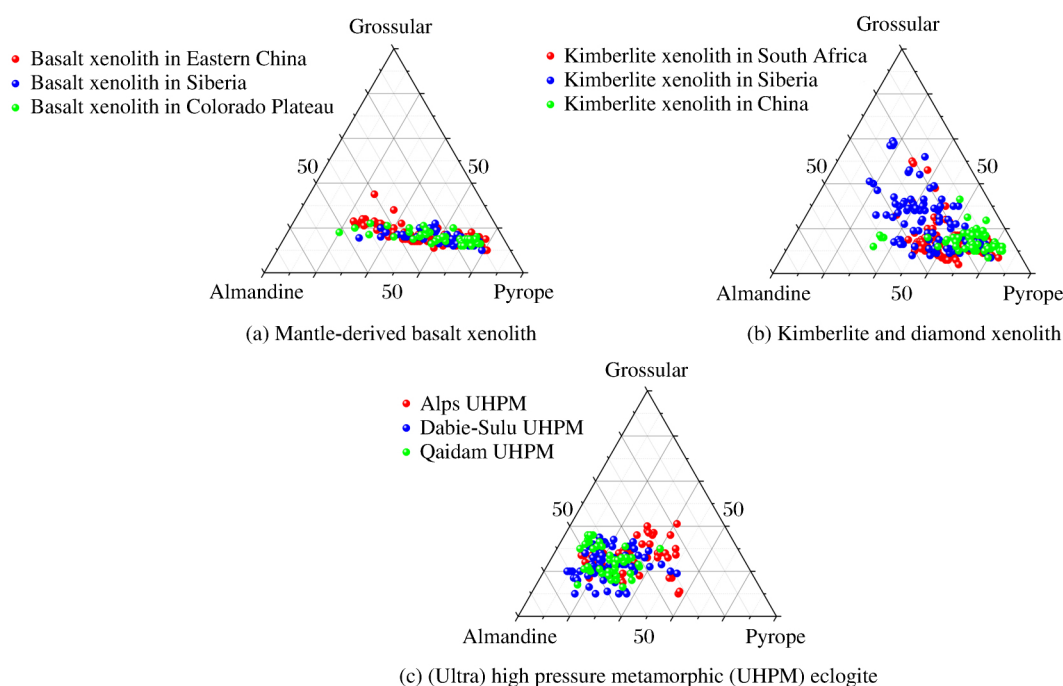


图 7 玄武岩中地幔岩包体 (a)、金伯利岩中地幔包体和金刚石包体 (b) 以及 (超) 高压变质带榴辉岩 (c) 中石榴子石的端元组成 (涉及的参考文献 [52-55] (玄武岩包体)、[56-59] (金伯利岩和金刚石包体)、[60-63] ((超) 高压变质带榴辉岩))

Fig. 7 Composition of garnets from the mantle-derived basalt xenolith (a) kimberlite and diamond xenolith (b) and (ultra) high pressure metamorphic (UHPM) eclogite (c) (Corresponding reference: [52-55] (mantle-derived basalt xenolith), [56-59] (kimberlite and diamond xenolith), [60-63] ((ultra) high pressure metamorphic eclogite).)

XIE H S, HOU W, ZHOU W G, et al. On material science of the Earth's interior [J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7(1): 217-228.

- [3] 杨晓志. 浅谈高温高压实验地球科学: 方法和应用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(3): 509-525.  
YANG X Z. A brief introduction of high temperature and high pressure experimental geosciences: methods and advances [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(3): 509-525.
- [4] RINGWOOD A E. Composition and petrology of the Earth's mantle [M]. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [5] ANDERSON D L, BASS J D. Mineralogy and composition of the upper mantle [J]. Geophysical Research Letters, 1984, 11(7): 637-640.
- [6] DUFFY T S, ANDERSON D L. Seismic velocities in mantle minerals and the mineralogy of the upper mantle [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1989, 94(B2): 1895-1912.
- [7] RINGWOOD A E. Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(8): 2083-2110.
- [8] ITO J, STIXRUDE L. Petrology, elasticity and composition of the mantle transition zone [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1992, 97(B5): 6849-6866.
- [9] IRIFUNE T, RINGWOOD A E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1993, 117(1/2): 101-110.
- [10] WOOD B J, KISEEVA E S, MATZEN A K. Garnet in the Earth's mantle [J]. Elements, 2013, 9(6): 421-426.
- [11] MURAKAMI M, SINOGEIKIN S V, LITASOV K, et al. Single-crystal elasticity of iron-bearing majorite to 26 GPa: implications for seismic velocity structure of the mantle transition zone [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 274(3/4): 339-345.
- [12] ANDERSON D L. Theory of the Earth [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1989.
- [13] IRIFUNE T, SEKINE T, RINGWOOD A E, et al. The eclogite-garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1986, 77(2): 245-256.

- [14] IRIFUNEA T ,RINGWOOD A E. Phase transformations in primitive MORB and pyrolite compositions to 25 GPa and some geophysical implications [M]//MANGHNANI M ,SYONO Y. High-Pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syun-iti Akimoto. Washington D C: American Geophysical Union ,1987: 231-242.
- [15] LIU J G ,ERNST W G ,ZHANG R Y ,et al. Ultrahigh-pressure minerals and metamorphic terranes – the view from China [J]. Journal of Asian Earth Sciences 2009 ,35( 3) : 199-231.
- [16] MEAGHER E P. Silicate garnet [M]//RABBE P H. Ortho-Silicates: Review in Mineralogy. Washington D C: Mineralogical Society of America ,1982: 25-66.
- [17] 李胜荣. 结晶学与矿物学 [M]. 北京: 地质出版社 2008.
- [18] TAKAHASHI T ,LIU L G. Compression of ferromagnesian garnets and the effect of solid solutions on the bulk modulus [J]. Journal of Geophysical Research ,1970 ,75( 29) : 5757-5766.
- [19] DUBA A ,OLINGER B. Compression of garnet to 100 kilobars [J]. Journal of Geophysical Research ,1972 ,77( 14) : 2496-2499.
- [20] WEAVER J S ,TAKAHASHI T ,BASS J. Isothermal compression of grossular garnets to 250 kbar and the effect of calcium on the bulk modulus [J]. Journal of Geophysical Research ,1976 ,81( 14) : 2475-2482.
- [21] SATO Y ,AKAOGI M ,AKIMOTO S I. Hydrostatic compression of the synthetic garnets pyrope and almandine [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth ,1978 ,83( B1) : 335-338.
- [22] HAZEN R M ,FINGER L W. Crystal structures and compressibilities of pyrope and grossular to 60 kbar [J]. American Mineralogist ,1978 ,63( 3/4) : 297-303.
- [23] LEVIEN L ,PREWITT C T ,WEIDNER D J. Compression of pyrope [J]. American Mineralogist ,1979 ,64( 7/8) : 805-808.
- [24] LEGER J M ,REDON A M ,CHATEAU C. Compressions of synthetic pyrope ,spessartine and uvarovite garnets up to 25 GPa [J]. Physics and Chemistry of Minerals ,1990 ,17( 2) : 161-167.
- [25] ZHANG L ,AHSBAHS H ,KUTOGLU A ,et al. Single-crystal hydrostatic compression of synthetic pyrope ,almandine ,spessartine ,grossular and andradite garnets at high pressures [J]. Physics and Chemistry of Minerals ,1999 ,27( 1) : 52-58.
- [26] FAN D W ,WEI S Y ,LIU J ,et al. High pressure X-ray diffraction study of a grossular-andradite solid solution and the bulk modulus variation along this solid solution [J]. Chinese Physics Letters 2011 ,28( 7) : 076101.
- [27] HUANG S ,CHEN J H. Equation of state of pyrope-almandine solid solution measured using a diamond anvil cell and *in situ* synchrotron X-ray diffraction [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors 2014 ,228: 88-91.
- [28] MILANI S ,NESTOLA F ,ALVARO M ,et al. Diamond-garnet geobarometry: the role of garnet compressibility and expansivity [J]. Lithos 2015 ,227: 140-147.
- [29] OLIJNYK H ,PARIS E ,GEIGER C A ,et al. Compressional study of katoite [ $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ ] and grossular garnet [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth ,1991 ,96( B9) : 14313-14318.
- [30] YAGI T ,UCHIYAMA Y ,AKAOGI M ,et al. Isothermal compression curve of  $\text{MgSiO}_3$  tetragonal garnet [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors ,1992 ,74( 1/2) : 1-7.
- [31] HAZEN R M ,DOWNS R T ,CONRAD P G ,et al. Comparative compressibilities of majorite-type garnets [J]. Physics and Chemistry of Minerals ,1994 ,21( 5) : 344-349.
- [32] HAZEN R M ,FINGER L W. High-pressure crystal chemistry of andradite and pyrope: revised procedures for high-pressure diffraction experiments [J]. American Mineralogist ,1989 ,74( 3/4) : 352-359.
- [33] DIELLA V ,SANI A ,LEVY D ,et al. High-pressure synchrotron X-ray diffraction study of spessartine and uvarovite: a comparison between different equation of state models [J]. American Mineralogist 2004 ,89( 2/3) : 371-376.
- [34] WANG Y B ,WEIDNER D J ,ZHANG J Z ,et al. Thermal equation of state of garnets along the pyrope-majorite join [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors ,1998 ,105( 1/2) : 59-71.
- [35] ZOU Y ,GRÉAUX S ,IRIFUNE T ,et al. Thermal equation of state of  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  pyrope garnet up to 19 GPa and 1700 K [J]. Physics and Chemistry of Minerals 2012 ,39( 7) : 589-598.
- [36] GRÉAUX S ,KONO Y ,NISHIYAMA N ,et al.  $P$ - $V$ - $T$  equation of state of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  grossular garnet [J]. Physics and Chemistry of Minerals 2011 ,38( 2) : 85-94.
- [37] GRÉAUX S ,YAMADA A.  $P$ - $V$ - $T$  equation of state of  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  spessartine garnet [J]. Physics and Chemistry of Min-

- erals 2014 41(2): 141-149.
- [38] DYMSHITS A M ,LITASOV K D ,SHATSKIY A ,et al.  $P$ - $V$ - $T$  equation of state of Na-majorite to 21 GPa and 1 673 K [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 2014 227: 68-75.
- [39] ARIMOTO T ,GRÉAUX S ,IRIFUNE T ,et al. Sound velocities of  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  almandine up to 19 GPa and 1 700 K [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 2015 246: 1-8.
- [40] PAVESE A ,DIELLA V ,PISCHEDDA V ,et al. Pressure-volume-temperature equation of state of andradite and grossular , by high-pressure and-temperature powder diffraction [J]. *Physics and Chemistry of Minerals* 2001 28(4): 242-248.
- [41] FAN D W ,ZHOU W G ,LIU C Q ,et al. The thermal equation of state of  $(\text{Fe}_{0.86}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.07})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  almandine [J]. *Mineralogical Magazine* 2009 73(1): 95-102.
- [42] FAN D W ,XU J G ,MA M N ,et al.  $P$ - $V$ - $T$  equation of state of spessartine-almandine solid solution measured using a diamond anvil cell and *in situ* synchrotron X-ray diffraction [J]. *Physics and Chemistry of Minerals* 2015 42(1): 63-72.
- [43] FAN D W ,XU J G ,MA M N ,et al.  $P$ - $V$ - $T$  equation of state of  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  uvarovite garnet by using a diamond-anvil cell and *in-situ* synchrotron X-ray diffraction [J]. *American Mineralogist* 2015 100(2/3): 588-597.
- [44] FAN D W ,KUANG Y Q ,XU J G ,et al. Thermoelastic properties of grossular-andradite solid solution at high pressures and temperatures [J]. *Physics and Chemistry of Minerals* 2017 44(2): 137-147.
- [45] DU W ,CLARK S M ,WALKER D. Thermo-compression of pyrope-grossular garnet solid solutions: non-linear compositional dependence [J]. *American Mineralogist* 2015 100(1): 215-222.
- [46] FAN D W ,LU C ,XU J G ,et al. Effects of water on  $P$ - $V$ - $T$  equation of state of pyrope [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 2017 267: 9-18.
- [47] LIU X ,SHIEH S R ,FLEET M E ,et al. High-pressure study on lead fluorapatite [J]. *American Mineralogist* 2008 93(10): 1581-1584.
- [48] ALLRED A L. Electronegativity values from thermochemical data [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1961 , 17(3/4): 215-221.
- [49] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica Section A* 1976 32(5): 751-767.
- [50] SANI A ,QUARTIERI S ,BOSCHERINI F ,et al.  $\text{Fe}^{2+}$  - O and  $\text{Mn}^{2+}$  - O bonding and  $\text{Fe}^{2+}$  -and  $\text{Mn}^{2+}$  -vibrational properties in synthetic almandine-spessartine solid solutions: an X-ray absorption fine structure study [J]. *European Journal of Mineralogy* 2004 16(5): 801-808.
- [51] GRIGGS D T ,BLACIC J D. Quartz: anomalous weakness of synthetic crystals [J]. *Science* 1965 147(3655): 292-295.
- [52] CHEN S H ,O'REILLY S Y ,ZHOU X H ,et al. Thermal and petrological structure of the lithosphere beneath Hannuoba ,Sino-Korean Craton ,China: evidence from xenoliths [J]. *Lithos* 2001 56(4): 267-301.
- [53] XU W ,LIU X ,WANG Q ,et al. Garnet exsolution in garnet clinopyroxenite and clinopyroxenite xenoliths in early Cretaceous intrusions from the Xuzhou region ,eastern China [J]. *Mineralogical Magazine* 2004 68(3): 443-453.
- [54] IONOV D A ,ASHCHEPKOV I ,JAGOUTZ E. The provenance of fertile off-craton lithospheric mantle: Sr-Nd isotope and chemical composition of garnet and spinel peridotite xenoliths from Vitim ,Siberia [J]. *Chemical Geology* 2005 217(1): 41-75.
- [55] HUANG X L ,XU Y G ,LO C H ,et al. Exsolution lamellae in a clinopyroxene megacryst aggregate from Cenozoic basalt , Leizhou Peninsula ,South China: petrography and chemical evolution [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 2007 154(6): 691-705.
- [56] ZHANG H F ,ZHOU M F ,SUN M ,et al. The origin of Mengyin and Fuxian diamondiferous kimberlites from the North China Craton: implication for Palaeozoic subducted oceanic slab-mantle interaction [J]. *Journal of Asian Earth Sciences* , 2010 37(5): 425-437.
- [57] ALIFIROVA T A ,POKHILENKO L N ,KORSAKOV A V. Apatite , $\text{SiO}_2$  ,rutile and orthopyroxene precipitates in minerals of eclogite xenoliths from Yakutian kimberlites ,Russia [J]. *Lithos* 2015 226: 31-49.
- [58] SPETSIVUS Z V ,BOGUSH I N ,KOVALCHUK O E. FTIR mapping of diamond plates of eclogitic and peridotitic xenoliths from the Nyurbinskaya pipe ,Yakutia: genetic implications [J]. *Russian Geology and Geophysics* 2015 56(1/2): 344-353.

- [59] RICHES A J V, ICKERT R B, PEARSON D G, et al. *In situ* oxygen-isotope, major- and trace-element constraints on the metasomatic modification and crustal origin of a diamondiferous eclogite from Roberts Victor, Kaapvaal Craton [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2016, 174: 345–359.
- [60] RUBATTO D, HERMANN J. Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps): implications for Zr and Hf budget in subduction zones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003, 67(12): 2173–2187.
- [61] BUCHER K, FAZIS Y, CAPITANI C D, et al. Blueschists, eclogites, and decompression assemblages of the Zermatt-Saas ophiolite: high-pressure metamorphism of subducted Tethys lithosphere [J]. *American Mineralogist* 2005, 90(5/6): 821–835.
- [62] GLODNY J, RING U, KUHN A, et al. Crystallization and very rapid exhumation of the youngest Alpine eclogites (Tauern Window, Eastern Alps) from Rb/Sr mineral assemblage analysis [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 2005, 149(6): 699–712.
- [63] LIN W, SHI Y H, WANG Q C. Exhumation tectonics of the HP-UHP orogenic belt in Eastern China: new structural-petrological insights from the Tongcheng massif, Eastern Dabieshan [J]. *Lithos* 2009, 109(3): 285–303.
- [64] 李晓东, 李晖, 李鹏善. 同步辐射高压单晶衍射实验技术 [J]. *物理学报* 2017, 66(3): 130–142.  
LI X D, LI H, LI P S. High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(3): 130–142.

## Research Progress of the Equation of State for Garnet Minerals

FAN Dawei<sup>1</sup>, LI Bo<sup>1,2</sup>, CHEN Wei<sup>3</sup>, XU Jingui<sup>1,2</sup>, KUANG Yunqian<sup>1,2</sup>,  
YE Zhilin<sup>1,2</sup>, ZHOU Wenge<sup>1</sup>, XIE Hongsen<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure of the Earth's Interior,  
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Guizhou Polytechnic of Construction, Guiyang 551400, China)

**Abstract:** As an important rock-forming mineral of the rocks in the earth, garnet is one of the most important minerals in the upper mantle, transition zone and (ultra) high pressure metamorphic rocks. The study of its equation of state is therefore of great significance in laying a foundation for constraining the state and chemical composition of the earth interiors, and further understanding the geodynamical processes of the subducted oceanic lithosphere plate and Earth's mantle. This article summarized the recent advances in the studies of the  $p$ - $V$  (pressure-cell volume) and  $p$ - $V$ - $T$  (pressure-cell volume-temperature) equation of state of the garnet, focusing on the phase stability, the effect of component and hydrogen on the thermal elastic parameters of the garnet at high pressure and high temperature. Finally, the existing problems and prospects of the garnet's equation of state studies were also evaluated.

**Keywords:** high-pressure and high-temperature; equation of state; garnet; upper mantle; transition zone