

# 长石在高温高压条件下的物理化学行为\*

刘曦<sup>1,2</sup> 胡张翼<sup>1,2</sup> 邓力维<sup>1,2</sup>

LIU Xi<sup>1,2</sup>, HU ZhangYi<sup>1,2</sup> and DENG LiWei<sup>1,2</sup>

1. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, Peking University, Beijing 100871, China

2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

2009-06-16 收稿, 2010-11-11 改回.

Liu X, Hu ZY and Deng LW. 2010. Feldspars under conditions of high temperature-high pressure. *Acta Petrologica Sinica*, 26(12):3641–3650

**Abstract** As one of the most important minerals in geology, feldspar might enter the deep interior of the Earth via slab subduction process. Consequently, its phase relations and physical-chemical behaviors at high pressures could be very significant to the geodynamic process of the Earth's interior. Here we summarized in some phase diagrams all known high pressure-high temperature experimental data about feldspars with various compositions. These phase diagrams evident that a full picture about feldspar at high pressure is still unavailable, so that further high-pressure experimentation is necessary. Additionally, we briefly reviewed the available physical properties of the high-pressure phases derived from the feldspar compositions, and integrated them into pressure-density profiles which were subsequently compared to the pressure-density profile of pyrolite. The comparison suggested that the density of the different high-pressure phase assemblages for the feldspar compositions is larger than that of the pyrolite for the pressure interval of ~5 to 23 GPa, leading to positive sinking into the upper mantle of the Earth.

**Key words** Geodynamic process; Feldspar; High *P-T*; Phase diagram

**摘要** 长石是地球上非常重要的矿物之一。它有可能随着板块俯冲而进入地球深部,因此它的高温高压条件下的相行为以及物理化学性质对地球深部地球动力学研究非常有意义。本文总结了长石端员组份(钾、钠、钙长石)以及其固溶体系列已知的高温、高压实验数据,并绘制成相图。已有的研究成果显示:这三种端员组份在高压下的相行为有较大差异,并产生了许多只在高温高压条件下稳定的相如 K-Holl-I、K-Holl-II、CF、CAS 及 CaPv 等。由这些高压相构成的具有长石成分的不同相组合的密度在约 5~23 GPa 的压力范围内超过地幔岩的密度,因此这些相组合可以主动俯冲到上地幔的深处。另一方面,已有研究表明,这些高压相对碱金属及碱土金属在地幔中的赋存状态有着非常重要的影响。

**关键词** 地球动力学过程;长石;高温高压;相图

中图法分类号 P589.1

## 1 引言

长石(Pl;表 1;  $(\text{Na}, \text{K})_x \text{Ca}_{1-x} \text{Al}_{2-x} \text{Si}_{2+x} \text{O}_8$ , 其中  $0 \leq x \leq 1$ )是地球地壳中丰度最大的矿物(Deer *et al.*, 1992)。它有三个端员组份,分别为钾长石(KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; Or)、钠长石

(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; Ab)和钙长石(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; An)。这三个端员组份在高温下能形成两个完全类质同相系列,分别为由钾长石-钠长石组成的碱性长石系列及由钙长石-钠长石组成的斜长石系列。虽然钾长石和钙长石的互溶性随着温度的升高以及压力的增大而增大,但这两个端员组份很有可能不能形成完全的同相系列(Ai and Green, 1989; Nekvasil and

\* 本文受国家自然科学基金项目(40872033)资助。

第一作者简介:刘曦,男,1971年生,博士,研究员,主要从事高温高压实验研究, E-mail: xi.liu@pku.edu.cn

表1 文中符号及其意义

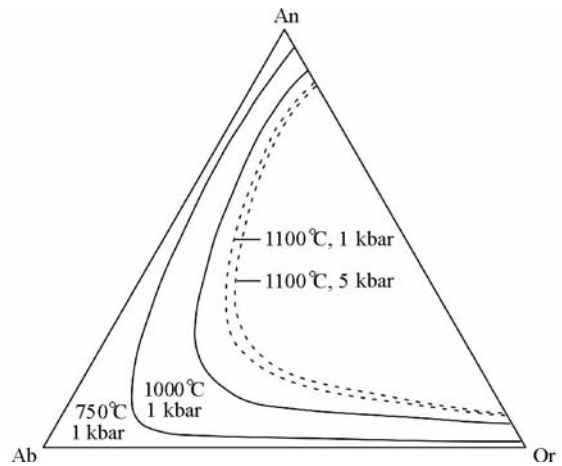
Table 1 Symbols used in the text

$P$	pressure; 压力
$T$	temperature; 温度
$V_{300,0}$	室温室压下的体积
$K_{300,0}$	室温室压体积模量
$K'_{300,0}$	室温室压体积模量的对压力的一阶偏导
$K''_{300,0}$	室温室压体积模量的对压力的二阶偏导
Pl	plagioclase; 长石
San	sanidine; 透长石
Or	orthoclase; 钾长石
Ab	albite; 钠长石
An	anorthite; 钙长石
Wd	wadeite-structured $K_2Si_4O_9$ ; 钾钙板锆石结构的 $K_2Si_4O_9$
Ky	kyanite; 蓝晶石
Qz	quartz; 石英
Coe	coesite; 柯石英
St	stishovite; 斯石英
CC-SiO <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> -structured SiO <sub>2</sub> ; 氯化钙结构的石英
K-Holl-I	hollandite-structured KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ; 锰钒矿结构的 KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
K-Holl-II	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with deformed hollandite structure; 具变形锰钒矿结构的 KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Na-Holl	hollandite-structured NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ; 锰钒矿结构的 NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ; lingunite; 玲根石
Leu	leucite; KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Jd	jadeite; NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Kal	kalsilite; KAlSiO <sub>4</sub>
CF	calcium ferrite-structured NaAlSiO <sub>4</sub> ; 铁酸钙结构的 NaAlSiO <sub>4</sub>
Gr	grossular; Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> ; 钙铝榴石
CAS	CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and SiO <sub>2</sub> -rich phase; 富钙、铝及硅的相
CaPv	calcium perovskite; CaSiO <sub>3</sub> ; 钙钛矿结构的 CaSiO <sub>3</sub>
Cor	corundum; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Carroll, 1993; Liu and O'Neill, 2004)。地质体中常见的长石为三元长石(Deer *et al.*, 1992), 其三个端员组份在较高温-压力条件下的互溶性示于图1中。

长石的结构比较复杂, 主要受成分、结晶条件及后期经历的热历史等因素所控制。长石主要属于两大晶系: 单斜晶系(或准单斜晶系)及三斜晶系(Deer *et al.*, 1992)。然而不管其具体晶系是什么, 所有长石晶体的主要晶体框架是一样的; 两个晶系之间的区别主要来源于大离子 K<sup>+</sup> 和小离子 Na<sup>+</sup> 及 Ca<sup>2+</sup> 之间的差别(Bragg *et al.*, 1965)。

地壳物质可经深俯冲作用而进入地球深部, 重新经历高温高压环境, 参与地球深部的物质、能量循环(Dupre and Allegre, 1983; Sobolev and Shatsky, 1990; Ringwood, 1994; Hofmann, 1997)。由此可见, 地壳中中长石等富硅富铝矿物在高温高压条件下的相变化、以及由此而产生的一些新相的物理化学性质可能直接影响到地球深部的动力学过程。另一方面, 碱性长石是钾元素在地壳中最主要的赋存形式, 而<sup>40</sup>K的放射性衰变曾是地球早期演化过程中的重要热源

图1 三元长石相图(据 Deer *et al.*, 1992)

曲线左侧区域为不同温度压力条件下三元长石混溶区

Fig. 1 Phase diagram for ternary feldspar (after Deer *et al.*, 1992)

(Wasserburg *et al.*, 1964; Yukutake, 2000), 而且现在仍有可能在地球内部发挥着未知的作用。因此, 相关的高温高压实验研究有着非常重要的地学意义。此外, 科学家们常常在陨石中观察到, 长石等矿物因冲击变质作用而发生相变, 形成了一些罕见的高压矿物相(Mori, 1994; Gillet *et al.*, 2000; Tomioka *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2001a, b; Kimura *et al.*, 2003; Ohtani *et al.*, 2004); 因此, 长石在高温高压条件下的物理化学行为对研究天体碰撞、陨石形成、以及太阳系早期演化也具有重要意义。

由于意义重大, 长石在高温高压条件下的物理化学行为一直是实验岩石学家和矿物物理学家们的重要研究对象(如 Ringwood *et al.*, 1967; Reid and Ringwood, 1969; Kinomura *et al.*, 1975; Liu, 1978, 1987; Yamada *et al.*, 1984; Zhang *et al.*, 1993; Yagi *et al.*, 1994; Urakawa *et al.*, 1994; Tutti *et al.*, 2001; Sueda *et al.*, 2004; Akaogi *et al.*, 2004; Nishiyama *et al.*, 2005; Ferroir *et al.*, 2006; Liu, 2006; Yong *et al.*, 2006, 2008; Tutti, 2007; Liu and El Gorse, 2007; Hirao *et al.*, 2008; Mookherjee and Steinle-Neumann, 2009; Caracas and Boffa Ballaran, 2010; Deng *et al.*, 2010)。本文对近几十年的有关长石的静态或准静态高温高压实验研究进行了总结, 绘制了长石各端员组份及碱性长石系列的高温高压相图, 并探讨了它们在高压条件下形成的新相的性质及地学意义。

## 2 钾长石在高压下的相行为

通过大量的高温高压实验研究, 钾长石在高温高压条件下的相行为目前已较为清楚(图2)。透长石(San)在0~5GPa的压力区间内一直稳定; 然后, 它分解为一个三相组合

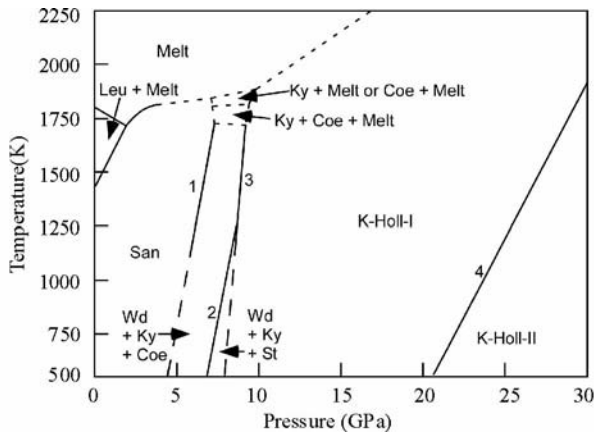


图2 钾长石的  $P$ - $T$  相图

图中实线来自于高温高压实验、长虚线来自于热力学计算 (Akaogi *et al.*, 2004)、短虚线基本上来自于猜测 (Urakawa *et al.*, 1994). 反应1为  $\text{San} \rightarrow \text{Wd} + \text{Ky} + \text{Coe}$ , 数据来自 Urakawa *et al.* (1994) 及 Akaogi *et al.* (2004); 反应2 ( $\text{Wd} + \text{Ky} + \text{Coe} \rightarrow \text{Wd} + \text{Ky} + \text{St}$ ) 实际上是  $\text{Coe}/\text{St}$  的转变反应, 数据来自 Zhang *et al.* (1996); 反应3为  $\text{Wd} + \text{Ky} + \text{St} \rightarrow \text{K-Holl-I}$ , 数据来自 Urakawa *et al.* (1994) 及 Akaogi *et al.* (2004); 反应4为  $\text{K-Holl-I} \rightarrow \text{K-Holl-II}$ , 数据来自 Nishiyama *et al.* (2005). San 在低压-高温条件下的分解数据来自 Lindsley *et al.* (1966)

Fig. 2  $P$ - $T$  phase diagram of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

(Kinomura *et al.*, 1975; Liu, 1987; Urakawa *et al.*, 1994; Yagi *et al.*, 1994):  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  (钾钙板锆石结构; Wd; 表1) + 蓝晶石 ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ; Ky) + 柯石英 ( $\text{SiO}_2$ ; Coe)。有意思的是: 在9GPa左右的压力下, 这个三相组合又反应生成了一个单相组合——锰钡矿结构的  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (K-Holl-I) (Kinomura *et al.*, 1975; Liu, 1987; Urakawa *et al.*, 1994; Yagi *et al.*, 1994)。1993年, Zhang *et al.* 利用单晶 X-Ray 衍射方法对 K-Holl-I 进行了常温下的状态方程的精细研究; 在此基础上他们预测: 在比较高的压力条件下, K-Holl-I 结构将变得不稳定, 可能会由四方晶系变为单斜晶系。虽然这一预测没有在随后的常规淬火实验中观察到 (Tutti *et al.*, 2001), 但是被后来的原位同步放射高温高压实验所证实 (Sueda *et al.*, 2004; Nishiyama *et al.*, 2005; Ferroir *et al.*, 2006): 在25GPa左右, 锰钡矿结构的  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (K-Holl-I) 转变为变形锰钡矿结构的  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (K-Holl-II; 表1)。同时, 原位同步放射高温高压实验观察到了一个非常有意思的现象: K-Holl-II 的晶体结构在减压过程中会变回到 K-Holl-I 的晶体结构; 这很好地解释了为什么在常规淬火实验中没能观察到 K-Holl-II。最新的实验研究表明: K-Holl-II 可以一直稳定到128GPa, 相当于核幔边界的压力 (Hirao *et al.*, 2008)。

通过热力学计算, Akaogi *et al.* (2004) 及 Yong *et al.* (2006) 研究了 San 与  $\text{Wd} + \text{Ky} + \text{Coe}$  之间的相转变、以及  $\text{Wd} + \text{Ky} + \text{Coe}$  与 K-Holl-I 之间的相转变 (图2)。他们的计算结果与 Urakawa *et al.* (1994) 及 Yagi *et al.* (1994) 等的高温高

压实验结果在温度比较高时吻合得非常好; 但在温度较低时 (比如1000℃以下), 两种方法得出的结论有一定偏差: 计算得出的相变压力比实验中直接观察到的压力都要低一些。这可能是由于温度低时化学反应速度慢所导致的。另一方面, 热力学计算表明: 在温度低于约1000℃时,  $\text{Wd} + \text{Ky} + \text{Coe}$  可能先转变为  $\text{Wd} + \text{Ky} + \text{St}$ , 然后才是 K-Holl-I (图2; Akaogi *et al.*, 2004; Yong *et al.*, 2006); 这一现象虽然在较早的高温高压实验中没有观察到, 但是已经被 Akaogi *et al.* (2004) 的实验所证实。Fasshauer *et al.* (1998) 对 San 与  $\text{Wd} + \text{Ky} + \text{Coe}$  之间的相转变也进行了一定的热力学研究。他们认为 San 可能先分解为 Kalsilite ( $\text{KAlSiO}_4$ ; Kal) + Coe, 然后才是  $\text{Wd} + \text{Ky} + \text{Coe}$ ; 然而, 这一可能性一直没有被后来的实验或热力学计算所证实 (Akaogi *et al.*, 2004; Yong *et al.*, 2006)。

### 3 钠长石在高压下的相行为

钠长石 ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) 在高温高压下的相行为同样已研究得比较清楚 (图3)。钠长石在约2.5GPa的条件下分解为硬玉 ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ; Jd) + 石英 ( $\text{SiO}_2$ ; Qz) (Birch and LeComte, 1960; Liu, 1978; Holland, 1980); 随后, Jd + Qz 组合在约3.0GPa的条件下被 Jd + Coe 取代; 在约9.5GPa的条件下, Jd + Coe 组合被 Jd + St 组合取代, 后者一直稳定到约23GPa。在压力约为23GPa时, 硬玉将分解生成具铁酸钙结构的  $\text{NaAlSiO}_4$  (CF; 表1) + St (Liu, 1978; Yagi *et al.*, 1994), 从而形成 CF + St 相组合; 该相组合可以一直稳定到至少75GPa (Tutti *et al.*, 2000; 忽略斯石英的进一步相变)。如果忽略与  $\text{SiO}_2$  有关的相变, 钠长石在高压下的相转变是简单明了的; 整个过程实际上就是随着压力的升高,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  通过逐渐去  $\text{SiO}_2$  而转变为  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  及  $\text{NaAlSiO}_4$  的过程。

目前的主要争议为: 锰钡矿结构的  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Na-Holl) 是否为一个稳定相, 在21~24GPa的压力范围内是否存在一个 Na-Holl 可以稳定的压力区间 (图3)。1978年, Liu 报道了他的高温高压实验结果: 在他的激光加热金刚石压腔 (LHDAC) 实验中, 硬玉和斯石英在1000℃、21GPa左右的条件下反应生成了 Na-Holl。无独有偶, Tutti 在2007年报道: 他利用 LHDAC 实验装置在2000℃、19~23GPa的温压条件下也合成了 Na-Holl。但是利用大压机所进行的高温高压实验却显示: 在800~1200℃、23GPa左右温度压力条件下, 硬玉 ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) 会直接分解为 CF 和 St, 不会和斯石英反应生成 Na-Holl (Yagi *et al.*, 1994)。最近, Deng *et al.* (2010) 对  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  的高压相关系进行了第一原理的理论计算, 证实了从 Jd + St 相组合直接向 Cf + St 相组合转变的实验结果, 并从吉布斯自由能的角度指出 Na-Holl 在0~600K、0~35GPa的温压条件下不可能是一个具有热力学稳定性的相。这里尤其需要指出的一点, Tutti (2007) 所报道的结果很可能与他及同事在2000年报道的结果前后矛盾: 在约20GPa的压力、800~1650℃的温度条件下, Jd 直接分解成 CF + St (Tutti

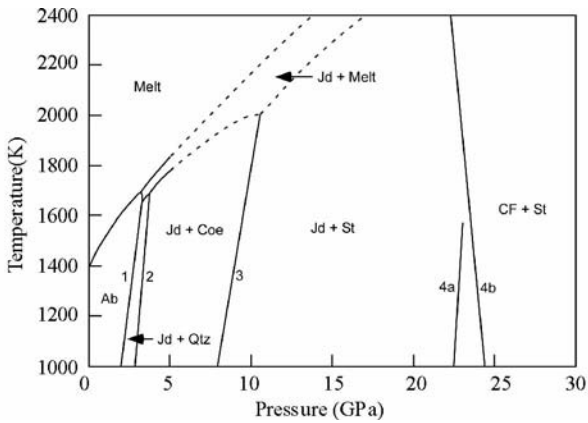


图3 钠长石的  $P$ - $T$  相图

图中实线来自于高温高压实验,虚线来自于外推. 反应1为  $Ab \rightarrow Jd + Qtz$  (Boettcher and Wyllie, 1968); 反应2 ( $Jd + Qtz \rightarrow Jd + Coe$ ) 实际上是  $Qtz/Coe$  的转变反应 (Bohlen and Boettcher, 1982); 反应3 ( $Jd + Coe \rightarrow Jd + St$ ) 实际上是  $Coe/St$  的转变反应 (Zhang *et al.*, 1996); 反应4 ( $Jd + St \rightarrow CF + St$ ) 实际上与反应  $Jd \rightarrow CF + St$  等价 (反应线4a来自 Yagi *et al.*, 1994; 反应线4b来自 Tutti *et al.*, 2000)

Fig. 3  $P$ - $T$  phase diagram of  $NaAlSi_3O_8$

*et al.*, 2000).

与钠长石成分非常接近的锰钡矿 (Na-Holl) 是一种较常见的冲击变质矿物, 至今已有许多相关报道 (Mori, 1994; Gillet *et al.*, 2000; Tomioka *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2001a, b; Kimura *et al.*, 2003; Ohtani *et al.*, 2004). 由于 Na-Holl 是首先由刘玲根 (Lingun Liu) 在他的高温高压实验中合成的, 该矿物被“国际矿物学会新矿物命名委员会”命名为 lingunite (中文译名为玲根石). 然而, 由于冲击变质作用的时间通常较短, 相与相之间很难达到热力学平衡, 陨石中发现玲根石这一事实不能作为玲根石是一个具有热力学稳定性的相的充分证据。

#### 4 碱性长石系列在高压下的相行为

从以上两小节的论述可以看出, 钾长石成分与钠长石成分在高压条件下的相关系是非常不一样的, 如何将二者连成一个整体需要就钾长石-钠长石系列中的有关成分进行高温高压实验。

Yagi *et al.* (1994) 及 Liu (2006) 针对钾长石-钠长石系列进行了大压机实验, 实验结果总结在图4中。如果不考虑 K-Holl-II 结构在减压过程中会变回到 K-Holl-I 结构这一因素 (Sueda *et al.*, 2004; Nishiyama *et al.*, 2005; Ferroir *et al.*, 2006), 在实验误差的范围内, 这两个工作组的研究结果可以说是一致的。在  $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$  这个准二元系中, 如果所研究的成分是贫钠的, 那么所有的钠将溶于 K-Holl-I 或 K-Holl-II 中, 其在高压下的相组合基本上与  $KAlSi_3O_8$  成分的相

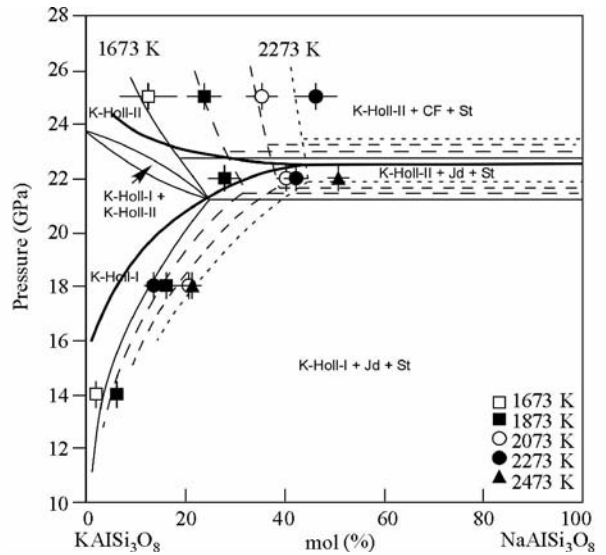


图4 钾长石-钠长石系列在不同温度下的  $P$ - $X$  相图

图中粗实线来自于 Yagi *et al.* (1994), 其他来自于 Liu (2006)

Fig. 4  $P$ - $X$  phase diagrams of  $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$  system at different temperatures

组合一致。如果所研究的成分中的钠较多, 超过了 K-Holl-I 或 K-Holl-II 的溶解能力, 那么 Jd 就会出现, 这样所导致的结果是  $SiO_2$  过剩 (以 St 的形态出现); 因此, 富钠组分在高压下的相组合基本上与  $NaAlSi_3O_8$  成分的相组合一致。

Yagi *et al.* (1994) 及 Liu (2006) 的结果支持了 Na-Holl 并非稳定相的观点: K-Holl-I 或 K-Holl-II 中的  $K^+$  只能有限地被  $Na^+$  置换; 没有溶解在 K-Holl-I 或 K-Holl-II 中的过剩的  $NaAlSi_3O_8$  组份只能以硬玉 + 斯石英或 CF + St 的形式稳定存在。

值得注意的是, 以上提到的针对钾长石-钠长石系列的高温高压实验还都是在大型压机上进行的常规淬火实验, 有关实验结果的正确性还需要通过原位的观测来检验。因为大型压机上高压实验的减压过程相对较长, Na-Holl 还有在高压下稳定存在、但在减压过程中分解成 Jd + St 的可能性 (尽管这种可能性是非常的小)。

#### 5 钙长石在高压下的相行为

有关钙长石 ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) 在高压下的相行为的实验数据非常少 (Boyd and England, 1961; Gauthron *et al.*, 1994, 1996; 图5)。1961年, Boyd and England 在他们的活塞-圆筒实验中发现, 钙长石在 3GPa 左右分解为钙铝榴石 ( $CaAl_2Si_2O_8$ ; Gr) + 蓝晶石 ( $Al_2SiO_5$ ) + 石英 ( $SiO_2$ ); 1994年, Gauthron *et al.* 在他们的 LHDAC 实验中发现, 钙长石在 17.5GPa 左右分解为  $Ca(Ca_{1/3}Al_{4/3}Si_{7/3})O_8$  (hollandite) + Ky +  $(Ca_{0.8}Al_{0.2})(Si_{0.8}Al_{0.2})O_3$ ; 1996年, Gauthron *et al.* 在他们

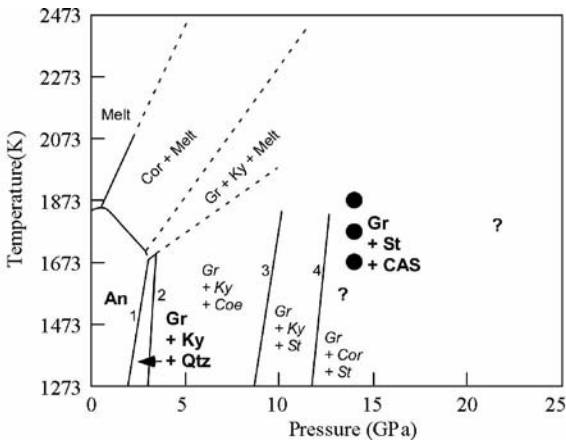


图5 钙长石的 P-T 相图

图中实线来自于高温高压实验 (Boyd and England, 1961)、虚线来自于推测 (Lindsley, 1968)、实验数据点 (实心原圈) 来自 Gautron *et al.* (1996)。对于钙长石成分, 已被实验确认的高压相组合有 An、Gr + Ky + Qtz 及 Gr + St + CAS; 结合 Qtz/Coe 的转变反应 (反应线 2)、Coe/St 的转变反应 (反应线 3) 及 Ky 的分解反应 (反应线 4), Gr + Ky + Coe 组合、Gr + Ky + St 组合及 Gr + Cor + St 组合有望得到确立。然而, 由 Gr + Cor + St 怎样变到 Gr + St + CAS 组合、以及后者在更高压力下怎样变化, 目前是不清楚的

Fig. 5 P-T phase diagram of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

的大压机实验中发现, 钙长石成分在 14GPa 左右压力下的相组合为钙铝榴石 ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) + 斯石英 ( $\text{SiO}_2$ ) + CAS ( $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ; 表 1)。考虑到石英  $\rightarrow$  柯石英、柯石英  $\rightarrow$  斯石英、蓝晶石  $\rightarrow$  斯石英 + 刚玉等反应 (Liu, 1974; Irifune *et al.*, 1995; Schmidt *et al.*, 1997; Oganov and Brodholt, 2000; Liu *et al.*, 2006; Ono *et al.*, 2007; Zhai and Ito, 2008), 上述的实验观察依然很难形成一个完整的图像; 而且, 目前已有的实验数据覆盖的温度-压力区间也还非常有限。最近, Liu *et al.* 针对这一系统进行了高温-高压实验研究, 给出了压力达 30GPa、温度达 2500 $^{\circ}\text{C}$  的相图 (论文准备中)。

Zhai and Ito (2008)、Ishibashi *et al.* (2008) 及 Akaogi *et al.* (2009) 报道了 CAS 成份进行的高温高压实验成果; 这些成果对理解钙长石成份在高温高压条件下的相关系有一定的帮助。尤其是 Zhai and Ito (2008) 及 Akaogi *et al.* (2009), 由于其中所报道的实验的温度-压力条件和钙长石体系已有的高温高压实验的温度-压力条件非常接近, 应该具有比较大的意义。

## 6 K-Holl-I、K-Holl-II、CF 及 CAS 等高压相的性质

### 6.1 K-Holl-I 高压相的性质

1967 年, Ringwood *et al.* 首次合成了 K-Holl-I, 并给出了其晶体结构 (图 6-1 及 6-2):  $I4/m$ ,  $a = 9.38\text{\AA}$ ,  $c = 2.74\text{\AA}$ 。

K-Holl-I 中的硅、铝都是六次配位, 与氧形成硅 (铝) 氧八面体—— $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_6$ , 硅、铝可以完全等效替换 (也就是说, 硅、铝的占位完全无序); 硅 (铝) 氧八面体通过共棱 (O1-O1) 而形成与  $c$  轴平行的双链, 其中每条链上的硅 (铝) 氧八面体共顶点; 四条双链通过共用顶点而组成一个与  $c$  轴平行的大隧道 (在垂直  $c$  轴方向为一四方格子; 图 6-2);  $\text{K}^+$  就位于该隧道中, 通过 8 个  $\text{O}^{2-}$  而与硅 (铝) 氧八面体相连 ( $\text{KO}_8$ ; Ringwood *et al.*, 1967)。1984 年, Yamada *et al.* 给出了 K-Holl-I 的晶胞参数,  $a = 9.3244 \pm 0.0004\text{\AA}$  及  $c = 2.7227 \pm 0.0003\text{\AA}$ ; 同时他们指出,  $\text{K}^+$  与硅 (铝) 氧八面体之间的 8 个键分为两种, 其中 4 个键的平均键长为 2.80 $\text{\AA}$ , 另 4 个键的平均键长为 3.1 $\text{\AA}$ 。1993 年, Zhang *et al.* 给出的 K-Holl-I 的晶胞参数为  $a = 9.315 \pm 0.004\text{\AA}$ ,  $c = 2.723 \pm 0.004\text{\AA}$ 。

Zhang *et al.* (1993) 以单晶 XRD 的实验手段研究了 K-Holl-I 从常压到 4.47GPa 的晶体结构变化, 并确定了 K-Holl-I 在 300K 下的等温状态方程 (Birch-Murnaghan Equation of State) 的参数; 当固定零压体积模量的对压力的一阶偏导 ( $K'_{300,0} = 4$ ) 及零压体积 ( $V_{300,0} = 236.26 \pm 0.26\text{\AA}^3$ )

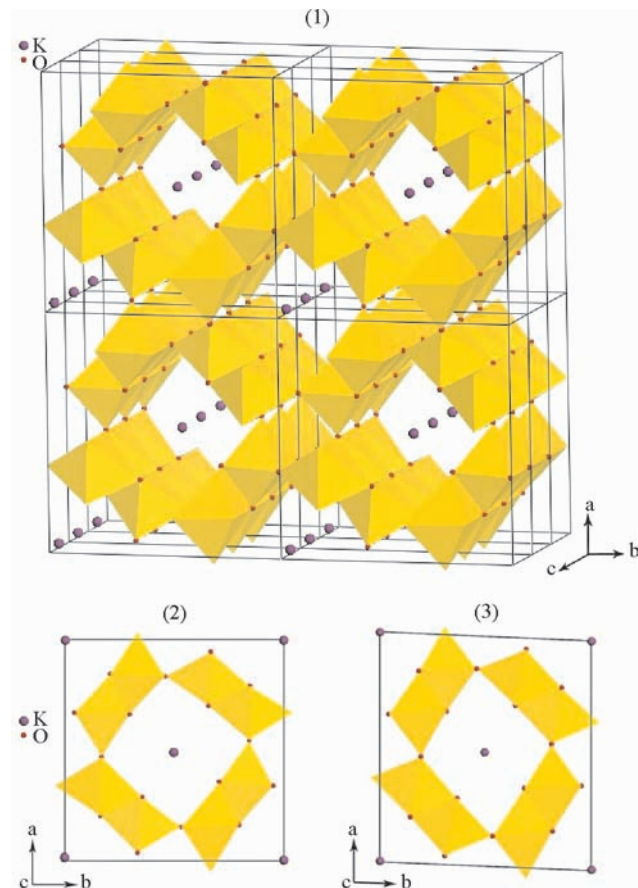


图6 K-Holl-I 及 K-Holl-II 的晶体结构对比

数据来自作者未发表的第一原理计算; 该计算以 Zhang *et al.* (1993) 中的数据作为结构优化的初始数据

Fig. 6 A comparison of the structures of K-Holl-I and K-Holl-II

时,所得出的零压体积模量为  $K_{300,0} = 180 \pm 3 \text{ GPa}$ ; 如果只固定  $K'_{300,0}$  为 4, 但不固定  $V_{300,0}$ , 所得出的  $K_{300,0}$  为  $191 \pm 6 \text{ GPa}$ 。最近, Nishiyama *et al.* (2005) 及 Ferrior *et al.* (2006) 进一步研究了 K-Holl-I 的状态方程。Nishiyama *et al.* (2005) 中的实验条件为压力 15 ~ 27 GPa, 温度 300 ~ 1800 K, 他们确定的状态方程参数为:  $K_{300,0} = 183 \pm 3 \text{ GPa}$  ( $K'_{300,0}$  固定为 4),  $V_{300,0} = 237.6 \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ ,  $(\partial K_{T,0} / \partial T)_P = -0.033 \pm 0.002 \text{ GPa/K}$ ,  $a_0 = 3.32 \pm 0.05 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $b_0 = 1.09 \pm 0.01 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$ ;  $a_0$  和  $b_0$  是常压下热膨胀系数 ( $\alpha_{T,0}$ ) 的两个参数 ( $\alpha_{T,0} = a_0 + b_0 T$ )。Ferrior *et al.* 在 2006 年的研究中报道: 如果固定  $K'_{300,0}$  为 4, 但不固定  $V_{300,0}$ , 所得出的  $K_{300,0}$  为  $201.4 \pm 0.7 \text{ GPa}$ 。

## 6.2 K-Holl-II 高压相的性质

大约在压力为 23 GPa 时, K-Holl-I 相变为 K-Holl-II (Sueda *et al.*, 2004); 晶胞参数  $a$  开始分裂成一长 ( $a$ ) 一短 ( $b$ ), 而且  $\gamma$  不再是  $90^\circ$ , 晶系由四方晶系变为单斜晶系 (Ferrior *et al.*, 2006)。由于在 23 ~ 30 GPa 的压力范围内 K-Holl-II 的有关参数如  $a/b$  及  $\gamma$  等随压力连续变化, 再加上相变本身也没有导致晶胞体积的突变, Ferrior *et al.* 认为从 K-Holl-I 到 K-Holl-II 的相变为二级相变。

K-Holl-II 的总体晶体结构与 K-Holl-I 的非常相似 (图 6-1)。二者的主要不同之处在于由四组八面体双链 (共棱) 组成的平行于  $c$  轴的大隧道的形状 (图 6-2 及 6-3): 在垂直于  $c$  轴的方向, K-Holl-I 中的隧道为正方形, 而 K-Holl-II 中的隧道却为压扁了的菱形 (128 GPa 压力下,  $a/b = 1.11288 \pm 0.00006$ ; Hirao *et al.*, 2008)。二者的另一不同之处为  $\gamma$ : K-Holl-I 的  $\gamma = 90^\circ$  而 K-Holl-II 的  $\gamma = 93.57 \pm 0.03^\circ$  (压力为 128 GPa 时; Hirao *et al.*, 2008)。

2008 年, Hirao *et al.* 对 K-Holl-II 的状态方程进行了研究。他们的结果表明: 如果固定  $K'_{300,0}$  为 4, 但不固定  $V_{300,0}$ , 所得出的  $K_{300,0}$  为  $232 \pm 14 \text{ GPa}$ 。他们观察到的一个特别有趣的现象是: K-Holl-II 结构中的  $\text{KO}_8$  多面体比  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_6$  八面体更容易压缩; 在 K-Holl-I 结构中,  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_6$  八面体比  $\text{KO}_8$  多面体更容易压缩 (Zhang *et al.*, 1993)。虽然 K-Holl-II 结构中的  $\text{KO}_8$  多面体变得较容易压缩, 但是 K-Holl-II 可以一直稳定到至少 128 GPa 的压力, 这表明其结构中 with  $c$  轴平行的隧道一直还是比较稳定的 (Hirao *et al.*, 2008)。

## 6.3 CF 高压相的性质

具有  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  成分的 CF 相最早由 Liu 于 1977 年从霞石 ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) 而合成, 其结构确定为 CF 结构 (铁酸钙结构), 测定的晶胞参数为:  $a = 10.206 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.740 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.746 \pm 0.002 \text{ \AA}$ 。1983 年, Yamada *et al.* 对 CF 相的结构做了比较详细的工作; 他们给出的晶胞参数为:  $a = 10.1546 \pm 0.0008 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.6642 \pm 0.0008 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.7385 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ 。而 Dubrovinsky *et al.* (2002) 报导的晶胞参数为:  $a = 10.187 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.684 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.7464 \pm$

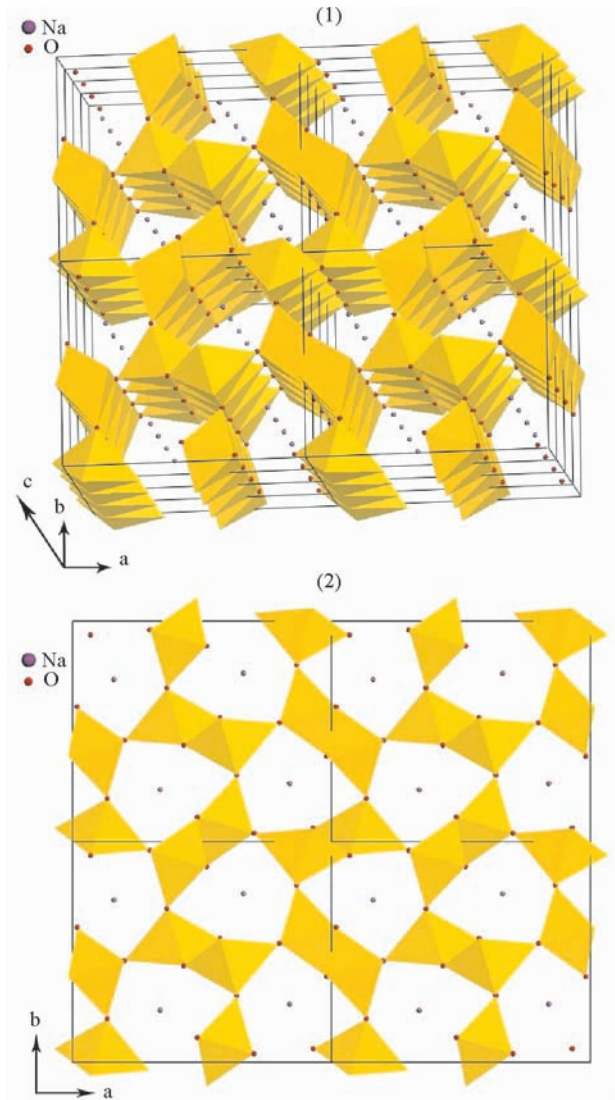


图 7 CF 的晶体结构 (据 Yamada *et al.*, 1983)

Fig. 7 Structure of CF (after Yamada *et al.*, 1983)

$0.0006 \text{ \AA}$ 。2003 年, Chen *et al.* 在随州陨石中发现了具有 CF 结构的铬铁矿的高压多形体, 这是第一次在自然界中发现具有 CF 结构的矿物, 意义非常重大。

CF 相的结构比较特殊, 在某种程度上与 K-Holl-I 的结构很相近 (Yamada *et al.*, 1983; 图 7)。在 CF 相中, 所有的硅 (铝) 氧八面体先通过共棱而组成双链, 这些双链与  $c$  轴平行, 其中每条链上的硅 (铝) 氧八面体共顶点; 这一点与 K-Holl-I 是完全一样的。CF 相的结构与 K-Holl-I 的结构不同的是: 两条相邻的双链的长边与另两条相邻的双链的短边通过共用顶点而组成一个与  $c$  轴平行的大隧道 (该隧道在垂直  $c$  轴方向近似为一个三角形; 图 7-2);  $\text{Na}^+$  就位于该隧道中, 通过 8 个  $\text{O}^{2-}$  而与硅 (铝) 氧八面体相连 ( $\text{NaO}_8$ )。Ringwood (1975) 认为这个大隧道也可以被  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$  等大离子填充。应该指出, 由于缺乏单晶 X 射线衍射数据, CF 相的结构还具有一定的不确定性; 比如说 Si 与 Al 是否完

全无序(Yamada *et al.*, 1983)。

CF 是已知结构最紧密的钠铝硅酸盐(Liu, 1977);从已有的实验数据来看,它的稳定压力区间至少为从 24GPa 到 75GPa(Liu, 1977;Tutti *et al.*, 2000)。Dubrovinsky *et al.* 等对该相进行了室温下的状态方程研究,他们的结果为: $V_{300,0} = 243.0 \pm 0.1 \text{ \AA}^3$ 、 $K_{300,0} = 220 \pm 1 \text{ GPa}$ 、 $K'_{300,0} = 4.1 \pm 0.1$ (Dubrovinsky *et al.*, 2002)。最近,Guignot and Andrault(2004)也对该相进行了室温下的状态方程研究,他们的结果为: $V_{300,0} = 241.2 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$ 、 $K_{300,0} = 185 \pm 5 \text{ GPa}$ 、 $K'_{300,0} = 4.6 \pm 0.2$ ;与 Dubrovinsky *et al.* 的结果差别较大。Ono *et al.*(2002)针对含有一定 Mg、Fe 的 CF 相进行了室温下的状态方程研究,所获得的参数为(300K): $V_{300,0} = 244.1 \pm 0.6 \text{ \AA}^3$ 、 $K_{300,0} = 253 \pm 14 \text{ GPa}$  及  $K'_{300,0} = 3.6 \pm 0.6$ ,或者  $K_{300,0} = 243 \pm 2 \text{ GPa}$ 、 $K'_{300,0} = 4$ (固定)。

#### 6.4 CAS 高压相的性质

CAS 这一高压相最早是由 Irifune *et al.*(1994)在研究陆壳成分在高压条件下的物理化学性质时发现的;1996 年, Gautron *et al.* 在他们有关钙长石在高压下的相变的实验中也观察到了这一个相;随后,CAS 相在一系列有关玄武岩部分熔融的高压实验中被观察到(如 Hirose *et al.*, 1999;Wang and Takahashi, 1999;Miyajima *et al.*, 2001;Hirose and Fei, 2002);2004 年,Beck *et al.* 在来自火星的陨石中找到了这个相。在自然岩石成分系统中,CAS 相可以含有一定量的 MgO、FeO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 及 TiO<sub>2</sub>(Zhai and Ito, 2008)。为了解释 CAS 相的成分变化,Beck *et al.* 于 2004 年提出了 CAS 相中的 CaAl 可以被 NaSi 部分取代的观点。另一方面,为解释有关的高温高压实验观察,Hirose and Fei(2002)曾经提出过 AlAlAl 被 SiSiNa 取代的机制。

CAS 相的结构比较特别,其中 Si 的配位数可能为 5(Gautron *et al.*, 1997, 1999;Grey *et al.*, 1999;Beck *et al.*, 2004;图 8);Si 的配位数一般情况下应该为 4 或 6 等,为 5 的现象以往只在 CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶体中观察到(Angel *et al.*, 1996)。1997 年,Gautron *et al.* 确定 CAS 属于六方晶系,并给出了晶胞参数: $a = 5.4 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.7 \text{ \AA}$ 。Grey *et al.*(1999)确定了 CAS 为“R 类六方铁酸盐结构”,空间群为 P6<sub>3</sub>/mmc,并给出了更精确的晶胞参数: $a = 5.4228 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.6933 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ 。1999 年,Gautron *et al.* 报道了他们就 CAS 相进行的单晶 X 射线衍射的实验数据。对比 Grey *et al.*(1999)与 Gautron *et al.*(1999),我们不难发现:CAS 相的晶体结构其实还不是非常清楚,比如说 Si 与 Al 的占位问题等;进一步的研究是非常有必要的。

Ono *et al.*(2005)利用 LHDAC 与同步放射技术对 CAS 相进行了压缩实验,实验压力高达 44GPa,所导出的等温状态方程的参数为(300K): $\rho_{300,0} = 3.888 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $K_{300,0} = 229 \pm 9 \text{ GPa}$ 、 $K'_{300,0} = 4.7 \pm 0.7$  或  $K_{300,0} = 239 \pm 2 \text{ GPa}$ 、 $K'_{300,0} = 4$ (固定)。

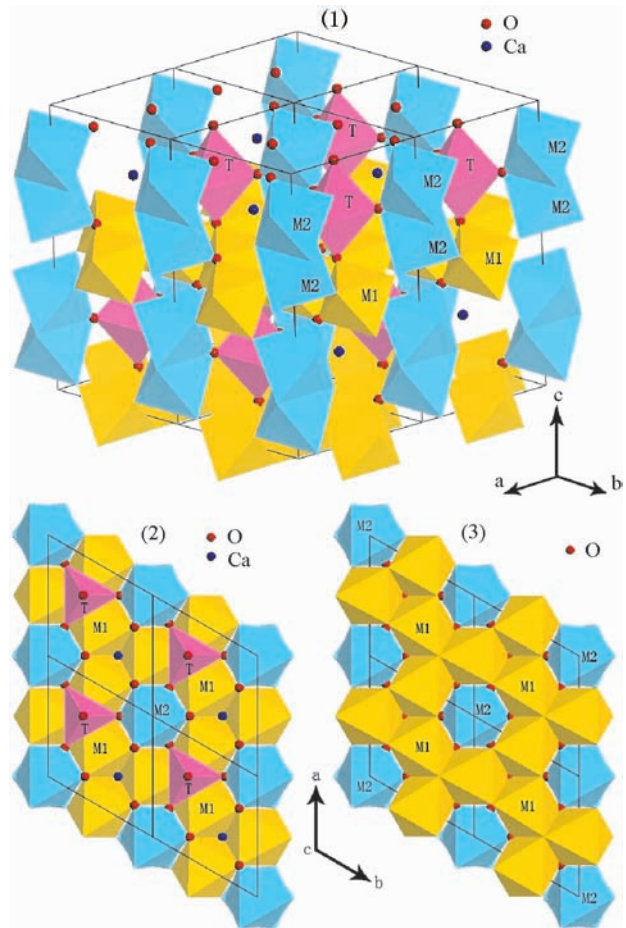


图 8 CAS 的晶体结构(据 Gautron *et al.*, 1999)

Fig. 8 Structure of CAS (after Gautron *et al.*, 1999)

CAS 相的最高稳定压力目前还是一个有争议的话题。Ono *et al.*(2005)认为 CAS 相有可能在 44GPa 的条件下稳定存在。然而,Ishibashi *et al.*(2008)报导:CAS 相只能在地幔转换带和下地幔顶部存在,最高稳定压力可能不高于 35GPa。最近,Zhai and Ito(2008)宣称:CAS 相可以在 45GPa、1800°C 的条件下稳定存在。

## 7 讨论

长石有可能随着板块俯冲进入地球内部,重新经历高温高压环境,并通过一系列的化学反应而形成许多新的相组合。这些新的相组合可能具有与周围地幔岩(pyroxenite)完全不同的物理性质(比如说密度可能不同),从而对地幔内部的对流活动产生影响。根据表 2 中有关矿物相在室温条件下的状态方程及参数,我们计算了钠长石成分及钾长石成分在不同压力下的密度(图 9),并与大陆地壳成分和地幔岩成分在不同压力下的密度进行了对比,发现:由钠长石成分、钾长石成分所形成的相组合分别在压力低于 5GPa 或 8GPa 时有着低于地幔岩的密度,因此它们只能被动地因板块俯冲而进

表2 密度-压力计算中所用到的状态方程的参数

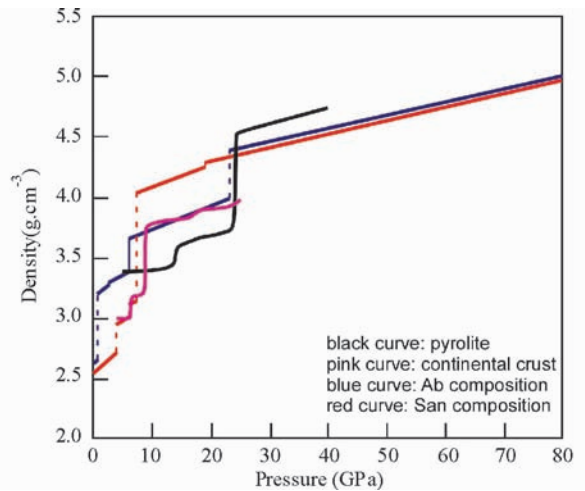
Table 2 Equation of state parameters used for density-pressure profile calculation

Phase	$V_{300,0}$	$K_{300,0}$	$K'_{300,0}$	Data source
Ab <sup>a</sup>	664.39(12)	70		Angel <i>et al.</i> , 1988
San <sup>b</sup>	723.66(42)	67		Angel <i>et al.</i> , 1988
Jd	402.03(2)	137(1)	3.4(4)	McCarthy <i>et al.</i> , 2008
CF	36.58(2)	220(1)	4.1(1)	Dubrovinsky <i>et al.</i> , 2002
Wd	108.44 <sup>c</sup>	90 <sup>d</sup>	4(fixed)	Yong <i>et al.</i> , 2008
Ky	292.3(1)	192(6)	6(1)	Liu <i>et al.</i> , 2009
K-Holl-I	237.6(2)	183(3)	4(fixed)	Nishiyama <i>et al.</i> , 2005
K-Holl-II	232(2)	232(14)	4(fixed)	Hirao <i>et al.</i> , 2008
Qz	112.981(2)	37.12(9)	5.99(4)	Angel <i>et al.</i> , 1997
Coe <sup>e</sup>	546.80(3)	100.8(5)	1.8(3)	Angel <i>et al.</i> , 2001
St	46.513(7)	310(1)	4.6(2)	Andraut <i>et al.</i> , 2003
CC-SiO <sub>2</sub>	46.31(15)	334(7)	4(fixed)	Andraut <i>et al.</i> , 2003

<sup>a</sup>我们用二级的 Birch-Murnaghan Equation of State 对 Angel *et al.* (1988) 的压力-体积数据进行拟合, 给出的  $K_{300,0}$  为  $59 \pm 1$  (固定  $V_{300,0}$ , 并设定  $K'_{300,0} = 4$ ), 与他们给出的  $K_{300,0}$  相差较大; 原因不详. 因此, 在相关的密度-压力计算中, 我们直接用 Angel *et al.* (1988) 的压力-体积数据;<sup>b</sup> 我们用二级的 Birch-Murnaghan Equation of State 对 Angel *et al.* (1988) 的压力-体积数据进行拟合, 给出的  $K_{300,0}$  为  $58 \pm 1$  (固定  $V_{300,0}$ , 并设定  $K'_{300,0} = 4$ ), 与他们给出的  $K_{300,0}$  相差较大; 原因不详. 因此, 在相关的密度-压力计算中, 我们直接用 Angel *et al.* (1988) 的压力-体积数据;<sup>c</sup> 数据最初来自 Swanson and Prewitt (1983);<sup>d</sup> 数据最初来自 Gersinger *et al.* (1987);<sup>e</sup> 所用状态方程为三级的 Birch-Murnaghan Equation; 室温室压体积模量的对压力的二阶偏导  $K''_{300,0} = 0.57 \pm 0.06$  (Angel *et al.*, 2001)

入地球内部; 当压力更高时, 由于 St 或 K-Holl-I 的形成, 它们的密度迅速超过地幔岩, 从而能够主动地沉入地球内部; 但是当压力达到约 25GPa 时, 随着地幔岩中钙钛矿结构的 MgSiO<sub>3</sub> 的形成, 它们的密度会重新小于地幔岩的密度, 进一步的主动下沉会变得困难. 这些结果与已有的自然岩石成分系统内的观察是比较一致的 (Irifune *et al.*, 1994; Wu *et al.*, 2009). 另一方面, 图 9 表明: 加强地壳物质在地球上地幔及转换带压力下的研究对理解地幔对流非常重要.

地幔岩是以富镁铁、贫铝硅为特征的, 大陆地壳中富铝硅的组分如长石等经俯冲作用而进入地幔, 从而造成地幔内部主量元素的不均一性; 如上所述, 这种不均一性是造成地幔对流的一个重要原因. 另一方面, 长石等的俯冲也会在地幔内部的微量元素分布造成重要影响; 这里我们仅以锰钡矿结构的 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 为例. 不管是 K-Holl-I 还是 K-Holl-II, 其结构中的大隧道 (图 6) 可以被多种大离子如 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 及 Sr<sup>2+</sup> 等填充 (Ringwood, 1975); 这些元素 (除 Na<sup>+</sup> 以外) 通常被认为是不相容元素, 它们在地幔部分熔融过程中容易进入熔体而不是进入共存矿物. 加上锰钡矿结构的 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 在很大的压力区间内稳定, 它因而有可能是地幔中碱金属及碱土金属最重要的赋存矿物; 因此, 它对于

图9 室温时 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、大陆地壳及地幔岩等成分在高压下的密度对比图

所用的状态方程及有关数据见表 2. 地幔岩的密度-压力数据来自 Irifune (1994)、Irifune *et al.* (1994) 及 Guignot and Andraut (2004); 大陆地壳的密度-压力数据来自 Irifune (1994) 及 Irifune *et al.* (1994)

Fig. 9 Density-pressure profiles of compositions KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, continental crust and pyrolyte at room temperature

解释地幔不均一性有着重要的地球化学意义. 实验岩石学的证据表明, 锰钡矿结构的 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 确实是俯冲到地幔深度的地壳物质中的主要组成矿物之一, 是钾的最主要赋存形式 (Wu *et al.*, 2009; Rapp *et al.*, 2008; Dobrzinetskaya *et al.*, 2007). Rapp *et al.* (2008) 的研究指出: 由于锰钡矿结构的 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 富集大离子亲石元素和 K、U、Th 等产热元素, 因而对它们的地球化学行为起着主导作用. Rapp 等实验中的锰钡矿结构的 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 和来自 EM-1 型地幔源区的 Pitcairn 岛洋岛玄武岩及 Gaussberg 钾镁煌斑岩的微量元素配分模式非常相似, 从而支持了 EM-1 型地幔源区受到了陆源物质的混染作用的观点.

致谢 谢谢两位匿名论文评审专家的细致工作. 谢谢编辑俞良军博士的帮助.

## References

- Ai Y and Green DH. 1989. Phase relations in the system anorthite-potassium feldspar at 10kbar with emphasis on their solid solutions. *Mineralogical Magazine*, 53: 337–345
- Akaogi M, Kamii N, Kishi A and Kojitani H. 2004. Calorimetric study on high-pressure transitions in KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31: 85–91
- Akaogi M, Haraguchi M, Yaguchi M and Kojitani H. 2009. High-pressure phase relations and thermodynamic properties of CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> CAS phase. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 173: 1–6
- Andraut D, Angel RJ, Mosenfelder JL and Le Bihan T. 2003. Equation

- of state of stishovite to lower mantle pressures. *American Mineralogist*, 88: 301–307
- Angel RJ, Hazen RM, McCormick TC, Prewitt CT and Smyth JR. 1988. Comparative compressibility of end-member feldspars. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15: 313–318
- Angel RJ, Ross NL, Seifert F and Flervoe TF. 1996. Structural characterisation of pentacoordinate silicon in a calcium silicate. *Nature*, 384: 441–444
- Angel RJ, Allan DR, Miletich R and Finger LW. 1997. The use of quartz as an internal pressure standard in high-pressure crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 30: 461–466
- Angel RJ, Mosenfelder JL and Shaw CSJ. 2001. Anomalous compression and equation of state of coesite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 124: 71–79
- Beck P, Gillet P, Gautron L, Daniel I and El Goresy A. 2004. A new natural high-pressure (Na, Ca)-hexaluminosilicate [ $(\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}$ ] in shocked Martian meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 219: 1–12
- Birch F and LeCompte P. 1960. Temperature-pressure plane for albite composition. *American Journal of Science*, 258: 209–217
- Boettcher AL and Wyllie PJ. 1968. Jadeite stability measured in the presence of silicate liquids in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 999–1012
- Bohlen SR and Boettcher AL. 1982. The quartz-coesite transformation: A precise determination and the effects of other components. *Journal of Geophysical Research*, 87: 7073–7078
- Boyd FR and England JL. 1961. Melting of Silicates at High Pressures. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 60: 113–125
- Bragg L, Claringbull GF and Taylor WH. 1965. *Crystal Structures of Minerals*. Ithaca, New York: Cornell University Press
- Caracas R and Boffa Ballaran T. 2010. Elasticity of (K, Na)  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$  hollandite from lattice dynamics calculations. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 181: 21–26
- Chen M, Shu J, Mao H, Xie X and Hemley RJ. 2003. Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100: 14651–14654
- Deer WA, Howie RA and Zussman J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. 2<sup>nd</sup> Edition. England: Pearson Education Limited
- Deng L, Liu X, Liu H and Dong J. 2010. High-pressure phase relations in the composition of albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  constrained by an ab initio and quasi-harmonic Debye model, and their implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 298: 427–433
- Dobrzhinetskaya LF and Green HW. 2007. Experimental studies of mineralogical assemblages of metasedimentary rocks at earth's mantle transition zone conditions. *Journal of Metamorphic Geology*, 25: 83–96
- Dubrovinsky LS, Dubrovinskaiia NA, Prokopenko VB and Le Bihan T. 2002. Equation of state and crystal structure of  $\text{NaAlSiO}_4$  with calcium-ferrite type structure in the conditions of the lower mantle. *High Pressure Research*, 22: 495–499
- Dupre B and Allegre CJ. 1983. Pb-Sr isotope variation in Indian Ocean basalts and mixing phenomena. *Nature*, 303: 142–146
- Fasshauer DW, Wunder B, Chatterjee ND and Höhne GWH. 1998. Heat capacity of wadeite-type  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  and the pressure-induced stable decomposition of K-feldspar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131: 210–218
- Ferroir T, Onozawa T, Yagi T, Merkel S, Miyajima N, Nishiyama N, Irifune T and Kikegawa T. 2006. Equation of state and phase transition in  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  hollandite at high pressure. *American Mineralogist*, 91: 327–332
- Gautron L and Madon M. 1994. A study of the stability of anorthite in the  $P, T$  conditions of the earth's transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 125: 281–291
- Gautron L, Kesson SE and Hibberson WO. 1996. Phase relations for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at 14GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 97: 71–81
- Gautron L, Fitz Gerald JD, Kesson SE, Eggleton RA and Irifune T. 1997. Hexagonal Ba-ferrite: A good model for the crystal structure of a new high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ? *Earth and Planetary Science Letters*, 102: 223–229
- Gautron L, Angel RJ and Miletich R. 1999. Structural characterization of the high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 27: 47–51
- Geisinger KL, Ross NL, McMillan P and Navrotsky A. 1987.  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ : Energetic and vibrational spectra of glass, sheet silicate, and wadeite-type phases. *American Mineralogist*, 72: 984–994
- Gillet P, Chen M, Dubrovinsky LS and El Goresy A. 2000. Natural  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -hollandite in the shocked Sixiangkou meteorite. *Science*, 287: 1633–1636
- Grey IE, Madsen IC, O'Neill HST, Kesson SE and Hibberson WO. 1999. Rietveld refinement of high-pressure  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  with the R-type ferrite structure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* (3): 104–112
- Guignot N and Andraut D. 2004. Equations of state of Na-K-Al host phases and implications for MORB density in the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143–144: 107–128
- Hirao N, Ohtani E, Kondo T, Saka T and Kikegawa T. 2008. Hollandite II phase in  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  as a potential host mineral of potassium in the Earth's lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 166: 97–104
- Hirose K, Fei Y, Ma Y and Mao H. 1999. The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature*, 397: 53–56
- Hirose K and Fei Y. 2002. Subsolidus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 2099–2108
- Hofmann AW. 1997. Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism. *Nature*, 385: 219–229
- Holland TJB. 1980. The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600–1200°C. *American Mineralogist*, 65: 129–134
- Irifune T. 1994. Phase transformations in pyrolite and subducted crust compositions down to a depth of 800km in the lower mantle. *Mineralogical Magazine*, 58A: 444–445
- Irifune T, Ringwood AE and Hibberson WO. 1994. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: An experimental study. *Earth and Planetary Science Letters*, 126: 351–368
- Irifune T, Kuroda K, Minagawa T and Unemoto M. 1995. Experimental study of the decomposition of kyanite at high pressure and high temperature. In: Yukutake T (ed.). *The Earth's Central Part: Its Structure and Dynamics*. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 35–44
- Ishibashi K, Hirose K, Sata N and Ohishi Y. 2008. Dissociation of CAS phase in the uppermost lower mantle. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35: 197–200
- Kimura M, Chen M, Yoshida Y, El Goresy A and Ohtani E. 2003. Back-transformation of high-pressure phases in a chock melt vein of an H-chondrite during atmospheric passage: Implications for decomposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 217: 141–150
- Kinomura N, Kume S and Koizumi M. 1975. Stability of  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  with wadeite type structure. In: Osugi J (ed.). *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on High Pressure (Kyoto, Japan)*. Physical Chemistry Society of Japan: 211–214
- Lindsley DH. 1966. Melting relations of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ : Effect of pressure up to 40 kilobars. *Mineralogical Notes*, 51: 1793–1799
- Lindsley DH. 1968. Melting relations of plagioclase at high pressures. *New York State Museum and Science Service Memoir*, 18: 39–46
- Liu L. 1974. Disproportionation of kyanite to corundum plus stishovite at high pressure and temperature. *Earth and Planetary Science Letters*, 24: 224–228
- Liu L. 1977. High pressure  $\text{NaAlSiO}_4$ : The first silicate calcium ferrite isotope. *Geophysical Research Letters*, 4: 183–186
- Liu L. 1978. High-pressure phase transformations of albite, jadeite, and nepheline. *Earth and Planetary Science Letters*, 37: 438–444
- Liu L. 1987. High-pressure phase transitions of potassium aluminosilicates with an emphasis on leucite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95: 1–3
- Liu L and El Goresy A. 2007. High-pressure phase transitions of the feldspars, and further characterization of lingunite. *International Geology Review*, 49: 854–860
- Liu X and O'Neill HStC. 2004. Partial melting of spinel lherzolite in the

- system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ± K<sub>2</sub>O at 1.1GPa. *Journal of Petrology*, 45: 1339–1368
- Liu X. 2006. Phase relations in the system KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at high pressure-high temperature conditions and their implication for petrogenesis of lingunite. *Earth and Planetary Science Letters*, 246: 317–325
- Liu X, Nishiyama N, Sanehira T, Inoue T, Higo Y and Sakamoto S. 2006. Decomposition of kyanite and solubility of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in stishovite at high pressure and high temperature conditions. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33: 711–721
- Liu X, Shieh SR, Fleet ME and Zhang L. 2009. Compressibility of a natural kyanite to 17.5GPa. *Progress in Natural Science*, 19: 1281–1286
- McCarthy AC, Downs RT and Thompson RM. 2008. Compressibility trends of the clinopyroxenes, and in-situ high-pressure single-crystal X-ray diffraction study of jadeite. *American Mineralogist*, 93: 198–209
- Miyajima N, Yagi T, Hirose K, Kondo T, Fujino K and Miura H. 2001. Potential host phase of aluminium and potassium in the Earth's lower mantle. *American Mineralogist*, 86: 740–746
- Mookherjee M and Steinle-Neumann G. 2009. Detecting deeply subducted crust from the elasticity of hollandite. *Earth and Planetary Science Letters*, 288: 349–358
- Mori H. 1994. Shock-induced phase transformations of the Earth and planetary materials. *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, 23: 171–178
- Nekvasil H and Carroll W. 1993. Experimental constraints on the high-temperature termination of the anhydrous 2 feldspar + L curve in the feldspar system at 11.3kbar. *American Mineralogist*, 78: 601–606
- Nishiyama N, Rapp RP, Irifune T, Sanehira T, Yamazaki D and Funakoshi K. 2005. Stability and *P-V-T* equation of state of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-hollandite determined by in situ X-ray observations and implications for dynamics of subducted continental crust material. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32: 627–637
- Oganov AR and Brodtholt JP. 2000. High-pressure phases in the Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> system and the problem of aluminous phase in the Earth's lower mantle: Ab initio calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27: 430–439
- Ohtani E, Kimura Y, Kimura M, Takata T, Kondo T and Kubo T. 2004. Formation of high-pressure minerals in shocked L6 chondrite Yamato 791384: Constraints on shock conditions and parent body size. *Earth and Planetary Science Letters*, 227: 505–515
- Ono S, Hirose K, Kikegawa T and Saito Y. 2002. The compressibility of a natural composition calcium ferrite-type aluminous phase to 70GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 131: 311–318
- Ono S, Iizuka T and Kikegawa T. 2005. Compressibility of the calcium aluminosilicate, CAS, phase to 44GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 150: 331–338
- Ono S, Nakajima Y and Funakoshi K. 2007. In situ observation of the decomposition of kyanite at high pressures and high temperatures. *American Mineralogist*, 92: 1624–1629
- Rapp R, Irifune T, Shimizu N, Nishiyama N, Norman MD and Inoue T. 2008. Subduction recycling of continental sediments and the origin of geochemically enriched reservoirs in the deep mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 271: 14–23
- Reid AF and Ringwood AE. 1969. Six-coordinate silicon: High pressure stromant and barium aluminosilicates with the hollandite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 1: 6–9
- Ringwood AE, Reid AF and Wadsley AD. 1967. High-pressure KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: An aluminosilicate with six-fold coordination. *Acta Crystallographica*, 23: 1093–1095
- Ringwood AE. 1975. Composition and petrology of the Earth's mantle. McGraw-Hill
- Ringwood AE. 1994. Role of the transition zone and 660km discontinuity in mantle dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 86: 5–24
- Schmidt MW, Poli S, Comodi P and Zanazzi F. 1997. High-pressure behavior of kyanite: Decomposition of kyanite into stishovite and corundum. *American Mineralogist*, 82: 460–466
- Sobolev NV and Shatsky VS. 1990. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: A new environment for diamond formation. *Nature*, 343: 742–746
- Swanson DK and Prewitt CT. 1983. The crystal structure of K<sub>2</sub>Si<sup>VI</sup>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. *American Mineralogist*, 68: 581–585
- Sueda Y, Irifune T, Nishiyama N, Rapp RP, Ferroir T, Onozawa T, Yagi T, Miyajima N, Merkel S and Funakoshi K. 2004. A new high-pressure form of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> under lower mantle conditions. *Geophysical Research Letters*, 31: Doi 10.1029/2004GL021156
- Tomioaka N, Mori H and Fujino K. 2000. Shock-induced transition of NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> feldspar in to a hollandite structure in a L6 chondrite. *Geophysical Research Letters*, 27: 3997–4000
- Tutti F, Leonid SD and Surendra KS. 2000. High pressure phase transformation of jadeite and stability of NaAlSiO<sub>4</sub> with calcium-ferrite type structure in the lower mantle conditions. *Geophysical Research Letters*, 27: 2025–2028
- Tutti F, Dubrovinsky LS, Saxena SK and Carlson S. 2001. Stability of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> hollandite-type structure in the Earth's lower mantle conditions. *Geophysical Research Letters*, 28: 2735–2738
- Tutti F. 2007. Formation of end-member NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> hollandite-type structure (lingunite) in diamond anvil cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 161: 143–149
- Urakawa S, Kondo T, Igawa N, Shimomura O and Ohno H. 1994. Synchrotron radiation study on the high-pressure and high-temperature phase relations of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21: 387–391
- Wang W and Takahashi E. 1999. Subsolidus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27GPa: Implication for the behavior of potassium in the mantle. *American Mineralogist*, 84: 357–361
- Wasserburg GJ, MacDonald GJF, Hoyle F and Flower WA. 1964. Relative contributions of uranium, thorium, and potassium to heat production in the Earth. *Science*, 143: 464–467
- Wu Y, Fei Y, Jin Z and Liu X. 2009. The fate of subducted upper continental crust: An experimental study. *Earth and Planetary Science Letters*, 282: 275–284
- Xie X, Chen M and Wang D. 2001a. Shock-related mineralogical features and *P-T* history of the Suizhou L6 chondrite. *European Journal of Mineralogy*, 13: 1177–1190
- Xie X, Chen M, Wang D and El Goresy A. 2001b. NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-hollandite and other high-pressure minerals in the shock melt veins of the Suizhou meteorite. *Chinese Science Bulletin*, 46: 1121–1125
- Yagi A, Suzuki T and Akaogi M. 1994. High-pressure transitions in the system KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21: 12–17
- Yamada H, Matsui Y and Ito E. 1983. Crystal-chemical characterization of NaAlSiO<sub>4</sub> with the CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure. *Mineralogical Magazine*, 47: 177–181
- Yamada H, Matsui Y and Ito E. 1984. Crystal-chemical characterization of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> with the hollandite structure. *Mineralogical Journal*, 12: 29–34
- Yong W, Dachs E, Withers AC and Essene EJ. 2006. Heat capacity and phase equilibria of hollandite polymorph of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33: 167–177
- Yong W, Dachs E, Withers AC and Essene EJ. 2008. Heat capacity and phase equilibria of wadeite-type K<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155: 137–146
- Yukutake T. 2000. The inner core and the surface heat flow as clues to estimating the initial temperature of the Earth's core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 121: 103–137
- Zhang J, Ko J, Hazen RM and Prewitt C. 1993. High-pressure crystal chemistry of KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> hollandite. *American Mineralogist*, 78: 493–499
- Zhang J, Li B, Utsumi W and Liebermann RC. 1996. In situ X-ray observations of the coesite-stishovite transition: Reversed phase boundary and kinetics. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23: 1–10
- Zhai S and Ito E. 2008. Phase relations of CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> at high-pressure and high-temperature with implications for subducted continental crust into the deep mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 167: 161–167