

镁铝榴石中的结构水的研究

王五一 郭立鹤 王阿莲 张安棣

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

主题词: 镁铝榴石 红外光谱 结构水 金伯利岩 碱性玄武岩

提 要: 通过对34个取自金伯利岩管中的粗晶镁铝榴石及碱性玄武岩中镁铝榴石巨晶样品的红外光谱分析发现, 金伯利岩中部分镁铝榴石粗晶含有结构水, 但不同颗粒之间含量差异很大, 含量较高者约0.07 wt%, 而所研究的碱性玄武岩中的镁铝榴石不含结构水。分析发现, 结构水在同一样品内分布基本均匀。在红外光谱 3800—3500 cm^{-1} 波长范围内, 分别记录到三峰谱和单峰谱两种类型, 其中位于 3570 cm^{-1} 的吸收峰峰位明显受镁铝榴石结构中八配位阳离子 (Mg^{2+} 、 Fe^{2+}) 影响, 而六配位阳离子 (Cr^{3+} 、 Al^{3+}) 的影响不明显。结构水在镁铝榴石晶格中的存在形式是多样的。

1 概述

镁铝榴石常见于金伯利岩、钾镁煌斑岩以及碱性玄武岩等一系列幔源岩石中。不仅常以独立的巨晶及粗晶形式产出, 同时也是榴辉岩、橄榄岩等幔源捕虏体的重要组成矿物之一。镁铝榴石在地幔地质学研究以及金刚石找矿中一直占有重要位置。最新研究成果表明^[1], 金伯利岩中的镁铝榴石粗晶与金伯利岩浆本身并无直接联系, 而是由金伯利岩浆中的幔源捕虏体解体形成, 属于捕虏晶; 而碱性玄武岩中的镁铝榴石巨晶是岩浆上升过程中分异的产物, 与岩浆本身具有密切的成因联系。

镁铝榴石中只可能有两种形式的水存在。一种是分子水, 以气液包裹体形式存在于镁铝榴石中, 或吸附在矿物表面及其裂隙中; 另一种是结构水, 它们进入石榴石晶格, 是整个晶体结构的一部分, 同常见的含结构水矿物如角闪石、金云母等矿物晶格中的水具相同特征。众所周知, 红外光谱分析对检测矿物中水的存在非常灵敏, 而且分子水和结构水根据其红外光谱特征也很容易区分。一般而言, 结构水 OH^- 伸缩振动吸收峰位于 3700—3500 cm^{-1} , 峰形尖锐, 表现为吸收峰的半高宽较小, 通常其峰位随矿物化学成分变化发生规律性漂移; 而分子水伸缩振动吸收峰位于 3500—3400 cm^{-1} , 峰形钝而宽, 与结构水形成鲜明对比。水含量越高, 则吸收峰越强。

正是由于红外光谱分析的上述特点, 通过对镁铝榴石详细研究发现^[2-4], 这个理论上无结构水存在的岛状硅酸盐矿物含有微量的结构水, 并以 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4]^{4-}$ 形式进入晶格, 占据 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所在的结构位置, 含量在 0.0—0.2wt% 之间。这一发现具有重要的地幔地质学意义。

地幔中水的含量、赋存状态及其分布是一个极重要但目前仍不清楚的地球化学问题, 上地幔中水含量的高低对岩浆的形成和演化具有重要影响。据估计, 上地幔中水的含量为 0.1wt%^[5]; 0.14wt%^[6]; 0.2wt%^[7], 但局部区域水的含量可能会略有增高。关于水在地幔

中的分布和赋存状态有多种假设,其中主要观点是水或以薄膜形式存在于不含水的矿物颗粒之间或存在于含 OH^- 的各种矿物晶格中,如金云母等^[8]。因而,镁铝榴石作为上地幔的重要组成物相之一,其结构水的发现和研究对上述问题的解决无疑又提供了一个新的途径。

2 样品制备及实验方法

本次研究共计对34个镁铝榴石样品进行了红外光谱分析,其中辽宁50号金伯利岩管中粗晶镁铝榴石29个,辽宁宽甸碱性玄武岩中巨晶镁铝榴石5个。辽宁50号金伯利岩是一大小约 $275\text{m} \times 60\text{m}$ 的岩管,位于辽宁省复县,是中国一主要金刚石原生矿,除金刚石外,其中还含有大量的镁铝榴石粗晶。从该岩体挑选出的样品粒度一般约 $3\text{--}5\text{mm}$,呈不规则它形粒状,新鲜、无杂质、无裂隙;另外,该岩体镁铝榴石颜色变化复杂,根据这一特征,所选样品具代表性,分别为紫青、玫瑰、浅玫瑰、橙黄等不同颜色。宽甸碱性玄武岩中的巨晶镁铝榴石粒径一般 $2\text{--}5\text{cm}$,表面光滑,呈椭球状,普遍受到蚀变,黑色蚀变物呈细脉交织成网格状,新鲜镁铝榴石为橙红色。

尽管红外光谱分析对检测水的存在异常灵敏,但由于镁铝榴石中结构水含量很低,加之常规红外分析中所用的样品量极微(一般 1mg),使得常规红外分析方法难以鉴别镁铝榴石中的结构水。本次研究采用了特殊的样品制备方法,以增加分析的样品量并最大限度地减少干扰。将镁铝榴石单晶颗粒双面磨平并抛光,使之成为 $1.0\text{mm} \pm$ 厚的板状样品,以替代常用的KBr样品片。经显微镜下仔细观察确认所有样品中均无任何类型包裹体,从而排除了红外光谱分析中所发现的结构水吸收峰是由其它混杂物引起的可能性。

实验采用了光束聚焦微量样品分析台,并对样品座进行适当改装。在原样品座上,加入中心留有圆孔的铜片,圆孔的直径分别有 1mm 、 2mm 、 3mm 、 4mm 、 5mm 等几个级别,磨制好的镁铝榴石样品置于铜片中心圆孔处,并根据样品大小选择相应孔径的铜片。分析前,经无水乙醇洗净的样品在约 150°C 的环境中长时间烘烤,以除去镁铝榴石表面的吸附水,减少干扰。实验主要使用Perkin-Elmer 983型红外光谱仪,分析条件为:扫描方式 2;噪音过滤 16;分辨率 3.0;平滑 2。部分样品分析采用了Bruker IFS 66型以及Nicolet FTIR型红外光谱仪。分析范围 $4000\text{--}3000\text{cm}^{-1}$,个别样品为 $5000\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 。

为了解结构水含量、红外吸收峰峰位与化学成分之间的关系,对典型的镁铝榴石样品均进行了JEOL 733电子探针波谱分析,以获得其化学成分。

3 实验结果

典型样品的红外光谱如图1、图2、图3所示。

图1给出了辽宁50号金伯利岩中粗晶镁铝榴石的典型红外图谱。样品LN 50-PY-25(谱线C)、样品LN 50-PY-11(谱线D)在 $3700\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ 范围内有较强的吸收,出现三个明显的吸收峰;样品LN 50-PY-14(谱线A)在上述范围内吸收极弱,而样品LN 50-PY-18(谱线B)则处于过渡状态。经对样品LN 50-PY-11(谱线D)在 $5000\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 范围分析发现,在中心为 4476cm^{-1} 处出现一极强极宽的吸收带,

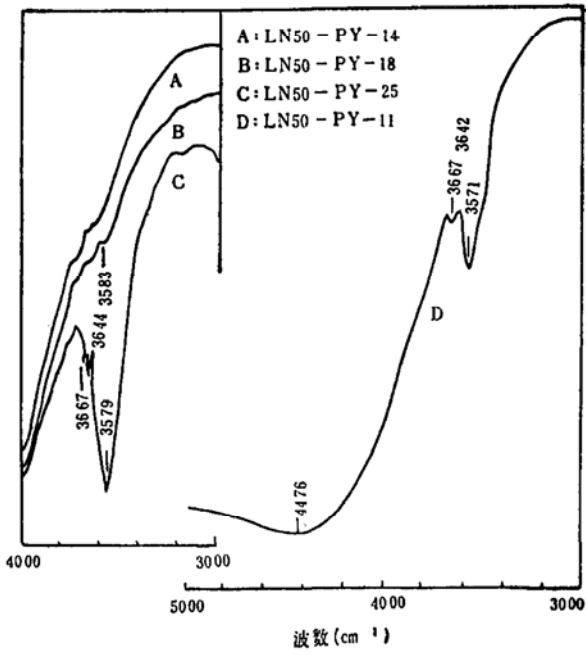


图 1 辽宁 50 号金伯利岩中镁铝榴石结构水
红外分析图谱

Fig. 1. Infrared spectra of constitutional water in pyrope from the Liaoning No. 50 kimberlite pipe

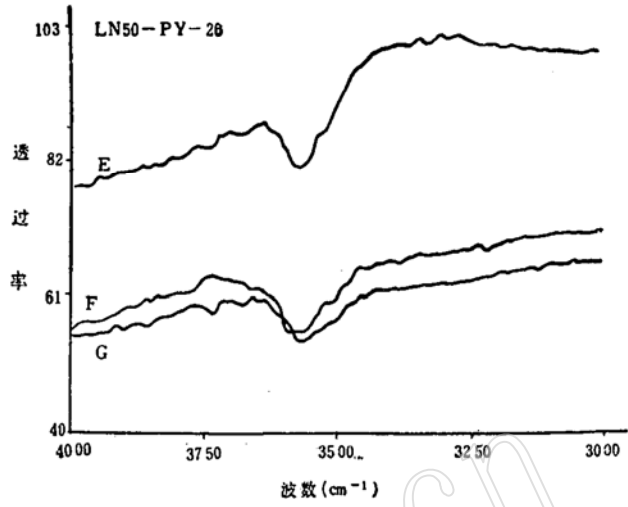


图 2 辽宁 50 号金伯利岩中同一镁铝榴石
不同部位结构水红外光谱

Fig. 2. Infrared spectra of constitutional water in different positions of the same pyrope grain from the Liaoning No. 50 kimberlite pipe

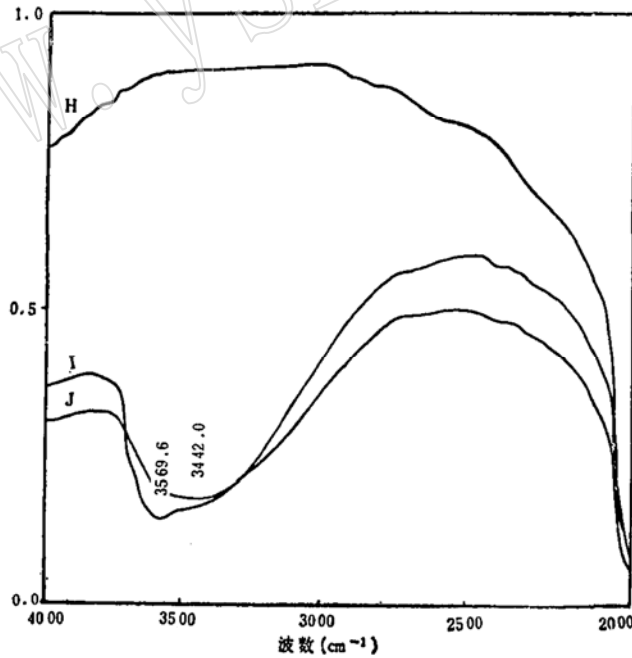


图 3 辽宁宽甸碱性玄武岩中镁铝榴石巨晶不同部位红外光谱

H: 新鲜镁铝榴石; I: 新鲜镁铝榴石和黑色蚀变物过渡区; J: 黑色蚀变物

Fig. 3. Infrared spectra of different positions of the same pyrope grain from the Kuan-dian alkali basalt in Liaoning

H: fresh grain; I: transitional area between fresh pyrope and dark altered material; J: dark altered material

3700—3500 cm^{-1} 范围内的吸收峰皆叠加在该吸收带上。实验结果表明,金伯利岩中部分镁铝榴石粗晶含结构水,但基本不含分子水;3570 cm^{-1} ±吸收峰强弱的明显变化反映样品间结构水含量差异很大,样品LN 50-PY-25(谱线C)结构水含量较高, LN 50-PY-18(谱线B)明显降低,而样品LN 50-PY-14(谱线A)中尽管第三个峰已很弱,但3580 cm^{-1} 处仍有一肩状峰,表明结构水含量极低。该岩体29个样品分析结果显示,80%的镁铝榴石结构水含量极低或不含结构水,红外光谱类似于谱线A、B,具谱线C、D特征含较多结构水的镁铝榴石样品只占20%。

为了解结构水在样品中的分布,笔者使用带红外显微镜的Nicolet富立叶变换红外光谱仪,在透射状态、物镜为15倍条件下对同一镁铝榴石样品(LN 50-PY-26)的三个不同区域进行点分析,结果如图2所示。谱线E、F为样品LN 50-PY-26边缘镁铝榴石分析结果,谱线G为样品的中心位置。可见,同一样品的不同部位分析结果基本相同,吸收峰的强弱基本一致,从而说明结构水在样品中均匀分布。但是,与上述三峰谱不同,该样品在3700—3500 cm^{-1} 范围内仅有一个吸收峰。

碱性玄武岩中镁铝榴石巨晶性质均一,各样品分析结果一致,如图3所示。新鲜、未受蚀变的镁铝榴石(谱线H)不含结构水,也无分子水,表现为红外光谱3700—3400 cm^{-1} 范围内谱线平直,无任何吸收;黑色脉状蚀变物中含有较多量的分子水 $[(\text{H}_2\text{O})_n]$,亦无结构水存在,在谱线J上出现一大而宽中心位于3442 cm^{-1} 的吸收带;在新鲜镁铝榴石和蚀变物的过渡区(谱线I)同时检测到分子水和结构水,结构水来源于过渡区内少量的蚀变矿物中(如绿泥石等),显微镜下可见这些蚀变物沿裂隙分布,而分子水则可同时来源于蚀变物及裂隙表面的吸附水。

4 讨论

4.1 镁铝榴石中一般都含有一定量的 Fe^{2+} , Aines^[2]指出: Fe^{2+} 在中心为4240 cm^{-1} 处有强电子吸收,本次研究也观察到 Fe^{2+} 的电子吸收,但吸收带中心位于4480 cm^{-1} 处(图1,谱线D)。 Fe^{2+} 电子吸收在红外光谱上表现为极宽的吸收带,在低频方向一直延续到3000 cm^{-1} 。3700—3500 cm^{-1} 范围内出现的结构水吸收峰,正处于 Fe^{2+} 电子吸收带的低频边缘,实验光谱为上述两个吸收带叠加结果。正是由于这一叠加过程,使结构水红外光谱吸收峰的基线发生明显的倾斜。

位于3570 cm^{-1} ±的吸收峰位在较大范围内发生漂移。对比化学成分(表1)及其结构水吸收峰峰位(表2)可知,该峰的变化主要受化学成分影响。化学成分不同,和结构水相邻的结构单元中化学元素组成也就不同,从而引起结构水伸缩振动能量的变化,在红外光谱上表现为峰位发生漂移。理论上,相邻元素质量越大,振动频率越低,在红外光谱上吸收峰峰位也就越低。由图4可知,镁铝榴石 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ 值越高,该峰的峰位也越高,两者存在近似的线性关系;而该峰峰位和 $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ 并无明显的相关性。 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 在石榴石结构中充填在十二面体内, Cr^{3+} 、 Al^{3+} 则充填在八面体中,上述结果反映结构水强烈受十二面体结构单元中阳离子影响,即结构水和晶格中八配位阳离子(Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+})比和六配位阳离子(Cr^{3+} 、 Al^{3+})具有更加密切的关系。这对讨论水在镁铝榴石中的结构位置具有重要意义。

表 1 金伯利岩中含水镁铝榴石及碱性玄武岩中镁铝榴石化学成分

Table 1. Composition of hydrous pyrope from kimberlite and pyrope from alkali basalt

样 品	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	岩石类型
LN 50-IR-01	41.5	0.60	15.55	7.10	7.77	19.74	6.49	0.21	0.06	0.00	金伯利岩
LN 50-PY-11	41.3	0.55	17.18	3.95	10.11	18.60	5.82	0.42	0.00	0.00	金伯利岩
LN 50-PY-18	41.1	0.21	19.39	2.01	8.09	21.83	4.40	0.13	0.05	0.00	金伯利岩
LN 50-PY-25	42.4	0.17	15.71	7.47	7.06	20.25	5.42	0.24	0.00	0.00	金伯利岩
LN 50-PY-26	41.4	0.82	19.78	4.47	8.50	19.50	5.09	0.01	0.05	0.00	金伯利岩
GT-1	41.2	0.47	21.60	0.09	11.86	19.19	5.15	0.00	0.04	0.00	玄武岩
GT-2	41.8	0.50	20.85	0.09	13.18	16.68	5.39	0.49	0.09	0.00	玄武岩
GT-4	41.4	0.44	21.87	0.02	12.50	17.49	5.25	0.52	0.07	0.00	玄武岩
GT-5	41.1	0.46	20.55	0.05	15.14	15.97	5.50	0.21	0.04	0.00	玄武岩
GT-6	41.0	0.46	21.36	0.16	12.94	18.69	5.27	0.28	0.06	0.00	玄武岩

表 2 结构水红外吸收峰个数及峰位与化学成分关系

Table 2. Number of infrared absorption bands in relation to chemical composition

样 品	吸收峰个数	峰位 (cm ⁻¹)				Cr/Cr + Al	Mg/Mg + Fe	岩石类型
LN 50-IR-01	1	3578				23.4	81.9	金伯利岩
LN 50-PY-11	3	3571	3642		3667	13.4	76.7	金伯利岩
LN 50-PY-18	3	3583	3645		3667	6.5	82.8	金伯利岩
LN 50-PY-25	3	3578	3644		3667	24.2	83.6	金伯利岩
LN 50-PY-26	1	3572				13.2	80.4	金伯利岩
GGR 945	4	3602	3641	3651	3661	0	98.0	变质岩
GT-1	0							玄武岩
GT-2	0							玄武岩
GT-4	0							玄武岩
GT-5	0							玄武岩
GT-6	0							玄武岩

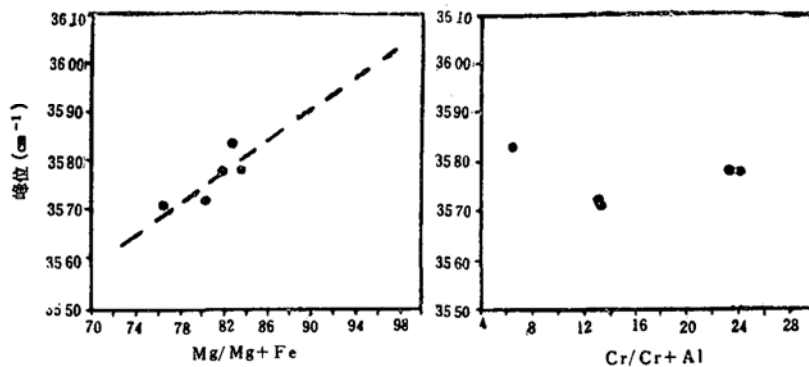


图 4 结构水吸收峰峰位与化学成分关系

Fig. 4. Relationship between the position of infrared absorption band of constitutional water and its chemical composition

4.2 尽管镁铝榴石中结构水在近几年内才被人们所认识, 但钙铝榴石中结构水却已有很长的研究历史^[9-11], Foreman^[11]用中子衍射及 X 射线分析方法, 证实钙铝榴石中的结

构水是以 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4]^{4-}$ 形式进入晶格, 占据一定结构位置的 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ 呈四面体, 每个氢原子和一个氧原子形成较强的化学键。许多学者认为^{〔2〕,〔3〕,〔8〕}, 镁铝榴石中的结构水和钙铝榴石中的结构水类似, 也是以 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ 形式进入晶格。根据以上推断, 详细的群分析表明^{〔12〕}, 在 $3800-3500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, OH^- 伸缩振动在红外光谱上应出现两个吸收峰, 即:

$$\Gamma_{\text{stretching vib.}}^{(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}} = A(\text{R}) + B(\text{R}, \text{IR}) + E(\text{R}, \text{IR})$$

考虑到镁铝榴石结构水含量很低, 群分析中忽略了 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ 之间的相互作用所引起的因子群分裂。

实验结果和理论分析并不完全一致, 本次研究实测的红外光谱分别出现有三个和一个吸收峰, 而四峰谱在文献中也有报道^{〔13〕,〔14〕}。导致上述差异的原因可能是多方面的。第一, 所有分析的自然界样品皆非端员组成镁铝榴石, $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ 振动受 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 等多种阳离子影响, 不同阳离子对应的结构水红外吸收峰峰位不同, 非端员组分石榴石中结构水红外光谱是诸多元素作用的叠加, 而 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等多种阳离子的存在还可能引起 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ 进一步畸变, 叠加过程及畸变会导致吸收峰的数量及形态发生变化, 从而使分析结果和理论结果产生一定的偏差; 第二, 结构水在晶格中的存在形式可能是多样的, 实验结果表明位于 $3570 \text{ cm}^{-1} \pm$ 的吸收峰峰位和 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ 存在明显的相关关系, 根据石榴石晶体结构特征可以认为该峰是由 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ 替代 $[\text{SiO}_4]$ 形成的。而 3640 cm^{-1} 和 3667 cm^{-1} 两吸收峰峰位很稳定, 与成分基本无关。因而不能排除结构水也有其它存在形式的可能性, 但其确切形式尚待进一步研究。样品LN 50-PY-26、LN 50-IR-01只出现 $3570 \text{ cm}^{-1} \pm$ 一个吸收峰, 说明其中只有以 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ 形式存在的结构水; 第三, Geiger^{〔14〕}研究一人工合成镁铝榴石中的结构水, 在常温下记录到一个吸收峰, 而在78K的低温下该峰劈裂为双峰, 由此说明吸收峰的多少还受测试条件及仪器分辨率的影响。

综上所述, 镁铝榴石中的结构水主要以 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4]^{4-}$ 形式进入晶格, 但该模式尚不能完全解释所有实验结果。除 $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ 外, 结构水还会以其它方式进入晶格。

4.3 根据 Beer 法则^{〔15〕}, 可定量计算镁铝榴石中结构水的含量。即:

$$A_{\text{max}} = \epsilon \cdot c \cdot t \quad (1)$$

其中, $A_{\text{max}} = \log(I_0/I)_{\text{max}}$; c —结构水含量; t —样品厚度; ϵ —摩尔吸收率。由此导出:

$$c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{wt}\%) = \frac{1.8K_{\text{max}}}{\epsilon \cdot D} \quad (2)$$

其中, K_{max} —线性吸收系数, 以 cm^{-1} 为单位, $K_{\text{max}} = \log(I_0/I)_{\text{max}}/t = \log(1/T)_{\text{max}}/t$; t —样品厚度, 以 cm 为单位; ϵ —摩尔吸收率, 单位 $[\text{l mole}^{-1}\text{H}_2\text{O cm}^{-1}]$; D —矿物比重。计算需知道镁铝榴石结构水的摩尔吸收率 ϵ , 但此参数未知。Ackerman等^{〔8〕}在估算结构水含量时, 近似以白云母的 ϵ 值(等于170)代入计算, 误差很大, 因为白云母和镁铝榴石无论在成分还是在结构上都有很大的差异。和白云母相比, 钙铝榴石性质和镁铝榴石更相近。在本次结构水含量计算中, 即以钙铝榴石中结构水 ϵ 值近似代替镁铝榴石中结构水的 ϵ 值。首先计算钙铝榴石结构水的 ϵ 值。

Birdett^{〔16〕}和 Kobayashi^{〔17〕}曾对钙铝榴石中的结构水进行了系统研究, 从发表资料不难推算钙铝榴石结构水的 ϵ 值, 结果见表3、表4。计算所得 ϵ 值相差不大, 取其平均值 $\epsilon_{\text{GRO}} = 47.5$, 并假设 $\epsilon_{\text{PY}} = \epsilon_{\text{GRO}} = 47.5$ 。辽宁50号金伯利岩中镁铝榴石LN50-PY-26结构水的含量

表 3 钙铝榴石中结构水的摩尔吸收率 (ϵ)Table 3. Mole absorption rate (ϵ) of constitutional water in grossular

样 品	分 子 式	H ₂ O(wt%)	ϵ
C ₃ A ₂ S _{2.6}	C ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{2.6} · 0.8 H ₂ O	3.36	53.77
C ₃ A ₂ S _{2.4}	C ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{2.4} · 1.2 H ₂ O	5.18	53.14
C ₃ A ₂ S _{2.2}	C ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{2.2} · 1.6 H ₂ O	7.10	39.93
C ₃ A ₂ S _{2.0}	C ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{2.0} · 2.0 H ₂ O	9.13	44.49

表 4 钙铝榴石中结构水的摩尔吸收率 (ϵ) 计算结果Table 4. Mole absorption rate (ϵ) of constitutional water in grossular

样 品	H ₂ O(wt%)	I_0	I	ϵ
HG 1	7.1	62.5	33.9	44.7
HG 2	3.64	80.4	57.1	48.8

约为 0.07 wt%。以上结果充分反映镁铝榴石中结构水含量很低的特点。

4.4 另一突出现象是碱性玄武岩中镁铝榴石巨晶不含结构水, 可见该巨晶形成于较干的环境中。Aines^[3] 研究泰国碱性玄武岩中镁铝榴石也得出相同的结论。对比金伯利岩、碱性玄武岩中镁铝榴石分析结果发现, 镁铝榴石是否含结构水, 在某种程度上和寄主岩石的岩性有关。

与碱性玄武岩不同, 金伯利岩中镁铝榴石含水性很复杂。产于同一岩体的镁铝榴石样品结构水含量变化极大, 这也从一个侧面反映出金伯利岩中镁铝榴石成因的复杂性, 它们可来源于整个岩石圈的不同部位。不同来源的镁铝榴石形成条件的差异也可反映在其结构水的含量上。由此可知, 通过研究镁铝榴石中的结构水, 可为了解上地幔的物理化学特征提供重要信息。

5 结论

通过上述分析, 可得出以下几点结论:

5.1 金伯利岩中部分镁铝榴石含结构水, 不同颗粒结构水的含量差异很大; 碱性玄武岩中镁铝榴石巨晶不含结构水。镁铝榴石的含水性是和寄主岩石的岩性有关。

5.2 结构水主要以 [H₄O₄]⁴⁻ 形式替换 [SiO₄] 进入镁铝榴石晶格, 但该模式尚不能完全解释所有实验结果, 除 [H₄O₄]⁴⁻ 外, 少量的结构水还可能以其它方式进入晶格。3570 cm⁻¹ ± 吸收峰峰位明显受八配位阳离子影响, Mg²⁺ 含量越高, 峰位也越高, Fe²⁺ 的作用与 Mg²⁺ 相反; 六配位阳离子 (Cr³⁺、Al³⁺) 对该峰的影响不明显。

5.3 结构水在同一镁铝榴石样品内均匀分布。

总之, 实验证实金伯利岩中镁铝榴石粗晶含微量结构水, 一方面揭示了上地幔水新的赋存状态, 同时也为研究上地幔的水逸度提供了新的途径, 还将启发对金伯利岩中其它微量组分如 CO₂、CH₄、CO 等存在形式的探讨, 这些组分对金刚石的形成至关重要。

参 考 文 献

- 1 Gurney J J. , Moore R O. Geochemical correlation between kimberlite indicator minerals and diamonds. In: Report of Can. Geol. Surv. , 1989. Part 1.
- 2 Aines R D. , Rossman G R. Water in minerals? A peak in the infrared. Journal of Geophysical Research. 1984, 89, 4059—4071.
- 3 Aines R D. , Rossman G R. The water content of mantle garnet. Geology, 1984, 12, 720—723.
- 4 Aines R D. , Rossman G R. The hydrous component in garnets; Pyrospites. Amer. Miner. , 1984, 69, 1116—1126.
- 5 Wyllie P J. Ultramafic rocks and the upper mantle. Miner. Soc. Amer. , Spec. paper 3, 1970. 3—32.
- 6 Ringwood A E. Advance in earth science. In: Hurley P M, ed. 1966, 289—356.
- 7 Harris P G. , Middlemost A E K. The evolution of kimberlite. Lithos, 1969, 8, 77—88.
- 8 Ackerman L. Hydrogarnet substitution in pyrope; a possible location for "water" in the mantle. Earth. plan. sci. let. , 1983, 62, 208—214.
- 9 Foghag W F. Plazolite, a new mineral. Amer. Miner. , 1920, 5, 183—185.
- 10 Winchell A N. Elements of optical mineralogy. 3rd edition, New York, John Wiley & Sons, 1933.
- 11 Foreman D W. Neutron and X-ray diffraction study of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{D}_4)_3$, a garnetoid. Journal of Chemical physics. 1968, 48, 3037—3041.
- 12 Wang A. , Wang W. , Zhang A. Microstructural variation of a pyrope inclusion in diamond, as revealed by Micro-Raman spectroscopic study. Can. Min. , 1991, 29, 517-524.
- 13 Rossman G R. The hydrous component of pyrope from the Dora Maira Massif, Western Alps. European Journal of Mineralogy, 1989, 1, 151—154.
- 14 Geiger C A. The hydroxide component in synthetic pyrope. Amer. Miner. , 1991, 76 (3-4): 356—366.
- 15 Langer K. , Florke O W. Near infrared absorption spectra of opals and the role of "water" in these $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ minerals. Fortschr. Miner. , 1974, 52, 15—71.
- 16 Birkett T C. , Trzeienski W E. Hydrogarnet; multi-site hydrogen occupancy in the garnet structure, Can. Min. , 1984, 22, 675—680.
- 17 Kobayashi S. , Shoji T. Infrared analysis of the grossular-hydrogrossular series. Min. Jour. , 1983, 11(7), 331—343.

A Study of Constitutional Water in Pyrope

Wang Wuyi, Guo Lihe, Wang Alian, Zhang Andi

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

Key words: Infrared spectrum; constitutional water; kimberlite; alkali basalt

Abstract

34 pyrope samples from the Liaoning No. 50 diamondiferous kimberlite pipe and the Kuandian alkali basalt in Liaoning Province were carefully analyzed by using infrared spectroscopy and electron microprobe. It has been

found that some coarse pyrope crystals from kimberlite have constitutional water, whose content is uniform in a grain but varies remarkably from grain to grain; the estimated content is about 0.07 % in a comparatively water-rich sample, whereas no constitutional water has been found in six pyrope samples from alkali basalt. Two kinds of spectra were recorded, i. e. three-peak band and one-peak band, in which the frequency of the band near 3570 cm^{-1} is obviously controlled by Mg^{2+} and Fe^{2+} in octahedral coordination but has little to do with six-coordinated Cr^{3+} and Al^{3+} . The model $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-} = (\text{SiO}_4)^{4-}$ in pyrope lattice is still problematic in interpreting all the experimental results; in addition to $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$, other substitute forms are also likely to exist.

www.yskw.ac.cn