高 压 物 理 学 报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2019 年主题专刊

· 高压地球科学 ·

目　　次

压力对纯的和含硫化亚铁的橄榄石电导率影响的实验研究 …… 刘长财，胡海英，代立东，孙文清

氦在方解石和文石中的扩散：基于第一性原理的研究 …… 李书晨，刘　红，杨耀春，丁建华，刘　雷，李　营，易　丽，田　华

Fe-3.24%Si 的状态方程和声速的第一性原理计算：地球内核 Si 元素的约束 …… 李佩芸，黄海军，李艳丽

下地幔温压条件下碳对 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石的影响 …… 苘廉洁，苑洪胜，秦礼萍，张　莉

高压下单晶橄榄石的电导率 …… 田浩然，徐良旭，李娜娜，张　茜，林俊孚，刘　锦

高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究 …… 杨龙星，刘　雷，刘　红，易　丽，顾小雨

羟碳铈矿的高压拉曼光谱研究 …… 宋海鹏，刘云贵，李　想，靳树宇，王欣宇，巫　翔

高压下 FeNiP 的压缩性 …… 贺雪菁，KAGI Hiroyuki，秦　善，巫　翔

《高压物理学报》2019 年主题专刊名录 …… 《高压物理学报》编辑部

官方网站：www.gywlxb.cn

官方邮箱：gaoya@caep.cn

联系电话：0816-2490042

高压物理学报

《高压物理学报》2019 年主题专刊名录

- 高压物性实验研究
- 高压物性的计算与模拟
- 高压合成新材料
- 高压地球科学
- 高压实验技术
- 高压下材料动态响应的计算与模拟
- 高压下材料动态响应实验研究
- 脆性材料的动态响应
- 界面不稳定性
- 高压科学应用——炸药起爆及安全性
- 高压科学应用——水下爆炸
- 高压科学应用——侵彻与防护
- 高压科学应用——气相爆炸

★ 获取地址：http://www.gywlxb.cn/topics

DOI: 10.11858/gywlxb.20180674

压力对纯的和含硫化亚铁的橄榄石电导率影响的实验研究

刘长财[1,2], 胡海英[1], 代立东[1], 孙文清[1]

(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)

摘要: 在 YJ-3000 t 紧装式六面顶大腔体压机上, 用 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪, 在 1～3 GPa、723～1273 K 的条件下, 原位测量了纯的和含 15%(质量分数)FeS 的橄榄石电导率。实验结果表明: 在实验温度范围内, 含 15% FeS 的橄榄石电导率比纯橄榄石的电导率高 2～3 个数量级, 且电导率值在 0.1～10 S/m 范围内; 纯的和含 15% FeS 的橄榄石电导率都随着温度的增加而增大, 但是纯的橄榄石电导率对温度的敏感性更强; 纯的和含 15% FeS 的橄榄石电导率随压力变化表现出相反的特性, 随着压力的升高, 纯橄榄石电导率微弱地降低, 而含 15% FeS 的橄榄石电导率显著地增加。由含 15% FeS 的橄榄石电导率对温度、压力的效应以及实验获得的活化焓可知, 15% FeS 在橄榄石中形成了相互连通的网络, 主导着橄榄石的导电过程。

关键词: 橄榄石; FeS; 压力; 电导率

中图分类号: P319.2 **文献标识码:** A

电导率测量是探索和认识地球内部物质组成和结构的一种重要而有效的方法。电导率测量方法经历了直流法、单频交流法和交流阻抗谱法的发展历程。目前常用的测量方法是用交流阻抗谱法结合高压设备原位测量矿物岩石的电导率。地球内部矿物岩石的电导率受到多种因素的影响, 包括矿物岩石的物质组成、晶体结构, 以及外部环境的温度、压力、氧逸度等。

橄榄石是地球上地幔的主要组成物质, 占上地幔的 50%～60%[1−2], 因此橄榄石的电导率测量对于探明上地幔的电导率结构具有重要的意义。近几十年来, 不同热力学条件下橄榄石的电导率已被广泛而深入的研究。对含杂质高导相(石墨、FeS 等)的橄榄石电导率, 报道的实验数据并不多。Yoshino 等[3−4]在 1 GPa 下原位测量了掺杂不同含量 FeS 的橄榄岩从常温到高温 1523 K 的电导率, 结果表明, 当 FeS 含量大于连通阈值 5%(体积分数)时, 电导率出现跳跃式的增加。Wang 等[5] 在 4 GPa、1173～1673 K 条件下测量了掺杂石墨的橄榄石电导率, 发现当石墨含量大于 1% 时, 橄榄石的电导率会强烈的增加。同样地, Bagdassarov[6]、Watson[7−8]、Zhang[9] 等对硫化物掺杂橄榄石或者橄榄岩在不同温度压力条件下开展了类似的电导率实验研究。已有的实验数据大部分都在恒定的压力下获得, 并没有考虑到压力对掺杂的橄榄石电导率的影响。然而, 橄榄石广泛地存在于整个上地幔, 其深度对应的压力范围为 1～14 GPa, 前人的研究也已表明压力对橄榄石的电导率有一定的影响。Omura 等[10]在 2.9～7.0 GPa、900～1900 K 压力温度条件下研究压力对单晶橄榄石电导率的影响时发现, 低铁含量的橄榄石电导率

* 收稿日期: 2018-11-05; 修回日期: 2019-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(41772042, 41774099, 41474078); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDB-SSW-DQC009); 国家重点研究发展项目(2016YFC0601101)

作者简介: 刘长财(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事高温高压下矿物岩石电学性质研究.
E-mail: liuchangcai@mail.gyig.ac.cn

通信作者: 胡海英(1983—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事高温高压下矿物岩石物理性质研究.
E-mail: huhaiying@vip.gyig.ac.cn

随着压力的增加而降低。Xu 等[11] 在 4～10 GPa、高温条件下，测量了压力对干的单晶和多晶橄榄石电导率的影响，得出相似的结论。Dai 等[12] 在不同压力下对含水橄榄石电导率的测量结果也表明，电导率随着压力的增加而略微地减小。然而到目前为止，压力对含高导相，如 FeS 的橄榄石电导率的影响却鲜有实验报道，开展此研究可以获得随着压力的增加高导相在基质中的连通性变化以及连通临界阈值。

本次实验在 YJ-3000 t 高压设备上利用交流阻抗谱技术，在 1～3 GPa、723～1273 K 的条件下原位测量纯的和含 15% FeS 的橄榄石的电导率，重点讨论压力对两种实验样品电导率的影响以及 FeS 的存在对于橄榄石电导率的影响。

1　实　验

1.1　实验样品

初始样品采用天然橄榄石单晶和高纯的 FeS 试剂。首先，分别将两种物质放于丙酮和酒精的混合液中用超声仪清洗，清洗好的样品研磨成粉末，通过样品的扫描电子显微镜 (SEM) 背散射图，计算出粉末颗粒的平均大小为 15.4 μm。为获得质量分数 15% FeS 的橄榄石，按 17∶3 的质量比分别称出 1.7 g 和 0.3 g 的橄榄石和 FeS，将两者倒入玛瑙研钵中加入酒精充分研磨。混合均匀的样品粉末放在 400 K 的烘箱中，以去除样品中的酒精和吸附水。将烘干后的样品粉末装入圆柱形的镍箔中，并在外层利用铜片密封。然后，将样品放置在边长为 32.5 mm 的立方叶蜡石块中组装好，在 YJ-3000 t 紧装式六面顶大腔体压机上，2 GPa、1573 K 的温度压力条件下热压烧结 12 h。将热压烧结的样品打磨成直径和高度均为 6 mm 的圆柱，并将圆柱形样品放入丙酮和酒精的混合液中，用超声清洗仪清洗表面油污，最后放置于 400 K 的烘箱中去除样品中吸附水并保持样品干燥。

1.2　实验方法

高温高压下电导率的原位测量工作在中国科学院地球内部物质高温高压重点实验室，借助于 YJ-3000 t 紧装式六面顶大腔体高压设备和 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪来完成。关于 YJ-3000 t 紧装式六面顶大腔体压机的内部组构、压力标定和使用方法，参考文献 [13–14]。

实验样品组装如图 1 所示，传压介质是边长为 32.5 mm 的立方叶蜡石块。为了避免吸附水对电导率测量结果的影响，在实验之前，叶蜡石块和叶蜡石堵头放置在 1073 K 的马弗炉中烧结 8 h。加热器由 3 层不锈钢片组成，为了保证样品有良好的绝缘环境，在加热器和样品之间放置合适的氧化铝管和氧化镁管作为绝缘层，且在氧化铝管和氧化镁管之间加一层厚 0.025 mm 的镍箔并接地，以防止外部电磁场的干扰。样品的上下两面用直径为 6 mm、厚度为 0.5 mm 的镍片作为电极，并在两头放置氧化镁和叶蜡石堵头。电极引线采用镍铬或镍硅丝，中间用电线将其和阻抗分析仪相连。实验过程中样品的温度采用镍铬-镍硅热电偶控制，样品温度误差大约为±5 K。

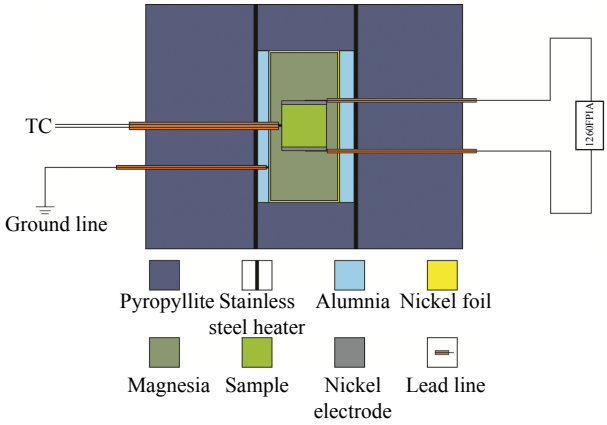

图 1　实验样品组装图

Fig. 1　Experimental setup for electrical conductivity measurements

1.3　阻抗谱测量

首先，以 1 GPa/h 的升压速率将样品腔体压力升到目标值，温度以 300 K/h 的升温速率升到 1273 K，并在该温度下保持 2 h，使样品达到热平衡并使整个体系温度稳定。之后，运行 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪，分别设定测量频率为 10^{-1}～10^{6} Hz，输出电压为 1 V，以温度 50°为间隔在升温或降温中对样品的复阻抗进行原位测量。为了保证数据的准确性和可重复性，进行了多个升温和降温的循环测

量, 直到同一温度下的阻抗谱重合。之后, 利用 Zview 软件, 通过选择电阻和 CPE 并联的等效电路对实验获得的阻抗谱进行拟合处理, 可得到不同温度和压力下的电阻值 R(Ω), 并根据下式计算出电导率 σ(S/m)

$$\sigma = 1/\rho = (L/S)/R \tag{1}$$

式中: ρ为电阻率(Ω·m), L 为实验样品高度(m), S 为电极面积 (m^2)。实验的压力误差为±0.1 GPa, 温度误差为±10 K, 阻抗谱拟合的误差小于 2.0%。实验后, 样品被打磨抛光制作成薄片, 通过双束扫描电子显微镜观察样品的微观形貌, 其背散射电子图像如图 2 所示, 其中图 2(a) 和图 2(b) 分别为纯橄榄石、含 15% FeS 的橄榄石的背散射图。

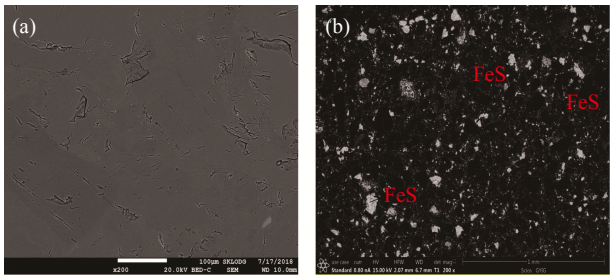

图 2　(a) 纯橄榄石和 (b) 含 15% FeS 的橄榄石的背散射图

Fig. 2　Backscattered electron images of (a) pure olivine and (b)15% FeS–bearing olivine

2　结　果

在 1～3 GPa、723～1273 K 的温度压力条件下测得纯的和含 15% FeS 的橄榄石的复阻抗谱, 如图 3 所示。不同温度下的复阻抗谱都呈现出一个近似完整的半圆弧, 该半圆弧代表颗粒内部的导电行为,

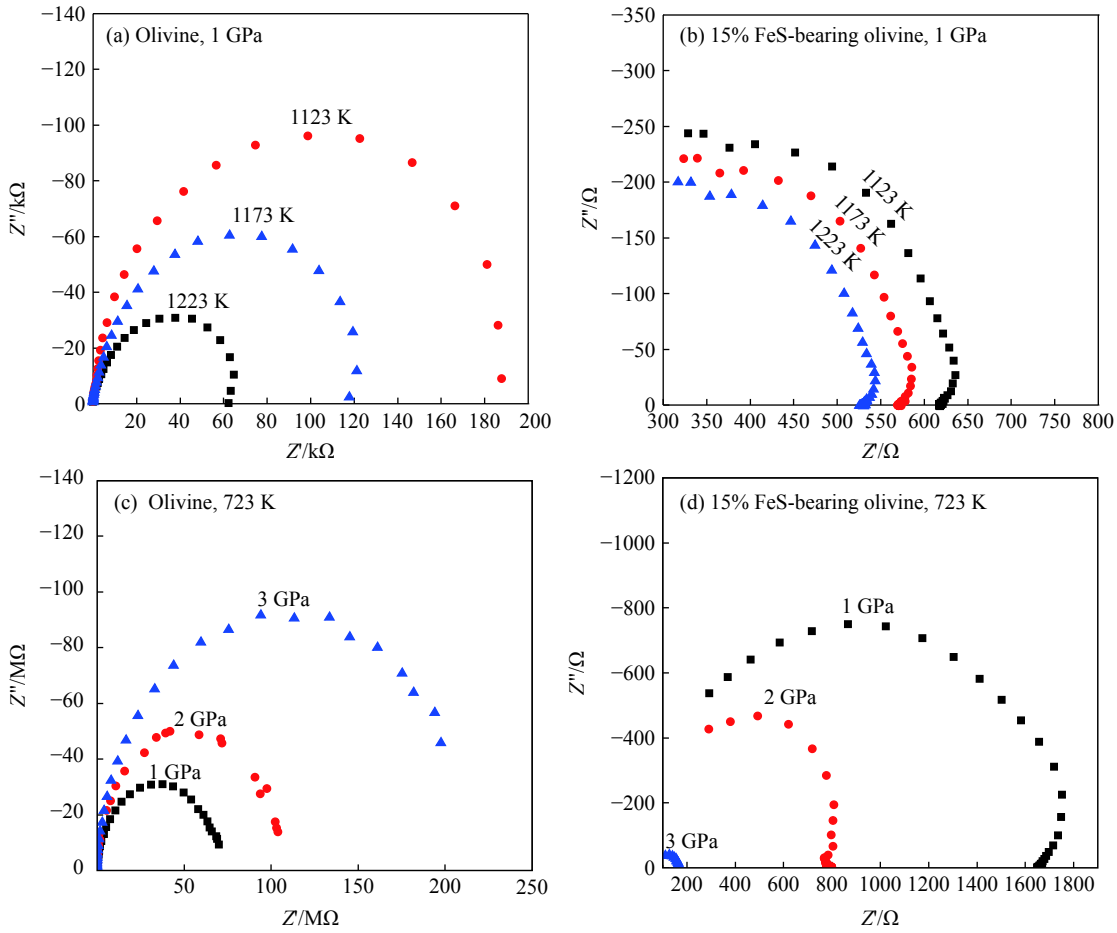

图 3　不同温度压力条件下纯橄榄石和含 15% FeS 的橄榄石复阻抗谱的对比

Fig. 3　Comparison of complex impedance spectra of pure olivine and 15% FeS–bearing olivine under different temperature and pressure conditions

半圆弧直径的大小对应样品电阻。图 3(a)和图 3(b)分别为纯的和含 15% FeS 的橄榄石在 1 GPa、不同温度下获得的复阻抗谱，其中半圆弧都随着温度的增加而减小，意味着两种样品的电阻值都随温度的增加而降低，与温度呈负相关关系，但纯橄榄石的电阻对温度的变化更敏感，电阻变化更大。图 3(c)和图 3(d)分别显示纯的和含 15% FeS 的橄榄石在 723 K、不同压力下的复阻抗谱。可以看出，随着压力的变化，两个样品的复阻抗谱出现不同的响应，纯橄榄石的阻抗谱随着压力的升高而增大，而含 15% FeS 的橄榄石半圆弧随着压力的增大而减小，并且纯橄榄石的变化值相对较小。

图 4 显示了在 1～3 GPa、723～1273 K 的温度压力条件下，纯的和含 15% FeS 的橄榄石的电导率对数与温度倒数的关系。在相同的温压条件下，含 15% FeS 的橄榄石的电导率比纯橄榄石的电导率高出至少 1.5 个数量级，且随着温度的降低它们的差异越大。在相同的压力下，纯的和含 15% FeS 的橄榄石的电导率均随着温度的增加而增大。但是，纯橄榄石的电导率随温度变化相对更大。然而两个样品的电导率对压力的效应却表现出相反的特征：在一定温度下，纯橄榄石的电导率随着压力升高而微弱地减小，含 15% FeS 的橄榄石的电导率却随着压力的升高而明显增大。两个样品的电导率对数与温度倒数呈现出良好的线性关系，即符合 Arrhenius 关系式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/kT) \tag{2}$$

式中：σ_0为指前因子($K\cdot S\cdot m^{-1}$)，ΔH为活化焓(eV)，k 为 Boltzmann 常数，T 为绝对温度(K)。通过线性回归拟合，得到拟合参数，见表 1：在 1、2 和 3 GPa 下，纯橄榄石的活化焓分别为 1.18、1.11 和 1.03 eV，即随着压力的升高而微弱地减小；含 15% FeS 的橄榄石的活化焓分别为 0.20、0.29 和 0.39 eV，即活化焓随着压力升高而增大，且比纯橄榄石的活化焓低很多。两个样品的活化焓随着压力的变化如图 5 所示，活化焓与压力也呈现出非常好的线性关系。

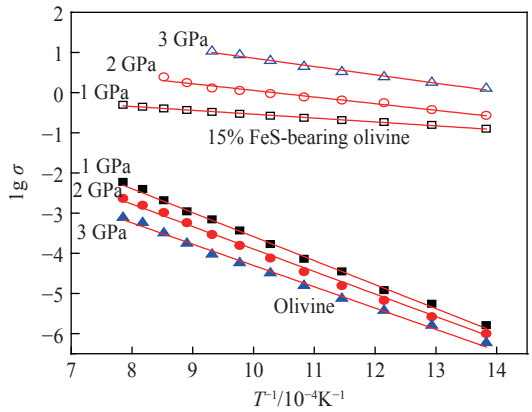

图 4　纯的和含 15% FeS 橄榄石的电导率对数与温度倒数的关系

Fig. 4　Logarithm of electrical conductivity reciprocal temperature for pure olivine and 15% FeS–bearing olivine at different pressures

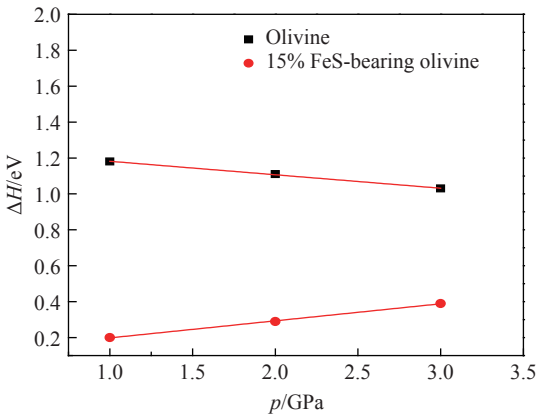

图 5　活化焓与压力的关系

Fig. 5　Activation enthalpy versus pressure

表 1　样品电导率的 Arrhenius 关系拟合参数

Table 1　Fitted parameters of Arrhenius relation for the electrical conductivity of samples

Sample	p/GPa	T/K	lg σ_0	σ_0/($S\cdot m^{-1}$)	ΔH/eV	γ^2
Olivine	1	723–1273	2.53	338.84	1.18	0.9913
	2	723–1273	1.96	91.20	1.11	0.9781
	3	723–1273	1.05	11.22	1.03	0.9867
FeS-bearing olivine	1	723–1273	0.47	2.95	0.20	0.9953
	2	723–1173	1.73	53.70	0.29	0.9802
	3	723–1073	2.78	602.56	0.39	0.9845

Note: γ^2—adjust R-square.

3 讨　论

3.1 压力对纯的和含硫化亚铁的橄榄石电导率的影响

高温高压矿物岩石的电导率实验研究表明[11]: 相对于相变、水(H)含量和熔融, 压力对电导率的影响相对较弱。本实验在 1～3 GPa、723～1273 K 的条件下完成, 纯橄榄石的电导率随着压力的升高而轻微减小。压力对于橄榄石电导率的影响与 Omura [10]、Xu [11] 及 Dai [12] 等的实验研究结果相似, 橄榄石的电导率有负的压力效应。结合前人的研究可知, 地幔铁镁质的硅酸盐矿物包括橄榄石, 其在高温下的导电机制通常为小极化子导电, 即电子在 Fe^{2+}和 Fe^{3+}之间跃迁, 且活化焓$\Delta H > 1$ eV。本实验中, 不同压力下纯橄榄石的活化焓都大于 1 eV, 且电导率有负的压力效应。因此, 我们认为本实验条件下小极化子跃迁控制着纯橄榄石的电导率。相比之下, 含 FeS 的橄榄石电导率随着压力的升高而增大, 压力对电导率的影响有正效应, 与纯橄榄石正好相反, 且活化焓值也偏低很多(0.20～0.39 eV)。此外, 在实验压力范围, 含 FeS 的橄榄石电导率高达 0.1～10 S/m, 远远大于纯橄榄石的电导率。如此高的电导率很有可能是由相互连通的导电矿物 FeS 所导致, 结合背散射图可知质量分数为 15% 的 FeS 已在橄榄石颗粒边界中形成相互连通的网络。前人研究 Fe-Ni-S 体系在硅酸盐矿物(顽火辉石)中的连通性时发现, 随着压力的升高, 连通性会增强[15]。本实验中, 压力的升高同样增强了橄榄石中的 FeS 的连通性, 导致电导率增大, 因此压力对电导率的影响有正效应。

3.2 橄榄石颗粒边界高导相 (FeS) 对电导率的影响

本实验研究表明, 纯橄榄石的电导率随着温度增加明显地呈线性增大, 含 FeS 的橄榄石电导率随温度升高呈近水平的平缓增加。由此可见, 电导率由高导相(金属、石墨等)主导时, 电导率对温度的依赖性较弱。在相同压力下, 含 FeS 橄榄石与纯橄榄石的电导率对比可知, 橄榄石颗粒边界 FeS 的存在对其电性具有重大的影响。已有的研究表明, 矿物岩石中的扩散、流变、电性等性质都会受到颗粒边界的影响[16–18]。矿物颗粒晶体边界的高导相(流体、熔体或导电矿物, 如石墨、FeS 等)如果形成互相连通的网络, 则可极大地增强电导率, 而高导相的连通性受二面角和它的含量所影响。研究[3–4, 8, 19] 表明: 当高导相的含量大于渗流阈值时, 高导相在硅酸盐矿物中可形成互相连通的网络。由于不同研究中的实验条件、实验样品、颗粒大小不同, 因此所得互相连通高导相的临界阈值存在差异。Wang 等[5] 在 4 GPa 压力下测量了含高导相石墨的橄榄石电导率, 发现石墨含量大于 1% 时形成完全连通的网络。Watson 等[8] 在 1 GPa、673～1473 K 条件下开展实验, 得出 1%(体积分数)FeS 在橄榄石中小于渗流阈值, 只能部分连通。本实验在 1～3 GPa 条件下测量了含 15%(即体积分数 11%)FeS 的橄榄石电导率, 实验结果显示高的电导率及低的活化焓值, 且随着压力的升高, 电导率明显增大, 表明压力的升高增强了 FeS 在橄榄石基质中的连通性。因此, 可以推测压力升高可以降低高导相在硅酸盐中的连通临界阈值, 或在低压下不能完全连通的少量高导相在高压下可能形成互相连通的网络。

4 结　论

在 1～3 GPa、723～1273 K 的条件下, 利用交流阻抗谱技术, 原位测量了纯的和含 15% FeS 的橄榄石电导率。实验结果表明: 在实验温度和压力范围内, 纯橄榄石的电导率在 10^{-6}～10^{-2} S/m, 含 15% FeS 的橄榄石电导率远远高于纯橄榄石的电导率, 在 0.1～10 S/m 范围内, 对比可知 FeS 的存在显著地提高了橄榄石的电导率; 纯的和含 15% FeS 的橄榄石电导率都随着温度的升高而增大, 但是含 15% FeS 的橄榄石电导率对温度并不十分敏感。压力对两种样品产生不同的效应: 纯橄榄石电导率随着压力的升高而降低, 而含 FeS 的橄榄石电导率与压力呈正相关关系, 即随着压力的增加而升高。结合已有的研究表明, 本实验中 15% FeS 足以在橄榄石中形成相互连通的网络结构, 压力的增加会增强 FeS 的连通性, 从而导致电导率的增加。含 15% FeS 的橄榄石电导率对温度、压力的效应以及较低的活化焓(小于 0.3 eV)表明, FeS 作为高导相在橄榄石基质中控制整个体系的导电性。由此可知, 压力的升高可以增强高导相在硅酸盐基质中的连通性, 从而降低高导相的渗流阈值, 或者不能完全连通的少量高导相随着压力的增加可能形成相互连通的网络。

参考文献:

[1] RINGWOOD A E. Composition and petrology of the Earth's mantle [M]. New York: McGraw-Hill, 1975.

[2] IRIFUNE T, RINGWOOD A E. Phase-transformations in a harzburgite composition to 26 GPa: implication for dynamical behavior of the subducting slab [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1987, 86(2/3/4): 365–376.

[3] YOSHINO T, WALTER M J, KATSURA T. Core formation in planetesimals triggered by permeable flow [J]. Nature, 2003, 422(6928): 154–157.

[4] YOSHINO T, WALTER M J, KATSURA T. Connectivity of molten Fe alloy in peridotite based on *in situ* electrical conductivity measurements:implications for core formation in terrestrial planets [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222(2): 625–643.

[5] WANG D J, KARATO S I, JIANG Z T. An experimental study of the influence of graphite on the electrical conductivity of olivine aggregates [J]. Geophysical Research Letters, 2013, 40(10): 2028–2032.

[6] BAGDASSAROV N, GOLABEK G J, SOLFERINO G, et al. Constraints on the Fe-S melt connectivity in mantle silicates from electrical impedance measurements [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 177(3/4): 139–146.

[7] WATSON H C, ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Effect of conductive impurities on electrical conductivity in polycrystalline olivine [J]. Geophysical Research Letters, 2010, 37: L02302.

[8] WATSON H C, ROBERTS J J. Connectivity of core forming melts: experimental constraints from electrical conductivity and X-ray tomography [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2011, 186(3/4): 172–182.

[9] ZHANG Z, POMMIER A. Electrical investigation of metal-olivine systems and application to the deep interior of mercury [J]. Journal of Geophysical Research–Planets, 2017, 122(12): 2702–2718.

[10] OMURA K, KURITA K, KUMAZAWA M. Experimental study of pressure dependence of electrical conductivity of olivine at high temperatures [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1989, 57(3/4): 291–303.

[11] XU Y S, SHANKLAND T J, DUBA A G. Pressure effect on electrical conductivity of mantle olivine [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2000, 118(1/2): 149–161.

[12] DAI L D, KARATO S I. The effect of pressure on the electrical conductivity of olivine under the hydrogen-rich conditions [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2014, 232: 51–56.

[13] DAI L D, HU H Y, LI H P, et al. Influence of temperature, pressure, and oxygen fugacity on the electrical conductivity of dry eclogite and geophysical implications [J]. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2016, 17(6): 2394–2407.

[14] HU H Y, DAI L D, LI H P, et al. Influence of dehydration on the electrical conductivity of epidote and implications for high–conductivity anomalies in subduction zones [J]. Journal of Geophysical Research–Solid Earth, 2017, 122(4): 2751–2762.

[15] SHI C Y, ZHANG L, YANG W G, et al. Formation of an interconnected network of iron melt at Earth's lower mantle conditions [J]. Nature Geosciences, 2013, 6(11): 971–975.

[16] ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: evidence for grain boundary transport [J]. Physics and Chemistry of Miners, 1993, 20(1): 19–26.

[17] HIRAGA T, ANDERSON I M, KOHLSTEDT D L. Grain boundaries as reservoirs for incompatible elements in the Earth's mantle [J]. Nature, 2004, 427(6976): 699–703.

[18] DAI L D, LI H P, HU H Y, et al. Experimental study of grain boundary electrical conductivities of dry synthetic peridotite under high temperature, high-pressure, and different oxygen fugacity conditions [J]. Journal of Geophysical Research–Solid Earth, 2008, 113(B12): B12211.

[19] TERASAKI H, FROST D J, RUBIE D C, et al. The effect of oxygen and sulphur on the dihedral angle between Fe–O–S melt and silicate minerals at high pressure: implications for Martian core formation [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 232(3/4): 379–392.

Experimental Study on the Effect of Pressure on the Electrical Conductivity of Pure and Iron Sulfide-Bearing Olivine

LIU Changcai[1,2], HU Haiying[1], DAI Lidong[1], SUN Wenqing[1]

（1. *Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study 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*）

Abstract: We performed *in situ* electrical conductivity measurements on pure and iron FeS-bearing olivine in a multi–anvil apparatus using the impedance spectroscopy technique under the condition of 1–3 GPa and 723–1273 K. The experimental results indicated that the electrical conductivities of 15% (mass fraction) FeS–bearing olivine, in the range of 0.1–10 S/m, are 2 to 3 orders of magnitude higher than that of pure olivine in the experimental temperature range. The electrical conductivities of pure and 15% FeS-bearing olivine increase with increasing temperature. The dependence of the electrical conductivity of pure olivine on temperature is much stronger. The effect of pressure on the electrical conductivity of pure and iron FeS-bearing olivine is different. With the rise of pressure, the electrical conductivity of pure olivine slightly decreases, whereas the electrical conductivity of the 15% FeS-bearing olivine increases significantly. Based on the experimental results including the Arrhenius parameters, it is proposed that the 15% FeS can form an interconnected network in olivine, which dominates the conduction process of olivine.

Keywords: olivine; FeS; pressure; electrical conductivity

DOI: 10.11858/gywlxb.20180698

Diffusion of Helium in Calcite and Aragonite: A First-Principles Study

LI Shuchen[1], LIU Hong[1], YANG Yaochun[2], DING Jianhua[2], LIU Lei[1], LI Ying[1], YI Li[1], TIAN Hua[3]

(1. *Institute of Earthquake Forecasting*,*China Earthquake Administration (CEA)*, *Beijing* 100036, *China*;
2. *Dalian University of Technology*, *Dalian* 116024, *China*;
3. *Taiyuan University of Technology*, *Taiyuan* 030024, *China*)

Abstract: Helium diffusion in carbonate minerals is important for studying the physical and chemical properties and dynamic processes of Earth's degassing. This paper discussed helium incorporation and diffusion mechanism in crystals of calcite and aragonite based on density functional theory calculations. The diffusion pathways, activation energies (E_a), and frequency factors (v) of helium under the surface and mantle condition were calculated. Calculations show an apperant anisotropy of helium diffusion in calcite, with more energetically favorable directions along a(b) axis. The moderate anisotropy of helium diffusion is showed in aragonite, in which the diffusion rate along c axis is slower than that along a axis. Under high pressure conditions, the activation energies of helium diffusion in aragonite increase with pressure. The closure temperature for calcite crystal varies from −54 ℃ to −25 ℃ in the direction [010], and for aragonite varies from −12 ℃ to 23 ℃ in [100]. Aragonite may be more retentive for helium than calcite under surface condition, which agrees well with previous experimental studies.

Keywords: helium diffusion; calcite; aragonite; *ab initio*; pressure effect

CLC number: O521.2 **Document code:** A

Helium gas in minerals may provide plenty of useful information on Earth's mantle evolution and geodynamic processes. There are many accessory minerals with high concentration of U and Th, such as apatite and zircon, have been widely used in (U-Th)/He dating method[1−3]. However, calcite, quartz, olivine, and other common minerals are less involved in this method. The application of carbonate (U-Th)/He method in thermochronometry has attracted more and more attention due to its ubiquity, large grain size, and extremely low closure temperature on the Earth[4−7]. ^{3}He is attributed to the presence of primordial helium leaking from the mantle and ^{4}He is produced by the decay of radioactive isotopes. High ^{3}He/^{4}He ratios are characteristic of samples of mantle origin. To understand dating and cooling histories of rocks, the diffusion mechanism of helium in carbonate minerals should be studied.

Recently, the experimental approaches to determining He diffusivities in carbonates have obtained some new achievements[4−8]. Copeland *et al.*[5] undertook a series of bulk step-heating experiments on calcite. They suggested

* **Received date:** 2018-12-12; **Revised date:** 2019-01-03

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41174071, 41573121); Seismic Fund of Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration (CEA) (2016IES0101)

Biography: LI Shuchen (1995—), female, master, major in condensed matter physics. E-mail: 642328905@qq.com

Corresponding author: LIU Hong (1977—), female, Ph. D, expertise in earthquake science and condensed matter physics. E-mail: liuh@cea-ies.ac.cn

that the diffusion of helium in calcite has no connection with the origin of minerals or the source of helium. The potentiality of calcite (U-Th)/He dating was also investigated by Cros *et al*.[7] Later, Amidon *et al*.[8] explored the production and retention of helium in calcite samples at several different locations. Step-degassing experiments were also used to investigate the diffusion of He in calcite. All the above experiments indicate that helium diffusion in calcite is influenced by multiple diffusion domains (MDD). This factor has been attributed to the loss of He from small domains with a faster diffusion rate, making it difficult to speculate bulk He retention in natural samples[8]. To avoid these limitations of bulk degassing experiments, Cherniak *et al*.[4] performed ion implantation experiments and NRA (nuclear reaction analysis) measurements to study helium diffusion in calcite, dolomite, magnesite, and aragonite. This approach can be used to study the anisotropy of helium diffusion. They found that the diffusion is anisotropic in calcite, dolomite and magnesite, and is slowest along the [001] direction. They found that magnesite and calcite are unlikely to be retentive of He on the Earth's surface conditions, while dolomite and aragonite can be retentive under cooler conditions[4].

To better understand the diffusion mechanism and rate of helium in carbonates, we undertake a series of theoretical computations. The density functional theory (DFT) and climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method are powerful for exploring the microscopic mechanism of He diffusion in minerals and have been applied to investigate the diffusion mechanism of helium in a few important minerals, such as zircon and apatite[9], olivine[10], hematite[11], preclase[12]. This method, using the microscopic atomic-scale calculations to elucidate He diffusion in perfect crystals without impurities, defects, or radiation damage, provides the basis for comparison of diffusion rate among different minerals. In this paper, the electronic nature, diffusion pathways, activation energies, and frequency factors of He diffusion in calcite and aragonite under ambient and high pressure conditions were investigated based on the DFT and CI-NEB method. After calculating the diffusion data, we discussed the anisotropy of helium diffusion in the two mineral phases. The closure temperature were also calculated using Dodson's equation[13].

1 Method

The structural properties and diffusion behavior of helium in calcite and aragonite were calculated based on the density functional theory and the plane-wave pseudo-potential approach[14–15] as implemented in the Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP)[16–17]. The projector-augmented wave (PAW) potential was used to represent the interactions between ions and electrons[18–19]. We adopted the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerh of (PBE) functional[20] to describe the exchange-correlation interaction. The Brillouin zone was sampled by a 3×3×3 Monkhorst-Pack mesh[21] of *k*-points for the (2×2×1) calcite supercell. For aragonite, an 80-atom supercell formed by 2×1×2 unit cells was used and the Brillouin zone was sampled by a 2×2×2 Monkhorst-Pack mesh of *k*-points. The atomic coordinates of the two structures were fully optimized until the energy change on each atom was less than 10^{-4} eV and the force was less than 0.02 eV/nm. The cutoff energy was set to be 550 eV. The energy cutoff and *k*-points are sufficient to reach the required accuracy in the present work.

We first study the structural properties of bulk calcite and aragonite. The relaxed lattice parameters, and several characteristic interionic distances are reported in Table 1. The other experimental and DFT data[22–25] are also presented as comparison. As seen from Table 1, good agreement is achieved between the calculated results in the present work and experimental data. The deviation between our calculated structural parameters and previous studies were less than 1.5% for calcite and aragonite.

To study the He diffusion in calcite and aragonite, one He atom was placed on several different types of interstitial sites. We first found the most stable interstitial sites of helium in the two systems to evaluate He interstitial formation energies. The mechanical stability of He interstitials at each site is studied by inserting a

Table 1 Calculated structural parameters of calcite and aragonite in comparison with previous theoretical and experimental values

Mineral	Data source	Unit cell volume/nm^3	a/nm	b/nm	c/nm	C-O bond distance/nm	Ca-O bond distance/nm
Calcite	This work	379.58	5.05		17.21	1.299	2.383
	Calculation[22]	383.20	5.05		17.33	1.291	2.397
	Experiment[23]	368.10	4.99		17.06	1.284	2.359
Aragonite	This work	232.58	5.01	8.01	5.79	1.291	2.469
	Calculation[24]	233.84	5.02	8.04	5.80	1.292	2.440
	Experiment[25]	226.65	4.96	7.96	5.74	1.284	2.414

helium atom at the site and then relaxing the lattice structure to check whether the He moved to another stable site or not. In addition, the thermodynamically stable sites are determined by the formation energy.

The formation energy for a He atom at one interstitial site is defined as

$$\Delta E_{\mathrm{He}} = E(\mathrm{CaCO_3} + \mathrm{He}) - E(\mathrm{CaCO_3}) - E(\mathrm{He}) \tag{1}$$

where $E(\mathrm{CaCO_3+He})$ is the total energy of the relaxed atomic model containing a He atom, $E(\mathrm{CaCO_3})$ is the total energy without He atom, and $E(\mathrm{He})$ is the energy of the isolated He in vacuum.

The activation energy of helium in calcite and aragonite and the minimum energy paths (MEPs) were calculated using CI-NEB method[26]. All images were relaxed until the maximum force on each atom is less than 0.03 eV/nm. The diffusion rate is assumed to follow an Arrhenius form

$$D = D_0 \exp(-\Delta E_{\mathrm{a}}/RT) \tag{2}$$

where D is the diffusion rate, D_0 is the pre-factor, ΔE_{a} is the activation energy, R is the gas constant, and T is the temperature in Kelvin. The activation energy E_{a} can be obtained by the CI-NEB method, but the pre-factor D_0 in Eq.(2) is also required to calculate the diffusion rates. In the harmonic transition state theory[27], all of the atoms in the lattice vibrate harmonically around their equilibrium positions and the diffusion rate relates to the atom vibration by

$$D_0 = \frac{1}{2} l^2 \nu \tag{3}$$

where

$$\nu = \frac{\prod_i^{3N} \nu_i}{\prod_i^{3N-1} \nu_i'} \tag{4}$$

The factor 1/2 in Eq.(3) indicates that the helium atom is moving along the specific direction, l is the jump distance between two He atoms. The frequency, ν, was calculated by displacing the helium atom in the activated and ground state[27], the value of ν_i (the ground state) to ν_i' (the activated state) for N He atoms (1 in this case).

2 Results and Discussion

2.1 Calcite

Calcite belongs to the $R3c$ space group with trigonal system. Fig.1(a) and Fig.1(b) show the unit cell of calcite at ambient pressure viewed from two different directions. To investigate the helium diffusion behavior in calcite crystal, we put a single helium atom in several possible interstitial occupation sites in calcite. We calculate the total energy of the whole system and find the most stable location with minimum energy of He in calcite. The computed formation energy ΔE_{He} is 74.29 kJ/mol.

First, we pay attention to the microscopic structure of calcite and find that in the [100] and [010] directions, the atomic arrangement and lattice position have no difference (see Fig.1(b)). Helium diffusion behaviors along

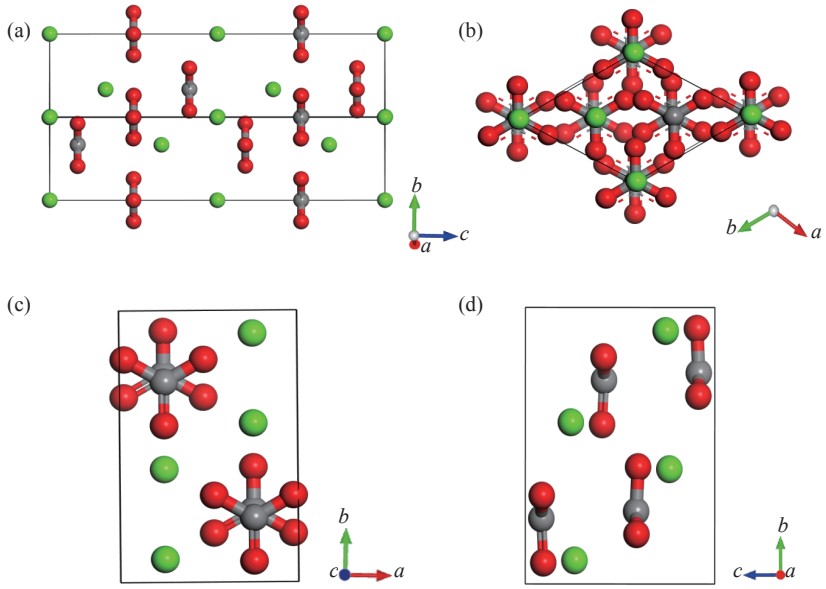

Fig. 1　Schematic diagrams showing unit cell of calcite ((a) and (b)) and aragonite ((c) and (d)) (The two structures both show layers of Ca^{2+} cations and layers of planar CO_3 groups stacked perpendicular to the *c*-axis. Green: Ca, red: O, gray: C.)

a-axis and *b*-axis are exactly identical. Then, we choose two different possible diffusion pathways between the most energetically favorable sites and obtain the relative activation energies based on the CI-NEB method. One path is a direct hop along [010] direction between nearest-neighbor He atoms (S_1–S_2) and parallel to the CO_3 layers in calcite crystal structure (see Fig.2(a)). The jump distance and calculated activation energy E_a is 5.046 nm and 67.64 kJ/mol, respectively. For the direction [001], the helium diffusion behavior is much more complicated. The direct path between the nearest-neighbor He atoms along [001] direction (S_1–S_3) is perpendicular to the CO_3 layers but hindered by a Ca^{2+} cation, so we choose another possible pathway for helium diffusion: along S_1–$S_{1'}$–S_3 (see Fig.2(b)). The jump distance and calculated activation energy E_a is 4.711 nm and 97.36 kJ/mol, respectively. The energy barriers curves for the helium atom moving along [010] and [001] directions are shown in Fig.3(a) and Fig.3(b). The CI-NEB calculations were performed by placing 5 images between neighboring stable sites for both directions. Then, we calculate the frequencies (ν) and pre-factor (D_0) of the two directions. The pre-factors are 5.46×10^{-7} m^2/s (lg $D_0 = -6.26$) and 4.65×10^{-7} m^2/s (lg $D_0 = -6.33$) for [010] and [001] directions, respectively.

According to the parameters of Eq.(2), Eq.(3) and Eq.(4) as shown in Table 2, the calculated diffusive coefficients of helium in calcite are

$$D_{[010]([100])} = 5.46\times10^{-7}\exp\left(\frac{-67.64\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)(\mathrm{m^2/s}) \tag{5}$$

$$D_{[001]} = 4.65\times10^{-7}\exp\left(\frac{-97.36\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)(\mathrm{m^2/s}) \tag{6}$$

Helium diffusion data from DFT calculations are reported in Table 2, and diffusion coefficients are plotted in Fig.4(a). Calculations show marked anisotropy of helium diffusion in calcite. Diffusion rate for [010] is about five orders of magnitude faster than [001] at ambient temperature (298 K) due to its lower activation energy. It can be explained by the different microscopic atomic structures. Table 3 shows the characteristic bond distances of activated states in calcite for [010] and [001] directions. The He-O distance in [010] is about 0.11 nm longer than that in [001], and the separation between two neighboring parallel CO_3 layers in [010] is about 0.06 nm larger than that in [001], indicate a more narrow space when He moving along [001], making it difficult to go through. In contrast, the C-O and Ca-O bond distances have little difference between the two directions. As temperature

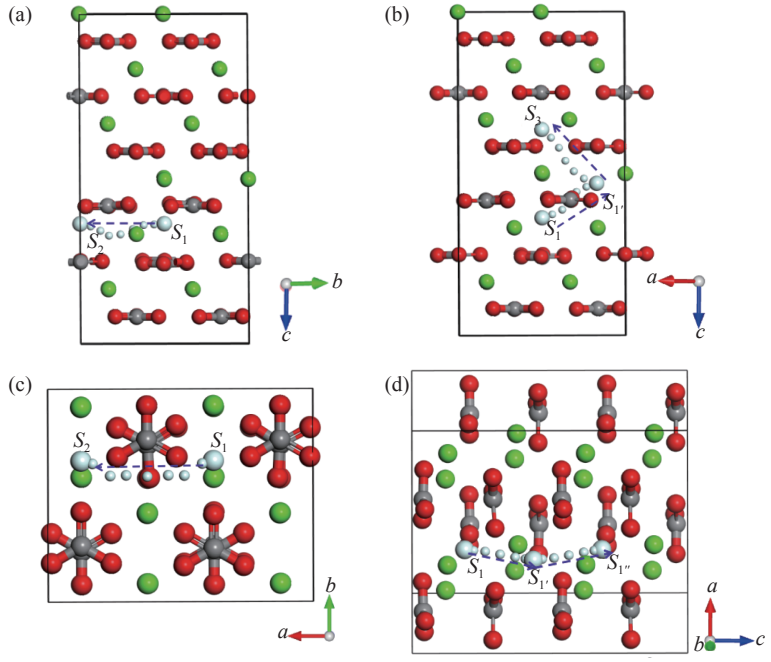

Fig. 2　Diffusion pathways of helium atom in calcite along [010] (a) and [001] via the $S_{1'}$ site and reaching the S_3 site (b); in aragonite along [100] (c) and [001] via the $S_{1'}$ site and reaching the $S_{1''}$ site (d)

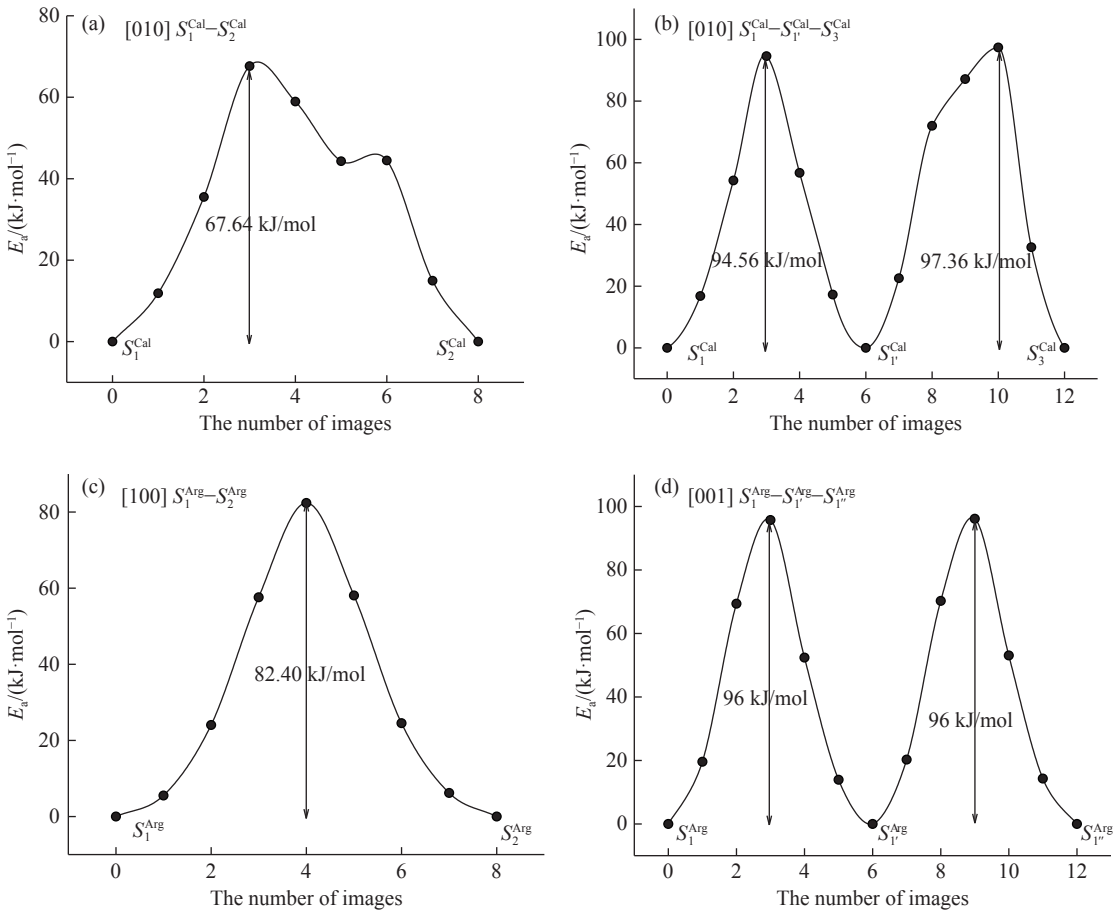

Fig. 3　Energy barriers of different paths for helium diffusion in calcite: (a) $S_1^{Cal}-S_2^{Cal}$ path in the [010] direction, (b) $S_1^{Cal}-S_{1'}^{Cal}-S_3^{Cal}$ path in the [001] direction; in aragonite: (c) $S_1^{Arg}-S_2^{Arg}$ path in the [100] direction, (d) $S_1^{Arg}-S_{1'}^{Arg}-S_{1''}^{Arg}$ path in the [001] direction

Table 2　Calculated parameters for helium diffusion in calcite and aragonite under ambient and high pressures

Mineral	Pressure/GPa	Direction	E_a/(kJ·mol^{-1})	ν/THz	l/nm	D_0/(m^2·s^{-1})
Calcite	0	[010]	67.64	4.29	5.05	5.46×10^{-7}
	0	[001]	97.36	4.19	4.71	4.65×10^{-7}
Aragonite	0	[100]	82.40	7.71	5.00	9.64×10^{-7}
	0	[001]	96.00	6.34	5.79	1.06×10^{-6}
	3	[100]	110.57	7.11	4.98	8.82×10^{-7}
	3	[001]	125.43	6.57	5.68	1.06×10^{-6}
	6	[100]	115.78	7.03	4.95	8.61×10^{-7}
	6	[001]	133.63	6.85	5.85	1.17×10^{-6}
	10	[100]	139.42	7.54	4.90	9.05×10^{-7}
	10	[001]	160.17	7.56	5.47	1.13×10^{-6}
	14	[100]	154.38	7.01	4.86	8.28×10^{-7}
	14	[001]	174.45	8.41	5.36	1.21×10^{-6}

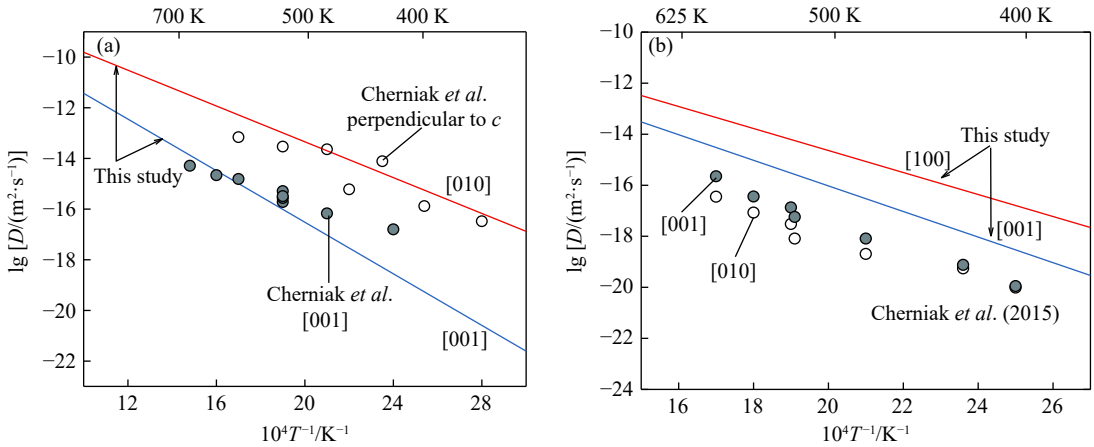

Fig. 4　Comparisons of our Arrhenius relations for calcite (a) and aragonite (b) with the data of Cherniak *et al.*[4]
(He diffusion in calcite displays marked anisotropy, while in aragonite shows moderate anisotropy.)

Table 3　Summary of the characteristic bond distances of activated states in calcite and aragonite under different pressure conditions (All bond distances are the smallest distances.)

Mineral	Pressure/GPa	Direction	Ca-O bond distance/nm	C-O bond distance/nm	He-O bond distance/nm
Calcite	0	[010]	2.261	1.299	2.033
	0	[001]	2.241	1.295	1.922
Aragonite	0	[100]	2.356	1.296	2.141
	0	[001]	2.412	1.287	2.042
	3	[100]	2.358	1.294	2.067
	3	[001]	2.379	1.294	2.002
	6	[100]	2.351	1.289	2.026
	6	[001]	2.317	1.284	1.970
	10	[100]	2.340	1.278	1.982
	10	[001]	2.290	1.274	1.927
	14	[100]	2.334	1.277	1.951
	14	[001]	2.265	1.270	1.909

increases, helium diffusion in calcite becomes more and more isotropic. At 800 K, the diffusion rate for [001] is only about 2 orders of magnitude slower than that for [010], indicating that anisotropy become insignificant at mantle temperature in calcite.

2.2 Aragonite

Aragonite is a high-pressure polymorph of calcite with orthorhombic symmetry and space group *Pmcn*, and consists of layers of Ca^{2+} cations with layers of planar CO_3 groups stacked perpendicular to the *c*-axis. Fig.1(c) and Fig.1(d) show the unit cell of aragonite viewed from two different directions. In aragonite, we put a single helium atom in several possible interstitial occupation sites and find the most stable location with minimum energy of He. The computed formation energy ΔE_{He} is 87.80 eV.

We find two possible diffusion pathways of helium between the most energetically favorable sites in aragonite. Diffusion along [100] direction is a direct hop (S_1–S_2) (see Fig.2(c)). The jump distance and calculated activation energy E_a is 5.00 nm and 82.40 kJ/mol, respectively. Diffusion along [001] is more complicated because Ca^{2+} cation will hinder the helium motion. We find another possible path for helium diffusion along [001] direction: S_1–$S_{1'}$–$S_{1''}$ (see Fig.2(d)). The jump distance and calculated activation energy E_a is 5.79 nm and 96.00 kJ/mol, respectively. Then, we calculated the frequency factors (v) and pre-factor (D_0) of these two directions. The pre-factors are 9.64×10^{-7} m^2/s (lg $D_0 = -6.02$) and 1.06×10^{-6} m^2/s (lg $D_0 = -5.97$) for [100] and [001] directions, respectively.

The helium diffusion in aragonite can be written in Arrhenius as follows

$$D_{[100]} = 9.64\times10^{-7}\exp\left(\frac{-82.40\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)(\mathrm{m^2/s}) \tag{7}$$

$$D_{[001]} = 1.06\times10^{-6}\exp\left(\frac{-96.00\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)(\mathrm{m^2/s}) \tag{8}$$

Helium diffusion data from DFT calculations are list in Table 2, and diffusion coefficients are plotted in Fig.4(b). Helium diffusion shows moderate anisotropy in aragonite, with diffusive rate along [100] about 2 orders of magnitude faster than [001] due to its lower activation energy. As seen from Table 3, the He-O and Ca-O distances in [100] are about 0.10 nm and 0.14 nm longer than those in [001], respectively. The separation between two neighboring parallel CO_3 layers in [100] is about 0.21 nm larger than that in [001] at ambient condition, which indicates the small space when He is moving along [001], making it difficult to go through and leading to great activation energy. In contrast, the C-O bond distances have little difference between the two directions.

2.2.1 Pressure Effects in Aragonite

To investigate the pressure effect on helium diffusion in aragonite, we performed calculation under high pressure up to 14 GPa. The high pressure data and diffusion coefficients are reported in Table 2 and Fig.5. For [100] direction, E_a increases from 82.40 kJ/mol at 0 GPa to 154.38 kJ/mol at 14 GPa. For [001] direction, E_a increases from 96.00 kJ/mol at 0 GPa to 174.45 kJ/mol at 14 GPa. The activation energies significantly increase with the pressure in both directions. The large differences in diffusion kinetics between ambient and high pressure conditions may due to the structural transformation of aragonite. We list the characteristic bond distances from activated states in aragonite under different pressure conditions (see Table 3). With increasing pressure, some characteristic bond distances become more and more short, creating more congested space to allow He atom to move. It can be noticed that the C-O bonds are hardly compressible in aragonite. For [100] direction, the He-O (Ca-O) bond distance decreases from 2.141(2.356) nm at 0 GPa to 1.951(2.334) nm at 14 GPa. For [001] direction, the He-O (Ca-O) bond distance decreases from 2.042(2.412) nm at 0 GPa to 1.909(2.265) nm at 14 GPa. Thus, the pressure effect will significantly influence the crystal structures and activation energies. With the increasing of pressure, helium diffusion rates in aragonite will become slower.

As seen from Fig.5, the diffusion coefficients $D_{[100]}$ and $D_{[001]}$ obviously decrease with increasing pressure. When the pressure increases to 14 GPa, $D_{[100]}$ and $D_{[001]}$ nearly decline by 13 orders and 12 orders of magnitude at ambient temperature, and 5 orders and 6 orders of magnitude at 800 K.

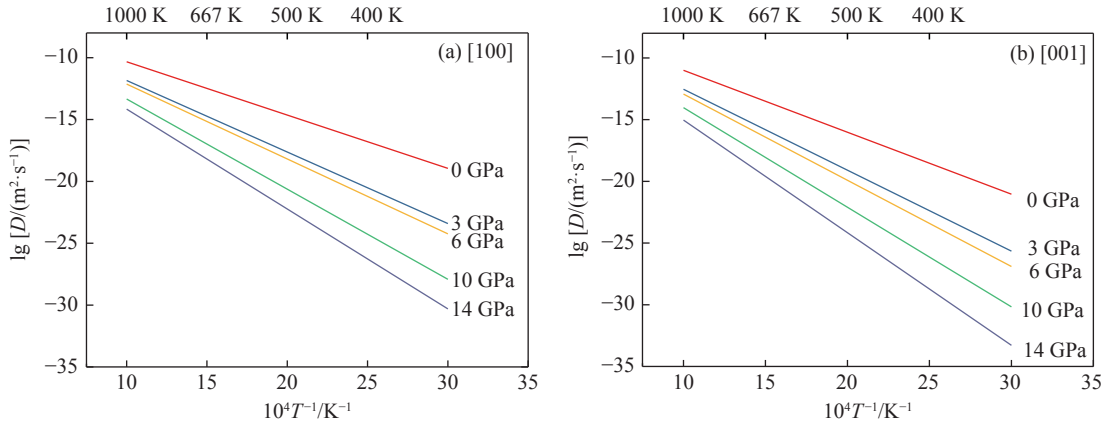

Fig. 5 Effect of pressure on helium diffusion in aragonite up to 14 GPa in the [100] (a) and [001] (b) directions (The diffusion coefficients obviously decrease with pressure increasing in both directions.)

2.3 Comparison with Previous Experimental Data for Carbonates

In recent two decades, the diffusion mechanism of helium in natural carbonates samples has been studied by some experimental work (e.g. Refs.[4–5,7–8]). Copeland *et al.*[5] investigated the helium diffusion kinetics by soaking a wind range of carbonates in helium gas and conducting bulk step-degassing experiments. From the helium release behaviors, they constrained activation energies for calcite ranging from 121 to 170 kJ/mol, larger than those (67–97 kJ/mol) in the present work. The Arrhenius parameters show some high-temperature data have retrograde steps that do not fall on the initial array well documented as multiple diffusion domains (MDD) behaviors. He diffusion in saturated and natural samples both suggest the MDD behavior and the diffusion domain is smaller than the size of the sample analyzed, making some of the He release behaviors quite complicated[5]. The similar results were obtained by Cros *et al.*[7], they undertook step-degassing experiments on fault-filling calcite, and their results show a complex degassing behavior. Their Arrhenius parameters can be explained by the MDD model, or by the presence of fast paths in the crystals due to structural defects. The presence of defects creates the small domains in calcite crystals, making (U-Th)/He ages variable[7]. Amidon *et al.*[8] explored the potential of helium dating and evaluated He retention in natural sample under Earth's surface condition. They constrained activation energies ranging from 101 to 113 kJ/mol by step-degassing experiments on calcite and suggested that He retention was controlled by MDD pattern in the crystals. All the above experiments indicate that the helium diffusion in calcite will be controlled by MDD, and these results are quite complex and difficult to investigate the real diffusion mechanism of helium in carbonates. In addition, the high activation energies they obtained may reflect the overprint of anisotropy of He diffusion in the calcite.

To avoid the limitation of previous bulk degassing experiments and distinguish between the effects of diffusion kinetics, diffusion domain sizes and the anisotropy, Cherniak *et al.*[4] performed ^{3}He ion implantation experiments and NRA measurements to study helium diffusion in calcite, dolomite, magnesite and aragonite. For calcite, they obtain the activation energies of 52 kJ/mol for direction perpendicular to [001], not far from our results (67 kJ/mol). However, they obtain the activation energies of 54 kJ/mol for the direction [001]. It is much smaller than our results (97 kJ/mol). Bengtson *et al.*[9] calculate the diffusion of He in apatite. They found the results that the activation barriers in experimental measurements are higher than calculation results, and it is likely

explained by the presence of radiation damage. Even though calcite contain very low concentrations of radiation damage producing elements (U, Th, K), this effect may play an important role in the discrepancy between experimentally determined helium diffusion kinetics and the calculations presented here. In addition, natural calcite that undoubtedly contains abundant structural defects that disrupts the perfect $CaCO_3$. Our calculation show He diffusion in calctie is very sensitive to local structure. This may be an important cause to leading the different activation energies and diffusivities between the results presented here and the experimental study by Cherniak *et al.*[4] In addition, the limited experiment conditions and our simulated conditions are quite different, which may cause the discrepancies in the results. As shown in Fig.4(a), Arrhenius relations for calcite between our data and Cherniak *et al.*[4] are similar. Their data showed that the He diffusion in calcite is anisotropic, and is slowest for diffusion along the [001] direction, which agree well with our calculations. This pattern of anisotropy was due to the smaller inter-atomic apertures along [001] direction, which may reduce the diffusion rate.

For aragonite, they obtained the activation energies of 95 kJ/mol for [001] and 82 kJ/mol for [010], while our results are 96 kJ/mol for [001] and 82 kJ/mol for [100]. It is not clear why we obtain different anisotropy results, but the values of activation energy are identical. The findings of Cherniak *et al.*[4] indicate diffusivities are about 2 orders of magnitude lower than the results obtained in the present study (Fig.4(b)). The differences may due to the different research methods used, making relatively large discrepancy of "jump distance *a*" between experimental and theoretical value.

In addition, we compare the helium diffusion rates between calcite and aragonite. For the convenience of comparison, we choose the faster diffusion paths [010](100) in calcite and [100] in aragonite. Helium diffuses faster in calcite, with diffusion rate about two orders of magnitude faster than in aragonite at ambient condition. The differences are due to the small activation energy of calcite, making it easier for helium atom to pass through. Thus, calcite may be less retentive for helium than aragonite under surface condition. Early work studied on calcite and aragonite suggest calcite is unlikely to be retentive of helium on the Earth's surface, while aragonite may be retentive under cooler conditions[4,28], consistent with our study.

2.4 Closure Temperature

It is necessary to investigate detailed information about closure temperatures (T_c) for carbonates. For thermally activated diffusion $D = D_0 \exp(-\Delta E_a/RT)$, it is given by Dodson[13] as

$$T_c = \frac{E_a}{R}\Big/\ln\left(\frac{ART_c^2 D_0}{a^2 E_a \mathrm{d}T/\mathrm{d}t}\right) \tag{9}$$

where E_a and D_0 are from the current calculations. A cooling rate ($\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$) of 10 ℃/Ma ($3.168\,88\times10^{-13}$ K/s) (consistent with Bengtson *et al.*[9]) and spherical geometry (A = 55) were used[13]. T_c is plotted as a function of crystal size in Fig.6. The closure temperature of 0.2–2.0 mm grain size of calcite crystal varies from −54 ℃ to −25 ℃ in the direction [010] and 40 ℃ to 82 ℃ in the direction [001], and for aragonite varies from −12 ℃ to 23 ℃ in the direction [100] and 30 ℃ to 69 ℃ in the direction [001].

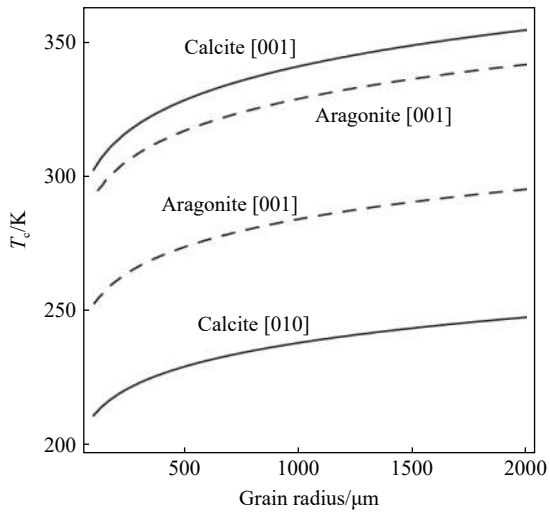

Fig. 6 Calculated closure temperature (T_c) as a function of grain radius (a) along different directions in calcite and aragonite (Closure temperature are plotted for assuming spherical geometry (A=55) of the crystals. Helium in each carbonate composition using Dodson's (1973) equation and a cooling rate of 10 ℃/Ma.)

The low closure temperatures from our calculation are due to the relatively low activation energies. In calcite, the closure temperature are very

low due to its rapid diffusion rate along [010] direction. Previous experimental study suggest that a good evaluation of the T_c of helium in calcite is around 60−80 ℃ and is independent of the size of the grain[5]. The high T_c in experimental samples are due to the high activation energies they obtained. In ideal aragonite, the calculated closure temperature is higher than that in calcite, indicating that helium will be more retentive in aragonite than in calcite. The temperature differences between aragonite and calcite were more pronounced in the study of Cherniak *et al*.[4] They suggest carbonate will retain initial He in their centers at temperatures up to −11 ℃ and 91 ℃ for calcite and aragonite in the case of 1 mm radius grains. The large difference is due to the significantly higher diffusivity in aragonite than in calcite they obtained.

3 Conclusions

Using first-principles calculations and CI-NEB method, we investigated the possible trapping sites and diffusion of He in the perfect host lattice of calcite and aragonite.

He diffusion in calcite shows marked anisotropy, with more energetically favorable directions of [100] and [010]. Aragonite shows moderate anisotropy of He diffusion, with diffusion rate along [001] slower than [100]. The diffusivity of He is greater in calcite than that in aragonite. Aragonite has a higher closure temperature than calcite. Helium diffusion in aragonite is obviously influenced by pressure at low temperature. When the pressure reached up to 14 GPa, the activation energies increased with the pressure. The microscopic structure of minerals can significantly influence He diffusion.

Previous step-degassing experiments suggested that the helium diffusion in calcite is controlled by MDD. The differences in diffusivity of He for computed structures and natural samples suggest natural samples are far from ideal in their structure, probably the result of varying sizes of diffusion domains.

Our DFT calculations provide a theoretical research into the helium diffusion behavior in perfect crystals of calcite and aragonite under ambient and high pressure conditions. These results provide useful information for understanding dynamic and geochemical processes by investigating noble gases reserving in crust and mantle minerals.

Acknowledgments: We thank the computational support from the Supercomputing Center of Dalian University of Technology and the Supercomputer Group of the Institute of Earthquake Forecasting.

References:

[1] CHERNIAK D J, WATSON E B, THOMAS J B. Diffusion of helium in zircon and apatite [J]. Chemical Geology, 2009, 268(1): 155–166.

[2] REICH M, EWING R C, EHLERS T A, et al. Low-temperature anisotropic diffusion of helium in zircon: implications for zircon (U–Th)/He thermochronometry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(12): 3119–3130.

[3] REINERS P W. Zircon (U-Th)/He thermochronometry [J]. Reviews in Mineralogy Geochemistry, 2005, 58(1): 151–179.

[4] CHERNIAK D J, AMIDON W, HOBBS D, et al. Diffusion of helium in carbonates: effects of mineral structure and composition [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 165: 449–465.

[5] COPELAND P, WATSON E B, URIZAR S C, et al. Alpha thermochronology of carbonates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(18): 4488–4511.

[6] COPELAND P, COX K, WATSON E B. The potential of crinoids as (U+Th+Sm) /He thermochronometers [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 42: 1–10.

[7] CROS A, GAUTHERON C, PAGEL M, et al. ^{4}He behavior in calcite filling viewed by (U-Th)/He dating, 4He diffusion and crystallographic studies [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 125: 414–432.

[8] AMIDON W H, HOBBS D, HYNEK S A, et al. Retention of cosmogenic ^{3}He in calcite [J]. Quaternary Geochronology, 2015, 27: 172–184.

[9] BENGTSON A, EWING R C, BECKER U. He diffusion and closure temperatures in apatite and zircon: a density functional theory investigation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 86: 228–238.

[10] WANG K, BRODHOLT J, LU X. Helium diffusion in olivine based on first principles calculations [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 156: 145–153.

[11] BALOUT H, ROQUES J, GAUTHERON C, et al. Helium diffusion in pure hematite (α-Fe_3O_3) for thermochronometric applications: a theoretical multi-scale study [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2017, 1099: 21–28.

[12] SONG Z, WU H, SHU S, et al. A first-principles and experimental study of helium diffusion in periclase MgO [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2018, 45(7): 641–654.

[13] DODSON M H. Closure temperatures in cooling geological and petrological systems [J]. Contributions to Mineralogy Petrology, 1973, 40(3): 259–274.

[14] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogenous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136: 864–871.

[15] KOHN W, SHAM L J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1965, 137: 1697–1705.

[16] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15–50.

[17] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid-metals [J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558–561.

[18] BLÖCHL P E. Projected augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1996, 50(24): 17953–17979.

[19] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758–1775.

[20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.

[21] CHADI D J. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1977, 16(4): 1746–1747.

[22] BRIK M G. First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite $MgCO_3$ and calcite $CaCO_3$ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(4): 1004–1012.

[23] MALSEN E N, STRELTSOV V A, STRELTSOVA N R, et al. X-ray study of the electron density in calcite, $CaCO_3$ [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1993, 49(4): 636–641.

[24] OGANOV A R, GLASS C W, ONO S. High-pressure phases of $CaCO_3$: crystal structure prediction and experiment [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 241(1): 95–103.

[25] DICKENS B, BOWEN J S. Refinement of the crystal of the aragonite phase of $CaCO_3$ [J]. Physics and Chemistry A, 1971, 75(1): 27–32.

[26] HENKELMAN G. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points [J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9978–9985.

[27] VINEYARD G H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1957, 3(1/2): 121–127.

[28] BENDER M L. Helium-uranium dating of corals [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37(5): 1229–1247.

氦在方解石和文石中的扩散：基于第一性原理的研究

李书晨[1], 刘　红[1], 杨耀春[2], 丁建华[2], 刘　雷[1], 李　营[1], 易　丽[1], 田　华[3]

（1. 中国地震局地震预测研究所, 北京　100036；
2. 大连理工大学, 辽宁 大连　116024；
3. 太原理工大学, 山西 太原　030024）

摘要: 研究碳酸盐矿物中氦的扩散行为对理解地球脱气过程中的物理化学性质和动力过程具有重要意义。基于密度泛函理论研究了氦在方解石和文石矿物中的扩散机理, 计算了氦在地表和地幔条件下的扩散路径、激活能 (E_a) 和频率因子 (v)。计算结果表明: 氦在方解石中的扩散具有明显的各向异性, 沿 $a(b)$ 轴方向的扩散更快; 文石呈现中等的各向异性, 沿 c 轴的扩散速率低于 a 轴。在高压条件下, 文石的激活能随压力的增大而增大。方解石晶体在 [010] 方向的封闭温度为 −54～−25 ℃, 沿 [100] 方向的封闭温度为 −12～23 ℃。在地表条件下, 氦在文石中的滞留能力比在方解石中强, 与以往的实验研究结果一致。

关键词: 氦的扩散; 方解石; 文石; 第一性原理; 压力效应

中图分类号: O521.2　　**文献标识码:** A

DOI: 10.11858/gywlxb.20190781

Fe-3.24%Si 的状态方程和声速的第一性原理计算：地球内核 Si 元素的约束

李佩芸，黄海军，李艳丽

（武汉理工大学理学院，湖北 武汉 430070）

摘要：硅（Si）被认为是地球内核的主要轻元素，但其在内地核中的含量仍然存在争议。为了探索内地核中 Si 的含量，应用第一性原理方法对 Fe-3.24%Si（Si 的质量分数为 3.24%）进行了研究。构造了 4 种 Fe-3.24%Si 的超晶胞，研究了不同的晶胞大小和自旋对优化结构的影响。结果表明：在 100 GPa 以上，自旋对 Fe-3.24%Si 的密度无影响；而在 100 GPa 以下，考虑自旋时的计算结果更接近实验值。基于 0 K 下的声速、状态方程和相关热力学参数，计算了 Fe-3.24%Si 在内地核条件下的密度和声速。研究发现：Fe-3.24%Si 的密度低于纯铁的密度，略高于内地核的密度；纵波声速及剪切波声速与纯铁的声速很接近，但均明显高于内地核声速，因此排除了内地核含有大量 Si 元素的可能性。

关键词：Fe-3.24%Si；第一性原理计算；状态方程；声速；内地核

中图分类号：O521.2 **文献标识码：**A

基于地球物理、地球化学和冶金学的研究，现已确定地核由铁和少量轻元素组成，如氧（O）、硫（S）、硅（Si）、碳（C）和氢（H）[1]。由于 Si 在地球中的含量非常高[1–2]，高温高压下在铁中的溶解度也很高[3–7]，并且铁与硅酸盐反应会生成硅铁合金[8–9]，因此 Si 被认为是地核中的主要轻元素。

目前，有关 Si 元素在内地核中的含量（以下如无特别说明，均为质量分数）仍然存在争议。例如：Lin 等[10] 测量了 300 K 下 Fe-Si 体系的状态方程，认为内核中存在约 4% 的 Si；Asanuma 等[11] 分别测量了 hcp-$Fe_{0.93}Si_{0.07}$ 在 374 GPa 和 hcp-$Fe_{0.83}Ni_{0.09}Si_{0.08}$ 在 252 GPa 压力下的状态方程，并由此预测内地核中含有 3.9%～5.8% 的 Si；基于实验数据和第一性原理计算结果，Fischer 等[5] 认为内地核中 Si 的含量为 6%～8%；Tateno 等[6] 根据实验测量结果推测内核中含有约 7% 的 Si。

地核中的候选轻元素除了满足密度约束条件外，还应满足声速的约束条件。2007 年，Badro 等[12] 采用非弹性 X 射线散射技术 (Inelastic X-ray Scattering, IXS) 对 FeSi 在 78 GPa 下的声速进行研究，预测内地核中 Si 的含量为 2.8%。Antonangeli 等[13] 使用相同的技术对 $Fe_{0.89}Ni_{0.04}Si_{0.07}$ 在 108 GPa 下的声速进行研究，认为内地核中 Si 的含量为 1%～2%。2012 年，Mao 等[14] 采用 IXS 和 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 技术对 hcp-Fe 和 hcp-$Fe_{0.85}Si_{0.15}$ 的声速进行研究，估测内地核中 Si 的含量为 8%。Liu 等[15] 分别测量了 206 GPa 以内 hcp-Fe 和 136 GPa 以内 hcp-$Fe_{86.8}Ni_{8.6}Si_{4.6}$ 的声速，认为内地核中 Si 的含量为 2.3%。最近，Sakairi 等[16] 通过高压实验研究了 hcp-$Fe_{0.89}Si_{0.11}$（Fe-6%Si）的声速，指出内核中存在 3%～6% 的 Si。Antonangeli 等[17] 测量了 300 K 下 hcp-Fe 和 hcp-Fe-9%Si 在高压下的声速，认为内核的 Si 不超过 (3±2)%。受实验技术的限制，上述声速测量所能达到的温度和压强条件远小于内地核的温压环境，因此在外推过程中不可避免地引入了误差。

* 收稿日期：2019-05-22；修回日期：2019-06-26

基金项目：国家自然科学基金（41874103）；中央高校基本科研经费（2017IB013, 2018IB009, 2018B011）

作者简介：李佩芸（1994—），女，硕士研究生，主要从事第一性原理计算研究. E-mail: lipeiyun@whut.edu.cn

通信作者：李艳丽（1977—），女，博士，副教授，主要从事第一性原理研究.E-mail: liyanli128@whut.edu.cn

基于密度泛函的第一性原理计算方法将不受上述条件的约束。Tsuchiya 等[18] 应用第一性原理方法计算了 Fe-3.24%Si 在 0 K 时的弹性常数，发现 fcc (面心立方)结构和 hcp(六方密堆积)结构的密度-速度关系与内地核数据一致。同样，运用第一性原理计算方法，Côté等[19] 发现 Fe-Si 合金的结构与 Si 的含量有关：当 Si 的含量小于 7% 时，Fe-Si 合金的结构为 hcp 结构；当 Si 的含量超过 7% 且温度高于 4 000 K 时，Fe-Si 合金为 fcc 结构。Martorell 等[20] 计算了 360 GPa 时不同温度下的声速，认为 Si 不可能是内地核中的主要轻元素。综上所述，内地核中 Si 元素的含量还存在较大的争议，需要进一步开展理论和实验研究。

1　计算方法

本研究采用第一性原理计算方法对 Fe-3.24%Si(Si 的质量分数为 3.24%)的状态方程和声速进行研究。计算中，将密度泛函理论(DFT)[21] 的第一性原理计算方法与赝势平面波法相结合，交换关联能(XC)[22–23] 采用 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)的广义梯度近似(GGA)[24–25]。采用超软赝势(USPP)[26]，其中截断能为 380 eV，k 点的设定为 7×7×4。能量收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom，原子间作用力的收敛精度为 0.03 eV/Å，原子间应力收敛精度为 0.05 GPa，原子的最大允许位移为 0.001 Å。基于上述参数，计算了 0 K 时不同压力下 hcp-Fe-3.24%Si 的密度和弹性常数。

本研究基于应力和应变的关系获得了弹性常数[27]。根据晶体弹性力学相关理论，应力和应变之间的关系为

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&c_{14}&c_{15}&c_{16}\\ c_{21}&c_{22}&c_{23}&c_{24}&c_{25}&c_{26}\\ c_{31}&c_{32}&c_{33}&c_{34}&c_{35}&c_{36}\\ c_{41}&c_{42}&c_{43}&c_{44}&c_{45}&c_{46}\\ c_{51}&c_{52}&c_{53}&c_{54}&c_{55}&c_{56}\\ c_{61}&c_{62}&c_{63}&c_{64}&c_{65}&c_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \tag{1}$$

弹性常数矩阵有 36 个弹性常数。根据晶体的对称性，弹性常数矩阵可以简化为

$$\boldsymbol{E}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\ c_{21}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\ c_{31}&c_{32}&c_{33}&0&0&0\\ 0&0&0&c_{44}&0&0\\ 0&0&0&0&c_{55}&0\\ 0&0&0&0&0&c_{66}\end{bmatrix} \tag{2}$$

设零压 p_0 下的晶体体积为 V_0。在本工作中，铁硅合金为六角立方结构。Voigt[28] 认为体积模量 K_V 和剪切模量 G_V 可表示为

$$K_V=\frac{2(c_{11}+c_{12})+4c_{13}+c_{33}}{9} \tag{3}$$

$$G_V=\frac{M+3c_{11}-3c_{12}+12c_{44}+c_{66}}{30} \tag{4}$$

Reuss[29] 提出的体积模量 K_R 和剪切模量 G_R 分别为

$$K_R=C^2/M \tag{5}$$

$$G_R=\frac{15}{\dfrac{18K_V}{C^2}+\dfrac{6}{c_{11}-c_{12}}+\dfrac{6}{c_{44}}+\dfrac{3}{c_{66}}} \tag{6}$$

式中：M 和 C 分别表示为

$$M=c_{11}+c_{12}-4c_{13}+2c_{33} \tag{7}$$

$$C^2=(c_{11}+c_{12})c_{33}-2c_{13}^2 \tag{8}$$

而 Hill[30] 认为晶体中应力和应变分布不均匀, 其体积模量 K_H 和剪切模量 G_H 应为 Voigt 和 Reuss 建议的平均值, 即

$$K_H = \frac{1}{2}(K_V + K_R) \tag{9}$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \tag{10}$$

在固体中, 横波声速 v_s、纵波声速 v_p 及体波声速 v_b 与体积模量和剪切模量的关系为

$$v_p = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_b = \sqrt{v_p^2 - \frac{4}{3}v_s^2} \tag{11}$$

式中: ρ为密度。

2　结果与讨论

优化了 4 种不同结构的 hcp-Fe-3.24%Si, 通过比较能量, 得到最接近实际值的结构 (II-64-atoms)。基于第一性原理计算的状态方程和声速, 计算了内核温压条件下的密度和声速, 以此限定内核中 Si 的含量。

2.1　几何结构优化

考虑 4 种不同结构的 hcp-Fe-3.24%Si($Fe_{0.937\,5}Si_{0.062\,5}$), 即 2×2×2(16-atoms)、2×2×4(32-atoms)、4×2×4(I-64-atoms) 和 4×2×4(II-64-atoms), 如图 1 所示, 其中: 4×2×4(I-64-atoms) 的超晶胞是 4 个 Si 原子均匀分散在 64 个 Fe 原子内, 4×2×4(II-64-atoms) 结构是 4 个 Si 原子处于 64 个 Fe 原子中最分散的位置。这 4 种 Fe-3.24%Si 结构均在基态下进行了优化, 并考虑了自旋的影响。根据每一单位体积的能量, 可以选出最稳定的结构, 如图 2 所示。当压强低于 100 GPa 时, II-64-atoms 具有最低能量; 当压强高于 100 GPa 时, 自旋对 II-64-atoms 结构的能量无影响, 因此单位体积内 II-64-atoms 具有最低的能量, 即此结构最稳定。

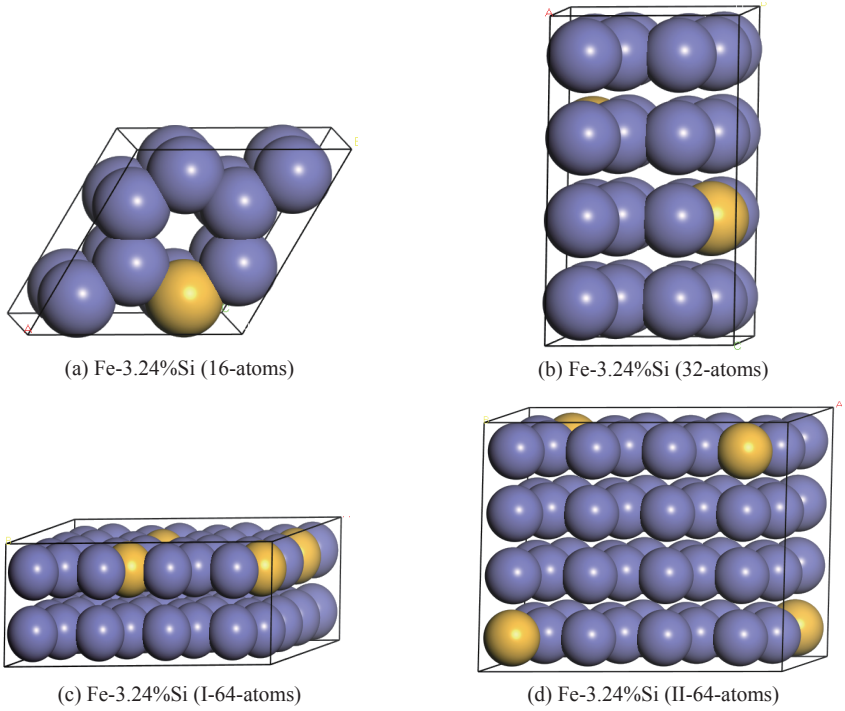

图 1　hcp-Fe-3.24%Si 的结构

Fig. 1　Structure of hcp-Fe-3.24%Si

2.2　0 K 下 hcp-Fe-3.24%Si 的密度

沿 0 K 等温线，用第一性原理方法计算得到状态方程，如图 3 所示，其中红色实心圆和黑色实心方块分别代表 Fe-3.24%Si 有自旋和无自旋计算结果。当压强低于 100 GPa 时，Fe-3.24%Si 有自旋时的密度高于无自旋时的密度，并且更接近实验数据，表明低压时必须考虑电子自旋的影响。其他研究工作[31–33]也表明，当压强低于约 60 GPa 时，有自旋状态比无自旋状态更稳定。当压强高于 100 GPa 时，与 Asanuma 等[11] 通过实验测量的 Fe-3.4%Si 的实验数据一致，并且有无自旋对计算结果无影响。将不考虑自旋的 Fe-3.24%Si 的计算结果用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程（其中初始密度ρ_0=(8.87±0.09) g/cm^3）拟合

$$p=\frac{3}{2}K_0\left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{7}{3}}-\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{5}{3}}\right]\times\left\{1+\frac{3}{4}(K_0'-4)\left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{2}{3}}-1\right]\right\} \tag{12}$$

得到零压下的体积模量 K_0=(368±38) GPa，其压力导数为K_0'=3.72±0.31。将计算结果外推至 330 GPa，与 Martorell 等[20] 采用第一性原理分子动力学模拟的 Fe-3.24%Si 结果一致，但却略高于 Tsuchiya 等[18] 用第一性原理计算方法得到的结果。

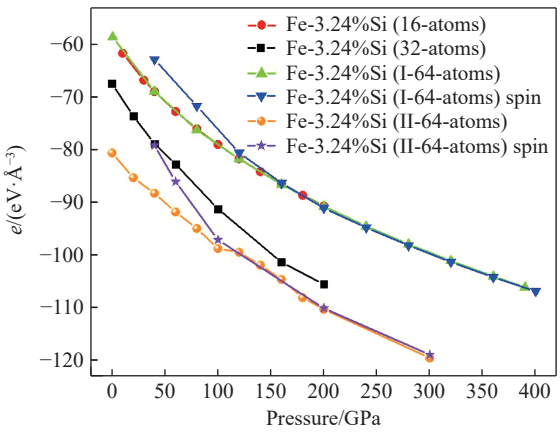

图 2　单位体积内的能量 e 随压力的变化

Fig. 2　Variation of the energy per unit volume e versus pressure

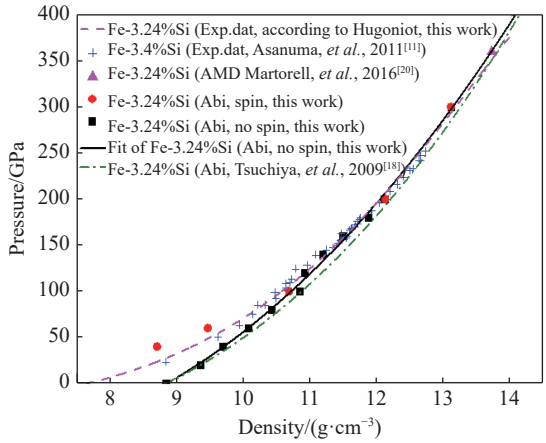

图 3　Fe-3.24%Si 的压力随密度的变化

Fig. 3　Calculated density vs. pressure for Fe-3.24%Si

图 3 也给出了根据 Hugoniot 数据计算的 Fe-3.24%Si 的 300 K 状态方程，计算方法如下。Mie-Grüneisen 方程表示为

$$p_{300}(V)=p_{\mathrm{H}}(V)-\frac{1}{V}\int_{300}^{T_{\mathrm{H}}}C_V\gamma_{\mathrm{eff}}\mathrm{d}T \tag{13}$$

式中：$p_{\mathrm{H}}(V)$为 Hugoniot 状态方程。

$$p_{\mathrm{H}}=\rho_0C_0^2(1-\rho_0/\rho)/[1-\lambda(1-\rho_0/\rho)]^2 \tag{14}$$

式中：C_0 和λ为 Hugoniot 参数。到目前为止，还未见发表 Fe-3.24%Si 的 Hugoniot 数据。为此，由纯铁的 Hugoniot 参数 C_0=3.935 km/s 和λ=1.578，纯铁的初始密度ρ_0=7.85 g/cm^3[34]，以及 Fe-9%Si 的 Hugoniot 参数 C_0=(4.603±0.101) km/s，λ=1.505±0.037，Fe-9%Si 的初始密度ρ_0=7.386 g/cm^3[35]，根据可加性原理[36] 得到 Fe-3.24%Si 的 Hugoniot 数据

$$V(p)=\sum_i w_iV_{0i}\left\{1-\frac{1}{2\lambda_i^2}\left[\left(2\lambda_i+\frac{C_{0i}^2}{V_{0i}p}\right)-\sqrt{\left(2\lambda_i+\frac{C_{0i}^2}{V_{0i}p}\right)^2-4\lambda_i^2}\right]\right\} \tag{15}$$

式中：下标 i 代表 i 组分，w_i 是组分 i 的质量分数，V_0 为基态体积。根据（15）式，计算得到 Fe-3.24%Si 的 Hugoniot 参数为 C_0=4.182 km/s，λ=1.551，以及 0 K 密度ρ_0=7.668 g/cm^3。（13）式中的冲击温度可以通过下式估算

$$\mathrm{d}T = -T\frac{\gamma_{\mathrm{eff}}}{V}\mathrm{d}V + \frac{1}{2C_V}\left[p_{\mathrm{H}}(V) + (V_0 - V)\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{H}}(V)}{\mathrm{d}V}\right]\mathrm{d}V \tag{16}$$

$$C_V = C_{V\mathrm{l}} + C_{V\mathrm{e}} \tag{17}$$

$$\gamma_{\mathrm{eff}} = (\gamma_{\mathrm{l}}C_{V\mathrm{l}} + \gamma_{\mathrm{e}}C_{V\mathrm{e}})/C_V \tag{18}$$

式中: $C_{V\mathrm{l}}$ 代表晶格对定容比热容的贡献, 简称晶格比热, 在高温下 $C_{V\mathrm{l}}$=3R/μ, 其中 R 为理想气体常数, 摩尔质量μ=54.11 g/mol; $C_{V\mathrm{e}} = \beta_0(\rho_{0\varepsilon}/\rho)^{\kappa}T$[37] 为电子对定容比热容的贡献, 简称电子比热。由于 Fe-3.24%Si 中 Si 的含量很小, 因此假设其电子比热的参数和铁一致, 即β_0=0.091 J·kg^{-1}·K^{-2} 和κ = 1.34[38]。另外, 在本研究中还假设 Fe-3.24%Si 晶格和电子的 Grüneisen 参数都近似等于铁的相关参数$\gamma_{\mathrm{l}} = 1.74(\rho_{0\varepsilon}/\rho)^{0.78}$[39] 和$\gamma_{\mathrm{e}} = 2$[40]。基于 hcp-Fe-9%Si[6] 在室温下的密度$\rho_{0\varepsilon}$=7.578 g/cm^3 和 hcp-Fe[39] 的密度$\rho_{0\varepsilon}$=8.269 g/cm^3, 通过内插法可估计出 hcp-Fe-3.24%Si 在室温下的密度$\rho_{0\varepsilon}$=7.995 g/cm^3。将这些参数代入(13)式, 计算得到 Fe-3.24%Si 在室温下的状态方程, 如图 3 中品红色虚线所示, 与 Fe-3.4%Si 的静高压数据一致[11], 也与 100 GPa 以上的第一性原理计算结果一致。

2.3　高压下 hcp-Fe-3.24%Si 的声速

由前面对比分析可知, 当压强在 100 GPa 以上时, 有无自旋对 Fe-3.24%Si 的状态方程无影响。考虑计算资源的问题, 本研究假设自旋对声速亦无影响, 在此仅计算 II-64-atoms 结构在高压零温下的声速。Fe-3.24%Si[18, 20] 的纵波声速 v_{p} 与密度呈线性关系(见图 4)

$$v_{\mathrm{p}} = -(2.08 \pm 0.43) + (1.10 \pm 0.04)\rho \tag{19}$$

也就是说, Fe-3.24%Si 的纵波声速 v_{p} 在室温下满足 Birch 定律[41]。在低压下, 所有 Fe-3.24%Si 的计算结果与实验测量的 Fe-4.5%Ni-3.7%Si 的纵波声速 v_{p} 一致[13]。对于体波声速 v_{b}, 本研究通过第一性原理得到的计算结果与 Tsuchiya 等[18] 和 Martorell 等[20] 计算的体波速度 v_{b} 比较吻合。基于之前计算 Fe-3.24%Si 状态方程的方法, 还可以根据热力学方法估算体波速度

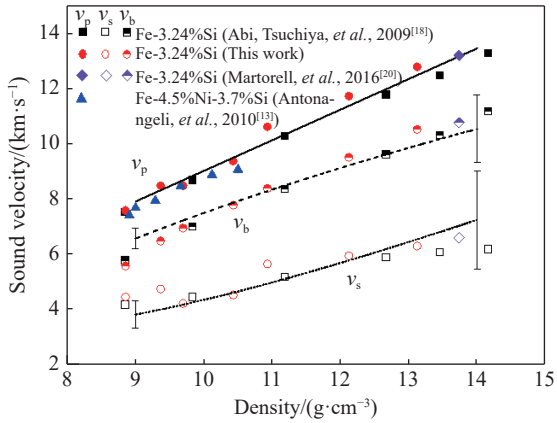

图 4　0 K 状态下 Fe-3.24%Si 的声速与密度的关系

Fig. 4　Sound velocity of Fe-3.24%Si versus density at 0 K

$$v_{\mathrm{b}}^2 = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \gamma_{\mathrm{eff}}^2 C_V T \tag{20}$$

0 K 下, 根据(20)式计算的体波速度 v_{b} 在低压下略高于根据(11)式得到的 v_{b}, 并且两者的差异在误差范围内, 高压下计算得到的 v_{b} 一致。因此, 可以用(20)式估算内核高温高压条件下的体波速度 v_{b}。由(19)式和(20)式, 计算得到的横波声速 v_{s} 如下

$$\frac{4}{3}v_{\mathrm{s}}^2 = v_{\mathrm{p}}^2 - v_{\mathrm{b}}^2 \tag{21}$$

在误差范围内, 由(21)式计算的横波声速与由(10)式得到的横波声速相近。根据状态方程和纵波声速的拟合结果, v_{b} 和 v_{s} 的相对误差分别约为 11% 和 24%。

2.4　内地核中 Si 含量的限定

根据 0 K 的状态方程和相应的热力学参数, 可以通过下式计算内核条件下 Fe-3.24%Si 的密度

$$p_T(V) = p_0(V) + \frac{1}{V}\int_0^T C_V\gamma_{\mathrm{eff}}\mathrm{d}T \tag{22}$$

内地核温度剖面$T_{\mathrm{E}} = T_{\mathrm{ICB}}(\rho/\rho_{\mathrm{ICB}})^{1.5}$可根据内外核边界处的温度 T_{ICB}=(5 400±300) K[42–43] 计算。对于纵波声速, 前面的计算结果表明 Fe-Si 体系的纵波声速在室温下满足 Birch 定律, 在高温高压下是否依然呈

线性关系还存在争论[44]。Antonangeli 等[45] 在低于 93 GPa、不高于 1 100 K 的温压范围内测量了 Fe 的声速，结果表明 Fe 的纵波声速在 1100 K 下仍然满足 Birch 定律。然而，Lin 等[46]、Mao 等[14] 和 Sakamaki 等[47] 的研究结果表明 Fe 的纵波声速在高温下与密度不再呈线性关系，意味着 Birch 定律在高温条件下并不成立。2017 年，冯磊[35] 应用动高压实验技术研究了 Fe-9%Si 在 216 GPa、4 420 K 时的纵波声速，测量数据与 300 K 下 Fe-9%Si[17] 的纵波声速非常一致，表明 Fe-9%Si 的纵波声速在高温高压下仍然满足 Birch 定律。在内地核高温高压条件下，假设 Fe-3.24%Si 的纵波声速仍然满足 Birch 定律，则其体波声速和横波声速可由(20)式和(21)式计算，结果如图 5 所示。为了研究 Si 对 Fe 的密度和声速的影响，还计算了内核条件下铁的密度和声速。铁的密度可由(13)式计算，其体积模量为 K_0=(172.7±1.4) GPa，K_0'=4.79±0.05，初始密度ρ_0=8.269 g/cm^3[39]；铁的纵波声速$v_p = (1.206\rho - 4.000)$ km/s[17]。在内核条件下，Fe-3.24%Si 的密度低于 Fe 的密度，略高于内核的密度，表明 Si 降低了铁的密度。Fe-3.24%Si 的纵波声速与铁的纵波声速接近，表明 Si 对铁的纵波声速的影响很小。Martorell 等[20] 的计算结果也支持这一结论，尽管他们认为温度会降低 Fe 和 Fe-Si 合金的纵波声速。Fe-3.24%Si 的体波速度与 PREM 数据一致，并且高于铁；而 Fe-3.24%Si 的横波声速略低于 Fe，但是均明显高于内地核的横波声速。由此可见，Si 对铁的纵波声速和横波声速的影响较小。由于纯铁的声速明显高于内地核的声速，因此内地核中不可能含有大量的 Si，而应含有能明显降低 Fe 的密度和声速的轻元素，如 C[48–49]。

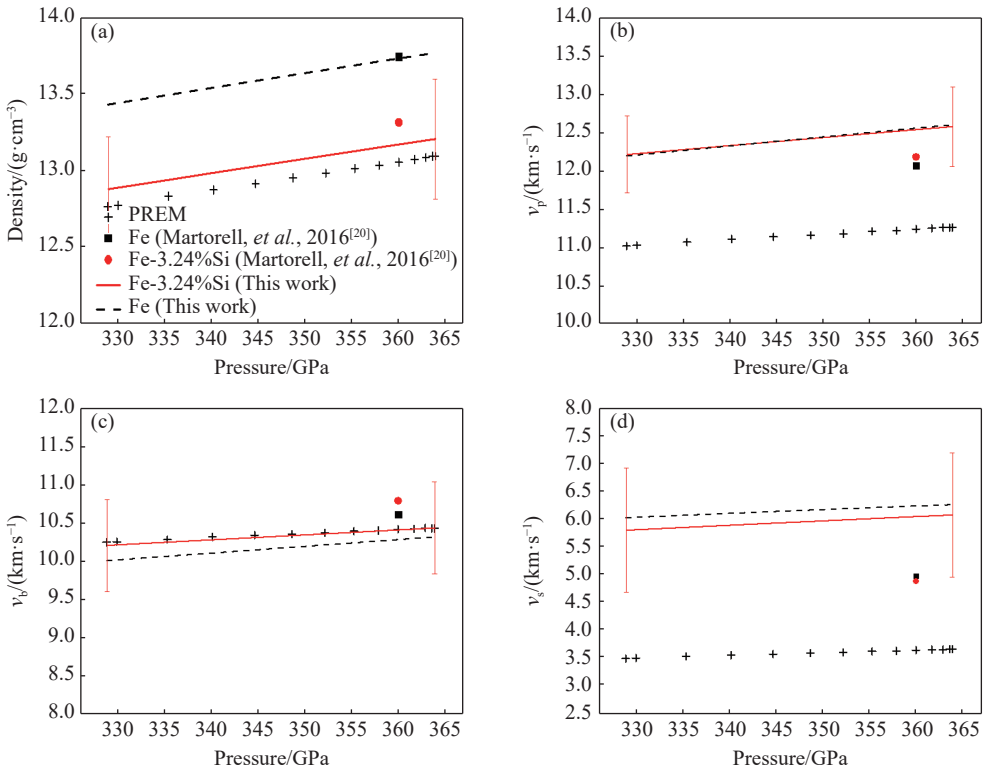

图 5　内地核条件下 Fe-3.24%Si 的密度、纵波声速 v_p、体波声速 v_b 和横波声速 v_s 与铁和内地核的数据比较

Fig. 5　Comparison of the density, longitudinal sound velocity v_p, bulk sound velocity v_b and shear velocity v_s of Fe-3.24%Si with those of Fe and the data of the inner core

3　结　论

研究了 0 K 下 Fe-3.24%Si 的状态方程，并将其与静态高压实验数据、理论计算和动态高压实验数据进行了比较，研究发现：当压强高于 100 GPa 时，自旋对计算结果没有影响；在低压条件下考虑自旋时，其计算结果更接近实验值。通过计算弹性常数，得到了 Fe-3.24%Si 的纵波声速、横波声速和体波声速，发现根据第一性原理计算的纵波声速与 Fe-4.5%Ni-3.7%Si 的实验测量结果一致，并且满足 Birch 定律。

基于由第一性原理方法计算的状态方程和声速，利用热力学方法，计算了内地核温压环境下 Fe-3.24%Si 的密度和声速，并与内地核的密度和声速进行对比，发现：Fe-3.24%Si 的密度高于 PREM 模型给出的内地核密度，但明显低于纯铁的密度；Fe-3.24%Si 的纵波和横波声速接近 Fe 的声速，但是明显高于内地核的声速。由此排除了内地核含有大量 Si 元素的可能性。

参考文献：

[1] RINGWOOD A E. On the chemical evolution and densities of the planets [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1959, 15(4): 257–283.

[2] BIRCH F. Density and composition of mantle and core [J]. Journal of Geophysical Research, 1964, 69(20): 4377–4388.

[3] TAKAFUJI N, HIROSE K, MITOME M, et al. Solubilities of O and Si in liquid iron in equilibrium with (Mg, Fe)SiO_3 perovskite and the light elements in the core [J]. Geophysical Research Letters, 2005, 32(6).

[4] FISCHER R A, CAMPBELL A J, REAMAN D M, et al. Phase relations in the Fe-FeSi system at high pressures and temperatures [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 373: 54–64.

[5] FISCHER R A, CAMPBELL A J, CARACAS R, et al. Equations of state in the Fe-FeSi system at high pressures and temperatures [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2014, 119(4): 2810–2827.

[6] TATENO S, KUWAYAMA Y, HIROSE K, et al. The structure of Fe-Si alloy in Earth's inner core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 418: 11–19.

[7] OZAWA H, HIROSE K, YONEMITSU K, et al. High-pressure melting experiments on Fe-Si alloys and implications for silicon as a light element in the core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2016, 456: 47–54.

[8] KNITTLE E, JEANLOZ R. Earth's core-mantle boundary: results of experiments at high pressures and temperatures [J]. Science, 1991, 251(5000): 1438–1443.

[9] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, LANGENHORST F, et al. Iron-silica interaction at extreme conditions and the electrically conducting layer at the base of Earth's mantle [J]. Nature, 2003, 422(6927): 58.

[10] LIN J F, CAMPBELL A J, HEINZ D L, et al. Static compression of iron-silicon alloys: implications for silicon in the Earth's core [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2003, 108(B1).

[11] ASANUMA H, OHTANI E, SAKAI T, et al. Static compression of $Fe_{0.83}Ni_{0.09}Si_{0.08}$ alloy to 374 GPa and $Fe_{0.93}Si_{0.07}$ alloy to 252 GPa: implications for the Earth's inner core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 310(1/2): 113–118.

[12] BADRO J, FIQUET G, GUYOT F, et al. Effect of light elements on the sound velocities in solid iron: implications for the composition of Earth's core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 254(1/2): 233–238.

[13] ANTONANGELI D, SIEBERT J, BADRO J, et al. Composition of the Earth's inner core from high-pressure sound velocity measurements in Fe-Ni-Si alloys [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 295(1/2): 292–296.

[14] MAO Z, LIN J F, LIU J, et al. Sound velocities of Fe and Fe-Si alloy in the Earth's core [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(26): 10239–10244.

[15] LIU J, LIN J F, ALATAS A, et al. Seismic parameters of hcp-Fe alloyed with Ni and Si in the Earth's inner core [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2016, 121(2): 610–623.

[16] SAKAIRI T, SAKAMAKI T, OHTANI E, et al. Sound velocity measurements of hcp Fe-Si alloy at high pressure and high temperature by inelastic X-ray scattering [J]. American Mineralogist, 2018, 103(1): 85–90.

[17] ANTONANGELI D, MORARD G, PAOLASINI L, et al. Sound velocities and density measurements of solid hcp-Fe and hcp-Fe-Si (9 wt.%) alloy at high pressure: constraints on the Si abundance in the Earth's inner core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 482: 446–453.

[18] TSUCHIYA T, FUJIBUCHI M. Effects of Si on the elastic property of Fe at Earth's inner core pressures: first principles study [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2009, 174(1): 212–219.

[19] CÔTÉ A S, VOČADLO L, DOBSON D P, et al. *Ab initio* lattice dynamics calculations on the combined effect of temperature and silicon on the stability of different iron phases in the Earth's inner core [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2010, 178(1/2): 2–7.

[20] MARTORELL B, WOOD I G, BRODHOLT J, et al. The elastic properties of hcp-$Fe_{1-x}Si_x$ at Earth's inner-core conditions [J].

Earth and Planetary Science Letters, 2016, 451: 89–96.

[21] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864.

[22] PERDEW J P. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids: the density functional picture [M]//Electron Correlations and Materials Properties. Boston: Springer, 1999: 287–298.

[23] GROSS E K U, DREIZLER R M. Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem [M]. Berlin: Springer, 1990.

[24] KOHN W, SHAM L J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1965, 137(6A): A1697.

[25] LANGRETH D C, PERDEW J P. Theory of nonuniform electronic systems. I. analysis of the gradient approximation and a generalization that works [J]. Physical Review B, 1980, 21(12): 5469.

[26] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671.

[27] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717.

[28] VOIGT W. The relation between the two elastic moduli of isotropic materials [J]. Annals of Physics (Leipzig), 1889, 33: 573.

[29] REUSS A. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals [J]. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929, 9: 49–58.

[30] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society Section A, 1952, 65(5): 349.

[31] WANG C S, KLEIN B M, KRAKAUER H. Theory of magnetic and structural ordering in iron [J]. Physical Review Letters, 1985, 54(16): 1852.

[32] ASADA T, TERAKURA K. Cohesive properties of iron obtained by use of the generalized gradient approximation [J]. Physical Review B, 1992, 46(20): 13599.

[33] COHEN R E, MUKHERJEE S. Non-collinear magnetism in iron at high pressures [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2004, 143: 445–453.

[34] BROWN J M, FRITZ J N, HIXSON R S. Hugoniot data for iron [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(9): 5496–5498.

[35] 冯磊. 高压下温度对 Fe-8.6Si 声速的影响 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017: 72–83.
FENG L. Effect of temperature on Fe-8.6Si sound velocity at high pressure [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017: 72–83.

[36] 经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1999: 188–197.
JING F Q. Introduction to experimental equation of state [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1999: 188–197.

[37] BROWN J M, MCQUEEN R G. Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B7): 7485–7494.

[38] BONESS D A, BROWN J M, MCMAHAN A K. The electronic thermodynamics of iron under Earth core conditions [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1986, 42(4): 227–240.

[39] FEI Y, MURPHY C, SHIBAZAKI Y, et al. Thermal equation of state of hcp-iron: constraint on the density deficit of Earth's solid inner core [J]. Geophysical Research Letters, 2016, 43(13): 6837–6843.

[40] ANDERSON O L. The power balance at the core-mantle boundary [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2002, 131(1): 1–17.

[41] BIRCH F. Elasticity and constitution of the Earth's interior [J]. Journal of Geophysical Research, 1952, 57(2): 227–286.

[42] HIROSE K, LABROSSE S, HERNLUND J. Composition and state of the core [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2013, 41: 657–691.

[43] ZHANG Y, SEKINE T, LIN J F, et al. Shock compression and melting of an Fe-Ni-Si alloy: implications for the temperature profile of the Earth's core and the heat flux across the core-mantle boundary [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2018, 123(2): 1314–1327.

[44] ANTONANGELI D, KOMABAYASHI T, OCCELLI F, et al. Simultaneous sound velocity and density measurements of hcp iron up to 93 GPa and 1100 K: an experimental test of the Birch's law at high temperature [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 331: 210–214.

[45] ANTONANGELI D, OHTANI E. Sound velocity of hcp-Fe at high pressure: experimental constraints, extrapolations and

comparison with seismic models [J]. Progress in Earth and Planetary Science, 2015, 2(1): 3.

[46] LIN J F, STURHAHN W, ZHAO J, et al. Sound velocities of hot dense iron: Birch's law revisited [J]. Science, 2005, 308(5730): 1892–1894.

[47] SAKAMAKI T, OHTANI E, FUKUI H, et al. Constraints on Earth's inner core composition inferred from measurements of the sound velocity of hcp-iron in extreme conditions [J]. Science Advances, 2016, 2(2): e1500802.

[48] CHEN B, LAI X, LI J, et al. Experimental constraints on the sound velocities of cementite Fe_3C to core pressures [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 494: 164–171.

[49] GAO L, CHEN B, WANG J, et al. Pressure-induced magnetic transition and sound velocities of Fe_3C: implications for carbon in the Earth's inner core [J]. Geophysical Research Letters, 2008, 35(17).

First-Principles Calculations of the Equation of State and Sound Velocity of Fe-3.24%Si: Implications for the Composition of Earth's Inner Core

LI Peiyun, HUANG Haijun, LI Yanli

(*School of Science*, *Wuhan University of Technology*, *Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: Silicon (Si) is considered as one major light element in Earth's inner core, but its content is still controversy. In order to constrain its content in the inner core, using first-principles calculation method, we constructed four different supercells of Fe-3.24%Si and investigated the effects of cell size and spin on geometry optimization. It is found that the spin doesn't affect the equation of state of Fe-3.24%Si above 100 GPa, and below 100 GPa, the calculated results with the spin are closer to the experimental data. Based on the equation of state, the sound velocity at 0 K and the corresponding thermodynamic parameters, the density and sound velocity of Fe-3.24%Si are obtained under the conditions of the inner core. The density of Fe-3.24%Si is lower than that of pure iron and slightly higher than that of the inner core. The sound velocities of longitudinal wave and shear wave for Fe-3.24%Si are very close to that of pure iron, but both are significantly higher than that of the inner core. Therefore, we could exclude the possibility that Earth's inner core contains a large amount of Si.

Keywords: Fe-3.24%Si; first-principles calculation; equation of state; sound velocity; inner core

DOI: 10.11858/gywlxb.20190788

下地幔温压条件下碳对 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石的影响

苘廉洁[1,2], 苑洪胜[2], 秦礼萍[1], 张 莉[2]

（1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026;
2. 北京高压科学研究中心, 北京 100094）

摘要: 利用激光加温金刚石对顶砧技术模拟下地幔温压条件（36～88 GPa, 1 850～2 800 K），探索了碳与含铁的 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石的相互作用过程。同步辐射 X 射线衍射实验表明, $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石与碳在大于 42 GPa、2 000 K 的温压条件下发生了氧化还原反应, 即 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石中的二价铁（Fe^{2+}）被单质碳还原成金属铁（Fe^0）; 而在较低的温压条件下, 布里奇曼石中的 Fe^{2+} 可以稳定存在。该结果表明, 在下地幔深部的温压条件下, CCO 缓冲的氧逸度值比 IW 缓冲更低, 热力学计算结果也证实了这一结果。实验结果为地幔深部氧化还原条件的不均一性和局部极端还原状态的出现提供了解释。

关键词: 布里奇曼石; 深部碳; 下地幔; 氧化还原反应

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

碳作为地质过程中最主要的挥发分组分之一, 其丰度、分布以及存在形式能够影响地球深部的氧化还原条件[1–3], 同时可能诱发地幔部分熔融以至显著影响岩浆活动[4–6]。尽管地幔的平均碳含量可能低至 0.002%～0.003%[7–8], 但富含碳酸盐的俯冲洋壳可以将碳运输到地幔深部, 并造成局部的碳富集[6, 9]。根据不同的氧化还原条件以及铁和碳的相对氧化还原能力, 碳在地幔深处可以以碳酸盐矿物、石墨、金刚石、CO_2、CH_4、SiC、铁碳化合物或铁碳熔体等多种形式存在[3, 6, 9–10]。来自地球深部的金刚石包裹体证据也证实了地幔中氧化还原条件的不均一性和碳载体的多样性[11–14]。

通过高温高压实验模拟, 学者们对上地幔温压范围内碳与地幔组分的相互作用开展了比较详尽的研究。Rohrbach 和 Schmidt[5] 的实验结果表明, 在上地幔深部（大于 150 km）到下地幔顶部的温压条件下, 碳酸岩化俯冲洋壳中的碳将还原成金刚石。Stagno 等[15] 在配备烧结金刚石压砧的多面顶压机中对菱镁矿（$MgCO_3$）在 16～45 GPa、1 500～1 700 ℃ 温压条件下的氧化还原性质做了系统研究, 结果表明: 在地幔深部的氧逸度条件下, 菱镁矿中的碳被还原成金刚石; 但是, 随着压力的升高, 菱镁矿可以稳定存在的最低氧逸度有接近真实地幔氧化还原条件的趋势。

下地幔深部的高温高压条件可通过激光加温金刚石对顶砧（Laser-Heated Diamond Anvil Cell, LH-DAC）技术进行实验模拟。由于金刚石对顶砧（Diamond Anvil Cell, DAC）实验中样品直径仅数十微米, 样品的分析测试难度很大, 因此目前使用 DAC 研究含碳下地幔体系的实验工作较少, 且大多数采用简化体系。对于 $MgO\text{-}SiO_2\text{-}CO_2$（MSC）体系和 $CaO\text{-}SiO_2\text{-}CO_2$（CSC）体系, Maeda 等[16] 和 Li 等[17] 的实验研究表明, 在下地幔温压条件下, 碳酸盐（$MgCO_3$ 或 $CaCO_3$）会与 SiO_2 发生反应, 生成钙钛矿结构的 $MgSiO_3$（布里奇曼石）或 $CaSiO_3$。对于 $MgO\text{-}FeO\text{-}CO_2$（MFC）体系, Martirosyan 等[18] 发现单质铁与

* 收稿日期: 2019-06-04; 修回日期: 2019-07-24
基金项目: 国家自然科学基金（41574080, U1530402）; 中国工程物理研究院院长基金（201402032）
作者简介: 苘廉洁（1994—）, 男, 硕士, 主要从事深部地球科学研究. E-mail: lianjie.man@hpstar.ac.cn
通信作者: 张 莉（1980—）, 女, 博士, 研究员, 主要从事高压物理与深部地球科学研究.
E-mail: zhangli@hpstar.ac.cn

$MgCO_3$ 在 70～150 GPa、1 800～2 600 K 条件下发生了氧化还原反应，反应产物为 FeO、$(Mg_{0.6}Fe_{0.4})O$、Fe_7C_3 和单质碳（金刚石）。对于 CaO-MgO-FeO-CO_2（CMFC）体系，Dorfman 等[19] 发现，在下地幔温压范围内（51～113 GPa，1 800～2 500 K）单质铁可将 (Mg, Ca)CO_3 白云石中的 $MgCO_3$ 组分还原，生成 (Mg, Fe)O、Fe_7C_3 和单质碳（金刚石），而 $CaCO_3$ 组分不与单质铁发生氧化还原反应。为了探索地幔成分中由下地幔深处俯冲洋壳带入的碳与布里奇曼石之间的相互作用，本研究将聚焦下地幔高温高压条件下碳对 MgO-FeO-SiO_2-CO_2（MFSC）体系的影响。

1　实验方法

初始样品采用含碳的镁铁硅酸盐凝胶，以保证样品成分的均匀性。使用试剂级硅酸四乙酯（$C_8H_{20}O_4Si$）、六水硝酸镁（MgN_2O_6•$6H_2O$）和九水硝酸铁（FeN_3O_9•$9H_2O$），通过溶胶-凝胶法[20] 制成含碳的 $(Mg_{0.85}Fe_{0.15})SiO_3$ 硅酸盐凝胶（Gel 85）。硅酸盐凝胶制成后，经历两步处理：首先在 450 ℃ 条件下放置 4 h，以去除样品中全部的氮以及部分的碳和水；然后在 CO/CO_2 气体混合炉中于 1 000 ℃ 干燥 1 h，CO 与 CO_2 的流通量之比为 6∶7，氧逸度（f）控制在略高于 Fe-FeO 氧化还原缓冲（IW）的程度，样品中铁以 Fe^{2+}形式存在，同时水被完全去除；$\Delta\lg f_{O_2[IW]}=1.75$（$\Delta\lg f_{O_2[IW]}=\lg f_{O_2}-\lg f_{O_2[IW]}$）。采用扫描电子显微镜中 X 射线能量色散光谱仪（SEM-EDX）得到的元素扫描确认了样品化学成分的均匀性，除 Mg-Fe-Si-O 之外，样品中还均匀分布着质量分数约 4.5% 的碳。粉末 X 射线衍射实验表明，初始样品中除了微弱结晶的斜方辉石，未发现其他结晶相。

本实验使用 Mao-type 对称型 DAC，压力在 50 GPa 以下的实验选用台面直径为 250 μm 的金刚石压砧，而压力在 50 GPa 以上的实验选用台面直径为 150～300 μm 的二级金刚石压砧。装入样品腔前，样品被预先压实并切割成直径为 40～60 μm、厚度约 10 μm 的薄片。氖气（Ne）或不定型态二氧化硅充当样品的传压介质和绝热层，采用广泛使用的 Ne 或金（Au）的状态方程[21] 用于实验压力标定，样品组装方式见图 1。DAC 在闭合前，放置在干燥炉中于 120 ℃ 保持 8 h 以上，以去除样品腔中的表面水。激光加温实验在北京高压科学研究中心（样品 Sa82-1、Sa104-2、Sa104-3）和美国先进光子源（APS）的 16IDB 线站（样品 Sa104-1）进行。激光加温系统采用光纤激光器进行双面加热，聚焦光斑尺寸约 30 μm×30 μm。实验温度测量通过使用普朗克辐射方程对灰体辐射的可见光部分进行拟合实现。对样品两侧的温度分别进行了测量，实验过程中最高温度保持 5～20 min。

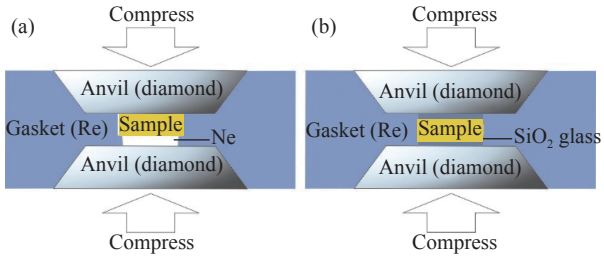

图 1　高压样品的组装方式

Fig. 1　Sample configuration for high pressure experiments

高压原位实验和常压 X 射线衍射（X-Ray Diffraction, XRD）实验在 APS 的 16IDB、13IDD 线站以及上海同步辐射光源的 BL15U1 线站进行。其中 16IDB 线站[22] 的 X 射线波长为 0.344 5 Å，光斑大小约为 3 μm×6 μm，探测器为 Mar165CCD；13IDB 线站[23] 的 X 射线波长为 0.334 4 Å，光斑大小约为 3 μm×4 μm，探测器为 Mar165CCD；BL15U1 线站的 X 射线波长为 0.619 9 Å，光斑大小约为 2.5 μm×5 μm，探测器为 Mar165CCD。

2　实验结果

2.1　高压原位 XRD

表 1 列出了实验的温压条件、所采用的传压介质和压标，以及 XRD 谱中识别出的实验产物。对于压力为 36～88 GPa 的 4 组实验，在其高压原位 XRD 谱中除了压标和传压介质（Ne/Au）的衍射峰外，识别出的主要共存相为布里奇曼石和二氧化硅；其中 88 GPa、2 400 K 条件下合成的 Sa104-1 样品中二氧化硅呈现 $CaCl_2$ 型结构，在其他较低压力下合成的样品中二氧化硅为金红石结构（斯石英）。卸压至常

温常压条件下，Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2 样品的衍射谱中，除了布里奇曼石和二氧化硅外，识别出体心立方(bcc)结构的金属铁。图 2 和图 3 分别显示了具有代表性的两组实验(Sa104-1、Sa104-3)在高压原位和常温常压下的 XRD 谱，其中 Bdg 代表布里奇曼石，CS 代表 $CaCl_2$ 型结构的 SiO_2，Stv 代表斯石英。

表 1　含碳的 $Mg_{0.85}Fe_{0.15}SiO_x$ 凝胶样品合成条件和实验产物

Table 1　Experimental condition and run products of $Mg_{0.85}Fe_{0.15}SiO_x$ gel (carbon bearing)

Sample	*p*/GPa	*T*/K	Pressure medium	Pressure marker	Run products	
					In situ	Ambient
Sa104-1	88(1)	2 400(100)	Ne	Ne	Bdg, CS	Bdg, Stv, bcc-Fe
Sa82-1	43(1)	2 800(200)	SiO_2	Au	Bdg, Stv	Bdg, Stv, bcc-Fe
Sa104-2	42(1)	2 000(100)	SiO_2	Au	Bdg, Stv	Bdg, Stv, bcc-Fe
Sa104-3	35(1)	1 850(100)	Ne	Ne	Bdg, Stv	Bdg, Stv

Notes: (1) Pressures were determined by the equations of state of Ne or Au[21] after *T* quench, respectively;
(2) Run products were identified by power XRD under high pressure and ambient conditions, respectively;
(3) Bdg=bridgmanite, CS= silica with $CaCl_2$-type structure, Stv=stishovite, bcc-Fe=metallic iron with body-centered cubic structure.

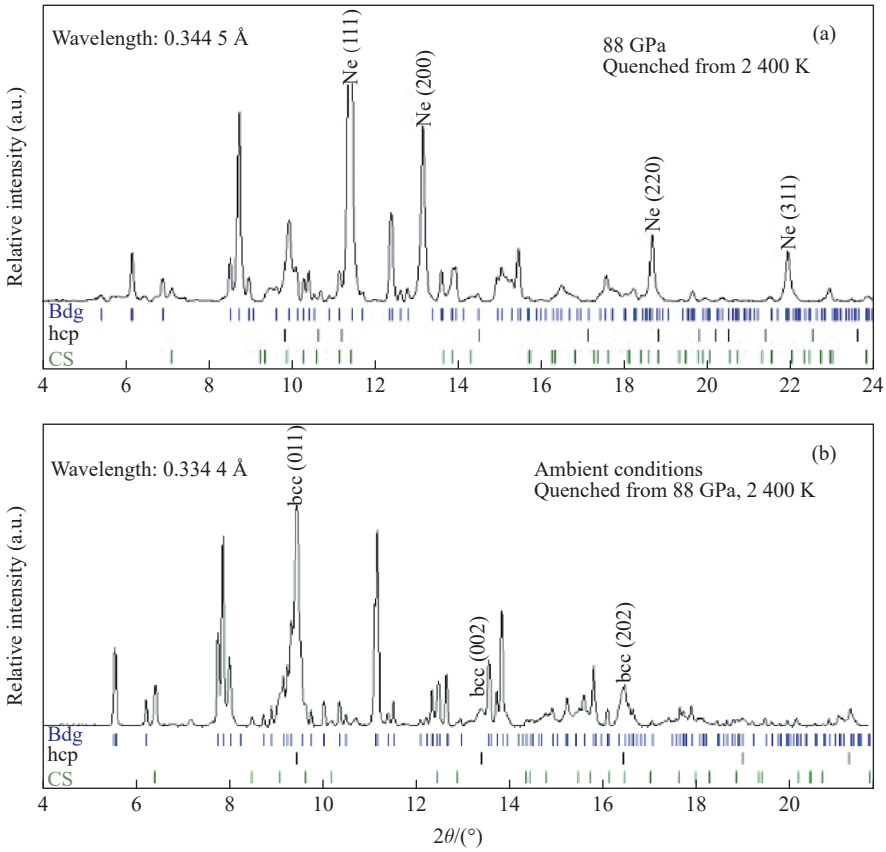

图 2　样品 Sa104-1 在 88 GPa 的高压原位(a)和卸载至常温常压(b)的 XRD 谱 (Bdg、CS、Stv 分别代表布里奇曼石、$CaCl_2$ 型结构的 SiO_2、斯石英，hcp 和 bcc 分别代表六方密堆积结构和体心立方结构的金属铁。高压下的 XRD 谱中没有发现相应压力下 hcp-Fe [24] 的衍射峰。)

Fig. 2　XRD patterns of Sa104-1 at 88 GPa (a) and ambient conditions (b), respectively (Bdg=bridgmanite, CS=silica with the $CaCl_2$–type structure, Stv=stishovite, hcp=iron with the hexagonal close-packed structure, bcc=iron with the body-centered cubic structure. Diffraction peaks of the hcp-Fe [24] were not observed in the high-pressure XRD pattern.)

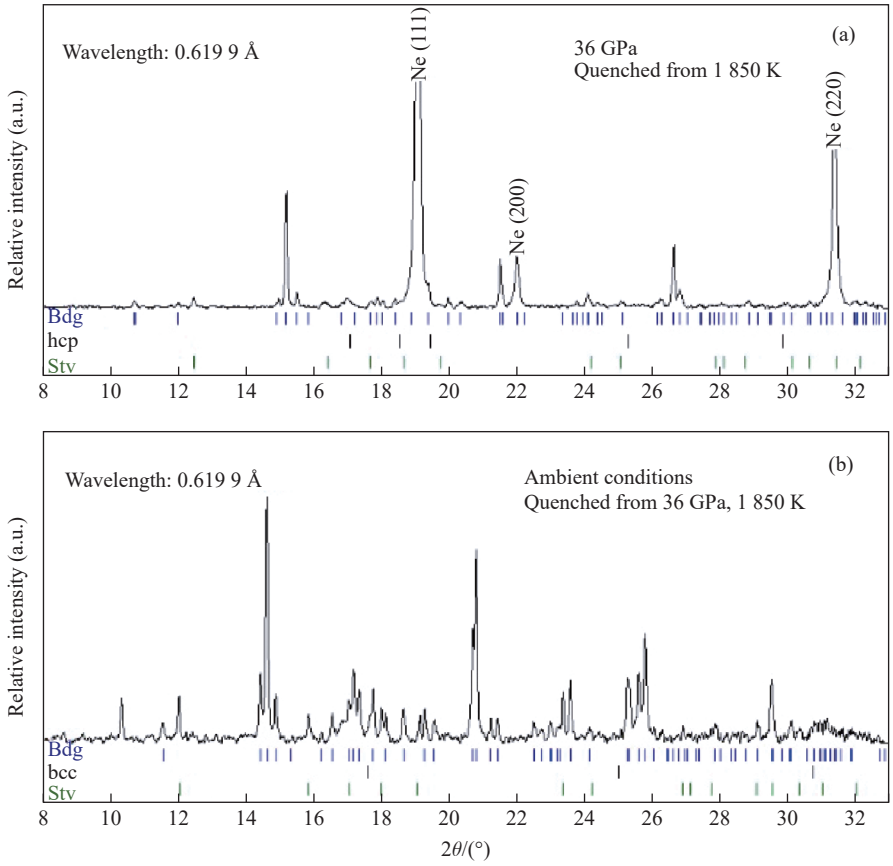

图 3　Sa104-3 样品在 36 GPa 高压原位(a)和卸载至常温常压(b)的 XRD 谱(Bdg 代表布里奇曼石, Stv 代表斯石英, hcp 和 bcc 分别指代六方密堆积结构和体心立方结构的金属铁。高压下或复原至常温常压后所采集的 XRD 谱中均没有观测到 hcp-Fe 或 bcc-Fe [24] 的衍射峰。)

Fig. 3　XRD patterns of Sa104-3 at 36 GPa (a) and ambient conditions (b), respectively (Bdg=bridgmanite, CS=silica with the $CaCl_2$–type structure, Stv=stishovite, hcp=iron with the hexagonal close-packed structure, bcc=iron with the body-centered cubic structure. Diffraction peaks of either hcp-Fe or bcc-Fe [24] were not observed in the XRD patterns.)

2.2　布里奇曼石的晶胞参数

表 2 显示了实验产物中布里奇曼石的晶胞参数在卸压过程中随压力的变化。通过 UNITCELL 软件[25] 对晶胞参数进行拟合, 在每个衍射谱提取 10～15 条衍射峰的 d 值, 用以拟合晶胞参数。图 4 分别展示了 Sa104-1 和 Sa104-3 样品中布里奇曼石的晶胞体积随压力的变化以及与文献资料的比较, 两组实验使用了相同的传压介质和压标。

通过比较其他学者用同步辐射单晶 XRD 方法得到的 $MgSO_3$ 布里奇曼石的状态方程[26], 发现在较高温压条件下合成的布里奇曼石(Sa104-1)的晶胞体积 V 基本落在 $MgSO_3$ 布里奇曼石状态方程的曲线上, 而在较低温压条件下合成的布里奇曼石(Sa104-3)的晶胞体积在相应压力下都显著大于 $MgSO_3$ 布里奇曼石的体积。通过进一步比较发现, 常压下 Sa104-1 样品中布里奇曼石的晶胞体积(162.46 Å^3)与文献中不含铁的布里奇曼石的晶胞体积(162.36 Å^3)[26] 非常接近(见表 2), 而 Sa104-3 样品中布里奇曼石的晶胞体积(163.36 Å^3)比 $MgSO_3$ 布里奇曼石大 0.6%, 表明样品中保留了一定量的铁。

3　讨　论

3.1　布里奇曼石含铁量的估算

文献数据[27–30] 表明, 在常温常压下布里奇曼石中 Fe^{2+}的含量与其晶胞体积基本呈线性正相关, 因此可以根据布里奇曼石在常温常压下的晶胞体积估算其晶格中的含铁量。

表 2　不同条件下合成的布里奇曼石的晶胞参数在卸压中随压力的变化

Table 2　Pressure-dependent unit-cell lattice parameters of bridgmanite synthesized under different pressure-temperature (*p*-*T*) conditions

Sample	*p*/GPa	*a*/Å	*b*/Å	*c*/Å	*V*/Å^3
Sa104-1	88(1)	4.395(1)	4.624(1)	6.386(2)	129.79(4)
	87(1)	4.404(1)	4.624(1)	6.391(1)	130.13(3)
	82(1)	4.417(1)	4.640(1)	6.410(1)	131.37(3)
	80(1)	4.420(1)	4.646(1)	6.422(2)	131.88(5)
	71(1)	4.446(1)	4.673(1)	6.470(3)	134.38(5)
	Room pressure	4.778(2)	4.929(2)	6.899(3)	162.46(7)
Sa82-1	43(1)	4.557(1)	4.742(1)	6.591(1)	142.42(3)
	Room pressure	4.790(1)	4.922(1)	6.898(4)	162.62(7)
Sa104-2	42(1)	4.530(1)	4.707(1)	6.641(1)	141.59(3)
	Room pressure	4.779(1)	4.932(1)	6.898(1)	162.56(3)
Sa104-3	36(1)	4.597(1)	4.773(1)	6.643(1)	145.73(3)
	33(1)	4.601(1)	4.793(1)	6.653(1)	146.70(4)
	20(1)	4.677(1)	4.836(1)	6.758(2)	152.83(4)
	17(1)	4.747(1)	4.828(1)	6.721(2)	153.72(5)
	14(1)	4.701(1)	4.868(1)	6.779(1)	155.15(3)
	Room pressure	4.789(1)	4.938(1)	6.908(1)	163.36(3)

Note: (1) Pressures were determined by the equations of state of Ne or Au[21] after *T* quench;
(2) The data were collected along the decompression path.

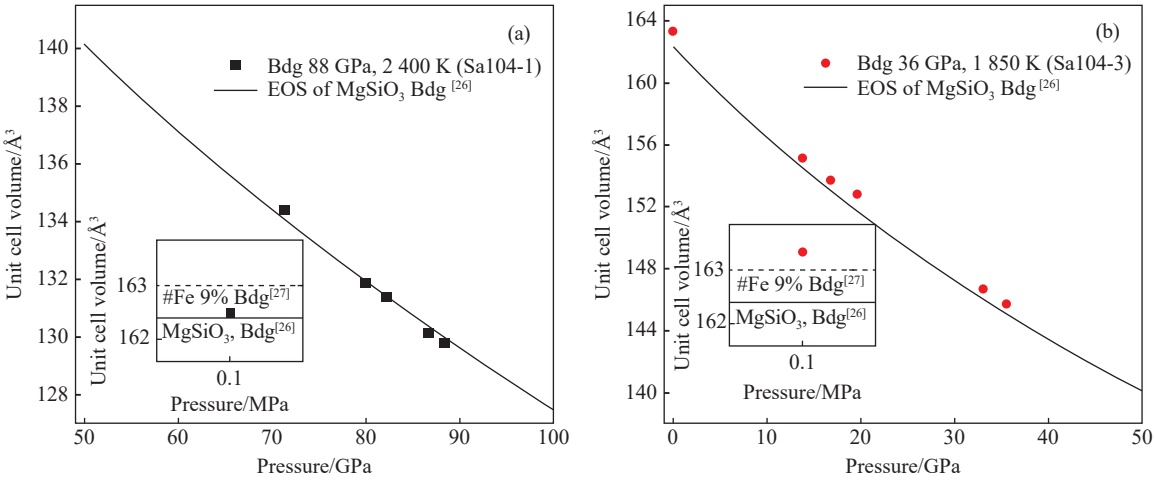

图 4　在两种不同温压条件下合成的布里奇曼石在卸压过程中的 *p*-*V* 关系: (a)在 88 GPa、2 400 K 温压条件下合成的 Sa104-1 样品; (b)在 36 GPa、1 850 K 温压条件下合成的 Sa104-3 样品

Fig. 4　*p*-*V* relations on decompression of two bridgmanite samples synthesized under two different *p*-*T* conditions, respectively: (a) sample Sa104-1 synthesized under 88 GPa and 2 400 K; (b) sample Sa104-3 synthesized under 36 GPa and 1 850 K

图 5 中统计了文献中 (Mg,Fe)SiO_3 布里奇曼石中的含铁量 (X_{Fe}) 与常温常压下的晶胞体积 (*V*) 之间的关系[26–36], 其中 X_{Fe}=*n*(Fe)/[*n*(Fe)+*n*(Mg)](*n* 为原子数), 在整个数据范围(X_{Fe}≤38%)内 X_{Fe}-*V* 呈现出很好的线性相关性。线性拟合得到的结果为 *V*(Å^3)=162.4(2)+5.89(3)X_{Fe}(见图 5)。据此可以估算得出, 本研究中压力在 42 GPa 以上的条件下合成的布里奇曼石(Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2)相对初始样品成分出现了显著的铁亏损, 在最高压力条件下合成的布里奇曼石(Sa104-1)的含铁量约 1%, Sa82-1 和 Sa104-2

的含铁量分别为 3(1)% 和 2(2)%；而在 36 GPa、1 850 K 条件下合成的布里奇曼石的含铁量为 16(2)%，与初始样品的含铁量相当，未出现铁亏损。结合 XRD 数据可以发现，布里奇曼石中的铁亏损（Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2）同时伴随着体系中金属铁的析出。

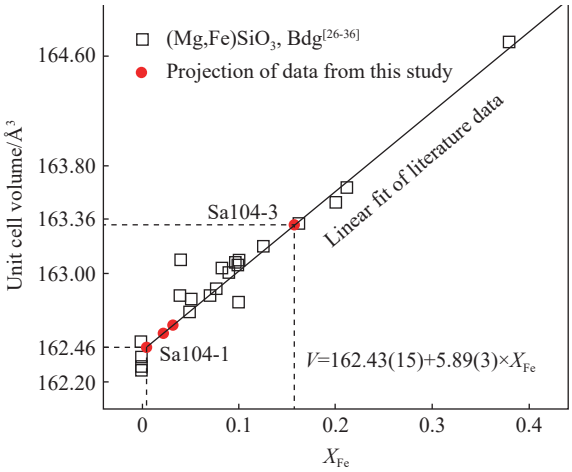

图 5　在常温常压下 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石的晶胞体积与含铁量的关系

Fig. 5　Unit-cell volumes of $(Mg,Fe)SiO_3$ bridgmanite as a function of iron content under ambient conditions

3.2　实验产物的氧化还原条件

大量实验工作证明，$FeSiO_3$ 组分在布里奇曼石晶体结构中可以稳定存在[27, 35]，但是本实验表明当压力大于 42 GPa 时，$(Mg,Fe)SiO_3$ 初始样品中的大部分 Fe^{2+} 并未进入布里奇曼石晶体结构，而在体系中以金属铁的形式存在。前人的实验结果表明，布里奇曼石中的铁可以发生歧化反应，即 $3Fe^{2+}=2Fe^{3+}+Fe$，因此部分铁会以金属铁的形式存在[37]，但是在不含铝的 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石中，Fe^{2+} 仍是铁的主要存在形式[38–39]。参照相似含铁量和氧逸度条件下的其他工作，样品中 Fe^{3+} 在 $Fe^{2+}+Fe^{3+}$ 中的原子比小于 10%，因此认为本研究所观测到的布里奇曼石中的铁几乎完全转化为金属铁的现象并不主要由歧化反应造成。根据初始样品的化学组成和 XRD 分析得到的相关系，可以推断 42 GPa 以上合成的样品（Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2）中碳与布里奇曼石中的铁发生了氧化还原反应，即

$$FeSiO_3 + 0.5C = SiO_2 + Fe + 0.5CO_2 \tag{1}$$

（1）式可以分解为

$$C + O_2 = CO_2 \tag{2}$$

$$FeSiO_3 = SiO_2 + Fe + 0.5O_2 \tag{3}$$

其中 $FeSiO_3$ 为 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石中的端元组分，C 以金刚石的形式存在，SiO_2 为金红石结构（斯石英）或 $CaCl_2$ 型结构，Fe 为金属相，而 CO_2 则为 V 相 CO_2[40]。在 XRD 谱中未发现 V 相 CO_2，可能是由于 CO_2 的含量较低，衍射信号被背底覆盖。V 相 CO_2 在高温条件下的稳定性存在一定争议：有实验工作表明，当压力高于 30 GPa 时，V 相 CO_2 在低于相应地幔地热线的温度条件下分解为金刚石和 O_2（ε 相）[41–42]；但是较新的计算[43–44] 和实验结果[45] 显示，在下地幔的温度和压力条件下 V 相 CO_2 的分解反应不会发生，特别是 Dziubek 等[45] 在 120 GPa、2 700 K 条件下直接合成了单一相的 V 相 CO_2，证明了 V 相 CO_2 在下地幔温压条件下可以稳定存在。由于初始样品中存在过量的碳，反应后剩余的碳以金刚石的形式存在；同时实验产物中低含铁量的布里奇曼石和金属铁共存。根据（3）式，反应体系中的氧逸度可由下式估算

$$\lg f_{O_2} = -\frac{2\Delta G_r(p,T)}{RT\ln 10} - 2\lg a_{Fe}^{Alloy} + 2\lg a_{FeSiO_3}^{Bdg} \tag{4}$$

$$\Delta G_r(p,T) = \Delta G_r(0.1\ \text{MPa},T) + \int_{0.1\ \text{MPa}}^{p} \Delta V \mathrm{d}p \tag{5}$$

式中：$\Delta G_r(p, T)$ 为给定温度和压力条件下反应（3）的吉布斯自由能变化，R 为气体常数，其中常压下吉布斯自由能变化 $\Delta G_r(p_0,T)$ 可由热力学数据库[46] 中给出的参数计算得到（p_0 为常压）；$\int_{0.1\ \text{MPa}}^{p} \Delta V \mathrm{d}p$ 表示压力对吉布斯自由能变化的影响，ΔV 为反应前后的体积变化，可由相应矿物的热状态方程导出，热状态方程参数的选择见表 3[42, 47–48]；a_{Fe}^{Alloy} 代表铁碳合金中 Fe 的活度，这里近似为 1；$a_{FeSiO_3}^{Bdg}$ 为 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石中 $FeSiO_3$ 组分的活度。

$$a_{FeSiO_3}^{Bdg} = \gamma X_{FeSiO_3} \tag{6}$$

$$\ln \gamma = W_G(1 - X_{FeSiO_3})^2/RT \tag{7}$$

式中: γ 为活度系数; X_{FeSiO_3}为 $FeSiO_3$ 在 (Mg,Fe)SiO_3 布里奇曼石中的摩尔分数, 由布里奇曼石在常压下的晶格常数估算; W_G 为 Margules 相互作用系数, 这里 W_G 取 Nakajima 等[49] 通过实验估算得到的值(–4.9 kJ/mol)。

表 3　热状态方程参数

Table 3　Parameters for thermal equation of state

Material	V_0/(cm^3·mol^{-1})	K_0/GPa	K_0'	γ_0	q	θ/K	Ref.
$FeSiO_3$(Bdg)	25.400	272	4.1	1.44	1.4	765	[47]
FeO(B1)	12.256	146.9	4.0	1.42	1.3	380	[42]
SiO_2(Stv)	14.017	302	5.24	1.71	1.0	1 109	[48]
SiO_2(CS)	14.017	341	3.2	2.14	1.0	1 109	[48]

Note: (1) V_0–volume at ambient conditions, K_0–bulk modulus, K_0'–pressure derivative of K_0, γ_0–Grüneisen parameter at ambient conditions, q–logarithmic volume derivative of the Grüneisen parameter, θ–Debye temperature;

(2) K_0 and K_0' are parameters for Birch-Murnaghan equation of state, and γ_0, q_0 and θ are parameters used for Mie-Grüneisen relation.

通过计算可得, Sa104-1、Sa82-1 和 Sa104-2 样品的实验产物中, 以 IW 缓冲为参照值, 氧逸度值 $\Delta\lg f_{O_2[IW]}$分别为–4.1、–2.7 和–2.4。本研究在较高压力下得到的实验结果与前人通过实验测量得到的较低压力条件(小于 10 GPa)下 CCO 缓冲所控制的氧逸度值有很大差异, 如 Frost 和 Wood[50] 测量的 3.5～7.7 GPa、1 198～1 923 K 条件下 CCO 缓冲所控制的氧逸度值显著高于 IW 缓冲的氧逸度值。下地幔条件下稳定的高熔点、高硬度的 V 相 CO_2 聚合物[40, 44] 与上地幔条件下稳定的 CO_2 熔体之间的理化性质差异可能是造成其氧化还原能力不同的原因。

3.3　对下地幔氧化还原不均匀性的启示

已有实验[1, 37] 证据显示, 平均氧逸度$\Delta\lg f_{O_2[IW]}$被限定在–1.5～0 之间的狭窄范围。然而, 来自地幔深部的金刚石包裹体证据表明[13–14, 51–52], 地球内部存在局部极端还原环境, 可以使莫桑石(SiC)、CH_4、H_2 等组分稳定存在, 氧逸度值$\Delta\lg f_{O_2[IW]}$可以低至–6。本实验表明, 在下地幔的温度压力条件下, 含碳挥发分的存在可能是使下地幔还原能力更强的原因。

地震学和矿物物理学的证据表明, 部分俯冲板块可以到达下地幔甚至核幔边界的深度[53]。在板块向下俯冲的过程中, 在上地幔深部(大于 150 km)的氧逸度条件下洋壳中的碳酸盐将被还原成金刚石而稳定存在[5, 54]。板块继续向下俯冲至下地幔, 玄武质成分的俯冲洋壳将主要由质量分数为 27% 的布里奇曼石、23% 的 $CaSiO_3$(钙钛矿结构)、22% 的 SiO_2(金红石结构、$CaCl_2$ 结构或 α-PbO_2 结构)以及 25% 的铁酸钙结构或六方结构的含铝相构成[55–56]; 同时, 在这样的 SiO_2 饱和体系中, $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 无法与 SiO_2 共存[16–17]。根据本研究结果, 继续向下俯冲至下地幔深度的洋壳富碳组分(金刚石)可与俯冲洋壳中玄武质成分中的 (Mg,Fe)SiO_3 布里奇曼石发生相互作用, 在将布里奇曼石中的部分 Fe^{2+}还原成金属铁的同时, 显著降低周围地幔环境的氧逸度; 依赖于温压条件和碳的丰度, 可能形成局部极端还原条件, 达到莫桑石、CH_4、H_2 等组分稳定存在的氧逸度区间。

4　结　论

通过 LH-DAC 技术, 模拟了下地幔温压条件下碳与 (Mg,Fe)SiO_3 布里奇曼石的相互作用。同步辐射 XRD 实验结果表明: 在大于 42 GPa、2 000 K 的条件下碳将体系中的大部分 Fe^{2+}还原成金属铁, 故布里奇曼石相对于初始样品显著贫铁; 而在较低的温压条件下, 该氧化还原反应没有发生, 布里奇曼石中的含铁量与初始样品相当。CCO 氧化还原缓冲在下地幔深部的温压条件下呈现出显著低于 IW 缓冲

的氧逸度值。下地幔中含碳组分的局部富集及其与 $(Mg,Fe)SiO_3$ 布里奇曼石之间的氧化还原反应，可能是形成地幔深部局部极端还原环境的原因。

本研究的主要实验在上海同步辐射光源（SSRF）的 15U1 线站完成，部分实验在美国阿贡国家实验室先进光子源（APS）的 HPCAT（sector-16）线站完成，在此表示特别感谢！

参考文献：

[1] FROST D J, MCCAMMON C A. The redox state of Earth's mantle [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2008, 36(1): 389–420.

[2] STAGNO V, FROST D J. Carbon speciation in the asthenosphere: experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 300(1/2): 72–84.

[3] LITASOV K D, SHATSKIY A. Carbon-bearing magmas in the Earth's deep interior [M]//Magmas Under Pressure. Amsterdam: Elsevier, 2018: 43–82.

[4] DASGUPTA R, HIRSCHMANN M M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide [J]. Nature, 2015, 440(7084): 659–662.

[5] ROHRBACH A, SCHMIDT M W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling [J]. Nature, 2011, 472(7342): 209–212.

[6] DASGUPTA R, HIRSCHMANN M M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2010, 298(1/2): 1–13.

[7] SAAL A E, HAURI E H, LANGMUIR C H, et al. Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle [J]. Nature, 2002, 419(6906): 451–455.

[8] HIRSCHMANN M M, DASGUPTA R. The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles [J]. Chemical Geology, 2009, 262(1/2): 4–16.

[9] DASGUPTA R. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, 75(1): 183–229.

[10] HAZEN R M, DOWNS R T, JONES A P, et al. Carbon mineralogy and crystal chemistry [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, 75(1): 7–46.

[11] LEUNG I S. Silicon carbide cluster entrapped in a diamond from Fuxian, China [J]. American Mineralogist, 1990, 75(9/10): 1110–1119.

[12] SCHRAUDER M, NAVON O. Solid carbon dioxide in a natural diamond [J]. Nature, 1993, 365(6441): 42–44.

[13] KAMINSKY F. Mineralogy of the lower mantle: a review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond [J]. Earth-Science Review, 2012, 110(1/2/3/4): 127–147.

[14] SMITH E M, SHIREY S B, NESTOLA F, et al. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle [J]. Science, 2016, 354(6318): 1403.

[15] STAGNO V, TANGE Y, MIYAJIMA N, et al. The stability of magnesite in the transition zone and the lower mantle as function of oxygen fugacity [J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38(19): 570–583.

[16] MAEDA F, OHTANI E, KAMADA S, et al. Diamond formation in the deep lower mantle: a high-pressure reaction of $MgCO_3$ and SiO_2 [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 40602.

[17] LI X, ZHANG Z, LIN J F, et al. New high pressure phase of $CaCO_3$ at the topmost lower mantle: Implication for the deep mantle carbon transportation [J]. Geophysical Research Letters, 2018, 45: 1355–1360.

[18] MARTIROSYAN N S, LITASOV K D, LOBANOV S S, et al. The Mg-carbonate-Fe interaction: implication for the fate of subducted carbonates and formation of diamond in the lower mantle [J]. Geoscience Frontiers, 2019, 10(4): 1449–1458.

[19] DORFMAN S M, BADRO J, NABIEI F, et al. Carbonate stability in the reduced lower mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 489: 84–91.

[20] HAMILTON D L. The preparation of silicate compositions by a gelling method [J]. Mineralogical Magazine, 1968, 36(282): 832–838.

[21] YINGWEI F, ANGELE R, MARK F, et al. Toward an internally consistent pressure scale [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(22): 9182–9186.

[22] CAMPBELL A J, DANIELSON L, RIGHTER K, et al. High pressure effects on the iron-iron oxide and nickel-nickel oxide oxygen fugacity buffers [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 286(3/4): 556–564.

[23] MENG Y, HRUBIAK R, ROD E, et al. New developments in laser-heated diamond anvil cell with *in situ* synchrotron X-ray diffraction at High Pressure Collaborative Access Team [J]. Review of Scientific Instruments, 2015, 86(7): 072201.

[24] PRAKAPENKA V B, KUBO A, KUZNETSOV A, et al. Advanced flat top laser heating system for high pressure research at GSECARS: application to the melting behavior of germanium [J]. High Pressure Research, 2008, 28(3): 225–235.

[25] HOLLAND T J B, REDFERN S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics [J]. Mineralogical Magazine, 1997, 61(404): 65–77.

[26] BOFFA-BALLARAN T, KURNOSOV A, GLAZYRIN K, et al. Effect of chemistry on the compressibility of silicate perovskite in the lower mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 333/334: 181–190.

[27] DORFMAN S M, MENG Y, PRAKAPENKA V B, et al. Effects of Fe-enrichment on the equation of state and stability of (Mg,Fe)SiO_3 perovskite [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 361(1): 249–257.

[28] KUDOH Y, PREWITT C T, FINGER L W, et al. Effect of iron on the crystal structure of (Mg,Fe)SiO_3 perovskite [J]. Geophysical Research Letters, 1990, 17(10): 1481–1484.

[29] FEI Y, WANG Y, FINGER L W. Maximum solubility of FeO in (Mg, Fe)SiO_3-perovskite as a function of temperature at 26 GPa: implication for FeO content in the lower mantle [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 1996, 101(B5): 11525–11530.

[30] LUNDIN S, CATALLI K, J. SANTILLÁN, et al. Effect of Fe on the equation of state of mantle silicate perovskite over 1 Mbar [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2008, 168(1): 97–102.

[31] ITO E, YAMADA H. Stability relations of silicate spinels, ilmenites, and perovskites [M]//High Pressure Research in Geophysics. Tokyo: Center for Publication, 1982: 405-419.

[32] MAO H K, HEMLEY R J, FEI Y, et al. Effect of pressure, temperature, and composition on lattice parameters and density of (Fe,Mg)SiO_3-perovskites to 30 GPa [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1991, 96(B5).

[33] WANG Y, WEIDENER D J, LIEBERMANN R C, et al. *P-V-T* equation of state of (Mg, Fe)SiO_3 perovskite: constraints on composition of the lower mantle [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1996, 83(1): 13–40.

[34] FIQUET G, ANDRAULT D, DEWAELE A, et al. *P-V-T*, equation of state of $MgSiO_3$, perovskite [J]. Physics of the Earth & Planetary Interiors, 1998, 105(1/2): 21–31.

[35] TANGE Y, TAKAHASHI E, NISHIHARA Y, et al. Phase relations in the system MgO-FeO-SiO_2 to 50 GPa and 2 000 ℃: an application of experimental techniques using multianvil apparatus with sintered diamond anvils [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 2009, 114(B2): 1–14.

[36] ANDRAULT D, BOLFAN-CASANOVA N, GUIGNOT N. Equation of state of lower mantle (Al,Fe)-$MgSiO_3$ perovskite [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 193(3/4): 501–508.

[37] FROST D J, LIEBSKE C, LANGENHORST F, et al. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle [J]. Nature, 2004, 428(6981): 409–412.

[38] MCCAMMON C A. The crystal chemistry of ferric iron in $Fe_{0.05}Mg_{0.95}SiO_3$ perovskite as determined by Mössbauer spectroscopy in the temperature range 80–293 K [J]. Physics & Chemistry of Minerals, 1998, 25(4): 292–300.

[39] MCCAMMON C A, LAUTERBACH S, SEIFERT F, et al. Iron oxidation state in lower mantle mineral assemblages: I. empirical relations derived from high-pressure experiments [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222(2): 435–449.

[40] IOTA V, YOO C S, CYNN H. Quartzlike carbon dioxide: an optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures [J]. Science, 1999, 283(5407): 1510–1513.

[41] TSCHAUNER O, MAO H K, HEMLEY R J. New Transformations of CO_2 at high pressures and temperatures [J]. Physical Review Letters, 2001, 87(7): 075701.

[42] LITASOV K D, GONCHAROV A F, HEMLEY R J. Crossover from melting to dissociation of CO_2 under pressure: implications for the lower mantle [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2011, 309(3/4): 318–323.

[43] BOATES B, TEWELDEBERHAN A M, BONEV S A. Stability of dense liquid carbon dioxide [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(37): 14808–14812.

[44] TEWELDEBERHAN A M, BOATES B, BONEV S A. CO_2 in the mantle: melting and solid–solid phase boundaries [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 373: 228–232.

[45] DZIUBEK K F, MARTIN E, DEMETRIO S, et al. Crystalline polymeric carbon dioxide stable at megabar pressures [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 3148.

[46] HOLLAND T J B, POWELL R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids [J]. Journal of Metamorphic Geology, 2011, 29: 333–383.

[47] XU W, LITHGOW-BERTELLONI C, STIXRUDE L, et al. The effect of bulk composition and temperature on mantle seismic structure [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 275(1/2): 70–79.

[48] FISCHER R A, CAMPBELL A J, CHIDESTER B A, et al. Equations of state and phase boundary for stishovite and $CaCl_2$-type SiO_2 [J]. American Mineralogist, 2018, 103(5): 792–802.

[49] NAKAJIMA Y, FROST D J, RUBIE D C. Ferrous iron partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase and the composition of perovskite in the Earth's lower mantle [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 2012, 117: B08201.

[50] FROST D J, WOOD B J. Experimental measurements of the fugacity of CO_2 and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1 650 ℃ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(8): 1565–1574.

[51] WILDING M C, HARTE B, HARRIS J W. Evidence for a deep origin for Sao Luiz diamonds [C]//Fifth International Kimberlite Conference, 1991.

[52] KLEIN-BENDAVID O, WIRTH R, NAVON O. Micrometer-scale cavities in fibrous and cloudy diamonds: a glance into diamond dissolution events [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 264(1/2): 89–103.

[53] VAN DER HILST R D, WIDIYANTORO S, ENGDAHL E R. Evidence for deep mantle circulation from global tomography [J]. Nature, 1997, 386(6625): 578–584.

[54] STAGNO V, OJWANG D O, MCCAMMON C A, et al. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior [J]. Nature, 2013, 493(7430): 84–88.

[55] HIROSE K, TAKAFUJI N, SATA N, et al. Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 237(1/2): 239–251.

[56] HIROSE K, FEI Y, MA Y, et al. The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle [J]. Nature, 1999, 397(397): 53–56.

Effects of Carbon on $(Mg,Fe)SiO_3$ Bridgmanite under the Lower Mantle Pressure-Temperature Conditions

MAN Lianjie[1,2], YUAN Hongsheng[2], QIN Liping[1], ZHANG Li[2]

(1. *School of Earth and Space Sciences*, *University of Science and Technology of China*, *Hefei* 230026, *China*;
2. *Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research* (*HPSTAR*), *Beijing* 100094, *China*)

Abstract: In this study we investigated the interaction of carbon with iron in the $(Mg,Fe)SiO_3$ bridgmanite under the conditions corresponding to the Earth's lower mantle (36–88 GPa, 1 850–2 800 K) using a laser-heated diamond anvil cell. Synchrotron X-ray diffraction measurements of the run products showed that Fe^{2+} in bridgmanite can be reduced to metallic Fe by carbon under the pressure and temperature conditions higher than 42 GPa and 2 000 K. The coexisting metallic Fe and Fe-depleted bridgmanite in the run products suggests that the CCO buffer produces lower oxygen fugacity than the of Fe-FeO (IW) buffer, which is further confirmed by the thermodynamic calculation. The experimental results in this study could provide a potential explanation for the presence of redox heterogeneities and highly reducing regions in the deep mantle.

Keywords: bridgmanite; deep carbon; lower mantle; redox reaction

DOI: 10.11858/gywlxb.20190775

高压下单晶橄榄石的电导率

田浩然[1], 徐良旭[1], 李娜娜[1], 张 茜[1], 林俊孚[2], 刘 锦[1]

(1. 北京高压科学研究中心, 北京 100193;
2. 德克萨斯大学奥斯汀分校, 美国 德克萨斯 78701)

摘要: 以圣卡洛斯(San Carlos)单晶橄榄石为研究对象, 结合交流阻抗谱和金刚石对顶砧(DAC)技术, 在 300 K、0～19 GPa 条件下对其电导率的各向异性进行系统研究。压力标定根据红宝石荧光谱线的漂移以及硅油的拉曼光谱。实验结果表明: 在 300 K、0～19 GPa 条件下, 橄榄石 [100] 方向上的电导率最大, 从 3.8×10^{-8} S/m 增加到 9.0×10^{-8} S/m, [010] 与 [001] 方向上的电导率接近, 约为 [100] 方向电导率的 1/2～1/3; 橄榄石电导率随着压力线性增加, 其中 [100] 方向的电导率随着压力变化的斜率最大。在室温条件下, 橄榄石主要的导电机制是小极化子导电, 且具有负的活化体积。研究结果表明, 在含水量较低的上地幔区域, 随着深度增加, 压力效应可能导致电导率横向和纵向的不均一性增强。

关键词: 橄榄石; 复阻抗谱; 金刚石压腔; 电导率; 各向异性

中图分类号: O732; P574.1 **文献标识码:** A

20 世纪 70 年代, 人们在大洋软流圈发现了高电导层[1−3], 因此软流圈又被定义为在低电导率岩石圈下方电导率相对较高的区域。根据前人的研究, 软流圈的电导率分布在 10^{-2}～10^{-1} S/m 区间[4]。地磁学研究表明: 在 200～300 km 深度处电导率的分布相对比较均匀, 而在软流圈浅部电导率至少在某些区域具有明显的各向异性, 具体表现为太平洋板块下方沿着板块扩张方向的电导率高于其他方向[5−6]。高电导率熔体[4, 7]、橄榄石含水量的变化[8−12]、含碳矿物相(如石墨)的存在[13] 都可能导致上地幔电导率异常。橄榄石是上地幔最主要的造岩矿物, 约占上地幔的 50%～60%[14]。研究橄榄石的电输运性质是解释上地幔电导率结构, 特别是上地幔软流圈独特的各向异性特点的重要途径之一。温度和含水量均可显著增加橄榄石的电导率, 因此以往的研究工作主要集中在温度与“水”对橄榄石导电性质的影响[9−12, 15−17], 对橄榄石电导率与压力的相关性缺少系统研究。橄榄石可稳定存在于地壳和上地幔压力范围内(压力 p 在 0～15 GPa 区间, 温度 T<1 500 K)。所以, 研究橄榄石电输运性质随着压力的变化有助于完善上地幔电性结构模型。

通过多面顶压砧装置测得的实验数据表明, 压力对橄榄石电导率的影响十分微弱, 多数情况下被忽略不计。Xu 等[18] 测量了不同压力(4、7、10 GPa)下名义上“干”的多晶橄榄石的电导率, 发现电导率随着压力的增大仅有小幅减小, 高压下的电导率值与标准大气压下的差别不大。随后, Yoshino 等[19−20] 和 Dai 等[16] 在非静水压下测量了不同铁含量、含水量的橄榄石在不同压力下的电导率, 所得电导率随着压力的变化趋势差异较大。这一方面是由于实验样品的含铁量和含水量不同, 另一方面是因为压力对橄榄石电导率的影响可能不明显。因此, 只有控制好样品腔内良好的静水压力条件, 精确地标定压力, 才能观测到准确的压力效应。

* 收稿日期: 2019-05-13; 修回日期: 2019-06-18
基金项目: 国家自然科学基金(U1530402)
作者简介: 田浩然(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物物理学研究. E-mail: haoran.tian@hpstar.ac.cn
通信作者: 刘 锦(1984—), 男, 博士, 研究员, 主要从事地球深部结构与物质组成研究.
E-mail: jin.liu@hpstar.ac.cn

传统的橄榄石电学实验选取多面顶压砧作为高压产生装置，采用固体传压介质，这对于产生静水压环境存在很大的局限性。然而，在金刚石对顶砧（Diamond Anvil Cell, DAC）中，使用硅油作为传压介质时，能在 10 GPa 以内提供非常理想的静水压环境，可有效地避免压力梯度引起的实验误差。此外，DAC 中良好的静水压环境能够保障单晶样品完整性的同时，通过光学显微镜实时观察晶体质量，监控在加压过程中单晶样品是否破碎。另一方面，多面顶压砧实验一般缺少原位标压手段，压力标定存在一定的不确定性。为此，本研究运用交流阻抗谱法结合 DAC 技术测量橄榄石单晶各主轴方向上的电导率随着压力的变化。首先，采用电子探针（EPMA）、傅里叶红外光谱仪（FTIR）以及劳厄照相法对橄榄石单晶进行表征分析和定向；然后，在 DAC 样品腔内铺设电极，测量不同取向的橄榄石单晶在 0～19 GPa 压力下的电导率；最后，结合前人对橄榄石电导率温度效应的研究结果，探讨无水上地幔电导率结构模型。

1　实验方法

本研究选取圣卡洛斯（San Carlos）橄榄石单晶，通过 EPMA 分析得到样品为 $(Fe_{0.11}Mg_{0.89})_2SiO_4$（Fe 在 Fe 和 Mg 中的摩尔分数 X_{Fe}=0.11），主要成分如表 1 所示。通过劳厄法确定橄榄石单晶方向，并在垂直于晶轴方向上切得 3 块不同取向的样品，进行双面抛光，磨至直径约 150 μm、厚 10 μm 的薄片。随后，通过电子背散射衍射（EBSD）再次确认单晶样品的取向。为了解样品是否含水，运用 FTIR 测量了样品的红外光谱，发现在典型的 OH 红外吸收区域内（3 700～3 000 cm^{-1}）吸收峰不明显，表明本研究所采用的橄榄石样品的水含量小于 0.001%。电子探针、红外光谱以及电子背散射衍射测试在中国地质大学（武汉）地质过程与矿产国家重点实验室完成，单晶的劳厄法定向在美国德克萨斯大学奥斯汀分校完成。

表 1　样品的 EPMA 分析结果（质量分数）

Table 1　EPMA analysis results of sample (Mass fraction)

%

FeO	MgO	CaO	MnO	SiO_2	Cr_2O_3	NiO	Total
8.78	50.10	0.07	0.11	40.49	0.03	0.35	99.94

本研究最初尝试的电导率测量方法是 Borup 等[21] 的改进四电极法。该方法通过限制样品形状，借助样品几何信息计算单晶平面上的电导率张量。首先，对定向好的单晶样品用聚焦粒子束（FIB）切割成尺寸为 200 μm×180 μm×10 μm 的规则样品；然后，将样品按图 1(d) 的方式装入金刚石对顶砧，尝试结合样品取向、形状以及电信息计算样品平面电导率张量。然而，实验结果并不理想，原因如下：(1) 使用 FIB 切割时，样品两侧会残留少量镓离子，难以去除，严重降低样品的电阻值；(2) 对于大电阻材料（如橄榄石），利用 keithley6221 电流源提供恒定小电流时，电压值依然超量程（电压表 keithley2812）而无法精确获得样品电阻。为此，本研究的电学实验主要采用适合大电阻材料的交流阻抗谱法，以下将详细描述相关的测试方法。

高压装置采用 DAC，压砧面直径为 500 μm。首先将不锈钢垫片预压至 10 GPa，用激光打出圆孔作为样品腔，直径为 340 μm；样品腔内填充立方氮化硼（cBN），合上 DAC，将 cBN 压实至 10 GPa；从 DAC 中取出垫片，重新在 cBN 的中心用激光剥蚀直径为 280 μm 的圆孔，作为最终的样品腔；在垫片一侧其他区域用树脂胶覆盖，达到隔绝外接铜导线与金属垫片的作用；电极选用金属 Pt 箔（厚 2 μm），用导电银胶将两根电极粘贴到样品上下两侧，并尽可能地增大样品与电极的接触面积，使样品与电极之间没有空隙，形成平行板电容器；待导电胶完全干后，将粘附 Pt 电极的样品装入样品腔（见图 1），同时装入红宝石作为压标；最后滴入传压介质硅油，合上 DAC。PMX-200 硅油（Don Corning 公司）的电阻率为 10^{15} Ω/cm，远高于常压下橄榄石的电阻率，符合实验要求。硅油作为传压介质时：当压力低于 10 GPa 时，样品腔内为静水压环境；当压力在 11～20 GPa 之间时，硅油传压介质的压力梯度明显小于其他固体传压介质，与甲乙醇水溶液相当[22]；当压力升至 19 GPa 时，样品腔边缘到中心的压力差约 0.8 GPa。阻

抗测量实验采用 Zahner IM6 电化学工作站交流阻抗模块，可以测量极高阻抗材料（最高 10^{14} Ω），电压为 1 V，选用的频率为 1 MHz～0.001 Hz，从高频到低频采集数据。测得阻抗谱后，模拟等效电路，计算出样品的电阻。电导率的相关测试在北京高压科学研究中心（HPSTAR）完成。

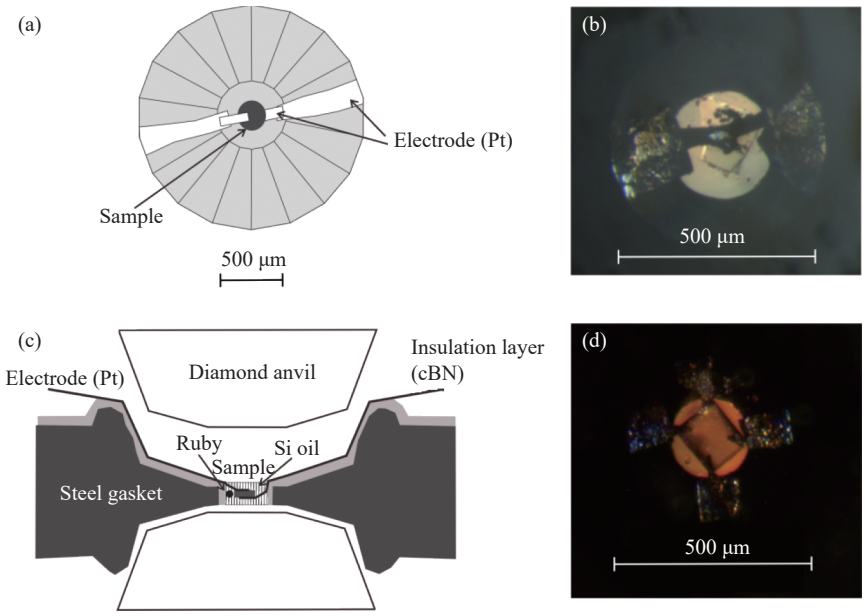

图 1　(a)DAC 中样品、电极俯视图；(b)[100] 方向橄榄石样品显微图像；(c)DAC 横截面图；(d)四电极法样品显微图像

Fig. 1　(a) Top view of the sample and electrodes in a DAC; (b) Microscopic image of the olivine sample along [100] direction; (c) Cross section view of DAC; (d) Microscopic image of the sample and electrodes using the four-probe method

在 300 K 下，样品腔的压力逐渐从 0 GPa 升高至 19 GPa，升压过程中晶体始终保持完整，未破裂。电极较薄，通过银胶固定在样品上，未产生明显变形。为了更加精确地研究压力效应，压腔内的压力同时通过红宝石荧光谱线漂移[23] 以及硅油拉曼光谱两种方法进行原位标定。压力标定的误差小于 0.1 GPa。已有研究表明：硅油 C–H 伸缩振动 $\nu_{2\,906}$ 和 $\nu_{2\,967}$ 的拉曼频移与压力具有良好的线性关系，且产生的拉曼峰强度大，易于测得良好的峰位数据，是理想的液体压标[24–25]。图 2 显示了本实验使用的传压介质 PMX-200 二甲基硅油的 $\nu_{2\,906}$ 峰与压力的关系，其中压力点通过红宝石荧光谱线的漂移确定。$\nu_{2\,906}$ 拉曼频移随着压力的升高而线性移动，因此可将 PMX-200 硅油的拉曼光谱作为辅助标压手段。

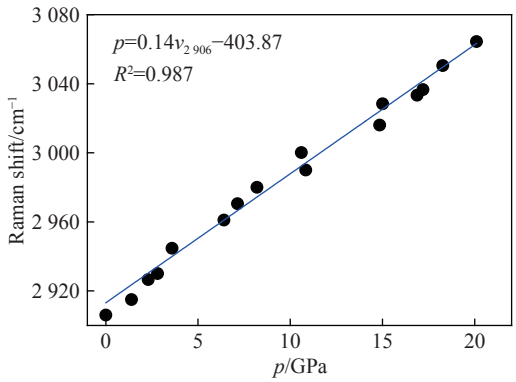

图 2　PMX-200 硅油 $\nu_{2\,906}$ 拉曼频移与压力关系

Fig. 2　The relation between pressure and Raman shift of $\nu_{2\,906}$

2　结果与讨论

2.1　橄榄石电导率

测量了 300 K、0～19 GPa 条件下单晶橄榄石沿晶轴方向的阻抗谱。[100]、[010] 和 [001] 方向的代表性阻抗谱（如图 3 所示，其中 Z' 和 Z'' 为复阻抗的实部和虚部）显示，绝大部分的数据点沿半圆弧分布。由于测试频率的影响，所获阻抗谱均为不完整的半圆。随着压力的增加，样品电阻减小，阻抗弧逐渐完整，低频数据点逐渐变多，相位角 θ 变小。所有阻抗谱都是单一的弧线，未见 Roberts 和 Tyburczy[26] 观测到的多晶橄榄石的多段弧线。因此，本研究测得的阻抗主要由橄榄石颗粒内部导电引起，没有颗粒边界导电以及电极效应导致的阻抗，或者二者的影响较小。

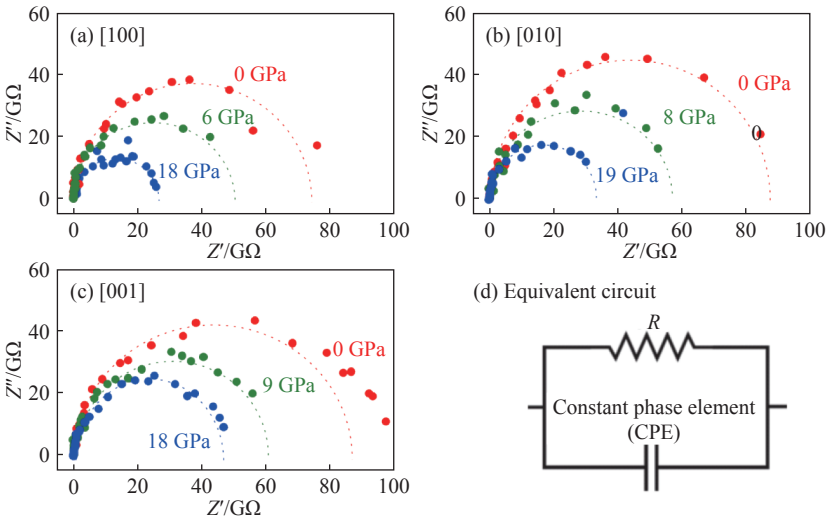

图 3　橄榄石的代表性阻抗谱及其等效电路

Fig. 3　Representative impedance spectra and equivalent circuit

阻抗的计算通过等效电路的模拟完成，选取的等效电路如图 3(d)所示，该回路是描述所测阻抗谱的最佳选择。选用恒相位元件(Constant Phase Element, CPE)代替经典的电容器，目的是更加灵活地拟合曲线[27]。阻抗谱数据处理软件采用 ZVIEW[28]，拟合的阻抗曲线如图 3 中虚线所示，当曲线的相位角 θ 为零时，得到样品的实际电阻 R，结果见表 2。

表 2　样品电阻拟合数据

Table 2　Sample resistance fitting data

[100] direction		[010] direction		[001] direction	
p/GPa	R/GΩ	p/GPa	R/GΩ	p/GPa	R/GΩ
0	80.8	0	91.7	0	88.1
2.2	67.2	1.8	79.0	1.6	84.1
3.7	61.8	5.3	71.6	3.7	76.9
6.2	57.0	6.6	61.7	6.3	69.7
8.1	52.0	8.0	58.1	8.5	62.1
10.1	46.2	10.1	57.0	10.6	54.3
12.5	41.1	12.7	51.6	12.5	53.2
14.8	34.7	14.7	50.1	13.7	52.1
18.0	28.0	15.8	44.0	14.9	50.3
		19.1	36.0	16.8	49.0
				17.8	47.1

考虑到电极的电阻十分小(小于 0.1 Ω)，样品厚度均一，根据(1)式可计算样品的电导率 σ

$$\sigma = \frac{L}{AR} \tag{1}$$

式中：L为样品厚度，A为上下电极相互重叠的有效面积。高压下的样品厚度 L 通过含铁橄榄石的状态方程[29]估计，厚度变化在 5% 以内。每测试一个新的压力点时，在显微镜下观察并计算上下电极的有效面积，发现并无明显变化。实验误差主要来源于两方面：一是等效电路拟合，由于阻抗谱未见完整的圆弧，拟合结果的误差在 5% 左右；二是样品几何形态的估算误差，在 4% 左右。综合考虑以上因素，总的实验误差约 10%。

电导率随压力的变化如图 4 所示。在 300 K、0～19 GPa 的条件下，橄榄石在不同轴向的电导率分布在 10^{-8}～9×10^{-8} S/m。[100] 方向的电导率显著高于 [010] 和 [001] 方向的电导率，且 [010] 方向的电导率稍稍高于 [001] 方向。3 个方向的电导率都随着压力的增加而增加，其中 [100] 方向的电导率随压力变化曲线的斜率最大，接近 0.3×10^{-8} S/(m·GPa)，由 0 GPa 下的 3.8×10^{-8} S/m 增加到 19 GPa 下的 9.0×10^{-8} S/m。[010] 和 [001] 方向的电导率也与压力呈正相关，但变化幅度较小，19 GPa 时的电导率大约是常压下的 2 倍。[010] 和 [001] 方向的电导率由 0 GPa 下的 2.0×10^{-8} S/m 和 1.6×10^{-8} S/m 增加到 19 GPa 下的 4.9×10^{-8} S/m 和 2.6×10^{-8} S/m。Du Frane 等[30] 通过实验研究了常压、高温下无水橄榄石 (Fo_{89}) 电导率的各向异性，发现橄榄石 [001] 方向的电导率较 [100] 和 [010] 方向高，与本研究的差异较大。但同时 Du Frane 等[30] 发现 [001] 方向的电导率随温度变化更显著，而 [100] 方向的电导率对温度最不敏感，因此当温度降低到一定值时，电导率的大小顺序会发生改变。根据 Du Frane[30] 提出的 QFM(Quartz-Fayalite-Magnetite) 氧化还原环境下的橄榄石电导率模型，当 T<1 300 K 时，[100] 方向的电导率最大，各向异性特点与本研究结果基本符合。

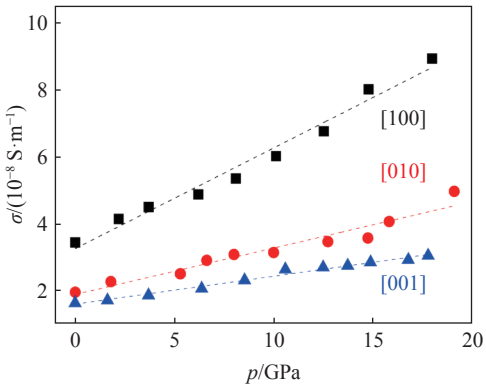

图 4　300 K 下橄榄石单晶的电导率随压力的变化

Fig. 4　The conductivity of the single-crystal olivine as a function of pressure at 300 K

根据高温下多个压力点的电导率数据，探讨了压力对橄榄石电输运性质的影响，结果如图 5 所示。Yoshino 等[19–20] 发现高含铁量橄榄石 (X_{Fe}=0.5～1.0) 的电导率随着压力的增大而增大，而高温下无水纯镁橄榄石的电导率随着压力的增大而减小。此外，Dai 和 Karato[16] 的数据表明，压力升高将削弱含水橄榄石的电导率，压力增加 5 GPa，电导率下降 60%。

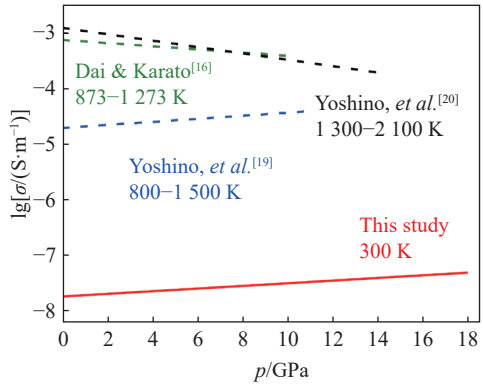

图 5　橄榄石的平均电导率随压力的变化

Fig. 5　Electrical conductivity of olivine aggregates as a function of pressure

影响橄榄石电导率的主要因素是温度，而本实验在 300 K 下进行，因此测得的电导率相比前人测得的高温下的数据低 4～5 个数量级 (见图 5)。虽然 Yoshino 等[20] 的实验温度远高于 Dai 和 Karato[16]，但两者的电导率数据相近，这是因为 Dai 和 Karato[16] 的样品含有大量水，而水能显著增强电导率。本研究测得的电导率随压力的变化与 Yoshino 等[19] 测得的趋势相近，电导率都随着压力的增加而缓慢增加；而 Dai 和 Karato[16] 与 Yoshino 等[20] 发现压力与橄榄石电导率呈负相关性。这种差异是因为在一定温压范围内，不同成分、不同含水量的橄榄石具有不同的导电机制。

2.2　导电机制

一般情况下，材料中存在多种点缺陷，从而存在多种导电机制。对于橄榄石，主要有离子导电、质子导电以及小极化子导电。离子导电是无水纯镁橄榄石的主要导电机制[20]，主要通过产生阳离子空穴实现，其微观机制为“载流子-离子”扩散；质子导电是含水矿的主要导电机制[9–12, 15–17]，对于地幔中的名义无水矿物 (NAMs)，晶格缺陷中有以羟基形式存在的水，它们参与导电，并能极大程度地增强矿物的电导率；小极化子导电机制在地幔含铁矿物中普遍存在[11–12, 18–19]，通常随着不同价态的相邻粒子间的电荷迁移而进行。

以往关于地幔矿物小极化子导电机制的研究结果(如布里奇曼石[31–32]、铁方镁石[33–35])表明,压力与电导率正相关,这是由于小极化子导电机制具有负的活化体积

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta U + p\Delta V}{k_B T}\right) \tag{2}$$

式中:σ 为电导率(S/m),σ_0 为指前因子(S/m),k_B 为波尔兹曼常数,T 为绝对温度(K),ΔU 为活化能(eV),ΔV 为活化体积(cm^3/mol),p 为压力(GPa)。当温度大于 1 000 K 时,铁方镁石的主要导电机制是大极化子导电;当温度小于 1 000 K 时,铁方镁石的主要导电机制是小极化子导电,具有负的活化体积((–0.6±0.5)cm^3/mol),即电导率与压力正相关[36]。Shankland 等[33] 和 Katsura 等[32] 报道了布里奇曼石的活化体积为负,在–0.1～–0.4 cm^3/mol 之间。

与小极化子导电相反,离子导电通常以较高的活化能以及正的活化体积为特征,导致电导率随着压力的增大而减小,原因是压力越高,原子之间由于晶格压缩,相互作用越强,离子空位越难形成。所以 Yoshino 等[20] 测量的离子导电主导的镁橄榄石电导率是压力的负相关函数(见图 5)。对于质子导电主导的含水橄榄石,活化体积为正,因此 Dai 和 Karato[16] 观测到电导率随着压力的升高而降低(Dai 和 Karato[16] 测得的活化体积为–0.86 cm^3/mol,但指前因子中包括压力项)。而本研究所用的橄榄石单晶在 300 K 下的主要导电机制是小极化子导电,这一结论是基于以下两点考虑得到的:(1)单晶样品不含水,排除了质子导电的可能性;(2)在所研究的压力范围内,电导率随着压力的增加而稳定增大,具有负的活化体积。

Yoshino 等[19] 计算了不同含铁量橄榄石小极化子导电的活化能,分布在 0.5～1.5 eV 之间。选取 X_{Fe}=0.11 时的常压活化能(1.15 eV),结合本研究的数据以及(2)式,可以计算出 [100]、[010] 和 [001] 方向的小极化子导电的活化体积分别为–0.31、–0.18 和–0.14 cm^3/mol,如图 6 所示。对比其他高铁橄榄石(X_{Fe}>0.5)的活化体积,发现即使是在常温条件下,低铁橄榄石(X_{Fe}=0.11)的小极化子导电作用依旧明显。本研究与 Yoshino 等[19] 都观察到了橄榄石小极化子导电的负活化体积,但也有少数课题组,如 Xu 等[18] 观察到正的活化体积,产生该差异的原因是:(1)样品含水,质子导电效应掩盖了小极化子导电效应;(2)电导率的压力效应不明显,可能被实验误差掩盖,如压腔内存在的压力梯度以及非原位标压引起的误差。

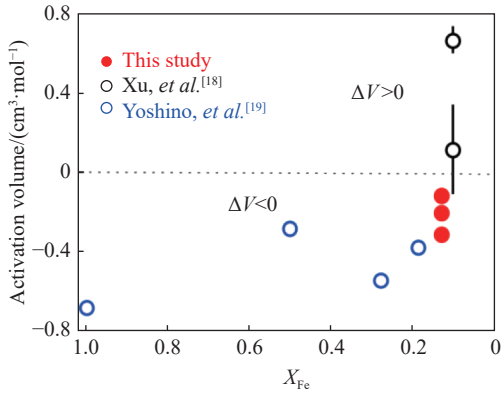

图 6　橄榄石小极化子导电机制的活化体积随铁含量的变化

Fig. 6　Total iron content versus activation volume for the small polaron conduction mechanism in olivine

在 300 K、0～19 GPa 条件下,按 [100]、[010]、[001] 的顺序,实验测得的橄榄石电导率依次减小,电导率的各向异性可能与不同晶轴取向上导电小极化子Fe^{*}_{Mg}的浓度差异密切相关,但目前没有有效的方法测试。测量小极化子的扩散速率将为今后研究干的橄榄石电导率各向异性提供关键线索。

2.3　上地幔电导率的各向异性

前人在研究上地幔电导率模型时,通常考虑温度、氧逸度、水含量以及成分的影响,忽略了压力效应。然而,不同课题组所得橄榄石电导率数据是在不同压力下测量的,对这些数据进行比较时同样有必要考虑压力的影响。

Poe 等[12] 测量了高温条件下干橄榄石的电导率,电导率随深度的变化如图 7 虚线所示(未考虑压力效应),在 8 GPa、1 500 K 条件下,平均电导率为 3×10^{-3} S/m,与加拿大地盾[37] 以及法国阿尔卑斯山脉[38] 下方地幔电导率数据相匹配,适合作为建立模型的原始数据。随着深度的增加,温度不断升高,理论上电导率会不断增加。对于压力效应,以往主流的学术观点认为,压力与橄榄石电导率呈负相关,压力每

上升 5 GPa, 电导率下降 60%[16], 即压力上升将阻碍电导率增加, 从而削弱温度的影响, 上地幔垂向的电导率将更加趋向均一。

Dai 和 Karato[16] 研究的是质子导电效应, 以上结论只适用于上地幔含水量较高的区域, 而不适用于贫水区域。本研究发现干橄榄石的电导率与压力呈正相关, 压力每上升 10 GPa, 电导率增大约 1 倍, 与 Dai 和 Karato[16] 得到的含水橄榄石的变化趋势相反。在假设升高温度不改变橄榄石电导率与压力关系的条件下, 结合本研究的实验结果, 对 Poe 等[12] 的数据进行压力效应的修正, 得到如图 7 中实线所示的干的上地幔电导率剖面。压力和温度升高都将使橄榄石电导率增加, 那么垂向的电导率差异将更加明显。

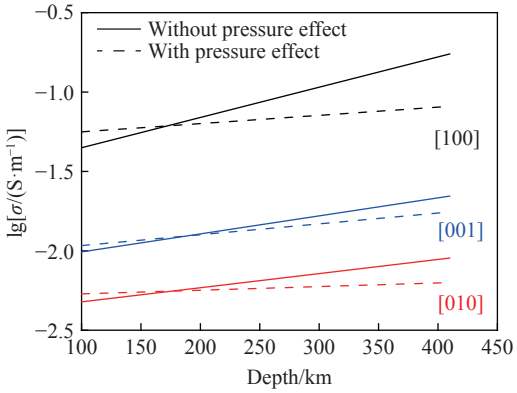

图 7　干的橄榄石不同轴向电导率随深度变化曲线

Fig. 7　Conductivity profile of dry olivine in different orientations

另一方面, 压力的上升还会增加干的上地幔电导率横向的各向异性。本研究的数据表明, 随着压力的增大, [100] 方向电导率的增加幅度较 [010] 和 [001] 方向大。考虑到压力的影响后, 发育 A 型组构 ([100] 轴平行剪切方向, (010) 面平行剪切面) 的贫水上地幔区域[39], 电导率横向各向异性将更加明显。

3　结　论

使用阻抗谱法在 DAC 中测量了 300 K、0～19 GPa 条件下橄榄石单晶在不同晶轴方向上的电导率随着压力的变化特征, 为极端条件下测量矿物单晶电导率提供了新方法, 所取得的主要结论如下。

(1) 在 300 K、0～19 GPa 条件下, 干的橄榄石在 [100] 方向的电导率最大, 从 3.8×10^{-8} S/m 增加到 9.0×10^{-8} S/m, 而 [010] 和 [001] 方向的电导率接近, 约为 [100] 方向电导率的 1/2～1/3。

(2) 在晶轴方向上橄榄石的电导率与压力呈正相关, 其中 [100] 方向电导率随压力变化的斜率最大, 接近 0.3×10^{-8} S/(m·GPa)。300 K 条件下, 铁含量较低的橄榄石的主要导电机制是小极化子导电。

(3) 橄榄石电导率的压力效应可能加大贫水上地幔顶部电导率纵向和横向的不均一性。

参考文献:

[1] LARSEN J C. Low frequency (0.1-6.0 CPD) electromagnetic study of deep mantle electrical conductivity beneath the Hawaiian islands [J]. Geophysical Journal International, 1975, 43(1): 17–46.

[2] FILLOUX J H. Ocean-floor magnetotelluric sounding over North Central Pacific [J]. Nature, 1977, 269(5626): 297–301.

[3] OLDENBURG D W. Conductivity structure of oceanic upper mantle beneath the Pacific plate [J]. Geophysical Journal International, 1981, 65(2): 359–394.

[4] SHANKLAND T J, O'CONNELL R J, WAFF H S. Geophysical constraints on partial melt in the upper mantle [J]. Reviews of Geophysics, 1981, 19(3): 394–406.

[5] EVANS R L, HIRTH G, BABA K, et al. Geophysical evidence from the MELT area for compositional controls on oceanic plates [J]. Nature, 2005, 437(7056): 249–252.

[6] NAIF S, KEY K, CONSTABLE S, et al. Melt-rich channel observed at the lithosphere-asthenosphere boundary [J]. Nature, 2013, 495(7441): 356–359.

[7] GAILLARD F, MALKI M, IACONO-MARZIANO G, et al. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere [J]. Science, 2008, 322(5906): 1363–1365.

[8] KARATO S I. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle [J]. Nature, 1990, 347(6290): 272–273.

[9] WANG D, MOOKHERJEE M, XU Y, et al. The effect of water on the electrical conductivity of olivine [J]. Nature, 2006, 443(7114): 977–980.

[10] YOSHINO T, MATSUZAKI T, YAMASHITA S, et al. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere [J]. Nature, 2006, 443(7114): 973–976.

[11] YOSHINO T, MATSUZAKI T, SHATSKIY A, et al. The effect of water on the electrical conductivity of olivine aggregates and its implications for the electrical structure of the upper mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 288(1/2): 291–300.

[12] POE B T, ROMANO C, NESTOLA F, et al. Electrical conductivity anisotropy of dry and hydrous olivine at 8 GPa [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2010, 181(3/4): 103–111.

[13] DUBA A G, SHANKLAND T J. Free carbon & electrical conductivity in the Earth's mantle [J]. Geophysical Research Letters, 1982, 9(11): 1271–1274.

[14] LASTOVICKOVÁ M. A review of laboratory measurements of the electrical conductivity of rocks and minerals [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1991, 66(1/2): 1–11.

[15] DAI L, KARATO S. High and highly anisotropic electrical conductivity of the asthenosphere due to hydrogen diffusion in olivine [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 408: 79–86.

[16] DAI L, KARATO S. The effect of pressure on the electrical conductivity of olivine under the hydrogen-rich conditions [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2014, 232: 51–56.

[17] YANG X. Orientation-related electrical conductivity of hydrous olivine, clinopyroxene and plagioclase and implications for the structure of the lower continental crust and uppermost mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 317: 241–250.

[18] XU Y, SHANKLAND T J, DUBA A G. Pressure effect on electrical conductivity of mantle olivine [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2000, 118(1/2): 149–161.

[19] YOSHINO T, SHIMOJUKU A, SHAN S, et al. Effect of temperature, pressure and iron content on the electrical conductivity of olivine and its high-pressure polymorphs [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2012, 117(B8): 205–220.

[20] YOSHINO T, ZHANG B, RHYMER B, et al. Pressure dependence of electrical conductivity in forsterite [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2017, 122(1): 158–171.

[21] BORUP K A, FISCHER K F, BROWN D R, et al. Measuring anisotropic resistivity of single crystals using the van der Pauw technique [J]. Physical Review B, 2015, 92(4): 045210.

[22] SHEN Y, KUMAR R S, PRAVICA M, et al. Characteristics of silicone fluid as a pressure transmitting medium in diamond anvil cells [J]. Review of Scientific Instruments, 2004, 75(11): 4450–4454.

[23] MAO H K, XU J A, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673–4676.

[24] 刘锦, 孙樯. 硅油作为压力计的拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(9): 2390–2392.
LIU J, SUN Q. Raman spectroscopic study on silicone fluid as pressure gauge [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(9): 2390–2392.

[25] 王晓霞, 李志慧, 陈晨, 等. 硅油的高压拉曼散射 [J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(11): 2384–2389.
WANG X X, LI Z H, LI C, et al. High pressure Raman spectra of silicone oil [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(11): 2384–2389.

[26] ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Frequency dependent electrical properties of polycrystalline olivine compacts [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1991, 96(B10): 16205–16222.

[27] SINCLAIR D C, WEST A R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting $BaTiO_3$ showing positive temperature coefficient of resistance [J]. Journal of Applied Physics, 1989, 66(8): 3850–3856.

[28] JOHNSON D. ZView: a software program for IES analysis. Version 2.8 [CP/OL]. Southern Pines, NC: Scribner Associates [2019-03-05]. http://www.scribner.com.

[29] ZHA C, DUFFY T S, DOWNS R T, et al. Brillouin scattering and X-ray diffraction of San Carlos olivine: direct pressure determination to 32 GPa [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 159(1/2): 25–33.

[30] DU FRANE W L, TYBURCZY J A. Deuterium-hydrogen exchange in olivine: implications for point defects and electrical conductivity [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2012, 13(3): Q03004.

[31] GODDAT A, PEYRONNEAU J, POIRIER J P. Dependence on pressure of conduction by hopping of small polarons in minerals of the Earth's lower mantle [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1999, 27(2): 81–87.

[32] KATSURA T, SATO K, ITO E. Electrical conductivity of silicate perovskite at lower-mantle conditions [J]. Nature, 1998, 395(6701): 493–495.

[33] LIN J F, WEIR S T, JACKSON D D, et al. Electrical conductivity of the lower-mantle ferropericlase across the electronic spin transition [J]. Geophysical Research Letters, 2007, 34(16): L16305.

[34] OHTA K, HIROSE K, ONODA S, et al. The effect of iron spin transition on electrical conductivity of (Mg,Fe)O magnesiowüstite [J]. Proceedings of the Japan Academy Series B, 2007, 83(3): 97–100.

[35] YOSHINO T, ITO E, KATSURA T, et al. Effect of iron content on the spin transition pressure of ferropericlase [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2011, 116(B4): B04202.

[36] DOBSON D P, RICHMOND N C, BRODHOLT J P. A high-temperature electrical conduction mechanism in the lower mantle phase $(Mg, Fe)_{1-x}O$ [J]. Science, 1997, 275(5307): 1779–1781.

[37] NEAL S L, MACKIE R L, LARSEN J C, et al. Variations in the electrical conductivity of the upper mantle beneath North America and the Pacific Ocean [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2000, 105(B4): 8229–8242.

[38] TARITS P, HAUTOT S, PERRIER F. Water in the mantle: results from electrical conductivity beneath the French Alps [J]. Geophysical Research Letters, 2004, 31(6): 265–282.

[39] JUNG H, KARATO S. Water-induced fabric transitions in olivine [J]. Science, 2001, 293: 1460–1463.

High-Pressure Electrical Conductivity of Single-Crystal Olivine

TIAN Haoran[1], XU Liangxu[1], LI Nana[1], ZHANG Qian[1], LIN Junfu[2], LIU Jin[1]

(1. *Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research*, *Beijing* 100193, *China*;
2. *The University of Texas at Austin*, *Texas* 78701, *USA*)

Abstract: The electrical conductivity of single-crystal San Carlos olivine was measured up to 19 GPa at room temperature in a diamond-anvil cell, coupled with a complex impedance spectroscopy. The pressure was determined by *in-situ* ruby luminescence and Raman shift of silicone fluid. We found that the electrical conductivity along [100] is largest, increasing approximately from 3.8×10^{-8} S/m at 0 GPa to 9.0×10^{-8} S/m at 18 GPa at room temperature. The conductivity along [010] is comparable to that of [001], approximately as 1/2 to 1/3 as that of [100]. Furthermore, the conductivity linearly increases with the pressure, while it changes faster with the pressure along [100] than that of [010] and [001]. At room temperature, the charge transport mechanism of olivine is dominant from the Fe^{2+}–Fe^{3+} (small polarons) with a negative activation volume. The present results suggest that the pressure effect could lead to larger lateral and vertical heterogeneity in electrical conduction for a dry upper mantle.

Keywords: olivine; complex impedance spectroscopy; diamond anvil cell; electrical conductivity; anisotropy

DOI: 10.11858/gywlxb.20190785

高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究

杨龙星,刘 雷,刘 红,易 丽,顾小雨

(中国地震局地震预测研究所,高压物理与地震科技联合实验室,地震预测重点实验室,北京 100036)

摘要: 石榴子石是上地幔和地幔转换带的重要成分,掌握其高温高压下的物性演化特征对了解地幔物质组成、结构以及动力学过程具有重要意义。为此,利用第一性原理计算了 0～16 GPa 压力下铝系列和钙系列常见的 6 种榴石(镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铬榴石、钙铝榴石和钙铁榴石)的晶体结构和弹性性质。结果表明:铝系列榴石的晶胞体积小于钙系列榴石;除镁铝榴石外,铝系列榴石的密度高于钙系列榴石。在石榴子石压缩过程中,多面体体积变化率由大到小依次为 $[XO_8]$ 十二面体、$[YO_6]$ 八面体、$[SiO_4]$ 四面体,且变化率之比接近 3∶2∶1,表明石榴子石的压缩机制主要受其结构中的十二面体控制。键角方差的变化表明:高压可以使钙系列榴石的四面体和八面体变得更加规则;而铝系列榴石则与其不同,高压下铝系列榴石的四面体变得更加不规则。研究发现:石榴子石的体弹模量随着铁铝榴石含量的增加而增大,随着钙铬榴石和钙铝榴石含量的增加而减小;而剪切模量则随着钙铝榴石含量的增加而增大,随着铁铝榴石和钙铬榴石含量的增加而减小。除镁铝榴石外,铝系列榴石的波速整体小于钙系列榴石。通过计算结果发现,石榴子石及其固溶体的波速在 410 km 附近与地球典型波速模型有交点,证明了石榴子石是地幔中的重要组分,且不同组成的石榴子石及固溶体的存在可能对地球地幔的波速结构产生重要影响。

关键词: 石榴子石;晶体结构;弹性;高压;第一性原理

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

石榴子石是一族岛状结构硅酸盐矿物的总称,是上地幔和地幔转换带最重要的组成矿物之一[1-2]。石榴子石的化学组成较为复杂,不同元素构成不同组合,其化学通式为 $X_3Y_2(SiO_4)_3$,其中:当 Y 位置为铝时,称为铝系列榴石,主要有 3 种,即铁铝榴石($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, Almandine, 以下简称 Al)、镁铝榴石($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, Pyrope, 以下简称 Py)和锰铝榴石($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$, Spessartine, 以下简称 Sp);当 X 位置为钙时,称为钙系列榴石,主要有 3 种,即钙铁榴石($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$, Andradite, 以下简称 An)、钙铝榴石($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, Grossular, 以下简称 Gr)和钙铬榴石($Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, Uvarovite, 以下简称 Uv)。根据 Pyrolite 和 Piclogite 模型,上地幔中石榴石的含量为 15%～30%,过渡带可以达到 40%～80%[3-4];而在洋中脊玄武岩(MORB)中,石榴石的含量可达 25%～90%[5]。因此研究高温高压下石榴石的物性演化特征对了解地幔物质组成、结构及动力学过程有重要意义,一直是人们关注的重点。Wang 和 Ji[6] 研究了在 0～3 GPa 下 6 种石榴子石(铁铝榴石、钙铁榴石、钙铝榴石、镁铝榴石、钙铬榴石、$Py_{25}Al_{56}Sp_{19}$)的密度、弹性模量和地震波速,发现钙系列和铝系列榴石的晶胞密度与体弹模量的比值不同,铝系列榴石的泊松比与密度为负相关,而钙系列榴石则相反,两个系列榴石的体弹模量一阶导数差别不大。Conrad 等[7] 发现 0～10 GPa 压力下 3 种天然石榴子石(镁铝榴石、钙铝榴石、钙铁榴石)的弹性常数和

* 收稿日期: 2019-05-28; 修回日期: 2019-06-12

基金项目: 中国地震局地震预测研究所基本科研业务费项目(2016IES010104)

作者简介: 杨龙星(1994—),男,硕士研究生,主要从事高温高压矿物物性研究.
E-mail: yanglongxing17@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 刘 雷(1980—),男,博士,副研究员,主要从事高温高压矿物物性研究. E-mail: liulei@ief.ac.cn

地震波速随着压力的增加而线性增加。Babuška 等[8] 利用矩形平行六面体共振法(RPR)确定常温常压下 5 种天然石榴子石(铁铝榴石、镁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石、钙铁榴石)的密度、弹性模量和波速,发现铁铝榴石和镁铝榴石不满足摩尔体积定律(即晶体的体弹模量与摩尔体积的乘积为定值[9–10]),而钙铝榴石和钙铁榴石在使用摩尔体积定律时也有一定偏差。Hazen[11] 通过对 6 GPa 下镁铝榴石和钙铝榴石在压缩过程中键长和键角变化的统计研究,得出具有较低电荷阳离子的较大多面体比具有较高电荷阳离子的较小多面体更易压缩,且扭曲的多面体在高压下变得更加规则。Leger 等[12] 利用 X 射线衍射技术研究 0～25 GPa 下合成镁铝榴石、锰铝榴石、钙铬榴石的状态方程发现,各向异性应力分量对石榴石的体积测定有很大影响。Zhang 等[13] 测量了 0～15 GPa 压力下 5 种合成石榴子石(镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石、钙铁榴石)的晶体结构变化特征,发现高压下镁十二面体存在异常压缩行为,且石榴石不遵循摩尔体积定律。

研究发现,镁铝-铁铝榴石二端元固溶体系列的体弹模量(K)随着铁铝榴石含量的增加而减小[14–16]。Fan 等[17] 发现锰铝-铁铝榴石固溶体系列的体弹模量随着铁铝榴石含量的增加而增加。声速测量表明,少量铁(质量分数小于 5%)掺入镁铁榴石中并不显著影响其弹性模量和声速梯度[18]。对于钙铝-钙铁榴石固溶体,其体弹模量随着钙铝榴石组分的增加而增加[19–20],而镁铝-钙铝榴石二元固溶体系列的体弹模量并未随着镁铝榴石或钙铝榴石组分呈规律性变化[21]。显然,不同石榴子石弹性模量随组分的变化规律还需进一步研究确定,然而目前关于两个系列不同石榴子石之间差别的系统研究仍较少[6, 8, 13, 19–20]。

随着计算机技术的发展,基于密度泛函理论的计算已成功地应用于矿物性质的模拟研究中,取得了丰硕的成果,且计算结果的精度不断提高[22–30]。本工作拟采用第一性原理研究高压下铝系列榴石(镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石)和钙系列榴石(钙铬榴石、钙铝榴石、钙铁榴石)6 种常见石榴子石的晶胞参数、弹性模量、地震波速等性质,系统地比较不同系列石榴子石的物性差异,为了解高压下石榴子石物性演化及其在地球深部赋存特征提供数据支持。

1　理论方法

利用平面波赝势法结合广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论(DFT),采用 CA-PZ 参数描述交换关联势[23, 31],价电子与核的相互作用由超软赝势描述,Kohn-Sham 轨道用平面波展开,平面波的截止能量为 500 eV,倒空间 k 点积分在 2×2×2 的 Monhhorst-Pack 网格上进行。在平面波赝势框架中,晶体晶胞上的应力张量可以借助应力定理直接计算[32–33]。在给定的压力下,通过最小化原子上的 Hellmann-Feynman 力和单位晶胞上的应力分量,同时优化晶体常数和晶体内部坐标的压力[32, 34]。石榴子石属于立方晶系($Ia3d$),单位晶胞内含有 160 个原子,其中孤立的 $[SiO_4]$ 四面体在晶体内部呈岛状分布,形成结构骨架,以三价阳离子为中心的 $[YO_6]$(Y 一般为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等)八面体连接 $[SiO_4]$ 四面体,$[SiO_4]$ 四面体与 $[YO_6]$ 八面体间形成 $[XO_8]$(X 一般为 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}等)十二面体空隙,二价阳离子占据其中。

2　结果与讨论

立方晶系石榴子石单位晶胞内含有 160 个原子,对其物性模拟所需的计算量十分巨大,为此计算了 0～16 GPa 压力下铝系列榴石和钙系列榴石中 6 种常见石榴子石的晶胞参数、弹性模量和地震波速。为了测试本研究所用计算方法的可靠性,将模拟得到的结果与前人结果进行了比较(见表 1 和表 2),结果显示模拟计算所得 6 种石榴子石的晶胞边长、密度、弹性模量和地震波速等参数都与前人差别不大。整体来看,晶胞边长比平均值整体偏高,而弹性模量整体较平均值小,原因是计算时使用的 GGA 近似低估了原子间的内聚力。计算结果与实验值之间的一致性证明了本研究方案的有效性。

2.1　晶胞参数

0～16 GPa 压力下 6 种石榴子石的晶胞边长见图 1,晶胞边长随压力的增加而线性减小[12, 13, 35, 42]。除了钙铁榴石之外,其他 5 种石榴子石的晶胞边长都略高于前人结果,可能是由于本计算所使用的

表 1　常压下石榴子石晶胞参数和弹性模量

Table 1　Lattice parameters and elastic modulus of garnet under normal pressure

Garnet	Lattice parameter/Å	Density/(g·cm^{-3})	Method	Bulk modulus/GPa	Shear modulus/GPa
Pyrope	11.559		Exp.[35]	199.0	
	11.466	3.582	Exp.[7]	172.7	92.0
			Exp.[36]	173.6	94.9
		3.610	Exp.[6]	170.1	90.2
	11.447	3.569	Exp.[37]	167.0	
	11.472		Exp.[38]	173.7	
	11.486	3.587	Average	176.0	92.4
	11.581	3.448	This study	154.5	83.1
Almandine	11.532	4.312	Exp.[14]	168.0	
		4.289	Exp.[6]	175.1	92.1
	11.519		Exp.[13]	185.0	
	11.507	3.916	Exp.[8]	173.7	95.4
	11.535	3.930	Exp.[8]	174.9	95.5
	11.523	4.110	Average	175.3	94.3
	11.591	4.250	This study	166.6	79.4
Uvarovite	11.99	3.850	Exp.[39]	162.0	92.0
		3.841	Exp.[6]	164.8	89.9
	11.990	3.846	Average	163.4	91.0
	12.070	3.780	This study	139.1	79.8
Spessartine	11.617	4.195	Exp.[40]	178.8	96.3
	11.611	4.172	Exp.[8]	176.4	96.5
	11.608	4.185	Exp.[8]	171.8	93.3
	11.612	4.184	Average	175.7	95.4
	11.744	4.060	This study	165.6	89.8
Grossular	11.849	3.600	Exp.[7]	166.8	108.9
	11.848	3.602	Exp.[40]	168.4	109.0
	11.870	3.659	Exp.[8]	161.2	102.6
	11.910	3.667	Exp.[8]	162.4	102.9
	11.869	3.632	Average	164.7	105.9
	11.991	3.471	This study	143.4	87.4
Andradite	12.048	3.840	Exp.[7]	159.4	90.0
	12.054	3.836	Exp.[39]	157.0	90.0
	12.009	3.775	Exp.[8]	147.3	92.7
		3.938	Exp.[6]	162.5	86.0
	12.037	3.847	Average	156.6	89.7
	11.977	3.930	This study	151.9	89.3

GGA 近似低估了原子间的内聚力, 造成计算所得晶胞边长偏大。至于钙铁榴石晶胞边长低于 Zhang 等[13]结果的原因可能是实验使用的合成钙铁榴石不纯, 受到了其他组分的影响。因为六配位的 Al^{3+}离子半

表 2　石榴子石的弹性常数(C_{11}、C_{12}、C_{44})和波速

Table 2　Elastic constants (C_{11}, C_{12}, C_{44}) and wave velocity of garnet

Garnet	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	v_P/(m·s^{-1})	v_S/(m·s^{-1})	Ref.
Pyrope	297.6	109.8	92.7	9.08	5.07	[7]
	301.0	110.0	94.3			[36]
				8.94	5.02	[6]
			90.7	8.92	4.99	[8]
			91.7	8.92	5.00	[8]
	263.1	100.1	84.2	8.78	4.91	This study
Almandine	309.0	111.0	96.0			[41]
				8.33	4.64	[6]
			95.0	8.77	4.94	[8]
			94.9	8.77	4.93	[8]
	270.9	114.4	80.1	8.01	4.32	This study
Uvarovite	304	91	84	8.85	4.64	[39]
				8.60	4.83	[6]
	259.7	78.7	73.4	8.34	4.75	This study
Spessartine	309.5	113.5	95.2			[41]
			96.2	8.55	4.81	[8]
			92.0	8.41	4.72	[8]
	283.1	114.4	90.9	8.38	4.70	This study
Grossular	321.7	104.6	91.4	9.49	5.54	[7]
	321.7	104.6	91.4			[40]
			98.8	9.02	5.30	[8]
				9.04	5.30	[8]
	274.7	80.7	77.7	8.65	5.02	This study
Andradite				8.49	4.73	[6]
			87.9	8.47	4.96	[8]
	289	92	85	9.05	5.09	[7]
	289	92	85	8.38	4.95	[39]
	285.5	85.1	82.7	8.30	4.77	This study

径小于钙系列中 Fe^{3+}、Cr^{3+}离子半径，且处在镁铝榴石、铁铝榴石和锰铝榴石中十二面体处的 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}离子半径均小于 Ca^{2+}，因此铝系列榴石的晶胞边长小于钙系列榴石，即石榴子石晶胞边长的增大过程是由铝系列榴石向钙系列榴石变化的过程(如图 1 所示)。对于铝系列榴石，其晶胞边长由小到大依次为镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石，晶胞边长的变化特征与晶格中 X 位置上二价阳离子半径的变化特征一致。对于钙系列榴石，低压条件下(压力 p<8 GPa)，晶胞边长由小到大依次为钙铁榴石、钙铝榴石、钙铬榴石，与离子半径变化规律 (即 $r(Fe^{3+})<r(Al^{3+})<r(Cr^{3+})$) 一致；但是当 p>8 GPa，晶胞边长由小到大依次为钙铝榴石、钙铁榴石、钙铬榴石。这可能是由于高压使原子轨道部分重叠，引起 Fe^{3+}自旋相变进而影响离子半径[43]，导致 Fe^{3+}半径小于 Al^{3+}半径。因此石榴子石晶胞边长的变化特征与阳离子半径的变化规律一致。

石榴子石的晶胞密度随着压力的增加而线性增加(见图 2)。其中，镁铝榴石、钙铝榴石和钙铬榴石三者的密度相近，且低于钙铁榴石、锰铝榴石和铁铝榴石，这与石榴子石的晶胞质量和晶胞体积有关。在拥有相同原子数目组成的前提下，可用相对分子质量近似代替石榴子石质量，镁铝榴石、铁铝榴

石、锰铝榴石、钙铝榴石、钙铁榴石和钙铬榴石 6 种石榴子石的相对分子质量分别为 402、498、495、450、508 和 500 g/mol, 其中铁铝榴石、锰铝榴石、钙铁榴石的相对分子质量在 500 g/mol 左右。由于物质密度与晶胞体积呈反比, 因此钙铁榴石、锰铝榴石和铁铝榴石的密度依次增大; 而镁铝榴石、钙铝榴石和钙铬榴石的相对分子质量依次增大, 其密度也按照相对分子质量的增大顺序依次增大。

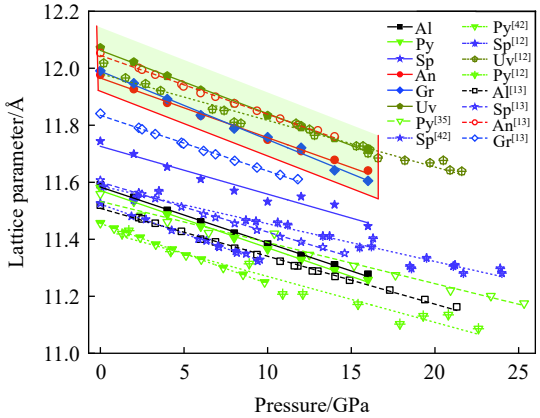

图 1　石榴子石的晶胞边长随压力的变化

Fig. 1　Variation of the lattice parameter of garnet with pressure

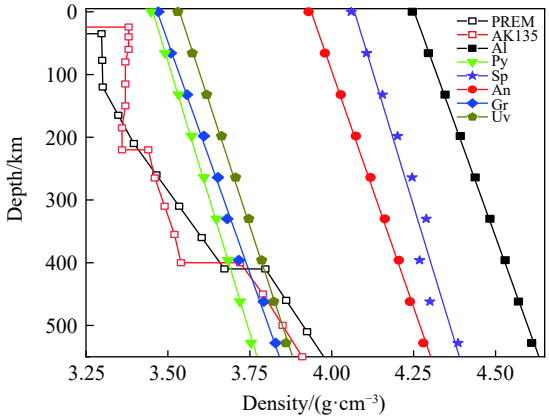

图 2　石榴子石晶体密度随深度的变化

Fig. 2　Variation of density of garnets with depth

在地球浅部, 石榴子石的密度高于典型的密度结构剖面(见图 2), 镁铝榴石、钙铝榴石、钙铬榴石的密度在 410 km 附近与 PREM 和 AK135 模型相交, 然后转变为低于密度模型计算值; 而铁铝榴石、锰铝榴石和钙铁榴石的密度在所研究的整个深度范围内都高于地球密度模型计算值。因此, 不同组成的石榴子石及固溶体的存在可能对地球地幔的密度结构产生重要影响。

2.2　多面体体积

为了解石榴子石的压缩机制, 计算了在 0～16 GPa 压力下石榴子石中的多面体体积随压力的变化特征。压缩过程中石榴子石中的 $[SiO_4]$ 四面体、$[YO_6]$ 八面体和 $[XO_8]$ 十二面体体积随压力的增加而线性减小, 如图 3 所示。无论是本研究结果还是 Hazen[11] 的结果都可以看出, 钙系列榴石中的四面体、八面体、十二面体 3 种多面体的体积(图 3 中淡绿色区域所示)均大于铝系列榴石。其中, 钙系列榴石和铝系列榴石的 $[SiO_4]$ 四面体体积在零压下的差别较大, 但是在压力从 0 GPa 增加到 16 GPa 的过程中, 变化量差别不大。除锰铝榴石外, 铝系列榴石的八面体体积压缩量小于钙系列榴石, 而十二面体体积压缩量的大小顺序则相反。对于锰铝榴石而言, 3 种多面体体积的压缩量都较小, 锰铝榴石明显更难压缩。

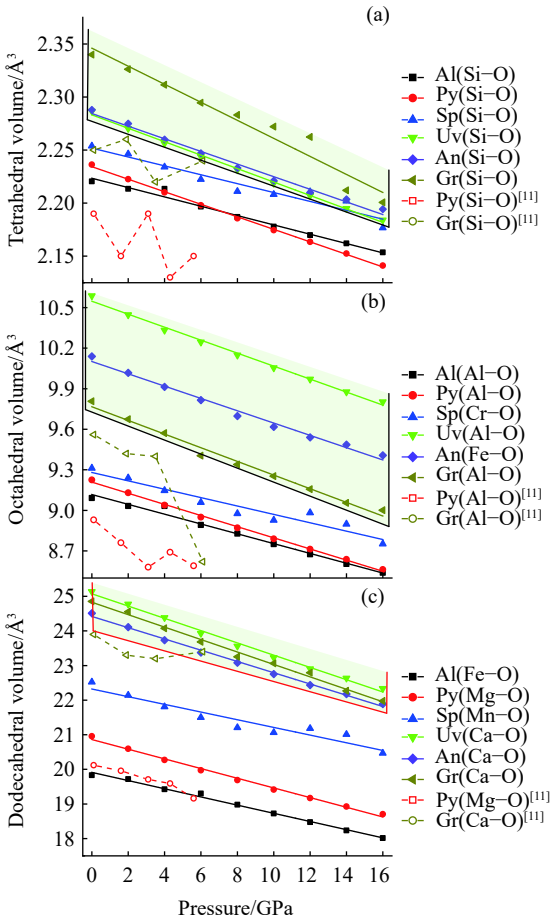

图 3　石榴子石中四面体、八面体和十二面体体积随压力的变化

Fig. 3　Volume changes of tetrahedron, octahedron and dodecahedron of garnets with pressure

铝系列榴石和钙系列榴石晶体结构中 [SiO_4] 四面体、[YO_6] 八面体和 [XO_8] 十二面体在压缩过程中的体积变化率占各自总变化率的百分比如图 4 所示。在 6 种石榴子石的压缩过程中，多面体体积变化率从大到小依次是 [XO_8] 十二面体、[YO_6] 八面体、[SiO_4] 四面体，而且这 3 种多面体体积变化率之比接近 3∶2∶1，因此，在压缩过程中十二面体体积变化率最大。高压下铝系列榴石中十二面体体积变化率略大于钙系列榴石，而四面体的体积变化率则小于钙系列榴石，这可能会引起两系列榴石之间弹性等力学性质的不同。

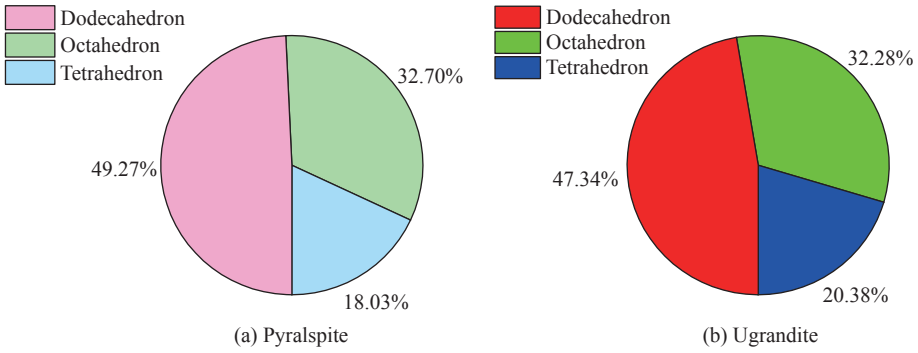

图 4　四面体、八面体和十二面体的体积变化率所占比例关系

Fig. 4　Proportion of volumetric change rates for tetrahedron, octahedron, and dodecahedron

2.3　键角方差变化

在石榴子石的压缩过程中，键长变短，部分键角出现偏离多面体标准值的现象。键角方差可用于描述键角的整体变化情况：键角方差越大，说明键角偏离标准值越大，多面体畸变程度越大；键角方差越小，则说明多面体的畸变程度越小。四面体和八面体的键角方差公式如下

$$\sigma_\theta(\mathrm{oct})^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90^\circ)^2/11 \tag{1}$$

$$\sigma_\theta(\mathrm{tet})^2 = \sum_{i=1}^{6} (\theta_i - 109.47^\circ)^2/5 \tag{2}$$

式中：$\sigma_\theta(\mathrm{oct})^2$和$\sigma_\theta(\mathrm{tet})^2$分别表示八面体和四面体中化学键键角方差，$\theta_i$代表 O–Si–O 和 O–Y–O（Y 为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等）的键角大小。

压缩过程中，两个系列榴石的 O–Si–O 键、O–Y–O 键（Y 为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等）的键角方差随压力的变化情况如图 5 所示。除锰铝榴石的 O–Si–O 键，铝系列榴石的键角方差整体大于钙系列榴石，表明在压缩过程中铝系列榴石的键角偏离标准值的程度大于钙系列榴石。

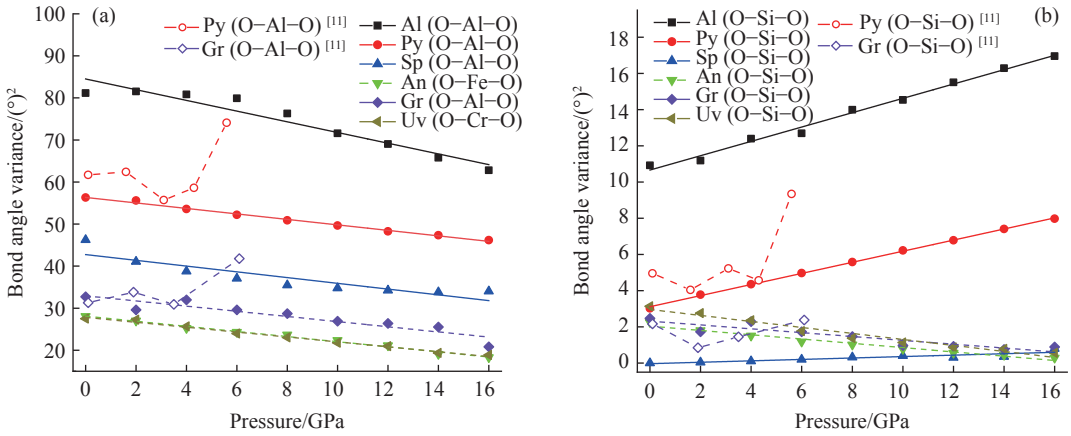

图 5　石榴子石的 O–Y–O 键、O–Si–O 键的键角方差

Fig. 5　Bond angle variances of the O–Y–O bond and the O–Si–O bond of two series of garnets

在钙系列榴石的压缩过程中, O–Si–O 键、O–Y–O 键(Y 为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等)的键角方差均随着压力的增加而线性减小, 表明高压使钙系列榴石的四面体和八面体变得更加规则, 如图 5 所示。而对于铝系列榴石, O–Al–O 键的键角方差随着压力线性减小, 八面体结构趋于更加规则, 但是 O–Si–O 键的键角方差随着压力的增加而增加, 表明高压下硅氧四面体发生了畸变, 使铝系列榴石的四面体变得不规则, 这可能是造成铝系列榴石的剪切模量小于钙系列榴石的原因。

2.4　体弹模量和剪切模量

石榴子石的弹性性质是约束上地幔矿物组成模型的重要参数。6 种石榴子石的体弹模量和剪切模量随压力的变化分别如图 6(a)和图 6(b)所示。可见, 体弹模量和剪切模量随着压力的增加近似呈线性增加。6 种石榴子石的体弹模量及剪切模量与前人的实验结果相近, 但整体偏低[6, 13], 这是由于采用 GGA 近似模拟低估了原子间的内聚力。Li 等[44] 利用第一性原理计算的镁铝榴石体弹模量(K=158 GPa)及剪切模量(G=84 GPa)与本研究结果(K=154.8 GPa, G=83.1 GPa)非常相近。对于压力的影响, 3 种钙系列榴石的体弹模量关于压力的一阶导数K_p'相近; 而 3 种铝系列榴石的体弹性模量关于压力的一阶导数K_p'不一样, 铁铝榴石和镁铝榴石的K_p'相近, 而锰铝榴石的K_p'较小, 表明其受压力的影响存在差异。Leger[12] 通过超声波实验, 得到钙铬榴石和镁铝榴石的K_p'分别为 4.7 和 3.4, 与本研究获得的 4.7 和 4.2 相近, 而锰铝榴石的K_p'(7.3)与本研究得到的值(3.2)差别较大, 可能是锰铝榴石在 5～7 GPa 压力条件下对有机硅润滑脂产生的各向异性应力分量不太敏感所致[12]。

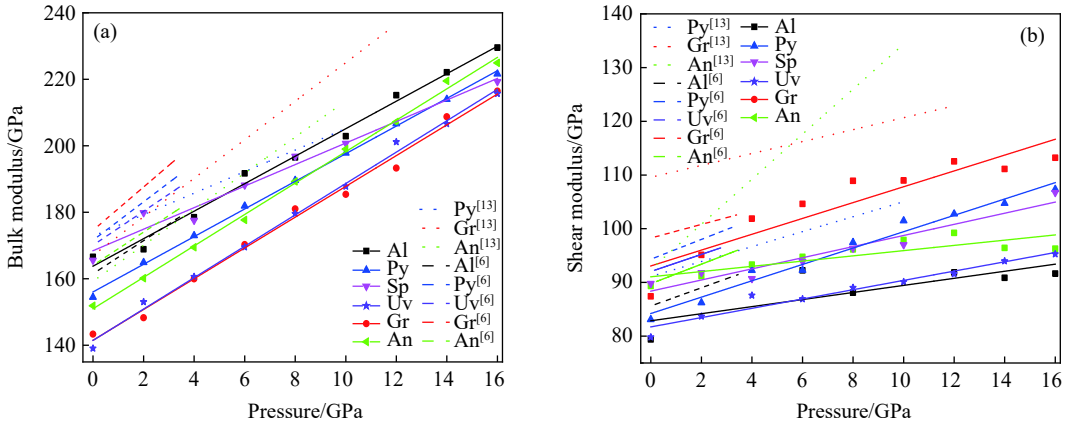

图 6　6 种石榴子石的弹性模量随压力的变化

Fig. 6　Elastic modulus of six garnets varies with pressure

从图 6(a)中可以发现, 钙铝榴石与钙铬榴石的体弹模量相近, 且在 6 种石榴子石中最小, 而铁铝榴石最大。Wang 和 Ji[6] 发现, 铁铝榴石等 5 种石榴子石的体弹性模量从大到小依次为: 铁铝榴石、镁铝榴石、钙铝榴石、钙铬榴石、钙铁榴石。因此, 在多元石榴子石固溶体中, 体弹模量往往随着铁铝榴石含量的增加而增加, 随着钙铬榴石和钙铝榴石含量的增加而减少[6, 13], 与图 6(a)中显示的铝系列榴石的体弹性模量总体低于钙系列榴石结果一致。

由图 6(b)可知, 铁铝榴石与钙铬榴石的剪切模量相近, 而且在 6 种石榴子石中最小, 两者相比铁铝榴石更小一点, 而 6 种榴石中钙铝榴石的剪切模量最大。本研究计算得到的石榴子石剪切模量之间的相对大小与前人结果[6, 13] 一致, 而 Zhang 等[13] 得到的钙铁榴石剪切模量对压力的一阶导数值明显偏大, 可能与 Fe^{3+}的自旋有关。整体上剪切模量会随着钙铬榴石和钙铝榴石含量的增加而增加, 随着铁铝榴石和钙铁榴石含量的增加而减少, 这种趋势与体弹性模量的变化正好相反。

2.5　波速随压力的变化规律

作为上地幔、地幔转换带的重要组成矿物, 高压下石榴子石的地震波速对了解地球深部的结构和物质组成具有重要意义。根据不同压力下石榴子石的晶胞密度和弹性模量计算的 6 种石榴子石的压

缩波速(V_P)和剪切波速(V_S)如图 7 所示。铁铝榴石的波速在 6 种石榴子石中最低,而钙铝榴石和镁铝榴石的波速较高。两种系列的石榴子石由于在各自内部有类质同象现象而导致波速出现微小波动,但是在两大系列之间却有规律可循,即铝系列榴石的波速整体小于钙系列榴石;同时如果排除镁铝榴石,其余 5 种榴石的 P 波和 S 波波速之间的相对大小完全一致。

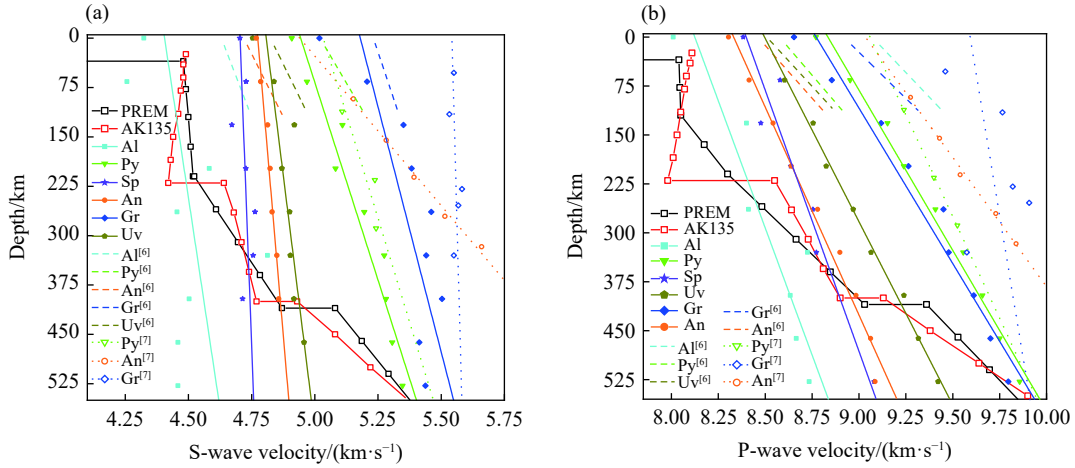

图 7　6 种石榴子石的地震波速随深度的变化

Fig. 7　Variations of seismic velocity of six garnets with depth

Wang 和 Ji[6] 利用超声波干涉仪相位比较法在 0～3 GPa 压力条件下得到镁铝榴石等 5 种石榴子石的 P 波和 S 波波速,其中 V_S 由大到小依次为:钙铝榴石、镁铝榴石、钙铬榴石、钙铁榴石、铁铝榴石,与本研究获得的 S 波波速大小顺序相同。但是对于 P 波,Wang 和 Ji[6] 获得的铁铝榴石的波速在 5 种榴石中最大,而本计算得到的铁铝榴石波速在 6 种榴石中最小,可能是因为本计算中未考虑 Fe 的自旋影响以及超声波测试实验条件的差异所共同导致的。

在铝系列榴石中,按照波速从大到小依次为镁铝榴石、锰铝榴石、铁铝榴石,表明在铝系列榴石中的十二面体上,Fe^{2+}、Mn^{2+}替换镁铝榴石上的 Mg^{2+}会导致 P 波和 S 波波速减小。在钙系列榴石中,按照波速由大到小依次为钙铝榴石、钙铬榴石、钙铁榴石,表明 Cr^{3+}、Al^{3+}替换钙铁榴石八面体上的 Fe^{3+}会导致 P 波和 S 波波速增加。

图 7 中 Wang 和 Ji[6] 获得的实验结果在整个地球地幔深度范围内与地球波速结构模型没有交点,均高于波速模型。本研究获得的镁铝榴石和钙铝榴石的波速在整个计算深度范围内均高于地球典型波速模型;而铁铝榴石的 S 波波速低于波速模型,P 波波速在约 250 km 处与波速模型相交而后随着深度增加转为低于波速模型。同时通过计算发现,在约 410 km 处,钙铬榴石、钙铁榴石、锰铝榴石的 P 波和 S 波波速与 PREM 和 AK135 模型相交。铁铝榴石、镁铝榴石、钙铝榴石是自然界常见的石榴子石固溶体,如果根据计算结果拟合此固溶体的波速,可以发现此固溶体的波速在 410 km 附近也与地球典型波速模型有交点。因此本结果也证明石榴子石是地幔中的重要组分,且不同组成的石榴子石及固溶体的存在可能对地球地幔的波速结构产生重要影响。

3　结　论

为了系统比较钙系列和铝系列榴石之间的物性差异、探索其在地幔深部赋存特征,利用第一性原理方法计算了 0～16 GPa 压力下镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铬榴石、钙铝榴石和钙铁榴石 6 种常见石榴子石的晶体结构和弹性性质的变化特征。研究发现:铝系列榴石的晶胞体积小于钙系列榴石;除镁铝榴石外,铝系列榴石的密度高于钙系列榴石,镁铝榴石的低密度可能是由于其相对分子质量较小。在石榴子石的压缩过程中,多面体体积变化率从大到小依次为 $[XO_8]$ 十二面体、$[YO_6]$ 八面体、$[SiO_4]$ 四面体,变化率之比接近 3∶2∶1,表明石榴子石的压缩机制主要受其结构中十二面体的控制。

键角方差的变化表明, 高压可以使钙系列榴石的四面体和八面体变得更加规则; 铝系列则与其不同, 高压下铝系列榴石的四面体变得更加不规则。

计算发现: 钙铝榴石与钙铬榴石的体弹模量相近, 且在 6 种石榴子石中最小, 而铁铝榴石最大; 对于剪切模量, 铁铝榴石与钙铬榴石的剪切模量相近, 在 6 种石榴子石中最小, 且比铁铝榴石更小, 6 种榴石中钙铝榴石的剪切模量最大。因此, 石榴子石的体弹模量随着铁铝榴石含量的增加而增大, 随着钙铬榴石和钙铝榴石含量的增加而减小; 而剪切模量则随着钙铝榴石含量的增加而增大, 随着铁铝榴石和钙铬榴石含量的增加而减小。

研究发现: 在铝系列榴石中, 按照波速从大到小依次为镁铝榴石、锰铝榴石、铁铝榴石, 表明在铝系列榴石中的十二面体上, Fe^{2+}、Mn^{2+}替换 Mg^{2+}导致 P 波和 S 波波速减小; 在钙系列榴石中, 按照波速从大到小依次为钙铝榴石、钙铬榴石、钙铁榴石, 表明由 Cr^{3+}、Al^{3+}替换钙铁榴石八面体上的 Fe^{3+}会导致 P 波和 S 波波速的增加。除了镁铝榴石外, 其余 5 种榴石的 P 波和 S 波波速的相对大小顺序一致。计算结果显示, 石榴子石及其固溶体的波速在 410 km 附近与地球典型波速模型有交点, 证明石榴子石是地幔中的重要组分, 且不同组成的石榴子石及其固溶体的存在可能对地球地幔的波速结构产生重要影响。本研究弥补了石榴子石压缩过程中多面体体积变化率及键角扭转过程研究的不足, 为研究石榴子石类质同象现象特征提供了新的数据支持, 同时关于高温高压下两个系列石榴子石及其不同组分固溶体的性质差别还需要开展进一步的研究工作, 以探索其在地幔深部的赋存及对地幔物质组成和结构的影响。

参考文献:

[1] PALKE A C, STEBBINS J F, GEIGER C A, et al. Cation order-disorder in Fe-bearing pyrope and grossular garnets: a ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR and ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy study [J]. American Mineralogist, 2015, 100(2/3): 536–547.

[2] 范大伟, 李博, 陈伟, 等. 石榴子石族矿物状态方程研究进展 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(1): 010101.
FAN D W, LI B, CHEN W, et al. Research progress of the equation of state for garnet minerals [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(1): 010101.

[3] FEI Y, BERTKA C M. Phase transitions in the Earth's mantle and mantle mineralogy [J]. Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation, 1999, 6: 189–207.

[4] 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.

[5] 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.

[6] WANG Z, JI S. Elasticity of six polycrystalline silicate garnets at pressure up to 3.0 GPa [J]. American Mineralogist, 2001, 86(10): 1209–1218.

[7] CONRAD P G, ZHA C S, MAO H K, et al. The high-pressure, single-crystal elasticity of pyrope, grossular, and andradite [J]. American Mineralogist, 1999, 84(3): 374–383.

[8] BABUŠKA V, FIALA J, KUMAZAWA M, et al. Elastic properties of garnet solid-solution series [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1978, 16(2): 157–176.

[9] ANDERSON O L, NAFE J E. The bulk modulus-volume relationship for oxide compounds and related geophysical problems [J]. Journal of Geophysical Research, 1965, 70(16): 3951–3963.

[10] ANDERSON D L, ANDERSON O L. The bulk modulus-volume relationship for oxides [J]. Journal of Geophysical Research, 1970, 75(26): 3494–3500.

[11] HAZEN R M. Crystal structures and compressibilities of pyrope and grossular to 60 kbar [J]. American Mineralogist, 1978, 63(3/4): 297–303.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 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.

[15] HUANG S, CHEN J. 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.

[16] MILANI S, NESTOLA F, ALVARO M, et al. Diamond-garnet geobarometry: the role of garnet compressibility and expansivity [J]. Lithos, 2015, 227: 140–147.

[17] FAN D, XU J, MA M, 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.

[18] 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.

[19] 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.

[20] FAN D W, KUANG Y, XU J, 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.

[21] DU W, CLARK S M, WALKER D. Thermo-compression of pyrope-grossular garnet solid solutions: non-linear compositional dependence [J]. American Mineralogist, 2014, 100(1): 215–222.

[22] GILLAN M J, ALFÈD, BRODHOLT J, et al. First-principles modelling of Earth and planetary materials at high pressures and temperatures [J]. Reports on Progress in Physics, 2006, 69(8): 2365–2441.

[23] PERDEW J P, ZUNGER A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-body systems [J]. Physical Review B, 1981, 23(10): 5048–5079.

[24] WENTZCOVITCH R M, MARTINS J L, PRICE G D. *Ab initio* molecular dynamics with variable cell shape: application to $MgSiO_3$ [J]. Physical Review Letters, 1993, 70(25): 3947–3950.

[25] DA SILVA C, STIXRUDE L, WENTZCOVITCH R M. Elastic constants and anisotropy of forsterite at high pressure [J]. Geophysical Research Letters, 1997, 24(15): 1963–1966.

[26] KARKI B B, STIXRUDE L, WENTZCOVITCH R M. High-pressure elastic properties of major materials of Earth's mantle from first principles [J]. Reviews of Geophysics, 2015, 39(4): 507–534.

[27] LIU L, DU J G, ZHAO J, et al. Elastic properties of hydrous forsterites under high pressure: first-principle calculations [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2009, 176(1): 89–97.

[28] LIU L, DU J, LIU W, et al. Elastic behavior of $(Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$ olivine at high pressure from first-principles simulations [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(8): 1094–1097.

[29] LIU L, DU J G, LIU H, et al. Differential stress effect on the structural and elastic properties of forsterite by first-principles simulation [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2014, 233: 95–102.

[30] LIU L, LV C J, ZHUANG C Q, et al. Effects of differential stress on the structure and Raman spectra of calcite from first-principles calculations [J]. American Mineralogist, 2016, 101(8): 1892–1897.

[31] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. Physical Review Letters, 1980, 45(7): 566–569.

[32] NIELSEN O H, MARTIN, RICHARD M. First-principles calculation of stress [J]. Physical Review Letters, 1983, 50(9): 697–700.

[33] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7895.

[34] NIELSEN O H, MARTIN R M. Quantum-mechanical theory of stress and force [J]. Physical Review B, 1985, 32(6): 3780–3791.

[35] 马艳梅, 彭刚, 李敏. 镁铝石榴子石的高压 X 射线衍射研究 [J]. 高压物理学报, 2008, 22(3): 305–308.
MA Y M, PENG G, LI M. X-ray diffraction investigation of pyrope under pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 22(3): 305–308.

[36] WEBB S L. The elasticity of the upper mantle orthosilicates olivine and garnet to 3 GPa [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1989, 16(7): 684–692.

[37] ZOU Y, GRÉAUX S, IRIFUNE T, et al. Thermal equation of state of $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ pyrope garnet up to 19 GPa and 1700 K [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2012, 39(7): 589–598.

[38] 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.

[39] BASS J D. Elasticity of uvarovite and andradite garnets [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B7): 7505–7516.

[40] BASS J D. Elasticity of grossular and spessartite garnets by Brillouin spectroscopy [J]. Journal of Geophysical Research, 1989, 94(B6): 7621–7628.

[41] O 'NEILL B, BASS J, R. SMYTH J, et al Elasticity of a grossular-pyrope-almandine garnet [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 1989, 94(B12): 17819–17824.

[42] SATO Y, AKAOGI M, AKIMOTO S I. Hydrostatic compression of the synthetic garnets pyrope and almandine [J]. Journal of Geophysical Research, 1978, 83(B1): 335–338.

[43] 徐光宪, 王祥云. 物质结构 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1987: 621–622.
XU G X, WANG X Y. Material structure [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 1987: 621–622.

[44] LI L, WEIDNER D J, BRODHOLT J, et al. *Ab initio* molecular dynamic simulation on the elasticity of $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ pyrope [J]. Journal of Earth Science, 2011, 22(2): 169–175.

Structure and Elasticity of Garnet under High Pressure by First-Principles Simulation

YANG Longxing, LIU Lei, LIU Hong, YI Li, GU Xiaoyu

(*Key Laboratory of Earthquake Forecasting*, *United Laboratory of High-Pressure Physics and Earthquake Science*, *Institute of Earthquake Forecasting*, *CEA*, *Beijing* 100036, *China*)

Abstract: Garnet is an important component of the upper mantle and mantle transition zone, and its properties under high temperature and pressure are of great significance to understand the composition, structure and dynamic process of mantle. Therefore, the crystal structure and elastic properties of pyrope, almandine, spessartite, uvarovite, grossular and andradite under 0–16 GPa, the six most common garnet in the Earth, were calculated by first principle method. The results show the unit cell volume of pyralaspite (pyrope, almandine, spessartite) is smaller than that of ugrandite (uvarovite, grossular and andradite), and the density of pyralaspite is higher than that of ugrandite except for pyrope. During structural compression, the volume change of polyhedron is from large to small as $[XO_8]$ dodecahedron, $[YO_6]$ octahedron and $[SiO_4]$ tetrahedron, and their ratio is close to 3 : 2 : 1, indicating that the compression mechanism of garnet is mainly controlled by the dodecahedron. The variation of bond angle shows that tetrahedron and octahedron of the ugrandite would be more regular under high pressure; while the tetrahedron of pyralaspite becomes more irregular under high pressure. The bulk modulus of garnet increases with the increase of almandine, and decreases with the increase of uvarovite and grossular; while the shear modulus of garnet increases with the increase of grossular, and decreases with the increase of almandine and uvarovite. The wave velocity of pyralaspite is smaller than that of ugrandite except for pyrope. Calculation results show that the wave velocities of garnet intersect with the typical wave velocity model of the Earth near 410 km, proving that garnet is an important component of the mantle, and the existence of garnet and its solid solution with different compositions may have an important influence on the wave velocity structure of the Earth's mantle.

Keywords: garnet; crystal structure; elasticity; high pressure; first principle simulation

DOI: 10.11858/gywlxb.20190847

羟碳铈矿的高压拉曼光谱研究

宋海鹏[1], 刘云贵[1,2], 李 想[1], 靳树宇[1], 王欣宇[1], 巫 翔[1]

（1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 河北地质大学宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031）

摘要: 羟碳铈矿是一种重要的含水稀土氟碳酸盐矿物, 了解其高压下的物理性质对于探讨氟和水的存在对碳酸盐矿物物性的影响具有重要意义。运用金刚石压腔（DAC）技术与激光拉曼光谱, 在室温下原位开展了羟碳铈矿的高压拉曼光谱学研究。结果显示, 在常压下由 $[CO_3]^{2-}$ 振动引起的拉曼峰共有 6 条: 面内弯曲振动引起的拉曼峰位于 604、742 cm^{-1}, 对称伸缩振动引起的拉曼峰位于 1 083、1 096 和 1 103 cm^{-1}, 而 1 430 cm^{-1} 属于非对称伸缩振动; 由 $[OH]^-$ 振动引起的拉曼峰有 6 条, 分别位于 3 174、3 197、3 290、3 345、3 526 和 3 648 cm^{-1}。随着压力的增加（0～30 GPa）, 未发现拉曼峰的消失或新拉曼峰的出现, 表明在测试压力范围内羟碳铈矿未发生相变。拉曼峰均往高波数偏移, 其位移与压力呈现良好的线性正相关关系, 由 $[CO_3]^{2-}$ 的面内弯曲振动引起的拉曼峰对压力的依赖系数最小, 为 2(0.06) cm^{-1}/GPa, 而基团外振动引起的拉曼峰对压力的依赖系数最大, 为 4.2(0.11) cm^{-1}/GPa。对比无水碳酸盐高压下拉曼峰的位移, 认为 $[OH]^-$ 和 F^- 的存在导致羟碳铈矿高压下结构中 $[CO_3]^{2-}$ 基团的振动模式对压力的依赖性发生变化, 进一步影响到晶体高压下的各向异性。这为研究地球深部碳酸盐的高压物性行为提供了新的启示。

关键词: 羟碳铈矿; 含水稀土氟碳酸盐; 金刚石压腔; 拉曼光谱

中图分类号: O521.2; P574.1 **文献标识码:** A

来源于地球深部（地幔过渡带底部以及下地幔顶部）天然金刚石中的菱镁矿、白云石等矿物包裹体表明, 碳酸盐是地球深部主要的储碳矿物之一, 也是探讨地球深部碳循环的重要研究对象。洋壳沉积的大量碳酸盐随着俯冲作用进入地球深部、再经过变质和火山作用返回地表的过程称作地球深部碳循环。该过程中, 由于环境条件的改变, 碳酸盐矿物会发生一系列物理化学反应[1–4]。

地球内部富含挥发分物质, 影响着地球深部岩浆的结晶、熔体的黏度以及地幔矿物的流变性质。其中水是最丰富也是最重要的挥发性成分。除去地表水, 地球深部（硅酸盐地幔中）也存在大量水资源, 发现于超深金刚石包裹体中的含水林伍德石是地幔过渡带赋存水的直接证据。地幔中水的主要载体为含水矿物、名义上无水矿物、熔体和流体等。受地幔去气和板块俯冲等作用, 水在地幔和地表之间不断发生交换和循环, 是影响地球气候和地球物理性质及深部动力学过程等的重要因素, 因此了解地球深部水循环机制尤为重要。除了水之外, 氟是地球深部常见的挥发分组分之一, 实验和理论研究指出, 氟的存在会制约岩浆的行为和成分, 影响热液流体的成分, 控制成矿元素的运输[5–7]。探讨氟的物理化学行为以及循环机制, 对跟踪地幔与俯冲地壳的物质交换以及模拟海洋生物地球化学循环方面具有重大意义[8]。总之, 碳、水和氟作为 3 种深部地球重要的挥发组分, 了解其地球深部条件下的行为

* 收稿日期: 2019-10-16; 修回日期: 2019-11-04
基金项目: 国家自然科学基金（41827802）
作者简介: 宋海鹏（1995—）, 男, 硕士研究生, 主要从事高压矿物物理研究. E-mail: songhaipeng@cug.edu.cn
通信作者: 巫 翔（1978—）, 男, 博士, 教授, 主要从事地球深部物质的组成、状态和物性研究.
E-mail: wuxiang@cug.edu.cn

以及互相的制约关系具有重要意义。然而实验和理论研究都建立在单一体系或二元体系的基础上进行，对揭示复杂的地球内部物质相互作用远远不够。

羟碳铈矿作为一种含水稀土氟碳酸盐，其化学组成涵盖了 C、OH 以及 F 组分，是深入揭示多种挥发分元素在地球深部赋存状态的代表性样本。羟碳铈矿的形成主要受俯冲作用、岩浆热液后期演化以及成矿构造的控制。在碳、水和氟循环的过程中，羟碳铈矿起着重要的载体作用。本研究采用金刚石压腔（Diamond Anvil Cell, DAC）技术结合激光拉曼光谱，对羟碳铈矿在高压下的行为进行原位研究，获取有关拉曼光谱信息，其行为对于了解含碳矿物的形成、运移及其物理化学性质有重要意义，为研究地球深部碳循环-水循环-氟循环提供实验约束。

1　实验方法

本研究选用来源于巴基斯坦的天然羟碳铈矿单晶，样品呈棕色。采用 JEOL JXA-8230 型电子探针表征其化学成分，对测试结果进行处理得到其化学组成，即 n(Ce)∶n(La)∶n(Nd)=0.54∶0.23∶0.23，n(OH)∶n(F)=0.62∶0.38，其中 n 表示物质的量。拉曼光谱测试采用 HORIBA LabRAM HR Evolution 型共聚焦拉曼光谱仪，光源采用 He-Ne 激光器，波长 633 nm，功率 17 mW，采集光谱范围 100～3 700 cm^{-1}，累积采集 3 次，每次采集时间 20 s。样品测试结果显示，在 3 200～3 700 cm^{-1} 可见 6 条由 $[OH]^-$振动引起的拉曼峰。综上可知，样品化学式为 $(Ce_{0.54}La_{0.23}Nd_{0.23})CO_3(OH_{0.62}F_{0.38})$。

选用对称型金刚石压腔（DAC）作为高压装置，金刚石压砧面的直径为 300 μm，厚度为 250 μm 的铼（Re）片作为封垫材料并预压至 35 μm，采用电火花打孔机在压痕中心打一个直径 150 μm 的圆孔作为样品腔。选取羟碳铈矿单晶样品，用金刚石薄膜砂纸对其进行双面抛光，挑选大小约 50×50 $μm^2$，厚度约 16 μm 的样品放入样品腔，Ar 气作为传压介质，同时放入一粒红宝石作为压标。结合拉曼光谱进行测试，均在中国地质大学（武汉）地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。

2　结果与讨论

2.1　常压稀土氟碳酸盐拉曼光谱分析

羟碳铈矿属于$P\bar{6}$空间群，具有 D_{3h} 对称性的 $[CO_3]^{2-}$表现出 4 种振动模式：对称伸缩振动、面外弯曲振动、非对称伸缩振动和面内弯曲振动模式[]。这些模式的对称性是 $\boldsymbol{A}'$(R)+$\boldsymbol{A}''$(IR)+$\boldsymbol{E}'$(R, IR)+$\boldsymbol{E}''$(R, IR)，具有拉曼活性的为 $96\boldsymbol{A}'+95^1\boldsymbol{E}'+84^1\boldsymbol{E}''+95^2\boldsymbol{E}'+84^2\boldsymbol{E}''$。图 1 是常压下羟碳铈矿的拉曼图谱。在测试波段内可见 16 条信噪比较好的拉曼峰（见表 1）：由 (Ce、La、Nd)-O/F 基团外振动引起的拉曼峰共 5 条，分布在 100～450 cm^{-1} 之间；位于604 cm^{-1}、742 cm^{-1} 的拉曼峰对应 $[CO_3]^{2-}$基团的面内弯曲振动；出现在 1 000～1 200 cm^{-1} 范围内的 3 条拉曼峰反映的是 $[CO_3]^{2-}$基团的对称伸缩振动；而 $[CO_3]^{2-}$基团的非对称伸缩振动引起的拉曼峰位于 1 430 cm^{-1}；在高频波段，可清晰地分辨出 6 条由 $[OH]^-$基团振动引起的拉曼峰，分别位于 3 174、3 197、3 290、3 345、3 526 和 3 648 cm^{-1}。

由于 $[OH]^-$与 F^-的大小相近，稀土含氟矿物中部分 F^-常被 $[OH]^-$替代，这种互相代替的现象常会影响矿物的晶体结构和性质。如在氟砷钙镁石（$CaMg(AsO_4)F$, $C2/c$）-砷钙镁石（$CaMg(AsO_4)(OH)$, $P2_12_12_1$）以及氟磷铁锰矿（$Mn_2(PO_4)F$, $C2/c$）-磷锰铁矿（$Mn_2(PO_4)(OH)$, $P2_1/c$）系列中，F^-与 $[OH]^-$的替代导致矿物晶体结构发生改变；而在锂磷铝石（$LiAl(PO_4)F$）-羟锂磷铝石（$LiAl(PO_4)(OH)$）以及氟磷灰石（$Ca_5(PO_4)_3F$）-羟磷灰石（$Ca_5(PO_4)_3(OH)$）系列中，$[OH]^-$与 F^-相互取代会形成连续的固溶体[9–10]。在氟碳铈矿（$P\bar{6}2c$）-羟碳铈矿（$P\bar{6}$）系列中，由于 $[OH]^-$替代 F^-，拉曼光谱显示羟碳铈矿中 $[CO_3]^{2-}$基团的对称伸缩振动引起的拉曼峰出现 3 条，明显区别于氟碳铈矿，说明 $[OH]^-$和 F^-的相互替代导致羟碳铈矿结构中至少存在 3 种结构不等价的 $[CO_3]^{2-}$基团。

前人研究指出，不同 $[OH]^-$含量会造成拉曼峰偏移，峰形和强度也会发生较大的变化。如随着滑石中 F 含量的增加，$[OH]^-$伸缩振动峰向低频移动[11]。本实验测得 O–H 振动峰相比较于前人研究结果，有明显的往低频方向移动的现象，原因归结于实验样品中 $[OH]^-$含量的不同，F^-替代部分 $[OH]^-$，导致 H 减少，剩余的 H 形成更强的氢键，使得 O–H 振动峰往低频偏移。

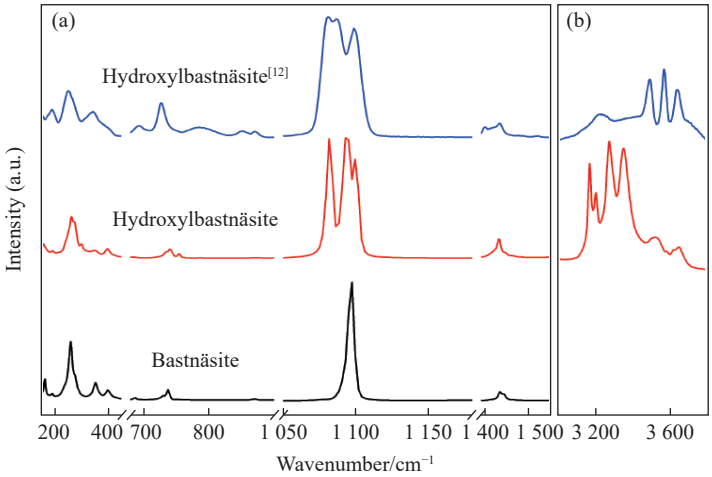

图 1　羟碳铈矿常压拉曼光谱(蓝色实线代表 RRUFF 数据库中羟碳铈矿的数据[12], 红色实线代表本实验测得的羟碳铈矿数据, 黑色实线代表氟碳铈矿的数据。)

Fig. 1　Raman spectra of hydroxylbastnäsite-(Ce) at ambient conditions (The solid blue line represents the data for the hydroxylbastnäsite-(Ce) in the RRUFF database[12]; the solid red line represents the hydroxylbastnäsite-(Ce) data measured in this experimental sample; the solid black line represents the data for bastnäsite.)

表 1　常见稀土氟碳酸盐矿物常压拉曼峰

Table 1　Atmospheric pressure Raman peaks of common rare earth fluorocarbonate minerals

Mineral	Chemical formula	Raman peak/cm^{-1}				
		$[CO_3]^{2-}$				$[OH]^-$
Cordylite[13]	$Ce_2Ba[CO_3]_3F_2$	720 628	967	1 088	1 538	
Bastnäsite[13]	$Ce[CO_3]F$	732	835	1 098	1 476 1 447	
Hydroxylbastnäsite-(Ce)[12]	$Ce[CO_3][(OH)_{0.65}F_{0.35}]$			1 080 1 087 1 098		3 235 3 493 3 568 3 638
Hydroxylbastnäsite-(Ce)[14]	$Ce[CO_3][(OH)_{0.85}F_{0.15}]$	726	879	1 079 1 097	1 390 1 425	3 491 3 564 3 630 3 648
Hydroxylbastnäsite-(Ce)*	$Ce[CO_3][(OH)_{0.62}F_{0.38}]$	604 742		1 083 1 096 1 103	1 430	3 174 3 200 3 290 3 345 3 526 3 648

Note: * represents the experimental data.

2.2　$[OH]^-$-F^-的相互替代对碳酸盐高压行为的影响

本实验共采集了羟碳铈矿的 24 条高压拉曼图谱, 压力至 30 GPa, 代表性图谱见图 2。在测试的波段内, 由于传压介质和金刚石荧光的影响, 一些拉曼峰的信噪比太低导致无法分辨(如 604 cm^{-1} 等), 累

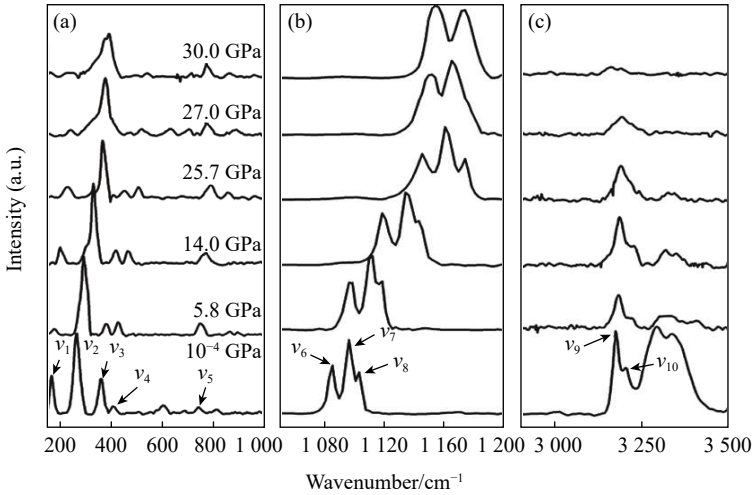

图 2　高压下羟碳铈矿的代表性拉曼光谱(压力范围 0～30 GPa)

Fig. 2　Selected Raman spectra of hydroxylbastnäsite-(Ce) at high pressure (Pressure range is 0–30 GPa.)

计可以分辨出 10 条信噪比较高的拉曼峰，依次编号为 ν_1～ν_{10}。随着压力的逐渐增加，10 条拉曼峰均往高波数发生不同程度的偏移，这由化学键的键长随压力的增加而缩短所致；同时，拉曼峰的强度减弱，但对压力的敏感度不同，说明压力对不同化学键振动模式的影响具有差异。直到压力增加至 30 GPa，出现的拉曼峰未消失且没有新拉曼峰的出现，说明测试压力范围之内，羟碳铈矿未发生相变。采用 Lorentzian 方程对不同压力下的拉曼峰峰位进行拟合，结果列于表 2。图 3是各拉曼峰频率与压力的相关性。在升压过程中，各条拉曼峰频移均与压力呈良好的线性正相关性。对其进行线性方程拟合，得到拉曼峰峰位对压力的依赖系数 $d\nu_i/dp$ 及拟合误差，如表 3 所示，分别为：$d\nu_1/dp$=2.5(0.06) cm^{-1}/GPa，$d\nu_2/dp$=4.2(0.10) cm^{-1}/GPa，$d\nu_3/dp$=4.0(0.11) cm^{-1}/GPa，$d\nu_4/dp$=4.2(0.07) cm^{-1}/GPa，$d\nu_5/dp$=2.0(0.07) cm^{-1}/GPa，$d\nu_6/dp$=2.5(0.04) cm^{-1}/GPa，$d\nu_7/dp$=2.6(0.05) cm^{-1}/GPa，$d\nu_8/dp$=2.9(0.05) cm^{-1}/GPa，$d\nu_9/dp$=0.8(0.05) cm^{-1}/GPa，$d\nu_{10}/dp$=1.7(0.12) cm^{-1}/GPa。对比发现：羟碳铈矿的基团外振动对压力的响应更大，而 $[CO_3]^{2-}$ 基团的面内弯曲振动对压力的依赖性均低于其他振动模式。

碳酸盐矿物是地球深部重要的碳载体，代表性矿物有菱镁矿 $MgCO_3$、菱锌矿 $ZnCO_3$、菱铁矿 $FeCO_3$、菱锰矿 $MnCO_3$、菱镉矿 $CdCO_3$ 和方解石 $CaCO_3$ 等。对于方解石型碳酸盐，其晶体的压缩性表现出一致的各向异性，即 c 轴方向的压缩性远远大于 a 轴，这归结于晶体结构中 ab 平面内刚性的 $[CO_3]^{2-}$ 基团的定向排布，而易被压缩的 $[MO_6]$ 八面体分布在 c 轴方向。

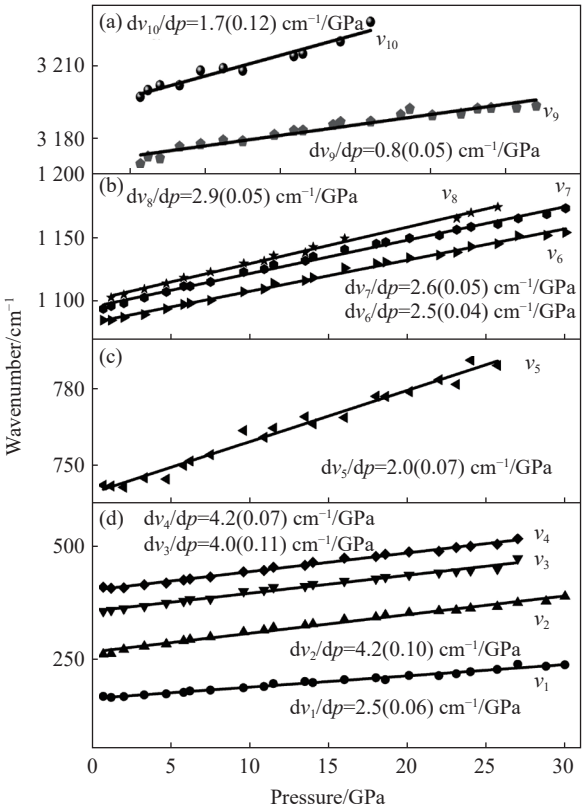

图 3　羟碳铈矿的拉曼振动频率随压力的变化

(ν_i 代表不同的拉曼振动峰)

Fig. 3　Variations of Raman frequencies as a function of pressure (ν_i represents different Raman vibration peaks.)

当晶体中有 $[OH]^-$基团存在时，情况有所不同，高压 X 射线衍射（XRD）以及拉曼光谱测试显示，蓝铜矿中 $[OH]^-$基团的存在导致其具有较低的 K_0 值（体积模量），且轴压缩性表现出明显的各向异性[15]。在本次高压拉曼实验中，计算得到羟碳铈矿中基团外振动的 $d\nu_i/dp$=(4.1±0.1) cm^{-1}/GPa，而基团内振动的 $d\nu_i/dp$=(2.7±0.2) cm^{-1}/GPa，比较发现羟碳铈矿的基团外振动对压力的依赖性更高。结合前人关于碳酸盐的高压研究[12–14, 16–20]，将代表性碳酸盐矿物中 $[CO_3]^{2-}$基团的 $d\nu_i/dp$ 进行对比并绘制成图 4。由图 4 可知，与较为典型的几种无水碳酸盐相比，羟碳铈矿中 $[CO_3]^{2-}$基团的面内弯曲振动的 $d\nu_i/dp$ 与比较典型的几种无水碳酸盐相比，羟碳铈矿中 $[CO_3]^{2-}$基团面内弯曲振动的 $d\nu_i/dp$ 整体偏大，而对称伸缩振动的 $d\nu_i/dp$ 偏小。说明羟碳铈矿中 $[CO_3]^{2-}$基团在高压条件下占主导的振动模式，更偏向于面内弯曲振动而非对称伸

表 2　不同压力下羟碳铈矿拉曼峰峰位

Table 2　Raman peaks position of hydroxylbastnäsite-(Ce) under different pressures

Pressure/GPa	Raman peak/cm^{-1}								
	REE-O/F				$[CO]_3^{2-}$				$[OH]^-$
0.7	168.7	262.2	357.8	411.4	742.2	1 084.8	1 093.7		3 169.7
1.2	166.2	263.6	360.1	408.9	741.9	1 084.8	1 095.9	1 102.7	3 172.8
2.0	168.1	272.7	363.5	410.0	741.4	1 087.0	1 098.2	1 104.9	3 172.1
3.3	171.7	279.6	368.9	416.6	745.1	1 089.2	1 102.6	1 109.2	3 176.9
4.7	174.3	285.1	375.8	420.4	744.6	1 093.7	1 107.1	1 113.6	3 177.9
5.8	177.5	292.3	380.4	427.2	749.9	1 097.1	1 111.5	1 118.2	
6.2	180.4	295.3	383.8	429.5	751.6	1 098.2	1 111.5		3 179.4
7.5	182.7	300.8	385.4	433.9	754.1	1 100.4	1 114.9	1 122.7	3 179.1
9.6	187.8	312.0	401.9	445.6	763.6	1 107.1	1 122.7	1 129.4	3 181.7
10.9	190.5	315.9	404.6	448.4	760.9	1 109.3	1 124.9	1 131.4	3 183.4
11.5	196.8	321.4	410.6	455.5	764.5	1 113.8	1 128.4	1 135.5	3 183.5
13.5	201.7	326.6	413.6	459.8	769.0	1 116.0	1 131.6	1 137.9	3 185.8
14.0	199.2	329.7	417.9	466.3	766.2	1 118.2	1 134.7	1 142.4	3 187.0
16.0	205.7	339.7	424.9	476.0	768.6	1 125.9	1 140.4	1 149.1	3 187.2
18.0	209.9	344.7	430.1	479.6	777.0	1 129.3	1 144.9		3 189.9
18.6	205.8	349.6	433.5	484.2	776.9	1 130.4	1 146.0		3 192.4
20.1	214.9	354.7	438.2	489.3	778.8	1 133.8	1 149.3		3 189.7
22.0	214.6	359.0	443.3	490.9	783.4	1 136.0	1 151.5		3 190.4
23.1	219.0	360.4	446.1	499.4	781.6	1 138.2	1 156.0	1 164.8	3 192.5
24.0	223.3	364.5	448.2	502.2	791.0	1 142.7	1 158.2	1 169.2	3 192.7
25.7	228.3	368.0	451.6	506.7	789.0	1 144.9	1 160.4	1 173.6	3 192.8
27.0	240.2	376.9	474.8	519.2		1 151.1	1 164.8		3 193.6
28.8	235.5	380.2				1 151.5	1 168.1		
30.0	238.9	391.0				1 153.7	1 172.8		

表 3　不同拉曼峰的压力依赖系数及误差

Table 3　Pressure dependence coefficients and errors for different Raman peaks

Raman peaks/cm^{-1}	Dependence coefficients/($cm^{-1}\cdot GPa^{-1}$)	Error	Raman peaks/cm^{-1}	Dependence coefficients/($cm^{-1}\cdot GPa^{-1}$)	Error
169	2.5	0.06	1 083	2.5	0.04
262	4.2	0.10	1 096	2.6	0.05
358	4.0	0.11	1 103	2.9	0.05
404	4.2	0.07	3 174	0.8	0.05
742	2.0	0.07	3 197	1.7	0.12

缩振动，这归结于结构中 $[OH]^-$基团以及 F^-的掺入。而刚性的 $[CO_3]^{2-}$基团的振动模式发生改变，势必会导致晶体压缩性发生变化。

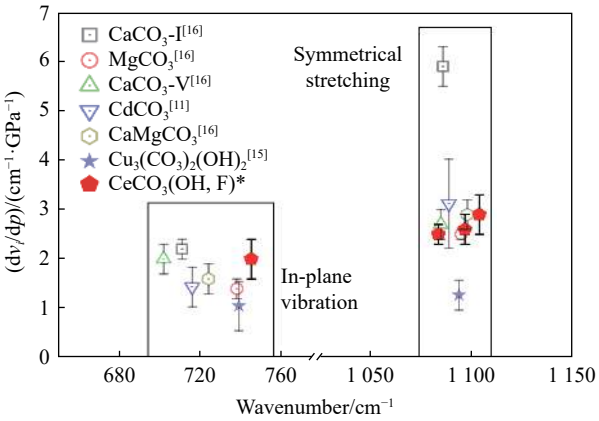

图 4　碳酸盐矿物中 $[CO_3]^{2-}$的 $d\nu_i/dp$（空心符号代表常见的几种无水碳酸盐，实心符号代表含水碳酸盐，*代表本次实验数据）

Fig. 4　$d\nu_i/dp$ of $[CO_3]^{2-}$ in carbonate minerals (The open symbols represent several common anhydrous carbonates, the solid symbols represent aqueous carbonates, and * represents the experimental data.)

3　结　论

常压拉曼光谱实验显示，羟碳铈矿的基团外振动对应的拉曼峰集中分布在 100～450 cm^{-1} 波数范围内，可以看到 5 条信噪比较高的拉曼峰；而 $[CO_3]^{2-}$基团的面内弯曲振动对应的拉曼峰位于 604 cm^{-1} 和 742 cm^{-1}，对称伸缩振动引起的拉曼峰位于 1 083、1 096 和 1 103 cm^{-1}，出现在 1 430 cm^{-1} 的拉曼峰属于非对称伸缩振动峰；由 $[OH]^-$引起的拉曼峰有 6 条，分别位于 3 174、3 197、3 290、3 345、3 526 和 3 648 cm^{-1}。随着压力的增加（0～30 GPa），未发现拉曼峰的消失或新拉曼峰的出现，表明在测试压力范围内羟碳铈矿未发生相变。所有拉曼峰均匀往高波数偏移，其频移与压力呈现良好的线性正相关性，且羟碳铈矿的基团外振动对压力的敏感度比内振动更强。通过对矿物的拉曼峰频移与压力相关性的线性拟合，得到峰位对压力的依赖系数 $d\nu_i/dp$，发现由 $[CO_3]^{2-}$的面内弯曲振动引起的拉曼峰对压力的依赖系数最小，为2.0 cm^{-1}/GPa，而基团外振动引起的拉曼峰对压力的依赖系数最大，为 4.2 cm^{-1}/GPa。

参考文献：

[1] MERLINI M, HANFLAND M, CRICHTON W A. $CaCO_3$-Ⅲ and $CaCO_3$-Ⅵ, high-pressure polymorphs of calcite: possible host structures for carbon in the Earth's mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 333/334: 265–271.

[2] SUITO K, NAMBA J, HORIKAWA T. Phase relations of $CaCO_3$ at high pressure and high temperature [J]. American Mineralogist, 2001, 86(9): 997–1002.

[3] MERRILL L, BASSETT W A. The crystal structure of $CaCO_3$(Ⅱ), a high-pressure metastable phase of calcium carbonate [J]. Acta Crystallographica Section B, 1975, 31(2): 343–349.

[4] ANTAO S M, MULDER W H, HASSAN I, et al. Cation disorder in dolomite, $CaMg(CO_3)_2$, and its influence on the aragonite+magnesite dolomite reaction boundary [J]. American Mineralogist, 2004, 89: 1142–1147.

[5] PEARSON D G, BRENKER F E, NESTOLA F, et al. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond [J]. Nature, 2014, 507(7491): 221–224.

[6] TOBIAS G, STEPHAN K, ARON R, et al. The effect of fluorine on the stability of wadsleyite: implications for the nature and depths of the transition zone in the Earth's mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 482: 236–244.

[7] 刘云贵, 吕政星, 宋海鹏, 等. 金刚石荧光机制的研究及其对高压拉曼光谱测试的意义 [J]. 高压物理学报, 2019, 33(4):

043101.
LIU Y G, LÜ Z X, SONG H P, et al. Fluorescence mechanism of diamond and the significance in high-pressure raman spectrometry [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33(4): 043101.

[8] 韩茜, 吴也, 黄海军. $BiFeO_3$ 高压拉曼光谱研究 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(5): 051202.
HAN X, WU Y, HUANG H J. High pressure raman investigation of $BiFeO_3$ [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(5): 051202.

[9] YANG H, SANO J L, EICHLER C, et al. Iranite, $CuPb_{10}(CrO_4)_6(SiO_4)_2(OH)_2$, isomorphous with hemihedrite [J]. Acta Crystallographica, 2007, C63: i122–i124.

[10] YANG H, ZWICK J, DOWNS R T, et al. Isokite, $CaMg(PO_4)F$, isostructural with titanite [J]. Acta Crystallographica, 2007, 63(12): i89–i90.

[11] LIU D, PANG Y W, YE Y, et al. *In-situ* high-temperature vibrational spectra for synthetic and natural clinohumite: implications for dense hydrous magnesium silicates in subduction zones [J]. American Mineralogist, 2019, 104: 53–63.

[12] YANG H, ROBERT F D, PAMELA G, et al. Crystal structure and Raman spectrum of hydroxyl-bästnasite-(Ce), $CeCO_3(OH)$ [J]. American Mineralogist, 2008, 93: 698–701.

[13] 洪文兴, 何松裕, 黄舜华, 等. 稀土氟碳酸盐矿物的拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(4): 546–549.
HONG W X, HE S Y, HUANG S H, et al. A Raman spectral studies of rare-earth (REE) fluoro-carbonate minerals [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1999, 19(4): 546–549.

[14] KIYONORI M, RITSURO M, TETSUO M, et al. Crystal structure of hydroxylbastnäsite-(Ce) from Kamihouri, Miyazaki Prefecture, Japan [J]. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 2013, 108(6): 326–334.

[15] XU J G, KUANG Y Q, ZHANG B, et al. High-pressure study of azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ by synchrotron radiation X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2015, 42(10): 805–816.

[16] PHILIPPE G, CLAUDINE B, BRUNO R, et al. Raman spectroscopic studies of carbonates. Part I: high-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1993, 20(1): 1–18.

[17] MINCH R, SEOUNG D H, EHM L, et al. High-pressure behavior of otavite ($CdCO_3$) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(2): 251–257.

[18] 何运鸿, 田雨, 赵慧芳, 等. 高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(4): 041201.
HE Y H, TIAN Y, ZHAO H F, et al. Raman evidences for phase transition of sodium perchlorate at high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(4): 041201.

[19] 田雨, 刘雪廷, 何运鸿, 等. NaCl-O_2 体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据 [J]. 高压物理学报, 2017, 31(6): 692–697.
TIAN Y, LIU X T, HE Y H, et al. Raman evidences of chemical reaction of NaCl-O_2 system at high pressure and high temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2017, 31(6): 692–697.

[20] 刘曦, 代立东, 邓力维, 等. 近十年我国在地球内部物质高压物性实验研究方面的主要进展 [J]. 高压物理学报, 2017, 31(6): 657–681.
LIU X, DAI L D, DENG L W, et al. Recent progresses in some fields of high-pressure physics relevant to Earth sciences achieved by Chinese scientists [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2017, 31(6): 657–681.

High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Hydroxylbastnäsite-(Ce)

SONG Haipeng[1], LIU Yungui[1,2], LI Xiang[1], JIN Shuyu[1], WANG Xinyu[1], WU Xiang[1]

(1. *State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources*, *China University of Geosciences*, *Wuhan* 430074, *China*;
2. *College of Gems and Materials Technology*, *Hebei GEO University*, *Shijiazhuang* 050031, *China*)

Abstract: Understanding the physical properties under high pressure of hydroxylbastnäsite-(Ce), an important hydrous rare earth element (REE) fluorocarbonate mineral, can provide key information to explore

the effect of fluorine and hydroxyl on high-pressure behavior of carbonate minerals. Here Raman spectroscopy combined with diamond anvil cell (DAC) technology was employed to investigate the high-pressure properties of hydroxylbastnäsite-(Ce). At ambient conditions, the in-plane vibration bands of $[CO_3]^{2-}$ are observed at 604 cm^{-1} and 742 cm^{-1}, the symmetrical stretching bands are at 1 083, 1 096, and 1 103 cm^{-1}, and the asymmetric stretching vibration is at 1 430 cm^{-1}. Six vibration peaks of $[OH]^-$ are at 3 174, 3 197, 3 290, 3 345, 3 526 and 3 648 cm^{-1}, respectively. The observation of three discrete $[CO_3]^{2-}$ symmetrical stretching bands, instead of one, indicates that there may be at least three structurally-nonequivalent $[CO_3]^{2-}$ groups in the hydroxyl-bästnasite-(Ce) structure. On compression, all of the Raman peaks show a continuous shift to the higher frequency and no new peaks appear, suggesting that no phase transition occurs up to 30 GPa at room temperature. The slope of the in-plane bending vibration of $[CO_3]^{2-}$ is the smallest, about 2(0.06) cm^{-1}/GPa. Compared with the anhydrous carbonate, it can be inferred that the $[OH]^-$ and F^- in the structures of hydroxylbastnäsite-(Ce) lead to the compression anisotropy. Our results provide new clues for studying the high-pressure physical behavior of carbonates in the deep earth.

Keywords: hydroxylbastnäsite-(Ce); hydrous rare earth element (REE) fluorocarbonate mineral; diamond anvil cell; Raman spectroscopy

DOI: 10.11858/gywlxb.20190837

高压下 FeNiP 的压缩性

贺雪菁[1,2], KAGI Hiroyuki[2], 秦 善[1], 巫 翔[3]

(1. 北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871;
2. 东京大学大学院理学系研究科地壳化学实验施设, 东京 113-0033, 日本;
3. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 利用金刚石压腔技术和原位同步辐射 X 射线衍射技术, 对 FeNiP ($P\bar{6}2m$) 的压缩性进行了实验研究。常温下, FeNiP 在 0～23.4 GPa 压力范围内保持 $P\bar{6}2m$ 结构不变。用 Birch-Murnaghan 状态方程对单位晶胞体积随压力的变化关系 (p-V 关系) 进行拟合, 得到: 体积模量 K_0=153(2) GPa, 体积模量微商 K_0' = 5.7(2), 零压下晶胞体积 V_0 = 101.6(1) Å^3; 或 K_0 = 167(1) GPa, K_0' = 4.0 (固定值), V_0 = 101.5(1) Å^3。与 Fe_2P 相比, FeNiP 的体积模量更小, 呈现出与 Fe_2P 相反、与 Ni_2P 相同的轴向压缩各向异性, 据此探讨了 Ni 对 $(Fe,Ni)_2P$ 压缩性的影响。应用当前实验结果, 估算了 FeNiP、Fe_2P、Fe_3P、$Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$ 和 Fe_3S 在月球外核温压条件下的密度, 通过与 γ-Fe 及月球外核密度的比较, 得出 Ni 的加入会使"Fe-轻元素"体系的密度更接近月球外核密度, 进一步阐释以多元合金体系 (如 Fe-Ni-S-P) 为对象来研究行星核部物质组成更具合理性。

关键词: FeNiP; 金刚石压腔; X 射线衍射; 月球; 外核

中图分类号: O512.2; P691 **文献标识码:** A

地球、火星和月球的核部被认为主要由铁镍合金和少量轻元素组成[1-3], 其中研究较为广泛的轻元素有 C、H、O、Si、S 等[4-6]。P 作为一种重要的轻元素, 也得到了越来越多的关注。首先, 铁陨石和石铁陨石被认为是能够反映行星核部物质组成的天然样本, 其中广泛存在的金属磷化物(如 schreibersite$(Fe,Ni)_3P$[7]、barringerite$(Fe,Ni)_2P$[8]、allabogdanite$(Fe,Ni)_2P$[9]、melliniite$(Ni,Fe)_4P$[10]、perryite$(Ni,Fe)_8(Si,P)_3$[11]、monipite MoNiP[12] 等)为 P 在行星核部的赋存提供了证据。其次, 核幔分异是行星演化历史上制约核幔元素丰度的最重要事件[13], 虽然 P 可能在高温下挥发散失, 但是作为一种亲铁元素, 其在地球和月球早期岩浆海中的核幔分异系数分别高达 20～50[14] 和 40～200[15], 使其能够在核幔分异和再平衡作用过程中被金属相大量攫取而进入核部。再者, 高温高压实验也证实了 P 在铁中具有较高的溶解度: 在与月球核幔边界相当的压力(3 GPa)条件下, P 在固相 Fe 和 Fe-P 液相中的溶解度(质量分数)分别高达 2.9% 和 10.1%[15], 而在与火星核部相当的压力(23 GPa, 1 275 ℃)条件下, 在 Fe-S-P 三元体系中 P 在 Fe 中的溶解度达 4%[16], 说明 P 在固态 Fe 中的溶解度随着压力的增加而增大。P 在地核中的丰度约为 0.2%(质量分数), 超过地球上 P 总含量的 90%[4]; P 在火星核部的丰度约为 0.32%[17]; 而在完全凝固的纯铁月核中, P 含量(以下如无特别说明, 均为质量分数)最高可达 (0.85±0.15)%[15]。

宇宙天体化学研究显示, Ni 在地核、火星核部和月球核部的质量分数分别为 5%～15%、7.6%[2] 和 (17.4±6.5)%[18], 是行星核部一种重要的合金元素, 对 Fe-Ni-P 体系高温高压性质的影响不可忽视。基于

* 收稿日期: 2019-09-20; 修回日期: 2019-10-14
基金项目: 国家自然科学基金(41772034); 日本学术振兴会科研基金 JSPS KAKENHI(JP18H05224)
作者简介: 贺雪菁(1994—), 女, 博士研究生, 主要从事高温高压晶体化学研究. E-mail: xuejinghe@pku.edu.cn
通信作者: 秦 善(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事高温高压晶体化学研究. E-mail: sqin@pku.edu.cn

以上因素，近年来研究者对陨石中常见的几种铁镍磷化合物展开了高温高压实验和理论计算研究。在压缩性方面：Fe_3P（$I\bar{4}$）在 20～40 GPa 范围内发生 Fe^{3+}电子自旋态转变[19]，从而引起原子磁矩坍塌，在 20 GPa 出现晶胞体积随压力的不连续变化，同时由轴向压缩各向同性转变为各向异性[20]；而 Ni 的置换式固溶弱化了这种效应，使 $Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$ 在 0～50 GPa 内始终保持轴向压缩各向同性；此外，Ni 含量的增加还会增大 $(Fe,Ni)_3P$ 和 $(Fe,Ni)_2P$（*Pnma*）的体积模量[21−22]。在晶体结构方面，$(Fe,Ni)_2P$ 是目前已知陨石中唯一具有同质多象的铁镍磷化合物（$P\bar{6}2m$结构 barringerite 和 *Pnma* 结构 allabogdanite）。Dera 等[23−24]分别对两端元化合物 Fe_2P 和 Ni_2P 进行了研究，发现 Fe_2P 在 8 GPa、1 400 K 条件下由$P\bar{6}2m$结构转变为 *Pnma* 结构，后者可在常温常压条件下以亚稳相形式存在，但在加热后又会转变为六方相结构。根据此现象，通过分析陨石中 $(Fe,Ni)_2P$ 的晶体结构，便可反演出陨石热动力学史的相关信息。但 Ni_2P 却与 Fe_2P 形成鲜明对比，在 6.5 GPa、1 400 K 条件下，Ni_2P 分解为 Ni 和 NiP_2，表明 Ni 显著影响 $(Fe,Ni)_2P$ 的高温高压晶体结构。在波速和密度方面，Ni 的加入会增大 $(Fe,Ni)_4P$ 纵波和横波波速的各向异性[25]，降低 Fe_3P 在火星核部温压条件下的密度，使其更接近火星核部密度[21]。

本研究选取 $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$（$0 \leqslant x \leqslant 1.0$）固溶体系中 $x = 0.5$ 的中间组分化合物 FeNiP 为研究对象，利用金刚石压腔（Diamond Anvil Cell, DAC）技术和原位同步辐射 X 射线衍射（X-Ray Diffraction, XRD）实验对样品在 0～25 GPa 压力范围内的压缩性进行研究，以探究 Ni 对 $(Fe,Ni)_2P$ 压缩性的影响；根据状态方程参数对 FeNiP、Fe_2P、Fe_3P、$Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$ 和 Fe_3S 在月球外核温压条件下的密度进行估算，讨论 Ni、P 两种元素对月球外核物质组成密度的影响。

1　实验方法

FeNiP（$P\bar{6}2m$）样品由高温固相法合成。首先按照化学计量比 1∶1∶1 称量一定量的铁粉（纯度 99.99%）、镍粉（纯度 99.99%）和红磷（纯度 99.99%）作为起始反应物，混合研磨并压片，装入石英管中并抽真空密封；然后，将石英管置于管式炉中，于 1 000 ℃ 保温 6 h 后，逐渐冷却至室温。将生成物研磨成颗粒直径约 5 μm 的粉末，用 XRD 实验（Cu K_α）进行物相分析。对衍射图谱进行精修，得到样品的晶胞参数 $a = 5.845\,2(3)$ Å，$c = 3.432\,9(2)$ Å，单位晶胞体积 $V = 101.58(2)$ Å^3。

原位高压同步辐射 XRD 实验分两次进行，分别称为“Run 1”和“Run 2”。Run 1 在中国科学院上海应用物理研究所上海光源（SSRF）硬 X 射线微聚焦及应用光束线站（BL15U1 线站）完成。所用高压装置为 Symmetry 型 DAC，砧面直径为 400 μm。封垫材料为 T304 不锈钢，封垫起始厚度为 203 μm，预压后厚度为 41 μm，样品腔孔径约为 200 μm。首先将 FeNiP 样品粉末压制成厚度约 10 μm 的薄片，随后选取尺寸约为 50 μm× 40 μm× 10 μm 的样品与压标物质 Au 箔片[26]一同置于样品腔中，并加入体积比为 4∶1 的甲醇-乙醇混合溶液作为传压介质。样品腔内的初始压力为 1.0 GPa，最高实验压力为 9.1 GPa。压力误差由 Au 的 111 和 200 衍射峰分别计算出的轴长 *a* 的标准差得出。X 射线的波长为 0.619 9 Å，聚焦光斑尺寸约为 3 μm × 10 μm。衍射信号由 MarXperts-SX-165 型 CCD 采集记录，每张图谱的采谱时间为 75 s。用 FIT2D 软件[27]对衍射图谱进行积分，转换为衍射强度-二倍衍射角（Intensity-2θ）关系图谱。Run 2 在日本高能加速器研究机构（High Energy Accelerator Research Organization, KEK）PF（Photon Factory）的 BL-18C 线站完成。所用高压装置为 Clamp 型 DAC，砧面直径为 300 μm。封垫材料为铼，封垫起始厚度为 263 μm，预压后厚度为 51 μm，样品腔孔径约为 170 μm。将尺寸约为 50 μm×40 μm× 10 μm 的样品薄片与一颗红宝石球[28]一同置于样品腔中，并充入液氦作为传压介质。此时样品腔孔径缩小至约 80 μm，腔内初始压力为 10.5 GPa，最高实验压力为 23.4 GPa。X 射线的波长为 0.610 7 Å，聚焦光斑尺寸⌀40 μm。衍射信号由 FUJIFILM BAS-IP MS 2025 感光板采集记录，每张图谱的采谱时间为 20 min。用 IPAnalyzer 软件[29]对衍射图谱进行积分，转换为衍射强度-二倍衍射角关系图谱。用 EXPGUI 软件[30]（Model biased 法）对所有图谱进行全谱拟合，得到 FeNiP 在各实验压力条件下的晶胞参数。

2　结果与讨论

2.1　轴向压缩性

FeNiP 在各实验压力条件下的 XRD 图谱显示, 随着压力 p 升高, 晶面间距减小, 各衍射峰逐渐向高角度方向漂移, 但其相对强弱及数目未发生变化, 说明 FeNiP 在实验压力范围内保持$P\bar{6}2m$结构不变(见图 1)。不同压力下的晶胞参数(a、c、V)列于表 1。FeNiP 的归一化轴长随压力的变化关系(p-a/a_0 和 p-c/c_0 关系)显示其为轴向压缩各向异性, 如图 2 所示。用线性二阶 Birch-Murnaghan(B-M)状态方程(EOS)[31] 拟合得到 a、c 两轴向的线性模量 M_a = 525(6) GPa, M_c = 442(2) GPa。根据线性模量的定义式

$$M_i = -x_i\left(\frac{\partial p}{\partial x_i}\right)_T = \frac{1}{\beta_i} \tag{1}$$

计算得到线性压缩系数 β_a=1.90(2)× 10^{-3} GPa^{-1}, β_c=2.26(1)×10^{-3} GPa^{-1}, 说明沿 c 轴方向比沿 a 轴方向更易压缩。

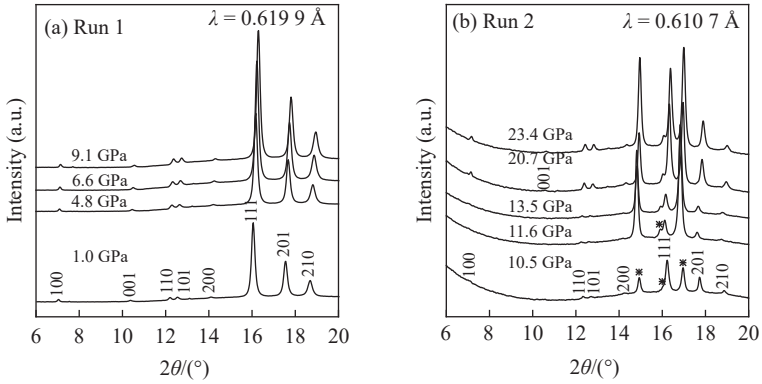

图 1　FeNiP 在 Run 1(a)和 Run 2(b)两次原位高压同步辐射 XRD 实验中部分压力条件下的衍射图谱(星号表示铼的衍射峰)

Fig. 1　Representative synchrotron radiation XRD patterns of FeNiP at various pressures in Run 1 (a) and Run 2 (b) (The asterisks mark diffraction peaks of rhenium)

表 1　FeNiP 在不同压力下的晶胞参数

Table 1　Pressure dependence of unit-cell parameters of FeNiP

p/GPa	a/Å	c/Å	V/Å^3	p/GPa	a/Å	c/Å	V/Å^3
0.000 1	5.845(1)	3.433(1)	101.6(1)	7.9(1)	5.760(1)	3.379(1)	97.1(1)
1.0(1)	5.829(1)	3.426(1)	100.8(1)	9.1(1)	5.750(1)	3.372(1)	96.6(1)
2.8(1)	5.811(1)	3.413(1)	99.8(1)	10.5(1)	5.737(1)	3.362(1)	95.8(1)
3.3(1)	5.806(1)	3.410(1)	99.5(1)	11.6(1)	5.729(2)	3.353(2)	95.3(1)
3.8(1)	5.798(1)	3.406(1)	99.2(1)	13.5(1)	5.713(1)	3.346(1)	94.6(1)
4.8(1)	5.790(1)	3.400(1)	98.7(1)	18.1(1)	5.682(1)	3.320(1)	92.8(1)
5.7(1)	5.783(1)	3.392(1)	98.2(1)	20.7(1)	5.660(1)	3.306(1)	91.7(1)
6.6(1)	5.772(1)	3.385(1)	97.7(1)	23.4(1)	5.647(1)	3.292(1)	90.9(1)

Note: Data of 1.0–9.1 GPa are from Run1, and data of 10.5–23.4 GPa are from Run 2; numbers in parentheses represent errors in the last digit.

据 Dera 等[23–24] 的研究结果, Fe_2P 和 Ni_2P 也呈现轴向压缩各向异性。为直观比较三者的差异, 本研究计算了归一化轴长比值随压力的变化关系(p-(c/c_0)和 p-(a/a_0)关系), 如图 2 所示。可以看出, FeNiP 和 Ni_2P 的各向异性与 Fe_2P 相反: FeNiP 和 Ni_2P 沿 c 轴方向更易压缩, 而 Fe_2P 沿 a 轴方向更软; 但 FeNiP 的 p-(c/c_0)或 p-(a/a_0)斜率明显小于 Ni_2P。综合以上结果可知, 在$(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$($0 \leqslant x \leqslant 1.0$)固溶体

系中，当 Ni 的含量 x 达 0.5 时，在轴向压缩各向异性上就已经表现为 Ni 端元的性质，但程度仍弱于 Ni_2P。

Fe_2P 和 Ni_2P 在轴向压缩上的差异来自于二者不同的磁性和磁矩排列。Fe_2P 为铁磁性，沿 c 轴方向相邻 Fe 原子之间的磁矩相互作用使得 c 轴比 a 轴更难压缩。而 Ni_2P 为泡利顺磁性，磁矩取向无序，沿 c 轴方向没有阻碍压缩的相互作用，因而表现出与 Fe_2P 相反的各向异性[24, 32]。在 $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ 中，Ni 原子具有晶格占位择优性。穆斯堡尔谱研究表明，当 $0 \leqslant x < 0.3$ 时，Ni 倾向于优先占据四面体中心位置（M_{I} 位置），当 $x>0.7$ 时则优先占据五面体中心位置（M_{II} 位置）[33]。当 Ni 占据 M_{II} 位置时，固溶体的铁磁性会明显减弱，在 $x \geqslant 0.8$ 时呈顺磁性[32]。在 Ni 含量 $x = 0.5$ 的 FeNiP 中，可以认为 Ni 原子同时占据 M_{I} 和 M_{II} 位置。故虽然 FeNiP 在整体上仍呈铁磁性，但已弱于 Fe_2P。Ni 的置换型固溶会减弱 Fe_2P 在 c 轴方向上铁磁性磁矩之间的相互作用，使得 c 轴的抗压缩能力降低，因而 FeNiP 表现为与顺磁性 Ni_2P 一致的轴向压缩各向异性。

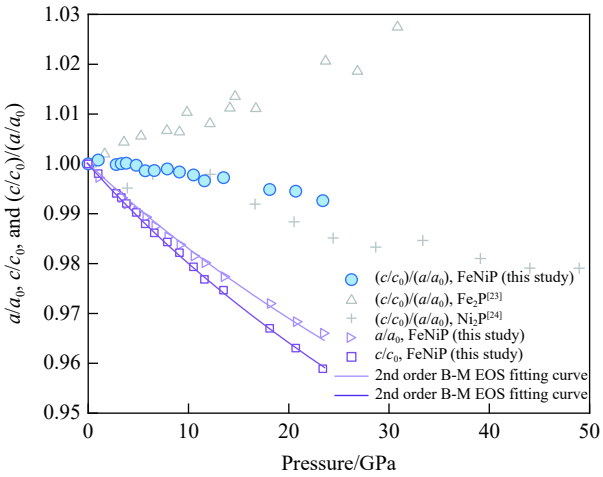

图 2　FeNiP 的归一化轴长（a/a_0 和 c/c_0）及归一化轴长比值（$(c/c_0)/(a/a_0)$）随压力的变化关系（Fe_2P 和 Ni_2P 的 p-$(c/c_0)/(a/a_0)$ 数据[23–24] 也被列出用于比较）

Fig. 2　Normalized axis length of FeNiP (a/a_0 and c/c_0) and normalized ratio of axis length ($(c/c_0)/(a/a_0)$) with the change of pressure (p-$(c/c_0)/(a/a_0)$ data of Fe_2P and Ni_2P[23–24] are plotted for comparison.)

2.2　体积压缩性

FeNiP 的归一化晶胞体积随压力的变化关系（p-V/V_0 关系）如图 3 所示。使用 EoSFit7c 软件[31]，用 B-M 状态方程（EOS）[34]

$$p(V) = \frac{3}{2}K_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\right]\left\{1 + \frac{3}{4}(K_0' - 4)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]\right\} \tag{2}$$

对 p-V 关系进行拟合（考虑压力和晶胞体积的误差值），可得：体积模量 K_0=153(2) GPa，体积模量微商 $K_0' = 5.7(2)$，零压下晶胞体积 $V_0 = 101.6(1)$ Å^3（三阶状态方程拟合结果）；或者 $K_0 = 167(1)$ GPa，$K_0' = 4.0$（固定值），$V_0 = 101.5(1)$ Å^3（二阶状态方程拟合结果）。根据欧拉应变（$\varepsilon_{\mathrm{E}} = \left[(V/V_0)^{-3/2} - 1\right]/2$）和标准化应力（$F_{\mathrm{E}} = p/[3\varepsilon_{\mathrm{E}}(1+2\varepsilon_{\mathrm{E}})^{5/2}]$）的线性关系曲线斜率为正，说明体积模量微商值大于 4（见图 4），故三阶 B-M 状态方程的拟合结果 $K_0' = 5.7(2)$ 合理[35]。

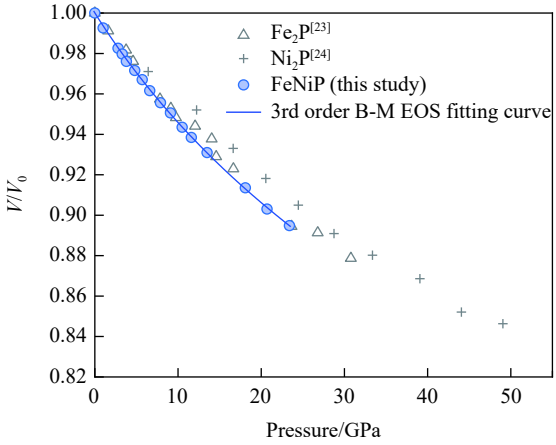

图 3　FeNiP 的归一化晶胞体积随压力的变化关系（Fe_2P 和 Ni_2P 的数据[23-24] 也被绘出以进行比较）

Fig. 3　Normalized unit-cell volume of FeNiP with the change of pressure (Data of Fe_2P and Ni_2P[23-24] are plotted for comparison.)

将 FeNiP 的状态方程参数与 $(Fe,Ni)_2P$ 固溶体中两纯组分端元 Fe_2P（$K_0 = 175(8)$ GPa）和 Ni_2P（$K_0 = 201(8)$ GPa）进行比较，可以得到 K_0（FeNiP）< K_0（Fe_2P）< K_0（Ni_2P），见表 2。FeNiP 的体积模量小于 Fe_2P，经分析可能有以下几点原因。首先，本研究采用的传压介质与前人不同。本研究在 1.0～9.1 GPa（Run 1）和 10.5～23.5 GPa（Run 2）分别采用体积比为 4∶1 的甲醇-乙醇混合溶液（静水压极限 10.5 GPa）和氦作为传压介质（静水

压极限 60 GPa)，最高实验压力均处于传压介质的静水压极限范围内[36–39]。而 Dera 等[23] 采用体积比为 16∶4∶1 的甲醇-乙醇-水混合溶液，其静水压极限约为 14 GPa，在 25 GPa 的准静水压条件下，压力误差约为0.15 GPa[39]，其 p-V 数据点在 15 GPa 后的散乱度明显增大[23]，可能是受到传压介质性能变化的影响。第二，由于 fcc 镍的体积模量(K_0 = 180 GPa)仅略大于 hcp 铁(K_0 =165 GPa)[39–40]，因而 Dera 等[24] 认为 Ni 的置换型固溶对增加$(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ 体积模量的作用很小；加之 Ni 减弱了铁磁性，从而降低了 a 轴的抗压缩能力，对降低 FeNiP 的体积模量亦具有一定影响。

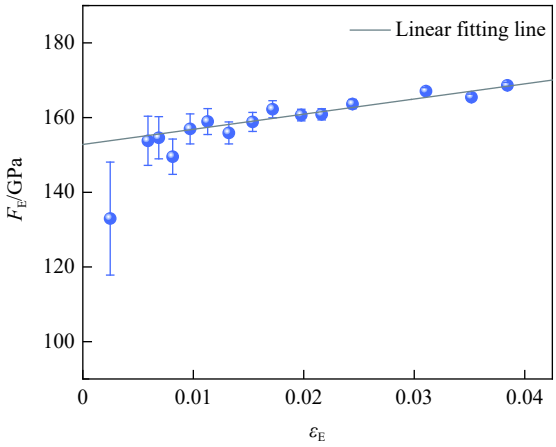

图 4　FeNiP 的欧拉应变-标准化应力(ε_E-F_E)关系

Fig. 4　Eularian strain-normalized stress (ε_E-F_E) plot of the p-V data based on the B-M equation of state

表 2　Fe_2P、Ni_2P 和 FeNiP 的 B-M 状态方程参数

Table 2　B-M EOS parameters of Fe_2P, Ni_2P, and FeNiP

Compound	K_0/GPa	K_0'	V_0/Å^3	Ref.
Fe_2P($P\bar{6}2m$)	175(8)	4.0(fixed)	103.16(1)	[23]
Ni_2P($P\bar{6}2m$)	201(8)	4.2(6)	100.54(fixed)	[24]
FeNiP($P\bar{6}2m$)	167(1)	4.0(fixed)	101.5(1)	This study

3　对月球外核的指示意义

地震学、激光测距和转动惯量等多方面的研究表明，月球的内部结构与地球相似，且具有较小的金属核[41–43]。其半径在 250～430 km，占月球半径的 15%～25%，且由固态内核和液态外核两部分构成[44]。月核的主要成分为铁镍合金，并含有质量分数不超过 6% 的轻元素[45–47]，其中研究较为广泛的为 S 和 C[3, 18, 48–50]。前人用多种方法对两种元素的丰度进行了估算：一些基于Fe-S 或 Fe-FeS 二元体系的研究认为，S 的丰度(质量分数)为 (4±3)%[49]，不超过 6%[47] 或 6%～11%[3]；还有研究认为 C 是月核中主要的轻元素。Steenstra 等[6] 认为月核中 C 的质量分数为 0.6%～4.8%，而 S 则低于 0.16%；Righter 等[51] 基于 Fe-Ni-0.357%S-0.5%C 四元体系研究显示，外核中 C 的质量分数为 1.7%～2.4%，S 为 3.8%～11.8%，内核中 C 和 S 的质量分数分别约为 1.2% 和 0.02%。

除了 S 和 C 之外，P 也被认为是存在于月球核部的一种重要轻元素。P 的核幔分异系数高达 40～200[15]，表明其在月球演化早期岩浆海的核幔分异过程中逐渐在核部富集[45–46, 52–53]。高温高压实验结果显示，在完全凝固的纯铁月核中，P 的含量最高可达 (0.85±0.15)%；而在有 Ni 和 C 存在的条件下，P 的含量有所降低，为 (0.4±0.1)%[15]。此外，月核中 Ni 的含量为 (17.4±6.5)%[18]，也是重要的合金元素。

根据 Fe_2P($P\bar{6}2m$)和 Ni_2P 的稳定温压区间，$(Fe,Ni)_2P$($P\bar{6}2m$)在月球、木卫一(Io)、木卫二(Europa)和木卫三(Ganymede)等小行星核部(压力在 6 GPa 左右)存在的可能性较大[54–55]。为探讨 P 和 Ni 含量对月核密度的影响，并与 S 进行比较，本研究基于高温 B-M 状态方程[35] 和实验结果，参考前人研究所得 Fe_3S 的状态方程参数[20–21, 23, 56](见表 3)，估算了 FeNiP、Fe_2P、Fe_3P、$Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$ 和 Fe_3S 在月球外核温压条件下(4.8～5.0 GPa, 1 800 K)[3] 的密度，并与 γ-Fe[57] 和月球外核密度((6.75±0.25) g/cm^3)[3] 进行比较，如图 5 所示。高温 B-M 状态方程为[35]

$$p(V,T)=\frac{3}{2}K_{0T}\left[\left(\frac{V_{0T}}{V}\right)^{\frac{7}{3}}-\left(\frac{V_{0T}}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\right]\left\{1+\frac{3}{4}(K'_{0T}-4)\left[\left(\frac{V_{0T}}{V}\right)^{\frac{2}{3}}-1\right]\right\} \tag{3}$$

$$K_{0T}=K_{0T_0}+\left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_p(T-T_0) \tag{4}$$

$$K'_{0T}=K'_{0T_0} \tag{5}$$

$$V_{0T} = V_{0,T_0}\exp\left(\int_{T_0}^{T}\alpha_T \mathrm{d}T\right) \tag{6}$$

$$\alpha_T = \alpha_0 + \alpha_1 T \tag{7}$$

式中：K_{0T}、K'_{0T}和 V_{0T} 为温度 T 下的等温体积模量、体积模量微商和晶胞体积；K_{0T_0}、K'_{0T_0}和V_{0T_0}为温度 T_0 下的等温体积模量、体积模量微商和晶胞体积；$\left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_p$ 为等温体积模量随温度变化的偏导数；α_T 为热膨胀系数，由经验系数 α_0 和 α_1 表示。考虑到月球外核为液态，本研究还对以上几种物质进行了体积修正，即认为其在月球外核温压条件下发生熔融时，液态体积相较固态增大 1%[58]。首先，虽然 Fe_2P（21.7% P）和 FeNiP（21.3% P）中轻元素的质量分数相较 Fe_3P（15.6% P）、$Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$（15.4% P）和 Fe_3S（16.1% S）更高，但密度却比后三者高，这一方面与常温常压下的物质密度有关，另一方面也受体积模量等状态方程参数的影响，说明物质在行星核部的密度受多种因素共同控制。其次，虽然 Fe_2P、Fe_3P 和 Fe_3S 的密度低于外核密度，但 FeNiP（40.3% Ni）和 $Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$（24.8% Ni）的密度均高于其对应的纯铁端元，特别是 FeNiP 的密度与月球外核密度相当，说明 Ni 的加入会使$(Fe,Ni)_2P$ 和$(Fe,Ni)_3P$ 的密度更接近月球外核密度，阐释了在未来的工作中以多元合金体系（如 Fe-Ni-S-P）为对象来研究行星核部物质组成的重要性。

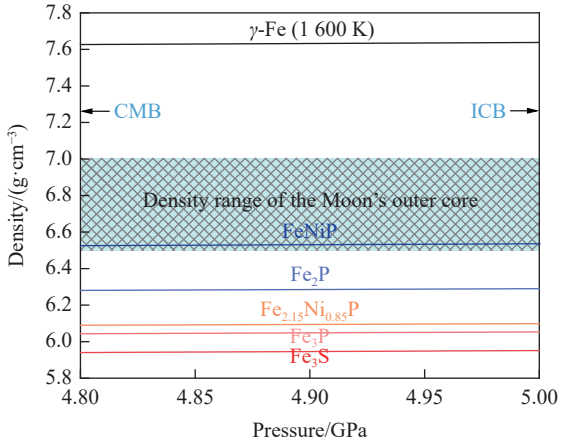

图 5　月球外核温压（4.8～5.0 GPa, 1 800 K）条件下 FeNiP、Fe_2P、Fe_3P、$Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$、Fe_3P 和 Fe_3S 的估算密度（γ-Fe 和月球外核密度也绘出用以比较）

Fig. 5　Calculated density of FeNiP, Fe_2P, Fe_3P, $Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$, Fe_3P, and Fe_3S under the pressure-temperature conditions commensurate to the Moon's outer core（4.8–5.0 GPa, 1 800 K）（Density of γ-Fe and the Moon's outer core are plotted for comparison.）

表 3　FeNiP、Fe_2P、Fe_3P、$Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$ 和 Fe_3S 的高温 B-M 状态方程参数

Table 3　High-temperature B-M equation of state parameters for FeNiP, Fe_2P, Fe_3P, $Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$, and Fe_3S

Material	T_0/K	V_{0,T_0}/Å^3	K_{0T_0}/GPa	K'_{0T_0}	$\left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_p$/(GPa·K^{-1})	α_0/(10^{-5} K^{-1})	α_1/(10^{-8} K^{-2})
FeNiP	300	101.5	167	4.0	-3.75×10^{-2}[54]	3.0[54]	2.8[54]
Fe_2P	300[23]	103.16[23]	175[23]	4.0[23]	-3.75×10^{-2}[54]	3.0[54]	2.8[54]
Fe_3P	300[20]	366.9[20]	161[20]	4.0[20]	-3.75×10^{-2}[54]	3.0[54]	2.8[54]
$Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$	300[21]	365.8[21]	185[21]	4.0[21]	-3.75×10^{-2}[54]	3.0[54]	2.8[54]
Fe_3S	300[54]	377.01[54]	150[54]	4.0[54]	-3.75×10^{-2}[54]	3.0[54]	2.8[54]

4　结　论

FeNiP 作为中间组分化合物，对于研究 Ni 对 $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$（$0 \leqslant x \leqslant 1.0$）固溶体压缩性的影响具有重要意义。原位同步辐射 XRD 实验表明，FeNiP 在 0～23.4 GPa 压力范围内保持$P\bar{6}2m$晶体结构不变。FeNiP 的体积模量低于 Fe_2P，并表现出与 Fe_2P 相反、与 Ni_2P 一致的轴向压缩各向异性。通过估算和比较 FeNiP、Fe_2P、Fe_3P、$Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$ 和 Fe_3S 在月球外核温压条件下的密度，发现 Ni 的加入可使 $(Fe,Ni)_2P$ 和 $(Fe,Ni)_3P$ 的密度更接近月球外核密度，阐释了以多元合金体系（如 Fe-Ni-S-P）为对象来研究行星核部物质组成的重要性。

参考文献:

[1] BIRCH F. Density and composition of mantle and core [J]. Journal of Geophysical Research, 1964, 69: 4377–4388.

[2] DREIBUS G, WÄNKE H. Mars, a volatile-rich planet [J]. Meteoritics, 1985, 20: 367–381.

[3] ANTONANGELI D, MORARD G, SCHMERR N C, et al. Toward a mineral physics reference model for the Moon's core [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(13): 3916–3919.

[4] MCDONOUGH W F. Treatise on geochemistry: compositional model for the Earth's core [M]. New York: Elsevier, 2003: 547–568.

[5] FEI Y, PREWITT C T, MAO H K, et al. Structure and density of FeS at high pressure and high temperature and the internal structure of Mars [J]. Science, 1995, 268(5219): 1892–1894.

[6] STEENSTRA E S, LIN Y H, RAI N, et al. Carbon as the dominant light element in the lunar core [J]. American Mineralogist, 2017, 102(1): 92–97.

[7] SKÁLA R, CÍSAŘOVÁ I. Crystal structure of meteoritic schreibersites: determination of absolute structure [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2005, 31(10): 721–732.

[8] BUSECK P R. Phosphide from metorites: barringerite, a new iron-nickel mineral [J]. Science, 1969, 165(3889): 169–171.

[9] BRITVIN S N, RUDASHEVSKY N S, KRIVOVICHEV S V, et al. Allabogdanite, $(Fe,Ni)_2P$, a new mineral from the Onello meteorite: the occurrence and crystal structure [J]. American Mineralogist, 2002, 87(8/9): 1245–1249.

[10] PRATESI G. Icosahedral coordination of phosphorus in the crystal structure of melliniite, a new phosphide mineral from the Northwest Africa 1054 acapulcoite [J]. American Mineralogist, 2006, 91(2/3): 451–454.

[11] REED S J B. Perryite in the kota-kota and south Oman enstatite chondrites [J]. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 1968, 36(282): 850–854.

[12] MA C, BECKETT J R, ROSSMAN G R. Discovery of a new phosphide mineral, monipite (MoNiP), in an Allende Type B1 CAI [C]//72nd Meeting of the Meteoritical Society, 2009, 44(Suppl 7): A127.

[13] 梅清风, 杨进辉. 地球早期演化的 Hf-W 同位素制约 [J]. 岩石学报, 2018, 34(1): 207–216.
MEI Q F, YANG J H. Hf-W isotopic constraints on early evolution of the Earth [J]. Acta Petrologica Sinica, 2018, 34(1): 207–216.

[14] WOOD B J, WALTER M J, WADE J. Accretion of the Earth and segregation of its core [J]. Nature, 2006, 441(7095): 825–833.

[15] YIN Y, LI Z M, ZHAI S M. The phase diagram of the Fe-P binary system at 3 GPa and implications for phosphorus in the lunar core [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 254: 54–66.

[16] STEWART A J, SCHMIDT M W. Sulfur and phosphorus in the Earth's core: the Fe-P-S system at 23 GPa [J]. Geophysical Research Letters, 2007, 34(13): L13201.

[17] SHA L K. Whitlockite solubility in silicate melts: some insights into lunar and planetary evolution [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(18): 3217–3236.

[18] STEENSTRA E S, VAN WESTRENEN W. Lunar core composition [M]//Encyclopedia of Lunar Science. Cham: Springer International Publishing, 2016: 1–6.

[19] GU T T, FEI Y W, WU X, et al. Phase stabilities and spin transitions of $Fe_3(S_{1-x}P_x)$ at high pressure and its implications in meteorites [J]. American Mineralogist, 2016, 101(1): 205–210.

[20] GU T T, FEI Y W, WU X, et al. High-pressure behavior of Fe_3P and the role of phosphorus in planetary cores [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 390: 296–303.

[21] HE X J, GUO J Z, WU X, et al. Compressibility of natural schreibersite up to 50 GPa [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2019, 46(1): 91–99.

[22] NISAR J, AHUJA R. Structure behavior and equation of state (EOS) of Ni_2P and $(Fe_{1-x}Ni_x)_2P$ (allabogdanite) from first-principles calculations [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 295(3/4): 578–582.

[23] DERA P, LAVINA B, BORKOWSKI L A, et al. High-pressure polymorphism of Fe_2P and its implications for meteorites and Earth's core [J]. Geophysical Research Letters, 2008, 35(10): L10301.

[24] DERA P, LAVINA B, BORKOWSKI L A, et al. Structure and behavior of the barringerite Ni end-member, Ni_2P, at deep Earth conditions and implications for natural Fe-Ni phosphides in planetary cores [J]. Journal of Geophysical Research, 2009, 114(B3): B03201.

[25] WU X, MOOKHERJEE M, GU T T, et al. Elasticity and anisotropy of iron-nickel phosphides at high pressures [J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38(20): L20301.

[26] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, BYKOVA E, et al. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals [J]. Nature, 2015, 525: 226–229.

[27] HAMMERSLEY A P, SVENSSON S O, HANFLAND M, et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan [J]. High Pressure Research, 1996, 14(4/5/6): 235–248.

[28] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91(B5): 4673.

[29] SETO Y, NISHIO-HAMANE D, NAGAI T, et al. Development of a software suite on X-ray diffraction experiments [J]. The Review of High Pressure Science and Technology, 2010, 20(3): 269–276.

[30] TOBY B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34(2): 210–213.

[31] ANGEL R J, ALVARO M, GONZALEZ-PLATAS J. EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations [J]. Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials, 2014, 229(5): 1165–1176.

[32] FUJII H, HŌKABE T, FUJIWARA H, et al. Magnetic properties of single crystals of the system $(Fe_{1-x}Nix)_2P$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1978, 44(1): 96–100.

[33] MAEDA Y, TAKASHIMA Y. Mössbauer studies of FeNiP and related compounds [J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1973, 35(6): 1963–1969.

[34] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. Physical Review, 1947, 71(11): 809.

[35] ANGEL R J. Equations of state [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2000, 41(1): 35–59.

[36] KLOTZ S, CHERVIN J C, MUNSCH P, et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(7): 075413.

[37] DEWAELE A, LOUBEYRE P. Pressurizing conditions in helium-pressure-transmitting medium [J]. High Pressure Research, 2007, 27(4): 419–429.

[38] RUEFF J P, RAYMOND S, YARESKO A, et al. Pressure-induced *f*-electron delocalization in the U-based strongly correlated compounds UPd_3 and UPd_2Al_3: resonant inelastic X-ray scattering and first-principles calculations [J]. Physical Review B, 2007, 76(8): 085113.

[39] DEWAELE A, LOUBEYRE P, OCCELLI F, et al. Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar [J]. Physical Review Letters, 2006, 97(21): 215504.

[40] CHEN B, PENWELL D, KRUGER M. The compressibility of nanocrystalline nickel [J]. Solid State Communications, 2000, 115(4): 191–194.

[41] WILLIAMS J G, BOGGS D H, YODER C F, et al. Lunar rotational dissipation in solid body and molten core [J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 2001, 106(E11): 27933–27968.

[42] WILLIAMS J G, KONOPLIV A S, BOGGS D H, et al. Lunar interior properties from the GRAIL mission [J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 2014, 119(7): 1546–1578.

[43] LOGNONNÉ P, JOHNSON C L. Treatise in Geophysics: planetary seismology [M]. Oxford, UK: Elsevier, 2007: 69–122.

[44] WIECZOREK M A. The constitution and structure of the lunar interior [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006, 60(1): 221–364.

[45] RAI N, VAN WESTRENEN W. Lunar core formation: new constraints from metal-silicate partitioning of siderophile elements [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 388: 343–352.

[46] STEENSTRA E S, RAI N, KNIBBE J S, et al. New geochemical models of core formation in the Moon from metal-silicate partitioning of 15 siderophile elements [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2016, 441: 1–9.

[47] WEBER R C, LIN P Y, GARNERO E J, et al. Seismic detection of the lunar core [J]. Science, 2011, 331(6015): 309–312.

[48] MORARD G, BOUCHET J, RIVOLDINI A, et al. Liquid properties in the Fe-FeS system under moderate pressure: tool box to model small planetary cores [J]. American Mineralogist, 2018, 103: 1770–1779.

[49] JING Z C, WANG Y B, KONO Y, et al. Sound velocity of Fe-S liquids at high pressure: implications for the Moon's molten outer core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 396: 78–87.

[50] CHI H, DASGUPTA R, DUNCAN M S, et al. Partitioning of carbon between Fe-rich alloy melt and silicate melt in a magma ocean: implications for the abundance and origin of volatiles in Earth, Mars, and the Moon [J]. Geochimica et Cosmochimica

Acta, 2014, 139: 447–471.

[51] RIGHTER K, GO B M, PANDO K A, et al. Phase equilibria of a low S and C lunar core: implications for an early lunar dynamo and physical state of the current core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2017, 463: 323–332.

[52] RIGHTER K, DRAKE M J. Core formation in Earth's Moon, Mars, and Vesta [J]. Icarus, 1996, 124(2): 513–529.

[53] NEWSOM H E, DRAKE M J. Experimental investigation of the partitioning of phosphorus between metal and silicate phases: implications for the Earth, Moon, and Eucrite parent body [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(1): 93–100.

[54] CHANTEL J, JING Z C, XU M, et al. Pressure dependence of the liquidus and solidus temperatures in the Fe-P binary system determined by *in situ* ultrasonics: implications to the solidification of Fe-P liquids in planetary cores [J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 2018, 123(5): 1113–1124.

[55] MININ D A, SHATSKIY A F, LITASOV K D, et al. The Fe-Fe_2P phase diagram at 6 GPa [J]. High Pressure Research, 2019, 39(1): 50–68.

[56] CHEN B, GAO L, FUNAKOSHI K, et al. Thermal expansion of iron-rich alloys and implications for the Earth's core [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(22): 9162–9167.

[57] TSUJINO N, NISHIHARA Y, NAKAJIMA Y, et al. Equation of state of γ-Fe: reference density for planetary cores [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 375: 244–253.

[58] FISCHER R A, CAMPBELL A J, CARACAS R, et al. Equations of state in the Fe-FeSi system at high pressures and temperatures [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2014, 119(4): 2810–2827.

Compressibility of FeNiP under High Pressure

HE Xuejing[1,2], KAGI Hiroyuki[2], QIN Shan[1], WU Xiang[3]

(1. *Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution*, *MOE*, *School of Earth and Space Sciences*, *Peking University*, *Beijing* 100871, *China*;
2. *Geochemical Research Center*, *School of Science*, *The University of Tokyo*, *Tokyo 113-0033*, *Japan*;
3. *State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources*, *China University of Geosciences*, *Wuhan* 430074, *China*)

Abstract: Compressibility of FeNiP ($P\bar{6}2m$) has been studied up to 23.4 GPa by using diamond anvil cells (DAC) combined with *in situ* synchrotron X-ray diffraction (XRD) at room temperature. FeNiP remains the hexagonal structure at experimental pressure range. The pressure-volume (p-V) data has been fitted by the Birch-Murnaghan (B-M) equation of state, yielding K_0 = 153(2) GPa, K_0' = 5.7(2), V_0 = 101.6(1) Å^3 or K_0 = 167(1) GPa, K_0' = 4.0 (fixed), V_0 = 101.5(1) Å^3. FeNiP has smaller bulk modulus than Fe_2P, and shows analogous axial compressibility to Ni_2P. This might result from nickel's doping effect on elastic properties of $(Fe,Ni)_2P$. The densities of FeNiP, Fe_2P, Fe_3P, $Fe_{2.15}Ni_{0.85}P$ and Fe_3S have been estimated under the pressure-temperature conditions commensurate to the Moon's outer core. The comparison shows that the doping of nickel could make $(Fe,Ni)_2P$ and $(Fe,Ni)_3P$'s density approaching that of the Moon's outer core.

Keywords: FeNiP; diamond anvil cell; X-ray diffraction; Moon; outer core