

文章编号: 1000-4734(2020)02-0183-08

含水林伍德石红外光谱温压效应理论计算

余天成¹, 杨华², 蒋佳俊², 张飞武^{2,3*}

(1. 苏州科技大学 数理学院 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 江苏 苏州 215009; 2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 中国科学院 地质与地球物理研究所 地球与行星物理重点实验室, 北京 100029)

摘要: 红外光谱测量是地球物理研究矿物中含水的主要实验方法之一, 目前已经有大量实验对其进行过相应报道, 但是在理论计算方面, 还没有关于温度效应的直接计算。本文尝试使用晶格动力学理论计算方法计算了 0.1 ~ 20 GPa 和 300 ~ 2000 K 温压条件下的含水林伍德石的红外吸收谱, 并分别计算模拟了含水量为 0.2%、1.6% 和 3.3% 的 3 种不同含水量体系。通过设计 Mg 空位含水机制 $[V_{Mg}^{''}+2H^+]$ 、Mg-Si 反位含水机制 $[Mg_{Si}^{''}+2H^+]$ 和 Si 空位含水机制 $[V_{Si}^{''''}+4H^+]$ 3 种含水机制, 我们发现, $[V_{Mg}^{''}+2H^+]$ 含水机制在实验考虑的温压条件下的红外吸收谱均形成主峰, 相比另外 2 种机制, 反位机制 $[Mg_{Si}^{''}+2H^+]$ 最不稳定, 并且在 0.2% 下红外光谱十分微弱。随着压力增加, $[V_{Mg}^{''}+2H^+]$ 和 $[V_{Si}^{''''}+4H^+]$ 含水机制的红外吸收谱频率的温度效应逐渐减弱, 这一点与高温高压实验中发现的 18.4 GPa 下温度变化对含水林伍德石红外光谱的影响不明显的结论基本一致。

关键词: 红外光谱; 林伍德石; 高温高压; 理论地球化学; GULP

中图分类号: P592.2; P597.2

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.107

第一作者: 余天成, 男, 1994 年生, 硕士研究生, 从事光学研究. E-mail: 875270988@qq.com

Theoretical calculations of infrared spectra of hydrous Ringwoodite under high temperature and high pressure

YU Tian-cheng¹, YANG Hua², JIANG Jia-jun², ZHANG Fei-wu^{2,3*}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, Ψusts Institute & School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Key Laboratory of Earth and Planetary Physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Infrared spectroscopy (IR) is one of the main experimental methods for geophysical researching on the hydrous property of minerals. Till now, a large number of the relevant experimental researches have been reported. However, there are no direct theoretical calculations of the temperature effect on infrared spectra of hydrous minerals. In this paper, the theoretical calculation method of lattice dynamics was employed to have respectively calculated the infrared absorption spectra of hydrous Ringwoodite under conditions of temperatures varying from 300 k to 2000 k and pressures varying from 0.1 GPa to 20 GPa for three simulated different hydrothermal systems with water contents of 0.2 wt.%, 1.6 wt.%, and 3.3 wt.%, respectively. Based on calculated results by using three modeled mechanisms including the Mg vacancy hydrous mechanism $[V_{Mg}^{''}+2H^+]$, the Mg-Si disorder hydrous mechanism $[Mg_{Si}^{''}+2H^+]$, and the Si vacancy hydrous mechanism $[V_{Si}^{''''}+4H^+]$, we have found that the Mg vacancy hydrous mechanism $[V_{Mg}^{''}+2H^+]$ can be used to explain the formation of main peaks in the infrared absorption spectra of hydrous Ringwoodite under all of our simulated temperature and pressure conditions. We also have found that the Mg-Si disorder hydrous mechanism $[Mg_{Si}^{''}+2H^+]$ is much more unsuitable than

收稿日期: 2019-01-03

基金项目: 江苏省“十三五”重点学科建设项目(编号: 20168765); 国家自然科学基金项目(批准号: 41773057); 中组部“千人计划”青年项目; 中国科学院“百人计划”启动项目; 中国科学院地质与地球物理研究所地球与行星物理重点实验室开放课题项目(编号: DQXX201702)

*通讯作者, E-mail: zhangfeiwu@vip.gyg.ac.cn

other two mechanisms to be used to explain the formation of main peaks in the infrared absorption spectra of hydrous Ringwoodite, as the infrared spectra intensity is very weak for the specific low water content (0.2 wt%) system. With the increase of pressures, the temperature effect on infrared spectra of hydrous Ringwoodite calculated by using the $[V_{Mg}^{II}+2H]$ and $[V_{Si}^{IV}+4H]$ mechanisms is gradually decreased. This is basically consistent with the conclusion that the variation of temperatures is not obviously influenced on the infrared spectra of the hydrous Ringwoodite at pressure of 18.4 GPa based on data of high temperature and high pressure experiments.

Keywords: Infrared spectroscopy; Ringwoodite; high temperature and high pressure; theoretical geochemistry; GULP

在地球内部，水主要以结构水(羟基)的形式存在于地幔名义上无水矿物 (nominally anhydrous minerals, NAMs) 中^[1]。其中位于 410 ~ 660 km 的地幔过渡带是地球内部最重要的储水层，最大储水能力可以达到 3%^[2-3]，林伍德石是过渡带的主要矿物^[4]。Kohlstedt 等^[5]采用水热退火法研究表明林伍德石可以储存约 2.7%的水，Katayama 等^[6]采用二次离子质谱(SIMS)和红外光谱法研究显示在林伍德石中的最大储水能力只有 2%。这些水会极大地影响林伍德石的物理和化学性质，包括弹性性质，热膨胀以及电导率等^[7-9]。因此对于林伍德石含水机制的研究对于理解转换带的物理化学环境有着重要的意义。

林伍德石 (γ - Mg_2SiO_4)，立方晶系，空间群为 $Fd\bar{3}m$ ，其晶体结构包含了 2 类原子层：其中 1 层是由正八面体 MgO_6 和正四面体 SiO_4 构成的 OT 层，另 1 层是由正八面体 MgO_6 单独构成的 O 层四面体，O 层中还有一些空的正八面体 (图 1)。林伍德石晶格中 Mg 和 Si 分别占据着正八面体的 B 位置和正四面体中心位置。O 原子是最密堆积在 Mg 和 Si 的周围。

林伍德石晶格中通常存在着各种晶格点缺陷，H 原子进入晶格点缺陷位与晶格中的 O 原子结合以羟基(OH)的形式存在于矿物晶格中。林伍德石中通常有 3 种 OH 赋存机制(图 2)：第 1 种是 Mg 空位机制，

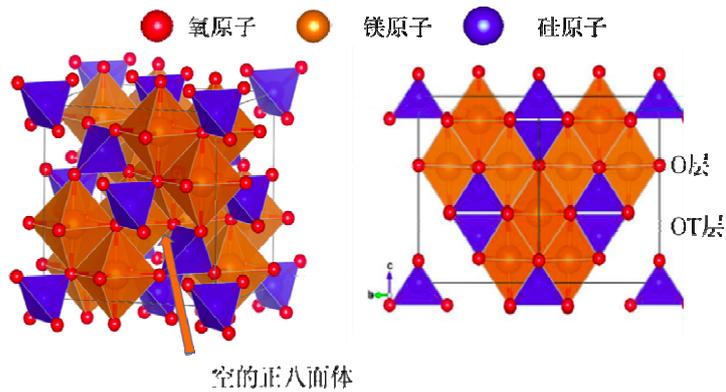


图 1 林伍德石 (γ - Mg_2SiO_4)晶格结构
Fig. 1. The crystal structure of Ringwoodite (γ - Mg_2SiO_4).

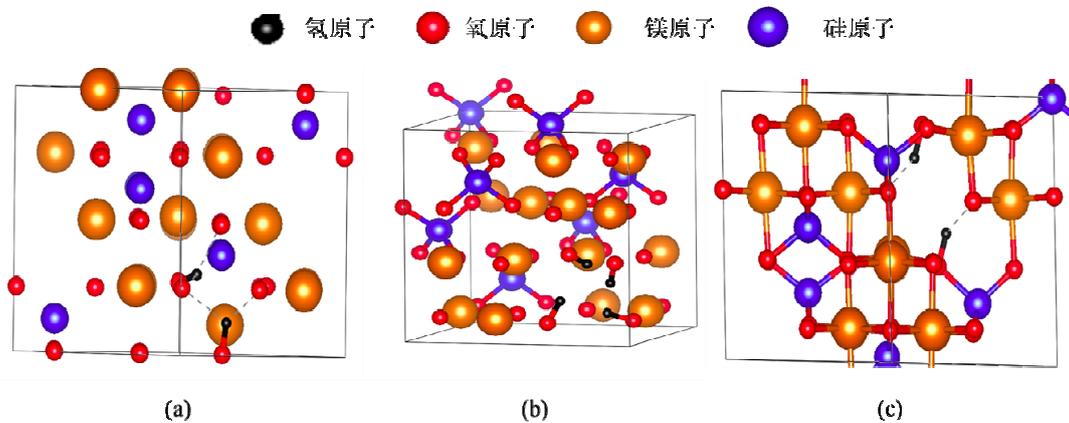


图 2 (a)反位机制 $[Mg_{Si}^{II}+2H]$; (b) Si 空位机制 $[V_{Si}^{IV}+4H]$; (c)Mg 空位机制 $[V_{Mg}^{II}+2H]$
Fig. 2. (a) The disorder mechanism $[Mg_{Si}^{II}+2H]$; (b) The Si vacancy mechanism $[V_{Si}^{IV}+4H]$; (c) The Mg vacancy mechanism $[V_{Mg}^{II}+2H]$.

为了保持晶格体系的电中性, 1 个 Mg 空位可在其周围的 2 个 O 上分别复合 H, 形成 Mg 空位机制 $[V_{Mg}^{''}+2H]$; 第 2 种是反位机制 $[Mg_{Si}^{''}+2H]$, 当 1 个 Mg 原子替代 1 个 Si 原子后, H 可以与 Mg 周围的 2 个 O 成键; 第 3 种是 Si 空位机制 $[V_{Si}^{''''}+4H]$, 即 1 个 Si 空位周围的 4 个 O 上分别可结合 1 个 H。我们采用了 VINK^[10]标注法来对这些缺陷机制进行描述, 其中 (·) 代表 1 个正电荷, (′) 表示 1 个负电荷。Kudoh 等^[11]通过高温高压实验观察人工合成的林伍德石, 发现林伍德石具有很小比例的反位机制。Ye 等^[12]通过实验测量林伍德石体积和含水量的变化关系, 得出在含水量小于 2% 的林伍德石中 Mg 空位机制是起着绝对的主导作用, 在含水量高于 2% 时会更倾向于 Si 空位机制。Panero 等^[13]通过第一性原理计算发现林伍德石含水量在 2.4% 附近时, $[V_{Mg}^{''}+2H]$ 、 $[Mg_{Si}^{''}+2H]$ 、 $[V_{Si}^{''''}+4H]$ 的机制占比为 64:10:25。

红外光谱测量是研究名义上无水矿物中结构水的有效手段。Pérez 等^[14]通过高压实验测量了 0 ~ 30 GPa 下人工合成的含水量为 1.7% 的林伍德石的红外吸收谱, 发现林伍德石在 2200 ~ 4000 cm^{-1} 范围内具有 1 个非常宽的吸收峰, 其中最主要的位置是在 3150 cm^{-1} , 其次在 2450 cm^{-1} 处具有 1 个小型的双峰, 在 3800 cm^{-1} 处也呈现出 1 个吸收峰。随着压力升高, 由于林伍德石的相变导致红外吸收峰逐渐消失。他们从 O-O 的距离推断 3150 cm^{-1} 吸收峰源于 Si 空位机制, 而 3679 cm^{-1} 吸收峰源于 Mg 空位机制。Purevjav 等^[15]用氢同位素实验测量了 1300°C 和 18 GPa 下的林伍德石粉末, 发现在此温压条件下氘主要是通过 Mg/Fe 空位机制进入林伍德石晶格, 而 Si 位置却没有明显的氢同位素痕迹。Panero 等^[16]通过红外光谱分析研究认为, Mg 空位机制中 OH 的红外吸收峰可能位于 3100 cm^{-1} 、3270 cm^{-1} 以及 2654 cm^{-1} , Si 空位机制处于 3640 cm^{-1} , 反位机制处于 2800 cm^{-1} 。Yang 等^[17]通过高温高压实验研究认为在 25 °C 时, 随着压力升高林伍德石中 OH 的吸收峰会朝向低频方向移动, 在 18.4 GPa 下发现温度的变化对含水林伍德石红外光谱影响比较微弱。

另外 Li 等^[18]通过第一性原理方法计算了含水林伍德石中不同含水机制对应的红外吸收峰, 发现 $[V_{Mg}^{''}+2H]$ 机制的红外频率在 2440 cm^{-1} 附近, $[V_{Si}^{''''}+4H]$ 机制在 3900 cm^{-1} 附近, 此外还计算了两个 Mg 处于不同位置时的几种双 Mg 空位机制 $[2V_{Mg}^{''}+4H]$ 的红外频率, 分别在 2000 cm^{-1} 以及 2800 cm^{-1} 附近。Blanchard 团队^[19]也通过第一性原理计算了含水林伍德石在 0 GPa 和 20 GPa 压力条件下的红外频率, 他们发现在 0 GPa 下, $[V_{Mg}^{''}+2H]$ 机制处于 2750 cm^{-1} 附近, $[V_{Si}^{''''}+4H]$ 机制在 3500 ~ 3750 cm^{-1} 。而反位机制 $[Mg_{Si}^{''}+2H]$ 的位置在 3165 cm^{-1} 和 3323 cm^{-1} 附近。Blanchard 等^[20]在早期还使用经典原子模拟技术计算出 $[V_{Mg}^{''}+2H]$ 、 $[V_{Si}^{''''}+4H]$ 、 $[Mg_{Si}^{''}+2H]$ 的红外吸收频率分别在 3370 cm^{-1} 、3796 cm^{-1} 、3739 cm^{-1} 附近。

理论计算模拟 $[V_{Si}^{''''}+4H]$ 机制下的红外吸收峰位置与实验结果比较接近, 但是关于 3150 cm^{-1} 主峰处的位置目前还没有得到理想的计算模拟结果。关于含水林伍德石红外吸收峰的研究还没有较为统一的认识, 特别是对不同温压条件下的红外吸收谱可能表现出一定的变化趋势的认识也不足。本文采用经验势模拟技术通过对含水林伍德石的矿物晶格开展基于原子水平的晶格动力学计算研究, 模拟其在不同温压下各种含水机制的红外吸收光谱, 并探索温度和压力对红外吸收谱的影响。

1 计算方法

经典原子经验势模拟技术软件包 GULP (General Utility Lattice Program) 是基于波恩固体模型通过原子坐标来描述整个系统的能量体系^[21], 并通过原子间的势参数来描述各种不同种类的力场。本文中使用的势参数是通过 shell 方法来描述 O 原子 (势参数列于表 1)^[22-24]。这些参数最初是为研究氧化物开发的, 但目前已经广泛且成功地运用于模拟各种阳离子配位环境下的一系列材料^[25]。所采用的势参数在橄榄石和瓦兹力石的模拟研究中都取得了与实验吻合较好的计算结果^[26]。

氧离子的最外层电子云易受到周围离子影响从而产生变形, 由 Dick 和 Overhauser 提出的壳模型 (shell 方法) 可定量描述 O 离子极化。壳模型使用 core (原子核及内层电子包括全部质量) 以及容易极化的电子云外层壳 shell (带负电荷), core 和 shell 之间是库伦相互作用以及近程排斥作用其形式如 $K(r-r_0)/2$, 其中 r 和 r_0 代表的是氧原子核和电子云外壳的中心位置。

我们主要采取 3 种势来描述整个晶格的力场, 分别是 Morse、Buckingham 和 Threebody 势。Morse 势形式为公式(1), 其中 D 代表 OH 的键能其值为 7.0525 eV, r_0 代表键长, a 是实验拟合而成的伸缩振动模式。Morse 势的作用范围为 0~0.13 nm, 描述的是羟基 OH 中短程相互作用^[26]。Buckingham 势形式为公式(2), 其主要是用来描述长程相互作用, 其作用范围为 0~1 nm。最后我们需要 Threebody 势来描述 O-Si-O 三体之间的相互作用, 其形式为 $U_{ijk} = \frac{1}{2(\theta - \theta_0)}$ 这里 θ_0 表示的是 Si 原子在三角形平面所张的角度。在 GULP 中计算声子的 OH 伸缩模式是通过计算 1 个二阶偏导数来实现, 其形式为公式(3), 其中 U 是晶格的能量, $m_i m_j$ 是不同离子的质量, α 和 β 是格矢之间的夹角。 D 是力学常数的动态矩阵。每一种频率可由公式(4)来表示, ω^2 是力学矩阵的特征值。 ϵ 为介电常数。GULP 通过 $D_{\alpha\beta}$ 、向量 q 和电荷 $\delta_{\alpha\beta}$,

由公式(5)可以计算静态三阶对角介电常数矩阵。高频介电常数 $\epsilon_{\alpha\beta}(\infty)$ 和静态介电常数表达式相似, 除二阶导数矩阵外, 还包括模型中所有 shell 的迪卡尔坐标。这样其他光波频率下的介电函数也可以直接计算。通过公式(6), 可对每一个共振模式的共振强度 Ω 晶系计算进而可以得到吸收光谱^[27]。

$$U_{ij}^{Morse} = D \exp[1 - \exp(-a(r - r_0))]^2 - 1 \quad (1)$$

$$\phi_{ij}(r) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - c/r_{ij}^6 \quad (2)$$

$$D_{i\alpha j\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial \beta} \right) \quad (3)$$

$$D\epsilon = \omega^2 \epsilon \quad (4)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta}^0 = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{v} (q U_{\alpha\beta}^1 q) \quad (5)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega_f) = \epsilon_{\alpha\beta}(\infty) + \frac{4}{v} \sum_{m=1}^4 \frac{\Omega_{\alpha\beta}^m}{(\omega_m^2 - \omega_f^2)} \quad (6)$$

我们分别计算了 1 个原胞和 $2 \times 2 \times 2$ 超胞下不同含水量的含水林伍德石, 其中 1 个原胞中 $[V_{Mg}^n + 2H]$ 、 $[Mg_{Si}^n + 2H]$ 和 $[V_{Si}^m + 4H]$ 的含水量分别为 1.6%、1.6% 和 3.3%; $2 \times 2 \times 2$ 超胞中, 3 种机制的含水量均为 0.2%。在低含水量的超胞晶格动力学自由能及声子谱计算中, 我们仅选取了 Gamma 点计算, 而在高含水量的原胞计算中, 经测试 $3 \times 3 \times 3$ 的布里渊区 k 点取样, 可以达到很好的能量收敛。

2 计算结果及讨论

由于 Mg 空位在林伍德石正八面体的中心, 因此针对 Mg 空位机制, 我们设计了 4 种 H 与 O 结合的方式(图 3)。图 3a 表示的是 Mg 空位所在的正八面体中 2 个相邻的 O 分别与 H 成键, OH 指向 Mg

表 1 林伍德石的 shell 模型势参数

Table 1. Parameters of the potential models used in this study

Ions	Core	Shell	Core-shell spring/(eV·nm ⁻²)
Mg	2		
Si	4		
O ²⁻	0.84819	-2.84819	0.7492038
O ^{1.4-}	-1.4260		
H	0.4260		

Buckingham势模型			
键型	A/eV	ρ /nm	C/(eV·nm ⁻⁶)
Si-O ²⁻	1283.907	0.032052	10.66158×10 ⁻⁶
Si-O ^{1.4-}	983.556	0.032052	10.66158×10 ⁻⁶
O ²⁻ -O ²⁻	22764	0.0149	27.88×10 ⁻⁶
O ²⁻ -O ^{1.4-}	22764	0.0149	27.88×10 ⁻⁶
O ^{1.4-} -O ^{1.4-}	22764	0.0149	27.88×10 ⁻⁶
H-O ²⁻	311.97	0.025	0
H-O ^{1.4-}	311.97	0.025	0
Mg-O ²⁻	1428.5	0.029453	0
Mg-O ^{1.4-}	1060.5	0.029453	0

Morse势模型			
键型	D/eV	a /nm ⁻¹	r_0 /nm
H-O ^{1.4-}	7.0525	0.203	0.09485

Threebody势模型		
键型	k /(eV·rad ⁻²)	θ /°
O ²⁻ -Si-O ²⁻	2.09724	109.47
O ^{1.4-} -Si-O ²⁻	2.09724	109.47
O ^{1.4-} -Si-O ^{1.4-}	2.09724	109.47

空位中心, 与图 3a 不同的是图 3b 表示 2 个相对位置的 O 与 H 成键并指向 Mg 空位。图 3c 中 Mg 空位正八面体中其中 1 个 O 与 H 成键并指向 Mg 空位, 另外 1 个 OH 指向邻近的 1 个空的正八面体。图 3d 表示 2 个 OH 都指向附近的空的正八面体。我们发现这 4 种 H 的赋存机制中, 图 3b 所示对位指向 Mg 空位的赋存机制具有最小的缺陷性形成能, 最为稳定。图 3 所示为优化后的 4 种赋存机制, 而对于 Si 空位机制和反位机制, 由于 Si 所在的正四面体具有高对称性, 因此这两种机制都只有 1 种 H 的赋存方式 (图 2)。

我们在 0.1 ~ 20 GPa 和 300 ~ 2000 K 温压条件下, 计算得到了含水林伍德石中不同含水机制对应的红外频率, 计算结果列于表 2 和表 3。其中表 2 为低含水量 0.2% 的红外频率, 表 3 为较高含水量 1.6% ~ 3.3% 的红外频率。从两表对比中能够发现: 1) $[V_{Mg}^{\square}+2H]$ 、 $[V_{Si}^{\square}+4H]$ 和 $[Mg_{Si}^{\square}+2H]$ 3 种机制在不同温压条件下的红外频率大致在 3300 ~ 3800 cm^{-1} 范围内, 分别分布在 3400 cm^{-1} 、3700 cm^{-1} 和 3650 cm^{-1} 附近, 其它位置没有发现明显峰值; 2) Si 空位机制的红外谱频率相对含水量变化比较稳定, 也就是说含水林伍德石含水量的变化对 Si 空位附近的 OH 红外振动频率没有显著影响; 3) 反位机制比较复杂, 不能从含水林伍德石含水量的变化中发现明显变化规律; 4) 当温度在 300 K 和 900 K 下含水量从 0.2% 到 1.6%, 含水林伍德石从 0.2% 到 1.6%, OH 红外振动频率大约升高 30 cm^{-1} , 而温度在 2000 K 时 OH 红外振动频率会升高 70 cm^{-1} 左右。

我们计算了含水林伍德石在不同温压条件下的吸收谱, 发现在各种含水机制下红外吸收峰主要位于 3300 ~ 4000 cm^{-1} 范围内。考虑到含水林伍德石的含水量的实验值是在 2.6% 附近, 因此我们着重分析含水量在 1.6%、3.3% 含水林伍德石红外吸收谱 (图 4)。图 4 纵坐标采用介电常数虚部的相对强度值来

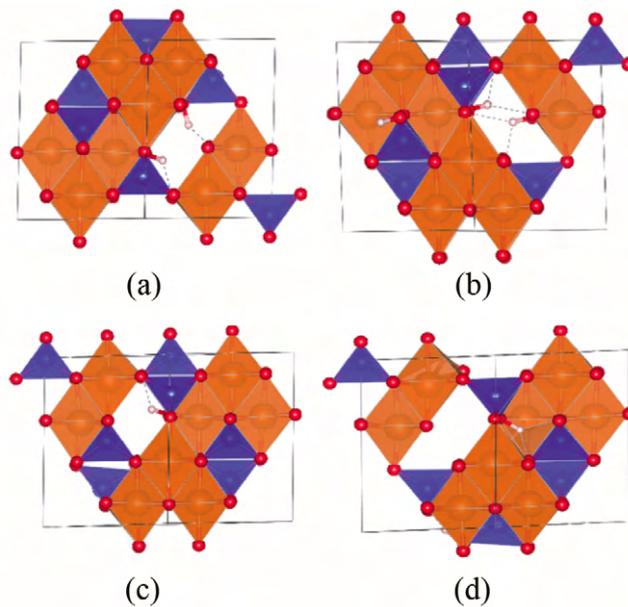


图 3 (a) 2 个邻位 OH 指向 Mg 空位; (b) 2 个对位 OH 指向 Mg 空位; (c) 1 个 OH 指向 Mg 空位, 另 1 个 OH 不指向 Mg 空位; (d) 2 个 OH 都不指向 Mg 空位

Fig. 3. (a) Two adjacent OH anions pointing to the Mg vacancy; (b) Two opposite OH anions pointing to the Mg vacancy; (c) One OH anion pointing to the Mg vacancy, another OH anion away from the Mg vacancy; (d) Both two OH anions away from the Mg vacancy (d).

表 2 不同温压条件下低含水量 (0.2%) 的含水林伍德石中各种含水机制对应的红外振动频率 (cm^{-1})

Table 2. The infrared vibration frequencies (cm^{-1}) of hydrous Ringwoodite with low water content (0.2%) at different temperatures and pressures

p/GPa	$[V_{Mg}^{\square}+2H]$	$[V_{Si}^{\square}+4H]$	$[Mg_{Si}^{\square}+2H]$
	300 K		
0.1	3419 3433	3696 3713 3764 3681	3602 3637
10	3400 3416	3690 3690 3719 3684	3621 3652
20	3388 3407	3673 3717 3775 3661	3637 3659
900 K			
0.1	3425 3439	3699 3700 3744 3697	3597 3634
10	3403 3419	3690 3690 3722 3685	3616 3650
20	3390 3409	3703 3714 3739 3703	3491 3533
2000 K			
0.1	3442 3454	3708 3718 3781 3708	3586 3626
10	3412 3427	3693 3693 3730 3689	3608 3643
20	3395 3413	3688 3688 3712 3682	3603 3641

表示光吸收强度。从图 4 中能够分析得出以下结论：1) $[V_{Mg}^v+2H]$ 的吸收峰相对于其余含水机制有最高的峰值；2) $[V_{Mg}^v+2H]$ 和 $[V_{Si}^m+4H]$ 2 种机制的吸收峰都会各自形成 1 个峰，这是由于 Mg 空位机制下 OH 的 2 个红外频率和 Si 空位机制下 OH 的 4 个红外频率都十分接近，使得峰值都大致在同一位置，但与此有些不同的是 $[Mg_{Si}^n+2H]$ 在特定温压条件 (300 K, 10 GPa; 900 K, 0.1 GPa; 900 K, 10 GPa; 900 K, 20 GPa; 2000 K, 20 GPa) 下表现出峰值分裂的现象；3) $[V_{Mg}^v+2H]$ 机制下的 OH 红外频率对于温压变化的敏感程度明显要高于另外 2 种机制：在相同压力条件下峰值位置会随着温度的升高而朝向高频方向移动，并且在低压下这种变化趋势会愈发明显；在相同温度条件下峰值位置随压力升高会朝向低频方向移动，并且在高温下这种变化越加明显。在高压 (20 GPa) 下峰值的变化程度要明显小于其余两个压力 (10 GPa、0.1 GPa) 的情况，这点与 Yang 等^[17] 的高温高压实验在 18.4 GPa 下所得的含水林伍德石红外光谱图的趋势相同；4) 不同于 $[V_{Mg}^v+2H]$ ， $[V_{Si}^m+4H]$ 表现出独特的稳定性，即峰值所处的频率位置随温压变化均不太明显，原因可能是由于 Si 所在的正四面体比 Mg 所在的正八面体要稳定。换句话说 Si 正四面体的体积随温压变化效应没有 Mg 正八面体强；5) 对于反位机制 $[Mg_{Si}^n+2H]$ ，由于此机制是由 Mg 占据了 Si 形成的缺陷，因而处于 1 个正四面体环境下，其峰值频率位置随温压的变化敏感程度 $[V_{Si}^m+4H]$ 要略大一些，但又没有 $[V_{Mg}^v+2H]$ 那样明显。随着温压条件的变化该机制所呈现出的峰值分裂现象表明反位机制下含水林伍德石的红外吸收谱对温压变化比较敏感。

表 3 不同温压条件下高含水量林伍德石的中各种含水机制对应的红外振动频率 (cm^{-1})，其中硅空位 (3.3%)、镁空位 (1.6%) 和反位机制 (1.6%)

Table 3. The infrared vibration frequencies (cm^{-1}) of hydrous Ringwoodite with high water contents at different temperatures and pressures, using the Si vacancy mechanism (3.3%), the Mg vacancy mechanism (1.6%), and the Mg-Si disorder mechanism (1.6%), respectively

p/GPa	$[V_{Mg}^v+2H]$	$[V_{Si}^m+4H]$	$[Mg_{Si}^n+2H]$
300 K			
0.1	3441 3453	36913694 3696 3735	3615 3636
10	3421 3435	3679 3684 3687 3714	3621 3643
20	3409 3424	3677 3683 3686 3700	3625 3648
900 K			
0.1	3455 3468	3695 3697 3700 3742	3612 3632
10	3428 3442	3682 3684 3686 3718	3618 3640
20	3414 3429	3677 3683 3683 3702	3521 3723
2000 K			
0.1	3525 3537	37063707 3709 3758	3606 3625
10	3484 3498	3687 3690 3692 3728	3615 3637
20	3427 3441	3678 3683 3685 3708	3596 3623

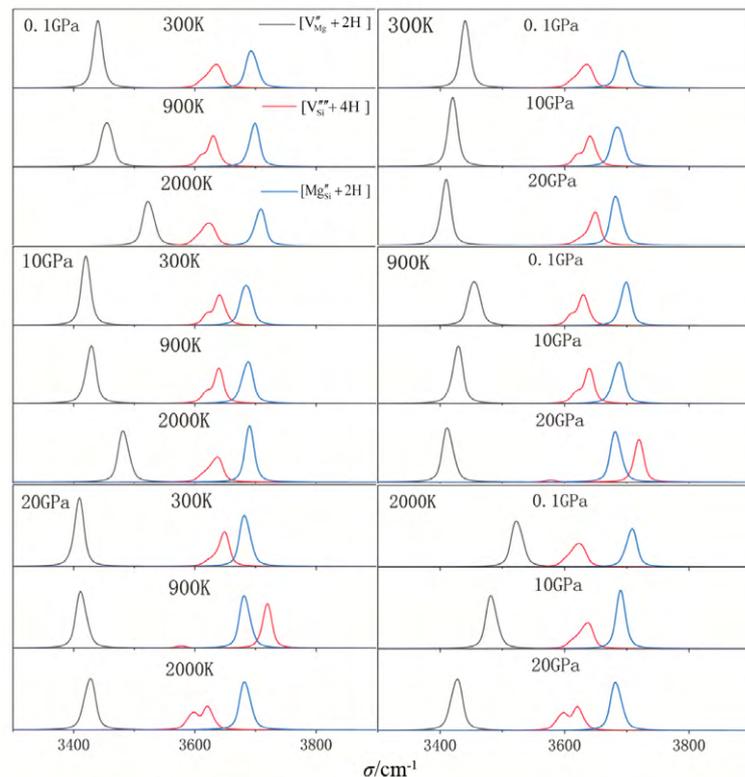


图 4 不同温压条件下含水林伍德石的红外光谱图，纵坐标是介电常数虚部的相对大小

Fig. 4. The infrared spectra for hydrous Ringwoodite at the different temperatures and pressures (The y-axis refers relative values of the imaginary parts of dielectric constant).

Si 空位机制的 OH 红外振动频率比较稳定, 随温度和压力变化的情况都不是特别明显。Mg-Si 反位机制下的 OH 红外振动频率分别随温度以及压力的变化未呈现出明显的正负相关性。而与这两者不同的是 Mg 空位机制下含水林伍德石的 OH 红外振动频率随温度表现出正相关性, 随压力表现出负相关性。表 4 和表 5 中我们分别估算了高含水量(1.6%)和低含水量(0.2%)下 Mg 空位机制含水林伍德石 OH 红外振动频率随温度和压力的变化率。从表中可以看出 300 K 及 2000 K 下含水量为 1.6%含水林伍德石的 OH 红外振动频率随压力变化率($\partial\sigma/\partial P$)分别为 $-1.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 和 $-4.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。比较表 4 和表 5 我们还发现随着含水量增加, 该变化率明显增加。与 Pérez 等^[14]的实验结果 ($-12.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) 和杨等^[17]的实验结果 ($-12.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) 相比, 我们的理论模拟结果与实验值具有相同的变化趋势但变化率偏小, 这可能一方面与我们所选取的势参数有关, 另一方面可能是由于含水量不同而造成的。从我们计算得出的红外光谱随温度变化率($\partial\sigma/\partial T$)可以看出, 含水林伍德石的 OH 红外振动频率随温度表现出正相关性且随着压力的增加或者含水量的减少, 温度对红外光谱的影响逐渐减弱。Mg 空位机制所对应的吸收峰位置随温压变化所表现出的变化规律与实验中测得的含水林伍德石的红外吸收主峰 (3150 cm^{-1}) 变化规律一致, 因此我们推断该主峰 (3150 cm^{-1}) 对应于 Mg 空位含水机制。而实验测量的随温压变化相对比较稳定的 $3600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 的峰值对应于 Si 空位含水机制。

在地幔过渡带中的林伍德石富含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等其他 2 价、3 价离子, 这些离子的存在会影响矿物晶格环境进而改变含水林伍德石红外吸收峰的位置。另外, 关于含水林伍德石红外谱的宽吸收峰的原因还可能是由于多种含水机制的共同所造成, 例如 Mg-Si 双反位机制 [$\text{V}_{\text{Mg}}'' + \text{Mg}_{\text{Si}}\ddot{\cdot} + \text{Si}_{\text{Mg}}'' + 2\text{H}^*$] 也可能是导致红外光谱变宽的原因之一^[29]。从前人的实验和理论计算结果来看, 3 种含水机制对应的吸收峰很复杂, 如 Pérez^[14]认为 Si 空位机制处于主峰处, 而 Panero^[16]认为 Mg 空位机制处于主峰处, 他们的结论相反。Li^[18]和 Blanchard^[19]的理论计算发现的红外吸收峰位置比较接近, Mg 空位机制对应的吸收峰在 3000 cm^{-1} 以下 (2750 cm^{-1} 附近) Si 空位机制对应的吸收峰在 3500 cm^{-1} 以上 ($3500 \sim 3750 \text{ cm}^{-1}$), 而反位机制所对应的吸收峰处于 $3100 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ (3165 cm^{-1} 和 3323 cm^{-1} 附近)。Li 和 Blanchard 都采用的是第一性原理的方法来计算模拟 0K 下含水林伍德石不同含水机制吸收峰的位置, 其结果相对于实验报道的红外吸收峰位置偏低。本文和 Blanchard^[20]采用了基于经验势参数晶格振动的理论方法, 对地幔过渡带条件下含水林伍德石的红外光谱进行的模拟计算一致, 3 种机制在不同温压条件下的红外频率大致在 $3300 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 分别分布在 3400 cm^{-1} 、 3700 cm^{-1} 和 3650 cm^{-1} 附近, 3 种含水机制在红外吸收谱的分布规律与第一性原理结果一致, 但相对于实验结果偏高。本文尝试探索了高温高压下含

表 4 不同温压条件下高含水量(1.6%)Mg 空位机制含水林伍德石的红外光谱频率平均值 (cm^{-1}), 及其随压力 (GPa) 和随温度 (100 K) 的变化率

Table 4. The averaged infrared spectral frequencies of the 1.6% hydrous Ringwoodite calculated under the assumed Mg vacancy mechanism and their variation rates with respective variations of pressures and temperatures

T/K	p/GPa			$\partial\sigma/\partial p$
	0.1	10	20	
300	3447	3428	3416.5	-1.5
900	3461	3435	3421.5	-2.0
2000	3531	3491	3434	-4.9
$\partial\sigma/\partial T$	0.051	0.039	0.01	

表 5 不同温压条件下低含水量下 (0.2%) Mg 空位机制含水林伍德石的红外光谱频率平均值 (cm^{-1}), 及其随压力 (GPa) 和随温度 (100 K) 的变化率

Table 5. The averaged infrared spectral frequencies of the 0.2% hydrous Ringwoodite calculated under the assumed Mg vacancy mechanism and their variation rates with respective variations of pressures and temperatures

T/K	p/GPa			$\partial\sigma/\partial p$
	0.1	10	20	
300	3426	3408	3397	-1.43
900	3432	3411	3399	-1.63
2000	3448	3419.5	3404	-2.02
$\partial\sigma/\partial T$	0.013	0.0069	0.0039	

水林伍德石红外吸收谱及其随温压条件的变化规律,这对高温高压实验研究及地球物理探测等具有一定的理论意义。

致谢:感谢 Julian Gale 教授提供最新版本的 GULP 软件包。

参 考 文 献:

- [1] Bell D R, Rossman G R. Water in earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals [J]. *Science*, 1992, 255(5050): 1391-1397.
- [2] Inoue T, Wada T, Sasaki R, et al. Water partitioning in the Earth's mantle[J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 2010, 183(1/2): 245-251.
- [3] Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie D C. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO₂-H₂O system up to 24 GPa: Implications for the distribution of water in the Earth's mantle[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2000, 182(3): 209-221.
- [4] Ringwood A E, Irifune T. Nature of the 650km seismic discontinuity: implications for mantle dynamics and differentiation[J]. *Nature*, 1988, 331(6152): 131-136.
- [5] Kohlstedt D L, Keppler H, Rubie D C. Solubility of water in the α , β , and γ phases of (Mg, Fe)₂SiO₄[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1996, 123(4): 345-357.
- [6] Katayama, Ikuo. Water solubility in majoritic garnet in subducting oceanic crust[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(22): 2155.
- [7] Huang X, Xu Y, Karato S I. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite[J]. *Nature*, 2005, 434(7034): 746-749.
- [8] Inoue T, Weidner D J, Northrup P A, et al. Elastic properties of hydrous ringwoodite (γ -phase) in Mg₂SiO₄[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1998, 160(1): 107-113.
- [9] Jacobsen S D, Smyth J R, Spetzler H, et al. Sound velocities and elastic constants of iron-bearing hydrous ringwoodite[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2004, 143/144: 47-56.
- [10] Kroger F A, Vink H J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, 5(3): 307-435.
- [11] Kudoh Y, Kuribayashi T, Mizobata H, et al. Structure and cation disorder of hydrous ringwoodite, γ -Mg_{1.89}Si_{0.98}H_{0.30}O₄[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000, 27(7): 474-479.
- [12] Ye Y, Brown D A, Smyth J R, Panero W R, Jacobsen S D, Chang Y Y, et al. Compressibility and thermal expansion of hydrous Ringwoodite with 2.5(3)%H₂O[J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(4): 573-582.
- [13] Panero W R. First principles determination of the structure and elasticity of hydrous ringwoodite[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2010, 115: B03203.
- [14] Pérez E M C, Daniel I, Chervin J C, Dumas P, Bass J D, Inoue T. Synchrotron ir study of hydrous Ringwoodite (γ -Mg₂SiO₄) up to 30 GPa[J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2006, 33(7): 502-510.
- [15] Purevjav N, Okuchi T, Tomioka N, et al. Hydrogen site analysis of hydrous ringwoodite in mantle transition zone by pulsed neutron diffraction[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(19): 6718-6724.
- [16] Panero W R, Smyth J, Pigott J, Liu Z X, Daniel J F. Hydrous Ringwoodite to 5 K and 35 GPa: Multiple hydrogen bonding sites resolved with FTIR spectroscopy[J]. *American Mineralogist*. 2013, 98: 637-642.
- [17] Yang X, Keppler H, Dubrovinsky L, Kurnosov A. In-situ infrared spectra of hydroxyl in wadsleyite and Ringwoodite at high pressure and high temperature[J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(4): 724-729.
- [18] Li L, Brodholt J, Alfè D. Structure and elasticity of hydrous Ringwoodite: a first principle investigation[J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 2009, 177(3): 103-115.
- [19] Blanchard M, Balan E, Wright K. Incorporation of water in iron-free ringwoodite: A first-principles study[J]. *American Mineralogist*, 2009, 94(1): 83-89.
- [20] Blanchard M, Wright K, Gale J D. Atomistic simulation of Mg₂SiO₄ and Mg₂GeO₄ spinels: a new model[J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2005, 32(5/6): 332-338.
- [21] Gale J D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids[J]. *J Chem Soc-Faraday Transactions*, 1997, 93(4): 629-637.
- [22] Catlow C R A. Point Defect and Electronic Properties of Uranium Dioxide[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1977, 353(1675): 533-561.
- [23] Lewis G V, Catlow C R A. Potential models for ionic oxides[J]. *Phys C: Solid State Phys*, 1985, 18: 1149-1161.
- [24] Sanders M J, Leslie M, Catlow C R A. Interatomic potentials for SiO₂[J]. *Chem Soc Chemical Communications*. 1984,19:1271.
- [25] Zhang F, Wright K. Coupled (H⁺, M³⁺) substitutions in forsterite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(20): 5958-5965.
- [26] Walker A M, Demouchy S, Wright K. Computer modelling of the energies and vibrational properties of hydroxyl groups in α - and β -Mg₂SiO₄[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2006, 18(5): 529-543.
- [27] 褚明福, 蒙大, 赖新春, 等. PuO₂ 和 α -Pu₂O₃ 光学性质的经验势模拟[J]. *物理学报*, 2009,58(7): 532-537.
- [28] Smyth J R, Holl C M, Frost D J, Jacobsen S D, Langenhorst F, McCammon C A. Structural systematics of hydrous Ringwoodite and water in Earth's interior[J]. *American Mineralogist*, 2015, 88(10): 1402-1407.
- [29] Grueninger H, Armstrong K, Greim D, et al. Hidden oceans? Unraveling the structure of hydrous defects in the Earth's deep interior[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(30): 10499-10505. DOI: 10.1021/jacs.7b05432.