

· 专题 4: 地球内部挥发分: 分布和效应 ·

## 结构水及 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ 和 REE 等 三价离子对橄榄石高压相变影响的第一性原理研究

靳佳冀, 张飞武\*

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, 贵阳 550002

橄榄石及其高压相(瓦兹利石、林伍德石)是上地幔及转换带的主要组成矿物,地震学研究表明橄榄石、瓦兹利石、林伍德石的一系列相变与地幔转换带中地震波不连续面的形成密切相关,即在转换带 410 km 附近橄榄石相变为瓦兹利石,在 520 km 附近瓦兹利石相变为林伍德石,而林伍德石在 660 km 附近分解为钙钛矿( $\text{MgSiO}_3$ )和铁方镁石。

橄榄石、瓦兹利石和林伍德石都是名义上无水矿物,可以含有一定量以( $\text{OH}^-$ )形式赋存于矿物晶格中的结构水,被认为是上地幔及转换带的主要含水水库。水对地幔矿物的物理和化学性质具有重要影响,水的加入可能会导致矿物晶体结构变形,改变矿物的弹性、熔点、电导率大小和流变强度等。即使少量的水也会影响矿物的相变界面,橄榄石与瓦兹利石之间的水分配差异会导致瓦兹利石相的稳定区域向低压方向扩展(Wood, 1998),从而加宽地幔转换带的宽度。水在上地幔及转换带的储量以及赋存机制一直以来都是地学研究热点之一。

地幔中的微量元素(如  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  等)对橄榄石中水的赋存有着重要影响(Berry *et al.*, 2007)。三价离子在含水橄榄石中主要存在 2 种赋存机制(张飞武等, 2010): (a) 原子半径 Mg 离子的较小的

三价离子(如  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  等)取代 Si 位:  $M'_{\text{Si}} + \text{OH}_{\text{O3}}$ ; (b) 体积较大的三价离子(如  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  等)更易于取代 Mg 位:  $V''_{\text{Mg1}} + M_{\text{Mg2}} + \text{OH}_{\text{O3}}$ 。基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法是元素赋存机制和高压矿物相变研究的重要手段。在本研究工作中,我们开展了以下计算模拟研究工作:

(1) 水和三价离子在橄榄石及其高压相中的赋存机制研究;

(2) 结构水对橄榄石及其高压相相变界限的影响;

(3) 三价离子( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Sc}^{3+}$  等)对橄榄石、瓦兹利石和林伍德石含水能力以及相变界限的影响;

(4) 水含量对橄榄石高压相变以及地幔转换带宽度的影响。

通过对上地幔含水矿物的理论地球化学研究,有助于提高对地幔中微量元素地球化学行为的认识,为上地幔和转换带实际水含量预测以及深入探讨水对地幔转换带结构的影响提供一定的理论指导。

基金项目: 青年千人计划项目(Y5CR064000)

第一作者简介: 靳佳冀(1993-), 男, 研究生, 研究方向: 地幔矿物含水性的理论研究. E-mail: jinjiayi@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者简介: 张飞武(1980-), 男, 研究员, 主要从事理论地球化学和矿物物理的计算研究. E-mail: zhangfeiwu@vip.gyig.ac.cn.