

文章编号: 1000-4734(2022)01-0121-08

下地幔 CaSiO₃ 钙钛矿的稳定性及其 对 LLSVPs 的启示

肖婷婷^{1,2}, 张飞武^{1*}

(1. 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; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: LLSVPs 的成因是当前固体地球科学研究的前沿热点, 对这一成因的认识仍然存在很大的争议。认识 LLSVPs 的成因, 对了解全球地幔对流性质、下地幔热结构以及化学物质的运输和演化等具有重要的科学意义。CaSiO₃ 钙钛矿 (Ca-Pv) 作为下地幔最丰富的矿物之一, 也是近年来学术界关注的热点。Ca-Pv 在下地幔条件下的晶体结构仍然是目前研究的主要问题之一, Ca-Pv 能否与其结构和化学式都相近的含铁布里奇曼石形成固溶体? 本文通过第一性原理地球化学计算, 研究了 Ca-Pv 及固溶体的基态稳定性, 弹性性质和地震波波速特性。研究结果表明, 在 20~120 GPa 压力下, Ca-Pv 最稳定的基态结构为四方结构。基态下 Ca-Pv 的弹性波速值低于 Mg-Pv 约 5%。与非互溶体系相比, $x(\text{Fe})$ 为 0%~10% 的固溶体体系, 引起了 -2%~0% 的剪切波波速负异常; -1.2%~0% 的纵波波速负异常; -0.45~0.15% 的体波速异常。因此, 推测固溶体 Mg_{1-x}yCa_xFe_ySiO₃ 可能作为下地幔 LLSVPs 的候选矿物组分之一。

关键词: 下地幔; CaSiO₃ 钙钛矿; 固溶体; LLSVPs

中图分类号: 574.1

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.108

第一作者: 肖婷婷, 女, 1994 年生, 硕士, 理论地球化学和计算矿物物理. E-mail: xiaotingting@mail.gyig.ac.cn

The stability of calcium silicate perovskite in the lower mantle and its implications for LLSVPs

XIAO Ting-ting^{1,2}, ZHANG Fei-wu^{1*}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The origin and composition of LLSVPs is a currently frontier focus in the solid earth scientific research, but there is still no definitive answer as a lot of controversies remain. Studying the origin of LLSVPs is of essential scientific significance for understanding the properties of global mantle convection, the thermal structure of the lower mantle, and the transportation and evolution of chemical substances. As one of the main minerals in the lower mantle, Calcium silicate perovskite (Ca-Pv) is also the focus of academic attention in recent years. The crystal structure of the Ca-Pv in the lower mantle is still one of the main problems should be currently researched. One current unknown is whether the Ca-Pv and Fe-bearing Mg-Pv could form a solid solution as they have similar structures and chemical formulas. In this paper, the ground state stability, elastic properties and seismic velocity characteristics of the Ca-Pv and the solid solution have been calculated by using the first-principle theoretical geochemical calculation. The results show that the tetragonal structure is the most stable ground state of the Ca-Pv at pressures ranging from 20 GPa to 120 GPa. The elastic wave velocity of the Ca-Pv in the ground state is about 5% lower than that of the Mg-Pv. Compared with the non-miscible system, solid

收稿日期: 2021-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: 41773057; 42050410319)

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

solutions with $x(\text{Fe})$ values varying from 0% to 10% could cause a drop in shear wave velocity (v_s) of -2%—0%, a drop in P wave velocity (v_p) of -1.2%—0%, and a change in body wave velocity (v_b) of -0.45%—0.15%. Therefore, it is inferred that the solid solution of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{SiO}_3$ may be used as one of the candidate mineral components of LLSVPs in the lower mantle.

Keywords: the lower mantle; CaSiO_3 perovskite; solid solution; LLSVPs

下地幔从 660 km 延伸至 2890 km 的深度, 约占地球体积的 65%。因此对于下地幔矿物性质的研究至关重要。只有具有完备的下地幔矿物的物理和化学数据, 我们才能更准确地将地震波波速信息转变成地球内部的成分信息^[1]。下地幔矿物成分组合为约 75% 的布里奇曼石 (Mg-Pv)、约 18% 的铁方镁石以及约 7% 的 CaSiO_3 钙钛矿 (Ca-Pv)。对下地幔较为丰富的布里奇曼石和铁方镁石的研究十分广泛^[1-2], 而对于 Ca-Pv 的研究则相对较少。

由于 Ca-Pv 是过渡带和下地幔中最重要的矿物相之一^[3-4], 它占据标准地幔岩 (pyrolite) 的 7%~10%^[5-6], 占据洋中脊玄武岩 (MORB) 的 30%^[4,7-8]。因此关于 Ca-Pv 的研究对于进一步了解下地幔非常重要。下地幔压力条件下 Ca-Pv 可能存在的结构形式, 如图 1 所示, (a) 立方结构 ($Pm\bar{3}m$), (b) 四方结构 ($I4mcm$), (c) 斜方结构 ($Pbnm$)。

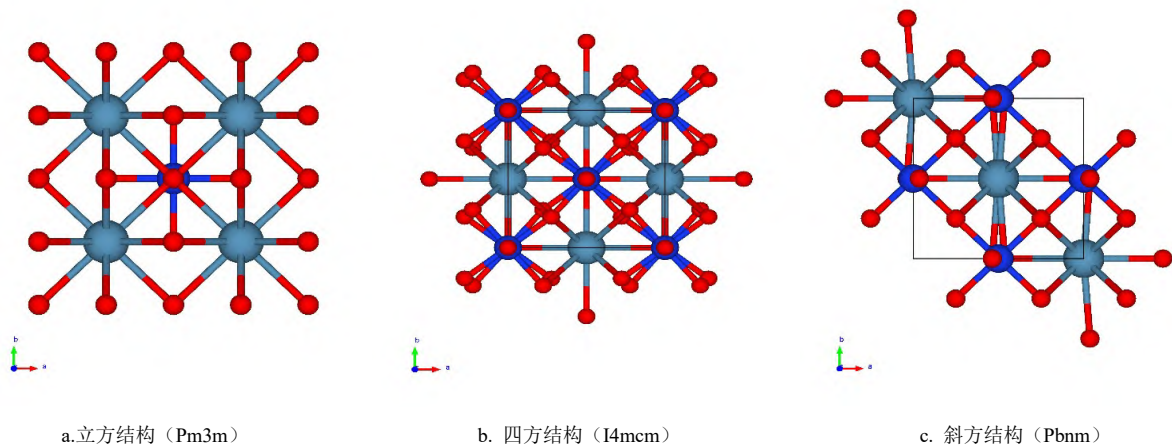


图 1 Ca-Pv 三个相的结构图

Fig. 1. The structure diagrams of three phases for the Ca-Pv.

理想的钙钛矿 (ABO_3) 结构为立方结构, 如图 1a 所示, A 位于立方体的 8 个角点位置 (灰色原子), B 则位于体心处 (蓝色原子), O 位于 6 个面心位置 (红色原子)。整个晶体可以看成氧八面体共顶点连接而成, 共顶点连接使得氧八面体之间会有很大的空间, 因此也容易产生扭曲畸变 (如 b 和 c) 和晶体缺陷。这种完美的立方结构也会受到温度、压力以及缺陷元素的影响发生八面体的部分旋转, 从而使得立方结构被扭曲破坏, 变得不稳定。

Mao 等^[9]研究发现在低于 134 GPa, 300 K 的条件下 Ca-Pv 应该为立方对称结构, 而 Wang 等^[10]发现立方对称结构在 0~13 GPa, 1600 K 条件下可以稳定存在。早期的理论计算基于离子模型 (<80 GPa)^[11], Hartree-Fock (<130 GPa)^[12]和密度泛函理论 (<150 GPa)^[13-14]的计算同样也支持立方结构的观点。然而, 也有研究发现立方结构 Ca-Pv 在某些温压条件下并不稳定。基于线性增广平面波和 LDA 的第一性原理模拟^[15]以及同步辐射 X 射线衍射^[16]和变分诱导计算^[17]都证实在下地幔的所有压力下立方结构都不稳定。Komabayashi^[18]原位 X 射线衍射发现当温度低于 300 K 时 Ca-Pv 四方相稳定, 而高于 580 K 条件下立方结构稳定。Adams^[19]用第一性原理分子动力学研究发现高温 (> 1000~2000 K) 条件下立

方结构稳定。孙涛等^[20]通过从头计算分子动力学和晶格动力学研究, 发现立方结构的 Ca-Pv 在大于 26 GPa, 600 K 条件下稳定。Noguchi^[21]通过原位 X 射线衍射发现 Ca-Pv 在温度高于 550 K 条件下呈立方结构相。几乎可以肯定的是, 即使立方相在低温下是动态不稳定的, 然而在地幔较高的温度条件下它将被熵稳定^[22]。目前关于 Ca-Pv 研究的主要问题之一仍是对于下地幔条件下其矿物晶体结构稳定性的研究, 近年来也已经有了一些进展^[22-26]。了解下地幔主要矿物 Ca-Pv 的结构是至关重要的, 这对于认识下地幔特性具有很重要的物理化学意义。同时, 下地幔条件下 CaSiO₃ 的结构还会影响其弹性以及吸收其他阳离子的能力^[22]。最近 Thomson 等^[27]的研究发现, Ca-Pv 四方到立方的相变可以解释下地幔的波速异常。

下地幔存在最大的地震波的波速异常便是地震层析成像发现的位于太平洋和非洲板块下方的 2 个大范围的低剪切波速省 (LLSVPs), 之所以命名为大范围低剪切波速省, 是因为在这 2 个巨大的异常区具有约-3%到-5%的剪切波的波速异常。除此之外, LLSVPs 还有很多其它特征, 如 LLSVPs 具有比周围地幔更高的温度, 更大的密度以及更快的体波波速。也正是由于波速的差异使得 LLSVPs 具有陡峭的边界。对地球深部发现的 LLSVPs 的成因认识目前还存在诸多的争议, 其对于理解全球地幔对流的性质, 以及地幔的热结构和化学物质的运输和演化等具有非常重要的科学意义。对 LLSVPs 的成因有如下的分类: 1) 热异常成因, 可能是来源于上涌的超级地幔柱; 2) 化学异常成因, 可能是地幔柱将 LLSVPs 源区的物质带到地表形成洋岛玄武岩 (OIBs); 3) 热化学异常成因, 一种起源是本身就存在和周围地幔不同的古老成分储藏库即原始的热化学层, 另一种是由成分不均一性在地质时间尺度上堆积起来的结果^[28]。最近的研究发现这些大的低剪切速度区域 (LLSVPs) 被与过去俯冲有关的高剪切波速区域所包围^[29], 那么一种可能的解释是 LLSVPs 的化学来源是俯冲洋壳^[30]。

最近 Gréaux^[4]等通过实验发现, 在大约 650 K 的温度条件下, Ca-Pv 会发生四方结构向立方结构的转变, 同时立方结构的 Ca-Pv 在 23 GPa, 1700 K 的温度压力条件下首次通过原位波速测量发现剪切模量 ((126±1) GPa) 比理论预测 (171 GPa)^[24]低约 26%。那么根据这次测得的波速的数据, 发现在 660 km 以下, MORB 模型的波速明显低于地幔岩 (pyrolite) 模型, 然而在 770 km 处, 两者波速却又几乎接近。当有 20%~30%的 MORB 存在时, 那么这种波速差异将会不复存在, 与地震观测结果相符^[4]。Thomson^[27]等也通过原位测定 Ca-Pv 的结构稳定性及波速信息, 与 Gréaux 不同的是 Thomson 考虑了杂质元素钛的影响, 发现钛的加入将 Ca-Pv 从四方相转变为立方的温度提高了近 800 K。通过重新拟合状态方程和计算波速, 他们发现在 1500 K 下, MORB 的波速明显低于 pyrolite, 这似乎为洋壳俯冲至下地幔堆积成 LLSVPs 提供了合理的解释。因此, Ca-Pv 不再是下地幔中“看不见”的存在, 反而是作为可以解释下地幔的波速异常的重要存在。上述研究基于 Ca-Pv 在下地幔中以独立的相存在。然而 Ca-Pv 在下地幔中是否一直以独立的矿物相存在, 近年来也备受关注。Ca-Pv 是否会在下地幔的某一温度压力条件下与结构和化学式相近的含铁布里奇曼石发生混溶形成固溶体?下地幔丰富的杂质元素是否会对这两相混溶有所影响, 混溶与未混溶的地震波波速有何差别, 这些问题有待进一步的研究。

20 世纪 30 年代以来, 随着量子力学的建立与发展, 使得用理论计算的方法从电子和原子尺度来研究物质的物理和化学性质成为可能。在此基础上科学家们不断探索, 直到 20 世纪 90 年代科技的发展进步推动了成熟的密度泛函理论的应用^[31]。现在我们可以运用密度泛函理论 (DFT) 来研究物理、化学和生物等各种学科问题, 同时密度泛函理论也在地球科学中被广泛应用。现在我们不仅可以运用地球物理的方法结合实验岩石学, 实验矿物学, 以及高温高压实验来研究探讨下地幔及地核的物质组成, 还可以通过理论计算的方法来获得更加定量和微观的研究。然而, 极端的温度和压力条件下通常使得实验研究面临巨大的挑战。例如本次研究中我们的研究主体为下地幔的 CaSiO₃ 钙钛矿 (Ca-Pv), 实验研究方法存在很大的难度, 实验室里实现下地幔条件下的高温高压是一个方面。另一方面是矿物本身

的特性, 即 Ca-Pv 在高温高压条件下以立方结构稳定存在, 当卸掉压力时其在常温状态会发生非晶化, 更加增加实验的难度。因此, 理论计算模拟便是不可或缺而又行之有效的研究手段。本文运用理论计算的方法模拟了高压下 Ca-Pv 及其与含铁 Mg-Pv 互溶相的稳定性, 弹性和地震波特性, 并对下地幔的 LLSVPs 的矿物组成提出解释。

1 研究方法

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势法^[32], 在广义梯度近似 (GGA) 下, 电子间的交换关联作用选取的是 PBE 泛函^[33]。计算 20~120 GPa 的压力条件下含有 20 个原子的 3 个 CaSiO₃ 晶胞结构的相对稳定性: 立方相 (Pm3m)、四方相 (I4mcm) 和斜方相 (Pbnm) 以及 25 GPa 的压力条件下 40 个原子含 Fe 的镁钙互溶体系 Mg_{1-x-y}Ca_xFe_ySiO₃ 的最低能量构型。平面波基组展开的截断能设置为 500 eV, 对于 CaSiO₃ 的计算倒格子空间的布里渊区采用 Monkhorst-Pack 形式的 3×5×5 网格 *k* 点抽样, 对于 Mg_{1-x-y}Ca_xFe_ySiO₃ 倒格子空间的布里渊区采用 Monkhorst-Pack 形式的 1×3×3 网格 *k* 点抽样。收敛性测试计算结果表明, 所选取的截断能和 *k* 点满足收敛性要求。所有的计算均在 VASP 软件包^[34]里完成。Mg_{1-x-y}Ca_xFe_ySiO₃ 体系是通过 Ca、Fe 原子置换 MgSiO₃ 晶体中 Mg 原子得到置换型固溶体。Mg_{1-x-y}Ca_xFe_ySiO₃ 中, *x* 的值确定为 0.125, *y* 有 3 个不同的取值分别为 0、0.125 和 0.25。当 *y* 值为 0 时 (不含 Fe 体系), 将 Ca 原子置换含有 40 个原子的 MgSiO₃ 晶体中的任意一个 Mg 原子得到。当 *y*=0.125 时, 在上述 *y*=0 的基础上将 Fe 原子在距离 Ca 原子最近邻, 次近邻, 次次近邻, 次次次近邻等不同晶格位置置换 Mg 原子, 选取其中最低能量结构为最稳定构型进行后续计算。当 Fe 含量增加时, 使用同样的方法模拟 Fe 原子和 Ca 原子在晶格中的最稳定置换位置, 选取其中形成能能量最低的结构。Fe 作为典型强关联体系原子, 电子之间的库仑力是不可忽视的, 传统的 GGA 方法不能很好的处理强关联体系, 因此需要引入 Hubbard 模型修正, 本文中使用了 GGA+U 方法进行计算, 所选取的 *U* 值为 2.5 eV。

运用应变应力的方法计算 25 GPa 压力条件下 Mg-Pv, Ca-Pv, 以及 Mg_{1-x-y}Ca_xFe_ySiO₃ 的弹性性质。即在无穷小应变下, 应力应变关系满足胡克定律:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (1)$$

其中, σ_{ij} 和 ϵ_{kl} 分别为应力应变张量, c_{ijkl} 是相应的弹性的四阶张量, 这个弹性张量通过施加小的应变 (约 1%), 以及 VASP 软件包计算得到施加应变后的应力改变计算得到。通过张量的等价替代后, 实际独立的弹性常数最多 21 个, 而弹性张量的具体形式依赖晶体的对称性, 立方晶体有 3 个独立的弹性常数, 四方晶体有 5 个独立的弹性常数, 斜方晶体有 9 个独立的弹性常数。由于通常很难获取聚合体内部晶粒大小和排列信息, 很难通过晶体的弹性系数精确求得聚合体的弹性性质。但可以通过 Voigt-Reuss-Hill 模型确定弹性特征范围。通过 Voigt 模型可以得到聚合体弹性的上边界, Reuss 模型求得聚合体弹性的下边界, 最终聚合体弹性模量可采用 Voigt 模型和 Reuss 模型结果的算术平均值。对于混合相的弹性特征, 我们运用 Hashin-Shtrikman 变分原理确定聚合体弹性特征的边界。最后我们通过如下公式分别计算 p 波、s 波和体波波速。

$$v_p = [(k+4G/3)/\rho]^{1/2} \quad (2)$$

$$v_s = [G/\rho]^{1/2} \quad (3)$$

$$v_\phi = [k/\rho]^{1/2} \quad (4)$$

其中 *k* 是矿物的体弹模量, *G* 为剪切模量, ρ 为矿物密度。

2 结果与讨论

静态下, 20~120 GPa 压力范围内上述提及的 3 个结构中, 不同结构之间形成焓的差值变化如图 2 所示。为了便于比较结果, 我们将立方结构和四方结构分别与斜方结构进行比较。我们发现同等压力

下立方结构与斜方结构的形成焓的差值始终为正, 即相对于斜方结构来说, 立方结构的能量更高, 更不稳定。而四方结构和斜方结构的形成焓的差值始终为负, 说明与斜方结构相比, 四方结构更稳定。这与前人研究发现 0 K 条件下立方结构的 CaSiO₃ 在下地幔的任何压力条件下都不稳定, 斜方结构仅在低压下稳定, 而压力高于 14.2 GPa 条件下四方结构趋于稳定的结论具有一致性^[22-23]。但是高温条件下立方结构被认为最为稳定^[4,20-21,24]。Komabayashi^[18], Noguchi^[21], Gréaux^[4] 孙涛等^[20]发现 Ca-Pv 在温度超过约 600 K 条件下将以立方结构稳定存在。

Ca-Pv 的 3 个不同相的三阶 Birch-Murnaghan 状态方程的拟合结果如表 1 所示, 我们发现 3 个结构相的 V_0 , K_0 以及 K' 值之间的差距很小。这与三相之间的形成能非常相近也有一定的关系 (焓差小于 20 meV)。本研究的三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合结果与其它理论研究结果吻合较好^[22]。而相比实验中获得体积 (V_0) 偏大约 3%, 这是由于我们所采用的 GGA 近似方法通常会高估体系体积所致, 使得理论模拟的体积数值略高于实验值。

静态 25 GPa 压力下, 立方结构 Ca-Pv 以及 Ca-Pv 与含铁布里奇曼石化学混合物的弹性常数如表 2 所示。我们发现无论是体弹模量 (K) 还是剪切模量 (G), Ca-Pv 的结果都要低于 Mg-Pv 的结果, 且 Ca-Pv 的密度高于 Mg-Pv, 因此 Ca-Pv 的波速要低于 Mg-Pv 的波速。我们的结果与 Kaiki^[26]的研究结果一致, 他们运用第一性原理分子动力学方法研究了下地幔条件下立方结构 Ca-Pv 的弹性, 发现 Ca-Pv 的波速要低于 Mg-Pv 的波速。同时 Kaiki^[26]还发现立方结构 Ca-Pv 的弹性常数, 弹性模量及波速都随着温度的增加而减小, 这与我们在基态下的计算具有相似的结果。然而我们的结果不同于 Stixrude^[24]和 Karki^[35]早年的研究报道。Ca-Pv 和布里奇曼石的纵波 (p 波) 波速很接近, 但是 Ca-Pv 比 Mg-Pv 的横波 (s 波) 波速明显偏大。但是我们关于 Ca-Pv 比 Mg-Pv 的横波波速明显偏小的计算结果跟最近的 Gréaux^[4]和 Thomson^[27]关于 Ca-Pv 的弹性的研究结果一致。如表 2 所示, 我们发现 Ca-Pv 相比 Mg-Pv, v_p 低约 5%, v_s 低约 5.7%, v_ϕ 低约 3.5%。Thomson^[27]测得 Ca-Pv 的 v_p 和 v_s 分别为 10.2 km/s 和 5 km/s, 这一结果无论是与我们还是 KarKi^[26,35]关于 Mg-Pv 的波速值相比都明显偏低。Gréaux^[4]研究发现在 30 GPa 下, Ca-Pv 相比 Mg-Pv 的 v_p (-6.7%) 和 v_s (-12.2%) 都有大幅降低。同时 Gréaux^[4]发现 Ca-Pv 的弹性系数比理论预测的结果要低约 26%。

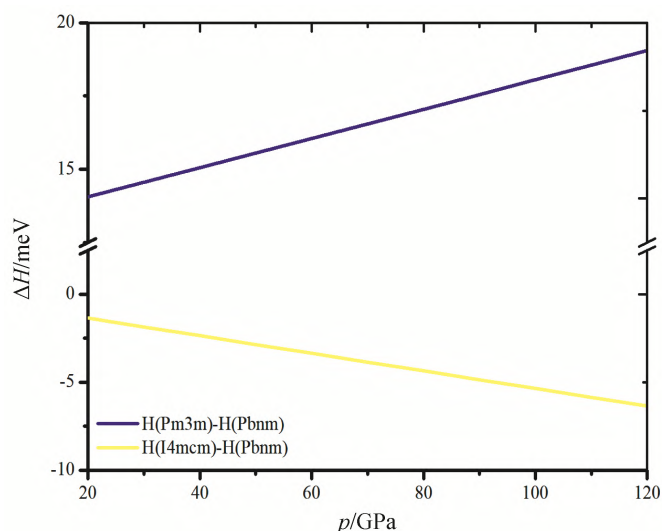


图 2 Ca-Pv 的三个相之间形成焓的差值变化

Fig. 2. The formation enthalpy differences between the cubic and the orthorhombic phases (blue line), and between tetragonal and orthorhombic phases (yellow line) of the Ca-Pv.

表 1 CaSiO₃ 的三阶 Birch-Murnaghan 状态方程的拟合结果

Table 1. The fitted results of the third-order Birch-Murnaghan equation of state of CaSiO₃

物相	$V_0/\text{\AA}^3$	K_0/GPa	K'
CaSiO ₃ 斜方相	46.93	217.30	4.14
CaSiO ₃ 斜方相 (Jung 等, 2005) ^[22]	46.90	219.16	4.08
CaSiO ₃ 四方相	46.91	219.04	4.09
CaSiO ₃ 四方相 (Jung 等, 2005) ^[22]	46.89	219.04	4.08
CaSiO ₃ 四方相 (Ono 等, 2004) ^[37]	45.38	248	4
CaSiO ₃ 四方相 (Gréaux 等, 2019) ^[4]	45.58	228	3.7
CaSiO ₃ 立方相	46.89	220.04	4.12
CaSiO ₃ 立方相 (Gréaux 等, 2019) ^[4]	45.58	248	4.2

注: V_0 是零压下晶胞体积, K_0 零压下体弹模量, K' 为体弹模量对压力的导数。

表 2 CaSiO₃ 及其与 MgSiO₃ 混合相的弹性常数, 体弹模量, 剪切模量以及地震波波速
Table 2. The elastic constant, bulk elastic modulus, shear modulus and seismic wave velocity of CaSiO₃ and the mixed phase of CaSiO₃ with MgSiO₃

物相	C ₁₁ /GPa	C ₁₂ /GPa	C ₄₄ /GPa	K/GPa	G/GPa	v _p /(m/s)	v _s /(m/s)	v _φ /(m/s)
CaSiO ₃ (Karki 等, 1998) ^[35]	558.0	240	278	345	228.0	11.7	6.9	8.6
CaSiO ₃ (Ono 2013) ^[38] , 2000 K	447.0	185.0	230.0	275.0	181.0	10.8	6.4	8.0
CaSiO ₃ (Karki 等, 2015) ^[26] , 1000 K	505.0	242.0	226.0	324.0	178.0	11.0	6.2	8.4
CaSiO ₃ (Karki 等, 2015) ^[26] , 2000 K	468.0	234.0	213.0	309.0	163.0	10.8	6.0	8.2
CaSiO ₃ (Karki 等, 2015) ^[26] , 3000 K	433.0	223.0	197.0	286.0	151.0	10.5	5.8	8.1
MgSiO ₃ (Karki 等, 1998) ^[35]				362	220	12.0	6.9	8.9
MgSiO ₃ (Karki 等, 2015) ^[26]						11.2	6.4	8.4
CaSiO ₃	511.0	218.8	241.6	316.2	197.5	11.3	6.6	8.4
MgSiO ₃				331.9	215.2	11.9	7.0	8.7
Mg _{0.875} Ca _{0.125} SiO ₃				328.9	204.2	11.7	6.8	8.7
Mg _{0.75} Ca _{0.125} Fe _{0.125} SiO ₃				326.7	202.3	11.5	6.7	8.5
Mg _{0.625} Ca _{0.125} Fe _{0.25} SiO ₃				330.2	200.8	11.3	6.6	8.4

对于 Ca-Pv 的弹性波速值计算预测与实验结果的差异, 我们认为可能存在以下几方面原因: 1) 理论模拟的单胞选取可能不够大, 使得计算结果精度不够。Ca-Pv 的剪切模量主要是由 SiO₆ 旋转驱动, 当模拟的晶胞不够大时, 就不足以模拟所有 SiO₆ 的旋转, 导致不是所有的应变被消散, 体系会变硬, 增大剪切模量的值; 2) 还有可能是由于理论计算中所运用的电子密度泛函不够准确, Ca-Pv 的立方结构和四方结构的形成能非常接近, 就会有声子重叠, 导致不能得到准确的弹性声子; 3) 实验本身也可能存在一些误差, 在实验测量弹性的过程中, 样品可能已经被其他物质所污染进而改变了弹性; 4) 由于 Ca-Pv 本身非常特殊, 形变难以恢复, 实验过程中无法恢复本身的晶体结构, 可能存在显著的滞弹性, 这一点还没有被明确观察到。Gréaux 用最新的弹性数据估算不同地幔岩模型的 v_p 和 v_s 值, 发现在下地幔顶部(660~770 km)MORB 的波速要明显低于地幔岩模型的波速, 假设地幔岩中混入 20%~30%的 MORB, 便可以降低这一区域的波速, 进而调和与地震观测模型的差距^[4]。因此, 地球内部地震波传播模型与等效实验测试之间的差异可能是由于 Ca-Pv 的存在造成的。这就使得 Ca-Pv 作为可以解释下地幔顶部波速异常的重要存在。

与此同时, Thomson^[27]等研究发现 Ca-Pv 中加入 Ti 使得 Ca-Pv 的四方相在高温下的稳定域扩大, 且四方相的波速是要低于立方相的波速。在此之前下地幔矿物组合波速的计算都是基于立方结构 Ca-Pv 理论计算的数据, 结合 Gréaux^[4]的最新实验结果, Thomson^[27]用最新的四方结构的数据, 重新拟合四方结构和立方结构 Ca-Pv 的状态方程, 计算波速后发现, 沿着 1500 K 的地温线, MORB 的波速要低于平均地幔的波速, 成功解释前人基于热力学模型计算后 MORB 的波速高于平均地幔波速的矛盾。基于 MORB 的密度高于平均地幔, 波速却低于平均地幔, 所以可以认为 LLSVPs 是由洋壳俯冲至下地幔堆积而成。进一步对不同比例的 MORB 和橄榄岩模型计算发现, 100 GPa 下, 64%的 MORB 和 125 GPa, 48%的 MORB 都能很好的解释 LLSVPs 存在的剪切波波速异常^[27]。根据 Kudo^[3]和 Stixrude^[24]的研究我们发现, 随着温度的增加剪切模量会减小, 表明高温下的数据可能比静态的数据所需要的 Ca-Pv 更低。四方结构 Ca-Pv 结构的弹性常数和波速也要低于立方结构的。因此, 静态条件下立方结构相的 Ca-Pv 的弹性常数和波速如果比 Mg 端元的要低, 那么即便在高温条件下, Ca-Pv 四方结构相对于 Mg 端元都具有更低弹性波速特性。

以上的研究都是基于 Ca-Pv 在下地幔作为独立相存在, 如果 Ca-Pv 和 Mg-Pv 混合成 CaSiO₃-MgSiO₃ 固溶体, 弹性信息以及波速会有不同的结果。我们课题组 Joshua 等最新研究发现当 Ca-Pv 和 Mg-Pv 混

合成 CaSiO₃-MgSiO₃ 固溶体, 在下地幔的压力条件下混合与未混合引起的波速度变化为 v_s : -3.5%~ -1.5%, v_p : -1.2%~-0.5%。这样的波速异常与 LLSVPs 的速度异常吻合^[36]。实际下地幔还存在其他的元素(如 Fe, Al, Ti 等), 会对两相混合产生影响。Fe 是下地幔含量最为丰富的元素之一, 我们课题组之前的工作发现 Fe 能促进 Ca/Mg-Pv 两相互溶, 通过模拟含 Fe 的两相混溶体系。如表 2 所示, 我们发现体系的剪切模量随着铁含量增加而减小, 同时铁的加入会增加其密度, 所以当体系中含铁时, 会使得波速降低。我们计算了在 25 GPa 下, Ca-Pv 和 Mg-Pv 固溶体和未混合相的波速变化随铁含量的变化情况(图 3), 假定下地幔布里奇曼石中铁的最大含量约为 10%。如图 3 所示, 当铁含量小于 10% 时, 会引起 v_s : -2%~0% 的负异常, v_p : -1.2%~0% 的负异常, 体波速约为: -0.45%~0.15% 的异常。这与下地幔 LLSVPs 所呈现的 v_s 约 -2% 的波速异常情况类似。另外更有趣的发现是, 在 Fe 含量为 7.5%~10% 的区间内, 我们的计算发现 v_s 与体波波速呈现出了反相关或不相关的关系。据此, 我们可以推断下地幔含铁的两相互溶体 Mg_{1-x-y}Ca_xFe_ySiO₃ 很有可能作为下地幔 LLSVPs 的重要候选矿物之一。

3 总结与展望

本次研究发现, 静态 20~120 GPa 条件下, Ca-Pv 的四方结构相最为稳定。但根据文献报道, 随温度的增加, 在高温下, 熵的作用会使得立方结构趋于稳定。由于 Ca-Pv 具有强烈的非谐效应, 所以理论计算结合 QHA 方法会产生较大误差, 需要使用更高计算成本的分子动力学模拟, 本文仅讨论了高压下 CaSiO₃ 基态的模拟计算结果, 对于高温下基于第一性原理分子动力学的计算结果将会另作报道。此外, 弹性计算结果表明, 在下地幔的温压条件下, 不仅 Ca-Pv 的地震波波速低于 Mg-Pv, 而且当 Ca-Pv 与 Mg-Pv 形成固溶体后, 相对于布里奇曼石, 该固溶体也有效的降低了地震波波速, 其中对 S 波的降低幅度约是 P 波降低幅度的 2 倍。这可以很好的解释下地幔存在的 LLSVPs 波速异常现象。考虑到下地幔底部更加富铁,

Fe 将会促进下地幔底部布里奇曼石和 Ca-Pv 混合形成固溶体, 因此可以推断 Mg_{1-x-y}Ca_xFe_ySiO₃ 可能是 LLSVPs 的主要组成矿物之一。对于 Ca-Pv 的弹性波速值计算预测与实验结果的差异也是研究的热点和难点, 是亟待解决的问题。虽然我们简单的分析可能的原因, 但是仍然需要进一步做详细的研究。

致谢: 感谢课题组博士后 Joshua Muir 博士对本研究工作的帮助。感谢国家超算深圳中心、北京中心提供计算资源和相关软件支持。

参考文献:

- [1] 吴忠庆, 王文忠. 矿物高温高压下弹性的第一性原理计算研究进展[J]. 中国科学:地球科学, 2016, 46(05): 582-617.
- [2] 边奔. 化学、矿物学及温度变化对下地幔密度和体波波速的影响[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [3] Kudo Y, Hirose K, Murakami M, et al. Sound velocity measurements of CaSiO₃ perovskite to 133 GPa and implications for lowermost mantle seismic anomalies[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 349: 1-7.
- [4] Greaux S, Irifune T, Higo Y, et al. Sound velocity of CaSiO₃ perovskite suggests the presence of basaltic crust in the Earth's lower mantle[J]. Nature, 2019, 565(7738): 218-221.
- [5] Irifune T. Absence of an aluminous phase in the upper part of the earth's lower mantle[J]. Nature, 1994, 370(6485): 131-133.

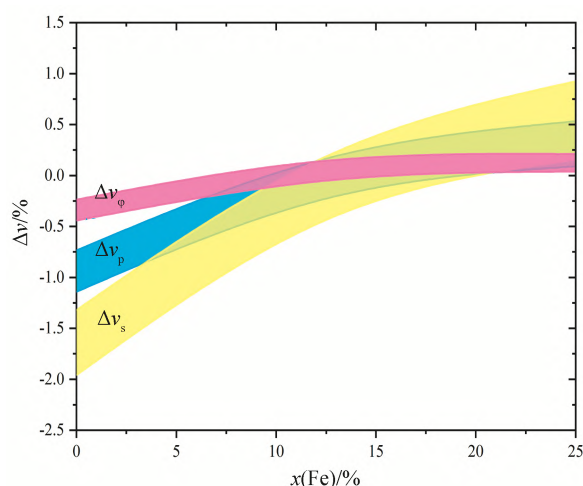


图 3 在 25 GPa 压力条件下, Ca-Pv 与含铁的 Mg-Pv 混合和未混合的波速差随铁含量的变化

Fig.3. At the pressure of 25 GPa, the wave velocity difference between the mixture of Ca-Pv and Fe-bearing Mg-Pv and the Ca-Pv as the function of iron content.

- [6] Saikia A, Frost DJ, Rubie DC. Splitting of the 520-kilometer seismic discontinuity and chemical heterogeneity in the mantle[J]. *Science*, 2008, 319(5869): 1515-1518.
- [7] Irifune T, Ringwood AE. 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.
- [8] Kesson SE, Fitz Gerald JD, Shelley JMG. Mineral chemistry and density subducted basaltic crust at lower-mantle pressures[J]. *Nature*, 1994, 372(6508): 767-769.
- [9] Wang YB, Weidner DJ, Guyot F. Thermal equation of state of CaSiO_3 perovskite[J]. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 1996, 101(B1): 661-672.
- [10] Mao H K., Chen LC, Hemley RJ, et al. Stability and equation of state of CaSiO_3 -Perovskite to 134 GPa[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 94(B12):17,889-17,894.
- [11] Wolf GH, Jeanloz R. Lattice-dynamics and structural distortions of CaSiO_3 and MgSiO_3 perovskites[J]. *Geophysical Research Letters*, 1985, 12(7): 413-416.
- [12] Sherman DM. Equation of state, elastic properties, and stability of CaSiO_3 perovskite: First principles (periodic Hartree-Fock) results[J]. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 1993, 98(B11): 19795-19805.
- [13] Wentzcovitch RM, Ross NL, Price GD. Ab-initio study of MgSiO_3 and CaSiO_3 perovskites at lower-mantle pressures[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1995, 90(1/2): 101-112.
- [14] Warren MC, Ackland GJ, Karki BB, et al. Phase transitions in silicate perovskites from first principles[J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62(5): 585-598.
- [15] Stixrude L, Cohen RE, Yu RC, et al. Prediction of phase transition in CaSiO_3 perovskite and implications for lower mantle structure[J]. *American Mineralogist*, 1996, 81(9/10): 1293-1296.
- [16] Shim SH, Jeanloz R, Duffy TS. Tetragonal structure of CaSiO_3 perovskite above 20 GPa[J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(24):19-1-19-4.
- [17] Akber-Knutson S, Bukowinski MST, Matas J. On the structure and compressibility of CaSiO_3 perovskite[J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(3):4-1-4-4.
- [18] Komabayashi T, Hirose K, Sata N, et al. Phase transition in CaSiO_3 perovskite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 260(3/4): 564-569.
- [19] Adams D, Oganov AR. Ab initio molecular dynamics study of CaSiO_3 perovskite at P-T conditions of Earth's lower mantle[J]. *Physical Review B*, 2006, 73:184106-1-184106-8.
- [20] Sun T, Zhang DB, Wentzcovitch RM. Dynamic stabilization of cubic CaSiO_3 perovskite at high temperatures and pressures from ab initio molecular dynamics[J]. *Physical Review B*, 2014, 89:094109-1-094109-9.
- [21] Noguchi M, Komabayashi T, Hirose K, et al. High-temperature compression experiments of CaSiO_3 perovskite to lowermost mantle conditions and its thermal equation of state[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2013, 40(1): 81-91.
- [22] Jung DY, Oganov AR. Ab initio study of the high-pressure behavior of CaSiO_3 perovskite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, 32(2): 146-153.
- [23] Prentice JCA, Maezono R, Needs RJ. First-principles anharmonic vibrational study of the structure of calcium silicate perovskite under lower mantle conditions[J]. *Physical Review B*, 2019, 99: 064101-1-064101-9.
- [24] Stixrude L, Lithgowbertelloni C, Kiefer B, et al. Phase stability and shear softening in CaSiO_3 perovskite at high pressure[J]. *Physical Review B*, 2007, 75:024108-1-024108-10.
- [25] Sun T, Zhang DB, Wentzcovitch RM. Dynamic stabilization of cubic CaSiO_3 perovskite at high temperatures and pressures from ab initio molecular dynamics[J]. *Physical Review B*, 2014, 89:094109
- [26] Kawai K., Tsuchiya T. Small shear modulus of cubic CaSiO_3 perovskite[J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42(8): 2718-2726.
- [27] Thomson AR, Crichto WA, Brodholt JP, et al. Seismic velocities of CaSiO_3 perovskite can explain LLSVPs in Earth's lower mantle[J]. *Nature*, 2019, 572(7771): 643-647.
- [28] McNamar AK. A review of large low shear velocity provinces and ultra low velocity zones[J]. *Tectonophysics*, 2019, 760: 199-220.
- [29] Jones TD, Maguire, R, Keken PV, et al. Subducted oceanic crust as the origin of seismically slow lower-mantle structures[J]. *Progress in Earth and Planetary Science*, 2020, 7(1):1-24.
- [30] Huang C, Leng W, Wu ZQ. The Continually Stable Subduction, Iron-Spin Transition, and the Formation of LLSVPs From Subducted Oceanic Crust[J]. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 2020, 125(1): 1-20.
- [31] 何桂春, 蒋巍, 项华妹, 等. 密度泛函理论及其在选矿中的应用[J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(2): 62-66.
- [32] 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.
- [33] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [34] Kresse G, Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [35] Karki BB, Crain J. First-principles determination of elastic properties of CaSiO_3 perovskite at lower mantle pressures[J]. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(14): 2741-2744.
- [36] Muir JMR, Zhang FW. The miscibility of Calcium Silicate Perovskite and Bridgmanite: A single phase perovskite in hot, iron-rich regions Submitted Preprint [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 566: 1-10.
- [37] Ono S, Ohishi Y, Mibe K. Phase transition of Ca-perovskite and stability of Al-bearing Mg-perovskite in the lower mantle[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(10): 1480-1485.
- [38] Ono S. Elastic Properties of CaSiO_3 Perovskite from ab initio Molecular Dynamics[J]. *Entropy*, 2013, 15(10): 4300-4309.