评述

地球内部水专题

矿物高温高压下弹性的第一性原理计算研究进展

吴忠庆^{①②*}, 王文忠^①^① 中国科学技术大学地球和空间科学学院地震与地球内部物理实验室, 合肥 230026;^② 安徽蒙城地球物理国家野外科学观测研究站, 蒙城 233527

* E-mail: wuzq10@ustc.edu.cn

收稿日期: 2015-09-14; 接受日期: 2016-02-02; 网络版发表日期: 2016-05-05

国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2014CB845905)、国家自然科学基金项目(批准号: 41590621, 41274087)和中国科学院国际合作创新团体项目资助

摘要 矿物在高温高压下的弹性特性是我们将地球内部波速信息转换为地球内部成分、温度时所不可缺的最基本数据, 是我们理解地球内部水的分布、地球动力学特性等的基础。最近十多年来, 弹性特性的研究取得了长足的进展。第一性原理计算方法无需引进任何经验参数, 所得的结果跟实验可以比拟, 可以提供认识地球内部所需的高温高压弹性系统可靠数据, 在矿物高温高压下弹性研究中扮演了越来越重要的角色。这一方面得益于计算能力的提高, 同时也由于计算方法的进步, 如最近发展的新方法所需的计算量不到常规方法的十分之一, 且保持计算精度, 新方法缓解了常规方法惊人计算量对矿物弹性研究的制约, 加速了我们对地球内部主要矿物弹性特性的获取, 有力地深化了我们对地球内部成分动力学特性的认识。目前我们对下地幔的主要矿物的弹性特性已经有比较好的认识, 包括温度、压强、铁含量对弹性的影响, 以及铁的自旋转变下铁方镁石体模量的反常降低, 利用这些数据限定下地幔铁方镁石最可能的含量为 10~15%。其自旋转变效应足以在层析成像中产生清晰的信号, 例如在~1700km 处纵波的温度敏感性不到~2300km 深处的几分之一, 全球 P 波图像及夏威夷、冰岛等热点下面的地幔柱 P 波图像在相应深度的“中断”都可能与铁方镁石自旋转变有关。地球动力学模拟也发现铁的自旋转变对太平洋和非洲下面大低波速块体的两大结构特点(包括清晰的边界以及从核幔边界一直稳定到边界以上近千千米)的形成扮演关键的角色, 从不同的角度表明下地幔铁发生了自旋转变。计算也研究了大部分上地幔和地幔过渡带的矿物弹性特性包括水含量对地幔过渡带矿物弹性的影响, 以及俯冲带含水矿物及其他不含水的主要矿物的弹性特性, 以帮助弄清俯冲带的含水及水的运移状况, 水在地球内部的分布等。但目前水对矿物弹性影响的计算工作基本上还没考虑温度的影响, 俯冲带的温度比周围地幔低, 温度的效应是不容忽视的问题, 应该是将来进一步研究的重要方向。铁及其合金在高温高压下的弹性也被计算大量的研究, 这些研究为更好地确定地核轻元素的种类及其含量提供基础数据, 但现有的弹性数据还远未能满足我们认识地球内部结构对弹性数据的需求, 我们还有大量的工作需要展开。

关键词 地幔温度, 地幔成分, 地核成分, 地核结构, 从头算起方法

中文引用格式: 吴忠庆, 王文忠. 2016. 矿物高温高压下弹性的第一性原理计算研究进展. 中国科学: 地球科学, 46: 582–617, doi: 10.1360/N072015-00363

英文引用格式: Wu Z Q, Wang W Z. 2016. First-principles calculations of elasticity of minerals at high temperature and pressure. Science China Earth Sciences, 59: 1107–1137, doi: 10.1007/s11430-016-5296-6

1 前言

材料的弹性反映了材料结构对应力变化的响应,是理解材料变形、破坏、以及弹性波传播等过程的基础,因此是材料科学研究中非常重要的一个特性,同时它也是认识地球内部所需的最基本的特性. 由于我们无法直接进入地球深部,我们能获得的地球深部的结构信息主要是地震学研究给出的地震波速,而要将这些波速信息翻译成成分、温度等信息从而进一步认识地球内部动力学特性,需要我们对地球内部矿物的高温高压物性特别是弹性特性有系统全面的认识,这其中不同含水矿物的弹性性质对我们认识地球内部水循环非常关键. 水可通过板块运动,由俯冲板块将地表水带入地球内部,在地球内部经历复杂的迁移过程,再由火山喷发等形式返回地表,形成地球内部的水循环. 地球内部水循环既是以板块运动为代表的壳幔演化进程的结果,又对壳幔演化进程自身产生极其重要的影响(Keppler, 2013). 地球内部水循环过程会在不同深度形成多种高压含水矿物,高温高压实验还发现和合成了大量自然界没发现的高密含水镁硅酸盐,其含水量高,稳定存在的温压范围广,很可能是将水从200km深度转移到地幔过渡带或者下地幔的载体. 地球内部的矿物包括这些含水矿物的弹性特性是我们认识地球内部结构及水循环的关键数据,因此,获得矿物在高温高压下的弹性是地球科学的核心任务之一.

科学家进行了长期不懈的努力,发展了多种方法测量矿物高温高压下的弹性,主要可以分为两类. 一类是超声波方法,通过测量样品长度和超声波在其中的传播时间确定波速. 这种方法所需材料样品尺寸较大(毫米量级),实验通常在多面砧压腔中进行,所能测量的压强范围一般在十几个吉帕以下(Higo等, 2008; Li等, 2004),对应着下地幔顶部的深度. 近年来,利用纳米烧结金刚石替换碳化钨,多面砧大压机也能达到几十吉帕,从而超声波方法也能被运用于更高压强,但利用该方法获得下地幔底部对应压强下的弹性依然困难. 采用高频(千兆赫兹)超声波缩小了对样品尺寸的要求,超声波方法也开始在金刚石压腔中应用,不过能测量的压强长期以来一直限于10GPa左右(Jacobsen等, 2004). 最近,这方面技术有突破,Decremps等(2014)利用该技术测量了

150GPa下铁的弹性. 目前大部分超声波实验仅测量体模量和剪切模量. 虽然原理上,超声波方法可以测量所有弹性常数,但实验将会变得很复杂. 另一类方法是光散射技术,包括布里渊散射和X射线非弹性散射. 布里渊散射通过测量光的频率变化(即声学振动的频率)和入射光与散射光之间的夹角(对应着声学振动的波矢)得到声波波速(Speziale等, 2014). 高压下样品的尺寸会变很小,实验需要较长的时间才能获得一个可靠的数据点,高温下如何维持长时间的稳定状态就成了弹性测量的一大难题. 所以尽管已有很多下地幔压力条件下的布里渊弹性测量的结果,但同时对应于下地幔压力和温度的测量结果还非常少,仅有的报道是Murakami等(2012)测量了MgO和MgSiO₃在~80GPa和2700K下的弹性特性. 布里渊散射要求测量的样品是透明的,因此对于不透明的材料,或者高压下变成不透明的材料,这个方法将不再适用. X射线非弹性散射近年来被用于高压弹性的测量,通过测量声子态密度获得声速(Mao等, 2006; Sturhahn等, 1995)或者类似布里渊散射的方法,用X射线取代可见光(Fiquet等, 2004),这种方法充分利用了同步辐射X光信号优越的特点,被广泛地用于铁在地核压力下的弹性测量等(Antonangeli等, 2012; Gao等, 2011; Gleason等, 2013; Mao等, 2012; Murphy等, 2013; Ohtani等, 2013). 总的来说,最近弹性特性实验研究进展很快,但由于获得同时的高温高压弹性的实验技术难度很大,我们对弹性特性的认识还远未满足我们理解地球内部波速结构的需求.

除了实验方法以外,材料弹性特性也可以通过理论计算的方法获得,过去的20年,得益于计算能力的飞速发展,理论计算在材料高温高压下物性的研究中扮演越来越重要的角色. 早期的研究中,原子间的相互作用通常用经验势描述;通过分子动力学等方法,来研究材料物性包括弹性如何随温度压强变化. 近些年来,地球物理相关理论计算的一个重要进展是第一性原理计算的应用. 第一性原理计算,又称从头算起方法,是一个基于密度泛函理论的量子力学计算方法. 该方法无须引入任何经验可调参数,而预测的材料在高压下的物性可以跟实验媲美(Oganov等, 2001; Stixrude和Karki, 2005; Wentzcovitch等, 2010a, 2010b). 相比较实验,理论计算能容易地实现高温高压条件,且能更完整地提供材料在高温高压

下的特性. 但常规计算高温高压下矿物的弹性方法计算量很大, 极大地限制了矿物高温高压下弹性的获取. 第一性原理计算材料高温下的弹性通常有两类方法: 第一种直接用分子动力学方法模拟(Ghosh等, 2014; Oganov等, 2001), 该方法物理图像直观, 通过应力应变关系可获得弹性, 但所需的计算量惊人. 另一种方法是通过第一性原理计算晶格振动态密度, 利用准谐近似进一步得到自由能, 通过自由能应变关系获得弹性, 这种方法相比于第一种方法, 计算量有相当的降低, 但其计算量依然还很大. 为了解决这个制约弹性特性获取的瓶颈, Wu等(2011)发展了一个弹性计算的新方法. 新方法的计算量不到常规的方法十分之一, 且保持计算精度. 运用该方法首次获得了多个重要地幔矿物在其存在的温压区间内完整的弹性弹性, 这些矿物包括不同含铁量的橄榄石及其高压相(Nunez-Valdez等, 2013; Valdez等, 2012)、斯石英及其高压相(Yang和Wu, 2014)、自旋转变下的铁方镁石(Wu等, 2013b)、含铁的布里奇曼石(Shukla等, 2015)等. 这个方法极大地加快了各种矿物弹性特性的研究, 对深化地球内部的认识具有重要的科学意义, 是最近弹性计算方面一个重要的进展.

2 方法

2.1 晶体弹性常数

在无穷小应变下, 应力应变关系满足胡克定律:

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

其中, σ_{ij} 和 ε_{kl} 分别是应力和应变张量的分量, c_{ijkl} 是相应的弹性四阶张量的分量. 弹性张量包含81个分量, 注意到应力和应变及弹性常数都是对称张量, 实际独立的弹性常数最多21个, 弹性常数的下标可以采用voigt表示重新安排:

ij	α
11	1
22	2
33	3
23 or 32	4
13 or 31	5
12 or 21	6

重新安排后的弹性张量具有如下形式:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}. \quad (2)$$

弹性张量的具体形式依赖晶体的对称性, 对于三斜晶系有21个独立常数, 单斜晶系存在反射面, 一部分弹性常数消失, 正交晶系下存在3个反射面, 只有9个独立的弹性常数, 对称性最高的立方晶体的独立弹性常数只有3个. 四方晶体独立的弹性常数依赖于对称性可以是6个($C_{16}=0$), 也可以是7个($C_{16} \neq 0$).

$$\text{单斜 } C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{45} & C_{55} & 0 \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$\text{正交 } C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}, \quad (4)$$

$$\text{四方 } C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

$$\text{立方 } C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

2.2 弹性各向异性

一旦获得晶体的弹性张量及它的密度, 我们就

可以根据克里斯托弗方程(Musgrave, 1970) 解沿任意方向传播的波速, 即

$$|C_{ijkl}n_jn_l - \rho V^2\delta_{ik}| = 0, \quad (7)$$

其中, $\mathbf{n}=(n_1, n_2, n_3)$ 是传播方向矢量, ρ 是密度, V 是波速, 上面的方程是个3×3的行列式, 有三个波速解: 一个准纵波, 其振动方向与波传播方向 $\mathbf{n}$ 近平行, 另两个是准横波, 其振动方向与传播方向近垂直, 相应的本征矢给出了振动方向. 据此可以定义晶体P波和S波的各向异性:

$$A_p = \frac{V_p^{\max} - V_p^{\min}}{V_p}, \quad (8a)$$

$$A_s = \frac{V_s^{\max} - V_s^{\min}}{V_s}, \quad (8b)$$

其中, 上标max和min分别表示最快和最慢的波, 它们通常不在同一传播方向. V_p 和 V_s 是各向同性聚合体的P波和S波的波速. 同样也可得到横波分裂各向异性, S1和S2是沿着一个方向传播的两个横波, 它们波速差别最大的方向就定义了晶体横波分裂各向异性:

$$A_s^{po} = \frac{V_{s1} - V_{s2}}{V_s}. \quad (8c)$$

2.3 聚合体的弹性

为了得到聚合体的弹性, 除了需要单晶弹性特性还需要知道聚合体的组织信息包括晶粒大小、晶向等, 但通常很难获得这些组织信息, 因此不易严格确定聚合体的弹性特性, 在地学中, 比较感兴趣的一类是各向同性聚合体, 在 seismic 波的波长内分布着大量晶粒, 这些晶粒的朝向近似于无序随机分布, 对于这样的各向同性聚合体, 我们可以决定弹性特性的一个范围(Watt等, 1976): Voigt和Reuss边界分别对应于颗粒边界间应变和应力是连续的; Hashin和Shtrikman利用变分原理获得了更窄的边界范围; 但两类方法的平均值非常接近, 实际聚合体的弹性通常用上下边界的算术平均值(VRH近似或者HSA近似)来表示. 对于立方晶体, 体模量是确定的, 即:

$$K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (9)$$

基于Voigt和Reuss表示的剪切模量分别为

$$\mu_r = \frac{15}{6/C' + 9/C}, \quad (10)$$

$$\mu_v = \frac{1}{5}(2C' + 3C), \quad (11)$$

其中,

$$C = C_{44}, \quad (12a)$$

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}). \quad (12b)$$

类似地, 如果聚合体是由不同矿物组成, 它的弹性模量则有

$$K_v = \sum_i f_i K^i, \quad (13a)$$

$$K_r = \frac{1}{\sum_i f_i / K^i}, \quad (13b)$$

$$G_v = \sum_i f_i G^i, \quad (14a)$$

$$G_r = \frac{1}{\sum_i f_i / G^i}, \quad (14b)$$

其中, f_i 、 K^i 和 G^i 则分别是各成分的体积百分比、体模量和剪切模量. 实际采用的模量是Voigt和Reuss结果的平均.

地震学研究揭示地球内部很多区域存在各向异性, 其中的一个可能成因是晶格的择优定向排列, 实验已经证实, 在流变等作用下, 聚合体的晶粒朝向不再无序, 而是会倾向于某个方向, 如果我们知道流变下的聚合体的组织信息, 我们就可以得到聚合体的弹性:

$$c'_{ijkl} = \int a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} c_{mnop} f(\mathbf{a}) d\mathbf{a}, \quad (15)$$

其中, a_{ij} 是聚合体的坐标系与晶粒的晶体坐标系的交角的余弦函数, $f(\mathbf{a})$ 是沿着 $\mathbf{a}$ 方向排列的晶粒的体积百分比, 据此就可以按照式(8)等计算聚合体的各向异性特性. 通常聚合体的各向异性要远小于单晶的各向异性.

2.4 不同计算弹性的方法

一种方法就是根据胡克定律计算弹性张量, 施加一个小的应变(~1%), 用第一性原理计算的方法获得施加应变后的应力变化, 由于施加应变后, 原子之间的位置会作相对调整, 计算时要允许这种调整, 否则得到的应力会偏大而高估弹性常数. 改变应变, 重复上面的计算, 就能得到0应变处的应力应变关系和

弹性张量. 上述的计算中, 原子是静止的, 晶格振动(温度)的影响没有考虑(所获得的结果称作静态弹性常数).

通常有两种方式处理温度的影响: 一种是利用分子动力学模拟的方法, 让原子遵循牛顿力学方程运动, 温度改变, 运动剧烈程度会变化, 应力也会发生变化. 这种包括温度影响的方法比较直观, 跟上面计算静态弹性常数类似, 但该方法的计算需求惊人, 这是由于原子运动破坏了晶体对称性, 必须用一个比原胞大很多的超原胞才能较合理地描述体系, 且需要进行长时间的模拟以得到可靠的应力收敛值. 另一种研究高温下的弹性张量的方法是通过计算高温下的自由能随应变的变化, 等温弹性张量满足:

$$c_{ijkl}^T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right) + \frac{1}{2} P (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{kj} - \delta_{ik}\delta_{jl}), \quad (16)$$

其中, e_{ij} ($i=1\sim3$) 是无穷小应变, V 和 P 是体积和压强, F 是应变下的赫姆霍兹自由能, 准谐近似如下:

$$F(e_{ij}, V, T) = U(e_{ij}, V) + \frac{1}{2} \sum_{q,m} \hbar \omega_{qm}(e_{ij}, V) + k_B T \sum_{q,m} \ln \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\hbar \omega_{qm}(e_{ij}, V)}{k_B T} \right] \right\}, \quad (17)$$

其中, $\hbar$ 是普朗克常数, ω_{qm} 是波矢为 q 的第 m 个振动模式的频率, 右边的第一、二、三项分别是静态内能、零点振动能和高温振动能. 如果自由能中不包括后面两振动项, 用式(16)计算得就是静态弹性张量. 这第二种方法对计算资源的要求要比第一性原理分子动力学模拟的方法低, 不过需要注意的是准谐近似没有考虑本征的非谐效应, 高温下结果的可靠性需要特别注意, 因为在高温下非谐效应可能不能忽略, 但是研究表明准谐近似的适用温度范围会随着压强的增大而变大, 在地幔的温压条件下, 非谐对弹性张量的影响基本可以忽略(Wu, 2010; Wu和Wentzcovitch, 2009), 所以第二种方法是研究高温高压下弹性的有力手段, 但这种方法对资源的需求依然很大, 特别是大部分矿物的结构相对复杂, 第一性原理计算的特点是从最基本的原子信息出发, 不需要调整任何经验参数, 就可以预测材料的各种性质, 其结果通常可以跟实验比拟, 但代价是计算量很大, 对于结构相对复杂的矿物, 计算静态内能(即式(17)右边的第一项)就需要有很好的计算资源, 而晶格振动频率的计算

则是静态内能计算量的2~3个量级, 且因为弹性是个四阶张量, 为了获得所有分量, 需要计算多种不同应变下的晶格振动, 例如为了获得一个正交晶体在地幔温压范围内的弹性张量, 需要对大约100个不同体积和应变的结构做晶格振动频率计算, 这就是为什么现有海量的第一性原理计算材料弹性的工作报道中, 绝大部分是静态弹性张量的结果, 同时高温高压下的弹性的工作很少. 而地球内部高温高压环境意味着我们必须研究矿物在同时高温高压下的弹性, 惊人的计算量及劳力需求成为研究复杂矿物弹性的瓶颈, 为了解决这个问题, Wu等(2011)发展了一个计算弹性张量的新方法, 与常规的利用差分计算自由能对应变二阶导数不同(式(16)), 新方法通过利用振动频率随体积变化与随应变变化之间的关系, 并引入适当的近似直接写出了二阶导数的解析表达式, 表达式中只需不同体积(压强)下没有施加应变的晶格振动频率, 因此避免了不同应变下的晶格振动频率的计算, 所需的晶格振动频率计算的结构体系数目从常规的~100个减小到<10个(正交晶系), 整体的计算量和劳力需求不到常规方法的十分之一, 方法简介如下.

每个振动模式的频率随体积变化由格林艾森参数描述:

$$\frac{d\omega_{qm}}{\omega_{qm}} = -\gamma_{qm} \frac{dV}{V}. \quad (18)$$

同样这个振动频率变化也可用应变来描述:

$$\frac{d\omega_{qm}}{\omega_{qm}} = -(\gamma_{qm}^{11} e_{11} + \gamma_{qm}^{22} e_{22} + \gamma_{qm}^{33} e_{33}). \quad (19)$$

对于正交晶系, 等压下的体积变化只带来三个晶轴方向的应变变化, 所以上式中只需相应的三个应变格林艾森参数. 对于同样的变化, 两种描述方法应得到同样的结果, 所以

$$\gamma_{qm}(e_{11} + e_{22} + e_{33}) = \gamma_{qm}^{11} e_{11} + \gamma_{qm}^{22} e_{22} + \gamma_{qm}^{33} e_{33}. \quad (20)$$

引入方位角参数 θ_{qm} 和 ϕ_{qm} , 重写上面的方程:

$$\begin{aligned} \gamma_{qm}^{11} &= \frac{e_{11} + e_{22} + e_{33}}{e_{11}} \gamma_{qm} \cos^2 \theta_{qm} \sin^2 \phi_{qm}, \\ \gamma_{qm}^{22} &= \frac{e_{11} + e_{22} + e_{33}}{e_{22}} \gamma_{qm} \sin^2 \theta_{qm} \sin^2 \phi_{qm}, \\ \gamma_{qm}^{33} &= \frac{e_{11} + e_{22} + e_{33}}{e_{33}} \gamma_{qm} \cos^2 \phi_{qm}. \end{aligned} \quad (21)$$

参数落在 (θ, ϕ) 和 $(\theta+d\theta, \phi+d\phi)$ 间的振动数目定义了参数空间分布函数 $f(\theta, \phi)$. 对于各向同性材料, 该分布函数是一个常数. 我们假定晶体也具有类似的常数分布函数, 而晶体的各向异性则是通过应变的各向异性体现, 据此我们建立了 γ_{qm} 和 γ_{qm}^{ii} 间的关系, 进一步就可以推得自由能对应应变二阶导数的解析表达式(Wu等, 2011).

2.5 第一性原理介绍

材料的量子力学方程描述的体系多体相互作用, 本质上是不可精确求解, 通过引进各种近似, 人们发展了不同的方法, 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法是其中引进近似最少, 效率非常高的一类方法. 密度泛函理论指出体系的基态能是空间电子密度的泛函(Hohenberg和Kohn, 1964; Kohn和Sham, 1965),

$$E[n] = T[n] + \int \frac{n(r')n(r)dr'}{|r-r'|} + E_{xc}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr, \quad (22)$$

其中, $n(r) = \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r)$ 是电子密度函数, 右边分别是电子动能、电子间的交换相互作用能、电子间的关联能以及原子核等外场对电子的作用能. 基态能及电子的空间分布就对应泛函的极值, 对泛函求极值会得到如下的一个单电子运动方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \int \frac{n(r)dr'}{|r-r'|} + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (23)$$

密度泛函理论获得上述单电子方程过程中没有引入任何近似, 这是密度泛函理论与其他近似方法的最大区别. 但是为了解上述方程, 理论还必须要引入近似, 因为方程中的 V_{xc} 的具体形式是未知的, Kohn等(1965)最早采用了局域密度近似(LDA), 该近似是基于对均匀电子气结果的认识, 假设任意一点的 V_{xc} 与同样电子密度的均匀电子气一样, 研究表明LDA是个很好的近似, 适用于众多材料, 预测的状态方程、弹性常数等性质跟实验差别通常在几个百分点之内, LDA近似的成功有力地促进了第一性原理计算的流行. 随后, 人们也发展了广义梯度近似(GGA)(Perdew等, 1996), 即在 V_{xc} 引入非局域特性比如电子

密度梯度的影响. 在材料研究中, LDA和GGA是两个广泛运用的近似, 静态计算研究显示, LDA通常低估体积、高估弹性常数; 而GGA则是高估体积, 低估弹性常数, 且高估和低估的量通常都在几个百分点内, 因此似乎LDA和GGA两个近似在研究材料的状态方程和弹性特性方面是差不多的, 但是这样的结论是在没有考虑晶格振动效应下得出的, 而晶格振动效应(式(17)中的最后两项)会明显增大室压下体积, 众多地幔矿物研究结果表明该效应能增加体积~2%, 考虑振动效应后LDA近似的结果跟实验室温下体积和晶格常数非常接近(表1), 相反GGA则更加高估体积, 低估弹性常数, 因此在研究硅酸盐矿物的状态方程、弹性特性、热力学等性质推荐用LDA近似.

式(23)用自洽的方法解, 先猜一个电子波函数, 得到相应的电子密度分布函数及方程左边的各项, 进而解得新的电子波函数, 不断迭代直到电子波函数收敛. 电子波函数需要基函数展开, 平面波因其完备性和正交性而被不同软件包用作基函数, 平面波计算原子需要采用赝势, 这是因为内层电子跟材料的性质关系不大, 但用平面波的方法去描述内层电子需要很高的平面波截断能, 因此会显著的降低计算效率, 使得计算变得不可行, 赝势方法的作用就类似于将内层的电子当做离子的一部分, 避免去描述它们的分布, 从而提高效率. 解了方程后我们就得到了体系的基态能, 就可以讨论众多材料性质, 例如, 根据体系的应力及各原子的受力情况做晶格和原子位置的优化; 获得应变下基态能, 从中导出材料弹性特性; 做分子动力学模拟等. 计算不需要引入任何经验参数, 所得的结果往往跟实验测量值可以比拟, 显示非常强的预测能力, 已被广泛地用于物理、化学、材料科学和地学等领域的研究.

一旦能计算给定原子坐标下晶体的基态能, 我们就能够研究晶体振动特性, 在谐振子近似下, 体系的能量可以展开成:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} r_i r_j, \quad (24)$$

其中, r_i 是第 i 个原子偏离平衡位置的距离, 其中的二阶导数定义了力常数矩阵, 该矩阵决定了晶体的振动特性, 我们可以对不同原子做一系列微小偏移, 根据所得的能量解出力常数矩阵, 这就是通常用的冻

表 1 采用局域密度近似和准谐近似下(LDA+QHA)的第一性原理计算的室温室压下的矿物晶格常数与实验比较^{a)}

矿物	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)	
单斜辉石	9.713	8.857	5.225	105.414	437.37	LDA+QHA*
	9.745	8.899	5.251	105.63	438.532	实验
	-0.3	-0.5	-0.5	-0.2	-0.3	误差(%)
镁铁榴石 MgSiO ₃	11.5284	11.5284	11.4207		1517.86	LDA+QHA*
	11.501	11.501	11.48		1518.6	实验
	0.2	0.2	-0.5		0.05	误差(%)
石榴子石	11.4276				1492.322	LDA+QHA*
	11.459				1504.67	实验
	-0.3				-0.8	误差(%)
斜方辉石 MgSiO ₃	18.2154	8.8305	5.1736		832.179	LDA+QHA*
	18.251	8.814	5.181		833.438	实验
	-0.2	0.2	-0.2		-0.2	误差(%)
橄榄石 Mg ₂ SiO ₄	4.759	10.200	5.982		290.403	LDA+QHA*
	4.752	10.192	5.978		289.529	实验
	0.2	0.1	0.1		0.3	误差(%)
瓦茨利石 Mg ₂ SiO ₄	5.7154	11.4591	8.2657		541.35	LDA+QHA*
	5.6978	11.4620	8.2572		539.26	实验
	0.3	-0.02	0.1		0.4	误差(%)
林伍德石 Mg ₂ SiO ₄	8.079				527.4	LDA+QHA*
	8.076				526.7	实验
	0.04				0.1	误差(%)
方镁石	4.219				75.1	LDA+QHA*
	4.212				74.71	实验
	0.2				0.5	误差(%)
Bridgmanite	4.7948	4.9458	6.9207		164.1	LDA+QHA*
	4.7782	4.9295	6.8984		162.5	实验
	0.3	0.3	0.3		1	误差(%)

a) 实验数据来源: 单斜辉石(Cameron等, 1973); 镁铁榴石(Angel等, 1989a); 石榴子石(Gibbs和Smith, 1965); 斜方辉石(Yang和Ghose, 1995); 橄榄石(Kirfel等, 2005); 瓦茨利石(Hazen等, 2000); 林伍德石(Meng等, 1994); 方镁石(Dewaele等, 2000); Bridgmanite(Mao等, 1991); 计算数据: LDA+QHA(Huang等, 2014)

声子方法的思路(Yin和Cohen, 1982). 由于力常数矩阵包含很多分量, 所以该矩阵的计算量需求要远大于单个总能的计算. 另外一种微扰方法(Baroni等, 2001), 把原子离开平衡位置看做对体系的微扰, 利用量子力学的微扰理论求解力常数矩阵, 方法没有移动原子, 不改变晶体的对称性, 通常计算效率会比冻声子的方法高, 但它对程序编写方面要求要比冻声子方法高很多.

3 矿物弹性介绍

对于地幔岩(pyrolite)成分模型, 高压研究揭示地

幔成分随深度的变化如图1a所示. 洋中脊玄武岩的成分跟地幔岩有明显的区别(图1b), 它不含橄榄石, 在下地幔的洋中脊玄武岩不会生成铁方镁石, 而是含更多的钙钛矿相以及富含铝相和自由的SiO₂. 俯冲板块中有大量含水矿物, 它们是地球深部水循环的主要载体(图1c).

3.1 下地幔矿物

相比于其他地幔矿物, 下地幔矿物弹性计算研究相对比较多, 这主要是: (1) 由于压力和温度等的因素, 实验获得下地幔温压条件下的矿物的弹性数据要远比上地幔的矿物数据缺乏, 而计算能很容易

图1 地幔矿物组成、洋中脊玄武岩组成以及俯冲带挥发性元素构成图

(a) 地幔的矿物组成, 据 Lin 等(2013); (b) 洋中脊玄武岩, 据 Tronnes(2010); (c) 俯冲带含挥发性元素矿物, cc, 方解石; zo, 黝帘石; pyroxenites, 辉石; dol, 白云石; cld, 硬绿泥石; phlogopite, 金云母; mag, 菱镁矿; chlorite, 绿泥石; lawsonite, 硬柱石; K-richterite, 钾质闪石; amp, 角闪石; antigorite, 叶蛇纹石; phengite, 多硅白云母; 据 Poli 和 Schmidt(2002)

地实现高温和高压, 发挥优势以弥补下地幔矿物弹性数据急缺的问题; (2) 下地幔矿物结构相对简单, 计算需求相对低。下地幔矿物主要有三种, 布里奇曼石(Bridgmanite)(Tschauer等, 2014)、铁方镁石和钙钙钛矿。含量最多结构最复杂的是布里奇曼石(Mg硅酸盐钙钛矿), 不含铁等杂质的布里奇曼石(MgSiO_3)原胞也仅含有20个原子, 而上地幔矿物的原胞普遍超过20个原子, 如斜方和辉石石榴子石的原胞是80个原子, 第一性原理计算量 $\propto N^3$ (总能计算, N 是原子数

目)或者 $\propto N^4$ (晶格振动), 下地幔相对简单的结构极大地降低对计算资源的需求。

3.1.1 铁方镁石($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$)

铁方镁石是下地幔的主要成分之一, 估计下地幔含有~15%铁方镁石, 它具有跟食盐一样的面心立方结构。计算研究揭示MgO在~490GPa的压力下转变成体心立方结构(Wu等, 2008), 因此在下地幔的温压范围内, 铁方镁石都是以面心立方的形式存在。不含铁的端元MgO原胞只含2个原子, 由于结构简单, 该矿物弹性特性很早就被研究, 早期静态的计算结果(Karki等, 1997b)给出了地幔压力条件下的弹性常数。考虑高温对弹性常数影响的一个主要方法是通过计算应变对晶格振动频率从而自由能的影响(式(17)), Karki等(1999)得到的MgO地幔温度和压力条件下的弹性特性, 是该方法早期的一个成功的应用例子。采用局域密度近似(LDA)的静态结果会一定程度低估体积, 从而高估弹性特性。零点振动和温度效应会增大常压下的体积(~2%), 考虑这些效应后计算的体积跟实验室温的体积差别很小(~0.5%)。从图2中可以清楚地看到第一性原理计算可以相当好地描述MgO的弹性特性, 所预测的高温高压下的横波波速也被后来的布里渊散射实验证实(Murakami等, 2009)。

MgO是少数几个有丰富的弹性实验数据的矿物, 不仅有大量的高压下的数据, 也有弹性随温度变化系统的数据, 是测试计算方法可靠性的理想材料, 第一性原理计算高温下弹性特性的两个方法也通过这个例子进行很好的验证, 常规的方法根据式(16), 通过计算不同应变下的晶格振动, 然后利用准谐近似(式(17))求的相应的自由能, 该自由能是温度和应变的函数, 再利用插分的方法获得自由能对应变的二阶导数而得到高温弹性常数。从图3a可以看出, 用该方法获得的弹性能很好地描述温度依赖特性。而新方法(Wu等, 2011)通过引入适当的近似获得了自由能对应变二阶导数的解析表达式, 从而不需要计算应变下的自由能, 所需的计算量不到常规方法的十分之一, 新方法获得的弹性常数跟常规方法的非常接近, 都跟实验一致, 显示新方法在节省计算量的同时还保持计算精度。事实上, 新方法的一些结果比常规方法还要好, 比如弹性常数 C_{44} 的温度导数(图3a)。为什么新方法引入了近似还能有如此好的结果呢? 主

图2 用新方法计算的 MgO 的弹性模量和波速

(a) 实验结果来自于 Sinogeikin 和 Bass(1999); (b) 来自 Murakami 等 (2012)

要有可能是因为: (1) 对称性越高, 新方法引入的近似就越好, MgO 是立方材料, 对称性最高; (2) 新方法严格计算了式(16)中应变为零的二阶导数, 而常规的插分方法没有, 常规的方法必须施加一定的应变, 这个应变不能太小(否则精度不够), 也不能太大(否则就不合适做离零应变下的二阶导数), 导致结果会有一定的偏差。

立方材料因对称性高, 弹性各向异性会不会不明显? MgO 的结果表明立方材料也可以有很强的各向异性, 在常压下, MgO 的 C_{44} 比 $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ 大, 快波的传播方向沿着 [100] 方向, 而最慢的横波沿着 [110] 方向传播, 随着压力的增加, 它们的差别变小, 在一定压强下 (~25 GPa 在 2000 K) 它们完全相等各向异性消失, 但随着压强的进一步增大, 它们的关系反转, C_{44} 比 $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ 小, 沿 [100] 方向传播的横波比 [110] 方向的横波波速慢, 各向异性也随着压强的增大变得越来越明显。在核幔边界, MgO 的各向异性因子可以达到 45% (图 3b)。因此 MgO 的各向异性明显依赖压强, 其他的一些立方材料也有类似的特性, 如

图3 不同计算方法得到的 MgO 弹性与实验比较以及 MgO 的各向异性因子

(a) 实线, 采用新方法 Wu 和 Wentzcovitch(2011); 点线, 常规方法 Karki 等(1999); 实验结果来自 Javoy 等(2012). (b) MgO 的各向异性因子 $A = (2 \times C_{44} - C') / C_{11}$, $C' = C_{11} - C_{12}$

尖晶石相的橄榄石各向异性小就是由于该相的稳定区间刚好落在各向异性小的压力区间。温度会对 MgO 各向异性有影响, 在低压区间, 温度越高, 晶体的各向异性越大, 在高压区 C_{44} 和 C_s 的大小关系反转以后, 各向异性随着温度的升高而略有降低。

下地幔中铁方镁石含有可观的铁, 估计可达 $x = 0.2$ 。铁对铁方镁石弹性的影响是一个非常重要的问题, 这不仅因为铁通常会比较明显地改变矿物的波速, 而且还特别因为铁方镁石中的铁会在下地幔温压条件下发生自旋转变。在常温常压下铁方镁石中的铁原子有磁矩, 来源于最外层 d 轨道中 4 个未配对的电子。在一定压强下, 未配对的电子通过两两配对降低系统的能量, 导致铁原子失去了磁矩, 这个转变称为高自旋到低自旋的转变(图 4a)。早在 1997 年第一性原理计算就发现 FeO 和 MnO 等材料在高压下发生自旋转变(Cohen 等, 1997), 2003 年 Badro 等利用 X 射

图4 铁方镁石的自旋转变相图(a)以及状态方程(b)

(a) 铁方镁石的自旋转变相图, 色标值代表处于低自旋态铁的比例, 白线是计算的结果, 黑线是依据实验数据平移后的结果, 实验结果来自于(Lin 等, 2007) (五角星)和 Komabayashi (Takita 等, 2012) (方块); (b) 铁方镁石的状态方程, 计算和实验数据可以清晰地表明自旋转变是一个渐变的过程, 引自 Tsuchiya 等(2006)

线发射谱首次观测到铁方镁石在地幔压力下的自旋转变, 掀起了研究自旋转变及该转变对物性影响的热潮, 具体详见Lin等(2013)的综述文章. 弹性是自旋转变影响最显著的特性之一, 状态方程(图4b)和弹性常数(图5)的研究都揭示自旋转变会导致体模量反常软化. 自旋转变是一个从高自旋到低自旋渐变的过程(图4), 由于低自旋态比高自旋态体积更小, 体系在渐变区远比其他区域更容易压缩(图4b), 清晰地揭示体模量的反常软化. 理论和实验的弹性特性的研究也揭示了部分弹性常数及体模量会出现反常软化(图5), 但实验也存在分歧, 例如Crowhurst等(2008)发现剪切模量也出现了反常软化, 而Antonangeli等(2011)则只观察到剪切模量的软化. 三个实验报道分别采用了三种不同技术, 其中Marquardt等(2009)采用的布里渊散射技术是高压领域用的最广, 结论也明确, 剪切模量不会软化, C_{11} 、 C_{12} 和体模量会(Wang 等, 2011, 私人交流). Crowhurst等(2008)采用脉冲激

光散射技术, 分别测量样品体波和表面波的声速, 其中 C_{11} 和 C_{12} 从体波声速获得, 而 C_{44} 从样品表面波获得, 误差相对大且不代表样品体行为, 因此所得到的剪切模量也出现软化是否是样品本征特性还有待进一步检查, 而Antonangeli等(2011)采用的非弹性X射线散射技术相对比较新, 所得的结果可靠性也还需更多的验证.

由于自旋转变对弹性特性不同寻常的效果极有可能通过地震学手段观测, 弄清这个效应各种细节, 解决实验分歧就成了自旋转变研究中迫切需要回答的一个关键问题. 当实验存在分歧, 合适的理论分析就非常有帮助, Wu等(2013b)建立一个计算自旋转变下弹性的理论模型, 并论证铁方镁石立方对称性决定了自旋转变不会导致剪切模量反常软化, 只会导致体模量的反常软化. 这结果也得到最近实验的证实(Yang等, 2015). 该模型简述如下: 由于自旋转变是一个渐变的过程, 在自旋过渡区, 高自旋的铁和低自旋的铁共存形成了一个固溶体, 固溶体的吉布斯自由能如下:

$$G(n, P, T) = nG_{LS}(P, T) + (1-n)G_{HS}(P, T) + G_{mix}, \quad (25)$$

其中, n 是低自旋态铁的比例, G_{LS} 和 G_{HS} 分别是低自旋态和高自旋态的自由能, G_{mix} 是两态固溶产生的混合自由能. 在铁含量比较低时, 铁原子间距离大, 相互作用比较小, 固溶体类似于理想固溶, 理想固溶体近似得到以下情况支持: (1) 在铁含量比较低时, 自旋转变压强不依赖铁含量(Tsuchiya等, 2006), 从一个侧面反映铁原子间相互作用小; (2) 预测的相图结果跟实验符合(Wu和Wentzcovitch, 2009); (3) 能很好地描述自旋转变导致的弹性反常(Wentzcovitch等, 2009; Wu等, 2013b). G_{mix} 为

$$G_{mix}(n) = -TS_{mix}(n) = k_B T X_{Fe} [n \ln n + (1-n) \ln(1-n)]. \quad (26)$$

通过对自由能求极值 $\left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{P,T} = 0$, 就得到了自旋转变的相图(图4a):

$$n(P, T) = \frac{1}{1 + m(2S+1) \exp \left[\frac{\Delta G_{LS-HS}^{stat+vib}}{X_{Fe} K_B T} \right]}, \quad (27)$$

其中, $S=2$ 和 $m=3$ 是高自旋态铁的自旋和轨道简并度,

 图5 铁的自旋转变对铁方镁石($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$)弹性的影响

自旋转变导致 C_{11} 和 C_{12} 的反常降低, 其降低程度跟铁含量成正比. 剪切模量没有出现类似的反常降低. 实验数据据 Antonangeli 等(2011)、Crowhurst 等(2008)、Jackson 等(2006)和 Marquardt 等(2009)

它们对高自旋态贡献的磁性熵是

$$S_{\text{HS}}^{\text{mag}}(n) = k_{\text{B}} X_{\text{Fe}} \ln[m(2S+1)],$$

$$\Delta G_{\text{LS-HS}}^{\text{stat+vib}} = G_{\text{LS}}^{\text{stat+vib}} - G_{\text{HS}}^{\text{stat+vib}}$$

是高低自旋态除磁性熵以外的自由能差.

弹性顺度 S^{ij} 是弹性常数的共轭量, 它跟自由能的关系如下:

$$S^{ij} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \bigg|_{P,T}. \quad (28)$$

利用式(25)和(26), 可以得到

$$S^{ij} V(n) = n S_{\text{LS}}^{ij} V_{\text{LS}} + (1-n) S_{\text{HS}}^{ij} V_{\text{HS}} - \left(\frac{\partial G_{\text{LS}}}{\partial \sigma_j} - \frac{\partial G_{\text{HS}}}{\partial \sigma_j} \right) \frac{\partial n}{\partial \sigma_i}, \quad (29)$$

其中, 右边前两项是两态按比例简单混合的结果, 弹性的反常软化来源于最后一项, 对于 S^{11} 和 S^{12} , 它是 $\frac{1}{9}(V_{\text{LS}} - V_{\text{HS}}) \frac{\partial n}{\partial P}$, 导致 C_{11} 和 C_{12} 会在自旋渐变区出现反常软化, 而对于 S^{44} , 这项消失, 这是因为立方对称

性下的铁方镁石在相反的剪切应力作用下晶体结构

是一样的, n 是剪切应力的偶函数, $\frac{\partial n}{\partial \sigma_4} = 0$.

计算的弹性特性跟已有的实验数据符合(图5), 对于含铁量 $x=0.1875$ 的铁方镁石, 室温下自旋转变最大可以降低 C_{11} 和 C_{12} 约 300 GPa, 该幅度大约是 Crowhurst 等人(2008)在 $x=0.06$ 的实验结果的3倍, 随着温度的升高, 自旋渐变区变宽, 由它产生的反常软化在变小, 但即使在 3000 K 的高温, 最大的反常软化幅度依然可以达到 ~100 GPa. 而且下地幔的地温曲线很大一部分都落在自旋渐变区, 因此能否在地球内部观测到自旋转变就是非常诱人的问题. 地幔矿物的相变是深化对地球内部认识非常有力的手段, 橄榄石的系列相变、后钙钛矿相变就是两个非常好的例子, 这些相变极大地帮助我们对过渡带附近及核幔边界处成分、温度分布等的认识. 但是跟这些相变有明显的间断面不同, 自旋转变是个渐变的过程, 且由于含量只有 ~15%, 不会在一维的波速模型中产生可

观察的效应(图6a), 似乎是地震学不可观察的。

但是最近发表的工作(Wu和Wentzcovitch, 2014)表明: 自旋转变会在层析成像中留下可观测特征, 并发现这些特征已经在多个下地幔中部的地震学结果中体现, 为利用自旋转变深化地球内部结构认识打开了一扇门。通常情况下, 材料的体模量会随着温度升高而缓慢变小, 但自旋转变导致体模量的反常软化, 产生一个不同寻常的效应: 在某些下地幔温压条件下, 体模量会随着温度的升高而快速变大(图6b), 即使铁方镁石的含量只有15%, 它也可以让整个下地幔聚合体的体波波速随温度升高而增大, 而自旋转变不会导致剪切模量反常软化, 所以聚合体的剪切模量依旧随着温度升高而变小, 由于体模量和剪切

图6 具有地幔岩成分的聚合体沿着绝热地温线的波速和密度随压强(a)以及铁方镁石的弹性密度随温度(b)变化图

(a) 聚合体的成分是: 13% $Mg_{1-x}Fe_xO$, $x=0.1875$, 80% $Mg_{1-y}Fe_ySiO_3$, $y=0.08$, 7% $CaSiO_3$. 对于这样的成分, 自旋转变对纵波波速的反常效果不明显, 这意味着在一维波速模型中很难识别出自旋转变。(b) 70GPa下铁方镁石的弹性密度随温度变化, 其中 HS 表示铁方镁石铁一直处于有磁矩的状态的结果, LS 表示铁原子没有磁矩时的结果, 这两种状态因为没有涉及到自旋转变, 所以弹性模量和密度都随温度升高而降低。MS 表示有自旋转变的状态, 自旋转变导致体模量出现反常, 体模量可以在一定温度随温度升高而反常的增加

模量的温度依赖相互抵消, 在~1750km深处纵波对温度变化很不敏感(图7a)。如果不同深度温度起伏类似, 我们可以预期在~1750km深处的纵波变化会很小, 出现纵波结构“中断”。层析成像早在1999年就揭示纵波在~1700km深处有个结构中断(van der Hilst和Karason, 1999), 在该深度很少有区域P波速度能比平均值快0.34%(图8a), 当时因为没有有力证据表明矿物会发生自旋转变, 而简单的纯温度效应无法解释上述现象, 因此Kellogg等(1999)认为~1600km深处是一个有很大起伏的成分界面, 界面以下是原始地幔物质, 模型可以解释多个地球化学观测方面的结果。随后多个组试图用地震学手段探测这个成分界面, 但都没有成功(Castle等, 2003; Vidale等, 2001)。利用自旋转变能更好地解释这些观测结果, 自旋转变可以产生上述的纵波结构中断, 同时自旋转变是一个渐变的过程, 不会产生任何间断面, 因此也就不能观

图7 自旋转变下聚合体波速对温度的敏感性(a)以及由温度引起的波速变化特点(b)

在 1750km 深处, 温度可以引起体波波速和横波波速负相关。聚合体的成分是 15% $Mg_{1-x}Fe_xO$, $x=0.12$, 78% $Mg_{1-y}Fe_ySiO_3$, $y=0.08$, 7% $CaSiO_3$, 结果是沿着绝热地温线计算

图8 全球比参考速度快0.34%的纵波结构图、P波成像图以及P波波速对热异常的反应示意图

(a) 全球比参考速度快0.34%的纵波结构图(Vander Hilst 和 Karason, 1999)~1700km 处的结构中断跟自旋转变效应一致; (b) 冰岛下面地幔柱的 P 波成像(Zhao, 2007), ~1700km 处的中断可能跟自旋转变有关; (c) 自旋转变下 P 波波速对热异常的反应示意图

测到任何界面。纵波对温度不敏感意味着类似的纵波结构中断也能在地幔热柱中观测到(图8c), 确实已有这方面的报道, 如夏威夷和冰岛下面地幔柱纵波图像就在类似的深度出现“中断”(图8b)(Zhao, 2007)。这种“中断”效应也帮助理解为什么从纵波层析成像模型的地幔柱很少起源于下地幔中部以下, 而相反横波层析成像模型中有很高比例的地幔柱起源于下地幔中部以下(Boschi等, 2007)。

地球动力学模拟还发现自旋转变对太平洋和非洲下面的两大低波速块体(LLSVPs)的形成扮演关键的角色(Huang等, 2015)。地震学研究已经相当可靠地揭示这两大低波速块体有清晰的边界, 从核幔边界延伸到以上几百千米, 非洲下面的块体可以到核幔边界以上近1000km。这两大低波速块体是地幔对流的表现, 它不仅反映了地幔动力学特性, 还会通过改变核幔边界热通量分布等形式影响地磁发电机行为。

因此这两大低波速块体是认识地球内部及其动力学特性的基础, 可是如何得到地震学观测到的清晰边界, 以及为什么该结构到核幔边界以上1000km还稳定, 一直是地球动力学模拟的难题。铁方镁石中铁的自旋转变会显著改变铁方镁石的热力学性质, 如比热和体模量等都出现反常, 热膨胀系数可以增大几倍(Wu和Wentzcovitch, 2009)。动力学模拟发现, 考虑自旋转效应后, 大低波速块体结构形成的两个关键问题包括清晰的边界和近1000km的高度就引刃而解。这研究从地球动力学角度表明下地幔发生了铁的自旋转变, 利用自旋转变可以有力地深化地球内部的认识, 也将有助于认识核幔相互作用, 核幔边界的地貌起伏的成因等等。

由于自旋转变下聚合体的体波波速和横波波速有相反的温度依赖, 单纯的温度起伏而不需要成分的变化就可以导致体波波速和横波波速变化的负相关(图7b), 层析成像研究揭示(Simmons等, 2010)下地幔中部存在这样的负相关, 通常这种负相关被用来当作支持下地幔存在成分起伏的有力证据, 但自旋转变研究揭示事情并非这么简单。由于高自旋态的铁原子跟低自旋态的铁原子完全不同, 自旋转变本身就可以产生类似与成分变化的效应, 如体波波速和横波波速变化的负相关, 表明不能简单地将下地幔中部的波速间负相关现象跟成分变化画等号。

沿着下地幔地温线, 自旋渐变大约从1400km深处开始, 在不到这个深度, 聚合体的不同成分具有类似的 $R_{S/P} = d \ln V_S / d \ln V_P$ 值, 对铁方镁石的含量并不敏感, 但比1400km更深, 自旋渐变过程开始, 由于自旋转变下纵波波速对温度变化不敏感, 聚合体的 $R_{S/P}$ 对铁方镁石的含量非常敏感(图9a), 在纵波对温度最不敏感的深度(~1750km)达到极值。地震学层析成像揭示类似的特征(Saltzer等, 2001), 在环太平洋俯冲带区域及其剩余区域的 $R_{S/P}$ 随深度的变化在1400km以上几乎一样, 但在1400km对应自旋渐变开始的深度以下, 两个区域的 $R_{S/P}$ 差别非常大, 并都在某个深度达到极值(图9b)。俯冲的洋壳不含铁方镁石, 环太平洋下的俯冲带下面的区域可能会比其他区域含更少的铁方镁石, 在自旋转变作用下导致明显不同的 $R_{S/P}$, 这比较有力地表明地球内部不同区域有着不同的成分。图9a中的结果是假设下地幔具有均匀的成分下获得的, 它跟图9b在具体细节上有较大的差异, 这从

图9 $R_{S/P}$ ($d\ln V_S/d\ln V_P$)随深度变化图以及地震层析成像的结果

(a) 自旋转变下由温度引起的 $R_{S/P}$ ($d\ln V_S/d\ln V_P$)随深度变化, 自旋转变下聚合体的P波对温度变化不敏感, 其程度跟铁方镁石含量紧密相关, 导致 $R_{S/P}$ 对铁方镁石的含量敏感. (b) 据 Saltzer 等(2001)

另一个侧面支持地球内部成分变化的。

Wu和Wentzcovitch(2014)研究显示, 铁方镁石的自旋转变下, 下地幔的纵波波速对温度变化不敏感, 下地幔中部由层析成像等技术揭示的一些反常特性能够用该效应合理解释, 表明矿物自旋转变也跟橄榄石系列相变、后钙钛矿相变一样, 能通过地震学手段观测, 为利用自旋转变深化地球内部的认识打开了一扇门。

3.1.2 布里奇曼石(Bridgmanite)

下地幔的 $Mg_{1-x}Fe_xSiO_3$ 具有钙钛矿结构, 它属于正交晶系, 是下地幔最主要的矿物, (Tschauer等, 2014)等人在陨石发现了天然的样品, 将它命名为Bridgmanite (Percy Williams Bridgman因在高压领域的突出贡献在1946年获得诺贝尔物理学奖)它在下地幔的含量估计在~80%(pyrolite成分模型)或者更高(piclogite成分模型). 因此它的高温高压弹性特性一直是理论计算研究的重点. 这包括它的弹性及其各向异性如何随压强变化, 及铁铝等杂质是如何影响弹性等方面的静态的第一性原理计算研究(Brodholt, 2000; Caracas等, 2005; Deng等, 2006; Karki等, 1997a; Kiefer等, 2002; Li等, 2005; Wentzcovitch等, 1998, 1995; Yamamoto等, 2003). 而温度对弹性特性的影响则主要通过两种方法获得, 一种是利用第一性原理分子动力学模拟 (Marton和Cohen, 2002; Oganov等, 2001; Stackhouse等, 2005; Zhang等, 2013; Zhang等, 2016). 另一种是通过准谐近似计入高温下的晶格振

动自由能(Karki等, 2001; Metsue和Tsuchiya, 2012; Panero等, 2006; Wang等, 2015; Wen等, 2013; Wentzcovitch等, 2004; 吴迪等, 2013a), 振动频率通过晶格振动计算(Karki等, 2001; Metsue和Tsuchiya, 2012; Wang等, 2015; Wentzcovitch等, 2004)或者德拜近似(Panero等, 2006; 吴迪等, 2013a)获得, 这方面除了上述的常规方法之外还有Shukla等(2015)采用Wu和Wentzcovitch(2011)新方法的结果。

这些研究表明第一性原理计算的布里奇曼石的弹性通常能跟实验符合得很好(图10), 显示了计算很强的预测能力, 由这些计算提供的覆盖地幔温压范围的该相弹性特性数据就成了讨论下地幔成分的关键数据, 研究发现沿着一个典型的绝热地温线, 布里奇曼石的剪切模量以及横波波速都跟PREM模型基本一致, 暗示下地幔布里奇曼石的含量极高, 但它的体模量以及纵波波速则跟PREM模型有较大的差别(图11), 表明下地幔也必然包括相当含量的其他成分

图10 含铁量为 $x=0$ 和 $x=0.05$ 的布里奇曼石的弹性和波速
据 Shukla 等(2015)

图 11 不同矿物沿着绝热地温线的波速与密度跟 PREM 模型比较

Pv08: $\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{SiO}_3$; Pv12: $\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{SiO}_3$; Fp10: $\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}$; Fp1875: $\text{Mg}_{0.8125}\text{Fe}_{0.1875}\text{O}$; CSO: CaSiO_3

(Shukla 等, 2015; Wentzcovitch 等, 2004; Zhang 等, 2013; Zhang 等, 2016).

不同研究组获得的体模量有比较一致的温度依赖, 在 90 GPa 和 2000 K, $dK_S/dT \sim 18 \text{ MPa/K}$, 但剪切模量的温度依赖分歧比较大, 第一性原理分子动力学的方法 (Oganov 等, 2001) 和常规的准谐近似方法 (Wentzcovitch 等, 2004) 所得的结果比较一致, 明显比 Shukla 等 (2015) 采用新方法的结果对温度变化更敏感 (图 12), 但是 Shukla 等 (2015) 的结果跟 Murakami 等 (2012) 的高温高压下的结果符合得很好, 这是一个比较出乎意料的, 考虑到新方法为了显著减小计算量引进了近似, 当然, 采用新方法的结果比常规方法更好的现象以前就已经出现, 例如新方法能更好地描述室压下 MgO 剪切弹性常数的温度依赖 (图 3), 这可

图 12 布里奇曼石的弹性模量的温度敏感性
据 Shukla 等 (2015)

能是由于新方法直接用解析的方法获得自由能对应变的二阶导数, 而常规的用差分的方法求二阶导数由于必须施加一定大小的应变且应变不能太小, 不可避免地引入一定的数值误差. Murakami 等 (2012) 利用获得的波速数据, 声称下地幔主要是布里奇曼石组成, 而计算研究并不支持他们的结论 (Zhang 等, 2013; Wu 等, 2013b; Wang 等, 2015). Murakami 等 (2012) 测量的布里奇曼石波速数据跟不同组计算的结果差别并不大. 这种差别不可能导致完全不同的下地幔的成分. 问题应该是出在他们对铁方镁石波速的外延过程, 为了限定下地幔成分, 他们需要把实验测量的数据进行较大范围的温度、压强、及成分含量的外延, 而外延对拟合参数敏感, 通常会引入很大的误差, 他们外延的铁方镁石横波波速跟第一性原理计算之间 $\sim 8\%$ 的差别 (Wu 等, 2013b). 目前还没有高温高压下铁方镁石波速测量结果, 为了判定到底那个结果更符合实际, 我们需要更多的下地幔温压条件下的实验测量.

据估计下地幔中布里奇曼石 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_3$) 可能含 $x \sim 0.1$ 的铁, 这些铁可能会在下地幔压力下发生自

旋转变, 铁及其自旋转变对布里奇曼石弹性有什么影响是个重要得问题. 布里奇曼石中存在两种价态的铁, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ; Fe^{2+} 替代Mg位, 而 Fe^{3+} 即有可能替代Mg位也有可能替代Si位. 在室压下, 铁处于高自旋态, 在~30GPa穆斯堡尔谱测量显示铁的四极分裂(Quadrupole splitting)会明显变大(Jackson等, 2005; McCammon等, 2008), 最初认为这是由于 Fe^{2+} 从高自旋态转变到了磁矩 $S=1$ 的中间自旋态(Lin等, 2008; McCammon等, 2008). 但是计算显示 Fe^{2+} 在整个下地幔都不会发生自旋转变, 相反 Fe^{2+} 的位置会在~30GPa左右出现变化, 并伴随着四极分裂的显著增大(Bengtson等, 2009; Hsu等, 2010, 2011). 计算发现只有替代Si位的 Fe^{3+} 会在下地幔的温压下发生从高自旋到低自旋的转变(Hsu等, 2011; Stackhouse等, 2007), 实验和计算给出的转变压强范围基本上在15~50GPa(Lin等, 2013). 而且计算研究还揭示, 当布里奇曼石同时含有Al和Fe时, Al占据Si位而 Fe^{3+} 占据Mg位是最稳定(Hsu等, 2011), 这个结果也得到实验的支持(Glazyrin等, 2014; Lin等, 2013), 这种情况下的铁不会发生自旋转变, 当然也有实验显示在特定压力下部分Mg位的 Fe^{3+} 会转移到Si位去, 从而出现自旋转变(Fujino等, 2012). 所以由于地幔中的布里奇曼石含有一定量的Al, 它所含的Fe是否会发生自旋转变依然不清楚. 但是如果布里奇曼石中的铁确实发生了高自旋到低自旋的转变, 我们可以根据铁方镁石的结果预期它的体模量也会显著降低, 由于下地幔高的布里奇曼石含量, 该效果应会在地球的一维波速结构中清晰的显现, 但在PREM(Dziewonski和Anderson, 1981)等模型中我们并没有发现, 这从一个侧面反映下地幔布里奇曼石中占据Si位的 Fe^{3+} 含量不会很高.

计算发现 Fe^{2+} 替代Mg对体模量的影响不大, 但能较明显得降低剪切模量(Kiefer等, 2002; Shukla等, 2015), 由于铁含量会显著得改变布里奇曼石的密度, 因此铁含量增加会明显地降低布里奇曼石的纵波和横波的波速. 第一性原理计算发现~30GPa Fe^{2+} 的位置出现变化, 导致高压下出现大的四极分裂, Shukla等(2015)也研究了该变化对弹性的影响, 发现该变化对体系的密度和弹性的影响都比较小, 而且变化趋势及大小都跟实验测量结果相符(Ballaran等, 2012), 而Fe发生了从高自旋到中间自旋态转变所带来的弹

性变化趋势跟实验测量是相反的, 这从另一侧面表明穆斯堡尔谱实验得到的四极分裂变化确实是源于 Fe^{2+} 的位置变化而非自旋转变.

多个组同时在2004年发现布里奇曼石会在核幔边界附近发生后钙钛矿相变(Murakami等, 2004; Oganov和Ono, 2004; Tsuchiya等, 2004a)掀起了该相变对物性的影响及利用该相变深化对核幔边界D''区的认识的研究热潮. 后钙钛矿的弹性已被广泛研究(Caracas和Cohen, 2005; Iitaka等, 2004; Oganov等, 2005; Stackhouse等, 2005, 2006; Tsuchiya等, 2004b; Wentzcovitch等, 2006; Wookey等, 2005). 在核幔边界处, 后钙钛矿相的体模量和布里奇曼石的体模量类似, 由于后钙钛矿相的密度比布里奇曼石高大约1.5%, 后钙钛矿相变会轻微地降低体模量波速(由体模量定义的波速), 而后钙钛矿相的剪切模量明显比布里奇曼石高, 相变后剪切波速会有较大的增加, 因此相变对体波波速和横波波速的影响是相反的, 而地震层析成像揭示D''区域体波波速和横波波速负相关的现象很可能是该相变的一种反映. 地震学研究在D''区多个地方观察到横波波速的间断面, 且不同地方跳变的深度不一样. 这些现象也跟后钙钛矿相变是一致, 该相变对温度敏感, 其克拉佩龙斜率为~10MPa/K (Oganov和Ono, 2004; Tsuchiya等, 2004a), 即每100K的温度变化可以改变间断面的发生深度~20km. 核幔边界D''区由于是一个热化学边界层, 各处的温度起伏很大, 导致各处间断面的深度也差别很大, 而且在D''区温度比较高的区域, 从布里奇曼石转变过来的后钙钛矿相可能会再一次经历相变回到布里奇曼石, 从而出现一个先是横波波速变大的间断面后跟着一个横波波速降低的间断面的双跨越现象(Hernlund等, 2005), 后来的地震学观测证实了该预测, 并利用该特点来限定核幔边界处的温度及其梯度, 估计了地核到地幔的热通量约7~15TW等(Lay等, 2006; van der Hilst等, 2007), 这些研究极大地深化了我们对核幔边界的认识. D''区域也是除了上地幔以外另一个出现很强波速各向异性的区域. 相变后的后钙钛矿相具有层状结构, 有明显的各向异性, 沿着[001]方向晶格优选排列的横向各向同性的后钙钛矿聚合体就能产生 $V_{SH} > V_{SV}$ 的横波分裂(Wentzcovitch等, 2004), 但在核幔边界处, 沿着[100]方向晶格优选排列的铁方镁石相也能产生同样但更

大的横波分裂(Karki等, 2000), 因此, 核幔边界处的各向异性应是多种矿物在不同流变状态下的一种综合效果. 后钙钛矿相中铁的自旋转变情形跟布里奇曼石类似, 计算同样揭示高自旋态铁也有高的四极分裂, 而并非往常认为的铁处于中间自旋态, 同样只有处于Si位的 Fe^{3+} 可以发生自旋转变(Hsu等, 2012), 其他位置的铁在整个地幔温压下都处于高自旋态(Lin等, 2013).

3.1.3 钙-钙钛矿(CaSiO_3)

下地幔另外一个重要的矿物是钙-钙钛矿, 它的质量百分比为~7%, 它是下地幔Ca的主要存在形式. 在地幔的高温下, 它最有可能以立方钙钛矿相存在, 跟许多著名的功能钙钛矿材料如 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等铁电材料一样, 基于谐振子近似的晶格振动计算会显示该结构的晶格振动有虚频(Caracas等, 2005; Sun等, 2014), 即铁电材料所谓的软模, 虚频意味着该相在低温下是动力学不稳定, 只有高温下的非谐效应能让虚频消失, 立方相得结构才得以稳定. 随着温度的降低, 立方相因动力学不稳而转变到四方相, 并进一步到正交相, 但不同组获得的转变相界有比较大的差别(Li等, 2006b; Stixrude等, 2007). Li等(2006b)利用分子动力学模拟获得的从四方相到立方相转变的温度要远高于Stixrude等(2007)用基于第一性原理的平均场理论获得的相变温度. 由于存在的虚频, 传统通过结合晶格振动计算和准谐近似来研究矿物高温下的特性的方法变得不可行. 为此, Sun等(2014)通过跟分子动力学方法结合, 发展了一个包含非谐效应的晶格振动计算方法. 钙-钙钛矿的弹性特性对我们认识下地幔成分等也至关重要, 也被较充分地研究, 包括第一性原理静态的计算结果(Karki和Crain, 1998; Tsuchiya, 2011; Liu等, 2007; Stixrude等, 2007), 也有结合分子动力学模拟计入温度效应的研究(Li等, 2006a; Ono, 2013a). 这些研究揭示钙-钙钛矿的纵波波速跟bridgmanite比较类似, 但它的横波速度明显比bridgmanite大. 而最近Kawai和Tsuchiya(2015)的第一性原理分子动力学模拟却显示完全不同的结果, 他们计算的钙-钙钛矿剪切模量要比以前的报道低~30%, 其横波波速要比PREM都低. 地幔中这两个钙钛矿相的相对比重变化会对波速特别是横波波速产生很大的影响. 在过渡带和下地幔顶部, 钙-钙钛矿

晶体有很强的各向异性(~30%的横波极化各向异性), 可能是地震学在相应深度观测到的各向异性现象的一个重要原因.

3.2 上地幔及过渡带矿物

3.2.1 橄榄石及其高压相

橄榄石是上地幔最主要的矿物, 估计的含量接近~60%. 它具有正交晶体晶格. 橄榄石在高压下会经历一系列相变, 先是转变到瓦茨利石, 进一步高压转变到林伍德石, 继续增加压强林伍德石会分解成铁方镁石和布里奇曼石. 比较一致认为橄榄石相变到瓦茨利石以及林伍德石分解分别导致410和660km深处的地震波间断面. 而瓦茨利石到林伍德石的相变可能负责一些区域520km深处的波速间断面. 因此橄榄石以及它的相变对物性的影响是矿物物理学研究的一个重点, 它及其高压相的弹性特性已被广泛计算研究(daSilva等, 1997; Kiefer等, 1997, 2001; Li等, 2006c, 2007a, 2009; Liu等, 2014; Liu等, 2009a, 2010; Liu等, 2009b, 2012; Nunez-Valdez等, 2010, 2011, 2013; Panero, 2010; Stackhouse等, 2010; Tian等, 2012; Tsuchiya J和Tsuchiya T, 2009b; Valdez等, 2012; Wu等, 2011). 这些研究显示计算能相当好地描述橄榄石及其高压相的弹性(图13~15), 室温下含晶格振动和静态的(不有考虑晶格振动)弹性常数有明显的区别(图13), 静态的计算结果通常会高于实验值, 它们的差别~5%, 而考虑晶格振动后, 计算的结果跟实验符合得相当好. 这是因为室温下的结果包括了零点振动(式(17)右边第二项)和~300K温度的效应(式(17)右边第三项). 零点振动可以增大零压体积1~2%, 而弹性常数对体积很敏感, 地幔矿物零压下体模量对压强的导数 $K' \sim 4$, 这意味1%的体积变化会带来大约~4%的体模量变化. 因此不能简单的拿第一性原理静态计算的结果跟实验室温下的弹性测量结果比较, 需要注意静态计算忽略的晶格振动可以显著地降低室温下的静态的常数. 弹性常数对体积敏感也意味着要准确地预测弹性常数并不是件容易的事, 要求对体积(即状态方程)预测的很准. 幸运的是我们发现采用局域密度近似的第一性原理计算能相当准确地预测大部分地幔硅酸盐矿物的晶格常数(表1), 预测的多个矿物室温室压下的体积跟测量的值的差别在

图13 不含铁的橄榄石的弹性特性
实验结果据 Angel 等(1989a)

~0.5%。这样的结果有力地确保计算的弹性常数跟实验的符合。橄榄石相有比较丰富的弹性常数在常压下随温度变化的实验数据,可用于验证计算弹性的新方法(Wu和Wentzovitch, 2011),新方法能很好地描述弹性常数的温度依赖(图14),显示新方法在极大地减少计算量和计算复杂度(不到常规方法的十分之一)同时,依然保持精算精度。三相的弹性模量对压强和温度的依赖比较类似,体模量比剪切模量对压强更敏感,但剪切模量对温度更敏感,这是固体材料比较普遍的行为,也是为什么层析成像模型中横波波速的起伏程度要明显大于纵波波速的起伏。

橄榄石的高压相变会引起密度、波速的显著增加,产生波速的间断面,表2列出了计算获得的相变对波速、密度的影响。橄榄石到瓦茨利石的高压相变

图14 新方法计算的无铁橄榄石的弹性与实验(Angel 等, 1989b)比较

引自 Wu 和 Wentzovitch(2011)

所引起的弹性、密度增加要远大于瓦茨利石到林伍德石的相变。这是跟地震学观测一致的,410km波速间断面非常清晰,而520km深处的间断面的波速变化就小得多,有些区域甚至观测不到。而且相变引起的波速、密度跳变对压强和温度不敏感,这意味着410km波速间断面的起伏地形对波速跳变影响很小。跟布里奇曼石类似,橄榄石及其高压相的体模量会随着铁含量的增加而增加,但它们的剪切模量反而减小(图15),整体上铁含量增加会降低纵波和横波的波速,但对横波波速的影响要比纵波波速的大。铁含量对橄榄石三个相的波速影响比较类似,所以它对波速跳变的影响也不是很大(表2),但是如果相变前后铁含量是变化的,这种变化会显著改变波速和密度跳变。

瓦茨利石和林伍德石能以结构羟基的形式含1~3wt%的水(Kohlstedt等, 1996; Smyth等, 2003),如果地幔过渡带的瓦茨利石和林伍德石饱和含水,过渡带的水含量可以是整个地表含水量的好几倍,过渡带含多少水将会深远地影响我们对地球内部动力学特性、地球深部水循环、地球化学所揭示种种现象

图 15 不同铁含量的橄榄石(α)、瓦茨利石(β)和林伍德石(γ)相的弹性模量和波速

据 Valdez 等(2012)修改. 实验数据来源: 1, Isaak 等(1989); 2, 3, Isaak(1992); 4, Abramson 等(1997); 5, Li 等(1996); 6, Zha 等(1998); 7, Isaak 等(2007); 8, Sinogeikin 等(1998); 9, Isaak 等(2010); 10, Mayama 等(2004); 11, Li 和 Liebermann(2000); 12, Liu 等(2009); 13, Weidner 等(1984); 14, Jackson 等(2000); 15, Li (2003); 16, 19, Higo 等(2006); 17, Sinogeikin 等(2003); 18, Mayama 等(2005); 20, Sinogeikin 等(1997)

等的认识, 相比较它的高压相, 橄榄石相的含水能力要小很多, 因此如果过渡带含水, 橄榄石相相变前后水含量很可能存在大的变化, 从而改变波速间断面的深度及其波速和密度跳变等. 因此认识水含量对弹性的影响对我们限定过渡带水含量非常关键, 计算显示H可以以多种形式林伍德石, 包括2个H替换1个Mg、4个H替换Si、以及1个Mg和2个H替换1个Si等, 这也得到中子散射实验的支持. 从能量的角度2个H替换Mg的可能性最大, 其他两种方式差不多(Li

表 2 橄榄石($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$) $_2\text{SiO}_4$ 到瓦茨利石(瓦茨利石到林伍德石)相变引起的物性特性的百分比变化

T (K)	1500		1700	
铁含量 x	0.0	0.125	0.0	0.125
密度	5.4 (1.9)	5.2 (1.9)	5.4 (1.9)	5.3 (1.9)
体模量	20.0 (7.9)	19.6 (8.3)	20.1 (8.1)	19.7 (8.4)
剪切模量	28.0 (8.1)	26.3 (10.3)	28.1 (8.4)	26.4 (10.6)
纵波	9.0 (3.1)	8.5 (3.6)	9.1 (3.2)	8.6 (3.7)
横波	11.4 (3.1)	10.6 (4.2)	11.4 (3.3)	10.6 (4.3)

等, 2009; Panero, 2010). 随着温压的变化, 不同替换形式会转化, 高温下更趋向于替换Si(Ye等, 2012). 不同的替换形式对弹性特性的影响不一样, 但综合的效果是水含量的增加会减小波速和密度(Li等, 2009; Liu等, 2012; Panero, 2010), Panero(2010)利用计算提出的含水模型能比较好地描述实验观测的水含量对林伍德石弹性的影响(Wang等, 2003). 而对于瓦茨利石, 最有可能的替换方式是2个H替换M3位置的Mg, H跟O1位置的O(该O的最近邻都是Mg)成键. 在地幔过渡带压力下, 3.3wt%的水含量将降低横波波速和纵波波速分别4.8%和3.9%(Tsuchiya J和Tsuchiya T, 2009b). 考虑到上地幔几乎不含水, 地幔过渡带是否含水将会影响410km间断面的波速跳变, 相对于不含水的地幔过渡带, 含水地幔过渡带的波速跳变更小. 这跟温度的效应不一样, 由于温度对不同矿物的影响比较一致, 因此温度改变对波速跳变的量的影响很小(表2), 其主要的一个影响在于改变相变压强即410km跳变的深度. 410km间断面的波速跳变量的横向变化是一个用来分析成分横向变化(如过渡带不同区域是干的还是湿的)的有力指标, 而再结合温度和水含量对间断面深度起伏的影响, 我们可以比较好地区分地幔过渡带成分和温度的横向变化.

温度或者成分的变化都可以引起地球内部的波速横向变化, 弄清是何种因素导致波速横向变化对我们认识地球内部及其动力学特性非常关键, 其中温度和成分变化对 $d\ln V_s/d\ln V_p$ 的效果通常会不一样, $d\ln V_s/d\ln V_p$ 是用来识别波速横向成因的有力指标, 不同矿物由温度引起的 $d\ln V_s/d\ln V_p$ 比较一致(~ 1.5 并随压强而增加). 但成分引起的 $d\ln V_s/d\ln V_p$ 则依赖矿物及变化的成分. 静态计算结果显示水含量变化对林伍德石纵波波速的影响比横波波速更大, $d\ln V_s/d\ln V_p$

~0.2~0.6(Li等, 2009; Panero, 2010)), 但Panero(2010)指出考虑温度效应后 $d\ln V_S/d\ln V_P$ 会远大于1, 可以是温度引起的 $d\ln V_S/d\ln V_P$ 的2倍. 而静态计算表明水含量对瓦茨利石的效果: $d\ln V_S/d\ln V_P \approx 1.23$, 高温下的结果因为弹性数据缺乏而不清楚, 因此我们需要系统研究高温高压下的水含量对瓦茨利石和林武德石弹性的影响, 以便确认在地幔温压条件下水含量变化导致的 $d\ln V_S/d\ln V_P$, 为分析地幔过渡带波速横向变化的成因提供基础.

3.2.2 辉石和石榴子石系列

除了橄榄石之外, 辉石、石榴子、及镁铁榴石也是上地幔主要成分, 辉石以单斜辉石和斜方辉石存在, 石榴子石具有立方的结构, 在大约50km深处石榴子石开始能稳定存在. 随着深度的增加, 辉石逐渐的融入石榴子石, 石榴子石中的部分Al被Mg和Si替代而变成含有六配位Si的镁铁榴石. 地幔过渡带基本上由橄榄石高压相和镁铁榴石组成. 尽管这些矿物是上地幔的主要矿物, 它们的弹性特性知识对理解上地幔的波速结构非常重要, 但关于它们的弹性计算工作相对较少. 这主要是源于辉石、石榴子石、及镁铁榴石的结构相对比较复杂, 例如顽火辉石是辉

石中结构比较简单的, 其中的Mg没有被铁替换(即辉石的Mg端元). 它的晶胞含有80个原子, 远远大于布里奇曼石的20个原子.

弹性计算研究了辉石(Li等, 2014; Walker 2012)、石榴子石(Erba等, 2014; Kawai和Tsuchiya, 2012; Mookherjee和Mainprice, 2014)、镁铁榴石(Li等, 2007b). 石榴子石的密度要远高于橄榄石, 辉石的密度也比橄榄石高, 俯冲的洋壳要比周围地幔含有更多的石榴子石, 除了俯冲板块温度低外, 这种成分的差异也提供了往下俯冲的动力. 石榴子石的纵波波速和横波波速比橄榄石都要大, 而单斜辉石的纵波波速明显比橄榄石小. 因此俯冲的洋壳的波速将明显依赖于洋壳中石榴子石的含量. 相比于橄榄石, 石榴子石的单晶各向异性很小, 几乎可以忽略(图16).

3.3 俯冲带相关矿物

地球表面约71%的面积被水覆盖. 除了传统意义上的地表水循环, 水还可通过板块运动, 由俯冲板块将地表水带入地球内部, 在地球内部经历复杂的迁移过程, 再由火山喷发等形式返回地表, 形成地球内部的水循环. 地球内部水循环既是以板块运动为代表的壳幔演化进程的结果, 又对壳幔演化进程自

图 16 上地幔主要矿物和俯冲带含水矿物各向异性的比较

身产生极其重要的影响(Keppler, 2013). 不同含水矿物的弹性性质对我们认识地球内部水循环非常关键. 俯冲大洋板块顶部受海水蚀变的洋壳及其表层沉积物中含有大量的水, 随着俯冲过程中温度和压力的上升, 洋壳可能因受热发生脱水, 一方面形成向上运移的热液流体, 另一方面可能在不同深度形成多种高压含水矿物, 如角闪石、绿泥石、蛇纹石、硬柱石(Law)和多硅白云母等, 承担将水传递到地球深部的任务, 但由于这些矿物只在一定的温度和压力范围(<200km)内稳定, 随着板块俯冲, 它们也会相继脱水, 在不同深度形成向上运移的热液流体. 它们的脱水可能导致岩石的脆性破裂, 引发深源地震(Raleigh和Paterson, 1965; Peacock, 2001). 高温高压实验还发现和合成了大量自然界没发现的高密含水镁硅酸盐, 如phase A、superhydrous phase B、phase D和phase H, 其含水量高, 稳定存在的温压范围广, 很可能是将水从200km深度转移到地幔过渡带或者下地幔的载体.

这些含水矿物结构普遍复杂, 近些年来, 得益于计算能力的提高, Mookherjee与其合作者对地球内部水循环相关的矿物弹性做了比较系统的研究, 获得了静态下利蛇纹石(Mookherjee和Stixrude, 2009)、叶蛇纹石(Mookherjee和Capitani, 2011)、蓝闪石(Mookherjee和Bezacier, 2012)、硬柱石(Chantel等, 2012)、金云母(Chheda等, 2014)、绿泥石(Mookherjee和Mainprice, 2014)、phase-X (Mookherjee和Steinle-Neumann, 2009)、superhydrous phase B(Mookherjee和Tsuchiya, 2015)弹性随压强变化的结果. Tsuchiya与其合作者获得了静态的phase D (Tsuchiya J和Tsuchiya T, 2008)、利蛇纹石(Tsuchiya, 2013)、 δ -AlOOH (Tsuchiya J和Tsuchiya T, 2009a)的弹性特性, 除此之外Mainprice等人研究了phase D(Hernandez-Haro等, 2013)计算了白云母-钠云母的静态弹性特性. 这些研究揭示含水矿物普遍具有比较低的波速, 而且大部分含水矿物具有层状结构, 显示出很强的各向异性, 例如常压下蛇纹石、硬柱石、绿泥石、蓝闪石晶体的极化各向异性分别是~52%、~22%、50%和~16%(Mookherjee和Mainprice, 2014). 其中的蛇纹石和绿泥石的各向异性明显比上地幔主要矿物橄榄石大, 而且它们的各向异性还随着深度进一步增大(图16).

地震学研究揭示俯冲区一些特征可能跟含水相的出现紧密相关, 俯冲板块温度比较低, 通常预期其

波速会比周围的地幔更快. 但地震学研究发现实际俯冲区域的结构要复杂得多, 在多个北环太平洋俯冲板块内存在一个比周围地幔波速低3~10%的低速层, 该低速层最深可以到100~250km深处, 估计的低速层厚度是5~8km, 跟洋壳的典型厚度(~7km)相当(Abers, 2000; Abers和Sarker, 1996; Connolly和Kerrick, 2002; Gubbins和Snieder, 1991; Helffrich和Abers, 1997; Kawakatsu和Watada, 2007; Lin等, 1999; Peacock和Wang, 1999); 尽管玄武岩的波速比橄榄岩低, 但在大约20~50km深处洋壳会榴辉岩化, 不含水的榴辉岩的波速不比橄榄岩波速低, 因此不可能是导致低速层的主因. 一种可能的解释是玄武岩的亚稳相, 这可能是比较浅部低速层的一个成因, 不能解释深部的低速层, 因为很难想想该亚稳相在超过100km的深处还能存在; 出现流体的水也能减小波速, 解释低速层要求岩石5~10%孔隙率, 其空隙所含的水远远超过预期俯冲带的水含量. 俯冲带温度低, 部分熔融导致波速低的可能性也很小; 最有可能的解释是含水矿物的出现, 蛇纹石、绿泥石、蓝闪石、硬柱石等的波速普遍低于橄榄石, 如含蓝闪石~75%的蓝片岩的波速比橄榄石低~17% V_p , ~7% V_s (Mookherjee和Bezacier, 2012). 地幔楔波速比较低的区域应该跟地幔水化生成的蛇纹石紧密相关. 相比于硬柱石, 蛇纹石、绿泥石和蓝闪石的稳定压力范围相对低, 不到100km. 因此超过100km深处的低速层很可能是由于硬柱石的生成, 含20%的硬柱石的榴辉岩波速比橄榄岩低~2% V_p , ~5% V_s (Chantel等, 2012).

另外一个跟含水矿物紧密相关的特性是俯冲带区域的波速各向异性: 地震学观测即有极化垂直于又有平行于海沟的快波, 横波的快波和慢波之间有很大的时间延迟(可以到1~2s)(Long和Silver, 2008). 橄榄石有比较大的弹性各向异性, 在流变下晶体择优取向可能是导致俯冲带区域各向异性的重要原因, 但单独的橄榄石很难解释地震学观测到的复杂的各向异性行为. 例如, 在俯冲的流变环境下, 橄榄石会形成A型织构([100](010)), 其快波方向跟海沟垂直, 跟俯冲板块平行. 海沟平行的快波的成因还不清楚, 可能是在一些特殊条件下诸如应力、熔融、或者晶体缺陷诱导橄榄石从A型织构转变到B型织构(Holtzman等, 2003; Jung和Karato, 2001), 或者是存在平行于海沟的流动(Behn等, 2007; Kneller和van Keken, 2007),

许多平行于海沟的快波与慢波之间长达1~2s的时间延迟, 橄榄石晶体的各向异性~20%, 光考虑橄榄石, 这需要100~200km厚度, 明显大于地幔楔厚度. 含水矿物的各向异性很大, 蛇纹石晶体的各向异性是橄榄石的2倍, 而且还随着压强的增大而增强(图16). 流变研究显示在简单剪切作用下, 蛇纹岩将形成(001)面平行于剪切面, [100]方向沿着剪切方向的晶格优选方位(Katayama等, 2009). 在地幔楔流变环境, 蛇纹岩晶格[010]方向将平行于海沟方向, 而在地幔楔拐角接近海沟的地方[001]方向垂直于海沟, 蛇纹岩的 C_{66} 远大于 C_{55} , 远震快波极化方向平行于海沟, 而且在俯冲板块可能发育蛇纹石化的断层, 其晶格优选方位也会产生极化平行于海沟的快波(Faccenda等, 2008), 由于蛇纹岩的各向异性大, 俯冲区域靠近海沟的区域足以产生1~2s的时间延迟. 其他一些含水矿物, 如硬柱石、绿泥石、蓝闪石、云母等也具有明显的各向异性, 它们也能产生平行于海沟的快波, 但由于这些矿物基本上在俯冲洋壳内, 厚度有限, 能产生的时间延迟比较小, 估计在0.1s的量级.

实验获得的高密含水镁硅酸盐稳定存在的温压范围广, 是将水从200km深度运移到地幔过渡带或者下地幔最有可能的载体, 计算研究显示superhydrous phase B (Mookherjee 和 Tsuchiya, 2015), phase D (Mainprice等, 2007; Tsuchiya J和Tsuchiya T, 2008)等含水矿物波速相对比较低. Superhydrous phase B的波速跟含水约1.1%的林伍德石类似, 明显比不含水的林伍德石低. 同时也发现并不是所有含水矿物都有强的各向异性, superhydrous phase B与林伍德石类似, 各向异性几乎可以忽略. 但phase D的各向异性比较强, 其横波各向异性达到~20%, 因为phase D能在地幔过渡带及下地幔顶部温压范围内稳定, 它的各向异性可能跟过渡带的地震波各向异性紧密相关.

随俯冲板块一起俯冲的洋中脊玄武岩会在几十千米深处榴辉岩化, 其主要成分是辉石和石榴子石, 及少量的柯石英, 随着深度增加, 更多的辉石融入石榴子石, 石榴子石在进一步高压下分解, 生成硅酸盐钙钛矿, 相当含量的斯石英及含铝相, 加上从柯石英转变的斯石英(转变发生在大约~10GPa), 在下地幔顶部, MORB可能还有20~30%的斯石英, 斯石英室温下会在~45GPa发生相变生成具有CaCl₂结构的高压

相, 进一步在大约110GPa相变成具有PbO₂结构的高压相. 它们的弹性特性有助于我们识别下地幔中的俯冲带, 因此很早就有斯石英及其高压相的弹性特性计算研究(Cohen, 1991; Holm和Ahuja, 1999; Karki等, 1997c; Metsue和Tsuchiya, 2012; Tsuneyuki等, 1989; Yang和Wu, 2014), 这些研究清楚地揭示斯石英的高压相变是由于剪切失稳, 斯石英的剪切弹性常数 $C' = C_{11} - C_{12}$ 会随着压强的增大而减小, 并在~45GPa消失. 因此斯石英在相变附近, 由 C' 决定的横波波速很慢, 而极化方向垂直的另一个横波波速正常, 展现非常大的横波分裂特性(图17), 在设法用地震学识别下地幔中的俯冲板块, 这是值得仔细考虑的一个特点. 随着温度升高, C' 消失的压强变大, 其斜率大约5.4MPa/K, 跟实验得到的结果比较一致. 通常弹性常数是随着温度升高而变小, 但在一些特殊情况下, 弹性常数可以随温度而增大, 例如铁方镁石铁的自旋转变可以让它的体模量随温度快速升高, 这种反常行为是导致纵波波速在下地幔中部对温度不敏感, 产生层析成像可以观测的地震信号的原因. 在相变附近, 斯石英的剪切弹性常数也会随着温度升高而增大(Yang和Wu, 2014). 由于MORB中含有可观的斯石英, 反常的温度依赖有可能在层析成像中产生一些可观测的效应. 由于剪切失稳, 斯石英高压相变产生的横波波速的变化要远大于纵波波速的变化(图18), 20%左右的斯石英相变可以产生0.3km/s的横波波速变化, 这个变化的幅度跟马里亚纳群岛下俯冲区域约1670km深处的波速跳变一致(Kaneshima和Helffrich, 1998; Vinnik等, 2001), 而1670km深度也跟斯石英相变的深度相符, 该跳变可能是由斯石英相变产生, 对它的更深入的各向异性和层析成像研究将提供进一步的判断依据. 下地幔温压下的含铝相具有多种结构, 包括铁酸钙结构(CF)和钛酸钙(CT), 其成分变化也比较广, 已有NaAlSiO₄、MgAl₂O₄的静态弹性特性的计算研究(Kawai和Tsuchiya, 2010; Kono等, 2010; Mookherjee, 2011b; Mookherjee等, 2012; Yin等, 2012), 这些相的波速要稍少于布里奇曼石, 但有更强的各向异性, 考虑到俯冲的洋中脊玄武岩动力学特性容易形成晶格优选排列, 而其主要成分如斯石英、含铝相等都有极高的弹性各向异性, 因此地震波各向异性研究应该是揭示

图 17 斯石英及其高压相的各向异性

斯石英的相变是有剪切失稳导致的, 在相变附近有个剪切魔量很小, 这导致在相变附件 SiO_2 有显著的各向异性

地幔深处俯冲板块的有力手段.

静态计算没有考虑温度的效应, 温度的效应主要通过第一性原理结合分子动力学的方法, 由于受计算量的限制, 这样的研究仅提供少量的高温高压数据, 且只有硬柱石(Chantel等, 2012)等很少的几个矿物. 温度对波速及其各向异性都会产生显著的影响(例如, Yang和Wu, 2014), 认识内部水循环及识别下地幔中的俯冲板块等都迫切需要我们系统的研究这些矿物同时高温高压下的弹性特性, 系统完整的数

图 18 斯石英及其高压相的横波和纵波波速

由于相变是剪切失稳引起的, 横波波和纵波波速在相界附近会随着压强增大而减小, 随着温度升高而增加的现象(Jiang 等, 2009; Li 等, 1996; Weidner 等, 1982)

据将对我们利用波速及各向异性特性有效限定含水矿物的含量, 从而估计俯冲带含水量非常关键.

3.4 铁及其合金

地核分为一个液态的外核和一个固态内核, Birch(1952)就通过发展将低压下的矿物密度和波速等数据外延到极高压的有效的手段, 估计地核主要有铁镍合金构成, 并含有相当含量的轻元素. 目前估计外核的轻元素含量大约~10wt%. 内核是通过结晶形成的, 由于轻元素更喜欢在熔体里, 内核的轻元素的含量要比外核低. 内核的生长过程是一个不停将轻元素排到内外核边界, 释放大量的重力能, 并导致内外核边界轻元素富集, 驱动外核对流产生地磁场. 除此之外, 轻元素还显著影响铁合金的熔点, 是决定内核生长的控制性因素, 内外核轻元素种类和含量

的差异也会反映内外核边界处的密度和波速跳变的大小. 因此确定地核的轻元素的种类及其含量是地学一个关键性问题, Mg、Si、S、O、N和H等元素都是可能的候选轻元素(Hirose等 2013), 我们需要知道不同轻元素含量下的铁镍合金的高温高压物性特别是密度和波速特性.

计算研究液态铁及其合金的特性通常用第一性原理分子动力学模拟的方法, 目前对于地核轻元素的种类及其含量的研究存在争议. Umemoto等(2014)计算了Fe-S熔体的特性, 估计需要14wt%的S才能与PREM的密度符合, 但所得的波速要远大于PREM结果, 暗示如果外核S含量比较高, 则必须还含有相当的其他轻元素. Alfe等(2002)通过计算研究轻元素(Si、S和O)在内外核配分特性. 发现Si和S的在内外核配分特性类似, 因此难以形成内外核边界处的密度跳变, 而O明显倾向于外核, 可以导致内外核边界处的密度跳变, 因此判定外核必须含O, 估计的外核含4.6wt%Si或者S和4.3wt%O, 而内核含4.5%Si或者S和0.06%O, 产生的内外核密度的差异跟地震学观测的结果一致(~6.5%; Masters和Gubbins, 2003). 而实验估计内核可含10%Si(Mao等, 2012). Badro等(2014)计算研究了Fe跟Ni、C、S、Si和O组成的二元液态合金在核幔边界和内外核边界的温压条件下的密度和波速特性, 并假设不同合金是理想混合, 获得各种轻元素组合下的密度和波速, 跟地震学的结果比较, 得出外核必须含有相当含量的O, 跟地震学结果符合得最好的成分含有3.7%O和1.9%Si. 这样的结果也跟第一性原理分子动力学模拟获得的各轻元素在铁和硅酸盐熔体间配分特性一致(Zhang和Yin, 2012). 冲击波实验测得的液态合金的密度和波速则支持完全相反的结论(Huang等, 2011): 外核几乎不含O, 而含有相当多的S. 尽管计算的结果(Badro等, 2014)整体上跟冲击波的数据(Huang等, 2011)很符合, 但在内外核边界处的波速差别很大(~5%), 这样的差别可能是导致外核成分分歧的成因. 其他一些实验研究则声称C和O都不可能是外核的主要轻元素, 因为它们形成的铁合金要比PREM描述的外核更容易压缩(Sata等, 2010). 地核因为极其高的压力和温度, 不管是计算和实验都很不容易获得相应的铁合金的波速, 上述的讨论中多数情况依赖将测得的数据外延, 我们需

要更多的计算和实验工作直接确定地核温压下不同组分下的波速.

地球内核是各向异性的, 沿着南北极传播的方向P波要比沿着赤道面快(Poupinet等, 1983; Song和Helmberger, 1993)(图19), 而且东半球的各向异性要比西半球弱(Niu和Wen, 2001), 内核的顶部倾向于各向同性且波速更容易衰减(Shearer, 1994; Song和Helmberger, 1995), 并再次显示半球的结构, 东半球波速更快又更容易衰减. 而且最近的研究更明确地证实地球内核还存在一个内内核, 其快波的方向不再沿着南北极而是沿着赤道面(Ishii和Dziewonski, 2002; Wang等, 2015)(图19).

对内核的结构及其各向异性特性的认识都离不开我们对铁合金特性特别是它们的弹性特性的了解. 目前在这个方向已经开展比较多的计算研究, Vočadlo等(2000)计算了铁的各种晶体结构的自由能, 发现在地核条件下最稳定的相是六角密堆结构, 而体心立方和体心四方相是力学不稳定的结构, 但后来他们(Vočadlo, 1995)又发现, 在高温和适当的轻元素含量下, 体心立方的结构是有可能稳定, 且体心立方、六角密堆、面心立方间的能量差别很小, 暗示内核以体心立方的晶体结构存在是可能, 其他一些研究组也得出了类似的结论(Belonoshko等, 2003; Luo等, 2010; Robinson等, 1976), 但Cui等(2013)发现外核轻元素的含量可能还不能足以完全稳定体心立方结构, 因此体心立方的内核是基本不可能的, 六角密堆的结构是最有可能的结构(Stixrude, 2012). 目前实验

图19 内核各向异性示意图

据 Wang 等(2015)修改

能达到的温压条件已经非常接近内核中心, 所得到的纯铁的结构是六角密堆的(Tateno等, 2010). 面心立方作为内核铁合金的晶体结构的可能性也被讨论了(Mikhaylushkin等, 2007; Vocadlo等, 2008), 由于面心立方也是一种密堆的结构, Ishikawa等(2011)系统研究了介于六角密堆和面心密堆之间的各种无序密堆结构, 发现这些结构能量差别很小, 在内核高温下, 各种密堆晶格可能都存在. 六角密堆结构的铁在内核温压下的波速几乎是各向同性的(Sha和Cohen, 2010), 但是无序的密堆结构能增强弹性各向异性到2%(Ishikawa等, 2011), 跟地震学观测到的内核各向异性可以比拟.

同样六角密堆的铁, 不同计算方法给出的弹性特征也不一样, Sha等(2010)利用晶格动力学方法计算发现晶体的各向异性随着温度的升高而迅速变小, 在内核的高温下波速几乎是各向同性的($<1\%$), 而第一性原理分子动力学计算则显示P波的各向异性达到6~10%(Steinle-Neumann等, 2001; Vocadlo, 2007; Vocadlo等, 2009). 两种方法给出的分歧远大于地震学观测到的地核各项异性, 对地球各项异性成因会产生完全不同的认识, 弄清这种分歧的成因对我们认识地核非常关键. 不考虑温度的影响时, 两种方法的结果是非常类似的, 因此差异应该来自于温度项. 虽然晶格动力学的方法采用了准谐近似, 但这样差别不应该是源于非谐效应, 因为已有研究显示对于六角密堆铁, 即使在熔点附件非谐效应都是可以忽略的(Alfe等, 2001; Sha和Cohen, 2006). 两种方法这样的差异在硅酸盐矿物中也发现, 而且也不是由于非谐效应. 更可能的是方法的技术特点, 相比于状态方程等特性, 弹性计算对收敛条件要求比较高, 晶格动力学方法的计算量需求要比第一性原理分子动力学模拟低很多, 所以收敛标准可以更高, 等价的模拟体系可以更大. 通过跟实验比较, 晶格动力学的方法已经显示能很好地描述温度的效应, 特别MgO和橄榄石及其高压相这几个矿物, 计算的弹性常数跟实验从室温到近2000K温度的数据都符合很好(图3和14), 而第一性原理分子动力学方法还没有开展类似的检验.

计算研究了不同轻元素对合金晶体的弹性特性的影响, 这些包括Si(Ono, 2013b; Tsuchiya和Fujibuchi, 2009; Vocadlo, 2007)、S (Vočadlo 2007)、C

(Mookherjee, 2011a; Mookherjee等, 2011)和P(Wu等, 2011), 轻元素通常会让铁合金更加各向异性, 尽管轻元素能降低密度和横波波速, 但内核低的横波波速可能还不能简单靠增加轻元素的含量解决, 可能内核存在部分熔融(Vočadlo, 2007), 或者内核温度非常接近于熔点, 在预熔效应下横波波速变得很低(Martorell等, 2013), 或者同样密度下横波波速随着温度升高而变小, 从而用简单的Birch law (Birch, 1952)会高估内核温压条件下铁合金的横波波速(Gao等, 2011).

Birch认为密度和波速之间可以用线性关系很好描述(Birch law). Birch正是利用这样关系, 获得铁在地核温压条件的波速, 发现密度高于波速低于地震学的结果, 从而判定地核含有可观的轻元素. 由于实验室不容易实现地核的温压条件, 为了估计地核的轻元素含量, 通常需要将实验测量的结果外延, 而根据Birch law外延是主要方式. 因此检验Birch law就成了非常重要的一个问题. 已有大量研究讨论了这个问题, 尽管一些研究显示他们的实验结果比较好的满足Birch law(Antonangeli等, 2012; Decremps等, 2014; Fiquet等, 2001; Vočadlo 2007), 但另外一些结果显示Birch law会引入大的误差(Gao等, 2011; Lin等, 2005; Sha和Cohen, 2010; Mao等, 2001; Mao等, 2012; Ohtani等, 2013; Steinle-Neumann等, 2001; Umemoto等, 2014), 例如Fiquet等(2001)发现静高压室温下的密度波速数据跟动高压冲击的高温数据一致, 暗示温度对密度-波速关系没有影响, 但Mao等(2001)发现室温下同样密度的波速要比动高压高. Umemoto等(2014)发现同样密度下沿着两条温度差别~600K的地温线, 液态铁合金的波速差别最大可以达到~1.5%, 而实验则发现温度300~700K, 同样密度下的纯铁的P波波速差别可以达到~5.4%, 而且在同一温度下, P波波速随密度的增加在密度高时趋缓, 波速和密度关系用幂指数函数描述更合适(Mao等, 2012). 而Gao等(2011)发现Fe₃C的横波波速-密度的关系也明显依赖温度, 高温下横波波速变小. 这样的温度效应也许能够回答在利用波速数据分析内核成分的时遇到一个难点: 就是铁合金的横波波速要远大于地震学给出的横波波速, 而温度效应表明在地球内部的高温下, 实际的横波波速可能会远小于用常温下的Birch law推出来的波速. Martorell等(2013)提出了另外一种可

能, 他们发现纯铁的横波波速在接近熔点时迅速降低, 他们认为内核可能处于快融化的边缘, 横波波速很小, 这也意味着Birch law在内核不再适用. 总之Birch law在地核还是否适用存在争议, 需要更多的计算和实验研究.

4 利用弹性数据对地幔成分的讨论

地幔的成分模型主要可以分成两类, 一类是从板块构造理论出发, 依据熔融出洋壳及剩余物质的成分推出地幔的成分模型即地幔岩模型(pyrolite)(Ringwood, 1975); 另一类是依据形成地球的可能材料(如碳质球类陨石)及地球演化过程推测地幔成分(Anderson等, 1986; Hart和Zindler, 1986), 比如piclogite(Duffy和Anderson, 1989), 这类成分模型的Mg:Si比更接近于1:1, 所含的橄榄石明显比地幔岩模型少, piclogite成分的下地幔基本上是纯钙钛矿相. 各矿物的高温高压下的弹性、密度数据的一个最直接的应用就是跟地震学的结果比较来限定地球内部的成分和温度. 由于我们无法进入地球深部, 上述方法是我们限定现在地球内部成分结构最有效的手段. 由于地球内部矿物众多, 我们在研究了单个地幔主要矿物的弹性特性以后, 通常都只能较泛泛讨论一下结果对认识地球内部的意义, 但在一些特殊情形, 单个矿物弹性的研究就能有力地提供地球内部成分的信息, 比如橄榄石及其高压相的弹性特性: 这些研究给出了橄榄石到瓦茨利石相变, 及林伍德石分解成铁方镁石和布里奇曼石产生的波速、密度跳变的大小, 现在普遍认为410和660km深处的波速间断面是源于橄榄石及其高压相的相变, 地震学观测的密度和波速跳变结果比较, 限定410km处地幔转换带的橄榄石的含量~40%(Nunez-Valdez等, 2013; Valdez等, 2012; Weidner等, 1984; Zha等, 1998), 跟含有~60%的橄榄石的地幔岩成分有一定的差别, 但是如果地幔过渡带的瓦茨利石是含水的, 橄榄石到瓦茨利石的相变导致的波速跳变会变小, 需要更多含量的橄榄石才能形成地震学观测的波速跳变, 大量的研究揭示上地幔成分非常接近于含~60%橄榄石的地幔岩模型(pyrolite), 因此地幔转换带极有可能是含水的.

源于下地幔温压范围, 实验测得的矿物数据特别是弹性数据很有限, 不易获得沿着地温曲线的各

种成分模型的波速、密度, 对下地幔成分的认识也存在争议, 一些初步的研究揭示下地幔也倾向于地幔岩成分(Chopelas和Boehler, 1992; Holmes等, 1989; Jackson, 1998; Li等, 2007; Stacey, 1996; Wang等, 2015; Wang等, 1994; Zhang等, 2013), 支持上下地幔成分是均一的, Wang等(2015)还发现布里奇曼石应该是富含三价铁的. 但也有研究显示下地幔可能比地幔岩更加富集布里奇曼石(Murakami等, 2012; Stixrude等, 1992), 特别是Murakami等(2012)首次获得了下地幔两个主要成分铁方镁石和布里奇曼石到2700K和70GPa的横波波速, 并将实验数据进行一定程度的外推后得出了与大部分研究都不一样的结论. 他们的结论受到一些质疑, 将他们的实验和第一性原理计算比较发现, 测量的铁方镁石横波数据跟计算的符合, 但外推的数据跟计算的差别很大, 暗示他们外推的结果不怎么可靠, 这是可以理解的, 因为外推过程极易引入大的误差, 因此他们所得的下地幔只含不到~5%的铁方镁石的结论也是不怎么可靠. 这个例子也充分说明了现在用实验手段来限定下地幔成分所遇到困难, 由于受到实验条件的限制, 特别是无法实验测量下地幔相关矿物在整个地幔温压范围内的弹性特性, 为了讨论下地幔的成分就必须要把实验的结果外推, 而外推数据的质量通常是无法很好控制的. 所以从实验角度, 现在急需进一步发展实验手段以达到测量矿物在整个地幔温压范围内弹性.

目前, 实验现在可以相对容易地测量高温高压下的状态方程(即密度), 但很难获得同时高温高压的弹性特性, 相比于实验, 计算能容易地实现高温高压, 而且所得矿物弹性结果可以跟实验媲美, 但跟实验类似, 常规的计算矿物高温高压下的弹性也比状态方程要困难很多, 表现在近一个量级地增加计算量需求以及劳力付出, 这限制了矿物高温高压下弹性数据的获取. Wu和Wentzcovitch(2011)发展的方法克服了这个问题, 新方法的计算量跟计算状态方程的差不多, 得益于这种方法, 我们获得了完整的自旋转下铁方镁石的高温高压弹性, 加上常规方法获得的钙钛矿相的弹性数据(图11), 就可以跟地震学研究结合详细讨论地球内部成分、温度.

布里奇曼石沿着绝热地温线的横波波速跟PREM很接近, 但钙-钙钛矿的横波波速比PREM要大

的多(图11), 地幔含有~7%的 CaSiO_3 , 这意味地幔必须包含一定量的比PREM横波波速低的铁方镁石(图20a), 而且这样能让纵波波速也与PREM一致(图20b), 因为布里奇曼石和钙-钙钛矿的纵波波速都比PREM高一些, 而铁方镁石的纵波波速明显比PREM低(图11). 三相的密度跟PREM都比较接近, 密度对地幔成分的约束相对较弱. 同时考虑波速和密度后, 我们会发现很大一个成分变化区间内的波速和密度都跟PREM的波速和密度很接近(图20c给出一个例

子), 该区域跟地幔岩成分有比较好的重叠, 显示地幔岩模型是下地幔的很好的成分模型, 但是也存在其他的成分区间, 它们比地幔岩明显富集布里奇曼石, 也能跟PREM模型符合得很好, 考虑铁的配分特性后下最佳的下地幔成分约含10~15%的铁方镁石(表3).

这些含量的铁方镁石足以在层析成像中出现一些可识别的铁自旋转变特征. 铁方镁石的自旋转变会显著降低其体模量, 以前对某些符合PREM波速和密度的成分模型研究发现, 自旋转变会导致该聚合体P波波速在~1750km深处对温度变化不敏感, 不需要成分变化就可产生体模量波和横波波速负相关的现象. 这样的结论对任何跟PREM模型符合的聚合体的成分都成立. 而且我们还发现这些聚合体虽然包含足够多的铁方镁石, 使得温度变化下它的体模量波和横波波速变化是负相关的, 但它们不足以使得纵波波速和横波波速的变化也出现负相关. 依赖于铁方镁石的含量, P波波速在~1750km深处对温度变化的不敏感度会有很大的变化, 可以只是~2250km深处的(1/5~1/2). 因此P波波速在特定深度对温度不敏感是一个相当清晰的特征.

5 总结

矿物高温高压的弹性特性是我们认识地球内部结构的基础, 是地球科学研究的重要领域. 第一性原理计算因不需要引入经验参数就能准确地预测材料在高温高压下的诸多性质, 是研究矿物弹性的重要方法. 具体方法可以根据如何引入温度对弹性的影响而分成两大类: 一类是分子动力学的方法; 另一类是晶格动力学方法, 利用准谐近似获得温度相关的

图 20 聚合体沿着绝热地温线的性质与 PREM 的百分比差别

(a) 纵波, (b) 横波, (c) 纵波、横波和密度综合结果. 聚合体含质量比 0.07 的 CaSiO_3 , 铁方镁石($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, x)和布里奇曼石($\text{Mg}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_3$, $y=0.12$)

表 3 与 PREM 模型最符合的聚合体成分^{a)}

y	x	X_{FP}	$D_{\text{all}}(\%)$	$D_{\text{com}}(\%)$	F
0.06	0.138	0.225	0.75	1.3	0.07
0.08	0.18	0.15	0.30	1.86	0.13
0.10	0.217	0.095	0.38	4.06	0.26
0.12	0.25	0.05	0.65	5.76	0.51

a) D_{all} 表示与PREM模型的波速和密度的偏差; D_{com} 表示与地幔岩模型的偏差; F 表示在1750km深处与2250km深处的P波波速对温度依赖的比值; 其中聚合体成分: 7wt% CaSiO_3 , X_{FP} $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, 0.93- X_{FP} $\text{Mg}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_3$, 波速和密度是沿着绝热地温线计算

晶格振动自由能,从自由能对应变的依赖计算高温弹性常数.地球内部很多矿物结构复杂,两类方法研究这些矿物弹性都需要有相当好的计算资源.极高的计算需求一定程度上成为第一性原理计算矿物高温高压弹性的瓶颈,Wu和Wentzcovitch(2011)发展了一个弹性的新方法,其计算量不到常规方法的十分之一,同时保持计算精度.该方法已经成功地用于研究方镁石、不同含铁量的橄榄石及其高压相、斯石英及其高压相、不同含铁量的布里奇曼石和自旋转变下的铁方镁石,所有这些计算的结果都跟已有测量数据符合,这些研究为我们认识地球内部结构提供了关键数据,加速我们对地球内部结构的认识.

得益于计算能力的提高和计算方法的进步.第一性原理计算研究矿物弹性取得了长足的进展.目前我们对下地幔主要矿物的弹性特性有比较好的认识,这包括下地幔三个主要矿物在下地幔温压下弹性的系统数据,铁含量、铁的不同价态和铝含量对弹性特性的影响,以及铁的自旋转变导致的体模量反常降低等,计算的结果整体上能很好地重复出实验的结果,从而也让人信服计算能可靠地预测整个地幔温压下的弹性,这些经过实验检验的数据也就成为限定下地幔成分的理想数据.它们基本上支持地幔岩模型是下地幔的合理的成分模型,但也不排除下地幔比地幔岩模型更富集布里奇曼石.估计下地幔铁方镁石含量大约在10~15%,足以导致下地幔纵波波速在~1700km深处对温度变化不敏感,例如在~1700km处纵波的温度敏感性不到~2300km深处的几分之一,从而在层析成像中产生清晰的信号,全球P波图像及夏威夷、冰岛等热点下面的地幔柱P波图像在相应深度的“中断”都可能与铁方镁石自旋转变有关.

上地幔、地幔过渡带及俯冲带的矿物的弹性特性也被用第一性原理计算大量研究,但因这些矿物结构相对比下地幔矿物复杂,这些研究主要获得的是静态弹性常数,研究提供了结构、铁含量和水含量等对弹性的影响,显示上地幔橄榄石有较强的晶体弹性各向异性,而林伍德石、石榴子石和镁铁榴石的晶体各向异性很小.水含量对含水矿物的弹性影响很大,含水矿物的波速普遍比不含水的硅酸盐矿物低,且普遍具有很强的晶体弹性各向异性,蛇纹石晶体的定向择优排列能解释俯冲带平行海沟及垂直海沟

的不同横波分裂特性及大的时间延迟.采用Wu和Wentzcovitch(2011)方法,我们也获得了高温下含铁的橄榄石、瓦茨利石、林伍德石的弹性.但依然还有不少上地幔、地幔过渡带的矿物高温高压下的弹性特性缺乏计算研究.另外,目前水对矿物弹性影响的计算工作基本上还没考虑温度的影响,俯冲带的温度比周围地幔低,温度的效应是不容忽视的问题,应该是将来进一步研究的重要方向.铁及其合金在高温高压下的弹性也被计算大量的研究,这些研究为更好地确定地核轻元素的种类及其含量提供基础数据,但现在研究还存在很多争议,包括重要的Birch law是否适用的问题,内核晶体具有什么样的晶体结构,及地核的轻元素成分等.我们需要更多的弹性研究来帮助回答这些争议.现有的研究还远未能满足我们认识地球内部结构对弹性数据的需求,我们还有大量的工作需要展开.

参考文献

- 吴迪,赵纪军,田华. 2013. Fe^{2+} 取代对 MgSiO_3 钙钛矿高温高压物性的影响. 物理学报, 62: 049101
- Abers G A. 2000. Hydrated subducted crust at 100–250 km depth. *Earth Planet Sci Lett*, 176: 323–330
- Abers G A, Sarker G. 1996. Dispersion of regional body waves at 100–150 km depth beneath Alaska: *In situ* constraints on metamorphism of subducted crust. *Geophys Res Lett*, 23: 1171–1174
- Alfe D, Gillan M J, Price G D. 2002. Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining ab initio calculations and seismic data. *Earth Planet Sci Lett*, 195: 91–98
- Alfe D, Price G D, Gillan M J. 2001. Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth's core conditions. *Phys Rev B*, 64: 045123
- Anderson D L, Bass J D. 1986. Transition region of the Earth's upper mantle. *Nature*, 320: 321–328
- Angel R J, Finger L W, Hazen R M, Kanzaki M, Weidner D J, Liebermann R C, Veblen D R. 1989a. Structure and twinning of single-crystal MgDiO_3 garnet synthesized at 17 GPa and 1800°C. *Am Mineral*, 74: 509–512
- Angel R J, Gasparik T, Finger L W. 1989b. Crystal structure of a Cr^{2+} -bearing pyroxene. *Am Mineral*, 74: 599–603
- Antonangeli D, Komabayashi T, Occelli F, Borissenko E, Walters A C, Fiquet G, Fei Y W. 2012. 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. *Earth Planet Sci Lett*, 331: 210–214

- Antonangeli D, Siebert J, Aracne C M, Farber D L, Bosak A, Hoesch M, Krisch M, Ryerson F J, Fiquet G, Badro J. 2011. Spin crossover in ferropericlase at high pressure: A seismologically transparent transition? *Science*, 331: 64–67
- Badro J, Cote A S, Brodholt J P. 2014. A seismologically consistent compositional model of Earth's core. *Proc Natl Acad Sci USA*, 111: 7542–7545
- Badro J, Fiquet G, Guyot F, Rueff J P, Struzhkin V V, Vanko G, Monaco G. 2003. Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity. *Science*, 300: 789–791
- Ballaran T B, Kurnosov A, Glazyrin K, Frost D J, Merlini M, Hanfland M, Caracas R. 2012. Effect of chemistry on the compressibility of silicate perovskite in the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 333: 181–190
- Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P. 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev Mod Phys*, 73: 515–562
- Behn M D, Hirth G, Kelemen P B. 2007. Trench-parallel anisotropy produced by foundering of arc lower crust. *Science*, 317: 108–111
- Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B. 2003. Stability of the body-centred-cubic phase of iron in the Earth's inner core. *Nature*, 424: 1032–1034
- Bengtson A, Li J, Morgan D. 2009. Mossbauer modeling to interpret the spin state of iron in (Mg,Fe)SiO₃ perovskite. *Geophys Res Lett*, 36: L15301
- Birch F. 1952. Elasticity and constitution of the Earth interior. *J Geophys Res*, 57: 227–286
- Boschi L, Becker T W, Steinberger B. 2007. Mantle plumes: Dynamic models and seismic images. *Geochem Geophys Geosyst*, 8: Q10006
- Brodholt J P. 2000. Pressure-induced changes in the compression mechanism of aluminous perovskite in the Earth's mantle. *Nature*, 407: 620–622
- Cameron M, Sueno S, Prewitt C T, Papike J J. 1973. High-temperature crystal-chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite. *Am Mineral*, 58: 594–618
- Caracas R, Cohen R E. 2005. Effect of chemistry on the stability and elasticity of the perovskite and post-perovskite phases in the MgSiO₃-FeSiO₃-Al₂O₃ system and implications for the lowermost mantle. *Geophys Res Lett*, 32: L16310
- Caracas R, Wentzcovitch R, Price G D, Brodholt J. 2005. CaSiO₃ perovskite at lower mantle pressures. *Geophys Res Lett*, 32: L06306
- Castle J C, van der Hilst R D. 2003. Searching for seismic scattering off mantle interfaces between 800 km and 2000 km depth. *J Geophys Res*, 108: 2095
- Chantel J, Mookherjee M, Frost D J. 2012. The elasticity of lawsonite at high pressure and the origin of low velocity layers in subduction zones. *Earth Planet Sci Lett*, 349: 116–125
- Chheda T D, Mookherjee M, Mainprice D, dos Santos A M, Molaison J J, Chantel J, Manthilake G, Bassett W A. 2014. Structure and elasticity of phlogopite under compression: Geophysical implications. *Phys Earth Planet Inter*, 233: 1–12
- Chopelas A, Boehler R. 1992. Thermal expansivity in the lower mantle. *Geophys Res Lett*, 19: 1983–1986
- Cohen R E. 1991. Bonding and elasticity of stishovite SiO₂ at high-pressure: Linearized augmented plane-wave calculations. *Am Mineral*, 76: 733–742
- Cohen R E, Mazin I I, Isaak D G. 1997. Magnetic collapse in transition metal oxides at high pressure: Implications for the Earth. *Science*, 275: 654–657
- Connolly J A D, Kerrick D M. 2002. Metamorphic controls on seismic velocity of subducted oceanic crust at 100–250 km depth. *Earth Planet Sci Lett*, 204: 61–74
- Crowhurst J C, Brown J M, Goncharov A F, Jacobsen S D. 2008. Elasticity of (Mg,Fe)O through the spin transition of iron in the lower mantle. *Science*, 319: 451–453
- Cui H, Zhang Z G, Zhang, Y G. 2013. The effect of Si and S on the stability of bcc iron with respect to tetragonal strain at the Earth's inner core conditions. *Geophys Res Lett*, 40: 2958–2962
- daSilva C, Stixrude L, Wentzcovitch R M. 1997. Elastic constants and anisotropy of forsterite at high pressure. *Geophys Res Lett*, 24: 1963–1966
- Decremps F, Antonangeli D, Gauthier M, Ayrinhac S, Morand M, Le Marchand G, Bergame F, Philippe J. 2014. Sound velocity of iron up to 152 GPa by picosecond acoustics in diamond anvil cell. *Geophys Res Lett*, 41: 1459–1464
- Deng L W, Zhao J J, Ji G F, Gong Z Z, Wei D Q. 2006. First-principles study of orthorhombic perovskites MgSiO₃ up to 120 GPa and its geophysical implications. *Chin Phys Lett*, 23: 2334–2337
- Dewaele A, Fiquet G, Andrault D, Hausermann D. 2000. *P-V-T* equation of state of periclase from synchrotron radiation measurements. *J Geophys Res*, 105: 2869–2877
- Duffy T S, Anderson D L. 1989. Seismic velocities in mantle minerals and the mineralogy of the upper mantle. *J Geophys Res-Solid Earth Planet*, 94: 1895–1912
- Dziewonski A M, Anderson D L. 1981. Preliminary reference Earth model. *Phys Earth Planet Inter*, 25: 297–356
- Erba A, Mahmoud A, Orlando R, Dovesi R. 2014. Elastic properties of six silicate garnet end members from accurate ab initio simulations. *Phys Chem Miner*, 41: 151–160
- Faccenda M, Burlini L, Gerya T V, Mainprice D. 2008. Fault-induced seismic anisotropy by hydration in subducting oceanic plates. *Nature*, 455: 1097–1098.
- Fiquet G, Badro J, Guyot F, Bellin C, Krisch M, Antonangeli D, Requardt H, Mermet A, Farber D, Aracne-Ruddle C, Zhang J. 2004. Application of inelastic X-ray scattering to the measurements of acoustic wave velocities in geophysical materials at very high pressure. *Phys Earth Planet Inter*, 143: 5–18
- Fiquet G, Badro J, Guyot F, Requardt H, Krisch M. 2001. Sound velocities in iron to 110 gigapascals. *Science*, 291: 468–471

- Fujino K, Nishio-Hamane D, Seto Y, Sata N, Nagai T, Shinmei T, Irifune T, Ishii H, Hiraoka N, Cai Y Q, Tsuei K D. 2012. Spin transition of ferric iron in Al-bearing Mg-perovskite up to 200 GPa and its implication for the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 317: 407–412
- Gao L L, Chen B, Zhao J Y, Alp E E, Sturhahn W, Li J. 2011. Effect of temperature on sound velocities of compressed Fe_3C , a candidate component of the Earth's inner core. *Earth Planet Sci Lett*, 309: 213–220
- Ghosh D B, Karki B B, Stixrude L. 2014. First-principles molecular dynamics simulations of MgSiO_3 glass: Structure, density, and elasticity at high pressure. *Am Mineral*, 99: 1304–1314
- Gibbs G V, Smith J V. 1965. Refinement of crystal structure of synthetic pyrope. *Am Mineral*, 50: 2023–2039
- Glazyrin K, Ballaran T B, Frost D J, McCammon C, Kantor A, Merlini M, Hanfland M, Dubrovinsky L. 2014. Magnesium silicate perovskite and effect of iron oxidation state on its bulk sound velocity at the conditions of the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 393: 182–186
- Gleason A E, Mao W L, Zhao J Y. 2013. Sound velocities for hexagonally close-packed iron compressed hydrostatically to 136 GPa from phonon density of states. *Geophys Res Lett*, 40: 2983–2987
- Gubbins D, Snieder R. 1991. Dispersion of P-waves in subducted lithosphere: Evidence for an eclogite layer. *J Geophys Res-Solid Earth Planets*, 96: 6321–6333
- Hart S R, Zindler A. 1986. In search of a bulk-earth composition. *Chem Geol*, 57: 247–267
- Hazen R, Weinberger M B, Yang H, Prewitt C T. 2000. Comparative high-pressure crystal chemistry of wadsleyite, $\beta\text{-(Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$, with $x=0$ and 0.25. *Am Mineral*, 85: 770–777
- Helfrich G, Abers G A. 1997. Slab low-velocity layer in the eastern Aleutian subduction zone. *Geophys J Int*, 130: 640–648
- Hernandez-Haro N, Ortega-Castro J, Del Valle C P, Munoz-Santiburcio D, Sainz-Diaz C I, Hernandez-Laguna A. 2013. Computational study of the elastic behavior of the 2M_1 muscovite-paragonite series. *Am Mineral*, 98: 651–664
- Hernlund J W, Thomas C, Tackley P J. 2005. A doubling of the post-perovskite phase boundary and structure of the Earth's lowermost mantle. *Nature*, 434: 882–886
- Higo Y, Inoue T, Irifune T, Funakoshi K I, Li B S. 2008. Elastic wave velocities of $(\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_2\text{SiO}_4$ ringwoodite under P - T conditions of the mantle transition region. *Phys Earth Planet Inter*, 166: 167–174
- Hirose K, Labrosse S, Hernlund J. 2013. Composition and state of the core. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 41: 657–691
- Hohenberg P, Kohn W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B*, 136: B864
- Holm B, Ahuja R. 1999. Ab initio calculation of elastic constants of SiO_2 stishovite and alpha-quartz. *J Chem Phys*, 111: 2071–2074
- Holmes N C, Moriarty J A, Gathers G R, Nellis W J. 1989. The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 mbar). *J Appl Phys*, 66: 2962–2967
- Holtzman B K, Kohlstedt D L, Zimmerman M E, Heidelbach F, Hiraga T, Hustoft J. 2003. Melt segregation and strain partitioning: Implications for seismic anisotropy and mantle flow. *Science*, 301: 1227–1230
- Hsu H, Blaha P, Cococcioni M, Wentzcovitch R M. 2011. Spin-state crossover and hyperfine interactions of ferric iron in MgSiO_3 perovskite. *Phys Rev Lett*, 106: 118501
- Hsu H, Umemoto K, Blaha P, Wentzcovitch R M. 2010. Spin states and hyperfine interactions of iron in $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite under pressure. *Earth Planet Sci Lett*, 294: 19–26
- Hsu H, Yu Y G G, Wentzcovitch R M. 2012. Spin crossover of iron in aluminous MgSiO_3 perovskite and post-perovskite. *Earth Planet Sci Lett*, 359: 34–39
- Huang C, Leng W, Wu Z Q. 2015. Iron-spin transition controls structure and stability of LLSVPs in the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 423: 173–181
- Huang F, Wu Z, Huang S, Wu F Y. 2014. First-principles calculations of equilibrium silicon isotope fractionation among mantle minerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 140: 509–520
- Huang H J, Fei Y W, Cai L C, Jing F Q, Hu X J, Xie H S, Zhang L M, Gong Z Z. 2011. Evidence for an oxygen-depleted liquid outer core of the Earth. *Nature*, 479: 513–236
- Ishii M, Dziewonski A M. 2002. The innermost inner core of the earth: Evidence for a change in anisotropic behavior at the radius of about 300 km. *Proc Natl Acad Sci USA*, 99: 14026–14030
- Ishikawa T, Tsuchiya T, Tsuchiya J. 2011. Stacking-disordered phase of iron in the Earth's inner core from first principles. *Phys Rev B*, 83: 212101
- Iitaka T, Hirose K, Kawamura K, Murakami M. 2004. The elasticity of the MgSiO_3 post-perovskite phase in the Earth's lowermost mantle. *Nature*, 430: 442–445
- Jackson I. 1998. Elasticity, composition and temperature of the Earth's lower mantle: A reappraisal. *Geophys J Int*, 134: 291–311
- Jackson J M, Sinogeikin S V, Bass J D. 2000. Sound velocities and elastic properties of $\text{g-Mg}_2\text{SiO}_4$ to 873 K by Brillouin spectroscopy. *Am Mineral*, 85: 296–303
- Jackson J M, Sinogeikin S V, Jacobsen S D, Reichmann H J, Mackwell S J, Bass J D. 2006. Single-crystal elasticity and sound velocities of $(\text{Mg}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})\text{O}$ ferropericlase to 20 GPa. *J Geophys Res*, 111: 09203
- Jackson J M, Sturhahn W, Shen G Y, Zhao J Y, Hu M Y, Errandonea D, Bass J D, Fei Y W. 2005. A synchrotron Mossbauer spectroscopy study of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite up to 120 GPa. *Am Mineral*, 90: 199–205
- Jacobsen S D, Spetzler H, Reichmann H J, Smyth J R. 2004. Shear waves in the diamond-anvil cell reveal pressure-induced instability in $(\text{Mg,Fe})\text{O}$. *Proc Natl Acad Sci USA*, 101: 5867–5871

- Javoy M, Balan E, Meheut M, Blanchard M, Lazzeri M. 2012. First-principles investigation of equilibrium isotopic fractionation of O- and Si-isotopes between refractory solids and gases in the solar nebula. *Earth Planet Sci Lett*, 319: 118–127
- Jiang F M, Gwanmesia G D, Dyuzheva T I, Duffy T S. 2009. Elasticity of stishovite and acoustic mode softening under high pressure by Brillouin scattering. *Phys Earth Planet Inter*, 172: 235–240
- Jung H, Karato S. 2001. Water-induced fabric transitions in olivine. *Science*, 293: 1460–1463
- Kaneshima S, Helffrich G. 1998. Detection of lower mantle scatterers northeast of the Mariana subduction zone using short-period array data. *J Geophys Res*, 103: 4825–4838
- Karki B B, Crain J. 1998. First-principles determination of elastic properties of CaSiO_3 perovskite at lower mantle pressures. *Geophys Res Lett*, 25: 2741–2744
- Karki B B, Stixrude L, Clark S J, Warren M C, Ackland G J, Crain J. 1997a. Elastic properties of orthorhombic MgSiO_3 perovskite at lower mantle pressures. *Am Mineral*, 82: 635–638
- Karki B B, Stixrude L, Clark S J, Warren M C, Ackland G J, Crain J. 1997b. Structure and elasticity of MgO at high pressure. *Am Mineral*, 82: 51–60
- Karki B B, Stixrude L, Crain J. 1997c. Ab initio elasticity of three high-pressure polymorphs of silica. *Geophys Res Lett*, 24: 3269–3272
- Karki B B, Wentzcovitch R M, de Gironcoli S, Baroni S. 1999. First-principles determination of elastic anisotropy and wave velocities of MgO at lower mantle conditions. *Science*, 286: 1705–1707
- Karki B B, Wentzcovitch R M, de Gironcoli S, Baroni S. 2000. High-pressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO . *Phys Rev B*, 61: 8793–8800
- Karki B B, Wentzcovitch R M, de Gironcoli S, Baroni S. 2001. First principles thermoelasticity of MgSiO_3 -perovskite: Consequences for the inferred properties of the lower mantle. *Geophys Res Lett*, 28: 2699–2702
- Katayama I, Hirauchi H, Michibayashi K, Ando J. 2009. Trench-parallel anisotropy produced by serpentine deformation in the hydrated mantle wedge. *Nature*, 461: 1114–1209
- Kawai K, Tsuchiya T. 2010. Ab initio investigation of high-pressure phase relation and elasticity in the $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ system. *Geophys Res Lett*, 37: L17302
- Kawai K, Tsuchiya T. 2012. First principles investigations on the elasticity and phase stability of grossular garnet. *J Geophys Res*, 117: B02202
- Kawai K, Tsuchiya T. 2015. Small shear modulus of cubic CaSiO_3 perovskite. *Geophys Res Lett*, 42: 2718–2726
- Kawakatsu H, Watada S. 2007. Seismic evidence for deep-water transportation in the mantle. *Science*, 316: 1468–1471
- Kellogg L H, Hager B H, van der Hilst R D. 1999. Compositional stratification in the deep mantle. *Science*, 283: 1881–1884
- Keppler H. 2013. Volatiles under high pressure. In: Karato S I, ed. *Physics and Chemistry of the Deep Earth*. New Jersey: Wiley-Balckwell. 3–37
- Kiefer B, Stixrude L, Hafner J, Kresse G. 2001. Structure and elasticity of wadsleyite at high pressures. *Am Mineral*, 86: 1387–1395
- Kiefer B, Stixrude L, Wentzcovitch R M. 1997. Calculated elastic constants and anisotropy of Mg_2SiO_4 spinel at high pressure. *Geophys Res Lett*, 24: 2841–2844
- Kiefer B, Stixrude L, Wentzcovitch R M. 2002. Elasticity of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$: Perovskite at high pressures. *Geophys Res Lett*, 29: 1539
- Kingma K J, Cohen R E, Hemley R J, Mao H K. 1995. Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature*, 374: 243–245
- Kirfel A, Lippmann T, Blaha P, Schwarz K, Cox D F, Rosso K M, Gibbs G V. 2005. Electron density distribution and bond critical point properties for forsterite, Mg_2SiO_4 , determined with synchrotron single crystal X-ray diffraction data. *Phys Chem Miner*, 32: 301–313
- Kneller E A, van Keken P E. 2007. Trench-parallel flow and seismic anisotropy in the Mariana and Andean subduction systems. *Nature*, 450: 1222–1226
- Kohlstedt D L, Keppler H, Rubie D C. 1996. Solubility of water in the alpha, beta and gamma phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib Mineral Petrol*, 123: 345–357
- Kohn W, Sham L J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 140: 1133
- Kono Y, Greaux S, Higo Y, Ohfuji H, Irifune T. 2010. Pressure and temperature dependences of elastic properties of grossular garnet up to 17 GPa and 1650 K. *J Earth Sci*, 21: 782–791
- Lay T, Hernlund J, Garnero E J, Thorne M S. 2006. A post-perovskite lens and D'' heat flux beneath the central Pacific. *Science*, 314: 1272–1276
- Li B, Liebermann R C. 2007. Indoor seismology by probing the Earth's interior by using sound velocity measurements at high pressures and temperatures. *Proc Natl Acad Sci USA*, 104: 9145–9150
- Li B S, Kung J, Liebermann R C. 2004. Modern techniques in measuring elasticity of Earth materials at high pressure and high temperature using ultrasonic interferometry in conjunction with synchrotron X-radiation in multi-anvil apparatus. *Phys Earth Planet Inter* 143–44: 559–574
- Li B S, Kung J, Liu W, Liebermann R C. 2014. Phase transition and elasticity of enstatite under pressure from experiments and first-principles studies. *Phys Earth Planet Inter*, 228: 63–74
- Li B S, Rigden S M, Liebermann R C. 1996. Elasticity of stishovite at high pressure. *Phys Earth Planet Inter*, 96: 113–127
- Li L, Brodholt J, Alfe D. 2009. Structure and elasticity of hydrous

- ringwoodite: A first principle investigation. *Phys Earth Planet Inter*, 177: 103–115
- Li L, Brodholt J P, Stackhouse S, Weidner D J, Alfredsson M, Price G D. 2005. Elasticity of $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_3$ -perovskite at high pressure. *Earth Planet Sci Lett*, 240: 529–536
- Li L, Carrez P, Weidner D. 2007a. Effect of cation ordering and pressure on spinel elasticity by ab initio simulation. *Am Mineral*, 92: 174–178
- Li L, Weidner D J, Brodholt J, Alfe D, Price G D, Caracas R, Wentzcovitch R. 2006a. Elasticity of CaSiO_3 perovskite at high pressure and high temperature. *Phys Earth Planet Inter*, 155: 249–259
- Li L, Weidner D J, Brodholt J, Alfe D, Price G D, Caracas R, Wentzcovitch R. 2006b. Phase stability of CaSiO_3 perovskite at high pressure and temperature: Insights from ab initio molecular dynamics. *Phys Earth Planet Inter*, 155: 260–268
- Li L, Weidner D J, Brodholt J, Alfee D, Price G D. 2006c. Elasticity of Mg_2SiO_4 ringwoodite at mantle conditions. *Phys Earth Planet Inter*, 157: 181–187
- Li L, Weidner D J, Brodholt J, Price G D. 2007b. The effect of cation-ordering on the elastic properties of majorite: An ab initio study. *Earth Planet Sci Lett*, 256: 28–35
- Lin C H, Huang B S, Rau R J. 1999. Seismological evidence for a low-velocity layer within the subducted slab of southern Taiwan. *Earth Planet Sci Lett*, 174: 231–240
- Lin J F, Speziale S, Mao Z, Marquardt H. 2013. Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: Implications for deep mantle geophysics and geochemistry. *Rev Geophys*, 51: 244–275
- Lin J F, Sturhahn W, Zhao J Y, Shen G Y, Mao H K, Hemley R J. 2005. Sound velocities of hot dense iron: Birch's law revisited. *Science*, 308: 1892–1894
- Lin J F, Vanko G, Jacobsen S D, Iota V, Struzhkin V V, Prakapenka V B, Kuznetsov A, Yoo C S. 2007. Spin transition zone in Earth's lower mantle. *Science*, 317: 1740–1743
- Lin J F, Watson H, Vanko G, Alp E E, Prakapenka V B, Dera P, Struzhkin V V, Kubo A, Zhao J Y, McCammon C, Evans W J. 2008. Intermediate-spin ferrous iron in lowermost mantle post-perovskite and perovskite. *Nat Geosci*, 1: 688–691
- Liu L, Du J G, Liu H, Yi L. 2014. Differential stress effect on the structural and elastic properties of forsterite by first-principles simulation. *Phys Earth Planet Inter*, 233: 95–102
- Liu L, Du J G, Zhao J J, Liu H, Gao H L, Chen Y X. 2009a. Elastic properties of hydrous forsterites under high pressure: First-principle calculations. *Phys Earth Planet Inter*, 176: 89–97
- Liu W, Kung J, Li B S, Nishiyama N, Wang Y B. 2009b. Elasticity of $(\text{Mg}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})_2\text{SiO}_4$ wadsleyite to 12 GPa and 1073 K. *Phys Earth Planet Inter*, 174: 98–104
- Liu W, Tian L Y, Zhao J J, Liu H, Liu L, Du J G. 2012. Water effect on high-pressure elasticity of olivine, wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 by first-principles. *Int J Mod Phys B*, 26: 1250106
- Liu Z J, Sun X W, Chen Q F, Cai L C, Wu H Y, Ge S H. 2007. First-principles study of the elastic and thermodynamic properties of CaSiO_3 perovskite. *J Phys-Condens Mat*, 19: 246103
- Long M D, Silver P G. 2008. The subduction zone flow field from seismic anisotropy: A global view. *Science*, 319: 315–318
- Luo W, Johansson B, Eriksson O, Arapan S, Souvatzis P, Katsnelson M I, Ahuja R. 2010. Dynamical stability of body center cubic iron at the Earth's core conditions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 107: 9962–9964
- Mainprice D, LePage Y, Rodgers J, Jouanna P. 2007. Predicted elastic properties of the hydrous D phase at mantle pressures: Implications for the anisotropy of subducted slabs near 670 km discontinuity and in the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 259: 283–296
- Mao H K, Hemley R J, Fei Y, Shu J F, Chen L C, Jephcoat A P, Wu Y, Bassett W A. 1991. Effect of pressure, temperature, and composition on lattice-parameters and density of $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$ -perovskites to 30 GPa. *J Geophys Res-Solid Earth Planets*, 96: 8069–8079
- Mao H K, Xu J, Struzhkin V V, Shu J, Hemley R J, Sturhahn W, Hu M Y, Alp E E, Vocadlo L, Alfe D, Price G D, Gillan M J, Schwoerer-Bohning M, Hausermann D, Eng P, Shen G, Giefers H, Lubbers R, Wortmann G. 2001. Phonon density of states of iron up to 153 GPa. *Science*, 292: 914–916
- Mao W L, Mao H K, Sturhahn W, Zhao J Y, Prakapenka V B, Meng Y, Shu J F, Fei Y W, Hemley R J. 2006. Iron-rich post-perovskite and the origin of ultralow-velocity zones. *Science*, 312: 564–565
- Mao Z, Lin J F, Liu J, Alatas A, Gao L L, Zhao J Y, Mao H K. 2012. Sound velocities of Fe and Fe-Si alloy in the Earth's core. *Proc Natl Acad Sci USA*, 109: 10239–10244.
- Marquardt H, Speziale S, Reichmann H J, Frost D J, Schilling F R, Garnero E J. 2009. Elastic Shear Anisotropy of Ferropervicase in Earth's Lower Mantle. *Science*, 324: 224–226
- Marton F C, Cohen R E. 2002. Constraints on lower mantle composition from molecular dynamics simulations Of MgSiO_3 perovskite. *Phys Earth Planet Inter*, 134: 239–252
- Martorell B, Vocadlo L, Brodholt J, Wood I G. 2013. Strong premelting effect in the elastic properties of hcp-Fe under inner-core conditions. *Science*, 342: 466–468
- Masters G, Gubbins D. 2003. On the resolution of density within the Earth. *Phys Earth Planet Inter*, 140: 159–167
- McCammon C, Kantor I, Narygina O, Rouquette J, Ponkratz U, Sergueev I, Mezouar M, Prakapenka V, Dubrovinsky L. 2008. Stable intermediate-spin ferrous iron in lower-mantle perovskite. *Nat Geosci*, 1: 684–687
- Meng Y, Fei Y, Weidner D J, Gwanmesia G D, Hu J. 1994. Hydrostatic compression of $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ to mantle pressures and 700-K: Thermal equation of state and related thermoelastic properties. *Phys Chem Miner*, 21: 407–412
- Metsue A, Tsuchiya T. 2012. Thermodynamic properties of

- (Mg,Fe²⁺)SiO₃ perovskite at the lower-mantle pressures and temperatures: An internally consistent LSDA+U study. *Geophys J Int*, 190: 310–322
- Mikhailushkin A S, Simak S I, Dubrovinsky L, Dubrovinskaya N, Johansson B, Abrikosov I A. 2007. Pure iron compressed and heated to extreme conditions. *Phys Rev Lett*, 99: 165505
- Mookherjee M. 2011a. Elasticity and anisotropy of Fe₃C at high pressures. *Am Mineral*, 96: 1530–1536
- Mookherjee M. 2011b. Mid-mantle anisotropy: Elasticity of aluminous phases in subducted MORB. *Geophys Res Lett*, 38: L14302
- Mookherjee M. 2014. High-pressure elasticity of sodium majorite garnet, Na₂MgSi₅O₁₂. *Am Mineral*, 99: 2416–2423
- Mookherjee M, Bezacier L. 2012. The low velocity layer in subduction zone: Structure and elasticity of glaucophane at high pressures. *Phys Earth Planet Inter*, 208: 50–58
- Mookherjee M, Capitani G C. 2011. Trench parallel anisotropy and large delay times: Elasticity and anisotropy of antigorite at high pressures. *Geophys Res Lett*, 38: L09315
- Mookherjee M, Karki B B, Stixrude L, Lithgow-Bertelloni C. 2012. Energetics, equation of state, and elasticity of NAL phase: Potential host for alkali and aluminum in the lower mantle. *Geophys Res Lett*, 39: L19306
- Mookherjee M, Mainprice D. 2014. Unusually large shear wave anisotropy for chlorite in subduction zone settings. *Geophys Res Lett*, 41: 1506–1513
- Mookherjee M, Nakajima Y, Steinle-Neumann G, Glazyrin K, Wu X A, Dubrovinsky L, McCammon C, Chumakov A. 2011. High-pressure behavior of iron carbide (Fe₇C₃) at inner core conditions. *J Geophys Res*, 116: B04201
- Mookherjee M, Steinle-Neumann G. 2009. Elasticity of phase-X at high pressure. *Geophys Res Lett*, 36: L08307
- Mookherjee M, Stixrude L. 2009. Structure and elasticity of serpentine at high-pressure. *Earth Planet Sci Lett*, 279: 11–19
- Mookherjee M, Tsuchiya J. 2015. Elasticity of superhydrous phase B, Mg₁₀Si₃O₁₄(OH)₄. *Phys Earth Planet Inter*, 238: 42–50
- Murakami M, Ohishi Y, Hirao N, Hirose K. 2009. Elasticity of MgO to 130 GPa: Implications for lower mantle mineralogy. *Earth Planet Sci Lett*, 277: 123–129
- Murakami M, Hirose K, Kawamura K, Sata N, Ohishi Y. 2004. Post-perovskite phase transition in MgSiO₃. *Science*, 304: 855–858
- Murakami M, Ohishi Y, Hirao N, Hirose K. 2012. A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature*, 485: 90–94
- Murphy C A, Jackson J M, Sturhahn W. 2013. Experimental constraints on the thermodynamics and sound velocities of hcp-Fe to core pressures. *J Geophys Res*, 118: 1999–2016
- Musgrave M J P. 1970. *Crystal Acoustics*. Boca Raton FL: Holden-Day
- Niu F L, Wen L X. 2001. Hemispherical variations in seismic velocity at the top of the Earth's inner core. *Nature*, 410: 1081–1084
- Nunez-Valdez M, da Silveira P, Wentzcovitch R M. 2011. Influence of iron on the elastic properties of wadsleyite and ringwoodite. *J Geophys Res-Solid Earth*, 116, doi: 10.1029/2011JB008378
- Nunez-Valdez M, Umemoto K, Wentzcovitch R M. 2010. Fundamentals of elasticity of (Mg_{1-x}, Fe_x)₂SiO₄ olivine. *Geophys Res Lett*, 37: L14308
- Nunez-Valdez M, Wu Z, Yu Y G, Wentzcovitch R M. 2013a. Thermal elasticity of (Fe_x,Mg_{1-x})₂SiO₄ olivine and wadsleyite. *Geophys Res Lett*, 40: 290–294
- Oganov A R, Brodholt J P, Price G D. 2001. The elastic constants of MgSiO₃ perovskite at pressures and temperatures of the Earth's mantle. *Nature*, 411: 934–937
- Oganov A R, Ono S. 2004. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in Earth's D" layer. *Nature*, 430: 445–448.
- Oganov A R, Martonak R, Laio A, Raiteri P, Parrinello M. 2005. Anisotropy of Earth's D" layer and stacking faults in the MgSiO₃ post-perovskite phase. *Nature*, 438: 1142–1144
- Ohtani E, Shibasaki Y, Sakai T, Mibe K, Fukui H, Kamada S, Sakamaki T, Seto Y, Tsutsui S, Baron A Q R. 2013. Sound velocity of hexagonal close-packed iron up to core pressures. *Geophys Res Lett*, 40: 5089–5094
- Ono S. 2013a. Elastic Properties of CaSiO₃ Perovskite from ab initio Molecular Dynamics. *Entropy-Switz*, 15: 4300–4309
- Ono S. 2013b. Equation of state and elasticity of B2-type FeSi: Implications for silicon in the inner core. *Phys Earth Planet Inter*, 224: 32–37
- Panero W R. 2010. First principles determination of the structure and elasticity of hydrous ringwoodite. *J Geophys Res*, 115: B03203
- Panero W R, Akber-Knutson S, Stixrude L. 2006. Al₂O₃ incorporation in MgSiO₃ perovskite and ilmenite. *Earth Planet Sci Lett*, 252: 152–161
- Peacock S M. 2001. Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle? *Geology*, 29: 299–302
- Peacock S M, Wang K. 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan. *Science*, 286: 937–939
- Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 77: 3865–3868
- Poli S, Schmidt M W. 2002. Petrology of subducted slabs. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 30: 207–235
- Poupinet G, Pillet R, Souriau A. 1983. Possible heterogeneity of the Earth's core deduced from PKIKP travel-times. *Nature*, 305: 204–206
- Raleigh C B, Paterson M S. 1965. Experimental deformation of serpentine and its tectonic implications. *J Geophys Res*, 70: 3965
- Ringwood A E. 1975. *Composition and petrology of the Earth's mantle*. New York: McGraw-Hill
- Robinson R L, Kim H J, McGrory J B, Smith G J, Milner W T, Sayer

- R O, Wells J C, Lin J. 1976. High-Spin States in ^{42}Ca . *Phys Rev C*, 13: 1922–1935
- Saltzer R L, van der Hilst R D, Karason H. 2001. Comparing P and S wave heterogeneity in the mantle. *Geophys Res Lett*, 28: 1335–1338
- Sata N, Hirose K, Shen G Y, Nakajima Y, Ohishi Y, Hirao N. 2010. Compression of FeSi , Fe_3C , $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth's core. *J Geophys Res*, 115: B09204
- Sha X W, Cohen R E. 2006. First-principles thermoelasticity of bcc iron under pressure. *Phys Rev B*, 74: 214111
- Sha X W, Cohen R E. 2010. Elastic isotropy of epsilon-Fe under Earth's core conditions. *Geophys Res Lett*, 37: L10302
- Shearer P M. 1994. Constraints on inner-core anisotropy from PKP(DF) travel-times. *J Geophys Res*, 99: 19647–19659
- Shukla G, Wu Z Q, Hsu H, Floris A, Cococcioni M, Wentzcovitch R M. 2015. Thermoelasticity of Fe^{2+} -bearing bridgmanite. *Geophys Res Lett*, 42: 1741–1749
- Simmons N A, Forte A M, Boschi L, Grand S P. 2010. GyPSuM: A joint tomographic model of mantle density and seismic wave speeds. *J Geophys Res*, 115: B12310
- Sinogeikin S V, Bass J D. 1999. Single-crystal elasticity of MgO at high pressure. *Phys Rev B*, 59: R14141–R14144
- Smyth J R, Holl C M, Frost D J, Jacobsen S D, Langenhorst F, McCammon C A. 2003. Structural systematics of hydrous ringwoodite and water in Earth's interior. *Am Mineral*, 88: 1402–1407
- Song X D, Helmberger D V. 1993. Anisotropy of earth's inner-core. *Geophys Res Lett*, 20: 2591–2594
- Song X D, Helmberger D V. 1995. Depth dependence of anisotropy of earth's inner-core. *J Geophys Res*, 100: 9805–9816
- Speziale S, Marquardt H, Duffy T S. 2014. Brillouin scattering and its application in geosciences. *Rev Mineral Geochem*, 78: 543–603
- Stacey F D. 1996. Thermoelasticity of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite and a comparison with the lower mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 98: 65–77
- Stackhouse S, Brodholt J P, Dobson D P, Price G D. 2006. Electronic spin transitions and the seismic properties of ferrous iron-bearing MgSiO_3 post-perovskite. *Geophys Res Lett*, 33: L12S03
- Stackhouse S, Brodholt J P, Price G D. 2007. Electronic spin transitions in iron-bearing MgSiO_3 perovskite. *Earth Planet Sci Lett*, 253: 282–290
- Stackhouse S, Brodholt J P, Wookey J, Kendall J M, Price G D. 2005. The effect of temperature on the seismic anisotropy of the perovskite and post-perovskite polymorphs of MgSiO_3 . *Earth Planet Sci Lett*, 230: 1–10
- Stackhouse S, Stixrude L, Karki B B. 2010. Determination of the high-pressure properties of fayalite from first-principles calculations. *Earth Planet Sci Lett*, 289: 449–456
- Steinle-Neumann G, Stixrude L, Cohen R E, Gulseren O. 2001. Elasticity of iron at the temperature of the Earth's inner core. *Nature*, 413: 57–60
- Stixrude L. 2012. Structure of iron to 1 Gbar and 40000 K. *Phys Rev Lett*, 108: 055505
- Stixrude L, Hemley R J, Fei Y, Mao H K. 1992. Thermoelasticity of silicate perovskite and magnesiowustite and stratification of the earth's mantle. *Science*, 257: 1099–1101
- Stixrude L, Karki B. 2005. Structure and freezing of MgSiO_3 liquid in Earth's lower mantle. *Science*, 310: 297–299
- Stixrude L, Lithgow-Bertelloni C, Kiefer B, Fumagalli P. 2007. Phase stability and shear softening in CaSiO_3 perovskite at high pressure. *Phys Rev B*, 75: 024108
- Sturhahn W, Toellner T S, Alp E E, Zhang X, Ando M, Yoda Y, Kikuta S, Seto M, Kimball C W, Dabrowski B. 1995. Phonon density-of-states measured by inelastic nuclear resonant scattering. *Phys Rev Lett*, 74: 3832–3835
- Sun T, Zhang D B, Wentzcovitch R M. 2014. Dynamic stabilization of cubic CaSiO_3 perovskite at high temperatures and pressures from ab initio molecular dynamics. *Phys Rev B*, 89: 094109
- Takita R, Tsuchiya K, Uetsuji Y. 2012. Research on the surface in Au-Pt buffer layer for the high piezoelectric PZT. 2012. In: International Symposium on Micro-Nanomechanics and Human Science (MHS). 201–206
- Tateno S, Hirose K, Ohishi Y, Tatsumi Y. 2010. The Structure of iron in Earth's inner core. *Science*, 330: 359–361
- Tian L Y, Zhao J J, Liu W, Liu L, Liu H, Du J G. 2012. Effect of iron on high pressure elasticity of hydrous wadsleyite and ringwoodite by first-principles simulation. *High Pressure Res*, 32: 385–395
- Tronnes R G. 2010. Structure, mineralogy and dynamics of the lowermost mantle. *Mineral Petrol*, 99: 243–261
- Tschauner O, Ma C, Beckett J R, Prescher C, Prakapenka V B, Rossman G R. 2014. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. *Science*, 346: 1100–1102
- Tsuchiya J. 2013. A first-principles calculation of the elastic and vibrational anomalies of lizardite under pressure. *Am Mineral*, 98: 2046–2052
- Tsuchiya J, Tsuchiya T. 2008. Elastic properties of phase D ($\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$) under pressure: Ab initio investigation. *Phys Earth Planet Inter*, 170: 215–220
- Tsuchiya J, Tsuchiya T. 2009a. Elastic properties of delta- AlOOH under pressure: First principles investigation. *Phys Earth Planet Inter*, 174: 122–127
- Tsuchiya J, Tsuchiya T. 2009b. First principles investigation of the structural and elastic properties of hydrous wadsleyite under pressure. *J Geophys Res*, 114: B02206
- Tsuchiya T, Fujibuchi M. 2009. Effects of Si on the elastic property of Fe at Earth's inner core pressures: First principles study. *Phys Earth Planet Inter*, 174: 212–219
- Tsuchiya T, Tsuchiya J, Umemoto K, Wentzcovitch R A. 2004a. Phase transition in MgSiO_3 perovskite in the earth's lower mantle.

- Earth Planet Sci Lett, 224: 241–248
- Tsuchiya T, Tsuchiya J, Umemoto K, Wentzcovitch R M. 2004b. Elasticity of post-perovskite MgSiO_3 . *Geophys Res Lett*, 31: L10611
- Tsuchiya T, Wentzcovitch R M, da Silva C R S, de Gironcoli S. 2006. Spin transition in magnesiowustite in earth's lower mantle. *Phys Rev Lett*, 96: 198501
- Tsuchiya T. 2011. Elasticity of subducted basaltic crust at the lower mantle pressures: Insights on the nature of deep mantle heterogeneity. *Phys Earth Planet Inter*, 188: 142–149
- Tsunezaki S, Matsui Y, Aoki H, Tsukada M. 1989. New Pressure-induced structural transformations in silica obtained by computer-simulation. *Nature*, 339: 209–211
- Umemoto K, Hirose K, Imada S, Nakajima Y, Komabayashi T, Tsutsui S, Baron A Q R. 2014. Liquid iron-sulfur alloys at outer core conditions by first-principles calculations. *Geophys Res Lett*, 41: 6712–6717
- Valdez M N, Wu Z Q, Yu Y G, Revenaugh J, Wentzcovitch R M. 2012. Thermoelastic properties of ringwoodite ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x$) $_2\text{SiO}_4$: Its relationship to the 520 km seismic discontinuity. *Earth Planet Sci Lett*, 351: 115–122
- van der Hilst R D, de Hoop M V, Wang P, Shim S H, Ma P, Tenorio L. 2007. Seismostratigraphy and thermal structure of Earth's core-mantle boundary region. *Science*, 315: 1813–1817
- van der Hilst R D, Karason H. 1999. Compositional heterogeneity in the bottom 1000 kilometers of Earth's mantle: Toward a hybrid convection model. *Science*, 283: 1885–1888
- Vidale J E, Schubert G, Earle P S. 2001. Unsuccessful initial search for a midmantle chemical boundary with seismic arrays. *Geophys Res Lett*, 28: 859–862
- Vinnik L, Kato M, Kawakatsu H. 2001. Search for seismic discontinuities in the lower mantle. *Geophys J Int*, 147: 41–56
- Vocadlo L. 2007. Ab initio calculations of the elasticity of iron and iron alloys at inner core conditions: Evidence for a partially molten inner core? *Earth Planet Sci Lett*, 254: 227–232
- Vocadlo L, Dobson D P, Wood I G. 2009. Ab initio calculations of the elasticity of hcp-Fe as a function of temperature at inner-core pressure. *Earth Planet Sci Lett*, 288: 534–538
- Vocadlo L, Wood I G, Gillan M J, Brodholt J, Dobson D P, Price G D, Alfe D. 2008. The stability of bcc-Fe at high pressures and temperatures with respect to tetragonal strain. *Phys Earth Planet Inter*, 170: 52–59
- Walker A M. 2012. The effect of pressure on the elastic properties and seismic anisotropy of diopside and jadeite from atomic scale simulation. *Phys Earth Planet Inter*, 192–193: 81–89
- Wang J Y, Sinogeikin S V, Inoue T, Bass J D. 2003. Elastic properties of hydrous ringwoodite. *Am Mineral*, 88: 1608–1611
- Wang X L, Tsuchiya T, Hase A. 2015. Computational support for a pyrolytic lower mantle containing ferric iron. *Nat Geosci*, 8: 556–597
- Wang Y B, Weidner D J, Liebermann R C, Zhao Y S. 1994. *P-V-T* equation of state of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite: Constraints on composition of the lower mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 83: 13–40
- Watt J P, Davies G F, Oconnell R J. 1976. Elastic properties of composite-materials. *Rev Geophys*, 14: 541–563
- Weidner D J, Bass J D, Ringwood A E, Sinclair W. 1982. The single-crystal elastic-moduli of stishovite. *J Geophys Res*, 87: 4740–4746
- Weidner D J, Sawamoto H, Sasaki S, Kumazawa M. 1984. Single-crystal elastic properties of the spinel phase of Mg_2SiO_4 . *J Geophys Res*, 89: 7852–7860
- Wen B, Shao T J, Melnik R, Kawazoe Y, Tian Y J. 2013. Temperature and pressure dependent geometry optimization and elastic constant calculations for arbitrary symmetry crystals: Applications to MgSiO_3 perovskites. *J Appl Phys*, 113: 103501
- Wentzcovitch R M, Justo J F, Wu Z, da Silva C R S, Yuen D A, Kohlstedt D. 2009. Anomalous compressibility of ferropericlase throughout the iron spin cross-over. *Proc Natl Acad Sci USA*, 106: 8447–8452
- Wentzcovitch R M, Karki B B, Cococcioni M, de Gironcoli S. 2004. Thermoelastic properties of MgSiO_3 -perovskite: Insights on the nature of the Earth's lower mantle. *Phys Rev Lett*, 92: 018501
- Wentzcovitch R M, Karki B B, Karato S, Da Silva C R S. 1998. High pressure elastic anisotropy of MgSiO_3 perovskite and geophysical implications. *Earth Planet Sci Lett*, 164: 371–378
- Wentzcovitch R M, Ross N L, Price G D. 1995. Ab-Initio Study of MgSiO_3 and CaSiO_3 perovskites at lower-mantle pressures. *Phys Earth Planet Inter*, 90: 101–112
- Wentzcovitch R M, Tsuchiya T, Tsuchiya J. 2006. MgSiO_3 postperovskite at D'' conditions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 103: 543–546
- Wentzcovitch R M, Yu Y G G, Wu Z Q. 2010a. Thermodynamic properties and phase relations in mantle minerals investigated by first principles quasiharmonic theory. *Rev Mineral Geochem*, 71: 59–98
- Wentzcovitch R M, Wu Z, Carrier P. 2010b. First principles quasiharmonic thermoelasticity of mantle minerals. *Rev Mineral Geochem*, 71: 99–128
- Wookey J, Stackhouse S, Kendall J M, Brodholt J, Price G D. 2005. Efficacy of the post-perovskite phase as an explanation for lowermost-mantle seismic properties. *Nature*, 438: 1004–1007
- Wu X, Mookherjee M, Gu T T, Qin S. 2011. Elasticity and anisotropy of iron-nickel phosphides at high pressures. *Geophys Res Lett*, 38: L20301
- Wu Z Q. 2010. Calculating the anharmonic free energy from first principles. *Phys Rev B*, 81: 172301
- Wu Z Q, Justo J F, Wentzcovitch R M. 2013. Elastic anomalies in a spin-crossover system: Ferropericlase at lower mantle conditions. *Phys Rev Lett*, 110: 228501

- Wu Z Q, Wentzcovitch R M. 2009. Effective semiempirical ansatz for computing anharmonic free energies. *Phys Rev B*, 79: 104304
- Wu Z Q, Wentzcovitch R M. 2011. Quasiharmonic thermal elasticity of crystals: An analytical approach. *Phys Rev B*, 83: 184115
- Wu Z Q, Wentzcovitch R M. 2014. Spin crossover in ferropericlasite and velocity heterogeneities in the lower mantle. *Proc Natl Acad Sci USA*, 111: 10468–10472
- Wu Z Q, Wentzcovitch R M, Umemoto K, Li B S, Hirose K, Zheng J C. 2008. Pressure-volume-temperature relations in MgO: An ultrahigh pressure-temperature scale for planetary sciences applications. *J Geophys Res*, 113: B06204
- Yamamoto T, Yuen D A, Ebisuzaki T. 2003. Substitution mechanism of Al ions in MgSiO₃ perovskite under high pressure conditions from first-principles calculations. *Earth Planet Sci Lett*, 206: 617–625
- Yang H X, Ghose S. 1995. High-temperature single-crystal X-ray-diffraction studies of the ortho-ortho phase-transition in enstatite, Mg₂Si₂O₆ at 1360 K. *Phys Chem Miner*, 22: 300–310
- Yang J, Tong X, Lin J, Okuchi T, Tomioka N. 2015. Elasticity of ferropericlasite across the spin crossover in the Earth's lower mantle. *Sci Rep*, 5: 17188
- Yang R, Wu Z. 2014. Elastic properties of stishovite and the CaC₁₂-type silica at the mantle temperature and pressure: An ab initio investigation. *Earth Planet Sci Lett*, 404: 14–21
- Ye Y, Brown D A, Smyth J R, Panero W R, Jacobsen S D, Chang Y Y, Townsend J P, Thomas S M, Hauri E H, Dera P, and Frost D J. 2012. Compressibility and thermal expansion of hydrous ringwoodite with 2.5(3) wt% H₂O. *Am Mineral*, 97: 573–582
- Yin K, Zhou H Q, Huang Q, Sun Y C, Xu S J, Lu X C. 2012. First-principles study of high-pressure elasticity of CF- and CT-structure MgAl₂O₄. *Geophys Res Lett*, 39, doi: 10.1029/2011GL050229
- Yin M T, Cohen M L. 1982. Theory of lattice-dynamical properties of solids: Application to Si and Ge. *Phys Rev B*, 26: 3259–3272
- Zha C S, Duffy T S, Downs R T, Mao H K, Hemley R J, Weidner D J. 1998. Single-crystal elasticity of the α and β of Mg₂SiO₄ polymorphs at high pressure. In: Manghnani M H, Yagi T, eds. *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*. *Geophys Monogr Ser*, 101: 9–16
- Zhang Y G, Yin Q Z. 2012. Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics. *Proc Natl Acad Sci USA*, 109: 19579–19583
- Zhang Z G, Stixrude L, Brodholt J. 2013. Elastic properties of MgSiO₃-perovskite under lower mantle conditions and the composition of the deep Earth. *Earth Planet Sci Lett*, 379: 1–12
- Zhang S, Cottaar S, Liu T, Stackhouse S, Militzer B. 2016. High-pressure, temperature elasticity of Fe- and Al-bearing MgSiO₃: Implications for the Earth's lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 434: 264–273
- Zhao D P. 2007. Seismic images under 60 hotspots: Search for mantle plumes. *Gondwana Res*, 12: 335–355