

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.406



NAMs 柯石英中结构水的红外光谱和第一性原理计算

刘卫平^{1,2}, 吴秀玲¹, 张晓玲¹, 陈 龙¹, 孟大维^{1*}

1. 中国地质大学材料与化学学院, 湖北武汉 430074

2. 武昌首义学院基础科学部, 湖北武汉 430064

摘要: 从微观尺度研究结构水的分布状态可以为超高压变质岩的形成环境、构造演化动力学过程提供重要的依据。为探讨大别山地区超高压变质岩中“名义上无水矿物”(nominal anhydrous minerals, NAMs) 结构水的分布特征、赋存状态与超微结构缺陷的关系, 对大别山石马地区榴辉岩中的柯石英进行了傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析和第一性原理计算。FTIR 研究表明柯石英主要吸收峰为 (I) $3\,561\sim 3\,580\text{ cm}^{-1}$ 、(II) $3\,433\sim 3\,462\text{ cm}^{-1}$ 和 (III) $3\,412\sim 3\,425\text{ cm}^{-1}$; 柯石英颗粒结构水含量为 $15\times 10^{-6}\sim 52\times 10^{-6}$, 平均值是 32×10^{-6} 。第一性原理理论计算得到了柯石英 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 和 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 复合缺陷超晶胞模型 ($2\times 1\times 1$) 的形成能分别是 -4.92 eV 和 -3.10 eV ; 含氢缺陷模型计算结果得到 $3\,526\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,198\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰与柯石英的合成实验结果基本符合。FTIR 分析表明石马地区柯石英结构水含量具有不均一性; 模拟计算得到 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 复合缺陷模型比 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 有更低的复合缺陷形成能, 有更加稳定的结构, 柯石英结构水中 $(\text{OH})_4\rightleftharpoons\text{Si}$ 氢结合机制是优先模式, 为实验研究提供理论依据。

关键词: 柯石英; 结构水; 红外光谱; 第一性原理计算; 矿物学。

中图分类号: P575

文章编号: 1000-2383(2018)05-1474-07

收稿日期: 2017-11-01

Micro-FTIR Analysis and First-Principle Calculation of Structural Water in Coesite from NAMs

Liu Weiping^{1,2}, Wu Xiuling¹, Zhang Xiaoling¹, Chen Long¹, Meng Dawei^{1*}

1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Department of Fundamental Subjects, Wuchang Shouyi University, Wuhan 430064, China

Abstract: The study of the distribution of structural water at microscopic scale can provide important evidences for the formation environment and tectonic evolution dynamics of UHP metamorphic rocks. In order to investigate the distribution characteristics and the relationship between occurrence state and microstructure defects of “nominal anhydrous minerals” (NAMs) structure water in ultrahigh pressure metamorphic rocks from Dabie Mountains, the NAMs such as coesite in eclogites of the Shima area from Dabie Mountains were studied by FTIR analysis and first-principle calculations. FTIR studies show that the main absorption peaks of coesite are (I) $3\,561\sim 3\,580\text{ cm}^{-1}$, (II) $3\,433\sim 3\,462\text{ cm}^{-1}$ and (III) $3\,412\sim 3\,425\text{ cm}^{-1}$ respectively. The structural water content of the coesites in Shima is $15\times 10^{-6}\sim 52\times 10^{-6}$, with an average of 32×10^{-6} . The vacancy formation energies of the $(4\text{H})_{\text{Si}}$ and $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ complex defect coesite supercells ($2\times 1\times 1$) calculated by the first principle are -4.92 eV and -3.10 eV respectively. The Raman peaks at $3\,526$ and $3\,198\text{ cm}^{-1}$ in the hydrogen-containing defect models of coesite are consistent with the experimental results. The vacancy defect formation energy of the $(4\text{H})_{\text{Si}}$ complex defect model is lower, which is the more stable structure than $(\text{AlH})_{\text{Si}}$. Moreover, the $(\text{OH})_4\rightleftharpoons\text{Si}$ hydrogen bonding mechanism is a preferential model, which provides the theoretical basis for the experimental research.

Key words: coesite; structural water; infrared spectroscopy; first-principle calculation; mineralogy.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 41472042, 41172051).

作者简介: 刘卫平 (1974-), 男, 博士研究生, 主要从事矿物材料的微结构及其表征、模拟计算方面的研究. ORCID: 0000-0002-9255-6828.

E-mail: 364899091@qq.com

* 通讯作者: 孟大维, E-mail: dwmeng@cug.edu.cn

引用格式: 刘卫平, 吴秀玲, 张晓玲, 等. 2018. NAMs 柯石英中结构水的红外光谱和第一性原理计算. 地球科学, 43(5): 1474-1480.

名义上无水矿物(nominally anhydrous minerals,简称 NAMs),是理想化学式中不含氢的矿物。大量实验研究表明,这些名义上无水矿物(NAMs)的晶格缺陷中含有微量的结构氢,以 OH^- 或 H_2O 的形成存在,两者之间的比例随压力大小而变化,这种形式存在的 H 元素通常称为“结构水”(Bell and Rossman, 1992)。超高压变质岩中主要构成矿物(石榴石、辉石、柯石英/石英、金红石等)是一些名义上无水矿物,这些矿物不仅在超高压变质过程中可以将水带到地球深部,而且它们的结构水还可能是退变质流体的来源之一(Lu and Keppler, 1997; 夏群科, 2005)。尽管 NAMs 的水含量很有限,通常在 10^{-6} 量级,但是这些微量水对矿物乃至岩石体系的诸多物理化学作用如深部岩浆的产生、电导率、汇聚性大陆板块边界的地震、矿物的塑性变形和对地幔动力学性质产生极其显著的影响(Su *et al.*, 2002, 2003; Zhang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005; Katayama *et al.*, 2005, 2006; 章军锋等, 2005; 杨晓志等, 2006; 徐薇等, 2006; 田洋等, 2015; 徐海军等, 2016)。柯石英是超高压变质带中的特征名义上无水矿物,傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究表明:天然柯石英或合成柯石英结构内含有一定量以缺陷形式存在的结构水(OH^- 或 H_2O),其水含量一般在 $4 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$,含水量高者可达 436×10^{-6} (Rossman and Smyth, 1990; Mosenfelder, 2000; Zhang *et al.*, 2001; Mosenfelder *et al.*, 2005; Keppler and Smyth, 2006)。Mosenfelder (2000)报道了对含结构水(OH^-)柯石英的实验结果,在 5~10 GPa 和 1 200 °C 条件下,含微量水的柯石英是稳定的,为柯石英在有水条件下可以保存提供了实验证据。Koch-Müller *et al.* (2001, 2003)指出,在压力 4~9 GPa 和温度 750~1 300 °C 下检测了氢进入柯石英结构,证实在 $3\ 580 \sim 3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 范围 OH 的存在,在 8.5 GPa 和 1 200 °C 下氢结合机制变化明显。根据同步加速红外辐射测试分析显示,天然金刚石中柯石英包裹体的 OH 吸收带在 $3\ 600 \sim 3\ 350\ \text{cm}^{-1}$,计算出水含量约 135×10^{-6} 。目前,柯石英及退变质石英(柯石英假像)中结构水的现有研究方法只限于 FTIR,而利用现代分子光谱学[FTIR, RAMAN(激光拉曼光谱)]与模拟计算研究相结合的方法少见报道,本文通过实验和理论研究相结合,探讨了大别山超高压变质带榴辉岩中天然柯石英结构水的分布特征以及晶体缺陷与 OH^- 结合机理。

1 地质背景及矿物学特征

1.1 地质背景

本文岩石样品采自于大别山石马地区。石马距安徽省太湖县城北约 10 km,位于大别山超高压变质带东部,是著名的超高压变质岩分布区之一。石马出露地层是大别杂岩,它可解体为表壳岩系、花岗质片麻岩和变质超基性岩。大小不等的似层状、透镜状或团块状的榴辉岩就出现在这些岩石中。榴辉岩典型矿物组合为石榴石、绿辉石、石英(柯石英)、金红石、多硅白云母、斜长石及蓝闪石等,岩石呈花岗变晶结构、块状构造,以含柯石英为特征,峰期变质条件为 $P=3.0\ \text{GPa}$ 和 $T=809\ ^\circ\text{C}$ 。石马在大别山地区的位置如图 1。

1.2 矿物学特征

柯石英是石英的一种高压多形体,其稳定压力随温度升高而增大,温度为 700 °C 时稳定压力为 2.7 GPa。陆壳表岩中柯石英的出现,可以认为陆壳岩石曾经历过超高压变质作用。榴辉岩样品在光学

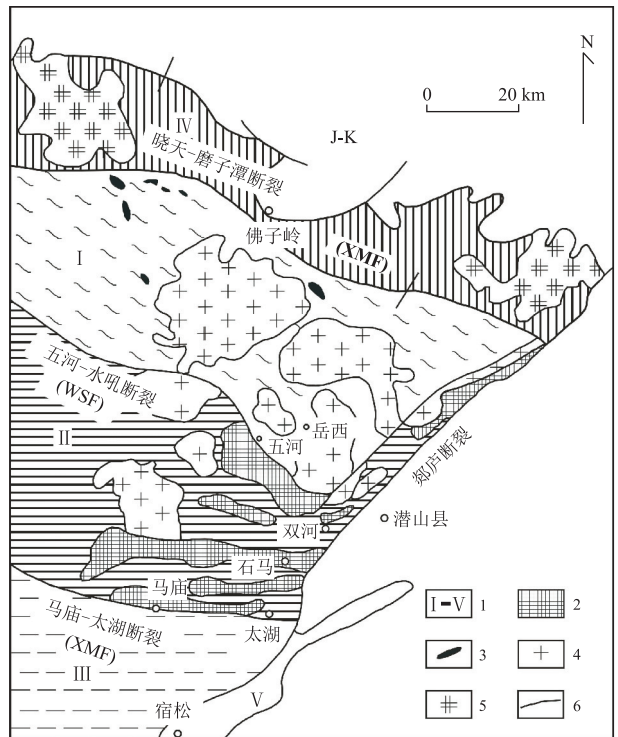


图 1 大别山地区岩石构造单元图

Fig.1 Tectonic units in Dabie Mountains

据董火根和郭振宇(1996)。1.各构造单元(I.北大别弧杂岩;II.中大别碰撞杂岩;III.南大别活化盖层和扬子大陆基底;IV.古生界弧后盆地;V.扬子大陆前陆逆掩带);2.超高压变质岩;3.镁铁-超镁铁质岩;4.中生代花岗岩基;5.晚中生代碱性花岗岩;6.主要断裂带

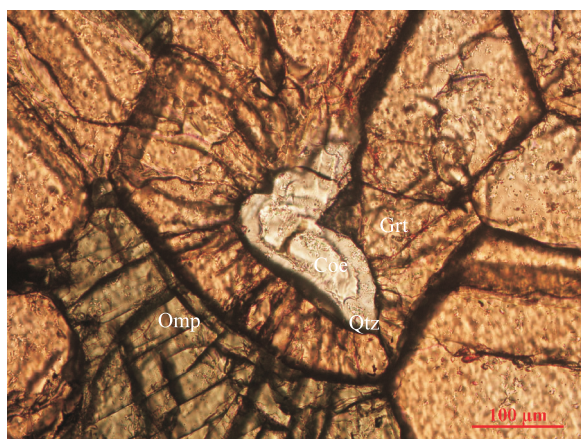


图 2 榴辉岩中柯石英的显微光学照片

Fig.2 Microphotograph of coesite in eclogites

Omp.绿辉石;Coe.柯石英;Qtz.石英;Grt.石榴石

显微镜下观察如图 2,其主要矿物组合为石榴石(约 45%)、绿辉石(约 50%)和其他矿物(约 5%)。寄主矿物中形成以柯石英为中心的特征辐射状裂隙,裂隙向外延伸在寄主矿物中形成胀裂结构,由于刚性寄主矿物石榴石有良好的脆性,故石榴石中裂隙发育得比较明显。寄主矿物呈放射状裂纹主要是由于在陆壳俯冲折返过程中,岩石在折返早期,温度近似不变而周围压力骤降,柯石英发生减压退变质作用。在退变质过程中,沿柯石英边缘重结晶成多晶粒栅状的石英集合体,随着退变质作用的加剧,原生的柯石英逐渐消失,被退变质多晶石英(柯石英假像)所替代。这些退变质石英具有较高的表面能,会进一步重结晶,颗粒加大,先成为多颗粒的,最后热愈合成为石英晶体(游振东等,1996, 2007)。退变质石英比柯石英的密度更小,在上述的退变质过程中,被退变质石英包裹,柯石英包裹体的体积会膨胀变大。在寄主矿物有限的空间里,这种膨胀会使得包裹体承受比寄主矿物更高的压力值,因而柯石英包裹体会对寄主矿物产生张应力的作用。当这个张应力值超过了寄主矿物能承受的最大应力值后,就会使寄主矿物发生胀裂。因此,在含柯石英晶粒周围的寄主矿物中极易观察到一种特征性放射状的裂纹,使之成为发现柯石英的重要显微标志。

2 实验测试与理论计算

2.1 实验测试

岩石样品实验测试在中国科学院中国科学技术大学壳幔物质与环境重点实验室完成。使用 Nicolet

5700 型 Fourier 变换显微红外光谱仪,连接 Continuum 红外显微镜,分束器为 KBr,液氮冷却的 MCT-A 作为检测器,光圈是 $30 \times 30 \mu\text{m}$,采用非偏振光。由于 NAMs 柯石英作为包裹体存在寄主矿物中,含量极其细小,实验测试过程中调低束斑大小,测定的波数范围是 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,样品及背景扫描次数为 256 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。光谱收集采用 OMNIC 软件,每次收集都要扣除背景的影响(主要是来自水蒸气和 CO_2)。在红外显微镜下采用透射光选取无出溶体且无裂隙的“干净”区域,尽管如此,可能还是有部分流体包裹体或者裂缝中的自由水无法完全排除干净,这也可能对最后的测试结果造成误差。

2.2 理论计算

理论计算利用基于密度泛函理论 DFT(Density Functional Theory)的第一性原理计算方法,采用广义梯度近似 GGA(Generalized Gradient Approximation)方法在 MS(Materials Studio)软件 CASTEP 模块中完成。交换关联势能函数采取 GGA 中的 PBE(Perdew, Burke 和 Ernzerhof)形式,使用 norm-conserving 赝势法,截断能为 600.00 eV 的平面波来描述电子波函数,自洽迭代过程采用布里渊区中 $2 \times 2 \times 2$ 个 k 点,在几何优化过程中,计算总能量的自洽收敛精度为 $2 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$,最大位移偏差为 0.002 \AA ,原子间的相互作用收敛精度为 0.05 eV/\AA ,最大应力偏差是 0.05 GPa 。计算采用理想晶体模型靠中间位置去掉一个 Si 原子形成 Si^{4+} 空位,从而形成含氢复合缺陷柯石英超晶胞模型 ($2 \times 1 \times 1$)。依据结构特性,在保持体系电价平衡基础上,氢在柯石英晶胞中的结合模式设置了 2 种情况,(1)形成四面体中 T 位置上的 Si 空位,同时氢与其周围的不同氧原子结合成羟基团簇,即 $(\text{OH})_4 \Leftrightarrow \text{Si}$;(2)四面体中 T 位置上的 Si 被较低价态 Al 所取代,同时氢与附近的氧原子结合,通过 $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+} = \text{Si}^{4+}$ 的反应而实现电价平衡。

3 结果与讨论

3.1 FTIR 实验

本文对大别山石马地区超高压榴辉岩中柯石英 3 个颗粒(核部和边部共 6 个点)进行了傅立叶红外光谱(FTIR)分析。根据 Beer Lambert 定律进行柯石英结构水含量计算,其表达式为:

$$c(\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}) = \frac{A_i \times 1.8015}{d \cdot \rho \cdot \epsilon_i}, \quad (1)$$

表 1 大别山石马地区柯石英的红外光谱分析结果

Table 1 FTIR analysis of coesite in Shima area of Dabie Mountains, China

样品	厚度 (mm)	位置	组 I (3 561~3 580 cm ⁻¹)			组 II (3 433~3 462 cm ⁻¹)			组 III (3 412~3 425 cm ⁻¹)			结构水含量 (10 ⁻⁶)
			强度	FWHH	Area	强度	FWHH	Area	强度	FWHH	Area	
SM-1	0.140	C	0.187	61.87	12.330	—	—	—	0.257	77.29	4.72	52±(3)
		R	0.223	39.37	9.330	0.057	25.67	1.57	—	—	—	15±(1)
SM-2	0.210	C	0.110	90.29	9.820	0.045	53.71	2.60	0.076	68.02	6.56	33±(2)
		R	0.082	44.36	3.290	0.062	48.75	2.82	0.064	44.64	3.23	28±(2)
SM-3	0.100	C	0.053	17.36	1.028	0.057	34.71	12.41	0.058	30.77	2.56	27±(2)
		R	0.075	87.68	7.770	—	—	—	0.068	28.79	4.80	38±(2)

在定量计算之前进行 Gauss 曲线拟合以分峰并获得每组吸收峰的积分面积。式(1)中 A_i 表示积分吸收面积(cm^{-2}),对光学性质非均质的柯石英, A_i 为 3 个互相垂直的晶轴方向上吸收面积的总和; d 是样品薄片的厚度(cm); ρ 为样品的密度,柯石英密度为 2.93 g/cm^3 ; ϵ_i 为积分吸收系数,选取柯石英的吸收系数 $\epsilon_i = 1\,900\,001 \text{ cm}^{-2} \text{ per mol H}_2\text{O/L}$ (Koch-Müller *et al.*, 2001).在表 1 中对柯石英 3 个颗粒 (SM-1、SM-2 和 SM-3) 分别计算了核部和边部结构水含量,得到石马地区柯石英颗粒结构水含量为 $15 \times 10^{-6} \sim 52 \times 10^{-6}$, 平均值是 32×10^{-6} . 红外光谱数据分析的结果表明,同一地区不同样品的柯石英颗粒,结构水含量在不同颗粒之间分布并不均匀 (Xia *et al.*, 2005; 盛英明等, 2005), 其中 SM-1、SM-2 样品显示了核部结构水含量高于边部, 尤其是 SM-1 样品,核部 $\text{core} = 52 \times 10^{-6}$, 而边部 $\text{rim} = 15 \times 10^{-6}$. 造成结构水含量差异的可能性是含柯石英包裹体的陆壳岩石在俯冲折返过程中,在折返早期温度近似不变而压力骤降,造成矿物中 H 的溶解度随之降低,部分 H 可能会逃逸出来,从而柯石英颗粒结构水含量核部比边部的高些 (Withers *et al.*, 1998; Bell *et al.*, 2004).

本文对柯石英在典型的 OH 红外吸收区域内 ($4\,000 \sim 2\,500 \text{ cm}^{-1}$) 进行了傅立叶红外光谱的观察,几乎所有样品的柯石英都有吸收峰,其代表性图谱见图 3,说明了在柯石英中水的存在是比较普遍的现象. 红外光谱分析表明柯石英主要吸收峰为 (I) $3\,561 \sim 3\,580 \text{ cm}^{-1}$ 、(II) $3\,433 \sim 3\,462 \text{ cm}^{-1}$ 和 (III) $3\,412 \sim 3\,425 \text{ cm}^{-1}$. (I)、(II) 和 (III) 吸收峰与 Koch-Müller *et al.* (2003) 和 Deon *et al.* (2009) 给出的研究结果一致,强吸收峰对应的是含氢缺陷中的 O—H 的伸缩振动,而非流体水导致 (Koch-Müller *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2017). (I) 和 (II) 的吸收峰主要是由石榴石 ($\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons (\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$) 的取代机制导致.

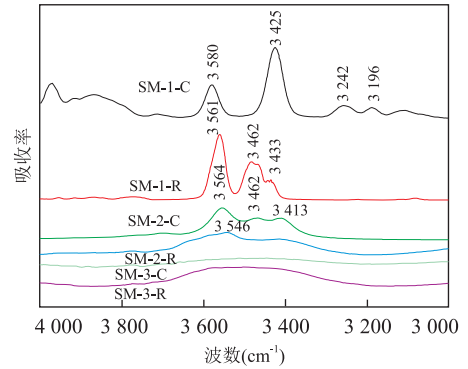


图 3 石马地区柯石英的典型红外光谱图

Fig. 3 Representative IR spectra of coesite samples from Shima area

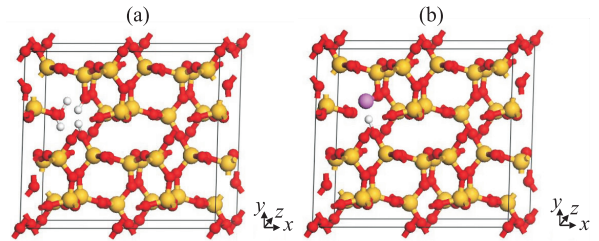


图 4 (a) 和 (b) 分别代表柯石英 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 、 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 复合缺陷超晶胞模型 ($2 \times 1 \times 1$)

Fig. 4 Defective crystals containing $(4\text{H})_{\text{Si}}$ (a), $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ (b) vacancies in coesite ($2 \times 1 \times 1$) supercell
黄色、红色、白色和紫色分别代表 Si、O、H 和 Al 原子

3.2 含 H 缺陷结构稳定性

柯石英晶体属于单斜晶系,其空间群为 $C12/c1$, 具有一个假六边形的晶胞尺寸,晶胞参数为 $a = 7.14 \text{ \AA}$, $b = 12.37 \text{ \AA}$, $c = 7.17 \text{ \AA}$ 和 $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120.34^\circ$, a, c 轴长度近似相等. 采用其对矿物材料理论研究非常有效,基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法,利用 MS 软件建立如图 4 柯石英理想和含氢缺陷超晶胞模型 ($2 \times 1 \times 1$). 在没有加压 (0 GPa) 情况下,首先对理想和含氢缺陷超晶胞模型进行几何优化;再对优化后的超晶胞模型模拟计

表 2 理想情况、 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 、 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 含氢缺陷的柯石英分别对应的超晶胞能量及复合缺陷形成能

Table 2 Total energy, vacancy formation energy of ideal model, $(4\text{H})_{\text{Si}}$ and $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ hydrogen complex defects coesite supercells

模型	$E(\text{eV})$	$\delta E(\text{eV})$
理想	-31 137.13	-
$(4\text{H})_{\text{Si}}$	-31 090.15	-4.92
$(\text{AlH})_{\text{Si}}$	-31 104.50	-3.10

算得到对应的超晶胞能量,同时采用式(2)和式(3)得到含氢缺陷超晶胞模型的复合缺陷形成能,理论计算结果见表 2。 δE_1 、 δE_2 分别代表 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 、 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 超晶胞的复合缺陷形成能。

$$\delta E_1 = (E_{\text{OH}=\text{Si}} + E_{\text{Si}}) - (E_{\text{Ideal}} + 4E_{\text{H}}), \quad (2)$$

$$\delta E_2 = (E_{\text{H}^{++}\text{Al}^{3+}=\text{Si}^{4+}} + E_{\text{Si}}) - (E_{\text{Ideal}} + E_{\text{H}} + E_{\text{Al}}), \quad (3)$$

式(2)和式(3)中 E_{H} 、 E_{Al} 和 E_{Si} 分别为单个独立 H、Al 和 Si 原子的能量,其值在本研究使用的赝势下分别为 -13.600 eV、-8.151 eV 和 -5.986 eV。

从表 2 可以比较不同结构状态的稳定性,不含氢缺陷的理想柯石英超晶胞能量是最低的,氢进入柯石英晶格中会不同程度地降低其结构的稳定性。一般来讲,在相同的温压条件下,体系形成能强烈依赖于原子的化学式,负的形成能表明基态的热力学稳定性,形成能越低,晶体结构越稳定,表明该复合缺陷模型越容易形成。在表 2 中, $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 和 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 复合缺陷模型的形成能分别是 -4.92 eV 和 -3.10 eV,这表明了 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 复合缺陷模型比 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 的有更加稳定的结构,而含氢缺陷 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 模型活性更大,说明 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 复合缺陷模型更加容易形成,所以柯石英结构水中 $(\text{OH})_4 \rightleftharpoons \text{Si}$ 氢结合机制是需要优先考虑的。这可能是由于原子类型以及原子在超晶胞中的位置所决定。

3.3 含 H 缺陷光谱计算

本文利用 MS 软件建立了柯石英 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 和 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 含氢缺陷超晶胞模型(图 4),采用第一性原理方法计算出两种缺陷模式的拉曼光谱,如图 5 所示。氢进入柯石英结构中,要保持电价的平衡,必须伴随着空位或者其他元素取代,这样氢的结合机制及含氢的浓度与样品化学性质具有关联性。理论计算得到的结果是,在 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 含氢缺陷模型中存在 $3\ 135\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 385\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 474\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 509\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰,这一结果与 Koch-Müller *et al.* (2001, 2003) 和 Deon *et al.* (2009) 所做的光谱性质实验中

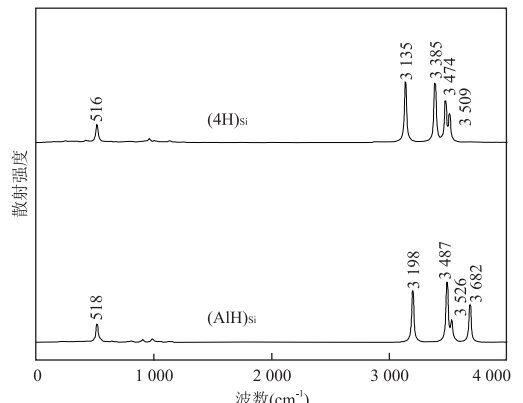


图 5 柯石英 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 和 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 缺陷模型理论计算的拉曼光谱图

Fig.5 Theoretical Raman spectra of $(4\text{H})_{\text{Si}}$ and $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ defect in coesite

关于 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 含氢缺陷模型的红外吸收峰实验相吻合。Koch-Müller *et al.* (2001, 2003) 认为,在弛豫情况下的 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 含氢缺陷结构中有 4 个 OH 的伸缩振动,对应石榴石替代机制,即 $\text{Si}^{4+} + 4\text{O}^{2-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 。在 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 含氢缺陷的模型中,出现了 $3\ 198\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 487\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 526\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 682\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰。柯石英红外光谱的吸收峰与 O-H 的伸缩振动有关,主要与 Si 空位的 OH 取代机制有关。在保持体系电价平衡基础上, Si 空位的取代可能存在多种模式,而本次理论计算只涉及到两种取代模式。理论计算所得 $3\ 487\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰在实验中没有出现,这很可能存在其他金属阳离子和 H^+ 共同取代 Si^+ 空位 (Lathe *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2017)。Koch-Müller *et al.* (2003) 和 Deon *et al.* (2009) 指出 $3\ 527\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 198\ \text{cm}^{-1}$ 与 $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ 共同替代 Si^{4+} 相关。理论计算结果中观察到的 $3\ 526\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 198\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰,这与柯石英合成实验测试的结果基本相符合,实验指出 $3\ 526\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 198\ \text{cm}^{-1}$ 这两处拉曼峰分别是由 $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ 共同取代 Si^{4+} 所致 (Koch-Müller *et al.*, 2003)。两种 $(4\text{H})_{\text{Si}}$ 和 $(\text{AlH})_{\text{Si}}$ 含氢缺陷结合机制的拉曼峰与红外光谱的实验结论有一定的偏差,理论模拟计算是从矿物化学成分出发模拟理想光谱,并且在地球内部高温高压的自然条件下,柯石英内部还可能存在其他元素的阳离子与氢结合,从而引起吸收峰,还有待进行更多的实验和理论的探讨。

4 结论

大别山石马地区榴辉岩中的柯石英普遍含有

OH⁻形式存在的结构水。FTIR 研究表明柯石英主要吸收峰为(Ⅰ)3 561~3 580 cm⁻¹、(Ⅱ)3 433~3 462 cm⁻¹和(Ⅲ)3 412~3 425 cm⁻¹。石马地区不同柯石英颗粒之间结构水分布并不均匀,结构水含量为 $15 \times 10^{-6} \sim 52 \times 10^{-6}$,平均值是 32×10^{-6} 。造成柯石英结构水含量差异的可能性是陆壳岩石在折返早期温度近似不变而压力骤降,造成矿物中 H 的溶解度随之降低,部分 H 可能会逃逸出来。

利用基于 DFT 的第一性原理方法,理论计算得到了柯石英(4H)_{Si}和(AIH)_{Si}复合缺陷超晶胞模型(2×1×1)的形成能分别是-4.92 eV 和-3.10 eV,(4H)_{Si}复合缺陷模型比(AIH)_{Si}有更低的复合缺陷形成能,有更加稳定的结构,柯石英结构水中(OH)₄⇌Si 氢结合机制是优先模式。含氢缺陷模型计算结果得到 3 526 cm⁻¹和 3 198 cm⁻¹的拉曼峰与柯石英的合成实验测试结果基本是一致的,为柯石英结构水的实验研究提供理论依据。

致谢:本工作得到了中国科学技术大学地球和空间科学学院夏群科教授和刘佳博士给予的大力支持与热心指导,感谢中国地质大学(武汉)数学与物理学院何开华教授在计算机模拟方面给予的热情指导和帮助以及学校高性能计算平台的支持,在此一并感谢!

References

- Bell, D. R., Rossman, G. R., 1992. Water in Earth's Mantle: The Role of Nominally Anhydrous Minerals. *Science*, 255(5050): 1391-1397.
- Bell, D. R., Rossman, G. R., Moore, R. O., 2004. Abundance and Partitioning of OH in a High-Pressure Magmatic System: Megacrysts from the Monastery Kimberlite, South Africa. *Journal of Petrology*, 45(8): 1539-1564.
- Deon, F., Koch-Müller, M., Hövelmann, J., et al., 2009. Coupled Boron and Hydrogen Incorporation in Coesite. *European Journal of Mineralogy*, 21(1): 9-16.
- Dong, H. G., Guo, Z. Y., 1996. Structural Aspects of Ultrahigh-Pressure Metamorphic Rocks at Shuanghe, Dabie Mountains, China. *Science China Earth Sciences*, 26 (Suppl.): 89-96 (in Chinese with English abstract).
- Huang, X. G., Xu, Y. S., Karato, S. I., 2005. Water Content in the Transition Zone from Electrical Conductivity of Wadsleyite and Ringwoodite. *Nature*, 434(7034): 746-749.
- Katayama, I., Karato, S., Brandon, M., 2005. Evidence of High Water Content in the Upper Mantle Inferred from Deformation Microstructures. *Geology*, 33(7): 613-616.
- Katayama, I., Nakashima, S., Yurimoto, H., 2006. Water Content in Natural Eclogite and Implication for Water Transport into the Deep Upper Mantle. *Lithos*, 86(3): 245-259.
- Keppler, H., Smyth, J. R., 2006. Water in Nominally Anhydrous Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.*, 62: 1-478.
- Koch-Müller, M., Dera, P., Fei, Y., et al., 2003. OH⁻ in Synthetic and Natural Coesite. *American Mineralogist*, 88 (10): 1436-1445.
- Koch-Müller, M., Fei, Y., Hauri E., et al., 2001. Location and Quantitative Analysis of OH in Coesite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(10): 693-705.
- Lathe, C., Koch-Müller, M., Wirth, R., et al., 2005. The Influence of OH in Coesite on the Kinetics of the Coesite-Quartz Phase Transition. *American Mineralogist*, 90 (1): 36-43.
- Lu, R., Keppler, H., 1997. Water Solubility in Pyrope to 100 kbar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 129 (1): 35-42.
- Mosenfelder, J. L., 2000. Pressure Dependence of Hydroxyl Solubility in Coesite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27(9): 610-617.
- Mosenfelder, J. L., Schertl, H. P., Smyth, J. R., et al., 2005. Factors in the Preservation of Coesite: The Importance of Fluid Filtration. *American Mineralogist*, 90(5): 779-789.
- Rossman, G. R., Smyth, J. R., 1990. Hydroxyl Contents of Accessory Minerals in Mantle Eclogites and Related Rocks. *American Mineralogist*, 75(7): 775-780.
- Sheng, Y. M., Xia, Q. K., Hao, Y. D., et al., 2005. Water in UHP Eclogites at Shuanghe, Dabieshan: Micro-FTIR Analysis. *Earth Science*, 30(6): 673-684 (in Chinese with English abstract).
- Su, W., You, Z. D., Cong, B. L., et al., 2002. Cluster of Water Molecules in Garnet from Ultrahigh Pressure Eclogites. *Geology*, 30(7): 611-614.
- Su, W., You, Z. D., Cong, B. L., et al., 2003. Roles of Water in Deformed Omphacite in UHP Eclogite from Dabie Mountains, Eastern China. *Acta Geologica Sinica*, 77 (3): 320-325.
- Tian, Y., Xie, G. G., Wang, L. Z., et al., 2015. Provenance and Tectonic Settings of Triassic Xujiahe Formation in Qiyueshan Area, Southwest Hubei: Evidences from Petrology, Geochemistry and Zircon U-Pb Ages of Clastic Rocks. *Earth Science*, 40(12): 2021-2036 (in Chinese with English abstract).
- Withers, A. C., Wood, B. J., Carroll, M. R., 1998. The OH Content of Pyrope at High Pressure. *Chemical Geology*, 147 (1): 161-171.
- Xia, Q. K., 2005. Water in the Deep Subducted Continental Plate: Message from NAMs. *Bulletin of Mineralogy*,

- Petrology and Geochemistry*, 24(1): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- Xia, Q.K., Sheng, Y.M., Yang, X.Z., et al., 2005. Heterogeneity of Water in Garnets from UHP Eclogites, Eastern Dabieshan, China. *Chemical Geology*, 224(4): 237–246.
- Xu, H. J., Zhao, S. T., Wu, Y., 2016. Microstructure and Mechanism of Quartz Exsolution in Clinopyroxene. *Earth Science*, 41(6): 948–970 (in Chinese with English abstract).
- Xu, W., Liu, X. W., Jin, Z. M., 2006. Water in UHP Eclogites at CCSD: FTIR Analysis. *Earth Science*, 31(6): 830–838 (in Chinese with English abstract).
- Yang, X. Z., Xia, Q. K., Yu, H. M., et al., 2006. The Possible Effect of Hydrogen on the High Electrical Conductivity in the Lower Continental Crust. *Advances in Earth Science*, 21(1): 31–38 (in Chinese with English abstract).
- You, Z. D., Zhong, Z. Q., Suo, S. T., 2007. The Mineralogical Criteria for Ultra-High Pressure Metamorphism. *Geoscience*, 21(2): 195–202 (in Chinese with English abstract).
- You, Z. D., Zhong, Z. Q., Tang, Z. D., et al., 1996. Corrosion-Reaction Margin with Inversion of Polysynthetic Twinning of Plagioclase in Migmatites: An Example from Quartzofeldspathic Gneiss in Dabieshan. *Earth Science*, 21(5): 513–518 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. F., Green II, H. W., Bizhilov, K., et al., 2004. Faulting Induced by Precipitation of Water at Grain Boundaries in Hot Subducting Oceanic Crust. *Nature*, 428(6983): 633–636.
- Zhang, J. F., Jin, Z. M., Green II, H. W., 2005. Hydroxyl Induced Eclogite Fabric and Deformation Mechanism. *Chinese Science Bulletin*, 50(6): 559–564 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. F., Jin, Z. M., Green II, H. W., et al., 2001. Hydroxyl in Continental Deep Subduction Zones: Evidences from UHP Eclogites of Dabie Mountains. *Chinese Science Bulletin*, 46(7): 592–596.
- Zhang, X. L., Meng, D. W., Chen, L., et al., 2017. Mechanisms of Incorporation of Hydroxyl in Coesite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 6716–6720.

附中文参考文献

- 董火根, 郭振宇, 1996. 大别山双河超高压变质岩变形构造. *中国科学: 地球科学*, 26(增刊): 89–96.
- 盛英明, 夏群科, 郝艳东, 等, 2005. 大别山双河超高压榴辉岩中的水: 微区红外光谱分析. *地球科学*, 30(6): 673–684.
- 田洋, 谢国刚, 王令占, 等, 2015. 鄂西南齐岳山须家河组物源及构造背景: 来自岩石学、地球化学和锆石年代学的制约. *地球科学*, 40(12): 2021–2036.
- 夏群科, 2005. 大陆深俯冲过程中的水: “名义上无水矿物”的信息. *矿物岩石地球化学通报*, 24(1): 1–6.
- 徐海军, 赵素涛, 武云, 2016. 单斜辉石中石英出溶体的显微结构和成因机制. *地球科学*, 41(6): 948–970.
- 徐薇, 刘祥文, 金振民, 2006. CCSD 超高压榴辉岩中的水: 红外光谱分析. *地球科学*, 31(6): 830–838.
- 杨晓志, 夏群科, 于慧敏, 等, 2006. 大陆下地壳高电导率的起源: 矿物中的结构水. *地球科学进展*, 21(1): 31–38.
- 游振东, 钟增球, 索书田, 2007. 论超高压变质的矿物学标志. *现代地质*, 21(2): 195–202.
- 游振东, 钟增球, 汤中道, 等, 1996. 混合岩中斜长石的交代净边结构和倒转双晶研究——以大别罗田黄土岭长英片麻岩为例. *地球科学*, 21(5): 513–518.
- 章军锋, 金振民, Green II, H. W., 2005. 结构水引起的榴辉岩变形组构和变形机制. *科学通报*, 50(6): 559–564.