

高压下 Py-FeO_2 、 Py-FeOOH 和 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 晶体结构与弹性特征的第一性原理研究

顾小雨, 刘 雷

(中国地震局地震预测研究所高压物理与地震科技联合实验室, 北京 100089)

摘要: Py-FeO_2 、 Py-FeOOH 和 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 是地幔及核幔边界的重要成分, 其在高温高压下的物性演化特征对了解地幔物质组成和结构及动力学过程有重要意义, 为此利用第一性原理方法计算了 0~350 GPa 条件下 Py-FeO_2 和 Py-FeOOH 以及 0~170 GPa 条件下 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的晶体结构与弹性性质。 Py-FeO_2 和 Py-FeOOH 的晶格常数随压强的增加呈逐渐减小趋势, 而 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的晶格常数随压强增加而减小, 其中 c 轴更容易被压缩。 Py-FeO_2 、 Py-FeOOH 和 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的晶胞密度随压强增加而增大, 按照密度由大到小依次为 Py-FeO_2 、 Py-FeOOH 、 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 。3 相的体积模量随压强的增加线性增加, Py-FeO_2 和 Py-FeOOH 的剪切模量随压强的增加线性增加。对比体积模量可知, Py-FeO_2 的体积模量最高, Py-FeOOH 和 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的体积模量在高压下几乎一致; 而 Py-FeO_2 的剪切模量最大, $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的剪切模量最小。 Py-FeO_2 、 Py-FeOOH 和 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的压缩波速随压强的增加而增加, Py-FeO_2 的剪切波速随压强的增加而增加。 Py-FeOOH 的剪切波速在 0~2 000 km 深度范围内随深度增加而减小, 在 2 000~6 000 km 深度范围内变化较小 (在 5.8~6.0 km/s 之间); $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的剪切波速在 33 GPa (约 900 km 深度) 发生突变。3 相中 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的波速最低, 而 Py-FeO_2 的波速最高。综合计算结果表明, Py-FeO_2 和 Py-FeOOH 具有高密度、低波速的特点, 与地幔超低速区的性质一致。 Py-FeO_2 和 Py-FeOOH 在形成之后可能富集下沉到核幔边界, 成为超低速区的来源。 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 在超过 33 GPa 压强条件下发生的氢键对称化给 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的结构带来显著变化, 同时氢键对称化会影响原子间相互作用, 进而影响 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 的弹性性质以及地震波速。

关键词: $\epsilon\text{-FeOOH}$; Py-FeOOH ; Py-FeO_2 ; 晶格结构; 弹性特征; 第一性原理计算

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

地球表面 70% 被水覆盖, 同时更大量的水以不同形式赋存在地球内部。地表的水可以通过板块俯冲作用被带到地球内部, 随着深度的增加, 地球内部的水将经历复杂的迁移过程^[1]。水在地球深部中的运移和储存会对地球内部动力学和物质循环演化产生影响, 同时还影响地壳和水圈的演化规律。水的存在显著影响成岩矿物的化学和物理性质, 包括矿物相关关系、熔化温度、流变特性、电导率和地震速度等。在地幔深度范围内, 水主要以羟基形式存在于矿物晶格^[2]。最近对含水矿物超石英(stishovite)的原位激光与 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)实验表明, 超石英可以在地幔温度压强条件下稳定存在, 超石英有可能成为下地幔中运输和储存水的关键矿物^[3]。Li 等^[4]使用从头算分子动力学和热力学

* 收稿日期: 2021-05-10; 修回日期: 2020-06-15

基金项目: 中国地震科学实验场基金(2021IEF0101-01)

作者简介: 顾小雨(1996—), 女, 硕士研究生, 主要从事高温高压下矿物物性模拟研究。

E-mail: gxy.cea.2018@gmail.com

通信作者: 刘 雷(1980—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事高温高压下矿物物性模拟研究。

E-mail: liulei@ief.ac.cn

方法计算了 20~135 GPa 和 5800~5000 K 条件下铁与硅酸盐熔体之间的水的分配比,验证了水的亲铁性,发现地核可能是一个包含地球大部分水的大型水库,这可能是引起地心低密度的原因。但是,目前水如何输送到地球的深部,以及在哪些阶段进行,仍然存在很大的争议。地幔物质的性质或许可以通过某些地震学观测约束得到,但是理解地幔的具体组成需要完备的、高质量的高温高压矿物数据,如密度、稳定性、弹性性质^[2-27]等。因此,研究高温高压下含水矿物的性质,对了解地球深部的结构、矿物组成以及深部水循环具有重要意义。

本研究选择地球深部重要的含水相矿物黄铁矿型 FeO₂(Py-FeO₂)、FeOOH(Py-FeOOH)以及 ϵ -FeOOH^[5-7] 作为研究对象。Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 是 2016 年在高温高压实验中被发现稳定存在的新矿物^[5-6],实验和理论结果都证明了从 ϵ -FeOOH 到黄铁矿型 FeOOH 的转化关系, ϵ -FeOOH 和黄铁矿型 FeOOH 之间的相边界位于 60 GPa、1500 K^[7]。

Hu 等^[5] 使用第一性原理计算和实验,首次确定了 76 GPa、1800 K 条件下稳定存在的 P 相(黄铁矿型 FeO₂)。Bo 等^[8] 利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)和 DFT + DMFT 方法研究了 FeO₂ 的电子结构和结构性质,FeO₂ 的晶体结构由 Fe²⁺和 O₂²⁻二聚体组成,其中 Fe 离子被八面体 O 原子包围,FeO₂ 在高压下表现出金属-绝缘体(MIT)转变(由氧二聚体键长度变化驱动的绝缘类型)。Hu 等^[6] 进一步确定了 P 相至少稳定到 133 GPa、2000 K 条件下,实验中还发现了具有黄铁矿型结构的 FeOOH_x,利用第一性原理计算方法约束和量化了 P 相(Py-FeOOH_x)中的氢含量(0.39 < x < 0.81)。Nishi 等^[7] 发现了新黄铁矿型 FeOOH 相,可在地幔底部的条件下稳定存在,并最终分离成 Fe₂O₃ 和 H₂O。Zhang 等^[9] 进行了第一性原理计算,评估了黄铁矿型 FeO₂ 的稳定性和弹性性质。Huang 等^[10] 进行了第一性原理计算,发现氢的加入显著影响了高压下黄铁矿型 FeO₂H-FeO₂ 体系的结构特性、压缩行为和各向异性。Liu 等^[11] 利用高压实验和理论计算分析了 Py-FeOOH_x 的声速结果,发现铁和水能在 86 GPa、2200 K 条件下反应生成 Py-FeOOH_x。Yuan 等^[12] 基于原位 XRD 实验和第一性原理计算,研究了 Fe-H₂O 在高压下的相变特征,发现在低于 78 GPa 的条件下产生 FeH_x 和 FeO,高于 78 GPa 的条件下生成 Py-FeOOH_x 和 FeH_x。Zhuang 等^[13] 利用 Kawai 型多砧压机和 XRD 实验证明了在 Py-FeOOH_x 转化为 ϵ -FeOOH 的过程中, ϵ -FeOOH 发生了部分脱氢反应,以 ϵ -FeOOH_x 的形式存在于下地幔中。Deng 等^[14] 利用第一性原理分子动力学研究了 P 相的固液两相的热弹性性质,发现通过相对少量的熔融 FeOOH_x 可以解释观察到的地幔边界上方超低速区(ultra-low velocity zones, ULVZs)的地震异常。Hou 等^[15] 结合高压电导率实验、拉曼光谱测量和第一性原理模拟,研究了黄铁矿型 FeOOH_x(x ≤ 1)中氢的状态,发现当压强超过 73 GPa 时,对称的羟基键被软化,H(或质子)在其晶体位置附近变得分散。高度扩散的氢为电荷和质量提供了新的运输机制,这决定了地球深部的电导率和磁性等地球物理性质,以及地幔底部中氧化还原、氢循环和氢同位素混合的地球化学过程。Thompson 等^[16] 利用第一性原理计算了黄铁矿体系 FeOOH-AlOOH 在 60~140 GPa 条件下的弹性性质和地震波速,发现黄铁矿型(Al_{0.5~0.6}, Fe_{0.4~0.5})OOH 可以很好地吻合下地幔中超低速区的压缩和剪切速度,富含铝的 CaCl₂ 型(Al,Fe)OOH 可能形成大的低剪切速度区域(large low shear-wave velocity provinces, LLSVPs)。

Bendeliani 等^[17] 在 9.0 GPa、400 K 条件下合成了 ϵ -FeOOH, XRD 和中子衍射实验^[18-20] 表明, ϵ -FeOOH 具有空间群 $Pmn2_1$ 的正交结构。实验发现^[21-22], α -FeOOH 在 5 GPa、200 °C 的条件下需要较长的反应时间才能生成 ϵ -FeOOH。Suzuki^[23-24] 利用同步加速 XRD 实验,得到了 8.6 和 11 GPa、700 K 温压条件下 ϵ -FeOOH 的晶体结构参数和体积模量(K)。Otte 等^[25] 利用 DFT 确定了 ϵ -FeOOH 的稳定性,同时得到了 ϵ -FeOOH 的结构、磁性和电子性。Gleason 等^[26] 采用实验与 DFT 计算相结合的方法,研究了 ϵ -FeOOH 的结构和电子自旋跃迁。Thompson 等^[27-28] 使用 DFT 研究了 ϵ -FeOOH 的结构和弹性性质,并利用 XRD 实验对 ϵ -FeOOH 的高压行为进行研究,发现在 0~75 GPa 压力范围内 ϵ -FeOOH 有 2 个连续的结构相变,(18 ± 1) GPa 时由于压力诱导的氢键对称化而产生的 $P2_1nm \rightarrow Pnnm$ 结构变化,在 (45 ± 2) GPa 时经历了等结构的一级相变。

Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 3 种矿物作为 Fe-H₂O 体系尚未被系统地研究, Py-FeOOH 和 Py-FeO₂ 的弹性性质还有待进一步探索。第一性原理方法在探索物质在高温高压下的结构、弹性、谱学等方面取得了丰硕的成果, 且计算精度不断提高^[29-39]。为此, 本研究通过第一性原理计算分析 0~350 GPa 范围内的 Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 以及 0~170 GPa 范围内的 ϵ -FeOOH 的晶体结构、弹性模量以及波速等性质, 系统地比较 3 种矿物的物性差异, 为了解高压下 Fe-H₂O 体系矿物物性演化及其在地球深部赋存特征提供数据支持。

1 方法与理论

采用基于 DFT 的第一性原理方法, 使用 Materials Studio-CASTEP^[40] 模块, 计算了 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 在不同压强下的结构变化。晶胞结构优化计算使用基于 PBE(Perdew-Burke-Ernzerh)交换关联函数的广义梯度近似方法(generalized gradient approximation, GGA), GGA 方法更适用于模拟含氢键体系矿物^[24, 27, 35]。在收敛性测试的基础上, 平面波基组展开的截断能均为 571.4 eV, 布里渊区设置 *K* 点的网格参数为 6×6×6(Py-FeO₂)、6×6×6(Py-FeOOH)、5×6×8(ϵ -FeOOH)。

第一性原理计算的第一步需要对 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的晶体模型进行几何优化, 求得局域最稳定结构, 晶体结构模型如图 1 所示。Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 属于立方晶系(空间群 *Pa*3, 原子序数 *Z*=4)^[5-7], ϵ -FeOOH 为正交晶系(空间群 *Pmn*2₁, *Z*=2), 结构中的 Fe 和 O 原子形成了 CaCl₂ 型结构^[25]。不同压强下 ϵ -FeOOH、Py-FeOOH 和 Py-FeO₂ 的晶胞参数及结构内各原子位置都通过 BFGS 方法进行了优化。通过应力-应变关系计算弹性常数, 控制应变大小为 0.05, 以保障 ϵ -FeOOH、Py-FeOOH 和 Py-FeO₂ 处于弹性形变状态。弹性模量利用 Voigt-Reuss-Hill 近似方法计算得出。

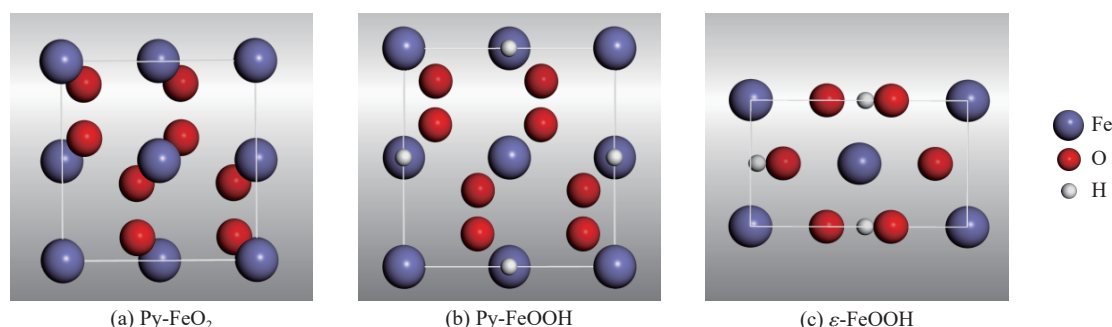


图 1 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ϵ -FeOOH

2 结果与讨论

首先对 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的晶体结构进行优化, 得到稳定结构的晶格参数, 见表 1。Py-FeO₂ 的晶格常数和晶胞体积与前人计算值^[5]的相对偏差分别为 0.14% 和 0.40%, 与实验值^[5]的相对偏差分别为 2.4% 和 1.7%。Py-FeOOH 的晶胞体积与前人计算值^[7]的相对偏差为 2.3%, 晶格常数和晶胞体积与实验值^[5, 7]的相对偏差都不超过 0.5%。 ϵ -FeOOH 的晶胞体积与前人计算值^[25]的相对偏差为 0.02%, 晶胞体积与实验值^[17, 23-24]的最大相对偏差为 14%, 晶格常数 *a*、*b*、*c* 与实验值^[17, 23-24]的最大相对偏差分别为 4.8%、4.7%、3.4%, 前人研究结果中, ϵ -FeOOH 的体积模量计算值^[24]与实验值^[17, 23-24]的最大相对偏差为 32%。 ϵ -FeOOH 的晶格常数、晶胞体积和体积模量与实验值的偏差略大, 主要是由于计算中使用了 GGA 方法, 从而低估了结构内原子间的内聚力^[17, 23-24, 41-43]。总体而言, 本研究的计算结果与文献中的计算和实验结果^[5-7, 17, 23-25]的一致性较好, 表明采用的计算方法和参数设置是合理可靠的。

2.1 晶体结构和密度变化

0~350 GPa 条件下的 Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 以及 0~170 GPa 条件下的 ϵ -FeOOH 的晶格常数如

表 1 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ε-FeOOH 的晶格参数和体积模量
Table 1 Lattice parameters and bulk moduli of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ε-FeOOH

Garnet	Pressure & Temperature	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> · <i>Z</i> ⁻¹ /Å ³	Bulk modulus	Method	Ref.
Py-FeO ₂	70 GPa, 0 K	4.3370			20.391		Sim.	This study
	76 GPa	4.3310			20.308		Sim.	Ref.[5]
	76 GPa	4.4420			20.745		Exp.	Ref.[5]
	Maximum deviation/%	2.4			1.7			
Py-FeOOH	120 GPa, 0 K	4.3540			20.635		Sim.	This study
	120 GPa, 0 K				21.110		Sim.	Ref.[7]
	119 GPa, 2300 K	4.3447			20.503		Exp.	Ref.[6]
	119 GPa, 300 K	4.3626			20.758		Exp.	Ref.[7]
	Maximum deviation/%	0.4			2.3			
ε-FeOOH	0 GPa, 0 K	4.7054	4.2510	2.8970	28.970	172	Sim.	This study
					28.900	187	Sim.	Ref.[25]
	0 GPa, 300 K	4.9540	4.4540	3.0001	33.100	126	Exp.	Ref.[23]
	0.001 GPa, 300 K	4.9544	4.4594	2.9999	33.139	135	Exp.	Ref.[24]
		4.937	4.432	2.994	32.636		Exp.	Ref.[18]
	Maximum deviation/%	4.8	4.7	3.4	14.0	32		

图 2 所示。Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 的结构为立方晶系($a = b = c$), 晶格常数随压强的增加呈逐渐减小的趋势, 晶胞体积也随着压强的增加而降低。ε-FeOOH 的结构为正交晶系(a 、 b 、 c 不相等), 晶格常数随着压强的增大而逐渐减小, 0~170 GPa 区间内 c 轴长度相比 a 、 b 轴长度大幅减小, 但在 33 GPa 附近有异常突变, a 、 b 轴长度突然增加, c 轴长度突然减小。 c 轴上只有共边的氧原子和氢键, 相比有共边的铁原子以及铁氧键的 a 、 b 轴, 更容易被压缩。本研究在确定计算方法和参数后, 具体计算了 0~350 GPa 压力条件下 Py-FeO₂、Py-FeOOH 以及 0~170 GPa 压力条件下 ε-FeOOH 的晶格常数和密度。

ε-FeOOH 的晶格常数在 33 GPa 附近发生了突变, 可能是 ε-FeOOH 结构在压强驱动下出现了氢键对称化现象。氢键对称化与压强关系的相关研究表明, 氢键对称化现象会在 30~40 GPa 的压强驱动下在各种含有弱氢键的矿物相中产生, 如冰的 VII 相、D 相、In-OOH 相以及含水硫化物系统等^[44-47]。矿物中的羟基通常以不对称结构的 O—H···O 开始, 氢原子通过强短共价键(O—H)与一个氧原子结合, 氢原子与另一侧的氧原子通过弱长氢键(H···O)结合。随着深度和压强的增加, 羟基的共价键(O—H)延长, 弱氢键(H···O)缩短, 直到两个键的长度相等, H 到达两个相邻氧原子的对称中心。物质晶体结构在高压下发生氢键对称化现象, 在具体数据中表现为羟基的共价键(O—H)和弱氢键(H···O)的键长变为 O···O 键距离的一半^[44]。

在 33 GPa 以上, ε-FeOOH 结构中羟基的键长与 O···O 键之间距离的一半几乎相等, 如图 3 所示。在 ε-FeOOH 相这类含有弱氢键的体系中, 常压下 O···O 之间的距离一般为 2.6 Å, 羟基的键长一般为 1.0 Å;

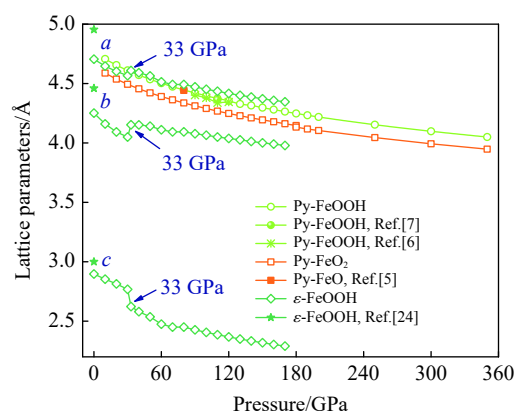


图 2 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ε-FeOOH 的晶格常数随压强的变化

Fig. 2 Lattice parameters of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ε-FeOOH under high pressures

随着压强的增加, ϵ -FeOOH 的晶胞体积逐渐缩小, 33 GPa 时, O $\cdots$ O 之间的距离逐渐缩小至 2.338 Å; 羟基的键长随着压强的增加反而逐渐延长, 33 GPa 时羟基的键长逐渐增加至 1.170 Å, 此时羟基键长为 O $\cdots$ O 距离的一半; 随着压强继续增加(33 GPa 之后), ϵ -FeOOH 结构中 O $\cdots$ O 之间的距离和羟基键长继续减小, 羟基键长与 O $\cdots$ O 距离的一半相等。

Py-FeOOH 的结构中存在羟基, 但 Py-FeOOH 的晶格常数在 30~40 GPa 没有发生突变, 原因是 Py-FeOOH 晶体结构内不存在不对称的 O—H $\cdots$ O, 而且在前人的实验^[6-7]中 Py-FeOOH 的压强(大于 70 GPa)超过发生氢键对称化的压强条件(30~40 GPa)。Py-FeO₂ 的结构内不存在羟基, 结构中 O—O 键长随压强变化的趋势也与 ϵ -FeOOH 结构不同, 计算发现结构中 O—O 键长随压强的增加逐渐减小(见图 4), 与晶格常数随压强变化的趋势相同。

Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的晶胞密度随压强的增加而增加(见图 5), Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的密度在同等压强条件下依次减小, Py-FeO₂ 的密度最高, Py-FeOOH 的密度比 Py-FeO₂ 降低 9.4%, ϵ -FeOOH 的密度比 Py-FeO₂ 降低 14.4%。计算得到的密度随压强的变化趋势与实验结果^[5,7]基本相符, Py-FeO₂ 的晶胞密度与实验结果^[5]的相对偏差为 0.5%, Py-FeOOH 的晶胞密度与实验结果^[7]的相对偏差为 0.8%, ϵ -FeOOH 的晶胞密度与实验结果^[7]的相对偏差为 2.5%。

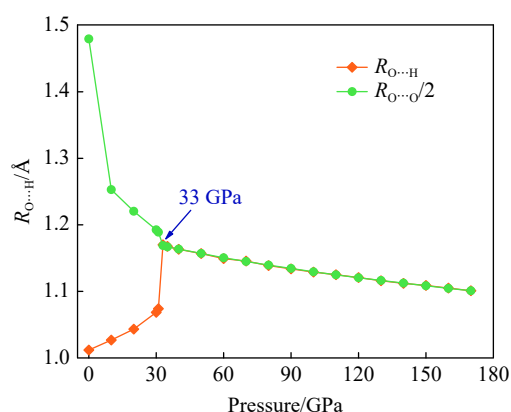


图 3 ϵ -FeOOH 结构中羟基键长和氧氧键长随压强的变化

Fig. 3 Hydroxyl bond length and oxygen bond distance of ϵ -FeOOH under high pressures

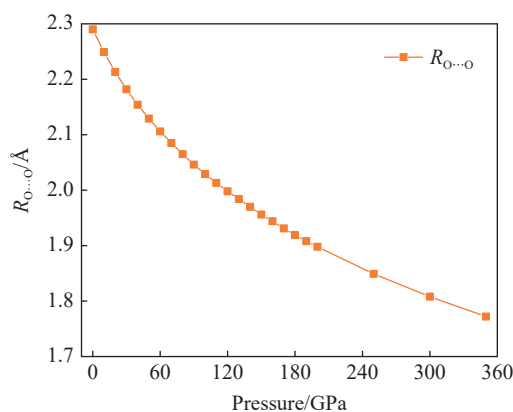


图 4 Py-FeO₂ 结构中氧氧键长随压强的变化

Fig. 4 Oxygen bond length of Py-FeO₂ under high pressures

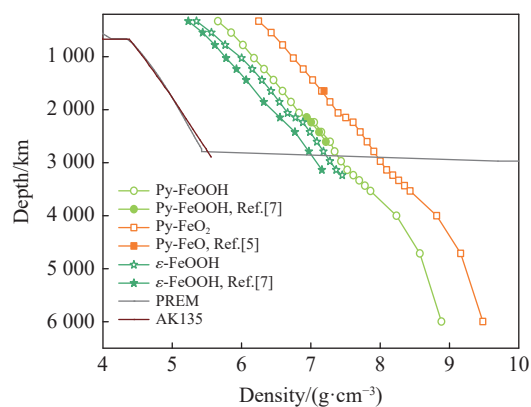


图 5 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的密度随深度的变化

Fig. 5 Variation of density of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ϵ -FeOOH with depth

在 0~3000 km 深度范围内, Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的密度高于典型地球密度结构模型(见图 5), 与地幔的平均密度(5 g/cm³)相比^[11], Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的密度更高。Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的密度曲线在 2898 km(核幔边界)附近与 PREM 和 AK135 模型相交, 地球核部密度远高于 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH。与周围的地幔相比, 由于其明显更高的密度, Py-FeO₂、Py-FeOOH 将继续向地球深部下沉。研究发现, 在超过 100 GPa 的压强条件下, Py-FeO₂、Py-FeOOH 会与 AlOOH 和 MgSiO₄H₂ 形成固溶体^[7], Tsuchiya 等^[48]预测 AlOOH 能以黄铁矿型结构稳定存在至 170 GPa, 形成的固溶体会降低整个体系的密度, 使之更接近 PREM 模型。因此, Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 及固溶体的存在可能会对地幔的密度产生重要影响。

2.2 弹性性质

矿物的弹性性质是建立地球内部模型的重要参数, 弹性性质包括弹性常数和弹性模量。为了研究 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的弹性性质, 分别计算了 10~350 GPa 范围内 Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 以及 0~170 GPa 范围内 ϵ -FeOOH 的弹性常数, 结果见表 1。

矿物的稳定性不仅包括能量的稳定性, 还包括力学稳定性, 力学稳定性可以采用 Born-Huang 稳定性判据^[49]进行判断。

(1) Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 的结构是立方晶系, 有 3 个独立弹性常数 (C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44}), 稳定性条件为: $C_{ii} > 0$ ($i = 1, 4$), $C_{12} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ 。

(2) ϵ -FeOOH 的结构是正交晶系, 有 9 个独立弹性常数 (C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{22} 、 C_{23} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66}), 稳定性条件为: $C_{ii} > 0$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0$, $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$, $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$, $C_{22} + C_{33} - 2C_{33} > 0$ 。

Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 在 0~350 GPa 内满足立方晶系结构的稳定性条件, ϵ -FeOOH 在 13~170 GPa 范围内满足正交晶系结构的稳定性条件, 表明它们均具有力学稳定结构。 ϵ -FeOOH 是针铁矿 (α -FeOOH)、四方纤铁矿 (β -FeOOH)、纤铁矿 (γ -FeOOH) 的高压多形相。实验和数值模拟研究证实, ϵ -FeOOH 可以在约 10 GPa 条件下形成, 低压下无法稳定存在^[13-22], 与本计算结果 (13 GPa) 相符合。

Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 随压强的增加而线性增加 (见图 6), 整体上看, Py-FeOOH 的弹性常数大于 Py-FeO₂ 的弹性常数。Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 的弹性常数变化与前人结果^[9-10] 基本一致。 ϵ -FeOOH 的弹性常数随压强的变化如图 6 和图 7 所示, 其中 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{66} 、 C_{13} 、 C_{23} 随着压强的增加线性增加, C_{44} 随压强的增加而减小, C_{55} 随压强的增加变化不大。 ϵ -FeOOH 的弹性常数在 33 GPa 附近大幅变化, 这是由于结构随着压强变化而产生了氢键对称化现象。这一现象表明, ϵ -FeOOH 的弹性常数与氢键强度密切相关。对角弹性常数 C_{44} 体现了晶格中 (100) 晶面沿着 (010) 晶向剪切应变的抵抗能力, (100) 晶面上只有共边的氧原子和氢键, 弹性常数 C_{44} 在高压下的强度较低。压强的增加使 C_{44} 逐渐减小, 意味着额外的压力将导致 ϵ -FeOOH 的结构稳定性降低。对于正交晶系结构的 ϵ -FeOOH, 需要满足的稳定性条件为: $C_{ii} > 0$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0$, $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$, $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$, $C_{22} + C_{33} - 2C_{33} > 0$ 。因此, ϵ -FeOOH 能稳定存在的压力边界 (170 GPa) 被限定。

物质的弹性性质通常还可以用体积模量 (K) 和剪切模量 (G) 表示, 一般采用 Voigt 模型和 Reuss 模型计算得到。由 Voigt-Reuss-Hill 理论^[50] 可知, Voigt 模型和 Reuss 模型计算得到的弹性模

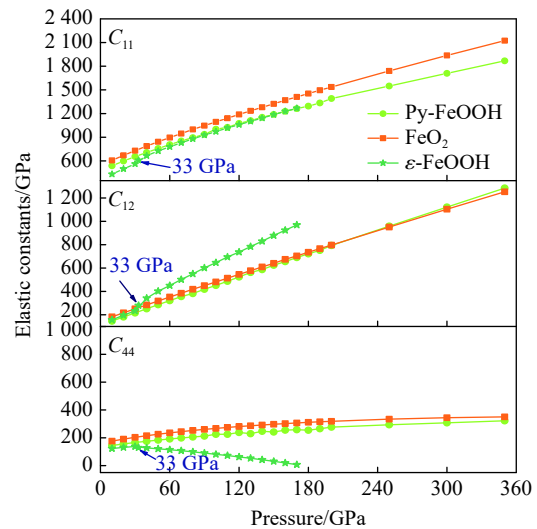


图 6 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的弹性常数 (C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44}) 随压强的变化

Fig. 6 Elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44}) of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ϵ -FeOOH under high pressures

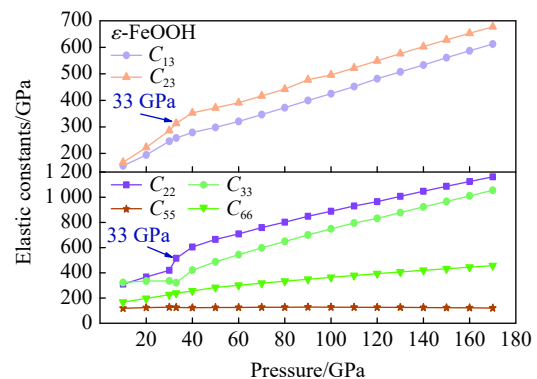


图 7 ϵ -FeOOH 的弹性常数 (C_{13} 、 C_{23} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{55} 、 C_{66}) 随压强的变化

Fig. 7 Elastic constants (C_{13} , C_{23} , C_{22} , C_{33} , C_{55} , C_{66}) of ϵ -FeOOH under high pressures

量为多晶体弹性模量的上、下限, 而 Hill 模型则是两者的数学平均, 得到的计算结果与实验值的一致性更好, 因此本研究采用 Hill 模型计算弹性模量。

Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的体积模量和剪切模量随压强的变化见图 8。对比体积模量可知, Py-FeO₂ 最高, Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 在高压下几乎一致; Py-FeO₂ 的剪切模量最大, ϵ -FeOOH 的剪切模量最小。Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的体积模量随着压强的增加线性增加, Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 的剪切模量随压强的增加线性增加。 ϵ -FeOOH 的弹性常数 C_{44} 随压强的增加而减小, 剪切模量由弹性常数推导^[45] 可得 (与 C_{44} 的变化正相关), 因而 ϵ -FeOOH 的剪切模量呈现随压强增加而下降的趋势。 ϵ -FeOOH 的弹性模量在 33 GPa 附近大幅增加, 这是由结构内的氢键对称化引起的。压力诱导 ϵ -FeOOH 结构发生氢键对称化, 提高了氢键的强度, 致使弹性模量随之增加。Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的体积模量随压强变化速率大于剪切模量随压强变化速率。

2.3 波速随压强变化的关系

Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 是地幔及核幔边界的重要组成矿物, 了解不同深度的地幔物质的物理性质, 如密度、弹性性质和地震波速, 可以更好地限定地幔物质的岩石学和化学组成模型。根据不同压强下 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的密度和弹性模量计算得到的剪切波速 (v_s) 和压缩波速 (v_p) 如图 9 所示。与实验数据^[11, 16] 相比, Py-FeO₂、Py-FeOOH 的剪切波速的相对偏差分别为 32% 和 22%, 压缩波速的相对偏差分别为 15% 和 6.8%。NRIXS 实验与理论计算的绝对值相比有一定偏移, 其原因在于在高压和高温条件下进行 NRIXS 实验极具挑战性^[11]。 ϵ -FeOOH 的剪切波速的相对偏差约为 6%, 压缩波速与 Zhuang 等^[13] 的研究结果基本一致。

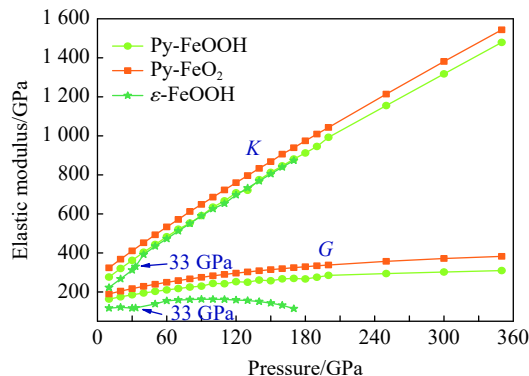


图 8 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的弹性模量随压强的变化

Fig. 8 Bulk and shear moduli of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ϵ -FeOOH under high pressures

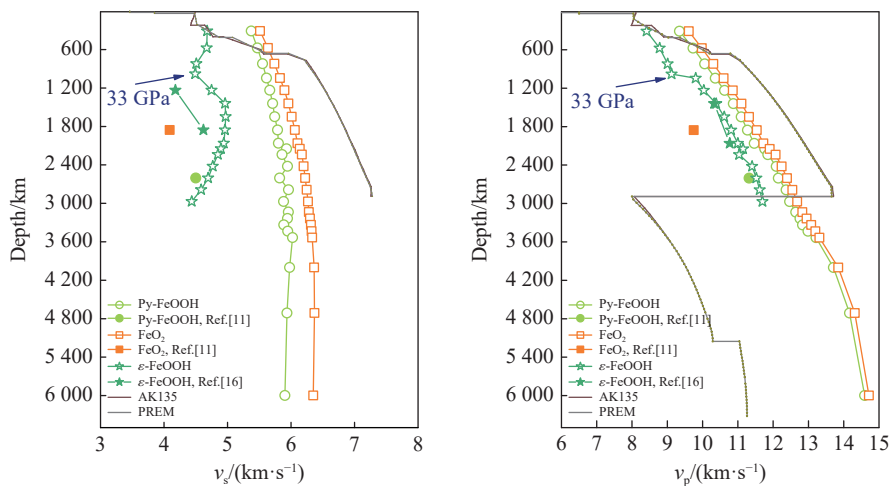


图 9 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的地震波速随深度的变化

Fig. 9 Variations of seismic wave velocities of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ϵ -FeOOH with depth

Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的压缩波速均随压强的增加而增加, Py-FeO₂ 的剪切波速随压强的增加而增加, 增加速率相对较小。Py-FeOOH 的剪切波速在 0~2 000 km 深度范围内随深度的增加而增大, 在 2 000~6 000 km 深度范围内变化较小 ($5.8 \text{ km/s} < v_s < 6.0 \text{ km/s}$); ϵ -FeOOH 的剪切波速在

33 GPa(深度约 900 km)发生突变,在 0~900 km 深度范围内随深度的增加而减小,在 900~3 000 km 深度范围内随深度的增加先增大后减小。 ϵ -FeOOH 在 33 GPa 压力下发生的氢键对称化现象可能在一定程度上影响地幔过渡带的密度和地震波速突变现象(从图 9 中可以看到波速突变)。 ϵ -FeOOH 的剪切波速在 50 GPa 之后再次出现波速随压力增大而减小的情况,但其压缩波速却呈现随压力增大而增大的趋势,这是因为求解压缩波速时方程中的体积模量远远大于剪切模量,削弱了结构变化带来的影响。 ϵ -FeOOH 的剪切波速发生了两次波速软化,可能与压力诱导下 ϵ -FeOOH 的结构相变有关。Thompson 等^[28]的最新研究表明,在 0~75 GPa 压力范围内, ϵ -FeOOH 有两次连续的结构相变,(18±1) GPa 时压力诱导的氢键对称化导致 $P2_1nm \rightarrow Pnnm$ 相变,在 (45±2) GPa 经历等结构的一级相变。 ϵ -FeOOH 的两次波速软化很可能是两次连续的结构相变导致的,具体分析还需要更多的数据支撑。

Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的波速之间的大小关系显示, ϵ -FeOOH 的波速最低,而 Py-FeO₂ 的波速最高。在地球深部,水的存在对地震波速有较大影响,计算结果表明,不含水的 Py-FeO₂ 波速明显较高。Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的波速曲线在 400~700 km 深度范围内与 PREM 和 AK135 波速模型相交,在 700~2 898 km(核幔边界)深度范围内的波速远远低于 PREM 和 AK135 波速模型。

综合计算结果,可以发现,黄铁矿型 FeO₂ 和 FeOOH 具有高密度、低波速的特点,与地幔 ULVZs 的性质一致。地核-地幔边界区域的 ULVZs 对地球的化学成分和热结构具有重要影响,但它们的起源一直存在争论^[14]。如果 Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 富集下沉到核幔边界,可能会成为 ULVZs 的来源。

3 结 论

运用第一性原理方法,计算了 ϵ -FeOOH、Py-FeOOH 和 Py-FeO₂ 在不同压强下的晶体结构变化和弹性性质。Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 的晶格常数随压强的增加呈现逐渐减小的趋势,晶胞体积也随着压强的增加而降低。 ϵ -FeOOH 的晶格常数整体变化趋势是随着压强的增加逐渐减小,0~170 GPa 区间 c 轴长度相比 a 、 b 轴长度大幅减小,但在 33 GPa 附近有异常突变, a 、 b 轴长度突然增加, c 轴长度突然减小。 c 轴上只有共边的氧原子和氢键,相比有共边的铁原子以及铁氧键的 a 、 b 轴,更容易被压力诱导压缩。Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的晶胞密度随压强的增加而增加,Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的密度在同等压强条件下依次减小,Py-FeO₂ 的密度最高。

Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 随压强增加线性增加; ϵ -FeOOH 的弹性常数 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 随压强的增加线性增加, C_{44} 随压强的增加线性减小, C_{55} 几乎不随压强变化。 ϵ -FeOOH 的弹性常数在 33 GPa 附近大幅变化,这是由于结构随着压强变化而产生的氢键对称化现象。这一现象表明, ϵ -FeOOH 的弹性常数与氢键强度密切相关。Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的体积模量以及 Py-FeO₂、Py-FeOOH 的剪切模量随压强的增加线性增加, ϵ -FeOOH 的剪切模量在 33 GPa 突变升高。对比体积模量可知,Py-FeO₂ 最高,Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 在高压下几乎一致;Py-FeO₂ 的剪切模量最大, ϵ -FeOOH 的剪切模量最小。

Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的压缩波速随压强的增加而增加,Py-FeO₂ 的剪切波速随压强的增加而增加。Py-FeOOH 的剪切波速在 0~2 000 km 深度范围内随深度增加而减小,在 2 000~6 000 km 深度范围内变化较小(5.8 km/s < v_s < 6.0 km/s); ϵ -FeOOH 的剪切波速在 33 GPa(深度约 900 km)发生突变。Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 的波速对比显示, ϵ -FeOOH 的波速最低,Py-FeO₂ 的波速最高。综合研究发现,黄铁矿型 FeO₂ 和 FeOOH 具有高密度、低波速的特点,与地幔 ULVZs 的性质一致。Py-FeO₂ 和 Py-FeOOH 在形成之后,可能会继续富集下沉到核幔边界,成为 ULVZs 的来源。 ϵ -FeOOH 在超过 33 GPa 压强条件下发生的氢键对称化给 ϵ -FeOOH 的结构带来显著变化,同时氢键对称化会影响原子间相互作用,进而改变 ϵ -FeOOH 的弹性性质和地震波速。

本研究丰富了 Py-FeO₂、Py-FeOOH 相在高压下的弹性模量数据,为研究地球深部含铁的含水矿物提供了新的数据支持,同时,对于高温高压下 Py-FeO₂、Py-FeOOH 和 ϵ -FeOOH 及其固溶体在下地幔的赋存形式还需要开展深入研究,以探索其在地幔深部的赋存和对地幔物质组成和结构的影响。

参考文献:

- [1] SCHMIDT M W, POLI S. 4.19-devolatilization during subduction [J]. *Treatise on Geochemistry (2nd ed)*, 2014, 4: 669–701.
- [2] POLI S, SCHMIDT M W. Petrology of subducted slabs [J]. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences*, 2002, 30: 207–235.
- [3] LIN Y H, HU Q Y, MENG Y, et al. Evidence for the stability of ultrahydrous stishovite in Earth's lower mantle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 117(1): 184–189.
- [4] LI Y, VOADLO L, SUN T, et al. The Earth's core as a reservoir of water [J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(6): 1–6.
- [5] HU Q Y, KIM D Y, YANG W G, et al. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 241–244.
- [6] HU Q Y, KIM D Y, LIU J, et al. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(7): 1498.
- [7] NISHI M, KUWAYAMA Y, TSUCHIYA J, et al. The pyrite-type high-pressure form of FeOOH [J]. *Nature*, 2017, 547(7662): 205–208.
- [8] BO G J, KIM D Y, JI H S. Metal-insulator transition and the role of electron correlation in FeO₂ [J]. *Physical Review B*, 2017, 95: 075144.
- [9] ZHANG X L, NIU Z W, TANG M, et al. First-principles thermoelasticity and stability of pyrite-type FeO₂ under high pressure and temperature [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 719: 42–46.
- [10] HUANG S X, QIN S, WU X. Elasticity and anisotropy of the pyrite-type FeO₂H-FeO₂ system in Earth's lowermost mantle [J]. *Journal of Earth Science*, 2019, 30: 1293–1301.
- [11] LIU J, HU Q Y, KIM D Y, et al. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity zones [J]. *Nature*, 2017, 551(7681): 494–497.
- [12] YUAN L, OHTANI E, IKUTA D, et al. Chemical reactions between Fe and H₂O up to megabar pressures and implications for water storage in the Earth's mantle and core [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(3): 1330–1338.
- [13] ZHUANG Y K, CUI Z X, ZHANG D Z, et al. Experimental evidence for partially dehydrogenated ε-FeOOH [J]. *Crystals*, 2019, 9(7): 356.
- [14] DENG J, KARKI B B, GHOSH D B, et al. First-principles study of FeO₂H_x solid and melt system at high pressures: implications for ultralow-velocity zones [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124(5): 4566–4575.
- [15] HOU M Q, HE Y, JANG B G, et al. Superionic iron oxide-hydroxide in Earth's deep mantle [J]. *Nature Geoscience*, 2021, 14: 174–178.
- [16] THOMPSON E C, CAMPBELL A J, TSUCHIYA J. Elastic properties of the pyrite-type FeOOH-AlOOH system from first principles calculations [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2021.
- [17] BENDELIANI N A, BANEYEVA M I, PORYVKIN D S. Synthesis of new modification of FeO(OH), stable at high pressure [J]. *Geochemistry International*, 1972, 9: 589–590.
- [18] PERNET M, JOUBERT J C, BERTHET-COLOMINAS C. Etude par diffraction neutronique de la forme haute pression de FeOOH [J]. *Solid State Communications*, 1975, 17(12): 1505–1510.
- [19] CHENAVAS J, JOUBERT J C, CAPPONI J J, et al. Synthèse de nouvelles phases denses d'oxyhydroxydes M³⁺OOH des métaux de la première série de transition, en milieu hydrothermal à très haute pression [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, 6(1): 1–15.
- [20] BOLOTINA N B, MOLCHANOV V N, DYUZHIEVA T I, et al. Single-crystal structures of high-pressure phases FeOOH, FeOOD, and GaOOH [J]. *Crystallography Reports*, 2008, 53(6): 960–965.
- [21] MAJZLAN J, GREVEL K D, NAVROTSKY A. Thermodynamics of Fe oxides: Part II. enthalpies of formation and relative stability of goethite (α-FeOOH), lepidocrocite (γ-FeOOH), and maghemite (γ-Fe₂O₃) [J]. *American Mineralogist*, 2003, 88(5/6): 855–859.
- [22] GLEASON A E, JEANLOZ R, KUNZ M. Pressure-temperature stability studies of FeOOH using X-ray diffraction [J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(11/12): 1882–1885.
- [23] SUZUKI A. High-pressure X-ray diffraction study of ε-FeOOH [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2009, 37(3): 153–157.
- [24] SUZUKI A. Pressure-volume-temperature equation of state of ε-FeOOH to 11 GPa and 700 K [J]. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2016, 111(6): 420–424.

- [25] OTTE K, ENTCEVA R, SCHMAHL W W, et al. Pressure-induced structural and electronic transitions in FeOOH from first principles [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(20): 205116.
- [26] GLEASON A E, QUIROGA C E, SUZUKI A, et al. Symmetrization driven spin transition in ϵ -FeOOH at high pressure [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 379: 49–55.
- [27] THOMPSON E C, CAMPBELL A J, TSUCHIYA J. Elasticity of ϵ -FeOOH: seismic implications for Earth's lower mantle [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, 122(7): 5038–5047.
- [28] THOMPSON E C, DAVIS A H, NIGEL M B, et al. Phase transitions in ϵ -FeOOH at high pressure and ambient temperature [J]. *American Mineralogist*, 2020, 105(12): 1769–1777.
- [29] HU Y, KIEFER B, PLONKA A, et al. Compressional behavior of end-member and aluminous iron-bearing diopside at high pressure from single-crystal X-ray diffraction and first principles calculations [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2019, 46(10): 977–986.
- [30] MONSERRAT B, MARTINEZ-CANALES M, NEEDS R J, et al. Helium-iron compounds at terapascal pressures [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(1): 015301.
- [31] KVASHNIN A G, KRUGLOV I A, SEMENOK D V, et al. Iron superhydrides FeH₅ and FeH₆: stability, electronic properties, and superconductivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(8): 4731–4736.
- [32] ZHANG J, HAO B, ZHANG X, et al. The influence of microstructure and emissivity of NiO-Doped Fe₃O₄ spinel structure on near-and middle-infrared radiation [C]//LI B, LI J, IKHMAYIES S, et al. Characterization of Minerals, Metals, and Materials, 2019: 69–77.
- [33] CUI W Y, ZHANG Y B, CHEN J H, et al. Comparative study on surface structure, electronic properties of sulfide and oxide minerals: a first-principles perspective [J]. *Minerals*, 2019, 9(6): 329.
- [34] LU L, YU S. Metal distribution in iron-nickel sulfide mineral pentlandite: first-principles study [J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 736: 136786.
- [35] DENG Z, TONG X, HUANG L, et al. Density functional theory study of H₂O adsorption on different sphalerite surfaces [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55(1): 82–88.
- [36] KUROKI Y, KAWANO S, IKUBO S, et al. First-principles study of chemical driving force for face centered cubic to hexagonal close packed martensitic transformation in hydrogen-charged iron [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, 50: 3019–3023.
- [37] SANTOS P, COUTINHO J, ÖBERG S. First-principles calculations of iron-hydrogen reactions in silicon [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(24): 245703.
- [38] SONG Y L, HE K H, SUN J, et al. Effects of iron spin transition on the electronic structure, thermal expansivity and lattice thermal conductivity of ferropentlandite: a first principles study [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 4172.
- [39] LEONOV I, ROZENBERG G K, ABRIKOSOV I A. Charge disproportionation and site-selective local magnetic moments in the post-perovskite-type Fe₂O₃ under ultra-high pressures [J]. *NPJ Computational Materials*, 2019, 5(1): 1–7.
- [40] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2005, 220: 567–570.
- [41] LIU L, YANG L X, YANG G S, et al. The effect of Fe on crystal structure and elasticity superhydrous phase H under high pressure by first-principles calculations [J]. *Annals of Geophysics*, 2020, 63(6): PE672.
- [42] LIU L, YI L, LIU H, et al. First principles calculation of the nonhydrostatic effects on structure and Raman frequency of 3C-SiC [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 11279.
- [43] LIU L, YI L, LIU H, et al. The structure and elasticity of phase B silicates under high pressure by first principles simulation [J]. *Physics B*, 2018, 27(4): 047402.
- [44] GONCHAROV A F, STRUZHNIKIN V V, SOMAYAZULU M S, et al. Compression of ice to 210 gigapascals: infrared evidence for a symmetric hydrogen-bonded phase [J]. *Science*, 1996, 273(5272): 218–220.
- [45] TSUCHIYA J. First-principles study of hydrogen bond symmetrization of phase D under high pressure [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(1): 44–49.
- [46] SANO-FURUKAWA A, KOMATSU K, VANPETEGHEM C B, et al. Neutron diffraction study of δ -AlOOD at high pressure and its implication for symmetrization of the hydrogen bond [J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(10): 1558–1567.
- [47] ERREA I, CALANDRA M, PICKARD C J, et al. Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen

sulfide system [J]. *Nature*, 2016, 532: 81–84.

[48] TSUCHIYA J, TSUCHIYA T. First-principles prediction of a high-pressure hydrous phase of AlOOH [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(5): 054115.

[49] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1952, 65(5): 349–354.

[50] NYE J F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices [M]. Oxford: Clarendon Press, 1957.

First-Principles Calculation on Crystal Structure and Elastic Properties of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ε-FeOOH under High Pressures

GU Xiaoyu, LIU Lei

(The United Laboratory of High-Pressure Physics and Earthquake Science,
Institute of Earthquake Forecasting, CEA, Beijing 100089, China)

Abstract: Py-FeO₂, Py-FeOOH and ε-FeOOH are important components of mantle and core-mantle boundary. Their physical evolution characteristics at high temperature and high pressure are important for understanding the composition, structure and dynamic process of mantle. The crystal structures and elastic properties of Py-FeO₂ and Py-FeOOH at 0–350 GPa and ε-FeOOH at 0–170 GPa were calculated by first principles in this study. The Py-FeO₂ and Py-FeOOH belong to the cubic crystal system, their lattice constants decrease gradually with increasing pressure. The ε-FeOOH belongs to orthorhombic crystal system, and its lattice constants decrease with increasing pressure, however, *a* and *b* axes bump up at 33 GPa, while *c* axis swoop at 33 GPa. The cell densities of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ε-FeOOH increase with pressure, and the relative cell density among these three phases is Py-FeO₂ > Py-FeOOH > ε-FeOOH. The bulk moduli of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ε-FeOOH increase linearly with pressure, and the shear moduli of Py-FeO₂ and Py-FeOOH increase linearly with pressure, but the shear modulus of ε-FeOOH mutates at 33 GPa. Py-FeO₂ has the highest bulk modulus, and Py-FeOOH and ε-FeOOH have almost the same bulk modulus at high pressures. In addition, Py-FeO₂ has the largest shear modulus, and ε-FeOOH has the smallest shear modulus. The compression wave velocities of Py-FeO₂, Py-FeOOH and ε-FeOOH decrease gradually with the increasing pressure, while the shear wave velocities of Py-FeO₂ increase gradually with the increasing pressure. The shear wave velocity of Py-FeOOH decreases with the increasing depth in the range of 0–2000 km, and the variation is small in the range of 2000–6000 km (5.8 km/s < *v_s* < 6.0 km/s). The shear wave velocities of ε-FeOOH mutate at 33 GPa (about 900 km depth). The wave velocity of ε-FeOOH is the lowest, while that of Py-FeO₂ is the highest. Based on comprehensive theoretical calculations, it is found that Py-FeO₂ and Py-FeOOH have the high density and low wave velocity characteristics, which are consistent with the properties of the mantle ultra-low velocity zone (ULVZs). Py-FeO₂ and Py-FeOOH may enrich and sink to the core-mantle boundary after formation, becoming the source of the ULVZs. The hydrogen bond symmetry of ε-FeOOH under 33 GPa may affect the crystal structure of ε-FeOOH, the atomic interactions of ε-FeOOH, and then the elastic properties and seismic wave velocity of ε-FeOOH.

Keywords: ε-FeOOH; Py-FeOOH; Py-FeO₂; crystal structure; elastic properties; first-principles calculation