

# 高温高压下黄铁矿热力学性质的第一性原理研究\*

刘善琪<sup>1,2</sup> 李永兵<sup>2\*\*</sup> 石耀霖<sup>2</sup>

LIU ShanQi<sup>1,2</sup>, LI YongBing<sup>2\*\*</sup> and SHI YaoLin<sup>2</sup>

1. 中山大学地球科学与工程学院, 广州 510275

2. 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 中国科学院大学, 北京 100049

1. School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

2. Key Laboratory of Computational Geodynamics, Chinese Academy of Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2016-01-01 收稿, 2017-01-02 改回.

**Liu SQ, Li YB and Shi YL. 2018. First-principles study of thermodynamic properties of pyrite under high pressure and temperature. *Acta Petrologica Sinica*, 34(6):1813–1818**

**Abstract** Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) is the most abundant metal sulfide mineral in nature and occurs in a wide range of geological environments (e. g., metallic mineral deposits, sedimentary rocks, metamorphic rocks, granite, basic-ultrabasic magmatic rocks, and pyrolite). In order to know the pressure-thermodynamic properties and temperature-thermodynamic properties of pyrite, which is very important to understand the diagenesis, mineralization and reservoir forming about pyrite, a quasi-harmonic approximation and first-principles study of thermodynamic properties of  $\text{FeS}_2$  under high pressure and temperature is performed by density functional perturbation theory. The lattice constants, zero-pressure bulk modulus and its pressure of derivatives are in good agreement with previous experimental and theoretical values, and the isobaric heat capacity and entropy are consistent with the available experimental data exactly. We calculate the thermodynamics properties, including isothermal bulk modulus, coefficient of thermal expansion, heat capacity and entropy of pyrite under high pressure (100GPa) and temperature (2500K). This can provide useful information for the establishment of geophysical model and numerical simulation of geodynamic processes at the depth of lower crust-lithospheric mantle with the presence of sulfur.

**Key words** Pyrite; Thermodynamic properties; Quasi-harmonic approximation; First-principles

**摘要** 黄铁矿是自然界中分布最为广泛的硫化物矿物,同时也是重要的造矿矿物,在金属矿床、沉积岩、变质岩、花岗岩、基性-超基性岩浆岩、以及地幔岩中都有大量出现。因此,研究黄铁矿在不同温度压力下的热力学性质可以为深入探讨与黄铁矿有关的成岩、成矿、成藏问题提供有用的矿物学依据。本文利用基于密度泛函微扰理论的第一性原理方法,采用准谐近似计算了黄铁矿在高温高压下的热力学性质。我们计算的黄铁矿的晶格常数、零压下的体积模量及其对压力的导数与前人的实验及理论计算结果吻合得很好,零压下的等压热容和熵随温度的变化与实验结果有很好的一致性。尤其是,本文计算了直至2500K、100GPa的高温高压下黄铁矿的等温体积模量、热膨胀系数、热容和熵等热力学性质。这在有硫参与的情况下,人们开展下地壳-岩石圈地幔深度的地球动力学模拟和建立地球物理模型提供了有用的信息。

**关键词** 黄铁矿;热力学性质;准谐近似;第一性原理

**中图分类号** P578.292; P579

黄铁矿是自然界中产出最广泛和最稳定的金属硫化物矿物,它产于多种金属矿床中,在沉积岩、变质岩和各种火成岩中也很常见,还可以和一定的构造变动发生联系(王奎仁, 1989; Vaughan and Lennie, 1991)。Fe-S体系在地核及其它

类地行星(如金星和火星)核心的形成、演化和组成中可能扮演着重要的角色(Blanchard *et al.*, 2005),因此研究其在高温高压下的热力学特征,对了解地球内部性质具有重要的意义。热力学性质是矿物最重要的物理性质之一,高温高压下

\* 本文受国家自然科学基金青年基金项目(41604071)资助。

第一作者简介: 刘善琪,女,1987年生,博士,固体地球物理学专业,E-mail: liushq8@mail.sysu.edu.cn

\*\* 通讯作者: 李永兵,男,1973年生,副教授,矿物学、岩石学、矿床学专业,E-mail: yongbingli@ucas.ac.cn

矿物的热力学性质是建立地球物理模型的基础 (Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2005, 2010, 2011); 利用其对温度、压力和体积的导数, 可以了解矿物在温压变化时的行为、获得相应的响应函数及状态方程。黄铁矿作为载金矿物, 是各种类型金矿床中分布最广的金属矿物, 隐藏着丰富的地质信息; 不同温压条件下形成的黄铁矿, 其热力学性质存在着差异, 研究黄铁矿在不同温压下的热力学性质可以为深入探讨与黄铁矿有关的成岩、成矿、成藏问题提供有用的矿物学依据。

尽管黄铁矿是自然界中最为常见的金属矿物, 但是人们对其热力学性质的认识极其有限, 目前关于黄铁矿热力学性质研究的文献很少, 只有少数学者用实验方法对黄铁矿的热力学性质进行了研究。Grønvold and Westrum (1962) 实验测定了黄铁矿在 5 ~ 350K 之间的热容, 并得到了此温度区间的熵和吉布斯自由能; Grønvold and Westrum (1976) 实验测定了黄铁矿在 300 ~ 780K 之间的热容, 并给出了相应的熵、焓和吉布斯自由能; Ogawa (1976) 测量得到了黄铁矿在 10 ~ 350K 之间的热容; Willeke *et al.* (1992) 给出了黄铁矿 90 ~ 550K 之间在 [1 0 0] 方向的热膨胀系数。这些实验只是给出了黄铁矿在中低温下的热力学性质, 对其在高温及高压下的热力学性质还有待研究。

鉴于此, 本文利用基于密度泛函微扰理论的第一性原理方法, 采用准谐近似计算了直至 2500K、100GPa 的高温高压下黄铁矿的热力学性质。

## 1 计算方法

第一性原理方法又称为从头算法, 它将多原子构成的体系理解为由电子和原子核 (原子实) 组成的多电子系统, 根据量子力学的基本原理, 即原子核和电子的相互作用原理计算分子结构和分子 (或离子) 能量, 进而描述并解释原子之间的键合, 从而获得该物质与电子结构有关的物理、化学以及力学性能。开展第一性原理计算只需要采用 5 个基本的物理常数, 即电子的静止质量  $m$ 、电子电量  $e$ 、普朗克常数  $h$ 、光速  $c$  和玻尔兹曼常数  $k_B$ , 这使得第一性原理已发展成研究和模拟物质与电子结构相关性的重要方法和工具。本文基于第一性原理方法, 计算程序选用 Quantum Espresso 软件包 (Giannozzi *et al.*, 2009)。交换-相关能采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方法 (Perdew *et al.*, 1992) 来处理, 采用超软赝势平面波函数描述多电子体系 (Vanderbilt, 1990), 且赝势文件来源于 Quantum Espresso 赝势库。布里渊区的  $K$  点取样是采用 Monkhorst-Pack 方法 (Monkhorst and Pack, 1976),  $K$  点网格选取为  $4 \times 4 \times 4$ 。经过收敛性测试, 黄铁矿的平面波截断能和电荷密度截断能分别为 50 和 500Ry。采用可变晶胞形状的分子动力学方法来优化晶体结构 (Wentzcovitch, 1991), 收敛标准设定为原子上的剩余力小于  $10^{-4}$  Ry/a. u.。

声子谱和声子态密度的计算采用密度泛函微扰理论

(Baroni *et al.*, 2001), 选择的  $q$  点网格为  $4 \times 4 \times 4$ , 在此网格密度上准确计算声子频率分布, 然后外推到更密集的  $12 \times 12 \times 12$ , 对态密度分布进行积分得到晶格振动能。准谐近似采用基于 8 组不同晶胞常数计算出的声子振动性质。准谐近似 (quasi-harmonic approximation) 认为体系处于平衡状态时, 原子在平衡位置附近振动 (近似为简谐振动), 随着平衡状态的改变, 晶体的弹性响应随之发生变化; 声子色散关系是晶格常数的函数, 与温度没有直接的关系。根据准谐近似, 晶体内部原子间相互作用的非谐效应体现在格波频率与晶格常数的相关性上, 而在特定的晶格常数下, 格波频率与温度无关。在不同的晶格常数下, 求得声子谱, 进而可得到自由能与温度的关系, 进一步可以计算得到体系的各种热学性质 (聂耀庄, 2007)。因此, 准谐近似理论能够很好的描述有限温度下固相的热力学性质 (Tsuchiya *et al.*, 2005; Usui *et al.*, 2010; Wentzcovitch *et al.*, 2010), 本文通过准谐近似和声子态密度来研究黄铁矿的热力学性质。

声子简谐振动的自由能可表示如下:

$$E = \sum_{q,v} h\omega(q,v) \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h\omega(q,v)/k_B T) - 1} \right] \quad (1)$$

其中,  $h$  为普朗克常量,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $q$  和  $v$  分别代表布里渊区内的  $q$  点和该点的声子振动模,  $\omega(q,v)$  代表声子振动频率。

等容热容为:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{q,v} k_B \left( \frac{h\omega(q,v)}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(h\omega(q,v)/k_B T)}{[\exp(h\omega(q,v)/k_B T) - 1]^2} \quad (2)$$

Helmholtz 自由能为:

$$F = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{q,v} h\omega(q,v) + k_B T \sum_{q,v} \ln[1 - \exp(-h\omega(q,v)/k_B T)] \quad (3)$$

其中,  $U_0$  为零温基态总能量。

熵为:

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = -k_B \sum_{q,v} \ln[1 - \exp(-h\omega(q,v)/k_B T)] - \frac{1}{T} \sum_{q,v} \frac{h\omega(q,v)}{\exp(h\omega(q,v)/k_B T) - 1} \quad (4)$$

等温体积模量  $B_T$  和热膨胀系数  $\alpha$  可以通过状态方程求出:

$$B_T = -V \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

等压热容  $C_P$  和绝热体积模量  $B_S$  为:

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_V + \alpha^2 V T B_T \quad (7)$$

$$B_S = \frac{C_P}{C_V} B_T \quad (8)$$

## 2 结果与讨论

黄铁矿具有立方晶体结构,属于等轴晶系,空间群为Pa3,是NaCl型结构的衍生结构。每个晶胞中含有12个原子,S原子组成哑铃状的对硫 $S_2$ , $S_2$ 中心位于NaCl结构中Cl的位置,Fe位于Na的位置,对硫 $S_2$ 的轴向与相当于1/8晶胞的小立方体的对角线方向相同,但彼此并不相交。本文计算的黄铁矿的晶格常数与前人的实验结果及理论计算结果的对比如表1所示。可以看出本文的计算结果比实验结果小0.26%,这表明我们的计算结果与实验结果吻合很好,而且我们计算的晶格常数与其它理论计算的晶格常数也有很好的一致性。实验测定的晶格常数是室温下的,因此把计算得到的室温下的晶格常数与实验相比更有说服力。我们通过计算得到黄铁矿在300K的晶格常数为5.439Å,仅比实验结果大0.39%,这说明我们计算参数的设置、模型的建立是可靠的。

矿物的状态方程表示的是晶胞体积与压力、温度之间的函数关系,根据此函数关系,可以获得矿物在高温高压下的密度、体积模量、热膨胀系数等基本物理性质。研究矿物的状态方程可以进一步认识矿物在地球深部的赋存状态,为建立地球内部的矿物模型、模拟地球动力学过程提供约束和限制。常用的固体状态方程有Murnaghan状态方程(Murnaghan, 1944)、Birch-Murnaghan状态方程(Birch, 1952)和Vinet状态方程(Vinet *et al.*, 1989)等。在本文中,我们采用的是地球科学中最常用的三阶Birch-Murnaghan方程,即:

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B_0' - 4_0) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (9)$$

其中关键的物理参数是零压时矿物的晶胞体积 $V_0$ 、零压时的体积模量 $B_0$ 及其压力导数 $B_0'$ 。通过拟合三阶Birch-Murnaghan方程,我们可以得到黄铁矿的 $B_0$ 及其压力导数 $B_0'$ 。图1给出了黄铁矿的 $P$ - $V/V_0$ 关系图, $V/V_0$ 随着 $P$ 的增加而减小,采用三阶Birch-Murnaghan方程拟合这种变化所反应出的函数关系,即可得到黄铁矿零压下的体积模量 $B_0$ 及其导数 $B_0'$ 。由图1可以看出,我们的计算结果与Merkel *et al.* (2002)实验测量的结果有很好的 consistency。其中300K下的体积是我们基于第一性原理在不同的压力下优化的晶胞体积通过拟合状态方程及准谐近似计算得到。整体上来说,在低压段黄铁矿的晶胞体积随压力的变化与实验吻合得很好。表2是我们计算的黄铁矿的 $B_0$ 和 $B_0'$ 与实验及前人理论计算的对比。可以看出采用不同的实验及理论计算结果拟合出的 $B_0$ 和 $B_0'$ 是有一定差距的,综合分析,我们的计算结果与Merkel *et al.* (2002)的实验结果吻合得很好,与Le Page and Rodgers (2005)和Barnard and Russo (2007)的理论

表1 黄铁矿的晶格常数

Table 1 Lattice constants of pyrite

a(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	资料来源
5.418	159.043	Experiment (Brostigen and Kjekshus, 1969)
5.380	155.721	Calculation (Blanchard <i>et al.</i> , 2005)
5.370	154.854	Calculation (Reich and Becker, 2006)
5.404	157.814	This study

表2 黄铁矿状态方程参数

Table 2 The parameters of state equation for pyrite

V(Å <sup>3</sup> )	$B_0$	$B_0'$	资料来源
159.04	215	5.5	Experiment (Chattopadhyay and von Schnering, 1985)
159.04	133.5	5.73	Experiment (Merkel <i>et al.</i> , 2002)
159.01	137.5	6.0	Experiment (Whitaker <i>et al.</i> , 2010)
158.87	176.21	4.65	Calculation (Vaughan and Lennie, 1991)
159.035	150	4.56	Calculation (Le Page and Rodgers, 2005)
168.197	164	3.5	Calculation (Muscat <i>et al.</i> , 2002)
159.741	154.89	4.69	Calculation (Barnard and Russo, 2007)
157.902	156.9	5.47	Calculation (Sun and Ceder, 2011)
157.814	148.94	4.85	This study

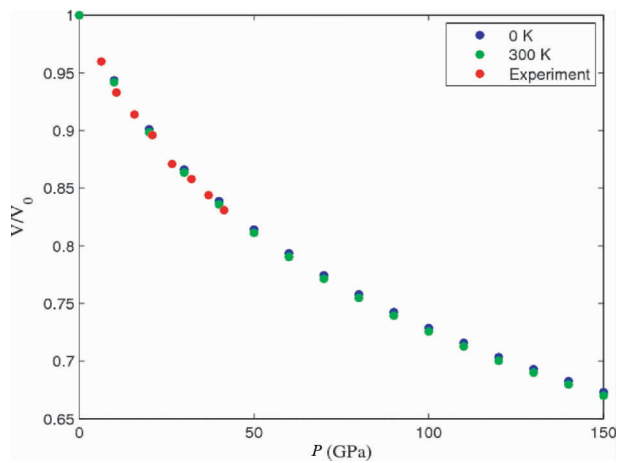


图1 黄铁矿的晶胞体积随压力的变化关系

Fig. 1 Unit cell volumes of pyrite at various pressures

计算也有很好的一致性。

热力学性质的计算依赖于矿物的声子频率和状态方程。我们已对黄铁矿的声子频率进行了计算,所得结果与实验吻合得很好(Liu *et al.*, 2015)。理论上,在已知Helmholtz自由能与晶胞体积、温度和压力的关系时,根据热力学的函数关系可以计算出任意温度压力下的热力学参数。等温体积模量反映了在固定温度条件下晶胞体积随压力的变化,根据式(5)计算得出。图2给出了黄铁矿的等温体积模量与温度、压强的关系。如图2a所示,在零压下随着温度的升高,等温

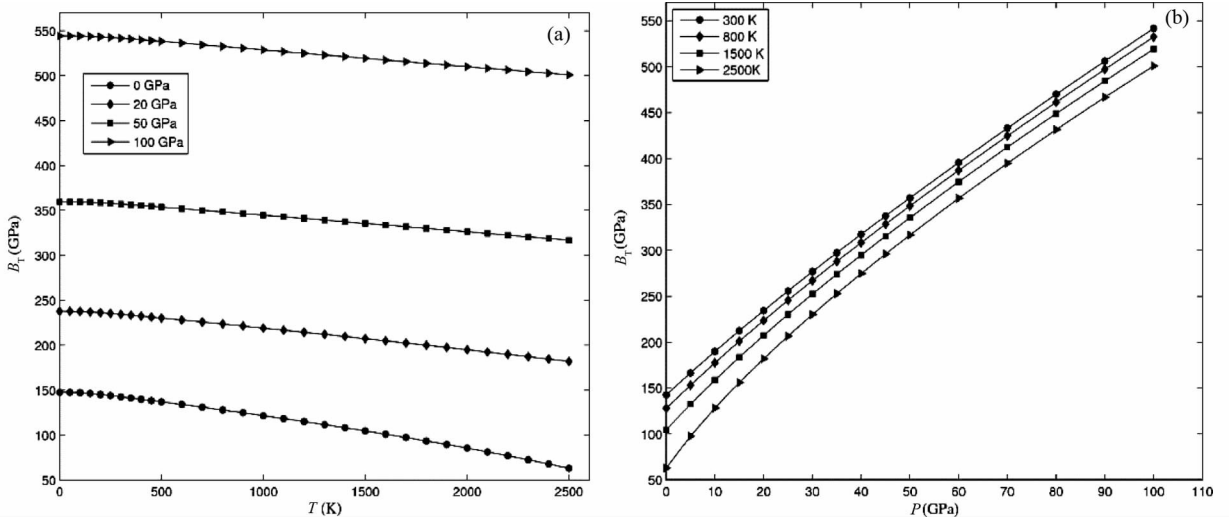


图2 黄铁矿的等温体积模量随温度(a)和随压力(b)的变化关系

Fig. 2 Isothermal bulk modulus of pyrite as a function of temperature (a) and pressure (b)

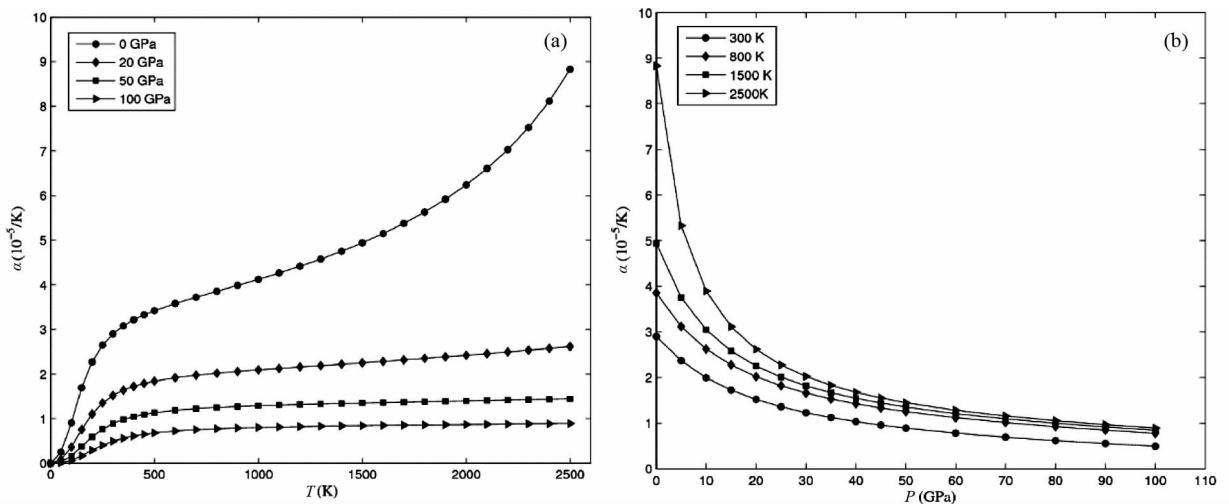


图3 黄铁矿的热膨胀系数随温度(a)和随压力(b)的变化关系

Fig. 3 Coefficient of thermal expansion of pyrite as a function of temperature (a) and pressure (b)

体积模量逐渐减小,而且减小的速度随温度的升高逐渐加快;当压强上升到20GPa、50GPa和100GPa时,黄铁矿的等温体积模量随温度的增加线性减小;这反应了温度升高,晶体中的粒子热运动加快,使固体更容易压缩。由图2b可知,在不同的温度下,等温体积模量与压力呈正相关关系。从图2中我们还可以看出压强对体弹模量的影响要比温度显著的多,这表明黄铁矿是刚体,而且刚度随压强的增加而增大。

等压热膨胀系数反映了在固定压力条件下晶胞体积随温度的变化,根据式(6)计算得出。图3给出了黄铁矿的热膨胀系数与温度、压力的关系。如图3a所示,在零压下,温度低于300K时, $\alpha$ 随温度的升高迅速增大;在400~1500K之间随温度升高呈线性增加;温度高于1500K时,呈指数增加。当压强逐渐增加时,热膨胀系数随温度升高的相对增加

量逐渐减小,温度越高这种现象越明显;压强越大,热膨胀系数随温度的增加越缓慢。在低温下压强对热膨胀系数的影响相对较小,随着温度的升高,压强对热膨胀系数的影响越来越明显;如图3b所示,在给定的温度下,低压时热膨胀系数随压强减小得非常迅速,温度越高,减小的速度越快,但高压时热膨胀系数随压力的变化非常缓慢。综合图3a、b可看出温度对热膨胀系数的影响小于压强对热膨胀系数的影响。

等压热容反映了在固定压力条件焓随温度的变化,可以通过热膨胀系数、等温体积模量和等容热容根据式(7)计算得出。图4是等压热容随温度的变化情况。在零压下,低温时 $C_p$ 随温度的升高迅速增大;在400~1500K之间随温度升高增加趋势逐渐放缓;温度高于1500K时,增加趋势逐步加快;在20GPa、50GPa和100GPa下,低温时 $C_p$ 随温度的变化

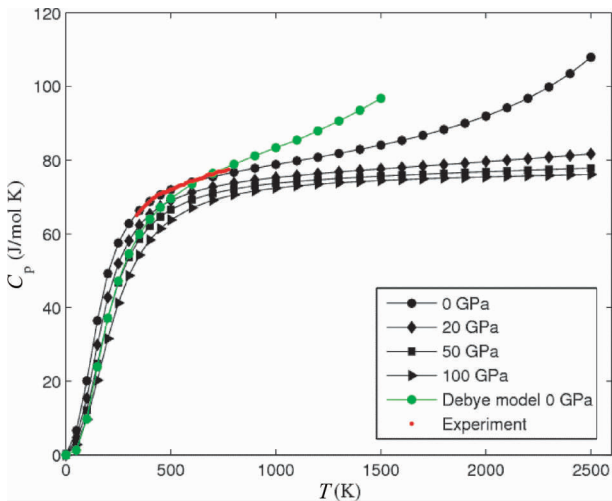


图4 不同压力下黄铁矿的等压热容随温度的变化关系  
Fig. 4 Isochoric heat capacity of pyrite as a function of temperature under different pressure

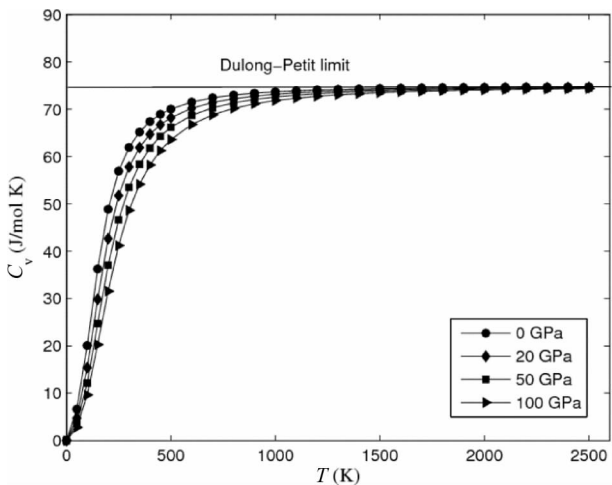


图5 不同压力下黄铁矿的等容热容随温度的变化关系  
Fig. 5 Isochoric heat capacity of pyrite as a function of temperature under different pressure

趋势和零压下的情况相似,温度高于 500K 时,变化趋于平缓。在零压下,我们把计算的等压热容随温度的变化情况与实验(Grønvd and Westrum, 1976)作了对比,可以看出本文的计算结果与实验吻合的很好;同时我们用准谐德拜模型(Blanco *et al.*, 2004)计算了黄铁矿的等压热容,可以看出用准谐德拜模型计算的结果与实验吻合的不是很好,这说明对于计算黄铁矿的热力学性质,本文的方法比准谐德拜模型更好。

等容热容反映了晶胞体积不变时,声子简谐振动的自由能随温度的变化,可根据式(2)计算得出。图5描述了不同压力下黄铁矿的等容热容随温度的变化关系。当压力不变且温度低于 1500K 时,等容热容随温度的升高而增加;当温

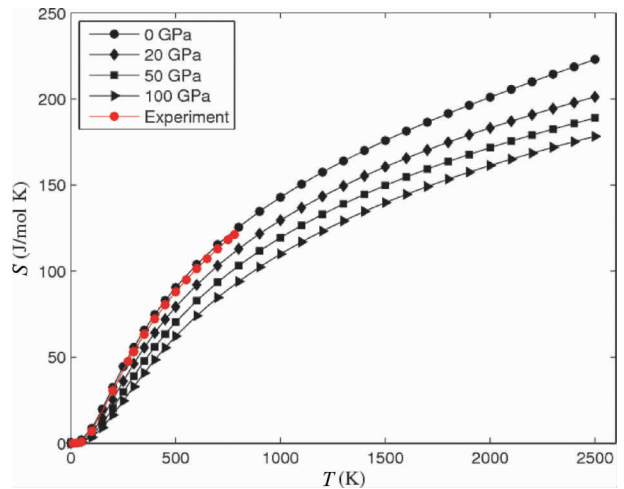


图6 不同压力下黄铁矿的熵随温度的变化关系  
Fig. 6 Entropy of pyrite as a function of temperature under different pressure

度低于 1500K 时,在同一温度下,等容热容随压力的增加而下降,这恰好说明了增大压强就等于降低温度;温度低于 500K 时,等容热容增加较快,随着温度的升高热容增加越来越慢,在高温下趋于 Dulong-Petit 极限。

熵可以根据 Helmholtz 自由能计算得出(式4)。图6是不同压力下黄铁矿的熵随温度的变化情况。可以看出,零压下温度低于 500K 时,熵随温度的升高而迅速增加,高于 500K 时,增加趋势逐渐变缓。在 20GPa、50GPa 和 100GPa 下,黄铁矿的熵随温度的变化趋势和零压下的情况基本相同,在同一温度下熵随着压力的增加而减小,这是由于随着压强的增加,黄铁矿的体积减小使体积熵也减小。在零压下,我们把计算的熵随温度的变化情况与实验(Grønvd and Westrum, 1976)作了对比,可以看出本文的计算结果与实验吻合的很好。

### 3 结论

本文基于密度泛函微扰理论的第一性原理,利用准谐近似计算了直至 2500K、100GPa 的高温高压下黄铁矿的等温体积模量、热膨胀系数、等容热容、等压热容和熵等热力学参数。本次研究发现:

(1) 黄铁矿的等温体积模量与压力呈近似线性关系,随着压力的增加而增加;与温度呈负相关关系。

(2) 黄铁矿的热膨胀系数在高压下随温度的变化趋势与零压时不同;在高压下,低温时热膨胀系数迅速增加,高温时变化趋于平缓;在零压下,热膨胀系数随温度的变化趋势为先迅速增加,而后增加缓慢,最后呈指数增加;随着压强的增加,热膨胀系数快速减小。

(3) 黄铁矿的等压热容与实验数据吻合的很好;等容热

容在高温趋于 Dulong-Petit 极限。

(4) 黄铁矿的熵随温度的变化与实验数据吻合得很好。

## References

- Barnard AS and Russo SP. 2007. Shape and thermodynamic stability of pyrite  $\text{FeS}_2$  nanocrystals and nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(31): 11742–11746
- Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A and Giannozzi P. 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2): 515–561
- Birch F. 1952. Elasticity and constitution of the Earth's interior. *Journal of Geophysical Research*, 57(2): 227–286
- Blanchard M, Alfredsson M, Brodholt J, Price GD, Wright K and Catlow CRA. 2005. Electronic structure study of the high-pressure vibrational spectrum of  $\text{FeS}_2$  pyrite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46): 22067–22073
- Blanco MA, Francisco E and Luaña V. 2004. GIBBS: Isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1): 57–72
- Brostigen G and Kjekshus A. 1969. Redetermined crystal structure of  $\text{FeS}_2$  (pyrite). *Acta Chemica Scandinavica*, 23(6): 2186–2188
- Chattopadhyay T and von Schnering HG. 1985. High pressure X-ray diffraction study on p- $\text{FeS}_2$ , m- $\text{FeS}_2$  and  $\text{MnS}_2$  to 340kbar: A possible high spin-low spin transition in  $\text{MnS}_2$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(1): 113–116
- Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti GL, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen AP, Smogunov A, Umari P and Wentzcovitch RM. 2009. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39): 395502
- Grønvdal F and Westrum Jr EF. 1962. Heat capacities and thermodynamic functions of iron disulfide (pyrite), iron diselenide, and nickel diselenide from 5 to 350K. The estimation of standard entropies of transition metal chalcogenides. *Inorganic Chemistry*, 1(1): 36–48
- Grønvdal F and Westrum Jr EF. 1976. Heat capacities of iron disulfides Thermodynamics of marcasite from 5 to 700K, pyrite from 300 to 780K, and the transformation of marcasite to pyrite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 8(11): 1039–1048
- Le Page Y and Rodgers JR. 2005. Ab initio elasticity of  $\text{FeS}_2$  pyrite from 0 to 135GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(8–9): 564–567
- Liu SQ, Li YB, Liu JM and Shi YL. 2015. First-principles study of sulfur isotope fractionation in pyrite-type disulfides. *American Mineralogist*, 100(1): 203–208
- Merkel S, Jephcoat AP, Shu J, Mao HK, Gillet P and Hemley RJ. 2002. Equation of state, elasticity, and shear strength of pyrite under high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29(1): 1–9
- Monkhorst HJ and Pack JD. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12): 5188–5192
- Murnaghan FD. 1944. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30(9): 244–247
- Muscat J, Hung A, Russo S and Yarovsky I. 2002. First-principles studies of the structural and electronic properties of pyrite  $\text{FeS}_2$ . *Physical Review B*, 65(5): 054107
- Nie YZ. 2007. Lattice stability and thermal properties of metals from first principles. Ph. D. Dissertation. Changsha: Central South University (in Chinese with English summary)
- Ogawa S. 1976. Specific heat study of magnetic ordering and band structure of 3d transition metal disulfides having the pyrite structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 41(2): 462–469
- Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C. 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11): 6671–6687
- Reich M and Becker U. 2006. First-principles calculations of the thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite. *Chemical Geology*, 225(3–4): 278–290
- Stixrude L and Lithgow-Bertelloni C. 2005. Thermodynamics of mantle minerals-I. Physical properties. *Geophysical Journal International*, 162(2): 610–632
- Stixrude L and Lithgow-Bertelloni C. 2010. Thermodynamics of the Earth's mantle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 71(1): 465–484
- Stixrude L and Lithgow-Bertelloni C. 2011. Thermodynamics of mantle minerals-II. Phase equilibria. *Geophysical Journal International*, 184(3): 1180–1213
- Sun RS and Ceder G. 2011. Feasibility of band gap engineering of pyrite  $\text{FeS}_2$ . *Physical Review B*, 84(24): 245211
- Tsuchiya J, Tsuchiya T and Wentzcovitch RM. 2005. Vibrational and thermodynamic properties of  $\text{MgSiO}_3$  postperovskite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 110(B2): B02204
- Usui Y, Tsuchiya J and Tsuchiya T. 2010. Elastic, vibrational, and thermodynamic properties of  $\text{MgGeO}_3$  postperovskite investigated by first principles simulation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B3): B03201
- Vanderbilt D. 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11): 7892–7895
- Vaughan DJ and Lennie AR. 1991. The iron sulphide minerals: Their chemistry and role in nature. *Science Progress*, 75(3–4): 371–388
- Vinet P, Rose JH, Ferrante J and Smith JR. 1989. Universal features of the equation of state of solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(11): 1941–1963
- Wang KR. 1989. Genetic Mineralogy of the Earth and Universe. Anhui: Anhui Education Publishing House (in Chinese)
- Wentzcovitch RM. 1991. Invariant molecular-dynamics approach to structural phase transitions. *Physical Review B*, 44(5): 2358–2361
- Wentzcovitch RM, Yu YG and Wu ZQ. 2010. Thermodynamic properties and phase relations in mantle minerals investigated by first principles quasiharmonic theory. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 71(1): 59–98
- Whitaker ML, Liu W, Wang LP and Li BS. 2010. Acoustic velocities and elastic properties of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) to 9.6GPa. *Journal of Earth Science*, 21(5): 792–800
- Willeke G, Blenk O, Kloc C and Bucher E. 1992. Preparation and electrical transport properties of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 178(1–2): 181–191

## 附中文参考文献

- 聂耀庄. 2007. 金属晶格稳定性与热学性质第一原理研究. 博士学位论文. 长沙: 中南大学
- 王奎仁. 1989. 地球与宇宙成因矿物学. 合肥: 安徽教育出版社