硅酸盐熔体状态方程的理论模型和实验测定方法

侯俊涛, 刘琼*

北京大学地球与空间科学学院, 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

* 通讯作者, E-mail: qiong.liu@pku.edu.cn

收稿日期: 2018-11-07; 收修改稿日期: 2018-12-16; 接受日期: 2018-12-25; 网络版发表日期: 2019-03-12

国家自然科学基金项目(批准号: 40972028、41520104004、41672036)资助

摘要 硅酸盐熔体是地球和其他类地行星内部非常活跃的、物质和能量迁移的重要载体. 测定硅酸盐熔体的状态方程, 获得其摩尔体积(或密度)与温度、压强和成分之间精确的定量关系, 对于模拟岩浆的产生、运移、喷发过程和地球及其他类地行星形成早期岩浆海阶段的演化过程, 计算和模拟硅酸盐熔体参与的相平衡, 以及揭示硅酸盐熔体的微观结构随压强的变化都至关重要. 但由于硅酸盐岩石的液相线温度较高, 而且熔体容易与样品仓物质发生反应而改变熔体成分, 以及熔体易于流动, 在高温高压实验中容易发生泄漏等一系列问题, 在高温高压条件下原位测量其体积性质一直是实验的难题, 目前积累的硅酸盐熔体高压密度数据仍然十分有限. 近年来, 相关高温高压实验技术得到了快速发展, 不仅可达到的温度和压强范围扩大, 测定结果的精确度提高, 而且出现了新的原位测量方法. 文章系统总结了目前广泛使用的硅酸盐熔体的常压和高压状态方程理论模型, 并举例介绍了本领域内一些亟待解决的问题: (1) 含铁和钛硅酸盐熔体的常压状态方程仍需要进一步完善; (2) 含挥发组分硅酸盐熔体中的 H_2O 和 CO_2 组分的偏摩尔性质可能随熔体成分发生明显变化, 其高压状态方程仍有待于进一步研究; (3) 各种高压状态方程的形式和适用范围如何对应熔体结构和压缩机制的变化需要进一步研究. 之后重点介绍了硅酸盐熔体状态方程的各种测定方法的基本原理和应用范围, 对比了双球阿基米德法、熔融曲线分析、冲击压缩、沉浮法、落球法、X射线吸收、X射线衍射和超声干涉法的优缺点. 本领域研究未来的发展趋势一方面是发展高温高压原位测量熔体密度或声速的实验技术, 积累更多实验数据, 另一方面是结合硅酸盐熔体微观结构和压缩机制方面的研究, 改进熔体状态方程的理论模型.

关键词 硅酸盐熔体, 状态方程, 理论模型, 测定方法, 熔体结构, 压缩机制

1 引言

硅酸盐熔体是由地球内部的岩石部分熔融产生的最主要的天然岩浆熔体(碳酸盐熔体极为罕见(Jones等, 2013)), 在地球(或其他类地行星、卫星)内部受浮力驱动发生运移, 是物质与能量迁移的重要载体(倪怀

玮, 2013). 硅酸盐熔体的状态方程描述熔体的摩尔体积(或密度)与温度、压强和成分之间的定量关系. 熔体与周围矿物晶体(围岩)的密度差异决定岩浆能否从源区分离(上升至行星表面或者留存于行星深部(Stolper等, 1981)), 控制着岩浆的初始成分和分异演化. 早期地球曾广泛熔融并可能形成大规模的岩浆海, 随后

中文引用格式: 侯俊涛, 刘琼. 2019. 硅酸盐熔体状态方程的理论模型和实验测定方法. 中国科学: 地球科学, 49: 965–985, doi: [10.1360/N072017-00111](https://doi.org/10.1360/N072017-00111)

英文引用格式: Hou J, Liu Q. 2019. Theoretical models and experimental determination methods for equations of state of silicate melts: A review. Science China Earth Sciences, 62: 751–770, <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9325-3>

伴随着岩浆的冷却和结晶作用, 熔体与晶体由于密度差异而发生分离, 最终形成地核、地幔和地壳(Elkins-Tanton, 2012; Carlson等, 2014). 因此, 为了模拟岩浆的产生、运移和喷发过程, 以及类地行星形成早期岩浆海阶段的演化过程, 必须已知硅酸盐熔体的状态方程(例如, Malfait等, 2014b; Sanloup, 2016). 虽然熔体在常压下的密度通常比周围晶体的密度小, 但是熔体的可压缩性大(体积模量小), 导致高压下熔体的密度可能反而大于周围晶体的密度, 即发生密度反转(density crossover或者density inversion)(Stolper等, 1981; Agee, 1998; Ohtani, 2009). 密度反转现象不仅支配着岩浆海的分异, 而且意味着当前地球深部的一些区域可能是储存熔体的“密度圈闭(density trap)”(Sanloup, 2016). 根据地震学观测到的地震波速负异常, 在岩石圈-软流圈边界(LAB, lithosphere-asthenosphere boundary)(Schmerr, 2012)、410km(Tauzin等, 2010)和660km(Schmandt等, 2014)不连续面之上、核幔边界(CMB, core-mantle boundary)之上的超低速带(ULVZ, ultra-low velocity zone)(Williams和Garnero, 1996)都可能存在熔体. 检验这些推测也需要精确的硅酸盐熔体状态方程(Funamori和Sato, 2010; Sakamaki等, 2013; Crépeau等, 2014). 另一方面, 计算和模拟含硅酸盐熔体的体系的相平衡需要计算熔体相在不同温度和压强条件下的化学势, 同样必须已知熔体的状态方程(Ghiorso, 2004a). 密度反转还意味着晶体的熔融温度随压强升高反而降低(例如, Lange, 2007), 更容易发生熔融, 对相平衡产生重大影响. 此外, 硅酸盐熔体随压强升高经历“致密化(densification)”过程, 微观结构发生变化, 影响硅酸盐熔体与金属熔体、矿物晶体之间的元素分配及同位素分馏(Sanloup等, 2013b; Huang等, 2014; Sanloup, 2016), 并且导致密度和可压缩性等宏观的体积性质发生相应变化. 所以测定硅酸盐熔体状态方程有助于揭示熔体压缩机制, 研究其微观结构随压强的变化. 综上所述, 精确测定硅酸盐熔体的状态方程对于认识地球和其他类地行星在形成早期岩浆的分异和演化以及现代地球的内部结构具有非常重要的意义.

迄今为止关于硅酸盐矿物的状态方程已经积累了大量数据, 但是硅酸盐熔体状态方程的数据仍然十分有限, 尤其缺少高压下的熔体密度数据. 因为硅酸盐的液相线温度(完全熔融的温度)在常压下一般高于1173K(Lesher和Spera, 2015), 并且随压强增大而升高,

最高在20GPa可达2700K(Yasuda等, 1994); 另外, 由于熔体的化学性质比较活跃, 易与样品仓或者金刚石压腔中的隔热物质发生反应, 且在高温高压下容易发生熔体泄漏, 所以直接测量其体积性质(摩尔体积或密度, 热膨胀系数, 压缩系数或体积模量等), 尤其是同时在高温高压条件下进行原位测量一直是非常具有挑战性的实验. 为降低实验难度, 许多研究用硅酸盐玻璃作为替代硅酸盐熔体的模拟物, 推测熔体的性质(例如, Seifert等, 2013a; Petitgirard等, 2015; Ohira等, 2016; Petitgirard, 2017). 近年来, 相关高温高压实验技术快速发展(Bassett, 2009; Fortov和Lomonosov, 2010; Liebermann, 2011), 实验温度和压强的范围、均匀性、稳定性以及测量精确度等指标不断提高, 并且结合同步辐射X射线光源的原位测量技术的研究进展尤为突出(Wang等, 2009; Kono等, 2014; Shen和Wang, 2014; Wang和Shen, 2014; Yu等, 2016; Álvarez-Murga等, 2017; Shen和Mao, 2017), 出现了新的原位测量熔体密度或声速的方法. 硅酸盐熔体的状态方程的测定逐渐成为地球与行星科学领域内的研究热点, 并且已经取得了引人注目的进展. 然而国内相关研究的报道还比较少见, 而且各种测定方法或者分散在各篇论文中, 或者仅有其中的几种方法曾被简单总结(例如, Ohtani, 2009; 柳雷等, 2016; Sanloup, 2016). 因此, 非常有必要对目前已有的方法进行全面系统的总结, 以利于引起国内地学工作者对这一前沿领域的重视并选择合适的方法开展相关研究.

本文首先系统总结了目前广泛使用的硅酸盐熔体的常压和高压状态方程的理论模型, 作为开展实验研究的基础. 接着举例介绍了相关研究的最新进展和亟待解决的问题. 之后重点阐述了各种测定方法的基本原理和应用范围, 最后对比了各方法的优缺点, 并展望了未来的发展趋势.

2 硅酸盐熔体的状态方程

普遍意义的硅酸盐熔体状态方程是指摩尔体积与温度、压强、成分之间的定量关系:

$$V = V(T, P, X), \quad (1)$$

式中, V 是摩尔体积, T 是温度, P 是压强, X 代表成分. 完善的状态方程可以揭示一定成分的硅酸盐熔体在一定温度、压强条件下的摩尔体积(或密度)、热膨胀性质

和可压缩性质, 以及这三种性质随温度、压强和成分变化的规律. 结合常压下的热容值, 根据状态方程可以计算得出熔体在高温高压条件下的全部热力学状态函数(Ghiorso, 2004a). 所以, 准确测定各种成分的硅酸盐熔体在不同温度和压强条件下的密度, 建立适用范围广泛的硅酸盐熔体状态方程理论模型, 并根据实验数据拟合得到精确的状态方程参数, 是基础研究中至关重要的内容.

2.1 常压状态方程

基于大量的常压密度测量数据, 不含铁和钛的 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (KNCMAS) 体系硅酸盐熔体在常压下的摩尔体积与温度和成分之间的定量关系符合理想混合模型(ideal mixing model)(Lange和Carmichael, 1987, 1990; Lange, 1996, 1997)(关于含铁和钛的硅酸盐熔体见2.3节). 这一模型假设KNCMAS体系硅酸盐熔体是由 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 这6种氧化物“纯组分”混合成的理想液态混合物, 满足线性方程:

$$V_{0.1MPa}(T, X) = \sum_i X_i \bar{V}_{i,0.1MPa}(T), \quad (2)$$

式中, $V_{0.1MPa}(T, X)$ 是成分为 X 的硅酸盐熔体在常压 (0.1MPa) 和温度 T 时的摩尔体积, X_i 是各氧化物组分的摩尔分数, $\bar{V}_{i,0.1MPa}(T)$ 是各氧化物组分在常压和温度 T 时的偏摩尔体积, 在理想混合模型中是不随各组分浓度变化的常数. 假设 $\bar{V}_{i,0.1MPa}(T)$ 与温度线性相关, 则由式(2)可得出符合理想混合模型的硅酸盐熔体的常压状态方程:

$$V_{0.1MPa}(T, X) = \sum_i X_i \left[\bar{V}_{i,0.1MPa}(T_{ref}) + \frac{\partial \bar{V}_{i,0.1MPa}}{\partial T} (T - T_{ref}) \right], \quad (3)$$

式中, T_{ref} 是参考温度. $\bar{V}_{i,0.1MPa}(T_{ref})$ 为每个氧化物组分在 T_{ref} 的偏摩尔体积, $\partial \bar{V}_{i,0.1MPa} / \partial T$ 为每个氧化物组分的偏摩尔热膨胀性. 根据式(3)用最小二乘法拟合实验数据可得到各氧化物组分的 $\bar{V}_{i,0.1MPa}(T_{ref})$ 和 $\partial \bar{V}_{i,0.1MPa} / \partial T$ 参数.

式(3)已经被广泛应用, 成为本领域研究的基础. 适用于KNCMAS体系硅酸盐熔体的理想混合模型参数已经被精确测定(表1), 由此可以计算出参数适用范

围内任意成分的KNCMAS体系硅酸盐熔体在常压和 700~1900K (可外推至2000K) 之间任意温度时的摩尔体积. 与实验测量值相比, 按照此模型计算出的结果的标准偏差小于0.3%, 平均为0.25%(Lange, 1997). 根据以下公式可以推算出对应熔体的常压密度:

$$\rho_{0.1MPa}(T, X) = \frac{\sum_i X_i W_i}{V_{0.1MPa}(T, X)}, \quad (4)$$

式中, W_i 是各氧化物组分的摩尔质量.

2.2 高压状态方程

2.2.1 适用于2GPa以下的状态方程

结合大量的常压密度、声速、热膨胀系数和摩尔等压热容的测量数据, 常压下硅酸盐熔体的等温压缩系数 ($\beta_T = -V^{-1}(\partial V / \partial P)_T$) 和成分之间的定量关系也满足理想混合模型(Rivers和Carmichael, 1987; Ai和Lange, 2008):

$$\beta_{T,0.1MPa}(T, X) = \sum_i X_i \frac{\bar{V}_{i,0.1MPa}(T)}{V_{0.1MPa}(T, X)} \bar{\beta}_{i,T,0.1MPa}(T), \quad (5)$$

式中, $\beta_{T,0.1MPa}(T, X)$ 是成分为 X 的硅酸盐熔体在常压和温度 T 时的等温压缩系数, $\bar{\beta}_{i,T,0.1MPa}(T)$ 是各氧化物组分在常压和温度 T 时的偏摩尔等温压缩系数 (与 $\bar{V}_{i,0.1MPa}(T)$ 类似, 也是不随各组分浓度变化的常数). 假设 $\bar{\beta}_{i,T,0.1MPa}(T)$ 与温度线性相关:

$$\bar{\beta}_{i,T,0.1MPa}(T) = \bar{\beta}_{i,T,0.1MPa}(T_{ref}) + \frac{\partial \bar{\beta}_{i,T,0.1MPa}}{\partial T} (T - T_{ref}). \quad (6)$$

根据式(5)和(6)建立模型后拟合实验数据得到相关参数, 在适用范围内可以计算出任意成分的硅酸盐熔体在常压和任意温度时的 $\beta_{T,0.1MPa}(T, X)$.

已知熔体某一温度下的 β_T 和 V 意味着已知此温度下的 $(\partial V / \partial P)_T$. 然而, 在等温情况下 V 是 P 的非线性函数, 即 $(\partial V / \partial P)_T$ 不仅是 T 的函数, 而且是 P 的函数. 在较小的压强范围内 (0~2GPa (Lange, 1994; 倪怀玮, 2013)) 可以忽略 $(\partial V / \partial P)_T$ 随 P 的变化, 假设 $\bar{V}_i(T)$ 与 P 线性相关, $\partial \bar{V}_i(T) / \partial P$ 与 T 线性相关, 将常压状态方程(式(3))推广到高压使用 (Lange和Carmichael, 1990; Lange, 1994):

$$V(T, P, X) = \sum_i X_i \{ a_i + b_i (T - T_{ref}) + [c_i + d_i (T - T_{ref})] (P - 0.1MPa) \}, \quad (7)$$

表1 KNCMAS体系硅酸盐熔体的理想混合模型参数^{a)}

氧化物组分	适用范围(mol%)*	$\bar{V}_{i,0.1\text{MPa}}(1773\text{ K}) \pm 1\sigma$ ($\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}$)*	$\partial \bar{V}_{i,0.1\text{MPa}} / \partial T \pm 1\sigma$ ($10^{-3}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$)*	$W_i(\text{g mol}^{-1})$
SiO ₂	37~75	26.86±0.03	—	60.084
Al ₂ O ₃	0~27	37.42±0.09	—	101.961
MgO	0~38	12.02±0.07	3.27±0.17	40.305
CaO	0~43	16.90±0.06	3.74±0.12	56.077
Na ₂ O	0~33	29.65±0.07	7.68±0.10	61.979
K ₂ O	0~29	47.28±0.10	12.08±0.20	94.196

a) * 据文献Lange(1997)

其中的4个参数 a_i 、 b_i 、 c_i 、 d_i 分别是各氧化物组分在参考温度 T_{ref} 的偏摩尔体积以及偏摩尔体积对温度和压强的一阶偏导数和二阶混合偏导数, 分别定义为 $a_i = \bar{V}_{i,0.1\text{MPa}}(T_{\text{ref}})$, $b_i = \partial \bar{V}_{i,0.1\text{MPa}} / \partial T$, $c_i = \partial \bar{V}_i(T_{\text{ref}}) / \partial P$ 和 $d_i = \partial^2 \bar{V}_i / \partial P \partial T$. 根据已知的参数(倪怀玮, 2013), 在适用范围内可以计算出任意成分的硅酸盐熔体在任意压强和任意温度时的摩尔体积.

理想混合模型还被应用于讨论其他形式硅酸盐熔体高压状态方程中的参数与成分之间的关系(例如, Jing和Karato, 2008, 2009, 2012; Thomas等, 2012; Thomas和Asimow, 2013a, 2013b; Wakabayashi和Funamori, 2013). 为了讨论方便, 以下省略硅酸盐熔体高压状态方程中与成分相关的变量和参数.

一种考虑 $(\partial V / \partial P)_T$ 随 P 变化的较简单的处理办法是进行泰勒展开, 考虑展开式中非线性的高次项. 可以直接将 $V(T, P)$ 对 P 泰勒展开后截取到二阶(Ghiorso, 2004a), 或者将 $\beta_T(T, P)$ 对 P 泰勒展开后截取到二阶(Lange和Carmichael, 1987):

$$\beta_T(T, P) = \beta_T(T)(1 - bP + cP^2), \quad (8)$$

其中 b 和 c 为展开系数, 则状态方程可以表达为

$$V(T, P) = V(T) \exp \left[- \int \beta_T(T)(1 - bP + cP^2) dP \right]. \quad (9)$$

要应用这一形式的状态方程, 需要测定熔体在较大压强范围内足够多的 $V(T, P)$ 或 $\beta_T(T, P)$ 数据才能使方程中参数的拟合值比较可靠, 不适合将较低压强下测得的数据外推至高压(2GPa以上), 否则会产生较大偏差(Ghiorso, 2004a). 由于适用范围有限, 并且其中泰勒展开系数的物理意义不明显, 这类高压状态方程

的应用较少.

2.2.2 等温和等熵状态方程

大多数高温高压实验容易实现在等温状态下测量样品的体积性质, 测定等温状态方程(isothermal equations of state, 即等温线的方程), 即等温过程中的 $V(P)$ 或 $P(V)$ 函数. 目前最广泛应用于硅酸盐熔体的等温状态方程是三阶Birch-Murnaghan等温状态方程:

$$P = \frac{3}{2} K_{T,0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K_{T,0}' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (10)$$

式中, 有3个参数: V_0 、等温体积模量($K_{T,0} = -V_0(\partial P / \partial V_0)_T$)和等温体积模量对压强的一阶导数($K_{T,0}' = dK_T / dP$), 下角标0表示零压(不等同于常压, 但在高压研究中的区别可以忽略). Birch-Murnaghan等温状态方程又称为有限应变(finite strain)状态方程, 是根据固体的有限应变理论提出的, 将应变能对有限欧拉应变做泰勒展开后截取不同阶数, 则得到不同阶的Birch-Murnaghan等温状态方程(Poirier, 2000). 将式(10)中的 $K_{T,0}$ 和 $K_{T,0}'$ 替换为等熵体积模量及其对压强的一阶导数 $K_{S,0}$ 和 $K_{S,0}'$, 则得到三阶Birch-Murnaghan等熵状态方程(isentropic equations of state, 即等熵线的方程), 适用于等熵压缩过程. $K_{S,0}$ 与 $K_{T,0}$ 满足:

$$\frac{1}{K_{S,0}} = \frac{1}{K_{T,0}} - \frac{TV(T)\alpha^2}{C_P}, \quad (11)$$

式中, $V(T)$ 是温度为 T 时的摩尔体积,

$\alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_P$ 是热膨胀系数, C_P 是摩尔等压热容. 对于 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) 体系硅酸盐熔体, $K_{T,0}$ 比 $K_{S,0}$ 小 1~8% (Ai 和 Lange, 2008).

Birch-Murnaghan 等温状态方程在压强很高或者压缩程度很大 ($V/V_0 < 0.6$) 时与实验结果并不能吻合 (Poirier, 2000; Angel 等, 2014). 而 Vinet 等温状态方程 (或称为 Universal 等温状态方程) 是根据原子间的经验势推导出的等温状态方程:

$$P = 3K_{T,0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \times \exp \left\{ \frac{3}{2} (K_{T,0}' - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\}. \quad (12)$$

对于容易被压缩的物质或者当压缩程度较大时, Vinet 等温状态方程描述物质的可压缩性质更有优势 (Poirier, 2000; Angel 等, 2014), 已经被应用于不含挥发组分的硅酸盐熔体 (Ohtani 和 Maeda, 2001) 以及含 CO_2 组分的硅酸盐熔体 (Ghosh 等, 2007; Duncan 和 Agee, 2011).

2.2.3 热状态方程

为将等温状态方程推广为热状态方程 (thermal equations of state, 或者 P - V - T 状态方程), 即 $V(T, P)$ 或 $P(V, T)$, 最简单的做法是考虑等温状态方程中的参数对温度的依赖关系, 比如 $V_0(T)$ 和 $K_{T,0}(T)$ (Angel, 2000; Ghiorso, 2004a). $V_0(T)$ 根据零压时的热膨胀系数 α 的定义可表达为

$$V_0(T) = V_0(T_{\text{ref}}) \exp \int_{T_{\text{ref}}}^T \alpha(T) dT. \quad (13)$$

Angel 等 (2014) 总结了经常被应用于矿物晶体的各种形式的热膨胀方程. 对于熔体, $V_0(T)$ 和 $K_{T,0}(T)$ 可以采用类似式 (6) 的简单线性方程:

$$V_0(T) = V_0(T_{\text{ref}}) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial T} \right)_P (T - T_{\text{ref}}), \quad (14)$$

$$K_{T,0}(T) = K_{T,0}(T_{\text{ref}}) + \left(\frac{\partial K_{T,0}}{\partial T} \right)_P (T - T_{\text{ref}}), \quad (15)$$

并忽略 $K_{T,0}'$ 随温度的变化.

另一种由等温状态方程获得 $P(V, T)$ 的常用做法是进行热压修正 (thermal pressure correction) (Ghiorso,

2004a; Angel 等, 2014):

$$P(T) = P(T_{\text{ref}}) + P_{\text{thermal}}(T). \quad (16)$$

将实验温度为 T 时测定的压强 $P(T)$ 修正为对应于参考温度 T_{ref} 的压强 $P(T_{\text{ref}})$, 二者之间的差值 $P_{\text{thermal}}(T)$ 为“热压”, 对于正热膨胀的物质, 这是从 T_{ref} 升温至 T 由于体积不变而升高的压强. 于是热状态方程可表示为

$$P(V, T) = P(V, T_{\text{ref}}) + P_{\text{thermal}}(T), \quad (17)$$

式中, $P(V, T_{\text{ref}})$ 是参考温度 T_{ref} 时的等温状态方程. 常用 Mie-Grüneisen 方程计算 $P_{\text{thermal}}(T)$ (Poirier, 2000):

$$P_{\text{thermal}} = P(T) - P(T_{\text{ref}}) = \frac{\gamma}{V} [E(T) - E(T_{\text{ref}})], \quad (18)$$

式中, E 是内能, 可以从德拜模型来计算; γ 是 Grüneisen 参数. 由于平衡态热力学中的状态参量、状态函数及其偏微分之间存在恒等关系, γ 的定义有多种等价的形式 (Ahrens, 1993; Asimow, 2012):

$$\begin{aligned} \gamma &= V \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_V = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{V \alpha K_T}{C_V} = \frac{V \alpha K_S}{C_P} \\ &= - \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right)_S. \end{aligned} \quad (19)$$

根据 Mie-Grüneisen 近似, γ 只是 V 的函数, 满足如下经验公式 (Asimow, 2012):

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^q, \quad (20)$$

其中的参数 q 对于固体通常接近于 1, 但对于硅酸盐熔体, Asimow (2012) 建议取值为 (-1.5 ± 0.25) . 另一种计算 $P_{\text{thermal}}(T)$ 的方法是根据恒等关系 $(\partial P / \partial T)_V = \alpha K_T$, 进行积分得到

$$P_{\text{thermal}}(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^T \alpha K_T dT, \quad (21)$$

忽略 αK_T 随温度的变化, 可得

$$P_{\text{thermal}}(T) = \alpha K_T (T - T_{\text{ref}}), \quad (22)$$

再忽略 αK_T 随压强的变化, 可以取零压 (或常压) 和温度为 T_{ref} 时的 αK_T 值计算 $P_{\text{thermal}}(T)$ (Ghiorso, 2004a). 将等温状态方程 (10) 或者式 (12) 和式 (22) 代入式 (16), 可得到采用三阶 Birch-Murnaghan 等温状态方程或者 Vinet 等温状态方程的热状态方程. Angel 等 (2014) 和 Gonzalez-Platas 等 (2016) 开发出包含各种常用等温状态方程、

热膨胀方程以及热压修正的免费软件EoSFit7, 可以便捷地对实验数据进行最小二乘法拟合, 获得状态方程参数.

2.2.4 冲击波状态方程

冲击波状态方程(shock-wave equations of state, 或者常被称为Hugoniot状态方程)是根据冲击压缩机制推导出的一种特殊的状态方程, 仅适用于描述物质经历冲击压缩过程后 P 和 ρ 的定量关系(Ahrens, 1993; Boslough和Asay, 1993):

$$P = \frac{\rho_0 c_0^2 \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)}{\left[1 - s \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)\right]^2}, \quad (23)$$

式中, 下角标0表示冲击压缩之前(通常的实验条件为常压, 近似为零压), c_0 是体声速(bulk sound velocity, 对于熔体而言等同于声速), s 是拟合参数. c_0 与绝热体积模量($K_S = -V(\partial P / \partial V)_S$)满足 $K_{S,0} = \rho_0 c_0^2$, s 与 K_S 对压强的一阶导数满足 $K_{S,0}' = 4s - 1$, 更高阶的冲击波状态方程中包含与 K_S 对压强的更高阶导数相关的参数(Ahrens, 1993). 因此, 式(23)可以改写为包含 $K_{S,0}$ 和 $K_{S,0}'$ 的形式, 与上述三阶Birch-Murnaghan等熵状态方程相似, 但意义不同. 式(23)不是等熵的可逆准静态绝热过程中 P 和 ρ 满足的定量关系. 满足式(23)的 P - ρ 曲线实际上是物质从同一初始(ρ_0)状态经历一系列不同的冲击压缩过程后状态(P 和 ρ)的集合(Boslough和Asay, 1993).

2.3 亟待解决的问题

2.3.1 含铁和钛硅酸盐熔体的常压状态方程

含铁和钛的岩浆在自然界很常见, Liu和Lange(2006)通过实验测定 Na_2O - Fe_2O_3 - FeO - SiO_2 (NFS)和 K_2O - Fe_2O_3 - FeO - SiO_2 (KFS)体系15种成分的熔体的密度, 根据式(3)进行多元线性回归得到 Fe_2O_3 组分的偏摩尔体积为 $(41.52 \pm 0.34) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, 不随温度(可忽略 $\partial \bar{V}_{\text{Fe}_2\text{O}_3, 0.1 \text{MPa}} / \partial T$)和成分变化. 但硅酸盐熔体中 TiO_2 和 FeO 组分的偏摩尔性质不是与各组分浓度无关的常数, 不满足理想混合模型的假设. Liu和Lange(2001)、Liu等(2007a)、Guo(2013)以及Guo等(2013, 2014)发现硅酸盐熔体中 TiO_2 及 FeO 组分的 $\bar{V}_{i, 0.1 \text{MPa}}(T)$ 、

$\partial \bar{V}_{i, 0.1 \text{MPa}} / \partial T$ 和 $\bar{\beta}_{i, T, 0.1 \text{MPa}}(T)$ 分别与 Ti^{4+} 和 Fe^{2+} 的平均配位数近似线性相关. 并且熔体中 Ti^{4+} 和 Fe^{2+} 的平均配位数分别与碱性组分(K_2O 、 Na_2O)和 CaO 组分的含量近似线性相关. 为了补救理想混合模型, Lange和Carmichael(1987)在式(3)中增加超额体积项(excess volume term), 引入 Na_2O - TiO_2 组分计算非理想混合的影响; Ghiorso和Kress(2004)根据铁氧化还原平衡引入 $\text{FeO}_{1.3}$ ($\text{Fe}_{0.4}^{2+}\text{Fe}_{0.6}^{3+}\text{O}_{1.3}$)组分, Guo等(2013)引入含四次配位 Fe^{2+} 的 CaFeO_2 组分, 同时指出建立含 FeO 硅酸盐熔体的状态方程的关键是测定熔体成分对 Fe^{2+} 配位的影响. 最近, Thibodeau等(2016a, 2016b, 2016c)全面系统地总结了 Li_2O - Na_2O - K_2O - MgO - CaO - MnO - PbO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 体系氧化物和硅酸盐熔体的常压密度数据, 提出与硅酸盐熔体结构密切相关的非线性常压状态方程模型, 根据熔体中五种Si-O四面体(Q^0 至 Q^4)的占比以及各种金属阳离子与自由氧成键的比例进行计算, 但模型没有包括 TiO_2 组分. 由此可见, 含 TiO_2 和 FeO 组分硅酸盐熔体的常压状态方程仍需要进一步完善.

2.3.2 含挥发组分硅酸盐熔体的高压状态方程

由于已有的高压熔体密度数据缺乏系统性, 目前同时包含温度、压强和成分变量的普遍意义的 $V=V(T, P, X)$ 硅酸盐熔体状态方程仍不完善, 精确度和适用范围都有限, 极大地限制了其应用. 硅酸盐熔体中的 H_2O 和 CO_2 等挥发组分尤为重要. H_2O 和 CO_2 对地幔的部分熔融起到关键作用, 可以降低岩石的固相线, 而且 H_2O 和 CO_2 强烈不相容, 倾向于富集在硅酸盐熔体相中(倪怀玮等, 2016). H_2O 对硅酸盐熔体密度的影响近年来受到较多关注(例如, Matsukage等, 2005; Sakamaki等, 2006, 2009; Agee, 2008; Malfait等, 2011, 2014a, 2014b; Jing和Karato, 2012; Seifert等, 2013b; Crépeisson等, 2014). 而关于 CO_2 对硅酸盐熔体密度的影响的研究相对较少(例如, Ghosh等, 2007; Duncan和Agee, 2011; Sakamaki等, 2011; Crépeisson等, 2014). 天然硅酸盐熔体的含水量可达到8wt%, 因为挥发组分的摩尔质量($\text{H}_2\text{O}=18 \text{g mol}^{-1}$, $\text{CO}_2=44 \text{g mol}^{-1}$)明显小于硅酸盐熔体的平均摩尔质量($>60 \text{g mol}^{-1}$), 因此对应的 H_2O 组分摩尔分数达到约25mol%(Ochs和Lange, 1999). 并且 H_2O 和 CO_2 组分在1673K和常压下的密度(组分的摩尔质量与偏摩尔体积之比)分别仅为0.65~0.85(Ochs和

Lange, 1997, 1999; Malfait等, 2014a, 2014b; Ueki和Iwamori, 2016)和 $\sim 1.3 \text{ g cm}^{-3}$ (Ghosh等, 2007; Duncan和Agee, 2011; Sakamaki等, 2011), 远低于天然无水硅酸盐熔体的密度($2.3\sim 2.8 \text{ g cm}^{-3}$)(Ochs和Lange, 1999), 因此 H_2O 和 CO_2 的加入显著地降低熔体的密度(Agee, 2008; Jing和Karato, 2012). 例如在洋中脊地壳岩熔体条件下(70 MPa , 1473 K), $0.4 \text{ wt\%}$ 的 H_2O 将使玄武质熔体的密度降低 1% 以上(Ochs和Lange, 1997); 在上地壳对应的温压条件下, $7.7 \text{ wt\%}$ 的 H_2O 可以使花岗质熔体的密度最多降低 10% (Malfait等, 2014b). 并且 H_2O 和 CO_2 组分极易被压缩, H_2O 组分的 $K_{T,0}$ 为 $2.4\sim 4.6 \text{ GPa}$, $K_{T,0}'$ 为 $3.6\sim 5.7$ (Malfait等, 2014a, 2014b; Ueki和Iwamori, 2016及其中的参考文献), CO_2 组分的 $K_{T,0}$ 为 $0.36\sim 8.1 \text{ GPa}$, $K_{T,0}'$ 为 $7.2\sim 15.12$ (Ghosh等, 2007; Duncan和Agee, 2011; Sakamaki等, 2011). 以温度为 2000 K 的地幔橄榄岩质熔体为例, $5 \text{ wt\%}$ 的 H_2O 使熔体的 ρ_0 减小 $\sim 15\%$, $K_{T,0}$ 降低达 $\sim 75\%$, 而 $K_{T,0}'$ 从 7.3 增加到 ~ 13 ; $5 \text{ wt\%}$ 的 CO_2 使熔体的 ρ_0 减小 $\sim 6\%$, $K_{T,0}$ 降低 $\sim 16\%$, 而 $K_{T,0}'$ 基本不变(图1). 因此当质量分数相同时, H_2O 降低熔体密度的作用在压强较低时强于 CO_2 , 但在压强较高时, CO_2 使熔体密度下降比 H_2O 的作用更明显(Sakamaki等, 2011). 此外, H_2O 和 CO_2 组分的偏摩尔性质可能随熔体成分明显变化(例如, Malfait等, 2011; Seifert等, 2013a), 有待于进一步研究.

2.3.3 各种高压状态方程的适用范围

各种高压状态方程的适用范围还存在争议. 三阶Birch-Murnaghan状态方程(包括这一形式的等温、等熵或热状态方程)是目前应用最广泛的高压状态方程. 其中的 K_T' (或 K_S')几乎不随压强变化, 这对于硅酸盐熔体却并不成立(Ghiorso, 2004a). 多数地幔矿物晶体的 $K_{T,0}'$ 值接近于 4 (Poirier, 2000), 然而大多数硅酸盐熔体在较低压范围内 K_T 随压强升高显著增大, 导致拟合出的 $K_{T,0}'$ 甚至大于 10 , 超出三阶Birch-Murnaghan状态方程的理论适用范围($3.8 < K_{T,0}' < \sim 8$)(Ghiorso, 2004a). 为解决这一矛盾, Ghiorso(2004a)将 $V(T, P)$ 对 P 泰勒展开后截取到四阶, 推导出一种经验性的热状态方程, 用于描述热膨胀强烈、可压缩性随压强剧烈非线性变化的硅酸盐熔体的体积性质. 此方程适用的压强可达 40 GPa (Ghiorso, 2004c), 已经被一些研究者使用(例如, Asimow和Ahrens, 2010). 但是这种状态方程中出现的

图1 挥发组分对地幔橄榄岩质熔体密度的影响

温度为 2000 K , PREM地球模型(Dziewonski和Anderson, 1981)的密度作为参考. 熔体的状态方程来自Sakamaki等(2011)

$V(T, P)$ 对 P 的高阶导数没有清晰的物理意义. Jing和Karato(2011)提出硅酸盐熔体压缩的熵机制(entropic mechanism), 基于硬球混合物模型(hard sphere mixture model)得出高压状态方程. 但是此模型对硅酸盐熔体结构的假设过于简化, 限制了其应用. Wolf等(2015)在此基础上加以改进, 考虑阳离子配位情况对熔体结构的影响, 提出氧化物和硅酸盐熔体的配位硬球混合物CHaSM(coordinated hard sphere mixture)模型, 该模型还需要更多实验数据检验.

建立高压状态方程模型描述硅酸盐熔体在较大压强范围内的体积性质, 应考虑熔体结构的变化(Wakabayashi和Funamori, 2013). Sanloup(2016)总结了大量实验数据, 提出玄武质熔体的压缩机制不止一种, 在不同压强范围内占主导的结构变化不同: 在 5 GPa 以下, 密度变化主要受熔体内“拓扑空隙(topological voids)”逐渐消失控制; 当压强继续升高则主要受 Si 、 Mg 、 Fe 、 Al 和 Ca 这些主量元素阳离子的配位数逐渐增加控制; 当压强高于 35 GPa 时阳离子配位数不再明显改变, 熔体的压缩机制类似于晶体, 主要受化学键的可

压缩性控制. 只有用三阶以上的Birch-Murnaghan状态方程, 才能符合全部高压密度数据. 但是四阶甚至五阶的Birch-Murnaghan状态方程中的参数仅有数学拟合的意义, 根据其中的体积模量推算出的声速是不可靠的(Wakabayashi和Funamori, 2013; Sanloup, 2016). 高压状态方程的形式和适用范围如何对应熔体结构和压缩机制的变化亟待进一步研究.

3 硅酸盐熔体状态方程的测定方法

目前已有多种研究方法可用于测定硅酸盐熔体的状态方程(表2). 常压下的密度、热膨胀系数和体积模量数据, 是确定状态方程必不可少的基础. 常压实验方法包括测量密度的双球阿基米德法(double-bob Archimedean method), 以及测量声速的超声干涉法(ultrasonic interferometry). 热膨胀系数可以根据不同温度的密度数据拟合, 体积模量可以由声速和密度等数据推算($K_S = \rho c^2$). 进行熔融曲线分析(fusion curve analysis), 根据已测定的热力学性质计算出熔融曲线(P - T 相图中的固-液相变曲线, 表示熔融温度与压强的关系), 并与矿物发生一致熔融的相平衡实验结果对比, 可以间接约束矿物熔体的状态方程参数 $K_{T,0}$.

高压实验测定方法分为两大类, 即动高压和静高压技术. 冲击压缩(shock compression)实验采用动高压技术, 其他方法均采用静高压技术. 静高压技术中主要的两大类高压实验装置是大体积压机(LVP, large-volume press, 简称为大压机)和金刚石压腔(DAC, diamond-anvil cell, 或称为金刚石对顶砧)(王雁宾, 2006).

LVP最高能产生相当于下地幔条件的高压(常规可达到约25GPa, 最高达109GPa(Yamazaki等, 2014))和相对均匀的高温(常规可达到约2500K, 最高达3000K), 样品尺寸一般为毫米级别(Wang, 2010). DAC可产生的最高压强目前已超过地球核心(达到600GPa以上(Dubrovinsky等, 2012), 常规可达到约100GPa), 结合外电阻加热技术时实验温度可达1200K以上, 结合激光加热技术时实验温度可达7000K以上, 但样品尺寸只有微米级别, 温度和压强梯度均比较大(Shen和Mao, 2017). 近20年以来, LVP结合同步辐射X射线光源实现了在同时高温高压条件下原位测量硅酸盐熔体的密度, 具体实验方法包括沉浮法(sink-float method)、落球法(falling-sphere method)、X射线吸收(X-ray absorption)和X射线衍射(XRD, X-ray diffraction). 此外, 超声干涉法结合LVP和同步辐射X射线成像技术已经实现突破, 未来可用于测定硅酸盐熔体的高压状态方程.

3.1 双球阿基米德法

硅酸盐熔体在常压下的密度可用最精确的双球阿基米德法测得, 误差通常仅为0.2%, 虽然目前已经发表丰富的数据(Lange和Carmichael, 1987; Lange, 1996, 1997; Courtial和Dingwell, 1999, 2005; Liu和Lange, 2001, 2006; Chevrel等, 2013; Guo, 2013; Guo等, 2013, 2014), 但此方法只能在常压下进行. 实验中用立式管式高温炉产生高温, 用高精度的(精度为 $\pm 0.0001\text{g}$)电子天平精确测量出铂(Pt)金属重锤在空气和熔体中的质量差, 并修正空气浮力的影响, 即测得铂锤在熔体中所

表 2 硅酸盐熔体状态方程的测定方法^{a)}

测定方法	实验技术	高压实验装置	原位/非原位	直接测定的物理量
双球阿基米德法	常压	—	原位	$V_{0.1\text{MPa}}, T$
熔融曲线分析 ¹⁾	—	—	—	—
冲击压缩	动高压	火药炮, 轻气炮	原位	V, P
沉浮法	静高压	LVP	原位 ²⁾ , 非原位	V, T, P
落球法		LVP ²⁾	原位	
X射线吸收		LVP ²⁾ , DAC ^{2),3)}	原位	
X射线衍射		LVP ²⁾ , DAC ²⁾	原位	
超声干涉法	常压	—	原位	$c_{0.1\text{MPa}}, T$
	静高压 ³⁾	LVP ²⁾ , DAC	原位	c, T, P

a) 1) 间接计算 $K_{T,0}$; 2) 结合同步辐射光源; 3) 目前未应用于硅酸盐熔体

受的浮力(由于使用天平测量, 单位为质量单位), 可根据阿基米德浮力公式计算出熔体的密度. 但铂锤与天平之间的连接杆还受到熔体液面的表面张力的影响. 为了消除这种干扰, 在实验温度为 T 时, 分别测量两个具有相同直径的连接杆的不同质量的铂锤所受的浮力 $B_1(T)$ 和 $B_2(T)$, 并根据铂的热膨胀方程计算出铂锤在实验温度时的体积 $V_1(T)$ 和 $V_2(T)$, 根据以下公式可以计算出熔体的密度 $\rho(T)$:

$$\rho(T) = \frac{B_1(T) - B_2(T)}{V_1(T) - V_2(T)}. \quad (24)$$

在不同温度下测量熔体的密度, 可以拟合热膨胀系数. 当实验样品含 Fe^{2+} 时, 应使用钼(Mo)金属制作的坩埚和重锤, 避免铁元素在还原条件下与铂金属形成合金, 并且应在还原性保护气氛(例如1%CO-99%Ar)中进行实验(Guo等, 2013, 2014). 当实验样品熔点较高时, 可以使用铱(Ir)金属重锤(Courtial和Dingwell, 1999).

测量熔体密度的其他常压实验方法还有单球阿基米德法(single-bob Archimedeian method)、最大气泡压强法(maximum bubble pressure method)、固着液滴法(sessile drop method)、X射线成像(X-ray imaging)和 γ 射线衰减(γ -ray attenuation)等, Thibodeau等(2016a, 2016b, 2016c)简单介绍了每种实验方法并总结了相关的实验研究数据.

3.2 熔融曲线分析

在高压条件下直接测量硅酸盐矿物熔体的密度或体积模量的实验难度高, 可以根据一致熔融的矿物晶体的熔融曲线分析间接计算出熔体的等温状态方程参数. 一致熔融的矿物在熔融前后不发生分解反应, 测出其熔融曲线, 则可以依据矿物在高压下的熔点, 通过热力学计算间接约束熔体状态方程中的参数 $K_{T,0}'$ (Lange, 2003). 此方法依据的热力学方程为

$$\Delta H_{T_f} + \int_{T_f}^T \Delta C_p(T) dT - T \left(\Delta S_{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \right) = - \int_{0.1}^P \Delta V_T(P) dP, \quad (25)$$

其中需已知或测出多个参数: T_f 和 T 分别是矿物在常压(0.1MPa)和高压下的熔点, ΔH_{T_f} 和 ΔS_{T_f} 分别是矿物在常压下熔融过程的摩尔焓变与摩尔熵变, $\Delta C_p(T)$ 是熔体与晶体的摩尔等压热容差. 若已知晶体的高温高压

状态方程 $V_{\text{crystal}}(T, P)$, 熔体在常压下的热膨胀方程 $V_{\text{liquid}, 0.1\text{MPa}}(T)$ 和等温压缩系数随温度变化的函数 $\beta_{T, \text{liquid}, 0.1\text{MPa}}(T)$, 则可以根据熔体与晶体在温度 T 和压强 P 条件下的摩尔体积差 $\Delta V_T(P)$ 约束熔体状态方程中 $K_{T,0}'$ 的值.

这一分析计算过程涉及多个热力学参数, 因此可以检验一系列相平衡实验是否和一套相互独立的热力学性质测量相容(Liu等, 2007b). 但此方法并不适用于成分复杂的天然硅酸盐熔体. Ghiorso(2004b)总结了根据熔融曲线限定多种硅酸盐矿物熔体状态方程的研究. 之后Lange(2007)和Tenner等(2007)应用此方法分别重新研究了透长石和钠长石熔体的状态方程.

3.3 冲击压缩实验

Rigden等(1984)最早进行冲击压缩实验测量硅酸盐熔体在高压下的密度. 实验中用水冷的铜射频加热线圈对Mo金属样品仓进行预加热, 使样品保持熔融状态, 使用火药炮(propellant gun)(Rigden等, 1984, 1988, 1989; Miller等, 1988, 1991; Rowan, 1993; Chen等, 2002; Asimow和Ahrens, 2010; Thomas和Asimow, 2013a, 2013b)或者二级轻气炮(two-stage light-gas gun)(Chen等, 2002; Asimow和Ahrens, 2010; Thomas等, 2012; Thomas和Asimow, 2013a, 2013b)产生高速($1\sim 6.5\text{km s}^{-1}$)的飞片(flyer plate), 冲击样品仓产生高温和高压(图2). Chen和Ahrens(1998)改进了实验中用于预加热的射频感应线圈装置, 使样品受热更均匀. 实验中直接测量飞片冲击速度(flyer plate impact velocity)或者称之为抛射物速度(projectile velocity)、冲击波在样品和样品仓盖中传播的时间(shock transit time)以及样品被冲击前的初始温度. 依据样品在常压下的密度 ρ_0 (根据常压状态方程模型计算或另外测量)以及飞片和样品仓的冲击波状态方程参数, 用阻抗匹配法(impedance match method)可以计算出样品中的冲击波波速 U (shock velocity)和样品被冲击后的粒子速度 u_1 (particle velocity)(Miller等, 1991). 样品在经历冲击压缩之前和之后满足质量、动量和能量的三个守恒方程, 称为Rankine-Hugoniot方程组或者跳跃条件(jump conditions)(Ahrens, 1993; Boslough和Asay, 1993).

$$\rho_1 = \rho_0(U - u_0) / (U - u_1), \quad (26)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0(u_1 - u_0)(U - u_0), \quad (27)$$

图2 冲击压缩实验装置示意图(横截面)
据Miller等(1991)修改

$$E_1 - E_0 = (P_1 + P_0)(1/\rho_0 - 1/\rho_1)/2, \quad (28)$$

式中, 下角标0和1分别表示冲击压缩之前和之后, E 是单位质量样品的内能。通常冲击压缩实验中样品被冲击之前的速度 u_0 为0, P_0 为常压(可视为0), 则可以计算出样品经历冲击压缩过程后达到的压强 P_1 、高压下的密度 ρ_1 和经历冲击压缩过程前后内能的变化值。Rankine-Hugoniot 方程组约束着样品物质在经历冲击压缩过程前后的状态参量(密度、压强、内能)之间的关系, 并非物质的热力学状态方程。冲击波状态方程(23)式是联立 Rankine-Hugoniot 方程组和热力学状态方程推导出的。

此方法最明显的优势是可以获得非常高的压强和温度条件下的实验数据。目前对硅酸盐熔体进行的实验中最高压强已经达到 (161.0 ± 0.6) GPa (Thomas 等, 2012)。但实验中高温高压状态的维持时间仅为微秒级别, 不能确保样品在高压下处于平衡状态。目前冲击压缩实验中关于冲击温度的计算方法目前仍存在争议 (Wakabayashi 等, 2014)。Rigden 等(1988)和 Miller 等(1988, 1991)根据 Mie-Grüneisen 方程推算冲击温度。Asimow 和 Ahrens(2010)以及 Asimow(2012)讨论了计算过程中 Grüneisen 参数的选择问题。而 Wakabayashi 等(2014)认为硅酸盐熔体可能在高压下发生类似相变的结构转变, 提出包含结构转变能量(transition energy)的计算公式。

冲击压缩实验中最早被测量的硅酸盐熔体是天然玄武岩的模拟物 $\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$ (Rigden 等, 1984, 1988), 其成分为 64mol% 透辉石 (Di , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) 和 36mol% 钙长石 (An , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)。 $\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$ 与典型的天然玄武岩相比, 明显缺少 FeO 、 TiO_2 组分和碱性组分 (Na_2O 和 K_2O), 同时 CaO 组分过量 (Rigden 等, 1984, 1988), 但仍被后续的

研究者使用 (Asimow 和 Ahrens, 2010)。Thomas 和 Asimow(2013a)改进了这种模拟物, 加入钙铁辉石 (Hd , $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), 对 $\text{Hd}_{50}\text{An}_{50}$ 以及 $\text{Di}_{33}\text{Hd}_{33}\text{An}_{33}$ 进行冲击压缩实验。此外, 人工合成的科马提岩和天然玄武岩的熔体已经分别被 Miller 等(1991)和 Rowan(1993)用冲击压缩法研究过。Ghiorso(2004b)、Thomas 等(2012)以及 Thomas 和 Asimow (2013b)总结了冲击压缩实验测量硅酸盐矿物熔体状态方程的研究。

3.4 沉浮法

沉浮法最初是一种非原位测量高压下熔体密度的实验方法, 由 Agee 和 Walker(1988)首先用于硅酸盐熔体。此方法利用熔点高于待测样品且状态方程已知的矿物作为“密度标志物(density marker)”, 或称为“浮力标志物(buoyancy marker)”, 在高压下使待测样品熔融, 然后淬火, 回收样品之后使用显微镜或扫描电子显微镜 (SEM, scanning electron microscope) 观察密度标志物在熔体中悬浮、下沉或者上浮的现象, 以此判断熔体在淬火前的高温高压条件下的密度等于、小于或者大于密度标志物的密度, 确定熔体的密度值或上、下限。Suzuki 等(2007)对沉浮法进行了改进, 借助高强度同步辐射 X 射线光源, 结合 X 射线成像和衍射技术, 实现在高压下对玄武岩熔体中金刚石密度标志物的下沉和上浮进行原位观察, 避免了费时费力的回收实验。

沉浮法虽然原理简明, 但适用范围和实验精度受到多方面限制 (Knoche 和 Luth, 1996)。第一, 由于中性和酸性硅酸盐熔体的黏度较高, 密度标志物在其中运动可能需要相当长的时间, 因此沉浮法不适用于中、酸性熔体 (Sanloup, 2016); 第二, 必须已知密度标志物的精确的状态方程, 但具有高质量状态方程数据的矿物种类有限; 第三, 密度标志物与待测熔体的密度应比较接近, 理想情况是在不同温压条件的实验中能够观察到密度标志物下沉、悬浮和上浮的现象, 才能精确地限定待测熔体的密度和状态方程; 第四, 密度标志物在实验过程中不能发生相变、熔融或者与待测熔体反应, 否则熔体和密度标志物之间的反应会同时改变二者的密度, 可能引入超过 2% 的测量误差 (Knoche 和 Luth, 1996)。通过测定淬火样品的成分并与起始物质比较, 可以确定样品在实验过程中受污染的程度, 例如 H_2O 污染 (Vander Kaaden 等, 2015)。因此, 前人研究使用过的密度标志物种类有限, 而且熔体成分主要局限

于基性和超基性硅酸盐(表3).

3.5 落球法

Kanzaki等(1987)首先用落球法测量了钠长石熔体在3GPa下的密度和黏度. 根据Stokes方程, 牛顿流体中自由下落小球的平衡速度 v 由流体的黏度 η 、小球直径 d_s 、重力加速度 g 、小球的密度 ρ_s 和流体的密度 ρ_l 决定, 还需要根据圆柱形样品腔的内直径 d_l 和高度 Z 计算器壁效应(Wall Effect)修正项 W 和末端效应(End Effect)修正项 E (Kono等, 2015; Cochain等, 2017):

$$v = \frac{gd_s^2(\rho_s - \rho_l)W}{18\eta E}, \quad (29)$$

$$W = 1 - 2.104\left(\frac{d_s}{d_l}\right) + 2.09\left(\frac{d_s}{d_l}\right)^3 - 0.95\left(\frac{d_s}{d_l}\right)^5, \quad (30)$$

$$E = 1 + \frac{9d_s}{82Z} + \left(\frac{9d_s}{82Z}\right)^2. \quad (31)$$

在相同温度压强条件下, 利用LVP结合同步辐射X射线成像技术, 测出不同密度的小球(例如不同的金属, 铼(Re)、钼、钽(Ta)、钨(W)、铂等(Kanzaki等, 1987; Funakoshi和Nozawa, 2012))在熔体中下落的平衡速度, 根据(29)~(31)式可以计算或拟合得到熔体的密度和黏度.

由于测量 v 的实验精度有限, 并且数据处理过程中涉及拟合直线的截距, 所以用落球法测得的熔体密度数据误差较大(通常大于20%), 最高甚至可达 $\pm 37\%$ (Liu等, 2007b), 对状态方程参数的约束有限. 因此落球法虽然是一种较好的测量熔体黏度(变化范围超过几个数量级)的方法, 但对于熔体密度来说误差太大, 不是一种推荐的好方法. 随着实验技术进步, 落球法测量熔体密度的精度有所提高(Funakoshi和Nozawa, 2012).

3.6 X射线吸收

利用同步辐射光源进行X射线吸收实验可以在高压下原位测量熔体或者玻璃的密度. 其基本原理是根据物质对X射线的吸收规律, 即比尔-朗伯定律(Beer-Lambert law)(Ohtani, 2009):

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho t), \quad (32)$$

式中, I_0 和 I 分别为样品吸收前和吸收后X射线的强度, μ 为样品的质量吸收系数(mass absorption coefficient),

ρ 为样品的密度, t 为X射线穿透样品的厚度. μ 是样品的平均原子序数和X射线能量的函数, 可以根据X射线的波长和样品的化学成分计算得出, 或者测量样品熔融前晶体状态的密度(利用原位X射线衍射技术)和对X射线的吸收度进行拟合得出(Sanloup, 2016). 实验中使压机沿 x 轴方向(垂直于X射线束)扫描, 利用光电二极管或电离室精确地测量 I_0 和 I , 根据压机位置和几何关系计算出 t , 由此拟合得出样品在高压下的密度(图3). 实际处理实验数据时必须同时考虑样品及其周围环境物质(如样品仓、垫圈、传压介质等)对X射线的吸收, 以及X射线光斑的几何尺寸(Sanloup, 2016), 并且 t 、 I_0 和 I 是压机位置 x 的函数(Sakamaki等, 2011; 柳雷等, 2016):

$$\frac{I(x)}{I_0(x)} = \iint_{\text{beam}} \exp\{-[\mu \rho t(x)]_{\text{sam}} - [\mu \rho t(x)]_{\text{env}}\} dx dy, \quad (33)$$

其中积分区域beam是X射线光斑 x - y 平面(垂直于X射线束)内的截面, 下标sam和env分别表示样品和环境物质. 此外, 应适当调整X射线的能量, 使 $(\mu \rho)_{\text{sam}}/(\mu \rho)_{\text{env}}$ 比值达到最优. 例如能量为23keV的单色X射线可以被硅酸盐熔体强烈吸收(Ohtani, 2009).

Katayama等(1993, 1996, 1998)最早利用LVP进行X射线吸收实验, 使用氮化硼(BN)或刚玉样品仓测量液态碲(Te)和液态铋(Bi)在高压下的密度. 之后Ohtani等(2005)使用单晶金刚石样品仓测量玄武岩玻璃及焦硅酸钠铁玻璃在高温高压下的密度. Urakawa等(2006)用同样的样品仓首先测得玄武质熔体在高压下的密度. 单晶金刚石化学反应活性低, 在高温高压条件下不与硅酸盐熔体反应, 并且背景吸收值非常低, 形状偏差小, 是适宜的样品仓材料(Ohtani, 2009; Sanloup, 2016), 但可能在实验中发生有限的碳元素溶解, 产生还原态的碳单质或者碳酸盐(Crépisson等, 2014). 并且压强不能通过金刚石样品仓壁传递, 因此需要用较软的物质制造样品仓盖(与X射线束平行, 不造成吸收), 比如石墨或者金属箔(铼(Re)或铂-铼合金), 后者在高压下的密封性更好, 更适合于含挥发组分的熔体(Sanloup, 2016), 同时可以避免石墨污染样品. 这种通过样品仓盖的压强传递在温度高于1200K时才能实现(van Kan Parker等, 2010).

此方法不需要使用密度标志物, 不存在沉浮法中难以找到合适的密度标志物的难题, 适用的熔体成分范围更广泛, 但要求样品不能与样品仓发生反应, 且

表 3 应用沉浮法在高压下测量硅酸盐熔体密度的研究

密度标志物	密度标志物的常温常压密度(g cm^{-3})	熔体成分	参考文献
钾长石	2.56	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	Knoche和Luth, 1996
石英	2.65	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	Knoche和Luth, 1996
钙长石	2.76	低钛月球苦橄质玻璃(Apollo 15C)	Smith和Agee, 1997
		大洋中脊玄武岩	Agee, 1998
		科马提岩、橄榄岩	Agee和Walker, 1988
		科马提岩、橄榄岩	Agee和Walker, 1993
		橄榄岩、地幔岩	Ohtani等, 1993
		$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	Knoche和Luth, 1996
镁橄榄石	3.22	低钛月球苦橄质玻璃(Apollo 15C)	Smith和Agee, 1997
		大洋中脊玄武岩	Agee, 1998
		橄榄岩	Suzuki等, 1998
		含水高铁超基性岩	Agee, 2008
		科马提岩	Duncan和Agee, 2011
		高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 17O)	van Kan Parker等, 2011
		高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 14Y)	Vander Kaaden等, 2015
		科马提岩、橄榄岩	Agee和Walker, 1988
		科马提岩、橄榄岩	Agee和Walker, 1993
		橄榄岩、地幔岩	Ohtani等, 1993
		高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 14B)	Circone和Agee, 1996
		大洋中脊玄武岩	Agee, 1998
含铁量不同的铁橄榄石	3.3~3.4	橄榄岩	Suzuki等, 1998
		橄榄岩	Suzuki和Ohtani, 2003
		含水地幔岩	Matsukage等, 2005
		含水高铁超基性岩	Agee, 2008
		科马提岩	Duncan和Agee, 2011
		高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 17O)	van Kan Parker等, 2011
		高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 14Y)	Vander Kaaden等, 2015
立方氮化硼	3.46	橄榄岩	Suzuki和Ohtani, 2003
		橄榄岩	Suzuki等, 1995
		橄榄岩	Suzuki等, 1998
		大洋中脊玄武岩	Ohtani和Maeda, 2001
		低钛月球苦橄质玻璃(Apollo 15C)	Ohtani和Maeda, 2001
金刚石	3.52	橄榄岩	Suzuki和Ohtani, 2003
		含水地幔岩	Matsukage等, 2005
		含水大洋中脊玄武岩	Sakamaki等, 2006
		月球高钛玄武岩	Suzuki等, 2007
		碳酸盐化大洋中脊玄武岩	Ghosh等, 2007
		无水 and 含水的超基性岩	Jing和Karato, 2012
镁尖晶石	3.58	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	Knoche和Luth, 1996
		高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 14B)	Circone和Agee, 1996
		含水高铁超基性岩	Agee, 2008
镁铝-铁铝-钙铝-锰铝 石榴子石	3.6~3.7	高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 17O)	van Kan Parker等, 2011; Vander Kaaden等, 2015
		低钛月球苦橄质玻璃(Apollo 15C)	Vander Kaaden等, 2015
		高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 14Y)	Vander Kaaden等, 2015
刚玉	4.00	高钛月球苦橄质玻璃(Apollo 14B)	Circone和Agee, 1996

图 3 X射线吸收实验示意图

样品对X射线的吸收强于环境物质时, 实验测量结果如图中所示为上凸的曲线, 否则为下凹的曲线. 据Sanloup(2016)修改

样品对X射线吸收较强以保证足够的信噪比. 目前利用LVP进行X射线吸收实验存在明显的不足: 因为要保证样品与环境物质的吸收比足够高, 环境物质对X射线的吸收不能过于强烈, 只能使用X射线吸收度低的低原子序数物质组装样品, 无法使用绝热材料. 导致石墨加热部件直接与环境物质(硼环氧树脂等)接触, 使环境物质承受高温, 稳定性下降, 变得易发生流动. 因此实验的压强难以提高, 只能局限于10GPa以下(Sanloup, 2016).

结合LVP的X射线吸收实验至今已经测得多种硅酸盐熔体在高压下的密度数据, 包括含水橄榄岩质熔体(Sakamaki等, 2009)、无水橄榄岩质熔体(Sakamaki等, 2010a)、碳酸盐化橄榄岩质熔体(Sakamaki等, 2011)、高钛月球苦橄质熔体(Sakamaki等, 2010b; van Kan Parker等, 2012)、玄武质熔体(Sakamaki等, 2013)、含水和CO₂的碱性玄武质熔体(Crépisson等, 2014)、无水和含水的响岩质熔体(Seifert等, 2013b)、无水和含水的安山质熔体(Malfait等, 2014a), 以及无水和含水的流纹质熔体(Malfait等, 2014b).

此外, 结合DAC进行X射线吸收实验可以达到较高压强(Hong等, 2007). 在常温下测量石英玻璃(Sato

和Funamori, 2008)和MgSiO₃玻璃(Petitgirard等, 2015)密度的实验已分别达到~55和127GPa. Shen等(2002)利用外电阻加热的DAC测量液态铟(In)的密度, 温度达到710K, 压强达到8.5GPa. 但外电阻加热技术能够实现温度有限, 一般不足以研究硅酸盐熔体. 到目前为止未见利用激光加热的DAC进行X射线吸收实验测量硅酸盐熔体密度的研究.

3.7 X射线衍射

对液体的X射线衍射实验通常获得局域结构信息, 此外, 可以从径向分布函数提取出平均原子数密度 n_0 , 计算得到样品的宏观密度 $\rho = n_0 M / N_A$, 其中 M 为平均摩尔质量, N_A 为阿伏伽德罗常数(Eggert等, 2002; Morard等, 2014; Sanloup, 2016). 这种原位测量熔体密度的方法适用于LVP和DAC, 但数据处理过程相对复杂, 不仅需要合理地设定最小原子间距 $r_{\min}$, 并且要尽可能避免样品周围环境的干扰: 在采集实验数据时滤除环境信号; 或者在无样品时单独采集背景信号, 然后从实验信号中扣除(Sanloup, 2016). 需要指出的是, DAC实验中由于金刚石压砧对X射线强烈的非弹性散射(康普顿散射), 背景信号非常高. 相关研究例如Sanloup等(2013b)利用激光加热的DAC测得天然玄武质熔体在10~60GPa压强范围内的密度数据.

另一种通过X射线衍射实验测定熔体状态方程参数的方法是外推实验测得的结构因子 $S(q)$, 其中 q 是散射动量(scattering momentum), 定义为 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ 是衍射角, λ 是X射线的波长(Eggert等, 2002). 根据结构因子的极限值 $S(0) = \lim_{q \rightarrow 0} S(q)$, 计算出熔体的等温体积模量 $K_T = n_0 T k_B / S(0)$, 其中 T 是实验温度, k_B 是玻尔兹曼常数. 此方法对背景信号的干扰非常敏感, 因此更适用于在低 q 值时信噪比高的能量色散(energy dispersive)X射线衍射(Sanloup, 2016). 相关研究例如Sanloup等(2013a)利用巴黎-爱丁堡对顶砧(Paris-Edinburgh cell)测得铁橄榄石熔体在0~7.5GPa压强范围内的密度数据.

3.8 超声干涉法

直接测量硅酸盐熔体在高压下的声速(弹性纵波波速), 对于解释地震学观测的地震波速数据非常重要. 根据高压下的声速和常压密度数据可以推算出物

理意义明确的 $K_{S,0}$ 和 $K_{S,0}'$ 。超声干涉法已被应用于测量硅酸盐熔体在常压下的声速, 并研究其等温压缩系数或体积模量随温度的变化(Rivers和Carmichael, 1987; Secco等, 1991a, 1991b; Ai和Lange, 2004a, 2004b, 2008; Liu等, 2007a; Guo, 2013; Guo等, 2013, 2014)。此方法的原理是用压电性的超声换能器(ultrasonic transducer)将信号发生器产生的兆赫兹(MHz)的电脉冲信号转换为超声波信号, 超声波经过缓冲杆(buffer rod)传向样品, 在样品与缓冲杆、样品与样品仓(常压实验中为坩埚)的两个界面处发生反射, 换能器接收反射的超声波信号并转换为电信号, 用示波器记录反射信号, 利用干涉法可以测量出两次反射信号的时间间隔 Δt (Li和Liebermann, 2014), 即超声波在样品中往返的走时(travel time)(图4)。与固态样品不同, 由于缓冲杆与液态样品之间不存在耦合剂, 因此不需要修正耦合剂层产生的相移(phase shift)。测出样品的长度 l , 则声速可以通过 $c=2l/\Delta t$ 计算。

超声干涉法应用于LVP可以实现在高温高压下原位测量样品的声速, 但不易精确测量液态样品的长度, 除非借助同步辐射X射线成像技术(Li等, 2004; Li和Liebermann, 2007, 2014; Kono等, 2014)。LVP超声实验的实验样品组装(cell assembly)一般能够承受的实验温度上限为1800K(Li和Liebermann, 2014), 仅适用于熔点较低的金属或合金熔体(Li和Liu, 2010; Kono等, 2014)以及部分熔融的岩石或矿物(Mueller等, 2010; Chantel等, 2016)。目前仅有少数研究实现在高于1600K和高压条件下用超声干涉法原位测量铁-硫、铁-碳、铁-镍和铁-镍-碳熔体的声速(Nishida等, 2013, 2016; Jing等, 2014; Kuwabara等, 2016; Shimoyama等, 2016), 实验条件最高达到约6.6GPa和2183K(Kuwabara等, 2016)。虽然目前未见用此方法对硅酸盐熔体的声速进行测量的相关报道, 但未来有望实现。

超声干涉法还可应用于DAC实验(Jacobsen等, 2002, 2004, 2005; Reichmann等, 2013), 但相关的高温实验采用外电阻加热技术, 最高实验温度仅达到约500K(Jacobsen等, 2002)。此外, 结合DAC测量液态样品声速的高温高压实验方法主要还有布里渊散射(Brillouin scattering)(Ahart等, 2014), 非弹性X射线散射(IXS, inelastic X-ray scattering)(Nakajima等, 2015), 以及利用高能脉冲激光的激光超声学(LU, laser ultrasonics)(Decremps等, 2009; Ayrinhac等, 2015; Zinin等,

图4 超声干涉法实验示意图

据Li和Liebermann(2014)修改

2016)。布里渊散射对非透明样品无能为力, 且在高温下信号的信噪比低(张新等, 2013), 不适用于硅酸盐熔体, 但可以用来测量硅酸盐玻璃的声速, 推测硅酸盐熔体的性质, 例如Ohira等(2016)测量了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃在常温和0~200GPa压强范围内的声速。Nakajima等(2015)用外电阻加热或激光加热的DAC对铁-碳熔体进行IXS实验测量其声速, 最高压强和温度分别达到70GPa和2850K。激光超声技术结合外电阻加热的DAC时可达10GPa和570K(Ayrinhac等, 2015), 结合激光加热的DAC时可达22GPa和2580K(Zinin等, 2016)。因此, IXS或LU结合激光加热的DAC可能用于测量硅酸盐熔体在高压下的声速。

4 总结与展望

近三十年来, 硅酸盐熔体状态方程的实验研究取得巨大进展, 测定技术发展非常快, 但目前的各种方法都存在不足之处(表4)。为了获得精确、普适的硅酸盐熔体状态方程, 一方面要发展高温高压原位测量熔体密度或声速的实验技术, 积累更多不同成分熔体的常压和高压(达到过渡带和下地幔)实验数据, 另一方面要结合硅酸盐熔体微观结构和压缩机制方面的研究, 改进常压和高压状态方程的理论模型。高温高压实验原位测量硅酸盐熔体的密度或声速需要克服多种困难: 达到并维持在样品液相线温度以上的高温, 对于

表 4 硅酸盐熔体状态方程的测定方法对比^{a)}

测定方法	优势	劣势
双球阿基米德法	精确测定常压下的密度, 是高压研究的基础以及测定黏度等其他性质所需的基本参数	无法应用于高压实验
熔融曲线分析	通过热力学计算间接约束 $K_{T,0}'$, 可检验数据集的热力学一致性	不适用于成分复杂的天然硅酸盐熔体, 需要已知多种热力学性质
冲击压缩*	可达到最高压强(100GPa以上)	费用高昂, 冲击温度的计算存在争议
沉浮法*	原理简明, 可以不依赖同步辐射X射线光源进行原位测量	合适的密度标志物种类有限, 适用的熔体成分范围和测量精度受限制
落球法	可同时获得黏度数据	测量密度的误差大(通常大于20%)
X射线吸收*	可精确控制温压条件, 适用的熔体成分范围广, 数据处理相对容易	压强范围小(10GPa以下), 需要单晶金刚石样品仓
X射线衍射*	可精确控制温压条件, 同时获得熔体的结构信息	对背景信号非常敏感, 实验难度高, 数据处理复杂
超声干涉法	精确测定声速, 易与地震波速观测结果对比, 可获得物理意义明确的 $K_{S,0}$ 和 $K_{S,0}'$	温度高时信号较弱, 目前尚无测量硅酸盐熔体声速的高压实验

a) * 据Sanloup(2016)修改

LVP需要使用满足加热和耐高温要求的实验样品组装, LVP还需解决液态样品的密封问题. 对于DAC则依赖激光加热技术, 尽量避免样品被传压介质、样品仓、密度标志物或者激光加热DAC中的隔热层等环境物质污染, 最好回收样品进行化学成分分析, 估计和修正化学污染造成的误差(Sanloup, 2016); 借助计算机进行分子动力学模拟是实验测定以外重要的补充, 可以在较大的温压范围内获得复杂体系硅酸盐熔体的结构、热状态方程、Grüneisen参数、扩散系数、电导率、黏度等热力学及动力学性质(例如, Stixrude等, 2009; Kar-ki, 2010, 2015; 倪怀玮, 2013; Bajgain等, 2015; Harvey和Asimow, 2015), 有助于研究硅酸盐熔体的宏观物理性质与其原子尺度的微观结构之间的联系.

致谢 主编郑永飞院士、两位匿名审稿人和北京大学地球与空间科学学院马浩然对本稿件提出了建设性的修改意见, 极大地提高了本论文的质量, 在此表示衷心感谢.

参考文献

- 柳雷, 毕延, 徐济安. 2016. 极端条件下液体结构和物性的实验研究进展. 高压物理学报, 30: 7–19
- 倪怀玮. 2013. 硅酸盐熔体的物理化学性质研究进展及其应用. 科学通报, 58: 865–890
- 倪怀玮, 张力, 郭璇. 2016. 水与地幔的部分熔融. 中国科学: 地球科学, 46: 329–340
- 王雁宾. 2006. 地球内部物质物性的原位高温高压研究: 大体积压机与同步辐射源的结合. 地学前缘, 13: 1–36
- 张新, 刘永刚, 宋伟, 王志刚, 谢鸿森. 2013. 静高压下液态物质的声速测量研究进展. 高压物理学报, 27: 239–244
- Agee C B. 1998. Crystal-liquid density inversions in terrestrial and lunar magmas. *Phys Earth Planet Inter*, 107: 63–74
- Agee C B. 2008. Static compression of hydrous silicate melt and the effect of water on planetary differentiation. *Earth Planet Sci Lett*, 265: 641–654
- Agee C B, Walker D. 1988. Static compression and olivine flotation in ultrabasic silicate liquid. *J Geophys Res*, 93: 3437–3449
- Agee C B, Walker D. 1993. Olivine flotation in mantle melt. *Earth Planet Sci Lett*, 114: 315–324
- Ahart M, Karandikar A, Gramsch S, Bohler R, Hemley R J. 2014. High P - T Brillouin scattering study of H_2O melting to 26 GPa. *High Pressure Res*, 34: 327–336
- Ahrens T J. 1993. Equation of state. In: Asay J R, Shahinpoor M, eds. *High-Pressure Shock Compression of Solids*. New York: Springer-Verlag. 75–113
- Ai Y H, Lange R. 2004a. An ultrasonic frequency sweep interferometer for liquids at high temperature: 1. Acoustic model. *J Geophys Res*, 109: B12203
- Ai Y H, Lange R. 2004b. An ultrasonic frequency sweep interferometer for liquids at high temperature: 2. Mechanical assembly, signal processing, and application. *J Geophys Res*, 109: B12204
- Ai Y, Lange R A. 2008. New acoustic velocity measurements on CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 liquids: Reevaluation of the volume and compressibility of $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2Si_2O_8$ liquids to 25 GPa. *J Geophys Res*, 113: B04203
- Álvarez-Murga M, Perrillat J P, Le Godec Y, Bergame F, Philippe J,

- King A, Guignot N, Mezouar M, Hodeau J L. 2017. Development of synchrotron X-ray micro-tomography under extreme conditions of pressure and temperature. *J Synchrotron Radiat*, 24: 240–247
- Angel R J. 2000. Equations of state. *Rev Mineral Geochem*, 41: 35–59
- Angel R J, Gonzalez-Platas J, Alvaro M. 2014. EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. *Z Krist-Cryst Mater*, 229: 405–419
- Asimow P D. 2012. Shock compression of preheated silicate liquids: Apparent universality of increasing Grüneisen parameter upon compression. In: Elert M L, Buttler W T, Borg J P, Jordan J L, Vogler T J, eds. AIP Conference Proceedings. Amer Institute Phys, 1426: 887–890
- Asimow P D, Ahrens T J. 2010. Shock compression of liquid silicates to 125 GPa: The anorthite-diopside join. *J Geophys Res*, 115: B10209
- Ayrinhac S, Gauthier M, Le Marchand G, Morand M, Bergame F, Decremps F. 2015. Thermodynamic properties of liquid gallium from picosecond acoustic velocity measurements. *J Phys-Condens Matter*, 27: 275103
- Bajgain S, Ghosh D B, Karki B B. 2015. Structure and density of basaltic melts at mantle conditions from first-principles simulations. *Nat Commun*, 6: 8578
- Bassett W A. 2009. Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Res*, 29: 163–186
- Boslough M B, Asay J R. 1993. Basic principles of shock compression. In: Asay J R, Shahinpoor M, eds. High-Pressure Shock Compression of Solids. New York: Springer-Verlag. 7–42
- Carlson R W, Garnero E, Harrison T M, Li J, Manga M, McDonough W F, Mukhopadhyay S, Romanowicz B, Rubie D, Williams Q, Zhong S. 2014. How did early Earth become our modern world? *Annu Rev Earth Planet Sci*, 42: 151–178
- Chantel J, Manthilake G, Andrault D, Novella D, Yu T, Wang Y. 2016. Experimental evidence supports mantle partial melting in the asthenosphere. *Sci Adv*, 2: e1600246
- Chen G Q, Ahrens T J. 1998. Radio frequency heating coils for shock wave experiments. In: Wentzcovitch R M, Hemley R J, Nellis W J, Yu P Y, eds. High-Pressure Materials Research. Materials Research Society Symposium Proceedings. Warrendale: Materials Research Society. 63–71
- Chen G Q, Ahrens T J, Stolper E M. 2002. Shock-wave equation of state of molten and solid fayalite. *Phys Earth Planet Inter*, 134: 35–52
- Chevrel M O, Giordano D, Potuzak M, Courtial P, Dingwell D B. 2013. Physical properties of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - FeO - Fe_2O_3 melts: Analogues for extra-terrestrial basalt. *Chem Geol*, 346: 93–105
- Circone S, Agee C B. 1996. Compressibility of molten high-Ti mare glass: Evidence for crystal-liquid density inversions in the lunar mantle. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 2709–2720
- Cochain B, Sanloup C, Leroy C, Kono Y. 2017. Viscosity of mafic magmas at high pressures. *Geophys Res Lett*, 44: 818–826
- Courtial P, Dingwell D B. 1999. Densities of melts in the CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 system. *Am Miner*, 84: 465–476
- Courtial P. 2005. High-temperature density of lanthanide-bearing Na-silicate melts: Partial molar volumes for Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , and Yb_2O_3 . *Am Miner*, 90: 1597–1605
- Crépeau C, Morard G, Bureau H, Prouteau G, Morizet Y, Petitgirard S, Sanloup C. 2014. Magmas trapped at the continental lithosphere-asthenosphere boundary. *Earth Planet Sci Lett*, 393: 105–112
- Decremps F, Belliard L, Couzinet B, Vincent S, Munsch P, Le Marchand G, Perrin B. 2009. Liquid mercury sound velocity measurements under high pressure and high temperature by picosecond acoustics in a diamond anvils cell. *Rev Sci Instrum*, 80: 073902
- Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V B, Abakumov A M. 2012. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. *Nat Commun*, 3: 1163
- Duncan M S, Agee C B. 2011. The partial molar volume of carbon dioxide in peridotite partial melt at high pressure. *Earth Planet Sci Lett*, 312: 429–436
- Dziewonski A M, Anderson D L. 1981. Preliminary reference earth model. *Phys Earth Planet Inter*, 25: 297–356
- Eggert J H, Weck G, Loubeyre P, Mezouar M. 2002. Quantitative structure factor and density measurements of high-pressure fluids in diamond anvil cells by X-ray diffraction: Argon and water. *Phys Rev B*, 65: 174105
- Elkins-Tanton L T. 2012. Magma oceans in the inner solar system. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 40: 113–139
- Fortov V E, Lomonosov I V. 2010. Shock waves and equations of state of matter. *Shock Waves*, 20: 53–71
- Funakoshi K, Nozawa A. 2012. Development of a method for measuring the density of liquid sulfur at high pressures using the falling-sphere technique. *Rev Sci Instrum*, 83: 103908
- Funamori N, Sato T. 2010. Density contrast between silicate melts and crystals in the deep mantle: An integrated view based on static-compression data. *Earth Planet Sci Lett*, 295: 435–440
- Ghiorso M S. 2004a. An equation of state for silicate melts. I. Formulation of a general model. *Am J Sci*, 304: 637–678
- Ghiorso M S. 2004b. An equation of state for silicate melts. III. Analysis of stoichiometric liquids at elevated pressure: Shock compression data, molecular dynamics simulations and mineral fusion curves. *Am J Sci*, 304: 752–810
- Ghiorso M S. 2004c. An equation of state for silicate melts. IV.

- Calibration of a multicomponent mixing model to 40 GPa. *Am J Sci*, 304: 811–838
- Ghiorso M S, Kress V C. 2004. An equation of state for silicate melts. II. Calibration of volumetric properties at 10^5 Pa. *Am J Sci*, 304: 679–751
- Ghosh S, Ohtani E, Litasov K, Suzuki A, Sakamaki T. 2007. Stability of carbonated magmas at the base of the Earth's upper mantle. *Geophys Res Lett*, 34: L22312
- Gonzalez-Platas J, Alvaro M, Nestola F, Angel R. 2016. *EosFit7-GUI*: A new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching. *J Appl Crystlogr*, 49: 1377–1382
- Guo X. 2013. Density and compressibility of FeO-bearing silicate melt: Relevance to magma behavior in the Earth. Doctoral Dissertation. Ann Arbor: University of Michigan
- Guo X, Lange R A, Ai Y. 2013. The density and compressibility of CaO-FeO-SiO₂ liquids at one bar: Evidence for four-coordinated Fe²⁺ in the CaFeO₂ component. *Geochim Cosmochim Acta*, 120: 206–219
- Guo X, Lange R A, Ai Y. 2014. Density and sound speed measurements on model basalt (An-Di-Hd) liquids at one bar: New constraints on the partial molar volume and compressibility of the FeO component. *Earth Planet Sci Lett*, 388: 283–292
- Harvey J P, Asimow P D. 2015. Current limitations of molecular dynamic simulations as probes of thermo-physical behavior of silicate melts. *Am Miner*, 100: 1866–1882
- Hong X, Shen G, Prakapenka V B, Rivers M L, Sutton S R. 2007. Density measurements of noncrystalline materials at high pressure with diamond anvil cell. *Rev Sci Instrum*, 78: 103905
- Huang F, Wu Z, Huang S, Wu F. 2014. First-principles calculations of equilibrium silicon isotope fractionation among mantle minerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 140: 509–520
- Jacobsen S D, Reichmann H J, Kantor A, Spetzler H A. 2005. A gigahertz ultrasonic interferometer for the diamond anvil cell and high-pressure elasticity of some iron-oxide minerals. In: Chen J, Wang Y, Duffy T S, Shen G, Dobrzinetskaya L F, eds. *Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications*. Amsterdam: Elsevier. 25–48
- Jacobsen S D, Spetzler H, Reichmann H J, Smyth J R. 2004. Shear waves in the diamond-anvil cell reveal pressure-induced instability in (Mg, Fe)O. *Proc Natl Acad Sci USA*, 101: 5867–5871
- Jacobsen S D, Spetzler H A, Reichmann H J, Smyth J R, Mackwell S J, Angel R J, Bassett W A. 2002. Gigahertz ultrasonic interferometry at high *P* and *T*: New tools for obtaining a thermodynamic equation of state. *J Phys-Condens Matter*, 14: 11525–11530
- Jing Z, Karato S. 2008. Compositional effect on the pressure derivatives of bulk modulus of silicate melts. *Earth Planet Sci Lett*, 272: 429–436
- Jing Z, Karato S. 2009. The density of volatile bearing melts in the Earth's deep mantle: The role of chemical composition. *Chem Geol*, 262: 100–107
- Jing Z, Karato S. 2011. A new approach to the equation of state of silicate melts: An application of the theory of hard sphere mixtures. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 6780–6802
- Jing Z, Karato S. 2012. Effect of H₂O on the density of silicate melts at high pressures: Static experiments and the application of a modified hard-sphere model of equation of state. *Geochim Cosmochim Acta*, 85: 357–372
- Jing Z, Wang Y, Kono Y, Yu T, Sakamaki T, Park C, Rivers M L, Sutton S R, Shen G. 2014. Sound velocity of Fe-S liquids at high pressure: Implications for the Moon's molten outer core. *Earth Planet Sci Lett*, 396: 78–87
- Jones A P, Genge M, Carmody L. 2013. Carbonate melts and carbonatites. *Rev Mineral Geochem*, 75: 289–322
- Kanzaki M, Kurita K, Fujii T, Kato T, Shimomura O, Akimoto S. 1987. A new technique to measure the viscosity and density of silicate melts at high pressure. In: Manghnani M H, Syono Y, eds. *High-Pressure Research in Mineral Physics*. Tokyo: Terrapub. 195–200
- Karki B B. 2010. First-principles molecular dynamics simulations of silicate melts: Structural and dynamical properties. *Rev Mineral Geochem*, 71: 355–389
- Karki B B. 2015. First-principles computation of mantle materials in crystalline and amorphous phases. *Phys Earth Planet Inter*, 240: 43–69
- Katayama Y, Tsuji K, Chen J Q, Koyama N, Kikegawa T, Yaoita K, Shimomura O. 1993. Density of liquid tellurium under high pressure. *J Non-Cryst Solids*, 156–158: 687–690
- Katayama Y, Tsuji K, Kanda H, Nosaka H, Yaoita K, Kikegawa T, Shimomura O. 1996. Density of liquid tellurium under pressure. *J Non-Cryst Solids*, 205–207: 451–454
- Katayama Y, Tsuji K, Shimomura O, Kikegawa T, Mezouar M, Martinez-Garcia D, Besson J M, Häusermann D, Hanfland M. 1998. Density measurements of liquid under high pressure and high temperature. *J Synchrotron Radiat*, 5: 1023–1025
- Knoche R, Luth R W. 1996. Density measurements on melts at high pressure using the sink/float method: Limitations and possibilities. *Chem Geol*, 128: 229–243
- Kono Y, Kenney-Benson C, Shibasaki Y, Park C, Shen G, Wang Y. 2015. High-pressure viscosity of liquid Fe and FeS revisited by falling sphere viscometry using ultrafast X-ray imaging. *Phys Earth Planet Inter*, 241: 57–64
- Kono Y, Park C, Kenney-Benson C, Shen G, Wang Y. 2014. Toward comprehensive studies of liquids at high pressures and high

- temperatures: Combined structure, elastic wave velocity, and viscosity measurements in the Paris-Edinburgh cell. *Phys Earth Planet Inter*, 228: 269–280
- Kuwabara S, Terasaki H, Nishida K, Shimoyama Y, Takubo Y, Higo Y, Shibasaki Y, Urakawa S, Uesugi K, Takeuchi A, Kondo T. 2016. Sound velocity and elastic properties of Fe-Ni and Fe-Ni-C liquids at high pressure. *Phys Chem Miner*, 43: 229–236
- Lange R A. 1994. The effect of H₂O, CO₂ and F on the density and viscosity of silicate melts. *Rev Mineral*, 30: 331–369
- Lange R A. 1996. Temperature independent thermal expansivities of sodium aluminosilicate melts between 713 and 1835 K. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 4989–4996
- Lange R A. 1997. A revised model for the density and thermal expansivity of K₂O-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids from 700 to 1900 K: Extension to crustal magmatic temperatures. *Contrib Mineral Petrol*, 130: 1–11
- Lange R A. 2003. The fusion curve of albite revisited and the compressibility of NaAlSi₃O₈ liquid with pressure. *Am Miner*, 88: 109–120
- Lange R A. 2007. The density and compressibility of KAlSi₃O₈ liquid to 6.5 GPa. *Am Miner*, 92: 114–123
- Lange R A, Carmichael I S E. 1987. Densities of Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ liquids: New measurements and derived partial molar properties. *Geochim Cosmochim Acta*, 51: 2931–2946
- Lange R A, Carmichael I S E. 1990. Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal-expansion and compressibility. *Rev Mineral*, 24: 25–64
- Leshner, C E, Spera, F J. 2015. Chapter 5—thermodynamic and transport properties of silicate melts and magma. In: Sigurdsson H, ed. *The Encyclopedia of Volcanoes*. Elsevier. 113–141
- Li B, 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: 559–574
- 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, Liebermann R C. 2014. Study of the Earth's interior using measurements of sound velocities in minerals by ultrasonic interferometry. *Phys Earth Planet Inter*, 233: 135–153
- Li B, Liu W. 2010. Advanced elasticity and density measurements on melts at mantle pressures using ultrasonic interferometry and synchrotron X-radiation. AGU Fall Meeting, abstract #MR44A-02
- Liebermann R C. 2011. Multi-anvil, high pressure apparatus: A half-century of development and progress. *High Pressure Res*, 31: 493–532
- Liu Q, Lange R A. 2001. The partial molar volume and thermal expansivity of TiO₂ in alkali silicate melts: Systematic variation with Ti coordination. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 2379–2393
- Liu Q, Lange R A. 2006. The partial molar volume of Fe₂O₃ in alkali silicate melts: Evidence for an average Fe³⁺ coordination number near five. *Am Miner*, 91: 385–393
- Liu Q, Lange R A, Ai Y. 2007a. Acoustic velocity measurements on Na₂O-TiO₂-SiO₂ liquids: Evidence for a highly compressible TiO₂ component related to five-coordinated Ti. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 4314–4326
- Liu Q, Tenner T J, Lange R A. 2007b. Do carbonate liquids become denser than silicate liquids at pressure? Constraints from the fusion curve of K₂CO₃ to 3.2 GPa. *Contrib Mineral Petrol*, 153: 55–66
- Malfait W J, Sanchez-Valle C, Ardia P, Medard E, Lerch P. 2011. Amorphous materials: Properties, structure, and durability: Compositional dependent compressibility of dissolved water in silicate glasses. *Am Miner*, 96: 1402–1409
- Malfait W J, Seifert R, Petitgirard S, Mezouar M, Sanchez-Valle C. 2014a. The density of andesitic melts and the compressibility of dissolved water in silicate melts at crustal and upper mantle conditions. *Earth Planet Sci Lett*, 393: 31–38
- Malfait W J, Seifert R, Petitgirard S, Perrillat J P, Mezouar M, Ota T, Nakamura E, Lerch P, Sanchez-Valle C. 2014b. Supervolcano eruptions driven by melt buoyancy in large silicic magma chambers. *Nat Geosci*, 7: 122–125
- Matsukage K N, Jing Z, Karato S I. 2005. Density of hydrous silicate melt at the conditions of Earth's deep upper mantle. *Nature*, 438: 488–491
- Miller G H, Ahrens T J, Stolper E M. 1988. The equation of state of molybdenum at 1400°C. *J Appl Phys*, 63: 4469–4475
- Miller G H, Stolper E M, Ahrens T J. 1991. The equation of state of a molten komatiite: 1. Shock wave compression to 36 GPa. *J Geophys Res*, 96: 11831–11848
- Morard G, Garbarino G, Antonangeli D, Andrault D, Guignot N, Siebert J, Roberge M, Boulard E, Lincot A, Denoeud A, Petitgirard S. 2014. Density measurements and structural properties of liquid and amorphous metals under high pressure. *High Pressure Res*, 34: 9–21
- Mueller H J, Roetzler K, Schilling F R, Lathe C, Wehber M. 2010. Techniques for measuring the elastic wave velocities of melts and partial molten systems under high pressure conditions. *J Phys Chem Solids*, 71: 1108–1117
- Nakajima Y, Imada S, Hirose K, Komabayashi T, Ozawa H, Tateno S, Tsutsui S, Kuwayama Y, Baron A Q R. 2015. Carbon-depleted outer

- core revealed by sound velocity measurements of liquid iron-carbon alloy. *Nat Commun*, 6: 8942
- Nishida K, Kono Y, Terasaki H, Takahashi S, Ishii M, Shimoyama Y, Higo Y, Funakoshi K, Irifune T, Ohtani E. 2013. Sound velocity measurements in liquid Fe-S at high pressure: Implications for Earth's and lunar cores. *Earth Planet Sci Lett*, 362: 182–186
- Nishida K, Suzuki A, Terasaki H, Shibasaki Y, Higo Y, Kuwabara S, Shimoyama Y, Sakurai M, Ushioda M, Takahashi E, Kikegawa T, Wakabayashi D, Funamori N. 2016. Towards a consensus on the pressure and composition dependence of sound velocity in the liquid Fe-S system. *Phys Earth Planet Inter*, 257: 230–239
- Ochs F A, Lange R A. 1997. The partial molar volume, thermal expansivity, and compressibility of H_2O in $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ liquid: New measurements and an internally consistent model. *Contrib Mineral Petrol*, 129: 155–165
- Ochs F A, Lange R A. 1999. The density of hydrous magmatic liquids. *Science*, 283: 1314–1317
- Ohira I, Murakami M, Kohara S, Ohara K, Ohtani E. 2016. Ultrahigh-pressure acoustic wave velocities of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses up to 200 GPa. *Prog Earth Planet Sci*, 3: 18
- Ohtani E. 2009. Melting relations and the equation of state of magmas at high pressure: Application to geodynamics. *Chem Geol*, 265: 279–288
- Ohtani E, Maeda M. 2001. Density of basaltic melt at high pressure and stability of the melt at the base of the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 193: 69–75
- Ohtani E, Suzuki A, Ando R, Urakawa S, Funakoshi K, Katayama Y. 2005. Viscosity and density measurements of melts and glasses at high pressure and temperature by using the multi-anvil apparatus and synchrotron X-ray radiation. In: Chen J, Wang Y, Duffy T S, Shen G, Dobrzinetskaya L F, eds. *Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications*. Amsterdam: Elsevier. 195–209
- Ohtani E, Suzuki A, Kato T. 1993. Flotation of olivine in the peridotite melt at high pressure. *Proc Jpn Acad Ser B-Phys Biol Sci*, 69: 23–28
- Petitgirard S. 2017. Density and structural changes of silicate glasses under high pressure. *High Pressure Res*, 37: 200–213
- Petitgirard S, Malfait W J, Sinmyo R, Kuppenko I, Hennet L, Harries D, Dane T, Burghammer M, Rubie D C. 2015. Fate of MgSiO_3 melts at core-mantle boundary conditions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 112: 14186–14190
- Poirier J. 2000. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press. 312
- Reichmann H J, Jacobsen S D, Ballaran T B. 2013. Elasticity of franklinite and trends for transition-metal oxide spinels. *Am Miner*, 98: 601–608
- Rigden S M, Ahrens T J, Stolper E M. 1984. Densities of liquid silicates at high pressures. *Science*, 226: 1071–1074
- Rigden S M, Ahrens T J, Stolper E M. 1988. Shock compression of molten silicate: Results for a model basaltic composition. *J Geophys Res*, 93: 367–382
- Rigden S M, Ahrens T J, Stolper E M. 1989. High-pressure equation of state of molten anorthite and diopside. *J Geophys Res*, 94: 9508–9522
- Rivers M L, Carmichael I S E. 1987. Ultrasonic studies of silicate melts. *J Geophys Res*, 92: 9247–9270
- Rowan L R. 1993. I. Equation of state of molten mid-ocean ridge basalt II. Structure of Kilauea volcano, Hawaii. Doctoral Dissertation. Pasadena: California Institute of Technology
- Sakamaki T, Ohtani E, Urakawa S, Suzuki A, Katayama Y. 2009. Measurement of hydrous peridotite magma density at high pressure using the X-ray absorption method. *Earth Planet Sci Lett*, 287: 293–297
- Sakamaki T, Ohtani E, Urakawa S, Suzuki A, Katayama Y. 2010a. Density of dry peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method. *Am Miner*, 95: 144–147
- Sakamaki T, Ohtani E, Urakawa S, Suzuki A, Katayama Y, Zhao D. 2010b. Density of high-Ti basalt magma at high pressure and origin of heterogeneities in the lunar mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 299: 285–289
- Sakamaki T, Ohtani E, Urakawa S, Terasaki H, Katayama Y. 2011. Density of carbonated peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method. *Am Miner*, 96: 553–557
- Sakamaki T, Suzuki A, Ohtani E. 2006. Stability of hydrous melt at the base of the Earth's upper mantle. *Nature*, 439: 192–194
- Sakamaki T, Suzuki A, Ohtani E, Terasaki H, Urakawa S, Katayama Y, Funakoshi K I, Wang Y, Hernlund J W, Ballmer M D. 2013. Ponded melt at the boundary between the lithosphere and asthenosphere. *Nat Geosci*, 6: 1041–1044
- Sanloup C. 2016. Density of magmas at depth. *Chem Geol*, 429: 51–59
- Sanloup C, Drewitt J W E, Crépeau C, Kono Y, Park C, McCammon C, Hennet L, Brassamin S, Bychkov A. 2013a. Structure and density of molten fayalite at high pressure. *Geochim Cosmochim Acta*, 118: 118–128
- Sanloup C, Drewitt J W E, Konôpková Z, Dalladay-Simpson P, Morton D M, Rai N, van Westrenen W, Morgenroth W. 2013b. Structural change in molten basalt at deep mantle conditions. *Nature*, 503: 104–107
- Sato T, Funamori N. 2008. Sixfold-coordinated amorphous polymorph of SiO_2 under high pressure. *Phys Rev Lett*, 101: 255502
- Schmandt B, Jacobsen S D, Becker T W, Liu Z, Dueker K G. 2014. Dehydration melting at the top of the lower mantle. *Science*, 344:

- 1265–1268
- Schmerr N. 2012. The Gutenberg discontinuity: Melt at the lithosphere–asthenosphere boundary. *Science*, 335: 1480–1483
- Secco R A, Manghnani M H, Liu T C. 1991a. The bulk modulus–attenuation–viscosity systematics of diopside–anorthite melts. *Geophys Res Lett*, 18: 93–96
- Secco R A, Manghnani M H, Liu T. 1991b. Velocities and compressibilities of komatiitic melts. *Geophys Res Lett*, 18: 1397–1400
- Seifert R, Malfait W J, Lerch P, Sanchez-Valle C. 2013a. Partial molar volume and compressibility of dissolved CO₂ in glasses with magmatic compositions. *Chem Geol*, 358: 119–130
- Seifert R, Malfait W J, Petitgirard S, Sanchez-Valle C. 2013b. Density of phonolitic magmas and time scales of crystal fractionation in magma chambers. *Earth Planet Sci Lett*, 381: 12–20
- Shen G, Mao H K. 2017. High-pressure studies with X-rays using diamond anvil cells. *Rep Prog Phys*, 80: 016101
- Shen G, Sata N, Newville M, Rivers M L, Sutton S R. 2002. Molar volumes of molten indium at high pressures measured in a diamond anvil cell. *Appl Phys Lett*, 81: 1411–1413
- Shen G, Wang Y. 2014. High-pressure apparatus integrated with synchrotron radiation. *Rev Mineral Geochem*, 78: 745–777
- Shimoyama Y, Terasaki H, Urakawa S, Takubo Y, Kuwabara S, Kishimoto S, Watanuki T, Machida A, Katayama Y, Kondo T. 2016. Thermoelastic properties of liquid Fe–C revealed by sound velocity and density measurements at high pressure. *J Geophys Res-Solid Earth*, 121: 7984–7995
- Smith J R, Agee C B. 1997. Compressibility of molten “green glass” and crystal–liquid density crossovers in low-Ti lunar magma. *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 2139–2145
- Stixrude L, de Koker N, Sun N, Mookherjee M, Karki B B. 2009. Thermodynamics of silicate liquids in the deep Earth. *Earth Planet Sci Lett*, 278: 226–232
- Stolper E, Hager B H, Walker D, Hays J F. 1981. Melt segregation from partially molten source regions: The importance of melt density and source region size. *J Geophys Res*, 86: 6261–6271
- Suzuki A, Ohtani E. 2003. Density of peridotite melts at high pressure. *Phys Chem Miner*, 30: 449–456
- Suzuki A, Ohtani E, Kato T. 1995. Flotation of diamond in mantle melt at high pressure. *Science*, 269: 216–218
- Suzuki A, Ohtani E, Kato T. 1998. Density and thermal expansion of a peridotite melt at high pressure. *Phys Earth Planet Inter*, 107: 53–61
- Suzuki A, Ohtani E, Terasaki H, Sakamaki T, Nishida K, Funakoshi K. 2007. *In situ* buoyancy test for the density measurement of basaltic liquid at high pressure and high temperature. AGU Fall Meeting, abstracts #MR13B-1258
- Tauzin B, Debayle E, Wittlinger G. 2010. Seismic evidence for a global low-velocity layer within the Earth’s upper mantle. *Nat Geosci*, 3: 718–721
- Tenner T J, Lange R A, Downs R T. 2007. The albite fusion curve re-examined: New experiments and the high-pressure density and compressibility of high albite and NaAlSi₃O₈ liquid. *Am Miner*, 92: 1573–1585
- Thibodeau E, Gheribi A E, Jung I H. 2016a. A structural molar volume model for oxide melts part I: Li₂O–Na₂O–K₂O–MgO–CaO–MnO–PbO–Al₂O₃–SiO₂ melts—Binary systems. *Metall Mater Trans B*, 47: 1147–1164
- Thibodeau E, Gheribi A E, Jung I H. 2016b. A structural molar volume model for oxide melts part II: Li₂O–Na₂O–K₂O–MgO–CaO–MnO–PbO–Al₂O₃–SiO₂ melts—Ternary and multicomponent systems. *Metall Mater Trans B*, 47: 1165–1186
- Thibodeau E, Gheribi A E, Jung I H. 2016c. A structural molar volume model for oxide melts part III: Fe oxide-containing melts. *Metall Mater Trans B*, 47: 1187–1202
- Thomas C W, Asimow P D. 2013a. Preheated shock experiments in the molten CaAl₂Si₂O₈–CaFeSi₂O₆–CaMgSi₂O₆ ternary: A test for linear mixing of liquid volumes at high pressure and temperature. *J Geophys Res-Solid Earth*, 118: 3354–3365
- Thomas C W, Asimow P D. 2013b. Direct shock compression experiments on premolten forsterite and progress toward a consistent high-pressure equation of state for CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–FeO liquids. *J Geophys Res-Solid Earth*, 118: 5738–5752
- Thomas C W, Liu Q, Agee C B, Asimow P D, Lange R A. 2012. Multi-technique equation of state for Fe₂SiO₄ melt and the density of Fe-bearing silicate melts from 0 to 161 GPa. *J Geophys Res*, 117: B10206
- Ueki K, Iwamori H. 2016. Density and seismic velocity of hydrous melts under crustal and upper mantle conditions. *Geochem Geophys Geosyst*, 17: 1799–1814
- Urakawa S, Sakamaki T, Ohtani E. 2006. Anomalous compression of basaltic magma: Implication to pressure-induced structural change in silicate melt. In: Kikuta S, ed. *SPRING-8 Research Frontiers*. Hyogo: SPRING-8/JASRI. 113–114
- van Kan Parker M, Agee C B, Duncan M S, van Westrenen W. 2011. Compressibility of molten Apollo 17 orange glass and implications for density crossovers in the lunar mantle. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 1161–1172
- van Kan Parker M, Sanloup C, Sator N, Guillot B, Tronche E J, Perrillat J P, Mezouar M, Rai N, van Westrenen W. 2012. Neutral buoyancy of titanium-rich melts in the deep lunar interior. *Nat Geosci*, 5: 186–189
- van Kan Parker M, Sanloup C, Tronche E J, Perrillat J P, Mezouar M,

- Rai N, van Westrenen W. 2010. Calibration of a diamond capsule cell assembly for *in situ* determination of liquid properties in the Paris-Edinburgh press. *High Pressure Res*, 30: 332–341
- Vander Kaaden K E, Agee C B, McCubbin F M. 2015. Density and compressibility of the molten lunar picritic glasses: Implications for the roles of Ti and Fe in the structures of silicate melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 149: 1–20
- Wakabayashi D, Funamori N. 2013. Equation of state of silicate melts with densified intermediate-range order at the pressure condition of the Earth's deep upper mantle. *Phys Chem Miner*, 40: 299–307
- Wakabayashi D, Funamori N, Sato T, Sekine T. 2014. Equation of state for silicate melts: A comparison between static and shock compression. *Geophys Res Lett*, 41: 50–54
- Wang Y. 2010. Large volume presses for high-pressure studies using synchrotron radiation. In: Boldyreva E, Dera P, eds. *High-Pressure Crystallography*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Dordrecht: Springer. 81–96
- Wang Y, Rivers M, Sutton S, Nishiyama N, Uchida T, Sanehira T. 2009. The large-volume high-pressure facility at GSECARS: A “Swiss-army-knife” approach to synchrotron-based experimental studies. *Phys Earth Planet Inter*, 174: 270–281
- Wang Y, Shen G. 2014. High-pressure experimental studies on geoliquids using synchrotron radiation at the Advanced Photon Source. *J Earth Sci*, 25: 939–958
- Williams Q, Garnero E J. 1996. Seismic evidence for partial melt at the base of Earth's mantle. *Science*, 273: 1528–1530
- Wolf A S, Asimow P D, Stevenson D J. 2015. Coordinated Hard Sphere Mixture (CHaSM): A simplified model for oxide and silicate melts at mantle pressures and temperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 163: 40–58
- Yamazaki D, Ito E, Yoshino T, Tsujino N, Yoneda A, Guo X, Xu F, Higo Y, Funakoshi K. 2014. Over 1Mbar generation in the Kawai-type multianvil apparatus and its application to compression of $(\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})\text{SiO}_3$ perovskite and stishovite. *Phys Earth Planet Inter*, 228: 262–267
- Yasuda A, Fujii T, Kurita K. 1994. Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 to 20 GPa: Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle. *J Geophys Res*, 99: 9401–9414
- Yu T, Wang Y, Rivers M L. 2016. Imaging in 3D under pressure: A decade of high-pressure X-ray microtomography development at GSECARS. *Prog Earth Planet Sci*, 3: 17
- Zinin P V, Prakapenka V B, Burgess K, Otake S, Chigarev N, Sharma S K. 2016. Combined laser ultrasonics, laser heating, and Raman scattering in diamond anvil cell system. *Rev Sci Instrum*, 87: 123908

(责任编辑: 郑永飞)