

文章编号: 1000-5773(2017)06-0657-25

近十年我国在地球内部物质高压物性 实验研究方面的主要进展*

刘 曦¹, 代立东², 邓力维³, 范大伟², 刘 琼¹, 倪怀玮⁴, 孙 楷¹,
巫 翔⁵, 杨晓志⁶, 翟双猛², 张宝华², 张 莉^{7,8}, 李和平²

1. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;
2. 中国科学院地球内部物质高温高压重点实验室, 中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550081;
3. 中国科学院地球与行星物理重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;
4. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026;
5. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074;
6. 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210023;
7. 北京高压科学研究中心, 北京 100094;
8. 中国工程物理研究院上海激光等离子体研究所, 上海 201800)

摘要: 近十年中国主要地学科研院所都将高温高压实验研究领域作为重点发展学科方向, 加大人才引进力度, 促进了地学领域高压物理实验研究的快速发展。本文借《高压物理学报》创刊 30 周年之际, 对最近十年由中国科学家主导的、与地球科学联系紧密的相关高压物理研究成果进行了总结和梳理, 所涉及的研究方向主要有: 下地幔的有关相变、下地幔矿物中铁的自旋态转变、地核物性、岩石电性测量、矿物电性测量、矿物状态方程、高压谱学、高压扩散、高压超声、硅酸盐熔体物理性质、地质流体等。总体来说, 过去十年是中国地学高压物理研究飞速发展的十年, 研究成果的数量、重要性和显示度都有较大突破, 在国际上占有重要地位。这种快速发展势头仅仅是开始, 未来十年将是中国地学高压物理研究发展过程中的关键十年, 需要各位同仁共同砥砺前行。

关键词: 中国地学高压; 矿物物理; 实验研究; 十年总结

中图分类号: O521; P313 **文献标志码:** A

doi: 10.11858/gywllxb.2017.06.001

1 引 言

地球自 46 亿年前起源于原始太阳星云, 其绝大部分物质就一直处于高温高压环境, 经过漫长的演化而逐步形成今天的由气圈、水圈、生物圈、地壳(Crust)、地幔(Mantle)、地核(Core)等组成的层圈构

* 收稿日期: 2017-07-11; 修回日期: 2017-07-17

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB18000000); 中国科学技术部国家重点研发计划项目(2016YFC0600408, 2016YFC0601101); 中国科学技术部国家科技基础条件平台项目(2013FY110900-3); 国家自然科学基金(41374096)

作者简介: 刘 曦(1971—), 男, 博士, 研究员, 主要从事与地球有关的高压矿物物理、实验岩石学、实验地球化学研究。E-mail: xi.liu@pku.edu.cn

通讯作者: 李和平(1963—), 男, 博士, 研究员, 主要从事地球内部物质高温高压实验研究。
E-mail: liheping@vip.gyig.ac.cn

造。地壳、地幔和地核的主要组成物质包括矿物、岩石、熔体、流体等,它们是地学领域高压物理学家们的的主要研究对象。

地壳的平均厚度约 17 km,传统上分为硅铝质的上地壳和硅镁质的下地壳,二者由康拉德不连续面(Conrad Discontinuity)分开。地幔与地壳之间的界面为莫霍洛维奇不连续面(Mohorovicic Discontinuity),地幔与地核之间的界面大约在 2900 km 深度处(压强约 135 GPa)。地幔一般分为上地幔和下地幔,二者的分界面为深度约 660 km(压强约 24 GPa)的地震波不连续面,该界面主要由橄榄石(Olivine)的高压同质异构体林伍德石(Ringwoodite)分解为布里奇曼石(Bridgmanite)+含铁方镁石相(Ferropericlasite)而形成。上地幔通常分为两部分:狭义的上地幔和地幔转换带(Mantle Transition Zone),二者的分界面为约 410 km 深处(压强约 14 GPa)的地震波不连续面,该界面是由橄榄石转变为高压同质异构体瓦兹利石(Wadsleyite)而形成。瓦兹利石主要在地幔转换带上部稳定存在;当深度大于 520 km(压强约 17.5 GPa)时,瓦兹利石会转变为高压同质异构体林伍德石,同时形成一个相对较弱的地震波不连续面。下地幔与地核的分界面为古登堡地震不连续面(Gutenberg Discontinuity),以地震波纵波波速剧减以及横波消失为特征。地核由液态的外核和固态的内核组成,二者的分界面在约 5100 km 深度处,主要的地震波特征是地震波横波无法在外核中有效传播,但可以在内核中存在。

由于很难直接获得来自地球深部的样品并准确确定其起源深度,因此地球内部这种层圈构造的识别目前仍主要依赖于对地震波波速资料的合理解析。通过对比所观测的地球内部地震波波速的不连续性与相关地球成分系统在高温高压条件下的物理性质(特别是与地震波波速紧密相关的物质相变、高压压缩、弹性性质、铁的高低自旋态转变、元素扩散、导电性、熔/流体性质等),地球科学家们获得了很多关于地球内部化学、矿物、岩石、结构、演化等方面的信息,对地球的形成过程和演化机制提出了很多关键约束,极大地加深了对于地球及相似行星的理解。高压实验地球科学家们(如无特殊说明,本文中特指地学领域从事实验研究的矿物物理学家)在这一研究领域作出了非常重要的贡献。

地学高温高压实验研究的前驱是 James Hall 爵士(1761—1832 年),他利用密封枪管研究了石灰岩的结晶过程^[1]。另一个里程碑式的人物是哈佛大学的 Percy W. Bridgman 教授(1882—1961 年),他设计了高压设备 Bridgman Seal,研究了一系列物质在高压下的物理性质,并于 1946 年获得诺贝尔物理学奖。20 世纪地学高压领域最有威望的科学家可能要数澳大利亚国立大学的 Alfred E. Ringwood 教授(1930—1993 年),他就地学上的许多重要矿物(如橄榄石)进行了大量科学实验,创造性地解决了地幔内部几个主要地震波波速不连续面的起源问题。受社会、政治、经济、文化发展等方面的制约,中国地球高压学科没有与早期世界地球高压学科同步发展,华人科学家寥若晨星,对人类知识宝库的贡献有限。

然而近 50 年来,特别是近十年来,中国地球高压科学取得了长足进步,大有赶超美国、日本以及欧洲等国家的趋势。中国科学院外籍院士、美国国家科学院院士、瑞典皇家科学院院士、长期在美国华盛顿卡内基地球物理实验室工作并于近期创办北京高压科学研究中心的毛河光(Ho-Kwang Mao)先生,不仅在地球高压科学研究领域取得了举世瞩目的成就,而且为中国地球高压学科的发展培养了许多优秀人才,作出了卓越贡献。相对地,大陆地球高压学科领域的拓荒者、躬耕者、坚守者是中国科学院地球化学研究所前所长谢鸿森先生,台湾地球高压学科领域之集大成者是台湾中央研究院的刘玲根先生。随着中国教育、科学、文化事业的迅速发展,新一代华人地球高压学者迅速成长,海外主要以密西根大学的张有学博士(1982 年北京大学毕业)、华盛顿卡内基地球物理实验室的费英伟博士(1982 年浙江大学毕业)及沈国寅博士(1982 年浙江大学毕业)、内华达大学的赵予生博士(1982 年北京大学毕业)、芝加哥大学的王雁宾博士(1982 年北京大学毕业)、佛罗里达国际大学的陈久华博士(1984 年吉林大学毕业)及纽约州立大学的李宝生博士(1985 年中国科学技术大学毕业)等为代表,国内主要以中国科学院广州地球化学研究所的陈鸣博士(1982 年成都地质学院毕业)及熊小林博士(1984 年中国地质大学毕业)、中国科学院地球化学研究所的李和平博士(1985 年中南大学毕业)等为代表。

最近十年,国内主要地学科院所充分认识到高压地球科学的重要性,加大了从国外引进青年人才的力度,中国地球高压学科取得了跨越式发展机遇。相应地,越来越多的来自于中国的地球高压矿物物

理学研究成果在国际性学术期刊上发表。由 Springer 出版的《Physics and Chemistry of Minerals》(PCM) 是国际地学高压界学者发表相关学术成果的最主要专业性期刊。表 1 列出了过去 40 年 PCM 的论文发表情况以及来自中国的论文情况。可以看出:无论是 1978—1987 年期间还是 1988—1997 年期间,中国科学家在 PCM 上发表的论文非常有限;1998—2007 年这十年是中国地学高压矿物物理学研究真正起步的十年;2008—2017 年这十年是飞速发展的十年,来自中国的论文数是前十年的 5 倍多,仅排在日本(132 篇)、德国(132 篇)、意大利(121 篇)及美国(118 篇)4 个国家之后。

表 1 PCM 过去 40 年发表论文情况以及来自中国的论文

Table 1 Papers published by PCM in the last 40 years and China's contribution

Time interval	Paper-total	Paper-China	China's ranking
1978—1987	601	3	21 st
1988—1997	748	5	21 st
1998—2007	764	15	14 th
2008—2017*	668	80	5 th

Note: * represents the data gathered using Web of Knowledge on June 23, 2017.

今年恰逢中国物理学会高压物理专业委员会主办的学术期刊——《高压物理学报》创刊 30 年,值此之际对中国地学高压界过去十年的相关学术成果进行简要回顾是非常有益的。需要说明的是,本文的总结内容仅限于与地球科学有关的高压物理领域的实验研究成果,并且受篇幅限制,总结内容不可能全面,甚至部分领域的优秀成果未涉及到,如矿物、岩石的流变学研究。本文所涉及的领域包括:下地幔的有关相变、下地幔矿物中 Fe 的自旋态转变、地核物性、岩石电性测量、矿物电性测量、矿物 $P-V-T$ (压强-晶胞体积-温度) 状态方程、高压谱学、高压扩散、高压超声、硅酸盐熔体物理性质、地质流体等。

2 下地幔矿物的结构相变

1952 年,地球物理学家 Birch^[2] 提出,地震波在地球内部传播,地球内部介质变化会导致波速变化,因此地震波数据可用于表征地球内部结构。地球内部的温度和压力随深度的增加而逐渐增加。通过对比地震波数据和候选矿物在高温高压下的密度和弹性参数,可确定地球深部的矿物组成。从地表以下 660~2900 km 之间为下地幔,对应的压强为 24~135 GPa。在较长的时间里,人们认为下地幔的矿物组合相对简单而缺少变化,主要由 $MgSiO_3$ -钙钛矿(含一定铁)、 $CaSiO_3$ -钙钛矿及含铁方镁石组成^[3-4]。最近,结合金刚石压砧(Diamond Anvil Cell, DAC) 高压技术和同步辐射 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD) 技术,几个重要的矿物相变陆续被发现,揭示出地球深部可能存在一些重要的不连续界面,与相关地球物理研究结果^[5] 吻合。

刘玲根^[6] 于 1976 年在激光加温 DAC 中合成了钙钛矿结构的镁铁硅酸盐($(Mg, Fe)SiO_3$),这一新物质随后被简称为 $MgSiO_3$ -钙钛矿,并确定为下地幔最主要的组成矿物。2014 年,它被命名为 Bridgmanite(布里奇曼石)^[7],以纪念在高压研究中作出重要贡献的科学家 Percy W. Bridgman。需要指出的是,这一命名打破了地球科学领域“谁第一合成或发现就以谁的名字命名、在哪里首次发现就以该地地名命名”的新矿物命名行规。随后,多个科研小组对布里奇曼石的各项物理性质展开了研究,并进一步推动了高压同步辐射 XRD 技术的发展。中国科学院广州地球化学研究所的肖万生等^[8] 发现同为 ABO_3 组分的 $PbCrO_3$ 钙钛矿在 1.8 GPa 发生了结构相变,并伴随着高达 9.8% 的体积坍塌。2004 年,日本的 Murakami 等^[9] 发现在下地幔底部的温度和压力条件下 $MgSiO_3$ 发生了从钙钛矿到后钙钛矿的结构相变,揭示了下地幔底部 D'' 层的物理机制和结构组成。北京高压科学研究中心的张莉等^[10] 结合 DAC 高压技术、同步辐射技术以及多颗粒单晶 XRD 技术(见图 1),在 2014 年发现了下地幔的另一重要相变:含铁的硅酸盐钙钛矿($(Mg, Fe)SiO_3$) 在下地幔深部 1/3 所对应的温度和压力条件下分解为无铁的钙钛矿和六方结构新相(简称 H 相)。这一发现改变了人们对地球下地幔矿物组成的已有认知。

美国加州大学的 Williams 教授^[11]评论, H 相可能在地球下地幔底部 1/3 处存在, 为地球内部 2 000 km 以下的大规模低剪切波速区的存在提供了物理解释。北京高压科学研究中心的胡清扬等^[12-13]的高温高压实验表明, 氧化铁与氧气或水在下地幔深部的温度压力条件下可形成黄铁矿结构的 FeO_2 或富含水的 FeO_2H_x , 暗示深部氢循环和氧循环对地球深部结构有重要影响。

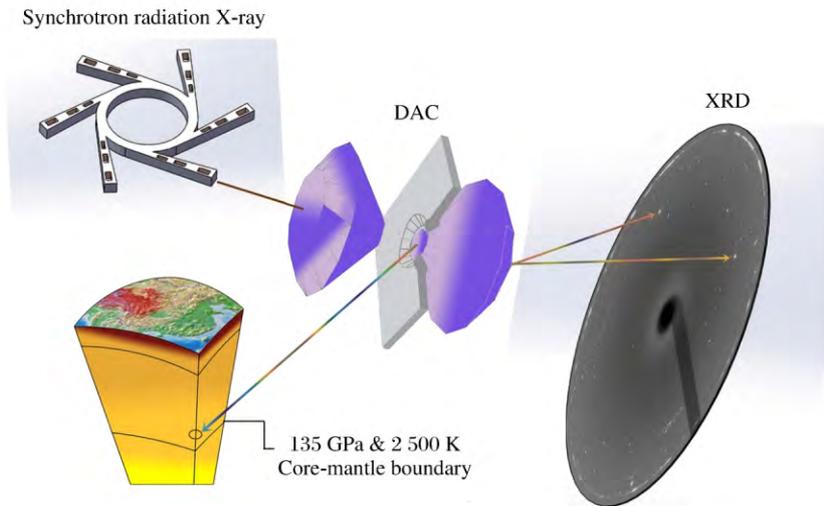


图 1 同步辐射 XRD 与激光加温 DAC 技术相结合探测地幔深部的矿物相变及其物理化学性质
Fig. 1 Synchrotron radiation XRD coupled with laser-heated DAC, aiming at the phase transitions and physical-chemical properties of Earth materials in the deep mantle

这些重要成果的取得与新分析技术的开发息息相关。粉晶 XRD 在高压研究中有广泛的应用, 但是由粉晶样品得到的粉晶衍射数据一般仅能给出有限的结构信息。在 DAC 中进行高压实验时, 所用的粉末样品一般极小, 其中可能仅含为数不多的亚微米晶粒。而现代同步辐射光源导出的 X 射线束斑直径可微调到 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, 极大地减少了被探测样品晶粒数目。因此, 如果能把每个亚微米晶粒作为一个单晶来处理, 并分离出每个晶粒各自的晶面取向, 那么就能获得样品在高压下的详细结构信息。张莉等^[10,13-16]首次证明了这种多颗粒单晶 XRD 方法的可行性, 为研究高温高压相变等问题突破了一项关键技术瓶颈。

另一方面, 地壳物质可经深俯冲作用而进入下地幔^[17]。这些物质在下地幔的温度压力条件下发生的相变过程以及形成的一些特殊相或相组合直接对壳幔物质之间的地球动力学过程产生影响, 也可能对下地幔长期的成分均一过程有着重要意义。在这一研究领域, 北京大学的刘曦等^[18]研究了地壳重要矿物钙长石在压强达下地幔顶部时的具体相变过程, 查清了相似成分钙铝榴石在下地幔顶部压强条件下的分解过程。中国科学院广州地球化学研究所的陈鸣等^[19]通过实验证明铬铁矿在约 12.5 GPa 转变为 CaFe_2O_4 结构, 在约 20 GPa 转变为 CaTi_2O_4 结构, 后者于 2008 年正式以中国科学院广州地球化学研究所谢先德先生的姓氏命名——谢氏石^[20]。

3 下地幔含 Fe 物质的自旋转变

Fe 是一种 3d 过渡金属元素, 具有丰富的电子结构, 存在两种主要价态 (Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 和自旋态 (高自旋和低自旋), 占据不同的局域环境 (如八面体位置和非八面体位置), 如图 2 所示。Fe 元素是下地幔的主要组分之一, 能够赋存于下地幔许多物质中, 如布里奇曼石、后钙钛矿、铁方镁矿和一些与板块俯冲有关的富铝相等。高压下, 这些物质中的 Fe 可能发生自旋转变, 诱导其物理-化学性质发生改变, 从而影响下地幔物质深部过程及动力学等。因此, 下地幔物质中 Fe 的自旋态研究一直是国际高压矿物物理研究的重点, 美国德克萨斯大学的林俊孚教授在这一研究领域作出了非常杰出的贡献^[21-23]。

近些年, 国内学者在这一领域进行了相关研究, 获得了非常重要的成果。中国科学技术大学的吴忠

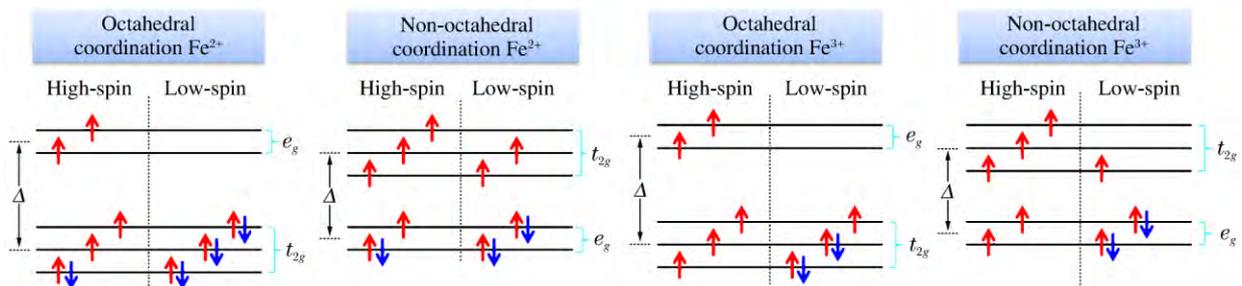


图 2 Fe 不同价态和自旋态的电子结构信息示意图

Fig. 2 Schematic electron structures of iron with different charge and spin states

庆等^[24-25]利用第一性原理研究了高温高压下 Fe 自旋转变对铁方镁石高温高压弹性的影响, 查明了不同高压实验中 Fe 自旋态转变对横波波速影响存在分歧的成因, 为限定下地幔物质组成和内部结构提供了关键的理论依据; 大连理工大学的赵纪军等^[26]和中国地质大学的何开华等^[27]采用理论计算模拟分别开展了 Fe²⁺ 自旋态对 MgSiO₃ 布里奇曼石和后钙钛矿的弹性和热学性质影响的研究, 该成果可用于解析地震波的传播行为。中国科学技术大学的毛竹等^[28]通过同步辐射单晶 XRD 和穆斯堡尔谱技术研究了含 Fe、Al 的布里奇曼石在压强高达 130 GPa 时的自旋态, 研究表明: 当压强为 130 GPa 时, Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 仍然保持高自旋态。中国地质大学的巫翔等^[29-31]针对洋壳深俯冲带中富铝相 (NAL 和 CF 相) 和致密含水硅酸盐相 (Phase D) 中的 Fe 开展了自旋态高压实验研究。结果显示: NAL 和 CF 相中占八面体位置的 Fe³⁺ 在 30~50 GPa 时发生了自旋转变, 而 Phase D 中的 Fe 经历了二步的自旋转变 (Fe²⁺: 约 35 GPa, Fe³⁺: 约 65 GPa)。应用这些实验结果, 构建了洋壳深俯冲带在下地幔的体波速随深度的变化关系, 获得 NAL 和 Phase D 中 Fe 自旋的转变能使洋壳深俯冲带的体波速最高减小 1.8% 的结果, 并提出了深俯冲带富铝相 NAL 和 Phase D 中 Fe 自旋转变可能是导致下地幔中部地震波速不均一的机理之一, 而可能与含水矿物脱水反应无关的新观点。此外, 巫翔等^[32-33]通过将 XRD 与吸收谱相结合, 观察到菱铁矿在 45 GPa 时发生了自旋转变; 并通过理论计算模拟, 获得了磁铁矿的同构体 Fe₃S₄ 在高压下的一系列自旋态和磁性转变行为。

可见, 目前的工作主要集中在通过理论计算探讨 Fe 的自旋态对相关下地幔矿物弹性性质的影响, 通过实验模拟研究表征铁的自旋转变过程。然而, 下地幔物质的动力学过程非常复杂, 不仅需要了解物质的结构、电子信息, 更重要的是需要了解它们的物性变化行为。因此, 如何从实验模拟角度获得下地幔物质中 Fe 的自旋态对波速、电导率、热导率、变形机制等物性的影响, 是国内及国际学者共同面临的挑战和新起点, 其结果对解释地球内部物质组成、结构及演化具有重要的意义。

4 地核物性

地球物理探测数据与纯铁的高温高压熔融实验数据的对比表明: 地核中含有质量分数约 10% 的一种或多种轻元素, 其中外核中为 5%~15%, 内核中为 3%~7%。那么究竟是哪些轻元素? 相关研究指出, 存在于地核中的轻元素至少要满足以下 3 个条件: (1) 宇宙丰度高, 在地球受陨石或小行星撞击后没有完全热挥发; (2) 能够在较低的压力下溶于液态铁; (3) 加入后能显著降低纯铁的熔点。目前认为主要的候选轻元素可能有 O、S、Si、C、H 等。前人利用地球化学方法、高温高压实验以及计算模拟对铁-轻元素体系开展了广泛的实验和理论研究, 相关进展参考文献^[34-35]。在此主要总结国内在地核物性方面所取得的实验研究进展。

武汉理工大学的黄海军课题组是国内最早开展地核物性实验研究的团队, 他们对纯铁和 Fe-O-S 体系开展了系统的动高压实验研究。对于纯铁, 黄海军等^[36]根据 Grüneisen 物态方程、Hugoniot 内能守恒方程和铁的热物理参数, 计算了 hcp 和液态铁的 Hugoniot 曲线。通过与实验数据的对比, 他们认为: 200 GPa 以下是 hcp 铁的固相区, 200~260 GPa 是 hcp 铁的固-液相变区, 而 260 GPa 以上则是铁

的熔融区。对于 Fe-O-S 体系,黄海军等^[37]利用二级轻气炮在 50~210 GPa 压强范围内开展了 Fe-FeO-FeS 混合体系的 Hugoniot 状态方程实验测量,测得的 Hugoniot 线与用体积可加原理计算得到的结果符合得很好,由此推论在冲击过程中 Fe-FeO-FeS 体系未发生化学反应。随后他们利用光分析技术在 106~232 GPa 压强范围内开展了 Fe₉₀O₈S₂ (Fe、O、S 的质量分数分别为 90%、8%和 2%)的声速测量^[38],在 149~167 GPa 处观察到了密度的不连续。他们认为,149 GPa 时的密度不连续标志着熔融过程的开始,而在 167 GPa 时体系进入完全液相区。根据 Lindemann 定律,推测 Fe₉₀O₈S₂ 在地球内核与外核边界条件下(330 GPa)的熔融温度为(5 400±500)K,相较纯铁在相同压强条件下的熔点 6 000 K,一定量 O 和 S 的加入会导致熔融温度降低约 600 K。为了同时利用声速和密度数据对地核组成加以约束,黄海军等^[39]采用阻抗匹配法和反向碰撞法分别测量了 Fe_{92.5}O_{2.2}S_{5.3}和 Fe₉₀O₈S₂ 两个体系的密度和声速,并与 PREM(Preliminary Reference Earth Model)的声速和密度剖面对比,发现:只有当 O 的质量分数小于 0.5%时,才能同时满足外地核密度和声速的约束。因此,他们的实验结果排除了 O 是地核主要轻元素的可能性。通过进一步的冲击压缩实验,黄海军等^[40]认为含 S 质量分数约 10%的液态铁的密度与地球液态外核密度非常接近。

除了动高压实验外,中国科学院地质与地球物理研究所的邓力维课题组和张毅刚课题组分别采用静高压实验方法和第一性原理分子动力学方法(First-Principles Molecular Dynamics Method)对地核物质的组成和元素配分性质开展了相关实验及模拟研究。邓力维等^[41]利用活塞-圆筒和大压机开展了 Fe-S-C 和 Fe-S-Si-C 体系的高温高压(3.5~20 GPa,920~1 700 °C)熔融实验,系统考察了温度、压力、组分对熔化关系、结晶序列的影响,研究发现:富碳成分(如碳的质量分数为 4%)首先结晶出 Fe₇C₃,而贫碳成分(如碳的质量分数为 2%)则首先结晶出 Fe₃C;随着温度降低,S 更倾向于进入熔融铁中,Si 更容易进入固相中,C 在固相和液相之间的含量基本不随温度变化。如果地核中存在多种轻元素(如 C、S、Si),他们的模型显示地球的固态内核是由 Fe 和一定量的 Si 组成,液态外核将会呈现富 S 贫 Si 的特征,适量的 C 在内外核都可能存在。另一方面,张毅刚等^[42]对 C 的高压配分模拟研究表明,C 在液态金属铁与硅酸盐熔体之间的分配系数为 9±3(40 GPa,3 200 K);他们根据硅酸盐地球总碳含量数据估算,地核中 C 的质量分数为 0.1%~0.7%。

另外,邓力维课题组还对行星核的热导率开展了初步研究。地核传导的热流为外核对流提供能量来源,是磁场产生的基础。热导率是准确限定热流量的重要物理参数。然而,在地核温压条件下开展材料的热导率测量极具挑战。邓力维等^[43]利用四线法在 5~15 GPa、293~2 200 K 的温度压力范围内测量了铁的高温高压电导率,并将相关结果应用于火星、水星等内部热结构演化解释。虽然他们的实验温度和压力与地核的实际温度和压力差距甚大,但是,值得一提的是,该研究是首次利用实验方法为行星核的热导率提供定量约束。

5 岩石电性测量

物质的电导率是物质的组成、结构、构造以及所处热力学条件的综合反映,高温高压条件下岩石电导率的原位测量无论在地球科学、凝聚态物理学还是材料科学中都具有极为重要的意义。在过去几十年中,为解释野外大地电磁测深数据所指示的存在于地球内部的电导率高导异常,国内外很多学者开展了高温高压条件下岩石电导率实验研究,并取得了重要进展。具体表现在:测量岩石电导率的研究方法从最初的直流法发展到单频交流法和更先进的电化学阻抗谱法;针对处于地球内部不同深度范围的中下地壳、上地幔、地幔转换带、下地幔、核幔边界、地核等地质体,开发出了适用于不同高温高压实验设备(包括活塞-圆筒、多面顶压机、DAC 等)的岩石电导率测量方法;针对高温高压下岩石电学性质的可能影响因素,主要从温度、压力、氧逸度、组分、水含量、铁含量、碳含量、脱水、部分熔融、颗粒粒度、颗粒边界厚度等方面做了系统而深入的研究。

尽管与国外相比,国内高温高压岩石电导率研究工作起步较晚,但发展迅猛,在活塞-圆筒、多面顶压机、DAC 等高压设备上的电学性质研究均取得重要进展。国家地震局的郭才华等^[44]采用直流法和

单频交流法,在活塞-圆筒高压设备上对碳酸岩、花岗岩、角闪岩、蛇纹岩等地壳岩石的电导率进行了测量,并将实验结果应用于地壳低速高导层的成因解释及地震研究中。1995年,李和平研究员将电化学中的阻抗谱技术引入到高温高压下地球物质电学性质的原位测量中,自此我国高温高压下地球物质电学性质的原位测量研究步入崭新的发展阶段。利用交流阻抗谱技术,中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室的朱茂旭等^[45]、王多君等^[46-48]、代立东等^[49-55]、胡海英等^[56]、惠科石等^[57-58]、孙文清等^[59]、龚超颖等^[60]、李朋等^[61]在 YJ-3 000 t 多面顶压机上对榴辉岩、纯橄岩、橄榄岩、二辉橄榄岩、花岗岩、二辉麻粒岩、角闪岩、辉长岩、辉石岩、钾钠长石固溶体、玄武岩、石英安山岩、辉石安山岩、石英砂岩、泥质岩等壳幔岩石的电导率进行原位测量,并把实验结果应用于全球稳定大陆地壳、壳幔边界、青藏高原、秦岭大别山、俯冲带等全球或某一区域典型构造单元中普遍存在的低速高导异常的成因解释。中国科学院地质与地球物理研究所的柳江琳等^[62]、黄晓葛等^[63]、黄小刚等^[64]采用电化学交流阻抗谱法,在 YJ-3 000 t 多面顶压机上对辉橄岩、黑云斜长片麻岩、碳酸盐化橄榄岩、苦橄质榴辉岩等岩石的电导率进行了系统研究。中国地震局地质所的白利平等^[65]在 YJ-3 000 t 多面顶压机上对辉长岩和斜长岩的电导率和弹性波速进行了系统研究。中国科学技术大学的倪怀玮等^[66]、郭璇等^[67]在活塞-圆筒上对含水的熔融玄武岩和熔融安山岩的电导率进行了系统研究,并对玻利维亚的乌图伦古(Uturuncu)火山区的高导异常进行了解释。近年来,中国科学院地球化学研究所的代立东等^[68-69]、吴雷等^[70-71]、庄毓凯等^[72]、柳凯祥等^[73]将电化学交流阻抗谱法应用到 DAC 高压设备上,对橄榄石型、钙钛矿型等人工合成材料以及黄铁矿、辉钼矿等金属硫化物的电学性质进行原位测量,并广泛应用于改善矿物和材料的物理学性能研究中。

6 矿物电性测量

对深部地球结构、性质及动力学过程的探索,一直以来都是地球科学的基本任务之一。在众多地球科学研究方法中,基于地球物理学的深部电磁探测是获取地球内部信息的最有效途径之一,但是相关数据的解释严重依赖于高温高压条件下深部地球物质导电性的实验测定,其中非常重要的一项是各种组成矿物的导电性测定^[74]。

近十年来,随着高温高压实验设备的不断完善和高温高压研究工作的普及,对壳幔体系组成矿物导电性的实验测定已经成为固体地球科学研究中的热点和前沿方向。表 2 汇集了近年来壳幔体系主要组成矿物的代表性研究报道,这些工作着重考虑温度、压强、成分等对矿物电导率的影响,进而对地球内部一系列物理化学性质和过程等进行制约,取得了很多重大发现,极大地促进了人们对大陆地壳、上地幔、过渡带、下地幔和核幔边界(D''层)的结构、组成、性质和动力学过程等方面的认识。

由表 2 可见,近年来我国涌现出一批从事高温高压矿物导电性实验研究的年轻学者,逐渐在国际相关领域崭露头角,如中国科学院地质与地球物理研究所的黄晓葛、中国科学院大学的王多君、南京大学的杨晓志、中国科学院地球化学研究所的代立东和张宝华等。特别是黄晓葛等^[96]于 2005 年在国际上率先实验报道了水(OH)含量对过渡带瓦兹利石和林伍德石电导率的影响,结合地球物理电磁探测数据,初步估计了过渡带中 OH 的含量。

表 2 近年来关于壳幔矿物导电性的代表性实验研究
Table 2 Selected experimental studies on electrical properties of crust and mantle minerals, conducted in recent years

Pressure range	Mineral	Representative papers
Crust	Clinopyroxene	Ref. [75]
	Orthopyroxene	Ref. [76]
	Feldspar	Ref. [56, 76-79]
	Olivine	Ref. [79-86]
Upper mantle	Clinopyroxene	Ref. [79, 87-89]
	Orthopyroxene	Ref. [90-92]
	Garnet	Ref. [93]
	Phlogopite	Ref. [94-95]
Transition zone	Wadsleyite	Ref. [96-100]
	Ringwoodite	Ref. [96, 98, 100]
	Majorite garnet	Ref. [97, 101]
Lower mantle	Bridgmanite	Ref. [102-106]
	Ferropiclasite	Ref. [103]
D'' layer	Post-perovskite	Ref. [102]

然而,与国际上矿物导电性实验研究相比,我国的研究工作仍存在一定差距,例如:相关研究集中在深度较浅的地壳和上地幔,对过渡带矿物只是零星涉及,而对深部地幔(尤其是下地幔和核幔边界)矿物导电性的研究几乎未参与(仅见徐有生等^[107]于 1998 年在国外工作期间研究过下地幔布里奇曼石的电导率)。这在很大程度上与我国高温高压实验研究起步晚且大型高压设备(如多面砧压机)相对不完善有关。随着高温高压实验研究在我国的进一步发展以及大型设备的逐步搭建,我国学者有望在深部地球矿物导电性实验研究领域取得新的成果。

7 矿物 P - V - T 状态方程

地球内部是一个复杂的高温高压系统,因此在高温高压条件下研究矿物的物理化学性质对进一步揭示地球内部的物质结构和动力学过程至关重要^[108]。其中,高温高压条件下矿物弹性及状态方程研究是了解地球内部物质组成及演化过程的重要手段。

近年来,国外相关高温高压实验研究人员将多种实验手段相结合,在高温高压条件下对地球内部重要矿物的弹性性质做了许多前瞻性的研究工作。例如, Antonangeli 等^[109]采用非弹性 X 射线散射(Inelastic X-Ray Scattering)结合 DAC 实验技术,对铁方镁石矿物($\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{O}$)的弹性性质进行了研究,发现其体积模量并未受到自旋转变的影响,由此认为下地幔应该不存在自旋转变导致的地震波速异常。另外, Murakami 等^[110]通过布里渊散射结合同步辐射 XRD 实验技术,获得了下地幔温度压力条件下布里奇曼石和铁方镁石的剪切波速,进而推测出布里奇曼石约占下地幔体积的 93%,同时认为下地幔相对于上地幔更富 Si,并提出 660 km 不连续面为化学界面。

我国较早开展高压下固体状态方程研究的科学家有中国科学院物理研究所的徐济安^[111],较早开展高压压缩实验、研究地学上重要矿物的科学家有中国科学院地质研究所的熊大和等^[112]。近年来,随着高温高压实验技术水平的提高,国内许多研究单位的研究组针对高温高压条件下地球内部主要矿物的弹性性质进行了大量系统性研究工作(见表 3)。比如北京大学的刘曦课题组^[122]采用 DAC 装置结合 XRD 技术,在常压高温及常温高压条件下对不同组分尖晶石矿物($(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$; $x=0.00, 0.20, 0.44, 0.61, 0.77, 1.00$)进行了系统的状态方程研究,发现 MgCr_2O_4 - MnCr_2O_4 二元系中尖晶石的体弹模量(K_0)和热膨胀系数(α)与组分之间并不是简单的单调线性关系,而是两个端元组分的 K_0 值较为一致且相对较大,中间组分的 K_0 值相对较小,两个端元组分的 α 值较为一致且相对较小,中间组分的 α 值相对较大。中国科学院地球化学研究所的周文戈课题组^[118-121]采用电阻外加温 DAC 装置结合同步辐射 XRD 技术,在高温高压条件下对不同组分的单端元及二端元石榴子石矿物进行了较系统的热状态方程研究,发现部分石榴子石二端元固溶体系列矿物(如镁铝-铁铝石榴石、锰铝-铁铝石榴石、钙铝-钙铁石榴石等)的 K_0 值与组分之间存在较明显的线性关系,但 α 以及体弹模量的温度导数($(\partial K/\partial T)_p$)与组分之间并不存在明显的线性相关性。另外,刘曦等^[143]在系统总结林伍德石的相关高温高压实验结果的基础上,精确确定了林伍德石组分变化对 K_0 的影响,进而探讨了林伍德石的地震波速随压力的变化情况,并首次提出了地幔转换带中林伍德石组分并不是固定不变的,而是随着压力升高其组分变得更富 Mg 的新观点。

随着相关高温高压实验技术的不断进步,对地球内部矿物状态方程的研究不断向精确性、系统性方向发展。特别是同步辐射单晶 XRD 技术的广泛应用^[144],由于其自身所具有的众多独特优点(如更好的数据精度、更多的化学键及电荷分布信息等)^[145],将它与其他实验手段(如布里渊散射、非弹性 X 射线散射等)相结合,将使矿物状态方程研究提升至一个全新水平。另一方面,国内目前有关地学重要矿物的高压状态方程研究主要应用同步辐射 XRD+DAC 技术,而利用同步辐射 XRD+多面顶压机技术的情况比较罕见^[137,146]。显然,应对同步辐射 XRD+多面顶压机实验技术的开发与应用给予更多的关注。

表3 近5年(2013—2017)国内主要课题组获得的部分地球内部矿物状态方程研究成果

Table 3 Some experimental results on equation of state of crust and mantle minerals by some Chinese research groups (2013—2017)

Sample	Component	Experimental method	Experimental condition	References
Olivine	$Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4$	BLS, XRD	27 GPa, 900 K	Ref. [113]
	$Mg_{1.83}Fe_{0.17}SiO_4$	Single-XRD	10 GPa	Ref. [114]
	Mg_2SiO_4	Single-XRD	10 GPa	Ref. [114]
Pyroxene	Aegirine	Single-XRD	60 GPa	Ref. [115]
	Augite	Single-XRD	27 GPa, 700 K	Ref. [116]
	Hypersthene	Powder-XRD	10 GPa	Ref. [117]
Garnet	$Spe_{38}Alm_{62}$	Powder-XRD	16.2 GPa, 800 K	Ref. [118]
	$Spe_{64}Alm_{36}$	Powder-XRD	15.5 GPa, 800 K	Ref. [118]
	$Grs_{50}And_{50}$	Powder-XRD	22.8 GPa, 900 K	Ref. [119]
	Uva_{100}	Powder-XRD	16.2 GPa, 900 K	Ref. [120]
	Hydrous Prp ₁₀₀	Powder-XRD	16.8 GPa, 900 K	Ref. [121]
Spinel	$(Mg_{1-x}Mn_x)Cr_2O_4$	Powder-XRD	10 GPa, 1 273 K	Ref. [122]
	Fe_2TiO_4	Powder-XRD	7 GPa	Ref. [123]
	Mg_2TiO_4	Powder-XRD	15 GPa	Ref. [124]
	Zn_2TiO_4	Powder-XRD	24 GPa	Ref. [125]
	$\beta-CaCr_2O_4$	Powder-XRD	16 GPa	Ref. [126]
Carbonate	$ZnCO_3$	Powder-XRD	50 GPa	Ref. [127]
	$PbCO_3$	Powder-XRD	15 GPa	Ref. [128]
	$FeCO_3$	Powder-XRD	50 GPa	Ref. [32]
	$MnCO_3$	Single-XRD	10 GPa	Ref. [129]
	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	Powder-XRD	11 GPa	Ref. [130]
	$SrCO_3$	Powder-XRD	9 GPa	Ref. [131]
	$BaCO_3$	Powder-XRD	5 GPa	Ref. [131]
Phosphate	$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$	Powder-XRD	5 GPa, 1 273 K	Ref. [132]
	$Ba_{10}(PO_4)_6F_2$	Powder-XRD	5 GPa, 1273 K	Ref. [132]
	$(Ca_{8.83}Pb_{1.16})(PO_4)_6F_2$	Powder-XRD	29.2 GPa	Ref. [133]
	$Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	Powder-XRD	14 GPa	Ref. [134]
	$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$	Powder-XRD	15 GPa	Ref. [134]
	$Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$	Powder-XRD	8.7 GPa	Ref. [135]
	$Ca_4La_6(SiO_4)_6(OH)_2$	Powder-XRD	9.3 GPa	Ref. [136]
$\gamma-Ca_3(PO_4)_2$	Powder-XRD	35.4 GPa, 1 300 K	Ref. [137]	
Hydrated mineral	Epidote	Single-XRD	29 GPa	Ref. [138]
	Clinozoisite	Single-XRD	29 GPa	Ref. [138]
	Chondrodite	BLS, XRD	800 K	Ref. [139]
	Tourmaline	Powder-XRD	18 GPa, 723 K	Ref. [140]
	Adamite	Powder-XRD	11 GPa	Ref. [141]
	Phase B	BLS, XRD	12 GPa, 700 K	Ref. [142]
Phase D	SNFS, XRD	110 GPa	Ref. [31]	

Note: Prp—pyrope; Alm—almandine; Spe—spessartine; Grs—grossular; And—andradite; Uva—uvarovite; BLS—Brillouin light scattering; SNFS—synchrotron nuclear forward scattering.

8 高压谱学(拉曼光谱)

由于金刚石具有良好的透光性,因此 DAC 高压装置能与许多光谱测量方法(如拉曼光谱、红外光谱等)联用,极大地促进和拓展了物质科学的相关研究。目前应用最广泛的是 DAC 与拉曼光谱联用,即高压拉曼光谱技术。拉曼光谱是一种基于分子对光子的非弹性散射效应的散射光谱,通过分析与入射光频率不同的散射光谱,得到样品的分子振动和转动信息,进而研究其分子结构。地球内部的矿物和流体中含有各种基团,拉曼光谱对这些基团具有非常高的敏感性。高压拉曼光谱技术作为研究物质在压力作用下结构变化的最有效方法之一,在地球科学的相关研究中得到了充分利用,例如利用高压拉曼光谱技术研究矿物和流体,包括硅酸盐地幔矿物(橄榄石、瓦兹利石、林伍德石、 $MgSiO_3$ 钙钛矿、石榴石)^[147-149]、碳酸盐矿物(方解石、白云石、菱镁矿)^[150-151]、内核中的铁^[152]、地质流体^[153-154]等,Reynard 等^[155]和 Schmidt 等^[156]详细总结了这些研究工作。另一方面,受实验技术的制约,高压红外光谱技术的应用仍非常有限。

近十年来,国内地学界在高压拉曼光谱方面也开展了大量的研究工作。中国科学院地球化学研究所李和平研究员,中国科学院广州地球化学研究所肖万生研究员,中国地震局杜建国研究员,北京大学郑海飞教授、刘曦研究员、巫翔研究员(现为中国地质大学(武汉)教授)、翟双猛副教授(现为中国科学院地球化学研究所研究员)、孙樯副教授等课题组通过高压拉曼光谱技术对一些矿物和溶液的高压振动特征进行了研究,结合相关研究结果,讨论了矿物的热力学特性及流体的组成和性质。例如:李和平课题组^[157]研究了常见碳酸盐矿物的高压拉曼光谱,并探讨了其热学性质;肖万生课题组^[158-159]研究了金红石和斜锆石等的高压相变;杜建国课题组^[160]研究了奥长石的高压相变;郑海飞课题组^[161-164]采用热液金刚石压腔研究了流体包裹体的内压、方解石和水镁石的相变动力学过程以及天然黄铁矿的高温高压拉曼光谱,进而确定包裹体中流体的组成和性质以及黄铁矿的高温体模量、高压热膨胀系数、等温等压 Grüneisen 参数及非谐性;刘曦课题组研究了蓝柱石的高压拉曼光谱,并结合相关结果计算了蓝柱石的 Grüneisen 参数^[165];巫翔课题组^[129,166]研究了菱锰矿和磷钠镁石等的高压拉曼光谱;翟双猛课题组^[26,167-171]研究了涂氏磷钙石、白磷钙石等磷酸盐矿物和锰尖晶石矿物等的高压拉曼光谱,并计算了相关的热力学参数;孙樯课题组^[172]研究了蛇纹石等的高压拉曼光谱。

高压拉曼光谱技术因其快速、低成本、对分子基团的高敏感性等特性,在地学研究中应用广泛。矿物或液体快速动力学转变过程的原位监测、含碳酸盐及含水物质在晶体和液体(如硅酸盐溶液或流体)中的分布及输运特性、缺陷对矿物振动特征的影响、矿物的应力和变形等研究将是高压拉曼光谱未来在地学中的主要发展方向。

9 高压扩散

扩散作用是地球体系中发生的重要物理-化学过程之一,对不同尺度的化学交换和质量传输发挥着关键作用。矿物中元素扩散系数的确定是定量分析造山过程中地壳压力-温度-时间(p - T - t)演化的基础,同时也对研究同位素分馏与化学平衡、定量估算封闭温度、解释地质温度计和压力计、重金属污染物的迁移、地幔对流、地球化学动力学以及地球热演化等科学问题具有重要意义。

元素的扩散行为不仅受到扩散源和扩散介质性质(各向异性、成分)等内部因素的影响,而且还受温度、压力、氧逸度、水、变形等外部因素的影响。目前有 3 种获得地球内部矿物扩散系数的方法:高温高压实验测量、理论数值模拟、经验估计,其中实验测量是获得扩散系数最重要的方法。自 20 世纪 50 年代以来,随着高温高压实验技术和高空间分辨率高精度分析方法(如 SIMS/nanoSIMS、RBS、NRA 等)的发展,科研人员测量了众多主量和微量元素在地球内部各圈层的矿物中的扩散系数,取得了丰硕的成果^[173-176]。另外,近年来基于密度泛函理论的第一性原理计算或经典分子动力学模拟方法也被应用于极端条件下扩散系数的理论计算^[177-178]。但是,由于理论和计算方法本身的局限性,目前在理论计算绝对扩散率方面仍然面临诸多挑战。

虽然通过高温高压实验获得造岩矿物中重要元素的扩散数据在不断增加,但是仍不能满足地球物理和地球化学应用的需要。在实验数据不足和理论研究匮乏的情况下,采用经验模型预测扩散系数不失为一个好方法。中国科学技术大学的郑永飞团队^[179-180]利用离子空隙度模型成功预测了 O、H、Ar、Sr、Pb 等元素在不同矿物中的扩散系数。最近,中国科学院地球化学研究所的张宝华课题组^[181-187]在国际上首次将凝聚态物理学中的一个热力学理论模型(cB Ω Model)成功应用到地球科学领域,取得了一系列原创性成果,利用矿物已有的弹性数据和状态方程系统研究了不同元素、不同类型扩散在地幔矿物中的扩散行为,探讨了扩散系数随着温度、压力、成分等因素的变化规律及其在地学中的进一步应用。

近年来,尽管我国在高温高压实验技术和研究方面已经取得了长足发展,但是已经报道的有关元素扩散的高温高压实验测量和理论模拟计算基本都是在美国、日本以及欧洲等发达国家的实验室完成,立足于国内相关实验室的该类研究工作基本上还处于空白阶段。另一方面,海外华人科学家如密西根大学的张有学教授等在元素扩散领域取得了非常重要的研究成果,并出版了学术专著《Geochemical Kinetics》^[188]与 RiMG 专辑^[189]。未来我国如果有更多的科学家重视高压扩散的实验和理论研究,并致力于解决挥发分、熔体、差应力等对扩散速率的影响等国际前沿、热点问题,将有可能使我国在该领域迎头赶上并在国际上占有一席之地。

10 高压超声实验研究

超声实验研究通过直接测量声波在样品(包括矿物、岩石、熔体等)中传播的时间和距离(样品的长度),得到样品的横波(v_p)和纵波(v_s)波速。超声波速测量方法主要包括共振法(Resonance)、脉冲透射法(Pulse Transmission)和超声干涉法(Ultrasonic Interferometry)。其中超声干涉法(包括脉冲叠加法和相位比较法)是目前较先进的技术(见图 3),已成功地应用于常见地幔矿物的波速测量^[190-192]。

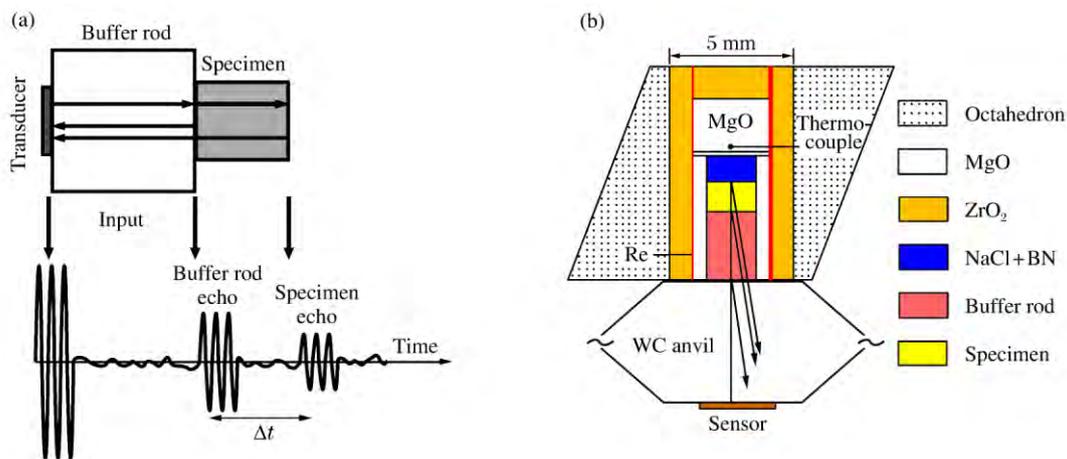


图 3 超声干涉法测量示意图^[191-192] ((a)常压;(b)高压)

Fig. 3 Schematic illustration for ultrasonic interferometric measurements^[191-192] ((a) ambient pressure; (b) high pressure)

超声干涉法测量走时的原理为:将一个兆赫兹的声脉冲群通过压电换能器和一个延迟线(缓冲杆)传输到样品上,部分声波在缓冲杆/样品界面发生反射(缓冲杆回波),另一部分声波进入样品并在样品末端发生反射(样品回波),两个回波的时间延迟(Δt)即为声波在样品中往返的走时。超声干涉法和多面砧压机及同步辐射 X 射线相结合,可以在高温高压条件下原位测量样品的走时和长度,从而获得波速,如图 3 所示。

我国地学高压超声研究主要集中在低压(低于 2 GPa)下岩石、部分熔融的岩石或岩石熔融玻璃的波速测量。我国近十年来的超声研究工作主要是谢鸿森、周文戈、刘永刚等领导的团队在 YJ-3 000 t 紧装式六面顶高压装置上进行的弹性波速测量。蒋玺等^[193-195]测量了角闪石斜长片麻岩、闪长岩等岩石的横波波速,综合探讨了岩石中矿物脱水、固-固相变、部分熔融对弹性波速的影响;周文戈等^[196]研究

了角闪岩的波速。另外蒋玺等^[195,197-198]测量了化学成分从基性到酸性的7种岩石的熔体玻璃在压强为1.0和2.0 GPa、最高温度为1000 °C下的横波波速和730 °C下的纵波波速。

流体或熔体在高温高压下的波速实验研究在技术上一直存在挑战性,到目前为止主要成果集中在水及一些熔点较低的金属熔体的高温高压波速研究^[199-201]上。最近Nishida等^[202]、Jing等^[203]在日本的Spring8和美国的APS同步辐射大压机线站上尝试测量在2.4~5.4 GPa、1373~1823 K条件下Fe₅₇S₄₃的波速及1~8 GPa、1573~1973 K的极端条件下Fe-S体系熔体的原位波速,并限定了月球外核的含硫量。我国关于熔体波速研究正处于起步阶段,刘永刚和王志刚的课题组对金属Na和Sn的熔体及水和冰的波速进行了研究^[204-206]。关于硅酸盐熔体的高温高压原位波速研究仍未见报道,是未来努力的方向。

国内从事超声测量的另一个团队是中国地质大学(武汉)地球深部实验室的金振民课题组^[192],他们在1000 t Walker型多面砧大压机上应用波速测量技术,对Mg₂SiO₄瓦兹利石多晶样品在不高于18 GPa压力范围内的弹性波速进行了测量。国内从事超声测量的第3个团队是北京大学高温高压实验室的刘琼和李宝生团队,他们正在建设高温高压超声干涉测量系统,目前可以在常温常压下进行波速测量,并且已经开始了硅酸盐玻璃波速的测量。

11 硅酸盐熔体的物理性质

喷射岩浆的火山喷发是地球充满活力的显著特征。早期地球的能量更高,可能经历了岩浆洋(Magma Ocean)阶段,发生过更大规模的熔融^[207]。岩浆的液态部分一般是硅酸盐成分的熔体。硅酸盐熔体是固体地球内部物质和能量的重要载体,对于地球从古至今的化学分异起到了关键作用。硅酸盐熔体的密度、黏度、电导率和扩散系数等物理性质对于认识与地壳和地幔熔融、岩浆演化以及火山喷发相关的地质过程具有重要意义。密度是决定硅酸盐熔体相对于固相岩石是上浮还是下沉的关键参数;熔体黏度影响熔体运移和结晶分异等过程;熔体电导率可以用于解释大地电磁测深资料,剖析地球内部岩浆房等熔融区域的状态;元素扩散系数则控制熔体化学组成和同位素组成的演化。

Lange等^[208-209]利用双球阿基米德等方法,建立了常压下多组分硅酸盐熔体密度模型,而Guo等^[210-211]则对含FeO熔体的密度和压缩性质做出了更精确的制约。对于高压下特定成分的熔体密度,可以采用密度标志物沉浮^[212]、原位X射线吸收^[213]、冲击压缩(Shock Compression)^[214]等方法测量。对于熔体黏度:当黏度在 $10^{-2} \sim 10^6$ Pa·s区间时,可以采用落球法(Falling Sphere Method)和同心圆筒法(Concentric Cylinder Method)测量;当黏度在 $10^9 \sim 10^{13}$ Pa·s区间时,可以采用平行板法(Parallel Plate Method)、微针入度法(Micro-Penetration Method)等测量^[215]。Hui等^[216]建立了熔体黏度随温度和化学组分(包括水含量)变化的定量模型。Ni等^[66,217]和Guo等^[67,218]利用阻抗谱方法,对从长英质到玄武质在内的多种硅酸盐熔体开展了电导率测量,精确约束了电导率对温度、压力和水含量的依赖关系。熔体的扩散系数可以通过扩散偶(Diffusion Couple)、吸附/脱附(Sorption/Desorption)、薄膜法(Thin Film)和晶体溶解等方法测定。前人一般认为水在熔体中的扩散由H₂O分子主导,但Ni等^[219]首次分辨出了羟基(OH)对水扩散的贡献。Zhang等^[220-221]总结了硅酸盐熔体中各种元素/组分的扩散系数。根据硅酸盐熔体的黏度、电导率、扩散系数等实验和计算研究进展,Ni等^[222]系统地揭示了硅酸盐熔体的迁移性质随温度、压力和熔体组成等物理化学参数的变化规律,阐明了这些性质之间的差异和内在联系;指出不同迁移过程之间的耦合程度随温度和压力的升高而加深,其根本原因在于不同原子和离子在熔体结构中的角色和活性趋于一致。

12 地质流体的物理性质

地质流体不仅广泛存在于地壳中,还可通过板块俯冲过程被带入深部地幔^[223]。研究表明,地质流体的存在不仅影响岩石圈的物理和化学性质,而且还对认识地幔和地核之间氧逸度的差异^[224-225]、地球深部碳循环^[226]等地球深部演化过程具有重要意义。地质作用过程中,地质流体常以流体包裹体的形

式在矿物中保存下来,因此矿物中的流体包裹体为研究地质流体提供了最直接的途径^[227]。

通常来说,地质流体组成以 NaCl-H₂O-CO₂ 体系为代表,对其物质组成、物理-化学性质进行实验研究(如盐度、CO₂ 含量等)是认识地质流体的前提^[153]。毫无疑问,水是地质流体的重要组成部分。由于水分子间存在氢键,其强度强于其他分子间相互作用力,因此地质流体的结构及性质与水密切相关。当前对液态水结构已进行了大量的研究工作^[228-229],并建立了一些水结构模型,如“混合”模型(Mixture Models)和“连续”模型(Continuum Models)。最近北京大学的孙楷^[230]通过对液态水的拉曼光谱进行研究,提出了液态水的“局域统计”模型(Local Statistical Models),即水分子通过不同“局域”氢键与第一配位层水分子相互键合,表明溶质分子应当主要影响其第一配位层水分子结构,从而有助于认识水溶液结构。另外,地球深部处于高温高压环境,当温度和压力高于临界温度-压力时,水将处于超临界状态。NaCl 的加入可提高临界点的温度-压力条件。最近对超临界水结构的相关研究表明,临界区应当对应液态水从三维氢键结构向二维氢键结构过渡的区域,对于临界温度-压力下的临界密度水,其四面体氢键应当正好完全消失^[231]。

热力学上的临界点对应二级相变。因此,在地质流体的演化过程中,随着温度和压力降低,必然发生相分离^[232],从而导致许多成矿元素(Au、Cu、Mo 等)主要以气相形式运移。这一实验结果已被很多研究证实^[233-234]。因此,地质流体的演化与成矿过程是密切相关的。

13 讨 论

在过去的十年里,中国地学领域从事实验研究的矿物物理学家通过各种先进高压实验手段创造性地努力工作,在许多研究方向都取得了重要的科学成果,加深了人们对地球深部的成分与结构、起源与演化、运动与机制等的了解,丰富了人类知识宝库。在这些研究成果中,特别受大家关注与重视的工作主要有:

(1) 中国科学院地质与地球物理研究所黄晓葛等^[96]通过高压下原位测量不同水含量瓦兹利石和林伍德石的电导率,探讨地幔转换带水的浓度;

(2) 中国科学院大学的王多君等^[80]通过高压原位测量不同水含量橄榄石的电导率,探讨大洋型软流圈(Oceanic Asthenosphere)及大陆型上地幔(Continental Upper Mantle)水的浓度;

(3) 武汉理工大学的黄海军等^[39]通过冲击波实验发现,地核中氧的质量分数很可能小于 0.5%,排除了氧是外地核中主要轻元素的可能性,对早期地球形成与演化、地核形成等过程研究具有重要参考价值;

(4) 北京高压科学研究中心的张莉等^[10]发现,长期以来被认为是下地幔最主要矿物的含铁硅酸盐钙钛矿((Mg, Fe)SiO₃)在高压下会分解,并形成含铁的六方结构新相(H 相),为下地幔的矿物学模型提供了全新的约束条件;

(5) 北京高压科学研究中心的胡清杨等^[12-13]通过氧化铁和氧气或水在下地幔深部的温压条件下反应,合成了黄铁矿结构的 FeO₂ 或富含水的 FeO₂H_x,暗示深部氢循环和氧循环对地球深部结构可能有重要影响。

除了这些令人瞩目的科学成果以外,还有一大批重要科学成果值得大家关注。这里仅举几例。南京大学的杨晓志等^[235]发现,还原条件下地幔矿物的晶体结构中存在一定量的分子氢,且其储量随压强增大而增加,意味着地球上的水可在地球早期形成过程中直接被原始地球从太阳星云中捕获(对认识水的起源有重要意义),同时深部地幔中可能有相当量的水以分子氢形式储存在矿物结构中。中国科学院广州地球化学研究所的李元^[236]对与俯冲带有关的 C-H-O 流体在高压下的相的关系进行了深入研究,指出 C-H-O 体系在低压下存在一种流体,高压下表现出多种流体不混溶的特点。中国地质大学(武汉)的巫翔等^[237]对核幔边界层(D'层)重要矿物((Mg, Fe)SiO₃)后钙钛矿的晶格取向问题及其可能导致的地震波波速分裂进行了研究,为 D'层横波各向异性的起源提供了一种潜在机制。北京大学的费英伟课题组^[238]研究了被碳酸岩带到地表的榴辉岩包体中富 Fe³⁺、富 Si 石榴石的起源深度问题,并指出地球

各层圈之间的碳循环可能导致地球深部(特别是地幔转换带)发生部分熔融活动。

以上提到的重要科学成果仅是中国地学界从事高压矿物物理研究的科学家们在过去十年科学探索活动的部分成果。在过去十年中,我国在地球内部物质高压物性实验研究的各方面都有非常重要的进展,正是这种广泛且坚实的全面发展才促使一大批重要学术成果产生。另一方面,我们还需要充分认识到,我国在地球内部物质高压物性实验研究方面还存在优秀人才过少、实验平台有限、技术不够先进、经费投入不足等诸多问题。毫无疑问,地学高压研究领域(包括高压矿物物理)是孕育着重大理论突破的研究领域,非常可能产生重要科学研究成果。在未来十年,如何开发新实验方法、引入新分析技术、开拓新研究领域^[239],如何使我国地球内部物质高压物性实验研究的基础更加牢固,如何使我国地学高压研究真正走上国际前沿,值得广大从业人员及相关科研管理机构思考。

感谢《高压物理学报》主编邹广田院士邀请撰写本论文,感谢纽约州立大学李宝生教授在论文撰写过程中的讨论与建议。

References:

- [1] EYLES V A. Sir James Hall (1761–1832) [J]. *Endeavour*, 1961, 20: 210–213.
- [2] BIRCH F. Elasticity and constitution of the Earth's interior [J]. *J Geophys Res*, 1952, 57(2): 227–286.
- [3] IRIFUNE T. Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle [J]. *Nature*, 1994, 370(6485): 131–133.
- [4] KESSON S E, GERALD J D F, SHELLEY J M. Mineralogy and dynamics of a pyrolite lower mantle [J]. *Nature*, 1998, 393(6682): 252–255.
- [5] GARNERO E J, MCNAMARA A K. Structure and dynamics of Earth's lower mantle [J]. *Science*, 2008, 320(5876): 626–628.
- [6] LIU L G. The post-spinel phase of forsterite [J]. *Nature*, 1976, 262(5571): 770–772.
- [7] TSCHAUNER O, MA C, BECKETT J R, et al. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite [J]. *Science*, 2014, 346(6213): 1100–1102.
- [8] XIAO W S, TAN D, XIONG X, et al. Large volume collapse observed in the phase transition in cubic PbCrO_3 perovskite [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107(32): 14026–14029.
- [9] MURAKAMI M, HIROSE K, KAWAMURA K, et al. Post-perovskite phase transition in MgSiO_3 [J]. *Science*, 2004, 304(5672): 855–858.
- [10] ZHANG L, MENG Y, YANG W G, et al. Disproportionation of $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ perovskite in Earth's deep lower mantle [J]. *Science*, 2014, 344(6186): 877–882.
- [11] WILLIAMS Q. Deep mantle matters [J]. *Science*, 2014, 344(6186): 800–801.
- [12] HU Q Y, KIM D Y, YANG W G, et al. FeO_2 and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 241–244.
- [13] HU Q Y, KIM D Y, LIU J, et al. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114(7): 1498–1501.
- [14] ZHANG L, MENG Y, DERA P, et al. Single-crystal structure determination of $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ postperovskite [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110(16): 6292–6295.
- [15] ZHANG L, POPOV D, MENG Y, et al. *In situ* crystal structure determination of seifertite SiO_2 at 129 GPa; studying a minor phase near Earth's core-mantle boundary [J]. *Am Mineral*, 2016, 101(1): 231–234.
- [16] YUAN H S, ZHANG L. *In situ* determination of crystal structure and chemistry of minerals at Earth's deep lower mantle conditions [J]. *Matter Radiat Extremes*, 2017, 2(3): 117–128.
- [17] VAN DER HILST R, ENGDAHL R, SPAKMAN W, et al. Tomographic imaging of subducted lithosphere below northwest Pacific island arcs [J]. *Nature*, 1991, 353(6339): 37–43.
- [18] LIU X, OHFUJI H, NISHIYAMA N, et al. High- P behavior of anorthite composition and some phase relations of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system to the lower mantle of the Earth, and their geophysical implications [J]. *J Geophys*

- Res, 2012, 117(B9): B09205.
- [19] CHEN M, SHU J, MAO H K, et al. Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2003, 100(25): 14651-14654.
- [20] CHEN M, SHU J, MAO H K. Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph [J]. Chin Sci Bull, 2008, 53(21): 3341-3345.
- [21] LIN J F, STRUZHNIKIN V V, JACOBSEN S D, et al. Spin transition of iron in magnesiowüstite in Earth's lower mantle [J]. Nature, 2005, 436(7049): 377-380.
- [22] LIN J F, VANKÓ G, JACOBSEN S D, et al. Spin transition zone in Earth's lower mantle [J]. Science, 2007, 317(5845): 1740-1743.
- [23] LIN J F, WATSON H C, VANKÓ G et al. Intermediate-spin ferrous iron in lowermost mantle post-perovskite and perovskite [J]. Nature Geosci, 2008, 1(10): 688-691.
- [24] WU Z, JUSTO J F, WENTZCOVITCH R M. Elastic anomalies in a spin-crossover system: ferropericlasite at lower mantle conditions [J]. Phys Rev Lett, 2013, 110(22): 228501.
- [25] WU Z, WENTZCOVITCH R M. Spin crossover in ferropericlasite and velocity heterogeneities in the lower mantle [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2014, 111(29): 10468-10472.
- [26] 吴迪, 赵纪军, 田华. Fe^{2+} 取代对 MgSiO_3 钙钛矿高温高压物性的影响 [J]. 物理学报, 2013, 62(4): 515-524.
WU D, ZHAO J J, TIAN H. Effect of substitution Fe^{2+} on physical properties of MgSiO_3 perovskite at high temperature and high pressure [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(4): 515-524.
- [27] 高本州, 何开华, 陈琦丽, 等. 含铁后钙钛矿 ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) SiO_3 的自旋、结构以及地震波速特性的第一性原理研究 [J]. 高压物理学报, 2015, 29(5): 356-362.
GAO B Z, HE K H, CHEN Q L, et al. First-principles study of spin state, structure and seismic velocity of ferrous-bearing post-perovskite MgSiO_3 [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2015, 29(5): 356-362.
- [28] MAO Z, WANG F, LIN J F, et al. Equation of state and hyperfine parameters of high-spin bridgmanite in the Earth's lower mantle by synchrotron X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy [J]. Am Mineral, 2017, 102(2): 357-368.
- [29] WU Y, WU X, LIN J F, et al. Spin transition of ferric iron in the NAL phase: implications for the seismic heterogeneities of subducted slabs in the lower mantle [J]. Earth Planet Sci Lett, 2016, 434: 91-100.
- [30] WU Y, YANG J, WU X, et al. Elasticity of single-crystal NAL phase at high pressure: a potential source of the seismic anisotropy in the lower mantle [J]. J Geophys Res, 2016, 121(8): 5696-5707.
- [31] WU X, WU Y, LIN J F, et al. Two-stage spin transition of iron in FeAl-bearing phase D at lower mantle [J]. J Geophys Res, 2016, 121(9): 6411-6420.
- [32] 高静, 巫翔, 秦善, 等. 高压下天然菱铁矿的压缩性和电子结构研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(2): 276-282.
GAO J, WU X, QIN S, et al. Compressibility and electronic structure of natural siderite under high pressure [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2016, 35(2): 276-282.
- [33] HUANG S X, KANG D, WU X, et al. Pressure-induced structural and spin transitions of Fe_3S_4 [J]. Sci Rep, 2017, 7: 46334.
- [34] MCDONOUGH W F. Compositional model for the Earth's core [J]. Treatise Geochem, 2003, 2: 547-568.
- [35] LI J, FEI Y. Experimental constraints on core composition [J]. Treatise Geochem, 2003, 2: 521-546.
- [36] 黄海军, 蔡灵仓, 田旭. 在 200 GPa 冲击压强下铁是否会发生固-固相变? [J]. 高压物理学报, 2007, 21(2): 205-209.
HUANG H J, CAI L C, TIAN X. Does there exist a solid-solid transformation in shocked iron at around 200 GPa? [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(2): 205-209.
- [37] 黄海军, 经福谦, 蔡灵仓, 等. Fe/FeO/FeS 混合物的 Hugoniot 线研究 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(2): 139-144.
HUANG H J, JING F Q, CAI L C, et al. Studies of the Hugoniot curve for Fe/FeO/FeS mixture [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(2): 139-144.
- [38] HUANG H J, HU X J, JING F Q, et al. Melting behavior of Fe-O-S at high pressure: a discussion on the melting depression induced by O and S [J]. J Geophys Res, 2010, 115(B5): B05207.
- [39] HUANG H J, FEI Y W, CAI L C, et al. Evidence for an oxygen-depleted liquid outer core of the Earth [J]. Nature, 2011, 479(7374): 513-517.

- [40] HUANG H J, WU S J, HU X J, et al. Shock compression of Fe-FeS mixture up to 204 GPa [J]. *Geophys Res Lett*, 2013, 40(4): 687-691.
- [41] DENG L W, FEI Y W, LIU X, et al. Effect of carbon, sulfur and silicon on iron melting at high pressure; implications for composition and evolution of the planetary terrestrial cores [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 114(4): 220-233.
- [42] ZHANG Y G, YIN Q Z. Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109(48): 19579-19583.
- [43] DENG L W, SEAGLE C, FEI Y W, et al. High pressure and temperature electrical resistivity of iron and implications for planetary cores [J]. *Geophys Res Lett*, 2013, 40(1): 33-37.
- [44] 郭才华, 高平, 宋瑞卿, 等. 高温高压下碳酸盐电性的实验研究 [J]. *地震地质*, 1987, 9(1): 72-76.
GUO C H, GAO P, SONG R Q, et al. The experimental study of electrical properties of carbonate under high temperatures and pressures [J]. *Seismology and Geology*, 1987, 9(1): 72-76.
- [45] 朱茂旭, 谢鸿森, 赵志丹, 等. 大别超高压榴辉岩高温高压下电导率实验研究 [J]. *地球物理学报*, 2001, 44(1): 93-102.
ZHU M X, XIE H S, ZHAO Z D, et al. The experimental studies on electrical conductivity of the Dabie ultrahigh pressure eclogites at high pressures and high temperatures [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2001, 44(1): 93-102.
- [46] 王多君, 李和平, 刘丛强, 等. 高温高压下纯橄榄岩电导率的实验研究: 改则-鲁谷冷地幔的电导率证据 [J]. *科学通报*, 2001, 46(19): 1659-1661.
WANG D J, LI H P, LIU C Q, et al. Experimental study on the electrical conductivity of dunite at high temperature and pressure [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(19): 1659-1661.
- [47] WANG D J, LI H P, Yi L, et al. The electrical conductivity of upper-mantle rocks; water content in the upper mantle [J]. *Phys Chem Mineral*, 2008, 35(3): 157-162.
- [48] WANG D J, GUO Y, YU Y, et al. Electrical conductivity of amphibole-bearing rocks; influence of dehydration [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2012, 164(1): 17-25.
- [49] DAI L D, HU H Y, LI H P, et al. Influence of temperature, pressure, and oxygen fugacity on the electrical conductivity of dry eclogite, and geophysical implications [J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2016, 17(6): 2394-2407.
- [50] DAI L D, HU H Y, LI H P, et al. Electrical conductivity of gabbro; the effects of temperature, pressure and oxygen fugacity [J]. *Eur J Mineral*, 2015, 27(2): 215-224.
- [51] DAI L D, JIANG J J, LI H P, et al. Electrical conductivity of hydrous natural basalts at high temperatures and high pressures [J]. *J Appl Geophys*, 2015, 112(1): 290-297.
- [52] DAI L D, HU H Y, LI H P, et al. Influence of temperature, pressure and chemical composition on the electrical conductivity of granite [J]. *Am Mineral*, 2014, 99(7): 1420-1428.
- [53] DAI L D, LI H P, HU H Y, et al. Experimental study of grain boundary electrical conductivities of dry synthetic peridotite under high-temperature, high-pressure, and different oxygen fugacity conditions [J]. *J Geophys Res*, 2008, 113(B12): B12211.
- [54] DAI L D, LI H P, DENG H M, et al. *In situ* control of different oxygen fugacity experimental study on the electrical conductivity of lherzolite at high temperature and high pressure [J]. *J Phys Chem Solids*, 2008, 69(1): 101-110.
- [55] DAI L D, LI H P, LIU C Q, et al. Experimental measurement on the electrical conductivity of pyroxenite at high temperature and high pressure under different oxygen fugacities [J]. *High Pressure Res*, 2006, 26(3): 193-202.
- [56] HU H Y, LI H P, DAI L D, et al. Electrical conductivity of alkali feldspar solid solutions at high temperatures and high pressures [J]. *Phys Chem Mineral*, 2013, 40(1): 51-62.
- [57] HUI K S, DAI L D, LI H P, et al. Experimental study on the electrical conductivity of pyroxene andesite at high temperature and high pressure [J]. *Pure Appl Geophys*, 2017, 174(3): 1033-1041.
- [58] HUI K S, ZHANG H, LI H P, et al. Experimental study on the electrical conductivity of quartz andesite at high temperature and high pressure; evidence of grain boundary transport [J]. *Solid Earth*, 2015, 6(2): 1037-1043.
- [59] SUN W Q, DAI L D, LI H P, et al. Effect of dehydration on the electrical conductivity of phyllite at high temperatures and pressures [J/OL]. *Mineral Petrol*, 2017 [2017-07-01]. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0494-2>.
- [60] 龚超颖, 刘永刚, 李朋, 等. 高温高压下岩石电导率不同测量方法的实验对比——以二辉橄榄岩为例 [J]. *地质学报*, 2011, 85(3): 343-353.
GONG C Y, LIU Y G, LI P, et al. Comparison of measurement methods for electrical conductivity of rocks under high pressure and high temperature; taken the lherzolite as an example [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(3): 343-353.

- [61] 李 朋,周文戈,龚超颖,等. 高压下华北北缘二辉麻粒岩电导率的研究 [J]. 地球物理学报,2010,53(10):2386-2395.
LI P,ZHOU W G,GONG C Y, et al. Electrical conductivity of two-pyroxene granulite under high pressure in northern margin of North China craton [J]. Chinese Journal of Geophysics,2010,53(10):2386-2395.
- [62] 柳江琳,白武明,孔祥儒,等. 高温高压下花岗岩、玄武岩和辉橄岩电导率的变化特征 [J]. 地球物理学报,2001,44(4):528-533.
LIU J L,BAI W M,KONG X R, et al. Electrical conductivity of granite,basalt and pyroxene peridotite under high temperature high pressure conditions [J]. Chinese Journal of Geophysics,2001,44(4):528-533.
- [63] 黄晓葛,白武明,周文戈. 高温高压下黑云斜长片麻岩的电性研究 [J]. 高压物理学报,2008,22(3):237-244.
HUANG X G,BAI W M,ZHOU W G. Experimental study on electrical conductivity of biotite- and plagioclase-bearing gneiss at high temperature and high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2008,22(3):237-244.
- [64] 黄小刚,黄晓葛,白武明. 碳酸盐化橄辉岩的电性研究 [J]. 地球物理学报,2012,55(9):3144-3151.
HUANG X G,HUANG X G,BAI W M. Study on the electrical conductivity of carbonated peridotite [J]. Chinese Journal of Geophysics,2012,55(9):3144-3151.
- [65] 白利平,杜建国,刘 巍,等. 高温高压下辉长岩纵波速度和电导率实验研究 [J]. 中国科学: D 辑,2002,32(11):959-968.
BAI L P,DU J G,LIU W, et al. The experimental studies on electrical conductivities and P-wave velocities of gabbro at high pressure and high temperature [J]. Science in China Ser D,2002,32(11):959-968.
- [66] NI H W,KEPPLER H,BEHRENS H. Electrical conductivity of hydrous basaltic melts; implications for partial melting in the upper mantle [J]. Contrib Mineral Petrol,2011,162(3):637-650.
- [67] GUO X,LI B,NI H W, et al. Electrical conductivity of hydrous andesitic melts pertinent to subduction zones [J]. J Geophys Res,2017,122(3):1777-1788.
- [68] DAI L D,WU L,LI H P, et al. Evidence of the pressure-induced conductivity switching of yttrium-doped SrTiO₃ [J]. J Phys Condens Mat,2016,28(47):475501.
- [69] DAI L D,WU L,LI H P, et al. Pressure-induced phase-transition and improvement of the micro dielectric properties in yttrium-doped SrZrO₃ [J]. EPL,2016,114(5):56003.
- [70] WU L,DAI L D,LI H P, et al. Anomalous phase transition of Bi-doped Zn₂GeO₄ investigated by electrical conductivity and Raman spectroscopy under high pressure [J]. J Appl Phys,2017,121(12):125901.
- [71] WU L,DAI L D,LI H P, et al. Pressure-induced improvement of grain boundary properties in Y-doped BaZrO₃ [J]. J Phys D,2016,49(34):345102.
- [72] ZHUANG Y K,DAI L D,WU L, et al. Pressure-induced permanent metallization with reversible structural transition in molybdenum disulfide [J]. Appl Phys Lett,2017,110(3):122103.
- [73] LIU K X,DAI L D,LI H P, et al. Migration of impurity level reflected in the electrical conductivity variation for natural pyrite at high temperature and high pressure [J/OL]. Phys Chem Mineral,2017 [2017-07-01]. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0904-3>.
- [74] 杨晓志. 电导岩石学:原理、方法和进展 [J]. 中国科学:地球科学,2014,44(9):1884-1900.
YANG X Z. Electrical petrology:principles,methods and advances [J]. Scientia Sinica Terrae,2014,44(9):1884-1900.
- [75] YANG X Z,KEPPLER H,MCCAMMON C, et al. Effect of water on the electrical conductivity of lower crustal clinopyroxene [J]. J Geophys Res,2011,116(B4):B04208.
- [76] YANG X Z,KEPPLER H,MCCAMMON C, et al. Electrical conductivity of orthopyroxene and plagioclase in the lower crust [J]. Contrib Mineral Petrol,2012,163(1):33-48.
- [77] HU H Y,LI H P,DAI L, et al. Electrical conductivity of albite at high temperatures and high pressures [J]. Am Mineral,2011,96(11/12):1821-1827.
- [78] HU H Y,DAI L,LI H P, et al. Electrical conductivity of K-feldspar at high temperature and high pressure [J]. Miner Petrol,2014,108(5):609-618.
- [79] YANG X Z. Orientation-related electrical conductivity of hydrous olivine,clinopyroxene and plagioclase and implications for the structure of the lower continental crust and uppermost mantle [J]. Earth Planet Sci Lett,2012,317/318:241-250.
- [80] WANG D J,MOOKHERJEE M,XU Y S, et al. The effect of water on the electrical conductivity of olivine [J]. Nature,2006,443(7114):977-980.

- [81] YOSHINO T, MATSUZAKI T, YAMASHITA S, et al. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere [J]. *Nature*, 2006, 443(7114): 973-976.
- [82] YOSHINO T, MATSUZAKI T, SHATSKIY A, et al. The effect of water on the electrical conductivity of olivine aggregates and its implications for the electrical structure of the upper mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2009, 288(1/2): 291-300.
- [83] POE B T, ROMANO C, NESTOLA F, et al. Electrical conductivity anisotropy of dry and hydrous olivine at 8 GPa [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2010, 181(3/4): 103-111.
- [84] DAI L D, KARATO S I. High and highly anisotropic electrical conductivity of the asthenosphere due to hydrogen diffusion in olivine [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2014, 408: 79-86.
- [85] DAI L D, KARATO S I. Influence of oxygen fugacity on the electrical conductivity of hydrous olivine; implications for the mechanism of conduction [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2014, 232: 57-60.
- [86] DAI L D, KARATO S I. The effect of pressure on the electrical conductivity of olivine under the hydrogen-rich conditions [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2014, 232: 51-56.
- [87] YANG X Z, HEIDELBACH F. Grain size effect on the electrical conductivity of clinopyroxene [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2012, 163(6): 939-947.
- [88] YANG X Z, MCCAMMON C. Fe³⁺-rich augite and high electrical conductivity in the deep lithosphere [J]. *Geology*, 2012, 40(2): 131-134.
- [89] ZHAO C C, YOSHINO T. Electrical conductivity of mantle clinopyroxene as a function of water content and its implication on electrical structure of uppermost mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2016, 447: 1-9.
- [90] DAI L D, KARATO S I. Electrical conductivity of orthopyroxene; implications for the water content of the asthenosphere [J]. *Proc Jpn Acad Ser B*, 2009, 85(10): 466-475.
- [91] ZHANG B H, YOSHINO T, WU X P, et al. Electrical conductivity of enstatite as a function of water content; implications for the electrical structure in the upper mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 357: 11-20.
- [92] ZHANG B H, YOSHINO T. Effect of temperature, pressure and iron content on the electrical conductivity of orthopyroxene [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2016, 171(12): 102.
- [93] DAI L D, KARATO S I. Electrical conductivity of pyrope-rich garnet at high temperature and high pressure [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2009, 176(1/2): 83-88.
- [94] GUSEINOV A A, GARGATSEV I O, GABITOVA R U. Electrical conductivity of phlogopites at high temperatures [J]. *Izv Phys Solid Earth*, 2005, 41(8): 670-679.
- [95] LI Y, YANG X Z, YU J H, et al. Unusually high electrical conductivity of phlogopite; the possible role of fluorine and geophysical implications [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2016, 171(4): 37.
- [96] HUANG X G, XU Y S, KARATO S I. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite [J]. *Nature*, 2005, 434(7034): 746-749.
- [97] ROMANO C, POE B T, KREIDIE N, et al. Electrical conductivities of pyrope-almandine garnets up to 19 GPa and 1700 °C [J]. *Am Mineral*, 2006, 91(8/9): 1371-1377.
- [98] YOSHINO T, MANTHILAKE G, MATSUZAKI T, et al. Dry mantle transition zone inferred from the conductivity of wadsleyite and ringwoodite [J]. *Nature*, 2008, 451(7176): 326-329.
- [99] DAI L D, KARATO S I. Electrical conductivity of wadsleyite at high temperatures and high pressures [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2009, 287(1/2): 277-283.
- [100] YOSHINO T, KATSURA T. Effect of iron content on electrical conductivity of ringwoodite, with implications for electrical structure in the transition zone [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2009, 174(1): 3-9.
- [101] YOSHINO T, NISHI M, MATSUZAKI T, et al. Electrical conductivity of majorite garnet and its implications for electrical structure in the mantle transition zone [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2008, 170(3/4): 193-200.
- [102] OHTA K, ONODA S, HIROSE K, et al. The electrical conductivity of post-perovskite in Earth's D'' layer [J]. *Science*, 2008, 320(5872): 89-91.
- [103] YOSHINO T, YAMAZAKI D, ITO E, et al. No interconnection of ferro-periclase in post-spinel phase inferred from conductivity measurement [J]. *Geophys Res Lett*, 2008, 35(22): L22303.
- [104] YOSHINO T, KAMADA S, ZHAO C C, et al. Electrical conductivity model of Al-bearing bridgmanite with implications for the electrical structure of the Earth's lower mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2016, 434: 208-219.

- [105] POTAPKIN V, MCCAMMON C, GLAZYRIN K, et al. Effect of iron oxidation state on the electrical conductivity of the Earth's lower mantle [J]. *Nature Commun*, 2013, 4(5): 1427.
- [106] SINMYO R, PESCE G, GREENBERG E, et al. Lower mantle electrical conductivity based on measurements of Al, Fe-bearing perovskite under lower mantle conditions [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2014, 393: 165-172.
- [107] XU Y S, MCCAMMON C, POE B T. The effect of alumina on the electrical conductivity of silicate perovskite [J]. *Science*, 1998, 282(5390): 922-924.
- [108] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [109] ANTONANGELI D, SIEBERT J, ARACNE C M, et al. Spin crossover in ferropericlae at high pressure: a seismologically transparent transition? [J]. *Science*, 2011, 331(6013): 64-67.
- [110] MURAKAMI M, OHISHI Y, HIRAO N, et al. A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data [J]. *J Geol Soc India*, 2012, 80(1): 147-147.
- [111] 徐济安. 一个等温状态方程 [J]. *物理学报*, 1976, 25(4): 324-326.
XU J A. An isothermal equation of state for solids [J]. *Acta Physica Sinica*, 1976, 25(4): 324-326.
- [112] 熊大和, MING L C, MANGHNANI M H. 钙钛矿(CaTiO₃)高压相变及等温压缩 [J]. *高压物理学报*, 1988, 2(1): 1-9.
XIONG D H, MING L C, MANGHNANI M H. High-pressure phase transition and constant-temperature compression of calcium titanate ore [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1988, 2(1): 1-9.
- [113] MAO Z, FAN D W, LIN J F, et al. Elasticity of single-crystal olivine at high pressures and temperatures [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2015, 426: 204-215.
- [114] 秦 菲, 王 英, 巫 翔, 等. 天然橄榄石单晶的压缩性 [J]. *高压物理学报*, 2016, 30(1): 20-26.
QIN F, WANG Y, WU X, et al. Compressibility of natural olivine single-crystals [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2016, 30(1): 20-26.
- [115] XU J G, ZHANG D Z, FAN D W, et al. Isosymmetric pressure-induced bonding increase changes compression behavior of clinopyroxenes across jadeite-aegirine solid solution in subduction zones [J]. *J Geophys Res*, 2017, 122(1): 142-157.
- [116] XU J G, ZHANG D Z, DERA P, et al. Experimental evidence for the survival of augite to transition zone depths, and implications for subduction zone dynamics [J]. *Am Mineral*, 2017, 102(7): 1516-1524.
- [117] XU Z S, MA M N, LI B S, et al. The elasticity of natural hypersthene and the effect of Fe and Al substitution [J]. *High Pressure Res*, 2016, 36(1): 63-72.
- [118] FAN D W, XU J G, MA M N, et al. *P-V-T* equation of state of spessartine-almandine solid solution measured using a diamond anvil cell and in situ synchrotron X-ray diffraction [J]. *Phys Chem Mineral*, 2015, 42(1): 63-72.
- [119] FAN D W, KUANG Y Q, XU J G, et al. Thermoelastic properties of grossular-andradite solid solution at high pressures and temperatures [J]. *Phys Chem Mineral*, 2017, 44(2): 137-147.
- [120] FAN D W, XU J G, MA M N, et al. *P-V-T* equation of state of Ca₃Cr₂Si₃O₁₂ uvarovite garnet by using a diamond-anvil cell and *in-situ* synchrotron X-ray diffraction [J]. *Am Mineral*, 2015, 100(2/3): 588-597.
- [121] FAN D W, LU C, XU J G, et al. Effects of water on *P-V-T* equation of state of pyrope [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2017, 267: 9-18.
- [122] LIU X, XIONG Z, SHIEH S R, et al. Non-monotonic compositional dependence of isothermal bulk modulus of the (Mg_{1-x}Mn_x)Cr₂O₄ spinel solid solutions, and its origin and implication [J]. *Solid Earth Sciences*, 2016, 1(3): 89-100.
- [123] XIONG Z, LIU X, SHIEH S R, et al. Equation of state of a synthetic ulvöspinel, (Fe_{1.94}Ti_{0.03})Ti_{1.00}O_{4.00}, at ambient temperature [J]. *Phys Chem Mineral*, 2015, 42(3): 171-177.
- [124] LV M D, LIU X, SHIEH S R, et al. Equation of state of synthetic qandilite Mg₂TiO₄ at ambient temperature [J]. *Phys Chem Mineral*, 2016, 43(4): 301-306.
- [125] ZHANG Y, LIU X, SHIEH S R, et al. Spinel and post-spinel phase assemblages in Zn₂TiO₄: an experimental and theoretical study [J]. *Phys Chem Mineral*, 2017, 44(2): 109-123.
- [126] ZHAI S M, YIN Y, SHIEH S R, et al. High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopy of CaFe₂O₄-type β -CaCr₂O₄ [J]. *Phys Chem Mineral*, 2016, 43(4): 307-314.
- [127] GAO J, ZHU F, LAI X J, et al. Compressibility of a natural smithsonite ZnCO₃ up to 50 GPa [J]. *High Pressure Res*, 2014, 34(1): 89-99.
- [128] GAO J, WU X, QIN S, et al. Pressure-induced phase transformations of PbCO₃ by X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. *High Pressure Res*, 2016, 36(1): 1-15.

- [129] 高 静,王 英,巫 翔,等. 单晶菱锰矿的压缩性研究及方解石型碳酸盐的高压行为 [J]. 岩石矿物学杂志, 2016,35(5):877-884.
GAO J,WANG Y,WU X,et al. Compressibility of single-crystal rhodochrosite and high-pressure behavior of calcite-type carbonates [J]. Acta Petrologica et Mineralogica,2016,35(5):877-884.
- [130] XU J G,KUANG Y Q,ZHANG B,et al. High pressure study of azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ by synchrotron radiation X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. Phys Chem Mineral,2015,42(10):805-816.
- [131] WANG M,LIU Q,NIE S,et al. High-pressure phase transitions and compressibilities of aragonite-structure carbonates: SrCO_3 and BaCO_3 [J]. Phys Chem Mineral,2015,42(6):517-527.
- [132] HE Q,LIU X,LI B,et al. Expansivity and compressibility of strontium fluorapatite and barium fluorapatite determined by *in situ* X-ray diffraction at high- T/P conditions;significance of the M-site cations [J]. Phys Chem Mineral,2013,40(4):349-360.
- [133] FAN D W,WEI S Y,LIU J,et al. X-ray diffraction study of calcium-lead fluorapatite solid solution at high pressure;the composition dependence of the bulk modulus and its pressure derivative [J]. High Temp-High Pressure,2013,42(2):69-80.
- [134] WEI S Y,MA M N,FAN D W,et al. Compressibility of mimetite and pyromorphite at high pressure [J]. High Pressure Res,2013,33(1):27-34.
- [135] FAN D W,MA M N,WEI S Y,et al. *In-situ* synchrotron powder X-ray diffraction study of vanadinite at room temperature and high pressure [J]. High Temp-High Pressure,2013,42(5):441-449.
- [136] FAN D W,MA M N,WEI S Y,et al. High-pressure elastic behavior of $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_2$ a synthetic rare-earth silicate apatite;a powder X-ray diffraction study up to 9.33 GPa [J]. Phys Chem Mineral,2014,41(2):85-90.
- [137] ZHAI S M,YAMAZAKI D,XUE W H,et al. P - V - T relations of γ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tuite determined by *in situ* X-ray diffraction in a large-volume high-pressure apparatus [J]. Am Mineral,2013,98(10):1811-1816.
- [138] QIN F,WU X,WANG Y,et al. High-pressure behavior of natural single-crystal epidote and clinozoisite up to 40 GPa [J]. Phys Chem Mineral,2016,43(9):649-659.
- [139] YE Y,JACOBSEN S D,MAO Z,et al. Crystal structure, thermal expansivity, and elasticity of OH-chondrodite; trends among dense hydrous magnesium silicates [J]. Contrib Mineral Petrol,2015,169(4):43.
- [140] XU J G,KUANG Y Q,ZHANG B,et al. Thermal equation of state of natural tourmaline at high pressure and temperature [J]. Phys Chem Mineral,2016,43(5):315-326.
- [141] XU J G,MA M N,WEI S Y,et al. Equation of state of adamite up to 11 GPa;a synchrotron X-ray diffraction study [J]. Phys Chem Mineral,2014,41(7):547-554.
- [142] LI X Y,MAO Z,SUN N Y,et al. Elasticity of single-crystal superhydrous phase B at simultaneous high pressure-temperature conditions [J]. Geophys Res Lett,2016,43(16):8458-8465.
- [143] LIU X,XIONG Z,CHANG L,et al. Anhydrous ringwoodites in the mantle transition zone; their bulk modulus, solid solution behavior, compositional variation, and sound velocity feature [J]. Solid Earth Sci,2016,1(1):28-47.
- [144] ZHANG D,DERA P K,ENG P J,et al. High pressure single crystal diffraction at PX-2 [J]. J Vis Exp,2017,119:54660.
- [145] 李晓东,李 晖,李鹏善. 同步辐射高压单晶衍射实验技术 [J]. 物理学报,2017,66(3):036203.
LI X D,LI H,LI P S. High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique [J]. Acta Physica Sinica,2017,66(3):036203.
- [146] HE Q,LIU X,LI B,et al. Thermal equation of state of a natural kyanite up to 8.55 GPa and 1273 K [J]. Matter Radiat Extremes,2016,1(5):269-276.
- [147] WANG S Y,SHARMA S K,COONEY T F. Micro-Raman and infrared spectral study of forsterite under high pressure [J]. Am Mineral,1993,78(5/6):469-476.
- [148] LIU L G,MERNAGH T P,IRIFUNE T. High pressure Raman spectra of β - Mg_2SiO_4 , γ - Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 -ilmenite and MgSiO_3 -perovskite [J]. J Phys Chem Solids,1994,55(2):185-193.
- [149] GILLET P,FIQUET G,MALEZIEUX J M,et al. High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets;pyrope,grossular and andradite [J]. Eur J Mineral,1992,4(4):651-664.
- [150] FONG M Y,NICOL M. Raman spectrum of calcium carbonate at high pressures [J]. J Chem Phys,1971,54(2):579-585.

- [151] GILLET P, BIELLMANN C, REYNARD B, et al. Raman spectroscopic studies of carbonates Part I: high-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite [J]. *Phys Chem Mineral*, 1993, 20(1): 1-18.
- [152] MERKEL S, GONCHAROV A F, MAO H K, et al. Raman spectroscopy of iron to 152 gigapascals: implications for Earth's inner core [J]. *Science*, 2000, 288(5471): 1626-1629.
- [153] SUN Q, ZHAO L, LI N, et al. Raman spectroscopic study for the determination of Cl^- concentration (molarity scale) in aqueous solutions; application to fluid inclusions [J]. *Chem Geol*, 2010, 272(1): 55-61.
- [154] SHANG L, CHOU I M, BURRUSS R C, et al. Raman spectroscopic characterization of CH_4 density over a wide range of temperature and pressure [J]. *J Raman Spectrosc*, 2014, 45(8): 696-702.
- [155] REYNARD B, MONTAGNAC G, CARDON H. Raman spectroscopy at high pressure and temperature for the study of the Earth's mantle and planetary minerals [J]. *EMU Notes Mineral*, 2012, 12: 365-388.
- [156] SCHMIDT C, CHOU I M. The hydrothermal diamond anvil cell (HDAC) for Raman spectroscopic studies of geological fluids at high pressures and temperatures [J]. *EMU Notes Mineral*, 2012, 12: 249-278.
- [157] GAO R, LI H. Pressure measurement using the R fluorescence peaks and 417 cm^{-1} Raman peak of an anvil in a sapphire-anvil cell [J]. *High Pressure Res*, 2012, 32(2): 176-185.
- [158] 肖万生, 张 红, 谭大勇, 等. 金红石高温高压相变的 Raman 光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(7): 1340-1343.
XIAO W S, ZHANG H, TAN D Y, et al. Raman characterization of rutile phase transitions under high-pressure and high-temperature [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(7): 1340-1343.
- [159] 张 红, 肖万生, 谭大勇, 等. 斜锆石(ZrO_2)高温高压相变的 Raman 光谱研究 [J]. *高压物理学报*, 2007, 21(3): 264-268.
ZHANG H, XIAO W S, TAN D Y, et al. Investigation of phase transitions of ZrO_2 under high-pressure and high-temperature conditions by Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2007, 21(3): 264-268.
- [160] 谢 超, 杜建国, 崔月菊, 等. $1.0\sim 4.4\text{ GPa}$ 下奥长石拉曼光谱特征的变化 [J]. *光谱与光谱分析*, 2012, 32(3): 691-694.
XIE C, DU J G, CUI Y J, et al. Variation of Raman spectra of oligoclase under $1.0\sim 4.4\text{ GPa}$ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 691-694.
- [161] 郑海飞, 乔二伟, 杨玉萍, 等. 拉曼光谱方法测量流体包裹体的内压及其应用 [J]. *地学前缘*, 2009, 16(1): 1-5.
ZHENG H F, QIAO E W, YANG Y P, et al. Determination of inner pressure for fluid inclusion by Raman spectroscopy and its application [J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(1): 1-5.
- [162] 刘川江, 郑海飞. 高温高压下方解石相转变的拉曼光谱原位实验研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(2): 378-382.
LIU C J, ZHENG H F. *In situ* experimental study of phase transition of calcite by Raman spectroscopy at high temperature and high pressure [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(2): 378-382.
- [163] 王世霞, 郑海飞. 高温高压条件下水镁石相变的拉曼光谱研究 [J]. *矿物学报*, 2012, 32(3): 349-352.
WANG S X, ZHENG H F. Research on Raman spectra of brucite at high temperature and pressure [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2012, 32(3): 349-352.
- [164] YUAN X, ZHENG H. *In situ* Raman spectroscopic studies of FeS_2 pyrite up to 675 K and 2 100 MPa using a hydrothermal diamond anvil cell [J]. *Mineral Mag*, 2015, 79(1): 1-10.
- [165] 唐俊杰, 刘 曦, 熊志华, 等. 蓝柱石的高温 X 射线衍射、差热-热重分析、偏振红外光谱和高压拉曼光谱研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 33(3): 289-298.
TANG J J, LIU X, XIONG Z H, et al. High temperature X-ray diffraction, DSC-TGA, polarized FTIR and high pressure Raman spectroscopy studies on euclase [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, 33(3): 289-298.
- [166] GAO J, HUANG W, WU X, et al. Compressibility of carbonophosphate bradleyite $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$ by X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. *Phys Chem Mineral*, 2015, 42(3): 191-201.
- [167] ZHAI S, WU X, ITO E. High-pressure Raman spectra of tuite, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [J]. *J Raman Spectrosc*, 2010, 41(9): 1011-1013.
- [168] ZHAI S, LIU A, XUE W, et al. High-pressure Raman spectroscopic studies on orthophosphates $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [J]. *Solid State Commun*, 2011, 151(4): 276-279.
- [169] ZHAI S, WU X, XUE W. Pressure-dependent Raman spectra of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ whitlockite [J]. *Phys Chem Mineral*, 2015, 42(4): 303-308.

- [170] ZHAI S, SHIEH S R, XUE W, et al. Raman spectra of stronadelphite $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ at high pressures [J]. *Phys Chem Mineral*, 2015, 42(7): 579-585.
- [171] ZHAI S, YIN Y, SHIEH S R, et al. Raman spectroscopic study of MnAl_2O_4 galaxite at various pressures and temperatures [J]. *Phys Chem Mineral*, 2017, 44(3): 163-170.
- [172] 刘 锦, 孙 楠. 金刚石压腔蛇纹石原位拉曼光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(2): 398-401.
LIU J, SUN Q. *In-situ* Raman spectroscopic study of serpentine using diamond anvil cell [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(2): 398-401.
- [173] BRADY J B. Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids [M]// *Mineral physics & crystallography: a handbook of physical constants*. US: American Geophysical Union, 1995: 269-290.
- [174] BÉJINA F, JAOUOL O, LIEBERMANN R C. Diffusion in minerals at high pressure: a review [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2003, 139(1/2): 3-20.
- [175] BRADY J B, CHERNIAK D J. Diffusion in minerals: an overview of published experimental diffusion data [J]. *Rev Mineral Geochem*, 2010, 72(1): 899-920.
- [176] ZHANG B H. An overview of Fe-Mg interdiffusion in mantle minerals [J]. *Surv Geophys*, 2017, 38(4): 727-755.
- [177] AMMANN M W, BRODHOLT J P, WOOKEY J, et al. First-principles constraints on diffusion in lower-mantle minerals and a weak D'' layer [J]. *Nature*, 2010, 465(7297): 462-465.
- [178] DE KOKER N, STIXRUDE L. Theoretical computation of diffusion in minerals and melts [J]. *Rev Mineral Geochem*, 2010, 72(1): 971-996.
- [179] ZHENG Y F, FU B. Estimation of oxygen diffusivity from anion porosity in minerals [J]. *Geochem J*, 1998, 32(2): 71-89.
- [180] ZHAO Z F, ZHENG Y F. Diffusion compensation for argon, hydrogen, lead, and strontium in minerals: empirical relationships to crystal chemistry [J]. *Am Mineral*, 2007, 92(2/3): 289-308.
- [181] ZHANG B H, WU X P, XU J S, et al. Application of the $cB\Omega$ model for the calculation of oxygen self-diffusion coefficients in minerals [J]. *J Appl Phys*, 2010, 108(5): 053505.
- [182] ZHANG B H, WU X P, ZHOU R L. Calculation of oxygen self-diffusion coefficients in Mg_2SiO_4 polymorphs and MgSiO_3 perovskite based on the compensation law [J]. *Solid State Ion*, 2011, 186(1): 20-28.
- [183] ZHANG B H, WU X P. Calculation of self-diffusion coefficients in diamond [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(5): 051901.
- [184] ZHANG B H. Calculation of self-diffusion coefficients in iron [J]. *AIP Adv*, 2014, 4(1): 017128.
- [185] ZHANG B H, SHAN S M. Thermodynamic calculations of Fe-Mg interdiffusion in $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ polymorphs and perovskite [J]. *J Appl Phys*, 2015, 117(5): 054906.
- [186] ZHANG B H, SHAN S M. Application of the $cB\Omega$ model to the calculation of diffusion parameters of Si in silicates [J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2015, 16(3): 705-718.
- [187] ZHANG B H, SHAN S M, WU X P. Modeling H, Na, and K diffusion in plagioclase feldspar by relating point defect parameters to bulk properties [J]. *Phys Chem Mineral*, 2016, 43(2): 151-159.
- [188] ZHANG Y X. *Geochemical kinetics* [M]. Princeton: Princeton University Press, 2008.
- [189] ZHANG Y X, CHERNIAK D J. *Diffusion in minerals and melts* [M]. Washington D C: Mineralogical Society of America, 2010.
- [190] LI B S, LIEBERMANN R C. Indoor seismology by probing the Earth's interior by using sound velocity measurements at high pressures and temperatures [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104(22): 9145-9150.
- [191] LI B S, LIEBERMANN R C. Study of the Earth's interior using measurements of sound velocities in minerals by ultrasonic interferometry [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 2014, 233: 135-153.
- [192] 周春银, 金振民, 王雁宾, 等. 地幔转换带条件下岩石矿物波速测量方法: 超声波与多面砧技术的结合 [J]. *地球科学*, 2016, 41(9): 1451-1460.
ZHOU C Y, JIN Z M, WANG Y B, et al. Sound velocity measurement of minerals and rocks at mantle transition zone conditions using ultrasonic and multianvil techniques [J]. *Earth Science*, 2016, 41(9): 1451-1460.
- [193] 蒋 玺, 周文戈, 刘丛强, 等. 1.0 GPa 和常温至 1100 °C 条件下角闪石斜长片麻岩的 V_p 变化: 实验测量与理论计算 [J]. *岩石学报*, 2008, 24(10): 2441-2446.
JIANG X, ZHOU W G, LIU C Q, et al. Compressionai wave velocity for hornblende plagiogneiss at 1.0 GPa and up to 1100 °C: measured and calculated results [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008, 24(10): 2441-2446.

- [194] 蒋 玺,安 邦,唐 波. 高温高压下闪长岩的相变与纵波波速 [J]. 矿物学报,2012,32(4):507-514.
JIANG X,AN B,TANG B. Phase transformation and compressional wave velocities of diorite at high temperature and pressure [J]. Acta Mineralogica Sinica,2012,32(4):507-514.
- [195] 蒋 玺. 高温高压下部分熔融岩石和岩石玻璃弹性波速研究 [D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所,2007.
- [196] ZHOU W,FAN D,LIU Y,et al. Measurements of wave velocity and electrical conductivity of an amphibolite from southwestern margin of the Tarim Basin at pressures to 1.0 GPa and temperatures to 700 °C; comparison with field observations [J]. Geophys J Int,2011,187(3):1393-1404.
- [197] 蒋 玺,谢鸿森,周文戈,等. 1.0 GPa、高温下岩石熔融玻璃的弹性波速测量及其地球物理意义 [J]. 地学前缘,2007,14(3):158-164.
JIANG X,XIE H S,ZHOU W G,et al. Measurement of elastic wave velocities in rock glasses up to 900 °C at 1.0 GPa and their geophysical implications [J]. Earth Science Frontiers,2007,14(3):158-164.
- [198] 蒋 玺,周文戈,谢鸿森,等. 高温高压下几种岩石熔融玻璃的弹性波速 [J]. 高压物理学报,2013,27(4):481-489.
JIANG X,ZHOU W G,XIE H S,et al. Compressional and shear wave velocities of rock glasses up to 2.0 GPa and 1000 °C [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2013,27(4):481-489.
- [199] DECREMPS F,BELLIARD L,COUZINET B,et al. Liquid mercury sound velocity measurements under high pressure and high temperature by picosecond acoustics in a diamond anvils cell [J]. Rev Sci Instrum,2009,80(7):073902.
- [200] ASAHARA Y,MURAKAMI M,OHISHI Y,et al. Sound velocity measurement in liquid water up to 25 GPa and 900 K; implications for densities of water at lower mantle conditions [J]. Earth Planet Sci Lett,2010,289(3/4):479-485.
- [201] AYRINHAC S,GAUTHIER M,BOVE L E,et al. Equation of state of liquid mercury to 520 K and 7 GPa from acoustic velocity measurements [J]. J Chem Phys,2014,140(24):011011-66.
- [202] NISHIDA K,KONO Y,TERASAKI H,et al. Sound velocity measurements in liquid Fe-S at high pressure; implications for Earth's and lunar cores [J]. Earth Planet Sci Lett,2013,362:182-186.
- [203] JING Z C,WANG Y B,KONO Y,et al. Sound velocity of Fe-S liquids at high pressure; implications for the Moon's molten outer core [J]. Earth Planet Sci Lett,2014,396:78-87.
- [204] SONG W,LIU Y G,WANG Z G,et al. Note: measurement method for sound velocity of melts in large volume press and its application to liquid sodium up to 2.0 GPa [J]. Rev Sci Instrum,2011,82(8):086108.
- [205] WANG Z G,LIU Y G,ZHOU W G,et al. Sound velocity in water and ice up to 4.2 GPa and 500 K on multi-anvil apparatus [J]. Chin Phys Lett,2013,30(5):054302.
- [206] XU L,BI Y,LI X H,et al. Phase diagram of tin determined by sound velocity measurements on multi-anvil apparatus up to 5 GPa and 800 K [J]. J Appl Phys,2014,115(16):164903.
- [207] ELKINS-TANTON L T. Magma oceans in the inner solar system [J]. Annu Rev Earth Planet Sci,2012,40(1):113-139.
- [208] LANGE R A,CARMICHAEL I S E. Densities of Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ liquids: new measurements and derived partial molar properties [J]. Geochim Cosmochim Acta,1987,51(11):2931-2946.
- [209] LANGE R A. 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 [J]. Contrib Mineral Petrol,1997,130(1):1-11.
- [210] GUO X,LANGE R A,AI Y. The density and compressibility of CaO-FeO-SiO₂ liquids at one bar; evidence for four-coordinated Fe²⁺ in the CaFeO₂ component [J]. Geochim Cosmochim Acta,2013,120:206-219.
- [211] GUO X,LANGE R A,AI Y. 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 [J]. Earth Planet Sci Lett,2014,388:283-292.
- [212] MATSUKAGE K N,JING Z C,KARATO S. Density of hydrous silicate melt at the conditions of Earth's deep upper mantle [J]. Nature,2005,438(7067):488-491.
- [213] MALFAIT W J,SEIFERT R,PETITGIRARD S,et al. The density of andesitic melts and the compressibility of dissolved water in silicate melts at crustal and upper mantle conditions [J]. Earth Planet Sci Lett,2014,393:31-38.
- [214] THOMAS C W,ASIMOW P D. Preheated shock experiments in the molten CaAl₂Si₂O₈-CaFeSi₂O₆-CaMgSi₂O₆ ternary; a test for linear mixing of liquid volumes at high pressure and temperature [J]. J Geophys Res,2013,118(7):3354-3365.

- [215] 倪怀玮. 硅酸盐熔体的物理化学性质研究进展及其应用 [J]. 科学通报, 2013, 58(10): 865-890.
NI H W. Advances and application in physicochemical properties of silicate melts [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(10): 865-890.
- [216] HUI H, ZHANG Y. Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71(2): 403-416.
- [217] NI H W, KEPPLER H, MANTHILAKE M A G M, et al. Electrical conductivity of dry and hydrous NaAlSi₃O₈ glasses and liquids at high pressures [J]. Contrib Mineral Petrol, 2011, 162(3): 501-513.
- [218] GUO X, ZHANG L, BEHRENS H, et al. Probing the status of felsic magma reservoirs: constraints from the *P-T-H₂O* dependences of electrical conductivity of rhyolitic melt [J]. Earth Planet Sci Lett, 2016, 433: 54-62.
- [219] NI H W, XU Z J, ZHANG Y X. Hydroxyl and molecular H₂O diffusivity in a haploandesitic melt [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2013, 103: 36-48.
- [220] ZHANG Y X, NI H W. Diffusion of H, C, and O components in silicate melts [J]. Rev Mineral Geochem, 2010, 72(1): 171-225.
- [221] ZHANG Y X, NI H W, CHEN Y. Diffusion data in silicate melts [J]. Rev Mineral Geochem, 2010, 72(1): 311-408.
- [222] NI H W, HUI H J, STEINLE-NEUMANN G. Transport properties of silicate melts [J]. Rev Geophys, 2015, 53(3): 715-744.
- [223] WEISS Y, MCNEILL J, PEARSON D G, et al. Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds [J]. Nature, 2015, 524(7565): 339-342.
- [224] BALI E, AUDETAT A, KEPPLER H. Water and hydrogen are immiscible in Earth's mantle [J]. Nature, 2013, 495(7440): 220-222.
- [225] SMITH E M, SHIREY S B, NESTOLA F, et al. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle [J]. Science, 2016, 354(6318): 1403-1405.
- [226] THOMSON A R, WALTER M J, KOHN S C, et al. Slab melting as a barrier to deep carbon subduction [J]. Nature, 2016, 529(7548): 76-79.
- [227] 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [228] WERNET PH, NORDLUND D, BERGMANN U, et al. The structure of the first coordination shell in liquid water [J]. Science, 2004, 304(5673): 995-999.
- [229] SELLBERG J A, HUANG C, MCQUEEN T A, et al. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature [J]. Nature, 2014, 510(7505): 381-384.
- [230] SUN Q. Local statistical interpretation for water structure [J]. Chem Phys Lett, 2013, 568(5): 90-94.
- [231] SUN Q, WANG Q Q, DING D Y. Hydrogen bonded networks in supercritical water [J]. J Phys Chem B, 2014, 118(38): 11253-11258.
- [232] 张荣华, 张雪彤, 胡书敏. 临界区流体与矿物和岩石在地球内部极端条件下的反应 [J]. 地学前缘, 2009, 16(1): 53-67.
ZHANG R H, ZHANG X T, HU S M. Critical fluids and mineral (rock) interactions in extreme conditions of the Earth interior [J]. Earth Science Frontiers, 2009, 16(1): 53-67.
- [233] ULRICH T, GUNTHER D, HEINRICH C A. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. Nature, 1999, 399(6737): 676-679.
- [234] WILLIAMS-JONES A E, HEINRICH C A. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits [J]. Econ Geol, 2005, 100(7): 1287-1312.
- [235] YANG X Z, KEPPLER H, LI Y. Molecular hydrogen in mantle minerals [J]. Geochem Perspect Lett, 2016, 2: 160-168.
- [236] LI Y. Immiscible C-H-O fluids formed at subduction zone conditions [J]. Geochem Perspect Lett, 2017, 3: 12-21.
- [237] WU X, LIN J F, KAERCHER P, et al. Seismic anisotropy of the *D''* layer induced by (001) deformation of post-perovskite [J]. Nat Commun, 2017, 8: 14669.
- [238] XU C, KYNICKÝ J, TAO R, et al. Recovery of an oxidized majorite inclusion from Earth's deep asthenosphere [J]. Sci Adv, 2017, 3(4): e1601589.
- [239] MAO H K, CHEN B, CHEN J, et al. Recent advances in high-pressure science and technology [J]. Matter Radiat Extremes, 2016, 1(1): 59-75.

Recent Progresses in Some Fields of High-Pressure Physics Relevant to Earth Sciences Achieved by Chinese Scientists

LIU Xi¹, DAI Li-Dong², DENG Li-Wei³, FAN Da-Wei², LIU Qiong¹,
NI Huai-Wei⁴, SUN Qiang¹, WU Xiang⁵, YANG Xiao-Zhi⁶,
ZHAI Shuang-Meng², ZHANG Bao-Hua², ZHANG Li^{7,8}, LI He-Ping²

- (1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education of China, Peking University, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;
2. Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
3. CAS Key Laboratory of Earth and Planetary Physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
4. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
5. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
6. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;
7. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), Beijing 100094, China;
8. Shanghai Institute of Laser Plasma, China Academy of Engineering Physics, Shanghai 201800, China)

Abstract: In the last 10 years or so, nearly all major Chinese universities, schools and research institutes with strong Earth science programs showed strong interest in developing a new research branch of High-Pressure Earth Sciences. As a result, many young Chinese scientists with good training from the universities in the west countries were recruited. This directly led to a fast growing period of about 10 years for the Chinese high-pressure mineral physics research field. Here we take the advantage of celebrating the 30th anniversary of launching the Chinese Journal of High Pressure Physics, and present a brief summary of the new accomplishments made by the Chinese scientists in the fields of high-pressure mineral physics relevant to Earth sciences. The research fields include: (1) phase transitions in the lower mantle; (2) high spin-low spin transitions of iron in lower mantle minerals; (3) physical properties of the Earth core; (4) electrical measurements of rocks; (5) electrical measurements of minerals; (6) elasticity of minerals (especially equation of states); (7) high-pressure spectroscopic studies; (8) chemical diffusions in minerals; (9) ultrasonic measurements under high pressure; (10) physical properties of silicate melts; (11) geological fluids. In sum, the last 10 years have seen a rapid development of the Chinese high-pressure mineral physics, with the number of scientific papers increasing enormously and the impact of the scientific findings enhancing significantly. With this good start, the next 10 years will be critical and require all Chinese scientists in the research field to play active roles in their scientific activities, if a higher and advanced level is the goal for the Chinese mineral physics community.

Key words: high pressure Earth science of China; mineral physics; experimental research; a ten-year report