文章编号：1000-5773(2013)02-0168-020

我国动高压物理应用于地球科学的研究进展*

龚自正[1,2]，谢鸿森[3]，FEI Ying-Wei[4]

(1.可靠性与环境工程技术重点实验室，北京　100094；
2.北京卫星环境工程研究所，北京　100094；
3.中国科学院地球化学研究所，贵州贵阳　550002；
4. Geophysical Laboratory，Carnegie Institution of Washington，Washington DC 20015，USA)

摘要：20世纪80年代末，经福谦院士开创了我国动高压物理在地球科学和空间科学中的应用研究这两大动高压研究的新领域(“开天”、“辟地”)，并领衔我国迄今唯一的地球深部物质科学重大研究项目——地球内部几个重要界面物质的高温高压物性研究，指导了我国超高速碰撞与空间碎片防护的研究。系统介绍了在经福谦院士指导下，我国应用冲击波技术对下地幔矿物$(Mg,Fe)SiO_3$钙钛矿和MgO-FeO体系的高压相变和高压状态方程、铁的高压熔化线、外地核中轻元素的限定、地外物体撞击地球等几个热点问题研究取得的进展。谨以此文缅怀经福谦院士辞世一周年。

关键词：动高压；地幔；地核；物质组成和性质；地外物体撞击效应与对策；进展与评述
中图分类号：O521.2　　**文献标识码**：A

1　高压研究——窥视地球深部的窗口

地球内部是一个复杂的高温高压系统，其温度和压力从地表的常温常压连续过渡到地核的极端高温和高压(地球核心的温度为6 000 ℃，压力约360万大气压)。地球内部进行着复杂的物质和能量交换。目前，人们对地球深部的认识主要基于4个方面的研究：(1) 深部地球物理综合探测，(2) 超深钻探，(3) 地质地球化学，(4) 地球深部物质的高温高压实验。超深钻探虽然可以获得较直接的地质信息，但目前最深不到14 km，只相当于地球半径的2‰。地质地球化学主要通过出露地表的深部岩石来了解地球深部的物质组成，但因其形成深部大多小于200 km，且有的已发生了蚀变，难以保留地球深部的原有信息。深部地球物理综合探测可以给出地球内部各种物理场的图像，如地震波速、重力场及地磁场等，地震层析可得出地球内部的CT图等；但在用探测结果推测地下深部物质的组成和结构等信息时，其反演结果的非唯一性必须通过高温高压下地球深部物质物性的实验研究予以约束。所以在人类无法对地球深部进行直接取样和观测的条件下，高温高压模拟实验研究成为窥视地球内部物质的组成、性质和状态的一个重要窗口。

另外，地球内部经历了几十亿年的演化，形成了目前的岩石圈、地幔和地核的层圈结构。地球的表面及内部发生的许多重大的地质、地球物理和地球化学事件，如：(1) 板块运动，(2) 火山和地震爆发，(3) 成矿作用，(4) 地幔对流模式，(5) 核-幔边界及D″层的物质性，(6) 地幔热柱，(7) 地磁场的原因等，这些现代固体地球科学的关键问题都与高温高压条件下地球深部物质的结构、性质和状态密切相关。

* **收稿日期**：2013-04-06
基金项目：国家自然科学基金重大项目(10299040)；国家自然科学基金面上项目(40474033)；国家重点基础研究发展计划(973)(2010CB731600)
作者简介：龚自正(1964—)，男，博士，首席研究员，博士生导师，《航天器环境工程》主编，主要从事高压物理、材料动态力学性能和航天器空间碎片超高速撞击防护研究. E-mail：gongzz@263.net

这些问题的解决,都需要地球物质在高温高压下的性质和状态的实验数据作为基础。因此,对地球物质在高温高压下的性质和状态的研究,不仅是解释地球物理和地震学探测结果、建立地球内部的物质组成模型和热模型、认识地球本身的迫切需要,也是研究地球资源、能源、环境保护和自然灾害预防的基础。

用高压物理学最新发展的基本理论和最新实验技术研究对固体地球科学有重大影响和推动的关键问题,是物理学和力学与固体地球科学相交叉产生的新的学科生长点,不仅为高压科学的创新和应用开辟了新领域,也为现代固体地球科学的发展注入了活力。

动高压技术是利用脉冲加载原理产生超高压的一种技术,它是利用爆炸或高速撞击方法产生高压或超高压环境的条件,同时伴随有相应的温度升高,是一种人工制造的施加压强和升温的瞬态过程。与静高压技术相比,动高压技术的特点是利用脉冲加载下产生的应力波或冲击波的传播来传递以脉冲方式施压的作用,因而受压样品中的压强只与样品材料本身的惯性有关,避免了静高压技术中对压砧材料抗破坏强度的苛刻要求,因而在理论上可以达到无限高的压强水平。现在,实验室的动高压技术已经达到10 TPa量级的瞬态压强水平,远远超过了静高压金刚石压腔装置公开报道的最高压强(550 GPa)的水平。动高压技术中,强激光驱动技术产生的瞬态高压虽然可以达到 10 TPa 量级,但其形成的高压持续时间很短(约 1～10 ns);用二级轻气炮或化爆加载方式驱动弹丸高速撞击靶(样品)材料,可以在靶区产生约 0.5～1.0 TPa 的高压强,高压状态维持的时间较长(一般为 0.1～1.0 μs 量级),因而可以采用尺寸较大(约为∅30 mm×5 mm)的实验样品,加之配有精密的测量和诊断设备,故数据测量精度高,已成为高压凝聚态物理研究的主要手段之一,也是当代适用于研究地球和行星物质科学一种重要的高压技术。

在众多的地球物理和地震学模型中,被广泛采用的是建立在地震学探测基础之上的地球模型——初步地球参考模型(PREM)[1],它给出了从地表到地心不同深度下的压力、密度、弹性纵波速度(v_P)、弹性横波速度($v_{波}$)、体积模量、剪切模量等参数随深度的分布(见图 1)。按照纵波和横波速度分布中几个大的间断,地球被划分为几个层圈:地壳(0～40 km)、上地幔(40～400 km)、过渡带(400～650 km)、下地幔(650～2 700 km)、D″区(2 700～2 900 km)、外地核(2 900～5 150 km)、内地核(5 150～6 370 km),见图 1。将 PREM 的密度和声速(或体积模量)剖面与各种候选矿物集合高温高压就位测量结果进行对比,是目前人们限定地球深部物质组成最主要的方法。

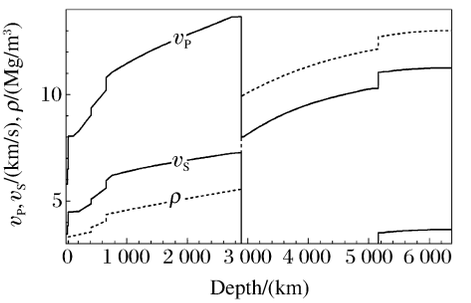


图 1　地球的 PREM 模型[1]

Fig. 1　The PREM model of the Earth[1]

20 世纪 80 年代末,经福谦院士开创了我国动高压物理在地球科学和空间科学中应用的两大动高压研究的新领域("开天"、"辟地"),并领衔我国迄今唯一的地球深部物质科学重大研究项目"地球内部几个重要界面物质的高温高压物性研究"。本文系统介绍在经福谦院士指导下,我国应用冲击波高压技术对(1)下地幔矿物(Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿,(2) MgO-FeO 体系的高压相变和高压状态方程,(3) 铁的高压熔化线,(4) 外地核中轻元素的限定,(5) 地外物体撞击地球等几个热点问题研究取得的进展。

2　冲击压缩下 (Mg,Fe)SiO_3 的相变与状态方程

根据 PREM,下地幔位于地球深度 670～2 900 km 之间,压力范围为 24～136 GPa。下地幔占整个地球体积的 82%,质量占 65%。下地幔的矿物学模型,既要同时满足地震学的 PREM 约束(密度约束、纵波速度约束、体波速度(或绝热体积模量)约束和剪切波速度(或剪切模量)约束),又必须符合地幔化学成分的宇宙化学模式(太阳系元素丰度)和地表岩石数据分析结果,还要为高温高压实验所接受。

通过与地震学探测数据的对比,(Mg,Fe)SiO_3-Perovskite(钙钛矿)被认为是下地幔中最主要的候选矿物成分之一,可能占下地幔总质量或总体积的 70%～90%。近 10 年来,随着高温高压实验技术的进步和研究的逐步深入,对(Mg,Fe)SiO_3-Pv 钙钛矿在下地幔温压条件(24～136 GPa、1 800～3 150 K)下的稳定性产生较大分歧,主要争论表现为,在 70～85 GPa 压力附近(对应下地幔 1 600～1 800 km深

处):(1) 是否发生由(Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿向氧化物(Mg,Fe)O+SiO_2 的分解相变;(2) 是否发生(Mg,Fe)SiO_3钙钛矿晶格结构的畸变。这一问题的澄清将对限定下地幔矿物学组成、解释下地幔处地震波速结构等产生十分关键的影响,还将影响到下地幔是分层对流还是整体对流模式等动力学模型的建立。

2.1 冲击压缩下顽火辉石($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 的相变

Trunin 等[2]和 McQueen 等[3]的冲击压缩实验显示,当冲击压力达到 40 GPa 以上时,古铜辉石转变为一种高密度相矿物。然而,Watt 和 Ahrens[4]的冲击压缩实验认为,在 110 GPa 附近可能存在(Mg,Fe)SiO_3-Pv 向 SiO_2(St)+(Mg,Fe)O(Mw)的化学分解相变。我们在 48～140 GPa 压力下测量了化学组分为($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3、初始密度为 3.06 g/cm^3 的天然顽火辉石的冲击 Hugonoit 线,并结合冲击压缩声速测量结果,对其相变区间和相变过程进行了详细划分[5-6]。

冲击波速度 D 和粒子速度 u_p 的关系如图 2 所示,$D=c_0+\lambda u_p$,其中,c_0 为环境条件下的材料声速,λ 为材料常数。图 3 给出了对应的 Hugoniot 压力(p_H)-密度(ρ)曲线。为了比较,在图 2 和图 3 中同时给出了 McQueen 等[3]和 Watt 等[4]的高压相(钙钛矿)冲击压缩数据。从图 3 可以看出,($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 顽火辉石在冲击压缩过程中经历 3 个明显区域:即 0～40 GPa 内的低压相区(Low-Pressure Phase Region),40～68 GPa 内的混合相区(Mixed Phase Region)和高于 68 GPa 的高压相区(High-Pressure Phase Region)。在低压相区,D-u_p 关系已由 McQueen 给出:$D=6.0+1.13u_p$;而在高压相区(68～140 GPa),可由我们的实验数据得到:$D=3.74(\pm0.22)+1.49(\pm0.05)u_p$(km/s)。混合相区(MPR)可能为低压相(En)与高压相的组合。高压相可能是钙钛矿(Pv)相,也可能是 Majorite 相或 Akimotoite 相,甚至是以上几种相的组合,如 Akins 等[7]把 70～90 GPa 压力区间内的相区称为 Akimotoite 相。因高压相区(HPR)的数据与计算的钙钛矿 Hugoniot 数据相符,因此,高压相区应该为纯的钙钛矿(Pv)相。这一认识也被下文的各种实验结果所支持。

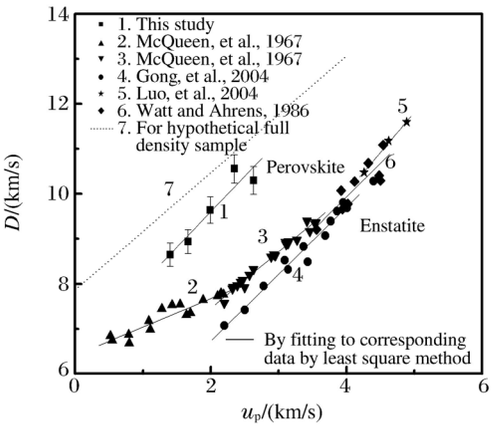


图 2 冲击波速度(D)和粒子速度(u_p)的关系

Fig. 2 Shock wave velocity (D)-particle velocity (u_p) relationship with different initial samples

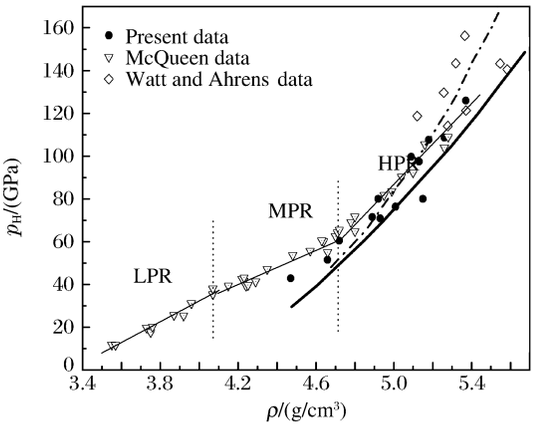


图 3 Hugoniot 压力(p_H)与密度(ρ)的关系以及相变区域

Fig. 3 Hugoniot pressure (p_H)-density (ρ) relationship and the transition region

2.2 高温高压下钙钛矿(Mg,Fe)SiO_3 相的稳定性

2.2.1 对 Hugoniot 线的分析

针对是否发生由(Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿向氧化物(Mg,Fe)O+SiO_2 的分解相变,我们基于同一压力下各组分比容及比内能的可加性,用叠加原理计算了($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)O(Mw)和 SiO_2(St)混合物的 Hugoniot 线。计算得到的此混合体系的 D-u_p 线(见图 2 中的虚线)和实验数据差距甚远,而其Hugoniot压力(p_H)-密度(ρ)曲线(见图 3)中的虚线比我们的数据和先前的 McQueen 等人的结果略低。比较结果清楚地表明,实验得到的($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 的 Hugoniot 线和($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)O(Mw)+SiO_2(St)混合物的 Hugoniot 线明显不一致。因此,可以排除在高达 140 GPa 压力(温度约 5 000 K)下钙钛矿型(Mg,Fe)SiO_3 分解为氧化物的可能性。

2.2.2　来自冲击回收实验的证据[8]

在 60～110 GPa 冲击压力(估算温度为 2 300～4 800 K)范围内进行了原始样品为$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 顽火辉石和$(MgO+SiO_2)$的冲击压缩回收实验。对原始样品为$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 顽火辉石的回收样品进行的 X 射线衍射(XRD)和红外吸收光谱(IR)分析结果表明:(1) 回收样品的主相均是单链状结构硅酸盐,而非钙钛矿结构;(2) 回收样品中均未观察到氧化物 SiO_2 和$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})O$ 的 XRD 和 IR 特征谱线;(3) 回收样品的 XRD、IR 特征谱线变得简略,并发现了与原始样品有某些不同的特征谱线,随冲击压力的增加,这种变化趋于明显;(4) 通过对比冲击压力在 85 GPa 以下和 97 GPa 以上回收样品的 XRD、IR 特征谱线,没有观察到明显的新谱线特征出现。

对原始样品为 $MgO+SiO_2$ 的回收样品的 X 射线衍射(XRD)结果进行分析表明,回收样品中均观察到 SiO_2 和镁橄榄石(Mg_2SiO_4),而没有观察到氧化物 MgO。结合原始样品为$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 顽火辉石回收样品中均未出现氧化物 (Mg,Fe)O 和 SiO_2 的特征谱线,而只观察到与原始样品相同的单链状结构顽火辉石,我们认为,钙钛矿结构的$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 在 69～100 GPa 冲击压力(估算温度为2 600～4 300 K)范围内没有发生向(Mg,Fe)O 和 SiO_2 氧化物的分解相变。

2.2.3　相变热力学计算分析[9]

用最新的实验热力学参数计算了在 1 000～3 500 K 和 30～150 GPa 温压范围内反应 $MgSiO_3$(Pv)$=$MgO(Pe) $+SiO_2$(St)中各物相的 Gibbs 自由能和摩尔体积,给出了 $\Delta G=G_{MgO(Pe)+SiO_2(St)}-G_{MgSiO_3(Pv)}$,和 $\Delta V=V_{MgO(Pe)+SiO_2(St)}-V_{MgSiO_3(Pv)}$,并考虑了 SiO_2 在高压下可能的相变($SiO_2\rightarrow CaCl_2$)的影响,计算结果如图 4 所示。由图 4 可见,在 30 GPa 压力以上,沿 1 000～3 500 K 的等温线钙钛矿的 Gibbs 自由能比 MgO(Pe)$+SiO_2$(St)混合物的要低,同时钙钛矿的摩尔体积比分解氧化物的要小 0.1～0.5 cm^3/mol。因此,热力学计算结果否定该分解反应发生的可能性,在下地幔条件下,钙钛矿结构的 $MgSiO_3$ 比氧化物的混合物在热力学性质上更稳定。

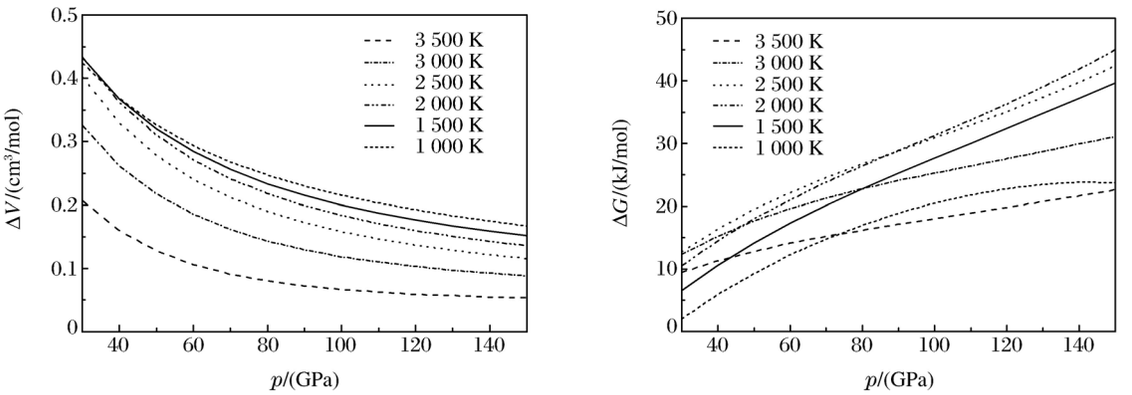


图 4　$MgSiO_3$(Pv) = MgO(Pe) $+SiO_2$(St)反应的摩尔体积和 Gibbs 自由能的变化

Fig. 4　Variations of molar volume and Gibbs free energy for the reaction $MgSiO_3$(Pv) = MgO(Pe) $+SiO_2$(St)

2.2.4　初始样品为钙钛矿 $MgSiO_3$ 的直接冲击压缩实验

由于天然的$(Mg,Fe)SiO_3$ 样品均为顽火辉石,冲击压缩下顽火辉石向钙钛矿相变,使得对钙钛矿$(Mg,Fe)SiO_3$ 高压下稳定性的分析变得复杂,为此,我们通过对大腔体压机样品装配腔的设计与改进,利用活塞圆筒压机和大压机,成功合成了适合冲击波实验尺寸要求的大块钙钛矿 $MgSiO_3$ 样品[10],使得开展初始样品为钙钛矿 $MgSiO_3$ 的直接冲击压缩研究成为可能。

我们在 47～107 GPa 冲击压力(估算温度为 600～3 300 K)范围内进行了初始样品为钙钛矿$MgSiO_3$的冲击压缩实验[11-12],这是国际上首次开展的以钙钛矿 $MgSiO_3$ 为初始冲击样品的动高压实验,完全排除了低压相顽火辉石的影响,首次提供了通过直接冲击压缩钙钛矿所得到的状态方程参数,得到了冲击波速度(D)与粒子速度(u_p)的关系:$D=6.42+1.48u_p$。图 2 和图 5 给出了初始样品为钙钛矿 $MgSiO_3$ 的

冲击波速度(D)与粒子速度(u_p)关系、压力(p_s)-密度(ρ)关系。不难发现:除了 McQueen 的低压数据,这里拟合得到的直线几乎与其它拟合直线相平行,意味着在高压下,顽火辉石样品在冲击作用下转变为钙钛矿相。由 Hugoniot 数据得到的钙钛矿 $MgSiO_3$ 的状态方程参数为:Grüneisen 参数 $\gamma_0=1.33$ ($q=1$),绝热体积模量 K_{0S}及其对压力的一阶偏导数 K'_{0S}分别是(254±10)GPa 和 3.9±0.17。通过与以顽火辉石为初始样品的冲击数据的对比,证实 $MgSiO_3$钙钛矿在下地幔温压条件下无化学分解反应发生,并且在约 70 GPa 冲击压力以上,$MgSiO_3$顽火辉石才彻底转变为钙钛矿相。

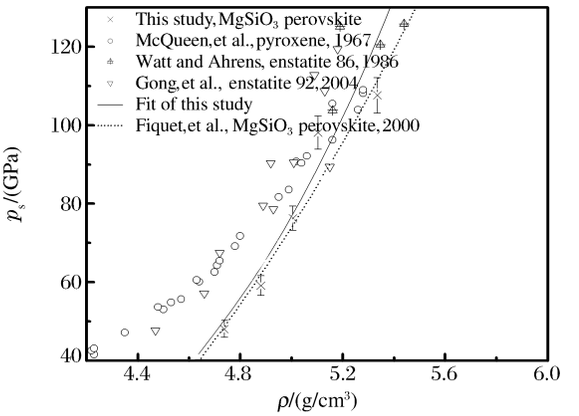


图 5 $MgSiO_3$ 钙钛矿冲击压力(p_s)-密度(ρ)关系及与前人的对比

Fig. 5 New high pressure phase of perovskite from 0-120 GPa range based on shock data

2.2.5 高温高压下(Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿的微结构相变——声速实验的证据

我们用光分析技术测量了 140 GPa 冲击压力下顽火辉石的纵波声速[13-14],结果显示纵波声速出现两个较大的间断,如图 6 所示:第 1 处不连续是正跳变,出现在 68 GPa 压力附近,声速相对变化量约为 20%;第 2 处不连续是负跳变,出现在压力大约为 85 GPa处,纵波声速的相对变化量约为 30%;这两个跃变量均过大,无法由初始样品的密度不均匀性进行解释。

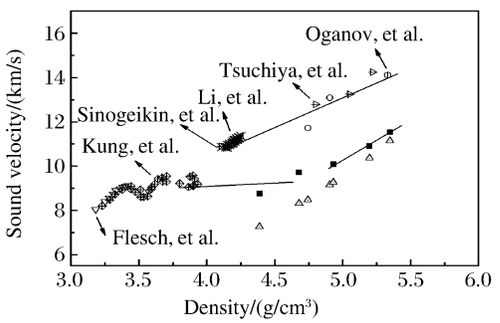


图 6 顽火辉石高压下的声速与密度关系

Fig. 6 The relationship between sound velocity and density of enstatite under high pressure

(1) 冲击压缩下的熔化相变分析

在图 6 中,空心三角形为我们由实验计算得到的体波声速;其它数据均为顽火辉石的纵波声速数据,其中实心方形和空心圆形代表我们由实验结果处理得到的纵波声速。若发生冲击熔化,则纵波声速 v_P 与体波声速 v_B 将会相等。然而,由图 6 可以看到,虽然实验测量的纵波声速 v_P 在 68～85 GPa 压力范围内发生了两次跳变,但是在 40～140 GPa 压力范围内,纵波声速仍然大于体波声速。因此,可以认为在整个实验温压条件下,并没有发生冲击熔化现象。

(2) 冲击压缩下(Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿的微结构相变

为了进一步对顽火辉石在高压下的相变信息做出分析,把 Flesch 等[15]、Kung 等[16]、Li 等[17]、Sinogeikin 等[18]以顽火辉石为样品和以(Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿为初始样品的静高压声速测量结果,以及 Tsuchiya 等[19]和 Oganov 等[20]分别采用第一性原理计算方法和基于密度泛函理论的从头算方法对(Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿在高压下声速的计算结果,与我们的实验结果做对比,进行讨论。

由图 6 可以看到,无论是 Li 等[17]在 9.2 GPa 压力、873 K 等温条件下测得的钙钛矿纵波声速,还是由第一性原理或者基于密度泛函理论从头算方法计算得到的纵波声速值,以及常压下钙钛矿的纵波声速,都与我们处理得到的 70～85 GPa 内的两个压力点(图 6 中的空心圆形)的纵波声速值落在同一条线上。由高温高压下的纵波声速与密度的关系可以推断,我们 70～85 GPa 压力范围内的两个实验点,代表着高压钙钛矿的属性。由此可以证明,在冲击压力达到 70 GPa 左右时,顽火辉石会完全转变成为其高压相——钙钛矿相。而在 68～70 GPa 压力范围内,纵波声速间断处的相对变化量约为 20%,这种差别不能用样品初始密度的不均匀来解释,根据我们对冲击压缩下顽火辉石的相变分析,(Mg,Fe)SiO_3在 68 GPa 冲击压力以下含有一定量的低压相(顽火辉石)成分。把顽火辉石的 v_P-ρ 线向较高压力方向外推,发现外推线与我们的低于 70 GPa 的两个压力点的纵波声速相交。这个结果预示,我们的两个低压点含有低压相顽火辉石的影响,应该是处于顽火辉石和钙钛矿的混合相区内。这就是声速在 68 GPa 压

力附近发生明显跳变的原因。因此在冲击压力低于 68 GPa 的区域内,(Mg,Fe)SiO_3 主要以低压相形式(顽火辉石)存在,但在这个区域的较高压力区(如 43～68 GPa),是包含着顽火辉石和钙钛矿的混合相区。当冲击压力大于 68 GPa 时,(Mg,Fe)SiO_3 完全进入其高压相——钙钛矿相区,与我们前面对冲击压缩下顽火辉石的相变分析结果是一致的。

另外,在高压钙钛矿相区,纵波声速在 83～85 GPa 压力范围有一个较大的负跳变(变化量为 30%),如图 6 所示,预示着可能有某种新相出现。在前面对冲击压缩下顽火辉石的相变分析中,依据 Hugoniot线虽然能够发现顽火辉石向钙钛矿的相变(Enstatite-Perovskite),但是在 83～85 GPa 压力范围,这种相变在 Hugoniot 线上显示得并不明显,而在声速测量中,这些很微小的变化能够很容易被探测到,再次说明,高压声速测量对物质相变的反映比 Hguoniot 压缩线更灵敏。85 GPa 压力以上纵波声速的负跳变只能代表钙钛矿一种新的结构相变,还需要更多的实验数据加以证实。实际上,Shim 等[21]通过静高压实验曾发现,(Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿在 1700 K、大约 88 GPa 压力处有一个因晶格结构畸变引起的结构相变。

(3) 对微结构相变的解释——铁的 3d 电子从高自旋态向低自旋态的相变

Badro 等[22]用同步辐射光源的非弹性 X 射线散射技术在 20～145 GPa 压力区间发现,在 70 GPa 压力处 Fe^{2+} 开始由高自旋态(High-Spin,HS)顺磁向低自旋态(Low-Spin,LS)抗磁转变,在 120 GPa 处完成了由高自旋态 HS 向低自旋态 LS 的转变,在 70～120 GPa 压力之间铁处于高自旋与低自旋的混合态。在(Mg,Fe)O 镁方铁矿和(Mg,Fe)SiO_3钙钛矿中同样观察到了 3d 电子的自旋配对相变。这种从高自旋态 HS 向低自旋态 LS 的变化将造成体积的变化,从而出现一个大约 6%的密度跳跃变化。由相变边界斜率的重合可以推断,与冲击压缩下在 83～85 GPa 压力之间声速软化对应的相变是 Fe^{2+} 中电子自旋相变,这种电子从 HS 向 LS 的相变会引起 Fe—O 键的缩短,从而使(Mg,Fe)SiO_3 的可压缩性变大。但是,这种电子自旋相变引起的晶格畸变并不改变(Mg,Fe)SiO_3 的晶体结构。

2.3　钙钛矿(Mg,Fe)SiO_3 的状态方程

2.3.1　钙钛矿($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 的 Grüneisen 参数

从 Grüneisen 参数 γ 的定义 $\gamma(V)=V(\partial p/\partial E)_V$ 出发(其中 E 是内能),通过把我们的 Hugoniot 数据和 McQueen 等人的数据进行比较,计算得到了一套 Grüneisen 参数 γ;同样,通过比较我们的 Hugoniot 数据与 Watt 和 Ahrens 的数据,获得了另一套 Grüneisen 参数 γ。结果显示 $\ln\gamma$ 和 $\ln(\rho_0/\rho)$之间呈线性关系,把数据用最小二乘法以 $\gamma=\gamma_0(\rho_0/\rho)^q$ 形式拟合,得到 (Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿的 $\gamma_0=1.82(2)$,$q=1.64(1)$,这里取 $\rho_0=4.19$ g/cm^3。这里得到的($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 的 Grüneisen 参数 γ 值完全是由沿 Hugoniot 线的实验数据直接导出的。

2.3.2　钙钛矿的零压体积模量 K_{0S}及其对压力的一阶偏导数 K'_{0S}

使用上面给出的 γ 以及取 $\rho_0=4.19$ g/cm^3,通过三阶欧拉有限应变(Birch-Murnaghan)状态方程,我们由冲击波数据导出了零压等熵体积模量 $K_{0S}=259.6(9)$ GPa及其对压力的一阶偏导数 $K'_{0S}=4.20(5)$。这一数据和前人从冲击波实验数据以及静高压实验数据导出的(Mg,Fe)SiO_3 的 K_{0S} 和 K'_{0S} 值基本一致。

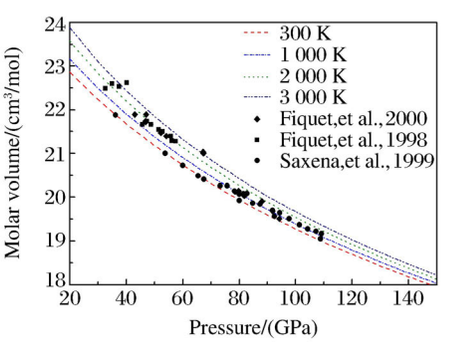


图 7　不同温度下等温线计算结果与实验结果的对比

Fig. 7　Comparing the calculated results with the experimental results under different temperatures

2.3.3　($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 钙钛矿的热状态方程

由我们的冲击压缩实验得到的($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 钙钛矿的状态方程参数为 $\rho_0=4.19$ g/cm^3,$K_{0S}=259.6$ GPa,$K'_{0S}=4.20$,$\gamma_0=1.82$ 和 $q=1.64$,可以给出其 p-V-T 热状态方程。在德拜温度 $\Theta_D=1094$ K时,图 7 给出了我们的热状态方程计算结果与 Fiquet[23-24]、Saxena[25]等静高压实验测量结果的比较,对比结果表明,动高压数据与静高压数据之间具有很好的一致性。

2.4 钙钛矿(Mg,Fe)SiO_3 高压物性和状态方程的从头算模拟

在实验研究的同时,我们还开展了 (Mg,Fe)SiO_3 钙钛矿高温高压物性的从头算模拟研究和理论研究,具体内容请参见文献[26-31]。

3 冲击压缩下 MgO-FeO 体系的相变与状态方程

镁方铁矿(Mg,Fe)O 被认为是下地幔的第 2 主要组分,在常态下具有简单 NaCl 型结构(B1 相)。近年来的一些研究发现,镁方铁矿(Mg,Fe)O 在高温高压下的物理化学性质有重要的变化,因而对镁方铁矿高温高压性质的进一步研究受到了人们的重视。

3.1 冲击压缩下 MgO 的相变[32-34]

低压下 MgO 具有简单的 NaCl(B1)结构,经常用作第一性原理计算的模型材料。由于 MgO 在地球物理研究中的重要地位,人们已经分别采用静高压和动高压实验技术广泛地研究了它的高温高压性质。NaCl(B1)结构的 MgO 在常温下至少到 227 GPa 压力还是稳定的[35],这与理论计算的预测结果是一致的。从静高压实验的原位 X 射线衍射、高压下的弹性测量、160 GPa 下的冲击压缩实验以及第一性原理计算和分子动力学模拟得到的 p-V-T 性质具有很好的一致性。但理论预测的 MgO 熔化线与高压下的实验测量结果之间却有很大的分歧,有证据表明这是由于结构相变所致。

3.1.1 单晶 MgO 新的冲击压缩实验

我们测量了单晶 MgO 在 114 和 192 GPa 冲击压缩下的 Hugoniot 数据。单晶 MgO 的冲击波速度-粒子速度数据见图 8,可见粒子速度在 4 km/s 左右存在拐点。用最小二乘法拟合得到 MgO 的 Hugoniot状态方程,粒子速度在 4 km/s 以下时有,$D=6.87(\pm0.07)+1.26(\pm0.02)u_p$,粒子速度在 4 km/s 以上时,$D=8.46(\pm0.39)+0.94(\pm0.09)u_p$。同时在图 8 中给出了 Marsh[36] 和 Vassiliou 等[37]以单晶 MgO 为初始样品的冲击波数据,以及 Duffy 和 Ahrens[38]以低孔隙度多晶 MgO 为初始样品的冲击波数据。

图 9 描述了 MgO 在 56～200 GPa 冲击压力范围内 Hugoniot 压力和体积比的关系。由图 9 可见,在(170±10)GPa 压力处明显存在体积不连续,表明 MgO 在冲击压缩下可能发生了相变,MgO 在相变处的体积增加了 1.9%,由 $dT/dp=dV/dS$ 可知,该相变具有正的 Clapeyron 斜率。

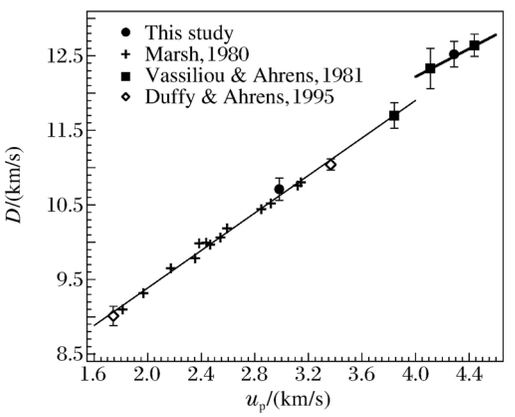


图 8 MgO 冲击波速度(D)和粒子速度(u_p)的关系

Fig. 8 The relationship between shock wave velocity (D) and particle velocity (u_p) of MgO

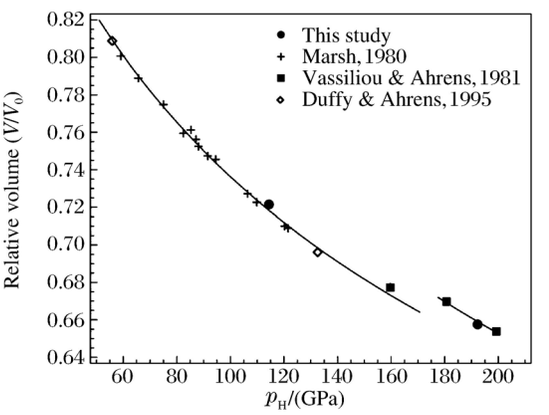


图 9 MgO Hugoniot 压力(p_H) 和体积比(V/V_0) 的关系

Fig. 9 The relationship between Hugoniot pressure (p_H) and relative volume (V/V_0) of MgO

3.1.2 高温高压下 MgO 的新相——NiAs(B8)相

图 10 给出了通过实验测量得到的 MgO 的冲击温度和熔化温度,同时给出了 γ_0 分别为 1.52 和 1.62 时计算得到的 Hugoniot 温度。对应于 Hugoniot p_H-V/V_0 线拐点的压力(170 GPa),冲击温度在 2 870 K ($\gamma_0=1.52$) 到 3 060 K ($\gamma_0=1.62$)之间变化。这个温度大大低于实验测量的熔化温度,因此导致 Hugoniot p_H-V/V_0 线不连续的原因不可能是冲击熔化(参见图 10)。我们倾向于认为 Hugoniot p_H-V/V_0线出现的拐点是由 MgO 在高温高压下的固－固相变所引起的。到目前,AB 型离子化合物可

能具有的晶体结构有 B1 相(NaCl)、B2 相(CsCl)、B4 相(Wurtzite)和 B8 相(NiAs)。但 B1－B4 相变对应较大的体积变化,比如,ZnO 发生 B4－B1 相变时,体积变化了16.7%,与 MgO 相类似。因此我们认为,MgO 的高温相最可能是 B8 相,与相变前后体积增加 1.9% 的特征一致。MgO 的B4 相和 B8 相在高温高压下的相对稳定性需要分别从实验和理论角度进行进一步研究。在 170 GPa 发现速度和压力不连续,其对应的温度分别是以 $\gamma_0=1.52$ 计算得到的2 870 K(细线),和以 $\gamma_0=1.62$ 计算得到的3 060 K(粗线)。图 10 中实心菱形是实验测量的 Hugoniot 温度,点线代表从立方体 B1 相到高温相(可能是 B8 结构)的估计相边界,空心圆和虚线分别代表实验测量的熔化温度以及推导的熔化线;B1 相的计算熔化温度由一系列实线表示,明显高于实验熔化线。

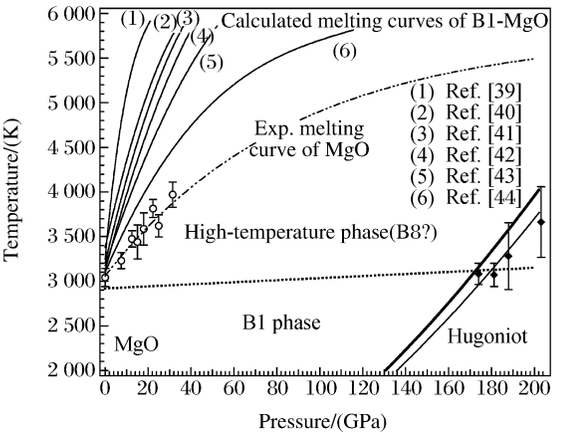


图 10　MgO 的相图

Fig. 10　The phase diagram of MgO

我们认为 MgO 的高温高压相在 3 000 K 以上到熔化之前的温度区域内是稳定的 (图 10)。因此,MgO 应该从这个高温相(很可能是 B8 相)发生熔化,而不是以前认为的 B1 相。如果这一点被进一步证实,那么即可以解释理论预测熔化温度比实验测量熔化温度高很多的矛盾。之前,Aguado 和 Madden[45]模拟了 MgO 在 Wurtzite(B4)结构发生熔化的温度,其结果和实验测量值有很好的一致性。

3.1.3　高温高压下 MgO NiAs(B8)相稳定性的第一性原理计算

为了对上述推论进行验证,直到 200 GPa 压力范围,我们通过基于局域密度近似的第一性原理方法,模拟考察了 MgO 在 B1 相(NaCl)、B2 相(CsCl)、B4 相(Wurtzite)和 B8 相(NiAs) 4 种不同结构下的相对稳定性。结构优化采用基于局域密度近似(LDA)的密度泛函理论第一性原理计算,采用 CA-PZ 描述交换相关势,计算结果主要用于预测简单氧化物在高温高压下的相变,可能有 B1 相(NaCl)、B2 相(CsCl)、B4 相(Wurtzite)和 B8 相(NiAs) 4 种结构。价电子与核的相互作用由超软赝势描述,Kohn-Sham 轨道用平面波展开,截断能为 500 eV。k 空间积分在 2×2×2 的 Monkhorst-Pack 网格上进行。

对 MgO 在 B1(NaCl)、B2(CsCl)、B4(Wurtzite)和 B8(NiAs)结构下的焓-压力和压力-体积关系进行了模拟计算。前人的第一性原理计算结果表明[46],B1(NaCl)－B2(CsCl)的相变压力发生在 400 GPa,把我们的计算数据进行外推,得到了一致的结果。由于实验达到这样的极限高压存在一定的难度,所以还没能从实验上证实 MgO 这一高压相的存在。

尽管 B8 相相对于 B1 相依然不稳定,但焓-压力关系的趋势表明,在负压－20 GPa 以下,B8 相可能比 B1 相更稳定,而且两者的能量差在整个压力范围内都非常接近,并随负压的增大而减小,预示在高温下 B1 相可能发生向 B8 相的相转变。在 0 GPa,MgO 在 B1 结构下的体积比 B8 结构的小 1.3%,与冲击波实验结果分析到在 170 GPa 和 3 000 K 条件下的体积不连续(1.9%)基本一致。在－20 GPa 压力下,B1 和 B8 结构的体积差达到 2.3%。

冲击波实验表明,FeO 在 Hugoniot 压强 70 GPa 发生了从 B1(NaCl)结构到 B8(NiAs)结构的相变,而在常温条件下加压到 120 GPa 的静高压实验中并没有观察到这个高压致密相的相变。但 Fei 和 Mao[47]在高压同时高温的条件下,首次在 X 射线衍射原位测量实验中发现了 FeO 具有 NiAs 型六角密堆积的新结构。因此证实了氧化物的 B1(NaCl)－B8(NiAs)相变通常是在高温同时高压的条件下才发生的相变,与我们的计算模拟结果一致。结合我们的实验和计算推断,高压下 MgO 在熔化前存在新的稳定高温相(NiAs 结构),即 MgO 在熔化之前发生了固-固结构相变,这一相变可能是以 NaCl (B1)立方体结构为初始结构的理论熔化线比实验熔化温度高得多的原因。

3.2　高温高压下镁方铁矿(Mg,Fe)O 的相变[32]

镁方铁矿(Mg,Fe)O 被认为是地球下地幔含量第 2 丰富的组分。(Mg,Fe)O 在常温常压下是

B1 相(NaCl 型),目前分别通过静高压 X 射线衍射、弹性性质测量和冲击波动高压压缩技术研究了其 p-V-T 性质,没有观测到任何结构相变。但最近的研究却表明,(Mg,Fe)O 在 86 GPa 和 1000 K 的温压条件下可能分解成富含铁和富含镁的组分。另外,从实验测量得到多晶 $(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$ 的 p-V Hugoniot 线发现:在 120 GPa 左右其体积增加 1%～3%,与 MgO 的相变特征一致(见 3.1 节)。而在常温实验中,(Mg,Fe)O中的 Fe^{2+} 在 60～70 GPa 压力范围内发生了从高自旋向低自旋的转变,使其在高温高压的物理性质更加复杂 。

3.2.1 B1 相(Mg,Fe)O 的冲击压缩性质

我们通过还原 Fe_2O_3 和 MgO 混合物中的 Fe^{3+} 得到 $(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$ 和 $(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$ 粉末,然后在活塞圆筒压机中加压加温制成实验所需要的低孔隙度多晶(Mg,Fe)O样品,进行冲击波实验。图 11 示出了 NaCl(B1)结构的(Mg,Fe)O 在冲击压缩下的压力-相对体积关系,其中包含了我们新的(Mg,Fe)O 实验数据。如图 11所示,在100 GPa以下,经孔隙度修正后(Mg,Fe)O和 FeO 的实验数据都基本落在 MgO 的 Hugoniot 线上。特别是,我们分别用 $(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$和$(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$作初始样品得到的实验数据,由于冲击压力几乎相等,因此两个数据点在压力-相对体积图上基本重合,表明不同 FeO 含量的 B1 相(NaCl 型)(Mg,Fe)O具有相似的压缩行为,即 FeO 含量对 B1 相(Mg,Fe)O 的冲击压缩行为没有可觉察的影响。

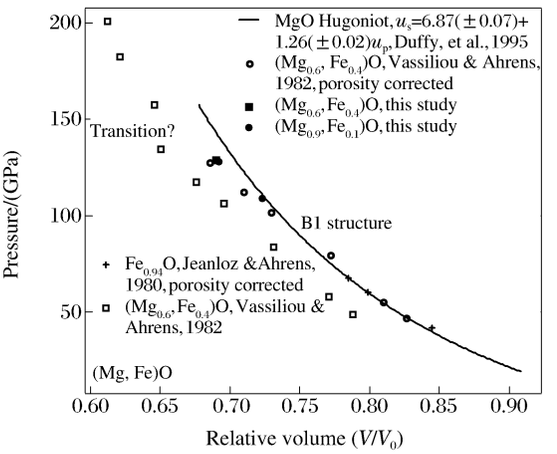


图 11 (Mg,Fe)O 压力与相对体积的关系

Fig. 11 The relationship between pressure and relative volume of (Mg,Fe)O

3.2.2 高温高压下(Mg,Fe)O 的自旋相变

我们发现,在 100～120 GPa 的压力区间,(Mg,Fe)O 的数据渐渐偏离了 MgO 的 Hugoniot 线。究其原因,可能是(Mg,Fe)O 的自旋相变对其压缩性质产生了影响,可见(Mg,Fe)O 中的铁从低自旋向高自旋的转变使样品变得更加致密,估计体积变化约为 2%。Speziale 等人[48]用 Mössbauer 光谱确定了不同组分的(Mg,Fe)O 中的 Fe^{2+} 在下地幔压力条件下发生从高自旋到低自旋的转变,高分辨率的 X 射线衍射测量得到,自旋相变导致 4%～5%的体积变化,而且体积变化和含铁量的多少有关系。Lin 等人[49]的研究结果表明,铁的自旋相变对体积的影响很小,其变化估计在 1%～2%。Badro 等人[50]在常温的 DAC 实验中,测得 $(Mg_{0.83},Fe_{0.17})O$ 中的铁在 60～70 GPa 压力范围内发生从高自旋到低自旋的转变。考虑到在常温条件下,静高压下发生的自旋相变发生在较低压力,我们推断冲击波实验产生的高温使(Mg,Fe)O 的自旋相变可能发生在更高的压力范围(100～120 GPa)。

3.3 MgO-FeO 的高温高压相图[51]

结合前人测量的多晶 $(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$ 的冲击 Hugoniot 线发现,在 140 GPa (孔隙度修正后的压力为 120 GPa)左右,体积约增加 1%～3%,见图 11(空心正方形),与 MgO 的相变特征一致。前人实验已经证实,FeO 在冲击压缩到 70 GPa 时发生从立方体结构的 B1 相 (NaCl 型)向六角密堆积结构的 B8 相(NiAs 型)的结构相变,我们推测镁方铁矿(Mg,Fe)O 在下地幔底部的温度压力条件下,应该发生与 FeO 同样的相变。

原位 X 射线衍射实验证实了 FeO 在 900 K 和 96 GPa 的温度压力条件下确有从 NaCl 结构(B1)到 NiAs 结构(B8)的相变。静高压实验也证明,FeO 的 NiAs 型六角密堆积(B8)结构只有在高温高压同时存在的条件下才能存在。而在冲击波实验中,这个相变发生在 70 GPa 左右,对应的密度约增加 4%。结合上文数据以及前人的数据,揭示了沿 MgO 的 p-V Hugoniot 线在(170±10)GPa 存在体积不连续。这一压力点对应的冲击温度为(3000±400)K。而 MgO 在常温、高达 227 GPa 压力下都是稳定的,表明 MgO 的新相应是高温高压相,与(Mg,Fe)O 的情况相类似。我们认为 MgO 和 FeO 相变后的结构同是

NiAs(B8)结构,而它们在相变前、后分别伴随有体积的增加和减小,究其原因,Mg 和 Fe 原子的大小差异导致了 MgO 和 FeO 在 B1 相和 B8 相对应的体积差不同。在分析不同 FeO 含量的$(Mg_x,Fe_{1-x})O$(x=1,0.6,0.9,0)冲击波数据的基础上,我们认为随 FeO 含量的减少,$(Mg_x,Fe_{1-x})O$发生从 NaCl(B1)到 NiAs(B8)结构相变的压力和温度越高。

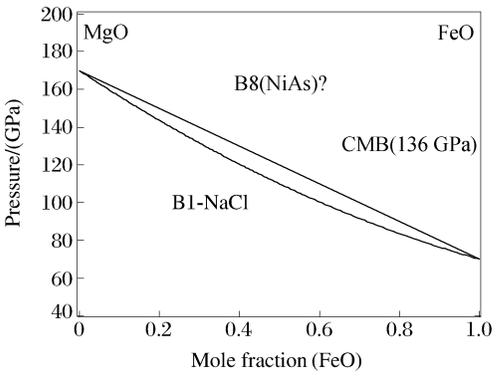


图 12　MgO-FeO 的高温高压相图

Fig. 12　Phase diagram of MgO-FeO under high pressure and high temperature

在常态下,MgO 和 FeO 都是 NaCl(B1)结构。MgO 和 FeO 的不同步高温高压相变使得 MgO-FeO 体系的高温高压相图变得更复杂。把上述$(Mg_x,Fe_{1-x})O$的相变数据推广到整个 MgO-FeO 体系,MgO 的高温高压相解释为 B8(NiAs)结构(见上文),已知 FeO 的相变压力,我们建立了 MgO-FeO 的高温高压相图(图 12),由图 12 可见,$(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$在 130 GPa 左右发生相变,与冲击波实验观测到的相变压力基本一致。

为了证实(Mg,Fe)O 存在从 NaCl(B1)到 NiAs(B8)的结构相变,需要进一步开展 X 射线衍射实验,重点解决在高温同时高压的条件下加热持续稳定的问题,并需扩大实验的温度压力范围。

4　下地幔矿物学模型

4.1　下地幔可能的矿物学组成[26]

把我们得到的$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$的状态方程数据和高压声速数据不经过外推,与 PREM 的密度和声速(v_P,v_S 或地震参数 Φ)剖面做对比。考虑混合体系平均性质的 Reuss-Voigt-Hill (RHV)平均后,建立了能同时满足地震学的 PREM(密度、波速)约束的全新的下地幔矿物学模型(图 13):(1) 以钙钛矿$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$-Pv 为主要成分(不低于 70%);(2) 在下地幔中部约 1 771 km 深处,存在一个化学分界面;(3) 在该分界面以上,斯石英SiO_2(St)是主要的少量成分,在下地幔顶部含量最高(小于 30%),且含量随深度增加而逐渐减少,在约1 771 km深处降为最低(不排除零含量);(4) 在该分界面以下,方镁铁矿$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})O$(Mw)是主要的少量成分,在约 1 771 km 深处,方镁铁矿(Mw)的含量最低(不排除零含量),且含量随深度增加而逐渐增加,在下地幔底部含量最高(小于 20%)。显然,新矿物学模型具有如下特点:下地幔径向组分是不均匀的,在下地幔中部约(1 771±100)km 深处存在一个化学界面,下地幔整体上呈地幔岩性质。

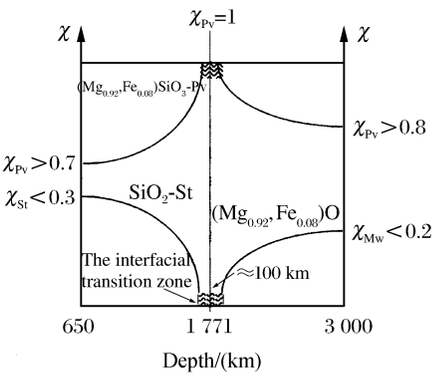


图 13　新的下地幔矿物学模型

Fig. 13　A new model of mantle mineralogy

这一全新的下地幔矿物学模型,不仅可以包容以往的模型,而且比以往的模型更具有合理性,特别是关于在下地幔中部约 1 771 km 深处存在一个化学界面的大胆构想和推断,被后来很多地球物理和地球化学观测证据所支持。当然,这个模型还是初步的,需要进一步完善和细化,这方面的工作正在继续。

4.2　下地幔地震波速的径向不连续界面的解释[26]

(1) 670 km 的地震波速度不连续界面

单一的矿物相变不能很好地符合 410～670 km 之间过渡带的精细波速结构,还需要化学组分的变化。因此,过渡带既是一个矿物相变界面,同时也是一个化学组分的不连续界面,上、下地幔化学分层。

(2) 1 700～2 000 km 的地震波速度不连续界面

既是一个矿物相变界面，同时也可能是一个化学组分的不连续界面。下地幔上、下两半部化学分层，使下地幔上、下两半部分层对流成为可能。

(3) D″区

D″区地震波速的剧烈异常是该区域后钙钛矿相的出现、化学不均匀和下地幔底部物质的部分熔融(热不均匀)共同作用的结果。

5 铁的高压熔化线

地核由一个固态内核和一个液态外核构成，外核(136～330 GPa)除铁外还有少量(10%)的轻元素，内核(330～360 GPa)基本是纯铁[52-54]。内、外地核界面(ICB)的压力是 330 GPa，因此，获得铁的高压熔化曲线就可以推断出内、外地核界面的温度，从而进一步推断出内、外地核中的温度剖面，这对于研究地球的起源和演化、地球内部的物质和能量交换、地磁场起源、地球动力学等是必不可少的。

关于铁的高压熔化曲线研究早在 20 世纪 70 年代就引起国际的普遍关注，但由于高压熔化行为是一个复杂的物理过程，理论研究和实验测量都很困难，至今还存在着长期未能澄清的问题，即用冲击压缩方法测量到的 200 GPa 以上 ε-铁的熔化线[54-57]比用金刚石压砧(DAC)技术测量到的 100 GPa 以下的数据系统偏高[58-61]，当外推至内/外地核界面压力 330 GPa 时，二者数据间有一倍的差距：静高压的温度数据在 4 500 K 以下，而动高压数据在 7 000 K 左右。虽然最近在 DAC 实验中使用 X 射线衍射和双面激光加热技术克服了样品内温度梯度过大等不足，但与冲击压缩数据之间的偏差仍然存在[57]。图 14 示出了各种实验结果，其中 200 GPa 以上为冲击压缩方法测量结果，200 GPa 以下为 DAC 测量结果。

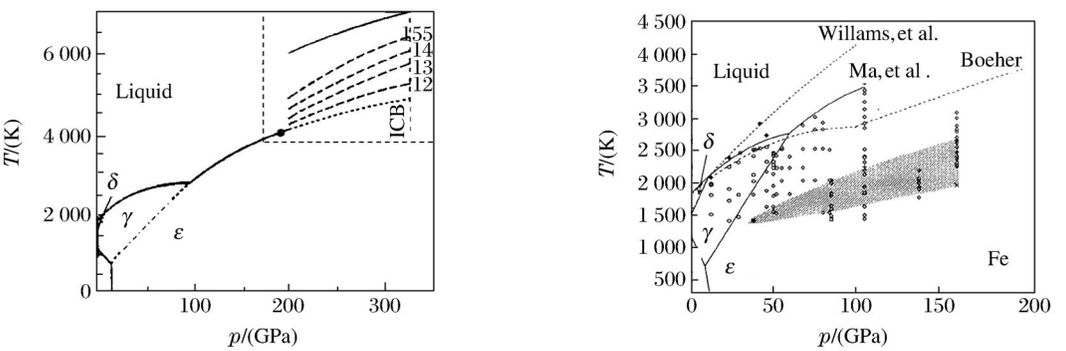


图 14 高压下铁的熔化温度实验测量数据

Fig. 14 Experimental data of the melting temperature of iron under high pressure

在静高压实验中，一般将微米级的铁样品放在 DAC 中，用激光对铁样品进行加热，用同步辐射 X 光测试技术判断样品是否进入液态，从而确定熔化温度。在动高压实验中，一般采用冲击加载方法测量铁在不同压力下的冲击温度，由冲击温度与压力曲线的变化趋势来确定铁的冲击熔化线。静高压测量得到的熔化温度在很大程度上依赖于样品表面的熔化，而动高压技术得到的是在冲击压缩下的熔化温度，如何从这两种实验数据出发，得到合理的铁的高压熔化温度，必须联系熔化的物理理论，分析实验手段对熔化温度的影响，并对数据进行修正。

5.1 铁的高压熔化线的过热熔化修正[62-65]

鉴于前人对铁的熔化线实验测量结果存在系统偏差，Chen 等人[66]利用多孔材料冲击温升效应高于密实材料的特性，直接测量较低压力区铁的熔化线，用于澄清静、动压测量数据之间的差异。李西军等[62-65]、Luo 等[67]依据晶格过热熔化的各向同性成核灾变理论，从常态下得到的过热熔化修正规律出发[68]，对通过 Hugoniot 声速测量确定的熔化温度做了 20%的修正，这在当时是国际上得到的最好的

结果。李西军等[62-65]首先通过多孔铁声速测量,确定 $p_H<200$ GPa 区域铁的动高压熔化点数据(p_M,T_M),然后对数据进行过热熔化修正,这一物理思想如图 15 所示。

李西军等[62-65]在 102～177 GPa 压力内测量了多孔铁($\rho_{00}=6.904$ g/cm^3)的 Hugoniot 声速,结果显示,大约到 122 GPa,多孔铁仍然具有固体性质,所测得的声速是纵波声速;大约从 156 GPa 开始,多孔铁进入完全熔化区,所测声速为体声速,可以将这一密度多孔铁的冲击熔化压力限定在 122～156 GPa 范围内。然后,用金属样品发生熔化情况下的界面温度模型,采用模型计算和实验测量相结合的方法,借助多孔铁样品,确定了铁的两个熔化温度,它们分别是(171.4 GPa,5 551～5 726 K)和(98 GPa,4 470～4 611 K),两个点基本落在前人用冲击波法测得的铁的高压熔化线向低压方向的外推线上,证实在 200 GPa压力下,动高压和静高压数据之间存在系统偏差。

对静高压熔化数据进行表面预熔化理论修正,对动高压熔化数据进行各向同性成核熔化理论修正,修正后二者符合很好,见图 16。

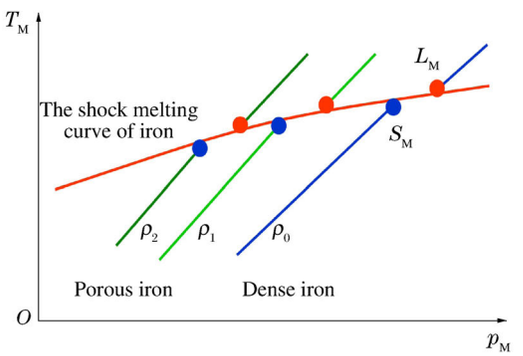


图 15　铁的冲击熔化线

Fig. 15　Shock melting curves of iron

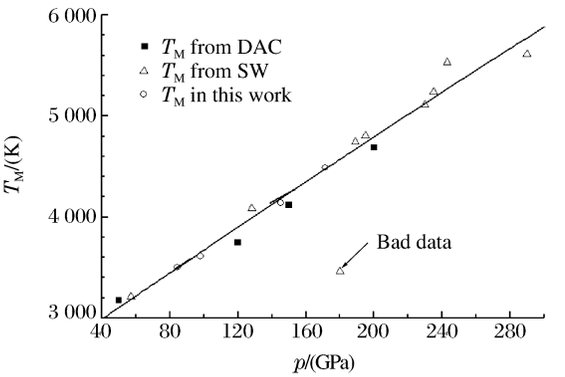


图 16　熔化温度随压强的变化

Fig. 16　The melting temperature varies with the pressure

5.2　铁的高压平衡熔化温度的热力学方法

尽管过热熔化修正可以使动、静高压熔化数据基本一致,但其基于对常态下的规律进行修正,在物理上仍然很粗糙。黄海军等提出了新的根据能量平衡原理直接计算平衡熔化温度的热力学方法[69-71],见图 17,图中非平衡态(过热)冲击温度的变化路径是 $abe'ed$,平衡态冲击温度的变化路径是 $abed$。这一方法的优势在于,实验确定平衡熔点位置 L_M 的(p_m,V_m,E_m)之后,根据液体金属物态方程的 Grover 模型和物质的熔化熵增量,可以直接计算平衡熔化温度,其中铁的 Grüneisen 系数的合理取值是计算准确与否的关键。

计算了初始密度分别为 7.856、6.894、6.285 g/cm^3 铁的平衡熔化温度,并与过热熔化温度做了对比,见图 18。把计算得到的平衡熔化温度用Lindemann定律外推,动、静高压熔化温度符合得很好,见图 19。

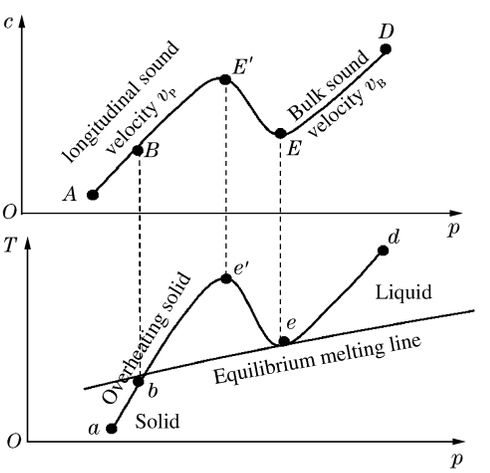


图 17　声速与平衡态熔化和非平衡态熔化关系原理图

Fig. 17　Schematic diagram of the relationship between sound velocities and the melting of equilibrium and non-equilibrium melting

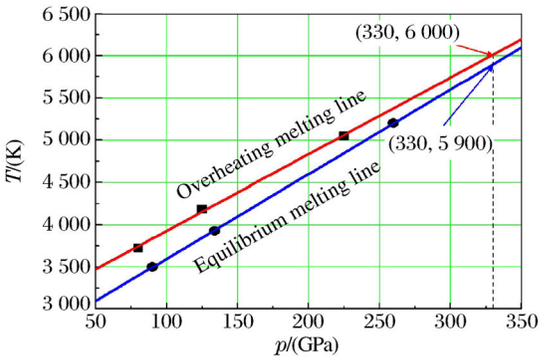


图 18 平衡熔化线与过热熔化线的比较

Fig. 18 Comparison of equilibrium melting and overheating melting line

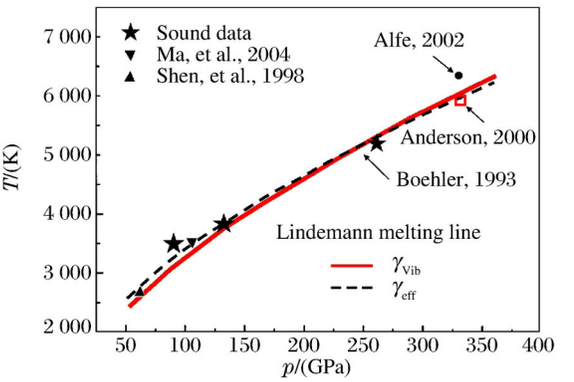


图 19 动、静高压熔化温度的比较

Fig. 19 Comparison of melting temperature under dynamic high pressure and static high pressure

5.3 地核内的温度剖面[65,69-71]

根据地核界面的温度和内地核的绝热压缩假定，可确定内核的纵向温度分布：$T = T_{S0}(\rho/\rho_0)^{\gamma}$，其中，$T_{S0}$为内外核界面(ICB)的温度，$\rho_0$ 为 ICB 处的密度。由于 ρ 由 PREM 给出，故内地核的温度分布主要取决于 γ 和 T_{S0}。

前面提到，铁在 330 GPa 的熔化温度约这 5 930 K，考虑到轻元素对熔化温度的影响，内、外地核界面(ICB)处的温度是 T_{ICB}=5 350(150)K，地心处的温度 T_{COC}=5 500(150)K，核幔边界地核一侧的温度 T_{CMB}= 3 750(150)K，见图 20。

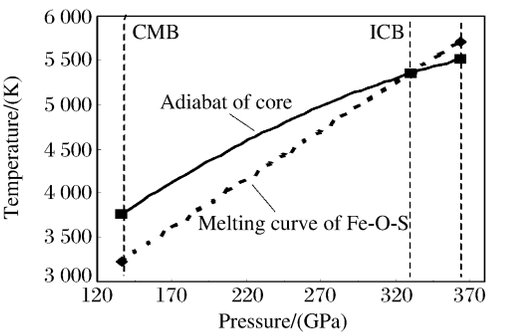


图 20 地核的温度剖面

Fig. 20 The temperature profile of the Earth's core

6 外地核中的轻元素

液体外地核围绕内核运动及与下地幔相互作用，是地球板块运动的动力源，是地磁场的发源地，对理解地球动力学有重要意义。通常把处于地球外核压力和温度状态下的纯铁的密度 ρ_{Fe} 与地震波数据确定的地球外核的密度 ρ_{core} 相比较，用 $(\rho_{Fe}-\rho_{core})/\rho_{core}$ (也称为外地核的质量亏损)来衡量轻元素的含量。外地核中轻元素的总含量在 10%左右，轻元素的种类和比分的限定是高温高压下外地核研究的重点和热点。

人们对外地核中的轻元素进行了大量研究[71-77]，地核中的轻元素须同时满足 3 条标准：(1) 在宇宙中的含量很高；(2) 在地球外核的条件下，必须能够充分溶解到铁-镍合金中；(3) 在低压熔化时，这种元素必须有很强的分离性，才能从硅酸盐溶液中分离出来进入液态铁中。满足这样标准的轻元素主要是氧和硫。Alfè 等[72]给出的理论计算结果，其氧和硫的含量(质量分数)分别为 2.5%和 6.3%。

6.1 轻元素对 Hugoniot 线的影响

黄海军等[78]对 Fe、O、S 质量分数分别为 90.12%、7.98%、1.9%的 Fe、FeO、FeS 混合物(以下简称 Fe-O-S 样品)，在 50～210 GPa 压力内测量了初始密度 ρ_0 为 6.69 g/cm^3 的 Hugoniot 线，通过对比发现，对于 Fe-O-S 体系，用体积叠加原理计算得到的 Hugoniot 线与实验结果符合得很好，见图 21，为与 PREM 的密度对比限定轻元素提供了基础。

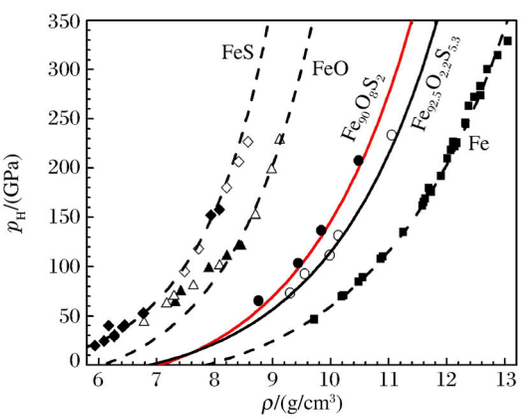


图 21 Fe-O-S 体系的 Hugoniot 压力-密度关系

Fig. 21 Hugoniot pressure-density relation of the Fe-O-S system

6.2　轻元素对声速和熔化温度的影响

黄海军等[79]对上述 Fe-O-S 样品在 106～232 GPa 压力范围内测量了 Hugoniot 声速,分析了轻元素对 Fe-O-S 体系声速的影响,见图 22。声速数据表明,在 167 GPa 压力下 Fe-O-S 样品发生了完全熔化。由直接计算平衡熔化温度的热力学方法确定这一压力下的熔化温度为 3830 K,用 Lindemann 定律外推到 50～330 GPa 压力范围,从而获得了 Fe-O-S 材料的高压熔化线,给出在 330 GPa(ICB)下 Fe-O-S 材料的熔化温度是 5400 K,由"5 节"可知铁在 330 GPa 的熔化温度是 5930 K,因而轻元素使铁在 ICB 的熔化温度降低了 600 K,进而给出了轻元素对 Fe-O-S 体系熔化温度的影响,见图 23。这为与 PREM 的声速对比限定轻元素提供了基础。

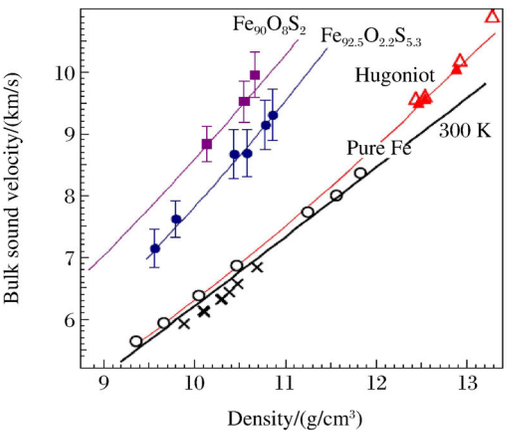


图 22　轻元素对 Fe-O-S 体系声速的影响

Fig. 22　Effect of light elements on Fe-O-S system sound velocity

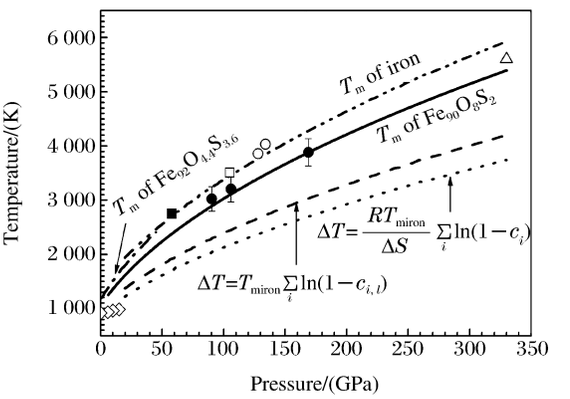


图 23　Fe-O-S 体系和 Fe 熔化温度的比较

Fig. 23　A comparison between the melting temperatures for Fe-O-S systems and Fe

6.3　外地核中轻元素的限定[80]

得知轻元素对 Fe-O-S 体系密度、声速和熔化线的影响,就可通过与 PREM 的对比来限定外地核中的轻元素比分。我们对富氧体系 $Fe_{90}O_8S_2$、贫氧体系 $Fe_{90}O_{0.5}S_{9.5}$ 和一般体系 $Fe_{92.5}O_{2.2}S_{5.3}$ 3 种情况做了对比分析,结果如图 24 所示。通过对比说明,在外地核中氧元素不超过 2.5%,即地核处于氧亏损(还原)状态。Nature 和 Science 同期刊发的评述文章认为,这一研究有两个重要结论:(1) 地核处于氧亏损(还原)状态,改写了以往人们认为地核处于氧化状态的认识;(2) 为最终确定地核中轻元素的种类和比分提供了有效手段和方法,让人们看到了解决这一问题的曙光,是 60 年来的重大进展。

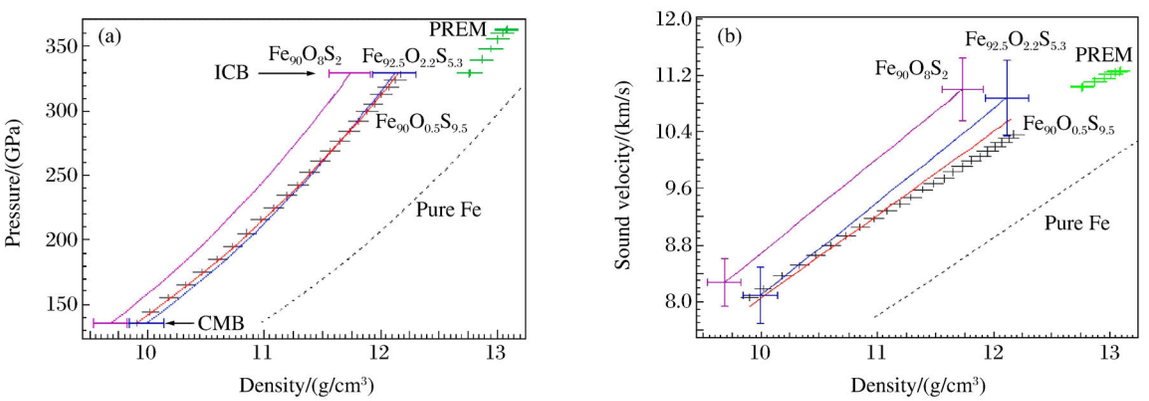


图 24　$Fe_{90}O_8S_2$、$Fe_{90}O_{0.5}S_{9.5}$、$Fe_{92.5}O_{2.2}S_{5.3}$ 体系 PREM 模型压力、声速与密度关系的比较

Fig. 24　The pressure and sound velocities for $Fe_{90}O_8S_2$, $Fe_{90}O_{0.5}S_{9.5}$, $Fe_{92.5}O_{2.2}S_{5.3}$ compared with PREM model vs. densities

7 地外物体撞击地球效应与对策

2013 年 2 月 15 日，当太阳在乌拉尔山脉刚刚升起的时候，一颗直径为 17～20 m、重量约为 1.1 万吨的小行星，以 18.6 km/s 的速度撞击地球大气层，在距离地面约 20 km 的高度解体，产生超过 44 万吨 TNT 当量的爆炸[80]，最终坠落在俄罗斯车里雅宾斯克州，数以千计的人员受伤。这次撞击事件是自 1908 年通古斯事件[81]以来最严重的一次地外天体撞击地球事件，把人们的视线再次引向了地外物体撞击效益与防御策略。

7.1 近地物体分布情况及其对人类的威胁

地球处于众多小行星的包围之中，这些小行星和彗星（统称为近地物体：Near Earth Object，NEO）对地球有潜在的撞击风险，联合国外空委科技小组委员会设有近地物体专门工作组开展相关研究。截止 2013 年 1 月 15 号，发现的近地小行星（Near Earth Asteroid，NEA）共有 9 648 个。

科学家将直径 140 m 以上、最近距离近于 18.5 个地月距离（大约 700 万公里）的小行星称为“潜在威胁小行星”，到目前为止共发现有 1 354 颗。更小的小行星近距离飞掠地球就更常见了，据计算，地球每天会“接收到”约 80 吨的地外太空物质，小汽车大小的小天体落入地球的频率约为每月一次。2012 年 5 月，美国国家航空航天局（NASA）就曾警告约有 4 700 颗小行星可能对地球产生威胁，其中一颗一旦撞上地球，会对至少一个城市大的范围造成毁灭性打击。联合国外空委科技小组委员会把地外物体撞击地球排在导致人类灾难性灭绝的前 4 位。

7.2 近地物体撞击地球效应研究

1980 年，Alvarez 等[82]提出了 K-T 界线小行星撞击事件导致恐龙等生物大规模灭绝的假说：即 6 500 万年前一个直径为 10 km 的小行星以 20 km/s 的速度撞击地球（K-T 界线事件），导致地球上 95％的海洋生物和 75％的陆地生物灭绝。这一事件结束了爬行动物最后的地质时代（白垩系，记为 K），开始进入了现在的哺乳动物时代（第三系，记为 T），并最终导致人类的出现。2013 年这一假说得到证实。

墨西哥尤卡坦半岛的 Chicxulub 碰撞构造即为此次小行星碰撞事件的冲击坑[83]。Chicxulub 构造在近地表 3 km 的剖面范围内含有大量的碳酸钙和硫酸钙（主要赋存在一套灰岩、硬石膏白云岩-角砾岩、灰岩-白云岩及硬石膏-石膏层中），因而对这些矿物的冲击脱挥发分作用研究也日益活跃起来，以期获得对这次环境灾变事件的定量解释。Ahrens 等较为系统地研究了碳酸盐靶[83-84]、硫酸盐靶[85]在冲击压缩下的脱挥发分规律。他们由硫酸盐靶的冲击波实验结果，考虑尺度相似律后，估计在形成 Chicxulub陨石坑的过程中，冲击产生的硫的总量为 6×10^{15} g（碰撞物为小行星）到 2×10^{16} g（碰撞物为彗星），进而根据关于火山喷发中硫的总量与观测到的全球气温降低之间的经验关系式，估算出碰撞产生的硫使全球降温约 4～6 K，并在地球表面降下 40～150 g/m^2 的酸雨[85]。他们由碳酸盐靶冲击脱 CO_2 的实验结果，认为类似 Chicxulub 的陨石坑可以产生 5×10^{18}～2×10^{19} g 的 CO_2，温室效应将使全球在 10^4～10^5 年内变暖 2～10 K[83]。最后的结果很可能是 K-T 碰撞事件后几年内挥发性的 SO_2、SO_3 及 H_2SO_4 雾会导致全球气温降低 4～6 K，随后，这种降温会部分或全部被 CO_2 的温室效应所抵消，当硫酸雾从大气中分离以后，地球将进入一个持续数万年的温暖期，升温可达 10 K[83]。显然，硫酸盐的冲击脱挥发分作用的环境效应还不足以成为解释 K-T 绝灭事件的有效机制，可能还需考虑碰撞引发的地质活动（如地震、火山爆发等）及生物自身的演化规律等。

Ahrens 等[86]在 5～150 GPa 压力范围内测量了蛇纹石 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ 的 Hugoniot 状态方程，认为在下地幔条件下，蛇纹石中的结构水（－OH）有可能仍将稳定存在。对由冲击波实验得到的压力-密度曲线与地球的 PREM 模型进行比较，指出地幔中可能存在 0～3％（质量分数）左右的水，即地幔中可能有 0～8.8×10^{25} g的水，为地表海水总量的 0～63 倍。

龚自正等[87-88]研究了高岭石在冲击压缩下脱水的规律性，通过对其 Hugoniot 状态方程的测量和对冲击后回收产物的分析，给出了脱水反应程度与冲击压力的定量关系，建立了“高岭石/Al_2O_3＋SiO_2

+H_2O"的温度-压力相平衡图。通过该相图与线性地热线的交点推断:高岭石至少可在上地幔 50 km 深处,作为一种含水(—OH)矿物而稳定存在;或在俯冲板块中至少于 133 km 深处,作为一种含水(—OH)泥质沉积物的过渡相而存在。这类研究对模拟地外物体撞击地球引起含有挥发分(H_2O、—OH、CO_2、SO_2、CH_4 等)的矿物冲击脱挥发作用与全球变化的关系,定量分析地质历史时期导致地球环境灾变的小行星碰撞事件从而认识地质历史时期气候的变化规律,以及预测未来全球环境变化的趋势等都是极为有益的尝试。

7.3　近地物体撞击地球防御策略

目前,人们提出改变近地物体轨道的方法有两种:一种是瞬时改变近地物体的轨道,即用飞行器撞击,或在近地物体上使用弹头制造爆炸传递动量;二是长时间缓慢地向近地物体传递动量,改变其轨道。这两种技术各有其优缺点,根据近地物体可被观测的时间长短来选用不同的技术。对于提前几年甚至是几十年就能预测撞击地球的近地物体,可采用改变其轨道的方法,包含:(1) 动能撞击,(2) 拖船技术,(3) 母舰与拖船结合的技术,(4) 重力拖曳技术,(5) 激光驱动技术,(6) 太阳帆技术,(7) 质量驱动技术。对于不能及时发现的近地物体(通常这类物体尺寸较小,观测设备无法及时发现),可以采用两种办法予以规避:(1) 非核技术,即向不同轨道发射拦截器进行撞击,改变其轨道;(2) 核技术,即采用核武器爆炸改变其轨道。

在众多的防御方法中,应用前景最为广阔的是核技术和激光驱动技术,而冲击波物理在防御地外物体撞击地球效应和防御研究方面具有关键作用。

References:

[1] Dziewonski A M, Anderson D L. Preliminary reference Earth model [J]. Phys Earth Planet Inter, 1981, 25: 297-356.

[2] Trunin R F, Gonshakova V I, Simakov G V, et al. A study of rock under the high pressures and temperatures created by shock compression [J]. Lzv Acad Sci USSR Phys Solid Earth (Eng Trans), 1965, 8: 579-586.

[3] McQueen R G, Marsh S P, Fritz J N. Hugoniot equation of state of twelve rocks [J]. J Geophys Res, 1967, 72(20): 4999-5036.

[4] Watt J R, Ahrens T J. Shock wave equation of state of enstatite [J]. J Geophys Res, 1986, 91(B7): 7495-7503.

[5] Gong Z Z, Fei Y W, Dai F, et al. Equation of state and phase stability of mantle perovskite up to 140 GPa shock pressure and its geophysical implications [J]. Geophys Res Lett, 2004, 31(4): L04614.

[6] Yang J K, Gong Z Z, Deng L W, et al. Equation of state and phase transition of $(Mg_{0.92}, Fe_{0.08})SiO_3$ enstatite under shock compression and its geophysical implications [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(1): 45-54. (in Chinese)
杨金科,龚自正,邓力维,等. 顽火辉石$(Mg_{0.92}, Fe_{0.08})SiO_3$ 的冲击相变和高压状态方程及其地球物理意义 [J]. 高压物理学报, 2007, 21(1): 45-54.

[7] Akins J A, Luo S N, Asimow P D, et al. Shock-induced melting of $MgSiO_3$ perovskite and implications for melts in Earth's lowermost mantle [J]. Geophys Res Lett, 2004, 31(14): L14612.

[8] Zhang L, Gong Z Z, Liu H, et al. Stability of $(Mg, Fe)SiO_3$-perovskite at lower mantle pressure and temperature conditions [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(2): 170-176. (in Chinese)
张　莉,龚自正,刘　红,等. 下地幔温压下$(Mg, Fe)SiO_3$ 钙钛矿的相稳定性——对冲击回收样品的微观分析 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(2): 170-176.

[9] Zhang L. Stability and thermal equation of state of $(Mg, Fe)SiO_3$-perovskite at lower mantle conditions [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2004. (in Chinese)
张　莉. 下地幔温压条件下$(Mg, Fe)SiO_3$ 钙钛矿的相稳定性及热状态方程 [D]. 成都:西南交通大学, 2004.

[10] Zhang L, Gong Z Z, Fei Y W. Synthesis of large bulk $MgSiO_3$ perovskite and $(Mg, Fe)O$ ferropericlase at high-pressure and high-temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(4): 375-381. (in Chinese)
张　莉,龚自正,费英伟. 大块钙钛矿 $MgSiO_3$ 和镁方铁矿$(Mg, Fe)O$的高压合成 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(4): 375-381.

[11] Deng L W, Gong Z Z, Fei Y W. Direct shock wave loading of $MgSiO_3$ perovskite to lower mantle conditions and its equation of state [J]. Phys Earth Planet Inter, 2008, 170(3/4): 210-214.

[12] Deng L W. Equation of state of $MgSiO_3$ perovskite at lower mantle condition and Fe-S-C melting behaviour research with related geophysics implications [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2008. (in Chinese)
邓力维. $MgSiO_3$ 钙钛矿高温高压状态方程、Fe-S-C 熔化研究及相关地学意义 [D]. 成都:西南交通大学,2008.

[13] He L, Gong Z Z, Jing F Q. A strength softening phase transition observed in shocked $(Mg,Fe)SiO_3$ perovskite at about 83 GPa [J]. Chin Phys Lett, 2008, 25(1): 332-335.

[14] Yang J K. Sound velocity of $(Mg,Fe)SiO_3$-perovskite at high pressure and its stability and geophysical implications [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2008. (in Chinese)
杨金科. $(Mg,Fe)SiO_3$ 钙钛矿的高压声速和相稳定性及地球物理意义 [D]. 成都:西南交通大学,2008.

[15] Flesch L M, Li B S, Liebermann R C. Sound velocities of polycrystalline $MgSiO_3$-orthopyroxene to 10 GPa at room temperature [J]. Am Miner, 1998, 83: 444-450.

[16] Kung J, Li B S, Uchida T, et al. *In situ* measurements of sound velocities and densities across the orthopyroxene→high-pressure clinopyroxene transition in $MgSiO_3$ at high pressure [J]. Phys Earth Planet Inter, 2004, 147(1): 27-44.

[17] Li B S, Zhang J Z. Pressure and temperature dependence of elastic wave velocity of $MgSiO_3$ perovskite and the composition of the lower mantle [J]. Phys Earth Planet Inter, 2005, 151(1/2): 143-154.

[18] Sinogeikin S V, Zhang J Z, Bass J D. Elasticity of single crystal and polycrystalline $MgSiO_3$ perovskite by Brillouin spectroscopy [J]. Geophys Res Lett, 2004, 31(6): L06620.

[19] Tsuchiya T, Tsuchiya J, Umemoto K, et al. Elasticity of post-perovskite $MgSiO_3$ [J]. Geophys Res Lett, 2004, 31(14): L14603.

[20] Oganov A R, Ono S. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of $MgSiO_3$ in Earth's D″ layer [J]. Nature, 2004, 430: 445-448.

[21] Shim S H, Duffy T S, Shen G, et al. Stability and crystal structure of $MgSiO_3$ perovskite to the core-mantle boundary [J]. Geophys Res Lett, 2004, 31: L10603.

[22] Badro J, Rueff J P, Vanko G, et al. Electronic transitions in perovskite: Possible noconvecting layers in the lower mantle [J]. Science, 2004, 305: 383-386.

[23] Fiquet G, Andrault D, Dewaele A, et al. p-V-T equation of state of $MgSiO_3$ perovskite [J]. Phys Earth Planet Inter, 1998, 105(1/2): 21-31.

[24] Fiquet G, Dewaele A, Andrault D, et al. Thermoelastic properties and crystal structure of $MgSiO_3$ perovskite at lower mantle pressure and temperature conditions [J]. Geophys Res Lett, 2000, 27(1): 21-24.

[25] Saxena S K, Dubrovinsk Y L S, Tutti F, et al. Equation of state of $MgSiO_3$ with perovskite structure based on experimental measurement [J]. Am Mineral, 1999, 84(3): 226-232.

[26] Gong Z Z, Xie H S, Fei Y W, et al. A review of recent advances on the minerals of the (Earth's) lower mantle [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(1): 3-22. (in Chinese)
龚自正,谢鸿森,费英伟,等. 下地幔矿物研究及其进展 [J]. 地学前缘,2005,12(1):3-22.

[27] Deng L W, Zhao J J, Ji G F, et al. First-principles study of orthorhombic perovskites $MgSiO_3$ up to 120 GPa and its geophysical implications [J]. Chin Phys Lett, 2006, 23(8): 2334-2337.

[28] Liu H, Du J G, Zhao J J, et al. Application of first-principles simulations to study of seismological geology and high pressure minerals [C]//Du J G, Xie H S. From Atom to the Earth—Progress in the Frontier of High Pressure Geosciences. Beijing: Seismological Press, 2007: 198-208. (in Chinese)
刘 红,杜建国,赵纪军,等. 第一性原理在地震地质和高压矿物研究中的应用 [C]//杜建国,谢鸿森. 从原子到地球——高压地球科学研究进展. 北京:地震出版社,2007:198-208.

[29] Wu D, Zhao J J, Ji G F, et al. First-principles simulations of thermoelastic properties of $MgSiO_3$-perovskiite at high temperature and high pressure [J]. Journal of Atomic and Molecular, 2009, 26(6): 1123-1129. (in Chinese)
吴 迪,赵纪军,姬广富,等. $MgSiO_3$ 钙钛矿高温高压特性的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报,2009,26(6):1123-1129.

[30] Deng L W, Zhao J J, Liu H, et al. Pressure-related phase stability of $MgSiO_3$ and $(Mg_{0.75},Fe_{0.25})SiO_3$ at lower mantle condition [J]. Int J Mod Phys B, 2009, 23(16): 3323-3329.

[31] Gong Z Z, Yu H, Deng L W, et al. Thermal pressure and thermal equation of state for solids at high pressure and temperature [C]// Du J G, He D W, Gao C X, et al. Experimental and Theoretical studies of Mineral and Rock at High Pressure and Temperature. Beijing: Seismological Press, 2011: 116-150. (in Chinese)

龚自正,于　慧,邓力维,等. 高温高压下固体的热压和热状态方程研究 [C]// 杜建国,贺端威,高春晓,等. 矿物岩石高温高压实验与理论研究. 北京:地震出版社,2011:116-150.

[32] Zhang L. High pressure and high temperature study in the MgO-FeO and Fe-Ni-S systems and their geophysical implications [D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University,2006. (in Chinese)
张　莉. MgO-FeO 和 Fe-Ni-S 体系的高温高压研究及其地球物理意义 [D]. 成都:西南交通大学,2006.

[33] Zhang L,Gong Z Z,Fei Y W. Shock compression and phase transitions of magnesiowüstite (Mg,Fe)O up to the Earth's lowermost mantle conditions [J]. Chin Phys Lett,2006,23(11):3049-3051.

[34] Zhang L,Gong Z Z,Fei Y W. Shock-induced phase transitions in the MgO-FeO system to 200 GPa [J]. J Phys Chem Solids,2008,69(9):2344-2348.

[35] Duffy T S,Hemley R J,Mao H K. Equation of state and shear strength at multimegabar pressures:Magnesium oxide to 227 GPa [J]. Phys Rev Lett,1995,74(8):1371-1374.

[36] Marsh S P. LASL Shock Hugoniot Data [M]. Berkeley:University of California Press,1980:658.

[37] Vassiliou M S,Ahrens T J. Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa [J]. Geophys Res Lett,1981,8(7):729-732.

[38] Duffy T S,Ahrens T J. Compressional sound velocity,equation of state,and constitutive response of shock-compressed magnesium oxide [J]. J Geophys Res,1995,100(B1):529-542.

[39] Cohen R E,Gong Z. Melting and melt structure of MgO at high pressures [J]. Phys Rev B,1994,50(17):12301-12311.

[40] Vocadlo L,Price G D. The melting of MgO—Computer calculations via molecular dynamics [J]. Phys Chem Miner,1996,23(1):42-49.

[41] Cohen R E,Weitz J S. The melting curve and premelting of MgO [C]//Manghnani M H,Yagi T. Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature. Washington DC:American Geophysical Union,1998:185-196.

[42] Alfè D. Melting curve of MgO from first-principles simulations [J]. Phys Rev Lett,2005,94(23):235701.

[43] Belonoshko A B,Dubrovinsky L S. Molecular dynamics of NaCl (B1 and B2) and MgO (B1) melting:Two-phase simulation [J]. Am Mineral,1996,81(3/4):303-316.

[44] Strachan A,Çağin T,Goddard W A Ⅲ. Phase diagram of MgO from density-functional theory and molecular-dynamics simulations [J]. Phys Rev B,1999,60(22):15084-15093.

[45] Aguado A,Madden P A. New insights into the melting behavior of MgO from molecular dynamics simulations:The importance of premelting effects [J]. Phys Rev Lett,2005,94(6):68501.

[46] Karki B B,Wentzcovitch R M,de Gironcoli S,et al. High-pressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO [J]. Phys Rev B,1999,61(13):8793-8800.

[47] Fei Y W,Mao H K. *In situ* determination of the NiAs phase of FeO at high pressure and temperature [J]. Science,1994,266(5191):1678.

[48] Speziale S,Milner A,Lee V E,et al. Iron spin transition in Earth's mantle [J]. Proc Natl Acad Sci USA,2005,102(50):17918-17922.

[49] Lin J F,Struzhkin V V,Jacobsen S D,et al. Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle [J]. Nature,2005,436:377-380.

[50] Badro J,Fiquet G,Guyot F,et al. Iron partitioning in Earth's mantle:Toward a deep lower mantle discontinuity [J]. Science,2003,300(5620):789-791.

[51] Zhang L,Fei Y W. Melting behavior of (Mg,Fe)O solid solutions at high pressure [J]. Geophys Res Lett,2008,35(13):L13302.

[52] Jephcoat A P,Ohson P. Is the inner core of the earth pure iron? [J]. Nature,1987,325:332-335.

[53] Jacobos J A. The Earth's Core [M]. 2nd ed. New York:Academic Press,1987.

[54] Williams Q,Jeanloz R,Bass J,et al. The melting curve of iron to 250 gigapascals:A constraint on the temperature at earth's center [J]. Sciense,1987,236:181.

[55] Brown J M,McQueen R G. Phase transition,Grüneisen parameter and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa [J]. J Geophys Res,1986,91(B7):7485.

[56] Yoo C S,Holmes N C,Ross M,et al. Shock temperature and melting of iron at Earth core conditions [J]. Phys Rev Lett,1993,70(25):3931-3934.

[57] Anderson O L,Duba A. Experimental melting curve of iron revisited [J]. J Geophys Res,1997,102(B10):22659-22669.

[58] Yoo C S,Akella J,Campbell A J,et al. Phase diagram of iron by *in-situ* X-ray diffraction:Implications for earth's

core [J]. Science, 1995, 270(5241): 1473-1475.

[59] Shen G, Lazor P, Saxena S K. Melting of wustite and iron up to pressures of 600 kbar [J]. Phys Chem Miner, 1993, 20(2): 91-96.

[60] Boehler R. Temperature in the earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures [J]. Nature, 1993, 363(6429): 534-536.

[61] Saxena S K, Shen G, Lazor P. Temperature in earth's core based on melting and phase transition experiments on iron [J]. Science, 1994, 264(5157): 405-407.

[62] Li X J. The high pressure melting curve of iron [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2000. (in Chinese)
李西军. 铁的高压熔化线 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2000.

[63] Li X J, Gong Z Z, Liu F S, et al. A problem in measurements of high pressure melting curve of iron: Influence of melting mechanism on the melting temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 221-225. (in Chinese)
李西军, 龚自正, 刘福生, 等. 铁高压熔化线的测量——熔化机理的影响 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 221-225.

[64] Li X J, Gong Z Z, Jing F Q, et al. Sound velocities in porous iron shocked to 170 GPa and the implications for shocked melting [J]. Chin Phys Lett, 2001, 18(12): 1632-1634.

[65] Gong Z Z, Li X J, Jing F Q. The possible composition and thermal structure of the Earth's lower mantle and core [J]. AIP Conf Proc, 2002, 620: 1401-1405.

[66] Chen G Q, Ahrens T J. High pressure melting of iron: New experiments and calculations [J]. Phil Trans R Soc Lond A, 1996, 354(1711): 1251-1263.

[67] Luo S N, Ahrens T J. Shock-induced superheating and melting curves of geophysically important minerals [J]. Phys Earth Planet Inter, 2004, 143: 369-386.

[68] Lu K, Li Y. Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal [J]. Phys Rev Lett, 1998, 80(20): 4470-4477.

[69] Huang H J. Grüneisen parameter of iron under high pressure and temperature [D]. Shenyang: Liaoning University, 2002. (in Chinese)
黄海军. 高温高压下铁的 Grüeisen 参数 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2002.

[70] Huang H J. Melting behavior of Fe at high pressure and the constraints on the light element of the Earth's outer core [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2005. (in Chinese)
黄海军. 高压下铁的熔化曲线及外地核候选组分的约束性研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005.

[71] Stevenson D J. Models of the Earth's core [J]. Science, 1981, 241(4521): 611-619.

[72] Alfè D, Gillan M J, Price G D. Composition and temperature of the Earth's core constrained by combing *ab initio* calculation and seismic data [J]. Earth Planet Sci Lett, 2002, 195(1/2): 91-98.

[73] Allègre C J, Poirier J-P, Humles E, et al. The chemical composition of the Earth [J]. Earth Planet Sci Lett, 1995, 134(3/4): 515-526.

[74] Fei Y W, Mao H K. *In situ* determination of the NiAs phase of FeO at high pressure and temperature [J]. Science, 1994, 266(5191): 1678-1680.

[75] Lin J F, Heinz D L, Campbell A J, et al. Iron-silicon alloy in Earth's core? [J]. Science, 2002, 295(5553): 313-315.

[76] Wood B J. Carbon in the core [J]. Earth Planet Sci Lett, 1993, 117(3/4): 593-607.

[77] Badding J V, Hemley R J, Mao H K. High-pressure chemistry of hydrogen in metals: *In situ* study of iron hydrogen [J]. Science, 1991, 253(5018): 421-424.

[78] 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.

[79] 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): 513-516.

[80] Scientific and Technical Subcommittee of the Committee on the Peaceful Uses of Outer Space. Chelyabinsk Event 15 Feb 2013: Initial preliminary analysis [R/OL]. Austria: The United Nation Office at Vienna, 2013. http://www.unoosa.org/oosa/en/COPUOS/stsc/2013/presentations.html.

[81] di Martino M, Farinella P, Longo G. Foreword of the Tunguska issue [J]. Planet Space Sci, 1998, 46(2/3): 125.

[82] Alvarez L W, Alvarez W, Asaro F, et al. Extraterrestrial cause for the Cretaceous Tertiary extinctions [J]. Science, 1980, 208(4448): 1095-1108.

[83] O'Keffe J D, Ahrens T J. Impact production of CO_2 by the Cretaceous/Tertiary extinction bolide and the resultant heating of the Earth [J]. Nature, 1989, 338: 247-249.

[84] Lange M A, Ahrens T J. Shock-induced CO_2 loss from $CaCO_3$: Implications for early planetary atmospheres [J]. Earth Planet Sci Lett, 1986, 77(3/4): 409-418.

[85] Yang W B, Ahrens T J. Shock vaporization of anhydrite and global effects of the K/T bolide [J]. Earth Planetary Sci Lett, 1998, 156: 125-140.

[86] Tyburczy J A, Duffy T S, Ahrens T J, et al. Shock wave equation of state of serpentine to 150 GPa: Implications for the occurance of water in the Earth's lower mantle [J]. J Geophys Res, 1991, 96(B11): 180110-18027.

[87] Gong Z Z, Xie H S, Jing F Q, et al. Phase diagram of halloysite under high pressure and temperature and its geophysical implications [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 12(2): 103-106. (in Chinese)
龚自正,谢鸿森,经福谦,等. 高岭石的高温高压相图及地学意义 [J]. 高压物理学报, 1999, 12(2): 103-106.

[88] Gong Z Z, Jing F Q, Xie H S. Resent advances on the application of shock wave physics to study of solid earth science in China [J]. Progress in Natural Science, 2000, 14(9): 783-791. (in Chinese)
龚自正,经福谦,谢鸿森. 我国冲击波物理应用于固体地球科学研究的若干进展 [J]. 自然科学进展, 2000, 14(9): 783-791.

Reviews of Recent Advances of Shock Wave Physics Applied to Earth Science in China

GONG Zi-Zheng[1,2], XIE Hong-Sen[3], FEI Ying-Wei[4]

(1. *Science and Technology on Reliability and Environmental Engineering Laboratory, Beijing* 100094, *China*;
2. *Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing* 100094, *China*;
3. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *China*;
4. *Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington DC* 20015, *USA*)

Abstract: Academician JING Fu-Qian pioneered two new fields of shock wave physics research in China at the end of the 1980s, that are shock wave physics applied to the Earth science and to the Space science and technology, called go up to the sky and go into the Earth. Academician JING Fu-Qian led us to carry out the only one Major scientific project of high pressure Geosciences—Study on the physical properties under high temperature and high pressure for materials in the important boundaries of the Earth's interior, he also directed the research of hypervelocity impact and protection against space debris impact in China. The recent research advances of shock wave physics applied to the frontier and hot spots of the Earth sciences in China were introduced in great detail and reviewed, including (1) the phase stability, equation of state, sound velocities, and thermo-elasticity of the Earth's lower mantle dominant minerals $(Mg,Fe)SiO_3$ perovskite and MgO-FeO system; (2) the possible mineralogical composition of the lower mantle; (3) the high pressure melting curve of Fe and Fe-O-S system; (4) constrained the light element in the Earth's outer core from the equation of state, sound velocities of Fe-O-S system; (5) the possible mineralogical interpretations of the seismic velocity anomaly in the lower mantle and core-mantle boundary; (6) Near Earth Object impact hazard and defense response. The current problems were emphasized and the new research trends were prospected. The authors dedicated this paper to commemorate the 1st anniversary of Academician JING Fu-Qian passed away.

Key words: dynamic high pressure; Earth's lower mantle; Earth's core; mineralogical composition and physical properties; near Earth object impact hazard and defense response; research advances and reviews