

钙长石成分熔体粘滞度和自扩散系数压力效应的分子动力学研究^{*}

赵亚娟¹ 张毅刚¹ 郭光军¹ Keith REFSON²

ZHAO YaJuan¹, ZHANG YiGang¹, GUO GuangJun¹ and Keith REFSON²

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxfordshire OX11 0QX, UK

2003-11-12 收稿, 2004-04-02 改回.

Zhao YJ, Zhang YG, Guo GJ and Refson K. 2004. Pressure dependence of viscosity and self-diffusion in CaAl₂Si₂O₈ melt: A molecular dynamics study. *Acta Petrologica Sinica*, 20(3):737-746

Abstract Molecular dynamics simulations were used to study the pressure dependence of structure, self-diffusion and viscosity in CaAl₂Si₂O₈ melt from 23 MPa to 15183 MPa at 1999 K. The change with pressure of the relationship between self-diffusion and shear viscosity is also studied and related to microscopic structure of the melt. There exists strong correlation between self-diffusion and melt structure. With the increase of pressure, the formation of fivefold coordination of Si⁴⁺ and Al³⁺ promotes diffusion while the density increase hinders diffusion. The two contradicting effects result in the self-diffusions of Si⁴⁺, O²⁻ and Al³⁺ vary slowly with pressure at first. Then as pressure exceeds 5 GPa, the effect of density increase surpasses that of the formation of fivefold coordination, so there is a rapid decrease in self-diffusion. The self-diffusion of Ca²⁺, a network-modifying ion, decouples with other ions and decreases monotonously with the increase of pressure. The self-diffusions of these ions are in the order $D_{Ca} > D_{Al} > D_O > D_{Si}$ at pressures below 5 GPa. Viscosity is closely related to the BO (Bridging Oxygen) concentration in the melt. The variation of the concentration of BO below a threshold value almost can not influence viscosity, while as it exceeds the threshold value, little increase of the concentration of BO could result in dramatic increase of viscosity. The value of jump distance in Eyring equation is the key to apply the equation to silicate melt. We found that the jump distances of Si⁴⁺ and O²⁻ can be calculated from the quantity of NBO (Non-Bridging Oxygen) in the melt. This makes it possible to calculate self-diffusion of oxygen and silicon from shear viscosity or vice versa, by measuring the NBO% of the melt. The method transforms derivation of dynamic properties to the measurement of melt static property.

Key words CaAl₂Si₂O₈ melt, Viscosity, Self-diffusion, Jump distance, Pressure

摘要 用分子动力学方法,研究了1999 K下,压力由23 MPa上升到15183 MPa的过程中,CaAl₂Si₂O₈成分熔体的微观结构、剪切粘滞度和粒子自扩散系数的压力效应。在此基础上,探讨压力对剪切粘滞度与粒子自扩散系数之间关系的影响,并将它同微观结构的变化联系起来。结果表明,粒子自扩散系数的压力效应与熔体结构有很强的相关性:压力的挤压效应阻碍了粒子的扩散,而Si-O和Al-O 5次配位体的形成又加速了扩散过程,两种相反的作用相互抵消,造成的结果是在0~5 GPa范围内,Si⁴⁺,O²⁻和Al³⁺等网架形成粒子的自扩散系数随压力变化不明显;当压力继续增大时,挤压效应占了主导,导致自扩散系数快速减小。Ca²⁺作为网架修饰粒子,自扩散系数随压力升高单调下降。压力小于5 GPa时,粒子自扩散系数的大小关系是: $D_{Ca} > D_{Al} > D_O > D_{Si}$ 。系统粘滞度随压力的变化与熔体中BO的含量密切相关:BO含量小于阈值时,一定范围内BO含量的变化不会对粘滞度产生很大的影响,超过阈值,BO含量的微小增加会导致粘滞度值迅速增大。有效应用Eyring方程的关键是方程中粒子跳跃距离的确定,本研究发现,Si⁴⁺和O²⁻的跳跃距离可以通过系统中非桥氧的百分含量来获得。这一发现使得我们能够利用系统中NBO的含量,结合Eyring方程有效进行不同压力下剪切粘滞度和Si⁴⁺、O²⁻自扩散系数的相互推算,最终将动力学性质的获得转化成NBO含量这一静态性质的测量,降低了实验测量的难度。

关键词 钙长石成分熔体;粘滞度;自扩散系数;跳跃距离;压力

中图分类号 P589.1; P578.968

* 本项工作由基金委优秀群体项目(40221402)资助

第一作者简介:赵亚娟,女,1975年生,博士生,岩石学专业, E-mail: zhaoyj@mail.igcas.ac.cn

1 引言

高压下硅酸盐熔体输运性质的研究对了解地球深部的岩浆过程很重要。实验和理论研究表明压力对粘滞度(本文所指的粘滞度均为剪切粘滞度)和自扩散系数都有很大的影响(Watson, 1979; Angell *et al.*, 1982; Shimizu and Kushiro, 1984)。但是数据搜集的结果表明,高压下粘滞度和扩散系数的数据均非常少,远远不能满足实际应用的需要。

除了改进实验设备,解决高压下动力学性质方面数据缺乏问题的另一个方法是根据粘滞度和粒子自扩散系数之间的关系进行互相推算,即由高压下自扩散系数推算相应压力下的粘滞度或反之。Stokes-Einstein 方程、Sutherland-Einstein 方程和 Eyring 方程是三个最常用的联系自扩散系数和粘滞度的方程(e.g. Shimizu and Kushiro, 1984; Rubie *et al.*, 1993)(详见第三部分讨论)。这些关系式能够有效应用的前提是对压力因素的充分认识,但事实上,由于高压下数据稀少及熔体本身的复杂性,我们目前还不能直接应用上述三个公式对高压下熔体的动力学性质进行互相推算。

Tinker and Leshner (2001)在进行高压下英安岩熔体中 Si^{4+} 和 O^{2-} 扩散现象的研究时,探讨了 Eyring 关系式中与扩散粒子有关的系数随温度、压力的变化。由于必须要用到高压下粘滞度的值,而实验方法又很难得到,他们就利用常压下粘滞度值及其与自扩散系数之间存在联系这一事实来推算高压下的值:假定压力每升高 1 GPa, O^{2-} 自扩散系数的自然对数值变化某一个值,粘滞度的自然对数值随之最多变化相同的值。这种利用自扩散系数来推算粘滞度的思路是对的,但扩散系数与粘滞度之间是否真具有这一相关性值得进一步研究。Nevins and Spera (1998)用分子动力学方法,采用 Born-Mayer-Huggins 势能,研究了 4000 K、0 ~ 76 GPa 压力范围内,钙长石成分熔体结构和粒子自扩散系数随压力变化的规律,发现 Si^{4+} 和 O^{2-} 的自扩散系数在 5 GPa 有一个极大值,与五次配位 T (T = Si^{4+} 或 Al^{3+}) 的最大含量出现的压力相同。他们解释认为,五次配位体的形成加速了粒子的扩散。但对粘滞度的压力效应以及压力对粘滞度与自扩散系数之间关系的影响没有做进一步的探讨。Mungall (2002)从粒子电场强度的角度探讨了粘滞度与硅酸盐系统中阳离子自扩散系数之间的关系。他根据场强的大小将粒子分类,再针对不同类的粒子,拟合出自扩散系数与粘滞度的关系式。对压力效应,他提出要先修正粘滞度再使用他的公式,因此压力效应问题仍未解决。Wasserman *et al.* (1993)用分子动力学方法同时模拟计算了 MgO-SiO₂ 系统的粘滞度和粒子自扩散系数,他们的兴趣主要集中在熔体成分对这两个物理性质的影响上。Liang *et al.* (1996)实验测量了 1773 K、1 GPa 下 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统粒子的自扩散系数,将测量结果与 Stokes-Einstein 方程和 Eyring 方程的预测值比较,指出两个

理论方程均不适用,但由于只进行了一个压力点下的测量,所以无法探讨压力对两个动力学性质的影响。

由于涉及压力对粘滞度与自扩散系数之间关系的影响至今缺乏详细研究,本文拟从压力变化的角度探讨钙长石成分熔体粘滞度与粒子自扩散系数之间的关系。选择钙长石成分熔体的原因在于,钙长石作为斜长石系列的端员组分,是基性下插洋壳和富长石陆壳的组成物质,在洋壳的部分熔融及转换带中的相变反应等动力学过程中起着重要作用。

本文用分子动力学方法模拟计算了 1999 K 下,压力由 23 MPa 升高到 15183 MPa 的过程中钙长石成分熔体粘滞度和系统粒子自扩散系数,详细研究了外界压力对它们的影响。在此基础上,探讨熔体的粘滞度与自扩散系数之间的相互关系随压力变化的情况,并从微观角度给以解释。这项研究的意义在于:计算 1999 K、不同压力条件下钙长石成分熔体的粘滞度和系统粒子的自扩散系数值,进一步探讨钙长石成分熔体的粘滞度与粒子自扩散系数之间的随压力变化的关系,可以为预测不同压力下粘滞度和自扩散系数的值提供依据,使得它们之间在高压下的互相推算成为可能。

2 方法

为了选择适合本研究的势能,在正式模拟之前,分别用 CMAS94 势能 (Matsui, 1996)、Kawamura 势能 (Kawamura, 1992)、Miyake 势能 (Miyake, 1998) 以及 SA 势能 (Scamehorn and Angell, 1991) 等进行常压下的初步模拟,并与相同条件下的实验结果相比较。结果表明,Miyake 势能与实验结果相差最大,而 Kawamura 势能和 SA 势能则适用于更高温度的模拟,CMAS94 势能在模拟温度及精度方面都优于其它三种势能,最适合本文的研究。在以上对比性模拟的基础上,我们最终选取 CMAS94 势能 (Matsui, 1996) 作为本次研究的势能输入参数。CMAS94 势能表达式为:

$$V(r_{ij}) = q_i q_j r_{ij}^{-1} - C_i C_j r_{ij}^{-6} + f(B_i + B_j) \times \exp\left[-(A_i + A_j - r_{ij}) / (B_i + B_j)\right] \quad (1)$$

它包含三项,依次为:库仑项、范德华项、排斥项。其中 r_{ij} 是粒子之间的距离, f 是常数,值为 $4.184 \text{ kJ} \text{ \AA}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, q_i , A_i , B_i 和 C_i 分别是第 i 个粒子的净电荷、排斥半径、软势能参数及范德华系数。在 CMAS94 势能中,粒子之间的电荷满足 $q_{\text{Ca}} = 2/3$, $q_{\text{Al}} = 1/2$, $q_{\text{Si}} = -q_{\text{O}}$ 。采用 Moldy (Refson, 2000) 进行模拟,它用 leapfrog 算法积分,采用 Ewald sum 求解库仑力,与 Ewald sum 有关的参数取值为: $\alpha = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, $k_c = 2.04 \text{ \AA}^{-1}$, cutoff = 10 \AA 。模拟的单步长为 0.002 ps, 每个模拟运行 300 ~ 600 万步不等,模拟总时间为 6 ~ 12 ns, 平均采样时间达到 5 ns。在进行钙长石成分熔体动力学性质的模拟时,为了减小系统大小对模拟结果的影响,粒子数必须大于 900 (Nevins and Spera, 1998), 我们用 1300 个粒子进行模拟,其中包括 100 个 Ca^{2+} 、200 个 Al^{3+} 、200 个 Si^{4+} 和 800 个

O^{2-} 。本次研究的目的是探讨恒温条件下压力对系统动力学性质及其相关性的影响,所以在整个模拟过程中,必须保证所有的模拟在相同温度下进行,用 Guo and Zhang (2001) 的方法在合适的时间步停止温度调节,最终将所有模拟的温度控制在 1999.3 ± 0.9 K 的范围内,压力通过设定合适的密度(详见表 1)来获得。选用 NVE 系综进行模拟,选取该系综的主要原因在于,在 NVE 系综中,系统粘滞度及粒子自扩散系数的计算简单易行,不需要进行系综转换(Allen and Tildesley, 1987)。为了提高模拟计算的精度,每个状态点进行 8~12 个其它参数完全相同、但粒子起始分布不同的独立

模拟,计算结果取其平均,相同压力下一系列模拟的能量波动 $\Delta E/E$ 控制在 10^{-5} 以内,以确保采样在同一个 NVE 系综中进行。

粒子自扩散系数(简称为 D)由爱因斯坦关系式(Allen and Tildesley, 1987),通过 MSD (Mean Square Displacement) 对时间求导来获得。用 Green-Kubo 方程(Allen and Tildesley, 1987; McQuarrie, 1976; Guo and Zhang, 2001),积分相应的应力自相关函数,获得熔体的粘滞度(简称为 η_s)。

表 1 模拟条件及结果

Table 1 Simulation conditions and results

密度 g/cm^3	统计时间 ps	温度 K	压力 MPa	能量 KJ/mol
2.662	5000	1997.4 \pm 0.4	23 \pm 4	-1143188 \pm 8
2.771	5000	1999.9 \pm 0.3	972 \pm 1	-1144333 \pm 6
2.875	4952	1998.3 \pm 0.3	2083 \pm 2	-1145343 \pm 10
2.952	5000	1999.0 \pm 0.3	3044 \pm 3	-1145832 \pm 7
3.018	5000	1998.2 \pm 0.2	3956 \pm 2	-1146171 \pm 11
3.090	5000	1998.4 \pm 0.3	5058 \pm 4	-1146394 \pm 11
3.250	5000	2000.0 \pm 0.4	7897 \pm 6	-1146345 \pm 5
3.355	5000	2001.3 \pm 0.3	10074 \pm 4	-1145961 \pm 12
3.565	5000	2001.1 \pm 0.4	15183 \pm 12	-1144697 \pm 8

注: \pm 号后的数字是置信度为 95% 时的误差。

3 结果及讨论

3.1 熔体结构的压力效应

熔体的结构可以用径向分布函数(Radial Distribution Function, 简称 RDF)来表述。RDF 描述系统中两个粒子 i, j 距离为 r 的几率。RDF 的表达式为(Allen and Tildesley, 1987)

$$g(r) = \frac{V}{N_i N_j} \left(\sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right) \quad (2)$$

其中, V 为系统的体积, N_i 和 N_j 分别为 i, j 粒子的个数, r_{ij} 表示 i, j 粒子之间的距离。对 RDF 曲线积分,可以得到粒子的平均配位数 N (McQuarrie, 1976)。

$$N = \int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

在探讨熔体结构的压力效应之前,先将常压下熔体结构的模拟结果与实验结果做一对比。

3.1.1 常压下熔体的结构

RDF 曲线和 X 衍射(X-ray diffraction) 曲线都是对静态结构的描述,可以互相对比。23 MPa 下, Si-O、Al-O 粒子对 RDF 曲线第一个峰所在的位置分别为 1.625 Å 和 1.735 Å,

平均值为 1.68 Å。X 衍射得到的钙长石成分熔体中 T-O ($T = Si^{4+}, Al^{3+}$) 粒子对衍射峰出现的位置为 1.68 Å (Okuno and Marumo, 1982), 与本研究的模拟结果相同。Si-Si RDF 曲线第一个峰出现在 3.155 Å, 与 X 衍射结果 3.15 Å (Taylor and Brown, 1979) 和 3.12 Å (Okuno and Marumo, 1982) 相近。Ca-O、Ca-Si 和 O-O RDF 曲线第一个峰分别出现在 2.385 Å、3.465 Å 和 2.69 Å, 与实验结果 2.4 Å、3.3 Å (Okuno and Marumo, 1982) 和 2.6 Å (Taylor and Brown, 1979) 分别对应。这说明 CMAS94 势能能够正确描述钙长石成分熔体的结构。

3.1.2 熔体结构的压力效应

熔体结构的压力效应分 RDF 曲线和配位数两方面来讨论。

RDF 曲线第一个峰所在的位置对应于结构中粒子与第一圈层粒子之间的距离; 峰的相对高低与粒子对(ion pair) 排列的有序性有关。熔体中各粒子对在不同压力下的 RDF 曲线如图 1 所示。从图中可以看到, Si-O 和 Al-O 的 RDF 曲线第一个峰所在的位置随压力升高稍有增大, 分别由 23 MPa 下的 1.625 Å 和 1.735 Å 增加到 15183 MPa 下的 1.635 Å 和 1.755 Å, 距离的增大源于压力引起的键的畸变, 表现为键的

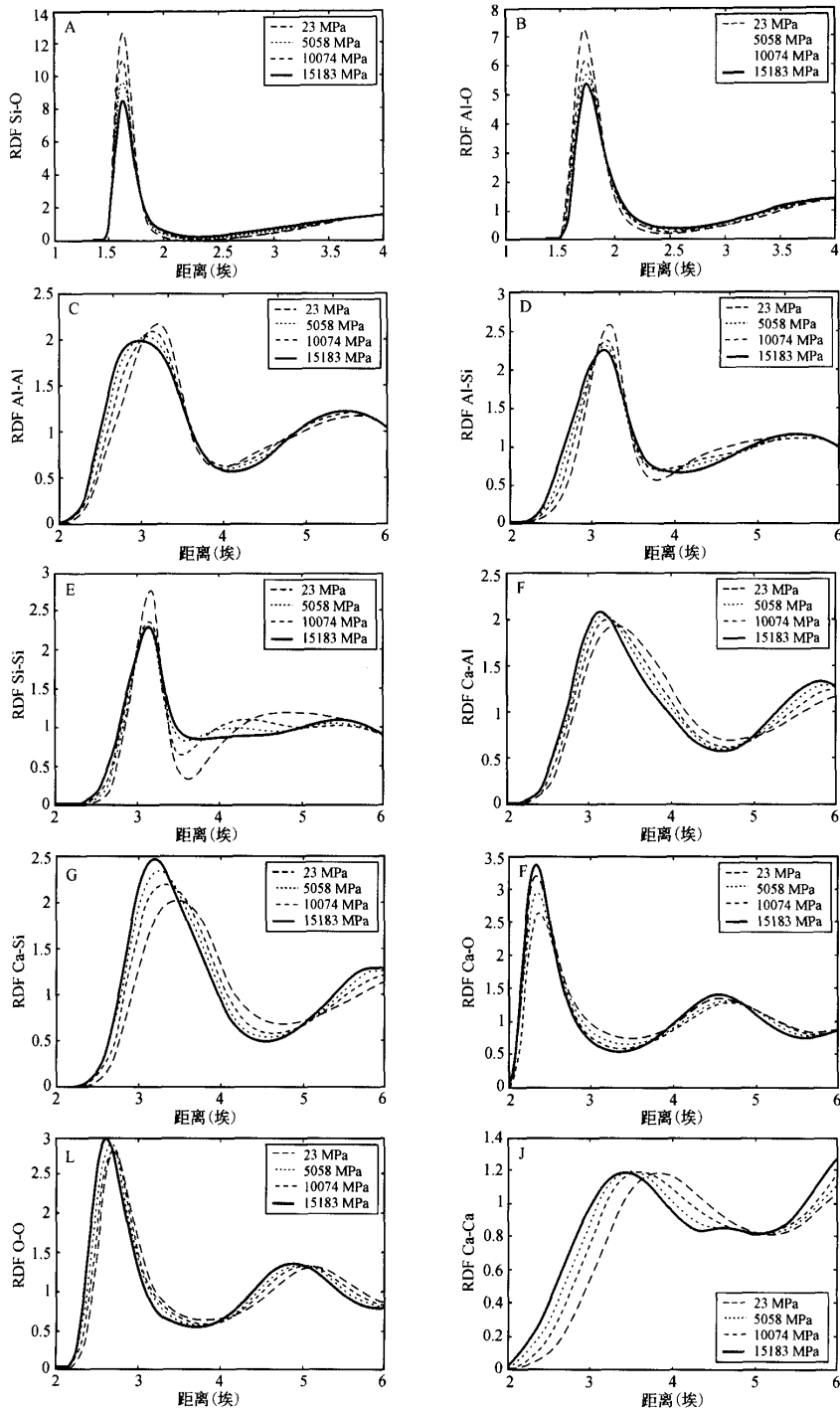


图1 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 成分熔体径向分布函数随压力的变化

Fig. 1 Radial distribution function in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ melt as a function of pressure

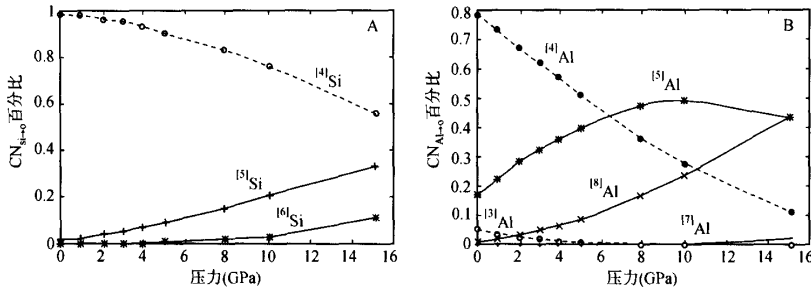


图2 1999 K下,钙长石成分熔体中,配位数 CN_{Si-O} (A)、 CN_{Al-O} (B) 含量随压力的变化曲线。

Fig.2 Coordination number of CN_{Si-O} (A) and CN_{Al-O} (B) in $CaAl_2Si_2O_8$ melt as a function of pressure at 1999 K.

伸长和 T-O-T ($T = Si^{4+}, Al^{3+}$) 键角的减小 (Scamehorn and Angell, 1991; Nevins and Spera, 1998)。它们的峰值则随着压力的升高而降低,分别由 23 MPa 下的 12.72 和 7.23 降低到 15183 MPa 下的 8.59 和 5.42,这表明压力使 Si-O 和 Al-O 粒子对排列的有序性减弱,这和高压下多种配位体的出现 (见下文论述) 有关。尽管峰值降低,它们仍然远高于其它粒子对的峰值,可见 Si-O 和 Al-O 在结构中的排列仍然较其它粒子对规则。

Al-Al、Al-Si 和 Si-Si 粒子对之间的 RDF 曲线第一个峰值大小随压力的变化与 Si-O 和 Al-O 相同,均随压力升高而降低,不同的是高压下峰出现的位置均减小,分别由 23 MPa 下的 3.185 Å、3.185 Å 和 3.155 Å 减小到 15183 MPa 下的 2.995 Å、3.135 Å 和 3.125 Å,降低的幅度依次为 0.19 Å、0.05 Å 和 0.03 Å。距离的减小是压力挤压效应的体现,外界压力使低压下较松散的 Al-Al、Al-Si 和 Si-Si 粒子对之间的结合变得紧密,减小的幅度受到周围环境特别是 Si-O 和 Al-O 粒子对的影响,由于 Si-O 键强于 Al-O 键,所以在相同压力下,Al-Al 较 Si-Si 更容易发生空间结构上的调整,而 Al-Si 则介于它们之间。与以上粒子对不同的是,压力使 Ca-Al、Ca-Si、Ca-O、Ca-Ca 和 O-O 粒子对 RDF 曲线的第一个峰出现的位置减小但峰值变大。

总结以上讨论,压力对钙长石成分熔体中粒子对的 RDF 曲线有一定的影响,不同粒子对压力的响应不同,Si-O、Al-O、Al-Al、Al-Si 和 Si-Si 等网架组成粒子排列的规则程度受压力影响降低,而 Ca-Al、Ca-Si、Ca-O、Ca-Ca 和 O-O 等在高压下反而变得更有规律。

熔体结构压力效应的另一个表现是配位体种类及所占百分比随压力的变化。

系统平衡后,确定 RDF 曲线第一个波谷所在的位置,统计中心粒子周围位于该距离内配位原子的个数,得到中心粒子的配位数 (Wasserman *et al.*, 1993)。例如,23 MPa 下, Si-O 粒子对 RDF 曲线第一个波谷出现的位置是 2.295 Å,于是在系统平衡演化过程 (5 ns) 中,统计每一个 Si^{4+} 周围位

于 2.295 Å 距离内 O^{2-} 的个数,得到 Si^{4+} 周围 O^{2-} 的各类配位 (如 4 次、5 次等,简写为 CN_{Si-O}) 总数,并计算出各类配位所占的百分比。用相同的方法计算 Al^{3+} 周围 O^{2-} 的各类配位 (简写为 CN_{Al-O}) 总数及每类的百分比, Si^{4+} 和 Al^{3+} 各次配位的百分含量随压力的变化如图 2 所示。

从图中可以看出,在 23 MPa 下 CN_{Si-O} 以 4 次 (用 $[4]Si$ 表示, n 次用 $[n]Si$ 表示) 为主 (约 98%), 还有一定的 $[5]Si$ (约 2%)。随着压力的升高, $[4]Si$ 所占比例逐渐降低, $[5]Si$ 所占比例逐渐增大,在 5 GPa 左右开始出现 $[6]Si$ 。到 15183 MPa 时, $[4]Si$ 的比例降为 56%, 而 $[5]Si$ 和 $[6]Si$ 的比例则分别上升到 33% 和 11%。与 CN_{Si-O} 相同, CN_{Al-O} 在 23 MPa 下也以 $[4]Al$ 为主 (占 78%), 不同的是, $[5]Al$ (约 17%) 的含量较 Si-O 多, 而且有 $[3]Al$ 和 $[6]Al$ 存在, 当压力升高时, $[5]Al$ 的比例先增后减, 并在 8 ~ 10 GPa 左右达到极大值 (49%); $[6]Al$ 则单调上升至 15183 MPa 下的 44%, 并在 10 GPa 左右出现 $[7]Al$ 。

在压力上升的过程中, CN_{Si-O} 平均值从 23 MPa 下的 4.0 上升到 15183 MPa 下的 4.6, CN_{Al-O} 平均值从 23 MPa 下的 4.2 上升到 15183 MPa 下的 5.4。用以上方法得到的不同压力点下 CN_{Si-O} 和 CN_{Al-O} 的平均值与用方程 (4) 积分相应的 RDF 曲线得到的值相同,说明配位数及 RDF 计算正确。

总结 CN_{Si-O} 和 CN_{Al-O} 的变化: 随着压力的升高, 低次配位体逐渐向高次配位体转变, 配位体的多样性增加; Al-O 配位体较 Si-O 配位体对压力变化敏感。

3.2 自扩散系数随压力的变化

在 1999 K 下, 23 MPa ~ 15183 MPa 的压力范围内, 随着压力升高, 粒子自扩散系数的变化如图 3 所示。从图中可以看到, 在整个压力范围内, Ca^{2+} 的自扩散系数随压力升高而单调下降。 Si^{4+} 、 O^{2-} 和 Al^{3+} 的自扩散系数具有明显的耦合性, 压力低于 8 GPa 时, 三种粒子的自扩散系数受压力变化影响很小, 均缓慢先增后略减, Si^{4+} 和 O^{2-} 在 3 GPa 左右、 Al^{3+} 在 1 GPa 左右分别出现一个微弱的极大值; 当压力继续

升高时,自扩散系数迅速减小。初始加压时,熔体结构会进行一系列调整,常压下稳定的 Si-O 和 Al-O 的 4 次配位体向 5 次和 6 次配位体转变,5 次配位体的形成有利于粒子的扩散 (Angell *et al.*, 1983; Kubicki and Lasaga, 1988; Baker, 1990), 这种转变导致粒子自扩散系数值升高,同时压力的挤压效应又限制了粒子的扩散,两种相反的作用相互抵消,造成的最终结果是在 0~8 GPa 三种粒子自扩散系数值对压力不敏感,随压力升高变化很有限。当压力继续升高时,5 次配位体所占比例减小(见图 2 B),挤压效应占了主导地位,于是粒子自扩散系数开始快速减小。

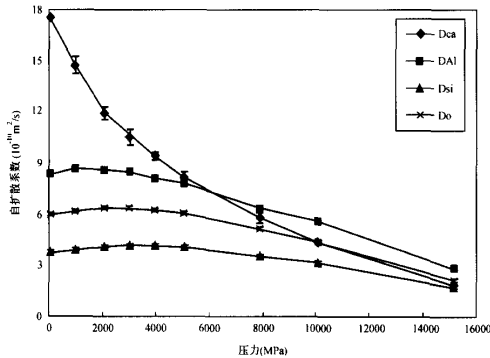


图 3 1999 K 下,钙长石成分熔体粒子自扩散系数随压力的变化曲线。数据点上下的小短线代表置信度为 95% 的误差线。

Fig. 3 Self-diffusion coefficients in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ melt as a function of pressure at 1999 K. The short lines on data points denote the error bars with 95% confidence.

粒子的自扩散系数与其在熔体中所处的结构位置有很大关系。钙长石成分熔体的总体结构是由 Si-O、Al-O 的 4 次或更高次配位体组成的网状格架 (Taylor and Brown, 1979), 而 Ca^{2+} 则作为网架修饰粒子存在于网架之间,它的扩散行为与其它三种粒子解耦,是由它在熔体结构中的位置和作用决定的。 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 O^{2-} 都是网架形成粒子,它们的扩散行为有很强的耦合性,而 Si^{4+} 与 O^{2-} 的相似性更明显,表现为极大值出现的压力点一致,均较 Al^{3+} 扩散系数极大值出现的压力点高,这是因为在结构上, Si^{4+} 与 O^{2-} 更紧密相关, Al^{3+} 对外界压力的响应较 Si^{4+} 和 O^{2-} 粒子敏感(如图 1,2 所示),所以它的扩散行为在较低的压力下就发生变化。

对比各个粒子的自扩散系数值,当压力低于 5 GPa 时, Ca^{2+} 的自扩散系数明显高于其它三种粒子,例如,在 23 MPa 下 $D_{\text{Ca}} = 17.57 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{Al}} = 8.34 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{O}} = 5.95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{Si}} = 3.76 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 各种粒子自扩散系数的相对大小为 $D_{\text{Ca}} > D_{\text{Al}} > D_{\text{O}} > D_{\text{Si}}$, 与 Liang *et al.* (1996) 的测量结果一致。随着压力升高,差别越来越小,当到达 15183 MPa 时, D_{Ca} 、 D_{Al} 、 D_{O} 和 D_{Si} 分别为 1.83×10^{-10}

m^2/s 、 $2.87 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $2.09 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 它们的值非常相近;在整个压力范围内 D_{O} 始终大于 D_{Si} , 自扩散系数模拟值见表 2。

与前人工作对比,Nevis and Spera (1998) 模拟 4000 K、0~76 GPa 压力范围相同成分熔体中粒子的自扩散系数,发现 D_{Si} 和 D_{Al} 的极大值出现在 5 GPa 左右,而 D_{Ca} 和 D_{O} 则在 2 GPa 左右出现极大值,与本文极大值出现的压力点不一致,这种不一致可能由模拟温度的差别引起,因为自扩散系数受温度影响很大(e.g. Russell *et al.*, 2003),但也不能排除势能不同产生的影响。

3.3 粘滞度随压力的变化

1999 K 下,钙长石成分熔体的粘滞度随压力的变化如图 4 所示(具体数值见表 2),从图中可以看到粘滞度随压力增大单调上升,上升速率在不同的压力区有所不同:在 23 MPa~5058 MPa 范围内,上升缓慢,而在 7897 MPa~15183 MPa 压力范围内,上升速率变大。粘滞度大小与系统中桥氧 (Bridging Oxygen, 简称 BO) 的含量有密切关系 (Manghnani *et al.*, 1986; Sen and Mukerji, 1997)。

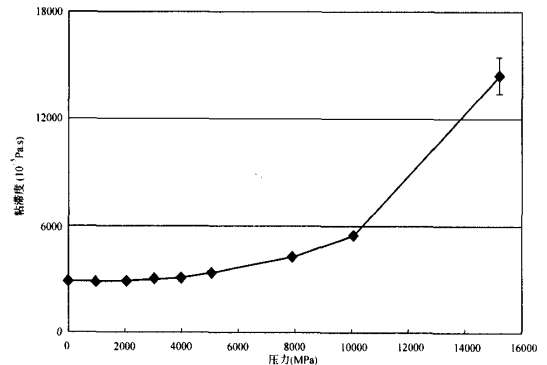


图 4 1999 K 下,钙长石成分熔体剪切粘滞度随压力的变化。数据点上的小短线表示置信度为 95% 的误差线。

Fig. 4 Viscosity of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ melt as a function of pressure at 1999 K. The short lines on data points denote the error bars with 95% confidence.

一般,当系统的 BO 含量增大时,由于微观网架之间的连接变得紧密,使得发生粘滞流动需要克服的能量也随之升高。于是粘滞度值升高,但是 BO 含量对粘滞度的影响不是线性的,根据 Sen and Mukerji (1997) 对粘滞度与 BO 关系的研究,当 BO 的含量小于一定阈值时,尽管结构中有一定量相互连接的网架结构存在,但剪切粘滞流仍可以通过由非桥氧 (Non-Bridging Oxygen, 简称 NBO) 造成的空隙发生运动,这时,系统的粘滞度受 BO 含量变化影响很小,BO 含量在一定范围内的变化不会对粘滞度产生大的影响;当 BO 含量大于该阈值时,网架间连接陡然增强,低能通道的连通性变差,

表2 钙长石成分熔体结构及动力学性质模拟结果

Table 2 Structure and dynamics properties of CaAl₂Si₂O₈ melt from simulation

压力 MPa	D _{Ca}	D _{Al}	D _{Si}	D _O	η _s	NBO	BO
		10 ⁻¹⁰ m ² /s			10 ⁻⁴ Pa·s	%	%
23	17.57(0.49)	8.34(0.23)	3.76(0.08)	5.95(0.07)	293(7)	10.2	89.8
972	14.74(0.35)	8.66(0.17)	3.84(0.09)	6.17(0.10)	287(13)	10.0	90.0
2083	11.90(0.47)	8.57(0.19)	4.04(0.10)	6.33(0.07)	292(8)	9.7	90.3
3044	10.49(0.21)	8.45(0.17)	4.18(0.12)	6.33(0.07)	304(11)	9.2	90.8
3956	9.39(0.28)	8.07(0.20)	4.13(0.13)	6.22(0.06)	309(7)	9.1	90.9
5058	8.18(0.31)	7.78(0.17)	4.06(0.08)	6.06(0.03)	337(13)	8.6	91.4
7897	5.79(0.13)	6.35(0.10)	3.50(0.11)	5.16(0.07)	424(12)	7.6	92.4
10074	4.38(0.17)	5.56(0.17)	3.15(0.12)	4.34(0.08)	544(18)	6.5	93.5
15183	1.83(0.06)	2.87(0.07)	1.67(0.05)	2.09(0.03)	1445(103)	4.6	95.4

注: D_{Ca}, D_{Al}, D_{Si}和 D_O分别为 Ca²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺和 O²⁻的自扩散系数; η_s为模拟得到的剪切粘滞度, BO%和 NBO%分别为各压力下桥氧和非桥氧的百分含量。括号内的数字是置信度为95%时的误差。

发生剪切粘滞流动需要克服的能量快速增大,此时,BO含量的微小增大会引起系统粘滞度快速上升。Sen认为不同系统BO含量的阈值不同,大致在80%~90%左右,例如, K₂O-SiO₂系统为92%, MgO-Al₂O₃-SiO₂系统为85%。

统计 O²⁻周围 Al³⁺和 Si⁴⁺的配位数(CN_{O-Si,Al}),当 CN_{O-Si,Al}≥2时对应的 O²⁻即为BO,不同压力下BO的百分含量见表2,结果表明BO的含量随压力上升而增大。结合图4,在23~5058 MPa(BO% < 91.4%),粘滞度随压力变化缓慢;而在7897~15183 MPa(BO% > 91.4%),粘滞度随压力升高快速上升。结合 Sen and Mukerji(1997)的研究,可以将BO含量的阈值定在91.4%附近。

3.4 压力对粘滞度与自扩散系数之间关系的影响

联系熔体粘滞度与粒子自扩散系数之间关系最常用的三个理论方程是 Stokes-Einstein 方程(简称为 SE 方程,表达式为 $D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$,其中 D_i 表示自扩散系数, T 为绝对温度, k 是 Boltzman 常数, η 为流体的粘滞度, r_i 为扩散粒子的半径)、Sutherland-Einstein 方程(简称为 SuE 方程,表达式为 $D_i = \frac{kT}{4\pi\eta r_i}$,各符号含义同 SE 方程)和 Eyring 方程($D_i = \frac{kT}{\eta\lambda}$,各符号含义同前, λ 是扩散粒子的扩散跳跃距离,一般取扩散粒子的直径, O²⁻用 2.8 Å(e.g. Rubie et al., 1993; Shimizu and Kushiro, 1984), Si⁴⁺用 3.9 Å)。前两个方程源于流体力学的推导,分别对应于粘滞边界(stick boundary)和光滑边界(slipping boundary)条件(Zawzig R., 1983); Eyring 方程,也是在熔体研究中最常被用到的方程式,由过渡态理论(transition state theory)推导而来,它是单组分情况下粘滞度与粒子扩散系数之间关系的近似(Mungall, 2002)。以上三个方程中, SE 方程适用于球形不带电粒子(Chakraborty, 1995), SuE 方程适用于等大球形粒子(Zhang et al., 2000),

Eyring 方程是单组分情况下的近似(Mungall, 2002)。

从以上介绍可知:首先,每个公式在应用时都有一定的限制;SE 方程和 SuE 方程都是从流体力学推导出来的,但实际微观粒子的扩散不能用连续的流体力学描述, Eyring 方程则要求单组分熔体,这些条件在大多数硅酸盐熔体中都不能严格满足。其次,使用以上公式时,对该用 Si⁴⁺还是 O²⁻的自扩散系数存在争议。再次,三个公式中与扩散粒子有关的参数不同, Eyring 方程中的跳跃距离 λ 分别与 SE 方程中的 $6\pi r_i$ 和 SuE 方程中的 $4\pi r_i$ 对应,也就是说,对于同一系统,相同的扩散粒子,用 SE 方程得到的自扩散系数值将是 Eyring 方程计算结果的近 10 倍(3π),这显然是不合理的。事实上,人们早就注意到这些问题,并在应用中不断讨论它们的有效性(Chakraborty, 1995; Mungall et al., 1998; Tinker and Lesher, 2001; Pollack and Enyeart, 1985; Hofmann, 1980; Angell et al., 1983; Shimizu and Kushiro, 1984)。

尽管适用性受到质疑,但由于实验数据的短缺以及没有更合适的关系式,这些方程在文献中仍然被频繁应用,而且不乏成功的例子(e.g. Scamhorn and Angell, 1991; Poe et al., 1997; Baker 1992; Lesher et al., 1996; Mungall et al., 1999; Rubie et al., 1993),这说明它们对粘滞度与粒子自扩散系数关系的描述有可取的地方。这三个公式的共性在于揭示两个动力学量之间存在倒数关系且与热力学温度 T 和 Boltzman 常数 k 有关;不同在于公式中与扩散粒子有关的参数取值不同。为了方便,本文将三个关系式中与扩散粒子有关的参数统称为跳跃距离(jump distance),并仍然用 λ 表示。

在 1999 K、23 MPa ~ 15183 MPa 的条件下,粘滞度和 Si⁴⁺、O²⁻的自扩散系数的关系分别如图 5A、5B 所示,为了清楚,采用对数坐标。图中同时标出跳跃距离取 3.9 Å(A 图,相当于硅原子的直径)和 2.8 Å(B 图,相当于氧原子的直径)时对应的 Eyring 方程、Sutherland-Einstein 方程和 Stokes-

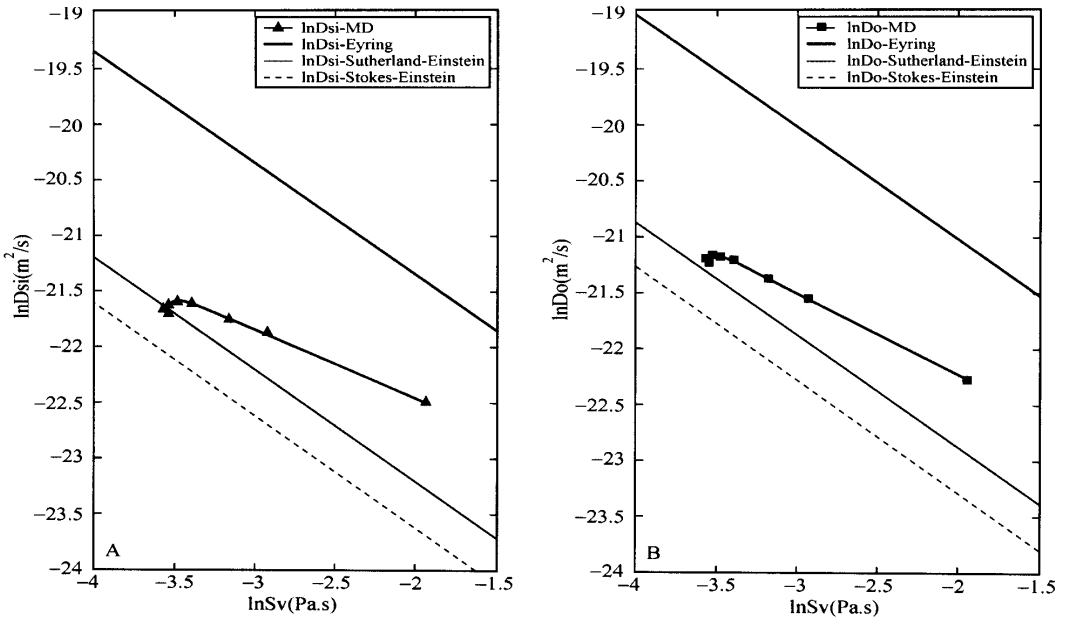


图5 Si⁴⁺ (A图)和O²⁻ (B图)粒子自扩散系数与熔体剪切粘滞度之间的关系。图中同时标出Si⁴⁺和O²⁻的粒子直径分别取3.9Å和2.8Å时Eyring方程,Sutherland-Einstein方程和Stokes-Einstein方程所在的位置。

Fig. 5 Relationship between self-diffusion coefficients of Si⁴⁺ (A) and O²⁻ (B) and shear viscosity. The positions of Eyring equation, Sutherland-Einstein equation and Stokes-Einstein equation were also plotted at diameters of Si⁴⁺ and O²⁻ equal to 3.9Å and 2.8Å respectively.

Eyring方程所在的位置。从图中可以看到,在压力升高的过程中,这两类粒子的自扩散系数与熔体粘滞度之间的关系并没有遵循三个理论预测直线的任何一个,而表现出从Sutherland-Einstein方程向Eyring方程过渡的趋势。这说明压力确实对这两个动力学性质之间的关系有影响,而三条理论曲线均没有考虑到。

观察三条理论曲线的表达式,发现它们的本质区别在于跳跃距离的不同。由此受到启发,用模拟计算得到的系统的粘滞度与O²⁻和Si⁴⁺的自扩散系数值,由 $\lambda = kT/D\eta$ 计算得到O²⁻跳跃距离(λ_o)和Si⁴⁺跳跃距离(λ_{si})随压力的变化曲线(如图6所示)。只要研究清楚了压力如何对粒子跳跃距离产生影响,也就理解压力对粘滞度与自扩散系数关系的影响方式。

图6中 λ_o 和 λ_{si} 均随压力的升高而单调减少,但减少速率不同。是什么因素决定了它们随压力的变化,即压力通过何种方式影响 λ 的大小呢?我们知道,系统主体结构是由Si-O和Al-O配位体组成的网状格架,配位体之间相互通过BO相互连接。结构上的刚性程度(rigidity)与配位体之间的联结程度有密切关系,从微观上讲,就是与BO和NBO在结构中所占的比例有关。根据percolation理论,NBO与BO的相对含量不仅影响粘滞流体的运动,而且影响粒子的扩散,

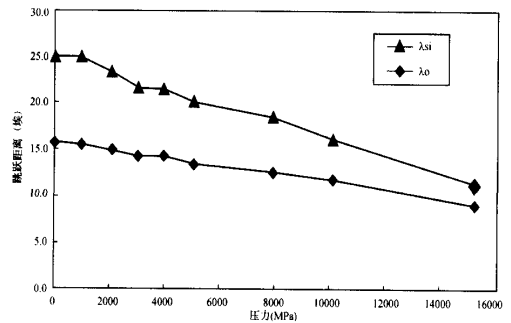


图6 Si⁴⁺和O²⁻的跳跃距离随压力的变化。

Fig. 6 Jump distances of Si⁴⁺ and O²⁻ as a function of pressure.

可以作为联系结构与粘滞度大小和粒子扩散快慢的标志变量(Sen and Mukerji, 1997)。而 λ 做为粘滞度与自扩散系数关系式中的关键参数,同样与粒子的自扩散行为和熔体粘滞流的快慢密切相关。由此推断: λ 的取值与系统中NBO/BO的相对含量有关。为了验证这一推论,做出 λ_o 和 λ_{si} 随NBO%的变化曲线,如图7所示。从图中可以清楚地看到,

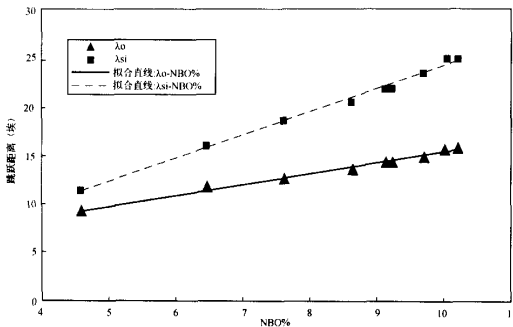


图7 Si⁴⁺、O²⁻ 跳跃距离随 NBO% 的变化关系。虚线是 λ_{Si} - NBO% 的拟合直线, 实线是 λ_O - NBO% 的拟合直线
 Fig. 7 Jump distances of Si⁴⁺ and O²⁻ as a function of NBO%. The broken line is fitted using λ_{Si} and NBO%. The solid line is done using λ_O and NBO%

随着 NBO 含量的增加, λ_O 和 λ_{Si} 均有规律的增大。可见, λ_O 和 λ_{Si} 确实与 NBO 含量有密切关系。实际上, λ 与 NBO 含量的这种相关性不是偶然的, 而是压力效应的统一体现: 挤压作用导致熔体结构变得紧密, 从而增加 BO 的含量, 相反, NBO 的含量必然降低; 同时, 紧密的结构阻碍了粒子的长距离运动, 即 λ 随压力升高而减小。对图 7 的点进行线性拟合, 得到 λ_O 和 λ_{Si} 随 NBO% 的拟合方程 (保留四位有效数字):

$$\lambda_O = 1.136 \times \text{NBO\%} + 4.022, R^2 = 0.9899 \quad (4)$$

$$\lambda_{Si} = 2.370 \times \text{NBO\%} + 0.4510, R^2 = 0.9857 \quad (5)$$

至此, 如果知道 1999 K、不同压力下钙长石系统中 NBO% 的含量, 便可以得到 λ_O 和 λ_{Si} 的值, 再结合 Eyring 方程, 即可进行不同压力下粘滞度与 O²⁻ 和 Si⁴⁺ 自扩散系数的相互计算。这种方法将动力学性质的获得转换为静态结构的测量, 降低了实验要求, 提供了一种获得高压下粘滞度的途径。

为了验证该方法的有效性, 用分子动力学模拟计算 1999 K、20000 MPa 下粘滞度和 O²⁻ 自扩散系数, 将模拟得到的结果与用方程 (4) 和 (5) 计算得到的结果比较。将密度设定为 3.73 g/cm³, 得到的真实模拟压力为 19998 MPa, 通过能量调节, 将温度最终控制在 2000.1 K。计算得到系统

$\eta_S = 0.63 \pm 0.06 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $D_O = 0.61 \pm 0.01 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{Si} = 0.57 \pm 0.02 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 系统中 NBO% 为 2.7。下面再用本文得到的方法, 通过模拟得到的粘滞度来计算 O²⁻ 和 Si⁴⁺ 的自扩散系数。首先是 λ 的确定: 将 NBO% = 2.7 代入方程 (4) 和方程 (5), 分别得到 λ_O = 7.09 Å, λ_{Si} = 6.88 Å; 然后, 将 η_S = 0.63 Pa·s 以及 λ_O 和 λ_{Si} 的值代入方程 $D_i = \frac{kT}{\eta\lambda}$ 计算, 得到 D_{Ocal} = 0.62 × 10⁻¹⁰ m²/s, D_{Si cal} = 0.64 × 10⁻¹⁰ m²/s, 与模拟值相比, 相对误差分别为 1.6% 和 12.3%。可见本文

得到的联系系统 NBO% 与跳跃距离的方法可以应用于 1999 K、不同压力下钙长石成分熔体粘滞度和 O²⁻、Si⁴⁺ 自扩散系数的相互计算。但在应用时, 与 Si⁴⁺ 相比, 用 O²⁻ 的自扩散系数效果更好, 表现在预测值与模拟值之间的误差小。实际上, 在进行自扩散系数与粘滞度的互相推算时, 对到底该用 O²⁻ 还是 Si⁴⁺ 的自扩散系数存在争议 (Wasserman *et al.*, 1993), Scamehorn and Angell (1991) 用 O²⁻ 的自扩散系数, 而 Ogawa *et al.* (1990) 和 Dingwell (1998) 则用 Si⁴⁺ 自扩散系数。本文的研究结果表明, 在钙长石成分熔体中, 当考虑压力效应的影响时, O²⁻ 的自扩散系数较 Si⁴⁺ 与粘滞度的联系更紧密。可能的原因在于, O²⁻ 在结构中处于 Si-O 和 Al-O 网架结构的连接位置, 它的扩散对粘滞流的影响较 Si⁴⁺ 更直接, 同时, 系统中 O²⁻ 的粒子数为 Si⁴⁺ 的四倍, 占了系统的绝大多数, 应对粘滞度有决定性的影响。

4 结论

本文用分子动力学方法, 研究了 1999 K 下, 23 MPa ~ 15183 MPa 压力范围内钙长石成分熔体的微观结构、粘滞度和粒子自扩散系数的压力效应, 并对熔体粘滞度与 O²⁻ 和 Si⁴⁺ 自扩散系数之间的关系进行了探讨。结果表明, 自扩散系数和粘滞度的压力效应均与熔体的结构随压力的变化有关。研究发现系统中 NBO 含量与 O²⁻ 和 Si⁴⁺ 跳跃距离密切相关, 据此, 通过测量不同压力下 NBO 的含量, 获得跳跃距离的值, 再根据 Eyring 方程便可进行不同压力下粘滞度与 O²⁻ 和 Si⁴⁺ 自扩散系数之间的相互推算, 从而将动力学性质的获得转变为静态物理性质的测量。由于只做了一种熔体成分、一个温度点下压力效应的探讨, 所以, 在不同温度下、不同熔体成分 (如钠长石, 透辉石等) 中方程 (4) 和方程 (5) 是否仍然适用, 还有待于进一步的研究。

致谢 北京大学朱永峰教授审阅了本文初稿, 提出了宝贵的修改意见, 作者表示衷心的感谢。

References

Allen M P and Tildesley D J. 1987. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 60 - 61
 Angell C A, Cheeseman P A and Tamaddon S. 1982. Pressure enhancement of ion mobilities in liquid silicates from computer simulation studies to 800 kilobars. Science, 218:885 - 887
 Angell C A, Cheeseman P and Tamaddon S. 1983. Water-like transport property anomalies in liquid silicates investigated at high T and P by computer simulation techniques. Bull. Mineral., 106:87 - 97
 Baker D R. 1990. Chemical interdiffusion of dacite and rhyolite: Anhydrous measurements at 1 atm and 10 kbar, application of transition state theory, and diffusion in zoned magma chambers.

- Contrib. Mineral. Petrol., 104:407–423
- Baker D R. 1992. Estimation of diffusion coefficients during interdiffusion of geologic melts: Application of transition state theory. *Chem. Geol.*, 98:11–21
- Chakraborty S. 1995. Diffusion in silicate melt. *Rev. Mineral.*, 32:411–503
- Dingwell D B. 1998. Melt viscosity and diffusion under elevated pressures. *Rev. Mineral.*, 37:396–424
- Guo G J and Zhang Y G. 2001. Equilibrium molecular dynamics calculation of the bulk viscosity of liquid water. *Mol. Phys.*, 99(4):283–289
- Hofmann A W. 1980. Diffusion in natural silicate melts: A critical review. In: Hargraves R B (ed.). *Physics of magmatic processes*. Princeton University Press, 386–417
- Kawamura K. 1992. Interatomic potential models for molecular dynamics simulations of multi-component oxides. In: Yonezawa (ed.). *Molecular Dynamics Simulations*. Berlin: Springer-Verlag, 88–97
- Kubicki J D and Lasaga A C. 1988. Molecular dynamics simulations of SiO₂ melt and glass: Ionic and covalent models. *Am. Mineral.*, 73:941–955
- Leshner C E, Hervig R L and Tinker D. 1996. Self-diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60:405–413
- Liang Y, Richter F M and Davis A M. *et al.* 1996. Diffusion in silicate melts; I. Self-diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500°C and 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60(22):4353–4367
- Manghni M H, Sato H and Rai C S. 1986. Ultrasonic velocity and attenuation measurements on basalt melts to 1500°C: Role of composition and structure in the viscoelastic properties. *J. Geophys. Res.*, 91:9333–9342
- Matsui M. 1996. Molecular dynamics study of the structures and bulk moduli of crystals in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Phys. Chem. Mineral.*, 23:345–353
- McQuarrie D A. 1976. *Statistical mechanics*. New York: Harper & Row Publishers, 514–515
- Miyake A. 1998. Interatomic potential parameters for molecular dynamics simulation of crystals in the system K₂O-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Mineral. J.*, 20:189–194
- Mungall J E. 2002. Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 66(1):125–143
- Mungall J E, Dingwell D B and Chaussidon M. 1999. Chemical diffusivities of 18 trace elements in granitoid melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 63(17):2599–2610
- Mungall J E, Romano C and Dingwell D. 1998. Multicomponent diffusion in the molten system K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Am. Mineral.*, 83:685–699
- Nevins D and Spera F J. 1998. Molecular dynamics simulations of molten CaAl₂Si₂O₈: Dependence of structure and properties on pressure. *Am. Mineral.*, 83:1220–1230
- Ogawa H, Shiraishi Y and Kawamura K *et al.* 1990. Molecular dynamics study on the shear viscosity of molten Na₂O·2SiO₂. *J. Non-Cryst. Solid.*, 119:151–158
- Okuno M and Marumo F. 1982. The structure of anorthite and albite melts. *Mineral. J.*, 11(4):180–196
- Poe B T, McMillan P F and Rubie D C. 1997. Silicon and oxygen self-diffusivities in silicate liquids measured to 15 Gigapascals and 2800 Kelvin. *Science*, 276(5316):1245–1248
- Pollack G L and Enyart J J. 1985. Atomic test of the Stokes-Einstein law. II. Diffusion of Xe through liquid hydrocarbons. *Phys. Rev. A.*, 31(2):980–984
- Refson K. 2000. Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers. *Comput. Phys. Commun.*, 126:310–329
- Rubie D C, Ross II C R and Carroll M R *et al.* 1993. Oxygen self-diffusion in Na₂Si₄O₉ liquid up to 10 GPa and estimation of high-pressure melt viscosities. *Am. Mineral.*, 78:574–582
- Russell J K, Giordano D and Dingwell D B. 2003. High-temperature limits on viscosity of non-Arrhenian silicate melts. *Am. Mineral.*, 88:1390–1394
- Seamhorn C A and Angell C A. 1991. Viscosity-temperature relations and structure in fully polymerized aluminosilicate melts from ion dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 55:721–730
- Sen S and Mukerji T. 1997. Diffusion and viscosity in silicate liquids: Percolation and effective medium theories. *Geophys. Res. Lett.*, 24(9):1015–1081
- Shimizu N and Kushiro I. 1984. Diffusivity of oxygen in jadeite and diopside melts at high pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 48:1295–1303
- Taylor M and Brown G E. 1979. Structure of mineral glasses--I. The feldspar glasses NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43:61–75
- Tinker D and Leshner C E. 2001. Self-diffusion of Si and O in dacitic liquid at high pressures. *Am. Mineral.*, 86:1–13
- Wasserman E A, Yuen D A and Rustad J R. 1993. Compositional effects on the transport and thermodynamics properties of MgO-SiO₂ mixtures using molecular dynamics. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 77:189–203
- Watson E B. 1979. Calcium diffusion in a simple silicate melts to 30 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43:313–322
- Zhang Y, Guo G and Nie G. 2000. A molecular dynamics study of bulk and shear viscosity of liquid iron using embedded-atom potential. *Phys. Chem. Minerals.*, 27:164–169