

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МИНЕРАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ПОТЕНЦИАЛОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНА П.И.Дорогокупцев

Институт земной коры СО РАН, Иркутск

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-05-64891)

Вестник ОГГГН РАН № 5 т.1(15)'2000

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term2

Термодинамические расчеты в условиях мантии Земли требуют знания взаимно-согласованных термодинамических функций минералов при высоких температурах и давлениях. Эта проблема решена в известном методе потенциалов в приближении Дебая [1-6]. Известны и другие подходы к этой проблеме [7-10]. В противном случае для расчета термодинамических функций необходимо вводить различные упрощения как это сделано в работе [11].

Главная цель этой работы состоит в модификации формализма, предложенного в работе [1]. Вместо обычно используемой функции Дебая, мы аппроксимируем термическую часть энергии Гельмгольца функцией Бозе-Эйнштейна. Эта функция была предложена в работе [12] для описания энергии Гиббса при нулевом давлении, но она вполне пригодна и для представления энергии Гельмгольца, т.е. для VT соотношений. В результате мы получаем серию уравнений для представления термодинамических функций от объема и температуры. Мы можем применить эту серию уравнений для расчета любых термодинамических функций, если предварительно найдем подгоночные параметры в модели, оптимизирующие доступные экспериментальные измерения теплоемкости и относительной энтальпии в зависимости от T , объема как функции температуры и давления, коэффициента термического расширения, модулей сжатия и др. Итак, мы получили простое термическое уравнение состояния для мантийных минералов, которое позволяет проводить как согласование любых термодинамических функций по экспериментальным данным, так и их расчет в широком диапазоне T и P , и одинаково пригодное для построения петрологических и геофизических моделей недр Земли.

Запишем свободную энергию Гельмгольца $F(V, T)$ в виде суммы [1, 13]:

$$F(V, T) = U_0 + E_P(V) + F_{th}(V, T) + F_a(V), \quad (1)$$

где U_0 – отсчетная энергия при 0 К, $E_P(V)$ – потенциальная часть свободной энергии, которая зависит только от объема, $F_{th}(V, T)$ – тепловая часть свободной энергии, которая зависит от объема и температуры, $F_a(V)$ – ангармоническая часть свободной энергии, которая зависит от V . Потенциальную часть свободной энергии возьмем в виде [14]:

$$E_P(V) = \frac{1}{2} K_0 V_0 [(\ln x)^2 - \frac{K'-2}{3} (\ln x)^3], \quad (2)$$

где K_0 и V_0 – модуль сжатия и объем при 0 К и нулевом давлении, $K' = dK_0/dP$, $x = V/V_0$.

$$P(V) = K_0 \frac{1}{x} [-\ln x + \frac{K'-2}{2} (\ln x)^2], \quad (3)$$

$$K_T(V) = K_0 \frac{1}{x} [1 + (1 - K') \ln x + \frac{K'-2}{2} (\ln x)^2], \quad (4)$$

Тепловую часть свободной энергии определим в приближении Бозе-Эйнштейна следуя [12]:

$$F_{th}(V, T) = m_B R T \left[\frac{\Theta_B}{2T} - \ln(1 + b) \right] + m_{E1} R T \left[\frac{\Theta_{E1}}{2T} + \ln \left(1 - \frac{1}{\exp(\Theta_{E1}/T)} \right) \right] + m_{E2} R T \left[\frac{\Theta_{E2}}{2T} + \ln \left(1 - \frac{1}{\exp(\Theta_{E2}/T)} \right) \right], \quad (5)$$

где R – газовая постоянная, m_B , m_{E1} и m_{E2} – степени свободы каждого вклада, причем $m_B + m_{E1} + m_{E2} \geq 3n$ и n равно числу атомов в ячейке; Θ_B , Θ_{E1} и Θ_{E2} – характеристические температуры одного Бозе и двух эйнштейновских вкладов, $b = 1/[\exp(g) - 1]$, $g = d \ln[1 + \Theta_B/(Td)]$, d – степенной параметр, регулирующий поведение теплоемкости вблизи 0 К. При $d = 1$ получаем линейную зависимость теплоемкости от температуры вблизи 0 К, при $d = 4$ – эта зависимость близка к теплоемкости Дебая, при больших значениях параметра d – она приближается к теплоемкости Эйнштейна.

Из (5) легко получить зависимость внутренней энергии и изохорной теплоемкости в зависимости от температуры при постоянном объеме:

$$E_{th}(T) = m_B R \left(\frac{\Theta_B}{2} + \frac{\Theta_B T d b}{T d + \Theta_B} \right) + m_{E1} R \left[\frac{\Theta_{E1}}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta_{E1}/T) - 1} \right] + m_{E2} R \left[\frac{\Theta_{E2}}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta_{E2}/T) - 1} \right], \quad (6)$$

$$C_{V_{th}}(T) = m_B R \left(\frac{\Theta_B d}{T d + \Theta_B} \right)^2 b (1/d + 1 + b) + m_{E1} R (\Theta_{E1}/T)^2 \frac{\exp(\Theta_{E1}/T)}{[\exp(\Theta_{E1}/T) - 1]^2} + m_{E2} R (\Theta_{E2}/T)^2 \frac{\exp(\Theta_{E2}/T)}{[\exp(\Theta_{E2}/T) - 1]^2}. \quad (7)$$

Тепловое давление получаем из (5) дифференцированием свободной энергии по объему при постоянной температуре $P_{th} = -(\partial F_{th}/\partial V)_T$:

$$P_{th} = \tilde{\alpha}_B E_B / V + \tilde{\alpha}_{E2} E_{E1} / V + \tilde{\alpha}_{E2} E_{E2} / V, \quad (8)$$

где E_B , E_{E1} и E_{E2} обозначают Бозе и эйнштейновские вклады во внутреннюю энергию в соответствии с (6), γ_B , γ_{E1} и γ_{E2} – параметры Грюнайзена, которые соответствуют логарифмическим производным $\gamma = -(\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$ каждого вклада.

Изотермический модуль сжатия получаем из теплового давления $K_{Th} = -V(\partial P_{th} / \partial V)_T$:

$$K_{Th} = P_{thB}(1 + \gamma_B + q_B) - \gamma_B^2 TC_{VB} / V + P_{thE1}(1 + \gamma_{E1B} + q_{E1}) - \gamma_{E1}^2 TC_{VE1} / V + P_{thE2}(1 + \gamma_{E2} + q_{E2}) - \gamma_{E2}^2 TC_{VE2} / V, \quad (9)$$

где P_{thB} , P_{thE1} и P_{thE2} , C_{VB} , C_{VE1} и C_{VE2} обозначают Бозе и эйнштейновские вклады в тепловое давление и изохорную теплоемкость, q_B , q_{E1} и q_{E2} обозначают логарифмические производные $q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$.

Выше температуры Дебая в теплоемкости становятся заметными эффекты ангармоничности, которые необходимо учесть в нашей модели. Следуя [1], запишем ангармоничную часть свободной энергии в виде:

$$F_a(V) = -a(V)T^2, \quad (10)$$

где $a(V)$ – параметр ангармоничности. Отсюда получаем:

$$E_a = aT^2, S_a = 2aT \text{ и } C_{Va} = 2aT, P_a = \gamma_a E_a / V, \gamma_a = (\partial \ln a / \partial \ln V)_T, K_{Ta} = P_a(1 - \gamma_a). \quad (11)$$

Здесь принято, что γ_a не зависит от объема.

Дифференцируя давление по температуре при постоянном объеме получаем изотермический наклон:

$$(\partial P / \partial T)_V = \gamma_B C_{VB} / V + \gamma_{E2} C_{VE1} / V + \gamma_{E2} C_{VE2} / V + \gamma_a C_{Va} / V \quad (12)$$

и далее рассчитываем коэффициент термического расширения $\alpha = (\partial P / \partial T)_V / K_T$.

Зависимость параметра Грюнайзена и характеристической температуры от объема определим в классической форме:

$$\gamma = \gamma_0 x^q \text{ и } \gamma = \gamma_0 \exp[\alpha_0(1 - x^q)/q]. \quad (13)$$

Энтальпия и энергия Гиббса находится из соотношений $H = E + PV$, $G = F + PV$. Завершая формирование системы уравнений, потребуем, чтобы параметр Грюнайзена соответствовал термодинамическим соотношениям при всех условиях, т.е.:

$$\gamma = \alpha K_T V / C_V \text{ и } \gamma = \alpha K_S V / C_P, \quad (14)$$

где K_S – адиабатический модуль сжатия, C_P – теплоемкость при постоянном давлении.

Предложенная модель позволяет рассчитать любые термодинамические функции при заданной температуре и объеме при известных подгоночных параметрах (U_0 , V_0 , K_0 , K' , d , m_B , m_{E1} , m_{E2} , Θ_{B0} , Θ_{E10} , Θ_{E20} , a_0 , γ_{B0} , γ_{E10} , γ_{E20} , γ_a , q_B , q_{E1} , q_{E2}). Они могут быть получены с использованием метода наименьших квадратов по экспериментальным измерениям теплоемкости, энтальпии, объема, коэффициента термического расширения, модулей сжатия и другим данным. Модель можно существенно упростить предположив что параметр Грюнайзена и параметр q одинаковы для всех тепловых

частей. Теперь имеем следующие подгоночные параметры: U_0 , V_0 , K_0 , K' , d , m_B , m_{E1} , m_{E2} , Θ_{B0} , Θ_{E10} , Θ_{E20} , a , γ , γ_a , q .

Модель была тестирована на примере магнетита и периклаза.

1. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968, 311 с.
2. Zharkov V.N. On the dependence of the coefficient of thermal expansion on density // Phys. Earth Planet. Inter. 1998. Vol. 109. No. 1-2. P. 79–89.
3. Паньков В.Л., Калинин В.А., Калачников А.А. Фазовые соотношения краевых мантийных систем и особенности состава мантии // Физика Земли. 1996. № 6. С. 17–29.
4. Поляков В.Б., Кусков О.Л. Самосогласованная модель для расчета термоупругих и калорических свойств минералов // Геохимия. 1994. № 7. С. 1096–1122.
5. Anderson, O.L. Equations of state of solids for geophysics and ceramic science. New York: Oxford University Press. 1995. 405 p.
6. Hama J., Suito K. Thermoelastic properties of periclase and magnesiowustite under high pressure and high temperature // Phys. Earth Planet. Interiors. 1999. V. 114. P. 163–179.
7. Dubrovinskaya N.A., Dubrovinsky L.S., Saxena S.K. Systematics of thermodynamic data on solids: Thermochemical and pressure-volume-temperature properties of some minerals // Geoch. Cosmoch. Acta. 1997. V. 61. No. 19. P. 4151–4158.
8. Геря Т.В., Подлесский К.К., Перчук Л.Л., Свами В., Косякова Н.А. Уравнение состояния минералов для петрологических баз термодинамических данных. Петрология. 1998. № 6. С. 563–578.
9. Dorogokupets P.I. Thermodynamic functions at zero pressure and their relation to equations of state of minerals // Amer. Mineral. 2000. Vol. 85. No. 2. P. 329–337.
10. Дорогокупец П.И., Пономарев Е.М., Мелехова Е.А. Оптимизация экспериментальных данных по теплоемкости, объему и модулям сжатия минералов // Петрология. 1999. Т. 7, № 6. С. 611–630.
11. Anderson O.L., Zou K. Formulation of the thermodynamic functions for mantle minerals: MgO as an example // Phys. Chem. Minerals. 1989. Vol. 16. P. 642–648.
12. Кутьин А.М., Пядушкин Д.В. Аналитическая аппроксимация термодинамических функций твердых веществ на основе феноменологической статистики узлов взаимодействия // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 10. С. 1735–1745.
13. Thompson L., Anderson O.L. On the high-temperature equation of state of solids // J. Geophys. Res. 1969. Vol. 74. No. 4. P. 981–991.

14. *Poirier J.-P., Tarantola A.* A logarithmic equation of state // *Phys. Earth Planet. Inter.*

1998. Vol. 109. No. 1-2. P.1-8.