

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КАРБОНАТОВ ДЛЯ УСЛОВИЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ**Дорогокупец П.И., Данилов Б.С. (ИЗК СО РАН)****Русаков А.В., Семенова И.И. (ИГУ)***dor@crust.irk.ru, boris@crust.irk.ru*

За последние несколько десятилетий разработано множество уравнений состояния веществ, которые с успехом можно применить для описания термодинамических свойств минералов в широкой области температур и давлений. Наиболее известное из них – это работа [1], где квазигармоническая часть свободной энергии Гельмгольца представлена приближением Дебая и учтены дополнительные вклады в свободную энергию Гельмгольца. Однако приближение Дебая справедливо в пределе низких и высоких температур, в промежуточной области оно является интерполяционным. Оксиды и минералы обычно имеют достаточно высокие температуры Дебая (порядка 500-1000 К), поэтому в области комнатных температур приближение Дебая не всегда корректно. Для очень хорошего описания термодинамических функций твердых веществ от 10 К до температуры плавления можно взять приближение Бозе-Эйнштейна [2, 3], которое было успешно использовано при построении уравнения состояния NaCl [4] и ряда металлов [5, 6]. Однако в последнем случае для построения уравнений состояния требуется практически весь набор исходной экспериментальной информации (теплоемкость, коэффициент термического расширения, адиабатический модуль сжатия от температуры ~0 К и до температуры плавления, объем в зависимости от давления и температуры и ударные данные), что в большинстве случаев отсутствует для минералов. Известны и другие приближения, которые вполне успешно применяются в уравнениях состояния твердых веществ (см., например, [7, 8, 9, 10, 11]). В этой работе квазигармоническая часть свободной энергии Гельмгольца будет представлена моделью [12] на примере уравнения состояния магнетита.

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

$$F(V, T) = U_0 + E(V) + F_{qh}(V, T) + F_{anh}(V, T), \quad (1)$$

где U_0 – уровень отсчета энергии, который вводим для получения справочных значений $\Delta H_{f,298}$ при стандартных условиях 298.15 К и 1 бар, $E(V)$ – потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме, которая зависит только от объема V , $F_{qh}(V, T)$ – квазигармоническая (тепловая) часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры, $F_a(V, T)$ – вклад внутренней ангармоничности в свободную энергию, который зависит от V и T .

Холодную часть свободной энергии представим в виде [13]:

$$E(V) = 9K_0 V_0 \eta^{-2} \{1 - [1 - \eta(1 - y)] \exp[(1 - y)\eta]\}, \quad (2)$$

где $y = (V/V_0)^{1/3} = x^{1/3}$ и $\eta = 1.5(K' - 1)$.

Квазигармоническую часть свободной энергии представим в виде суммы:

$$F_{qh}(V, T) = m_D F\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + m_{E1} E_1\left(\frac{\Theta_{E1}}{T}\right) + m_{E2} E_2\left(\frac{\Theta_{E2}}{T}\right), \quad (3)$$

где $m_D + m_{E1} + m_{E2} = 3n$ и n – число атомов в ячейке, $F\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = R \left[\ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) - \frac{1}{3} D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right]$ – свободная энергия в приближении Дебая, где $D\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \frac{3T^3}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$ – функция Дебая, $E_1\left(\frac{\Theta_{E1}}{T}\right) = RT \ln(1 - e^{-\Theta_{E1}/T})$ и $E_2\left(\frac{\Theta_{E2}}{T}\right) = RT \ln(1 - e^{-\Theta_{E2}/T})$ – свободная энергия в приближении Эйнштейна, R – газовая постоянная.

Сравнивая (3) с формулами для теплоемкости и энтропии у В.М. Агошкова [12], мы видим что, по сути, они совпадают, но в нашем случае модель [12] распространена на свободную энергию Гельмгольца. В отличие от Агошкова В.М. [12], мы будем находить характеристические температуры Θ и коэффициенты m из низкотемпературных измерений теплоемкости, которые

известны для очень многих минералов, в том числе и сложного состава, хотя как и в [12] их можно найти из колебательного спектра кристаллической решетки. Для упрощения расчетов функцию Дебая можно аппроксимировать аналитическими выражениями, например, [14], [15]. В уравнении (3) и ниже Θ – характеристические температуры, которые зависят от объема. Зависимость Θ от объема (сжатия $x=V/V_0$) для всех вкладов примем в виде [16]:

$$\Theta = \Theta_0 x^{-\gamma_\infty} \exp\left[\frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\beta}(1 - x^\beta)\right], \quad (4)$$

где γ_0 – параметр Грюнайзена при стандартных условиях, γ_∞ и β – произвольные параметры. Для минералов при сравнительно низких сжатиях можно принять $\beta = \gamma_0/(\gamma_0 - \gamma_\infty)$.

В области температур выше 100 K вклад внутренней ангармоничности примем в виде [1]:

$$F_{anh}(V, T) = -\frac{3}{2} n R a T^2 = -\frac{3}{2} n R a_0 x^m T^2.$$

Частные производные свободной энергии Гельмгольца по объему и по температуре позволяют определить в аналитическом виде все необходимые термодинамические функции: энтропию $S = -(\partial F/\partial T)_V$, внутреннюю энергию $E = F + TS$, теплоемкость при постоянном объеме $C_V = (\partial E/\partial T)_V$, давление $P = -(\partial F/\partial V)_T$, изотермический модуль сжатия $K_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, наклон давления при постоянном объеме $(\partial P/\partial T)_V = \alpha K_T$, где $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$. Теплоемкость при постоянном давлении определяем из $C_P = C_V + \alpha^2 T V K_T$, адиабатический модуль сжатия из $K_S = K_T + VT(\alpha K_T)^2/C_V$, энтальпию и энергию Гиббса находим из соотношений $H = E + PV$, $G = F + PV$.

Ниже на рис. 1 показаны результаты одновременной обработки теплоемкости [17] магнезита в сравнении со справочными [18], [19] и расчетными данными [20], коэффициента термического расширения [21] в сравнении с другими оценками [20], [22], а также модули сжатия периклаза по ультразвуковым [23], [24] данными и их расчет из PVT измерений [22].

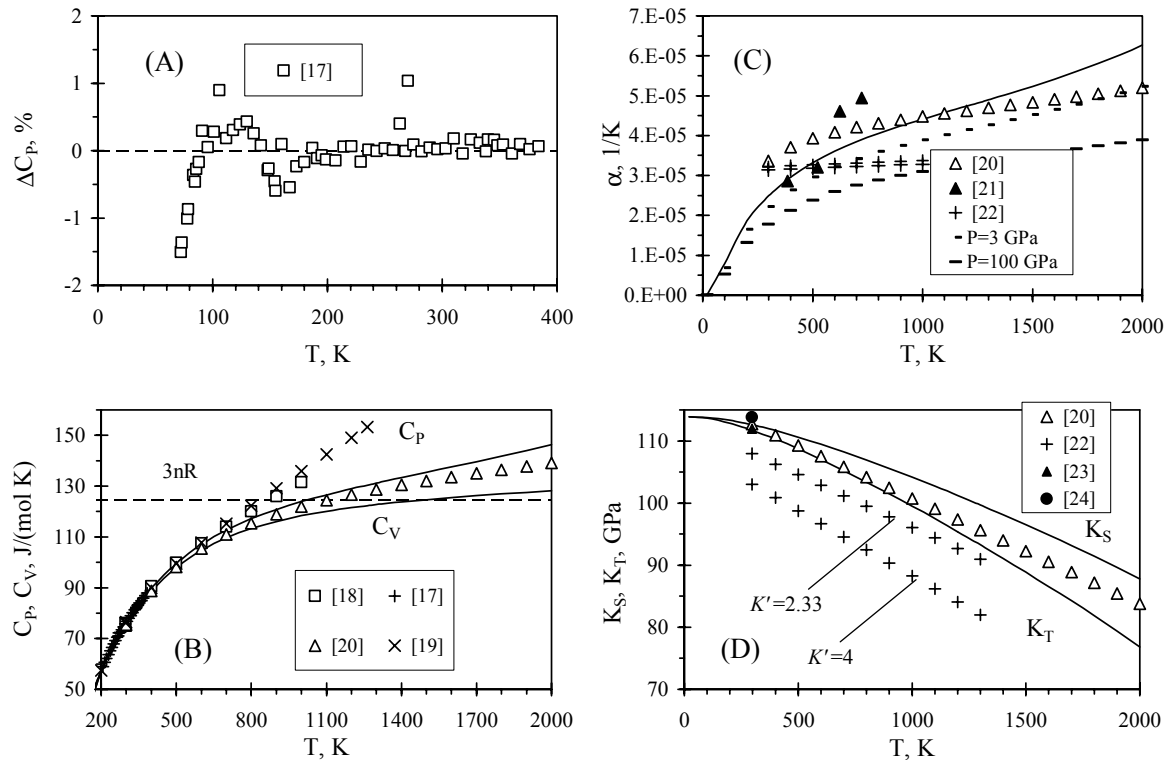


Рис.1. Сравнение измеренной низкотемпературной (А) и высокотемпературной (В) теплоемкости магнезита с нашим расчетом и другими данными, коэффициента термического расширения (С) и модулей сжатия (D).

Полученное уравнение состояния магнезита имеет следующие параметры: $V_0=28.016 \text{ cm}^3$, $K_0=111.7 \text{ GPa}$, $K'=4.06$, $m_D=7.183$, $\Theta_D=484 \text{ K}$, $m_{E1}=4.349$, $\Theta_{E1}=1698 \text{ K}$, $m_{E2}=3.468$, $\Theta_{E2}=734 \text{ K}$, $\gamma_0=1.029$, $\gamma_\infty=0.75$, $a_0=-20 \cdot 10^{-6} \text{ K}$, $m=1.5$. Рассчитанные по этому уравнению состояния C_p , α и модули сжатия вполне удовлетворительно согласуются с оценками термодинамических функций магнезита, полученными из колебательных спектров [20].

PVT соотношения для магнезита измерены до давления 120 ГПа.[25], [26], [27], [28], [29] при

комнатной температуре и до 8.6 ГПа и 1285 К [22], а также известна кривая Гюгонио [30]. Эти измерения сопоставлены с нашим расчетом на Рис. 2 и расчетом из первых принципов [31] и [32].

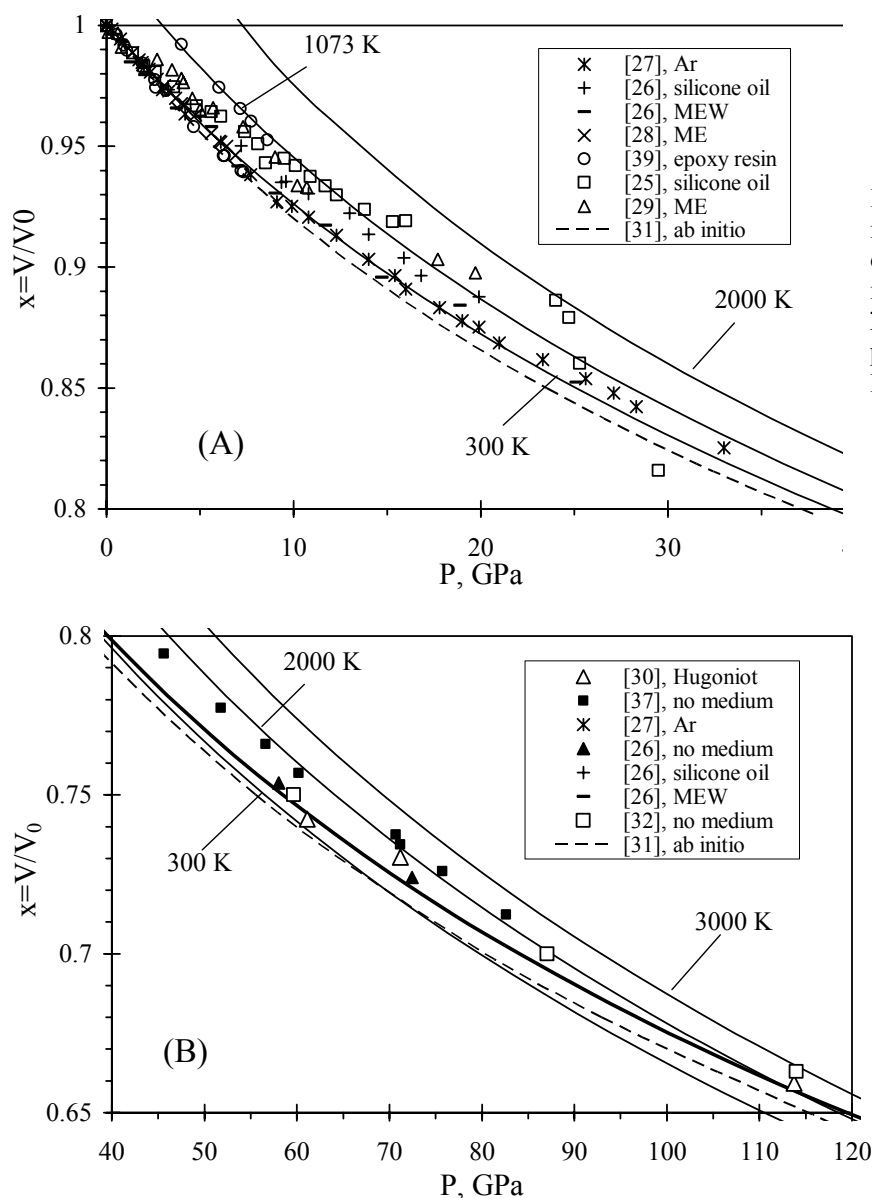


Рис.2. Рассчитанные изотермы магнетита в области 0–40 ГПа (А) и 40–120 ГПа (В). Жирная линия – рассчитанная кривая Гюгонио.

Таким образом, мы построили широкодиапазонное уравнение состояния магнетита на основе модели В.М. Агошкова [12], которое хорошо согласуется с экспериментальными измерениями в диапазоне температур от 100 К и до давлений 120 ГПа, с ударными данными и теоретическими расчетами.

Исследования поддержаны РФФИ (гранты №№ 05-05-64491, 06-05-64579)

Литература

1. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах // М.: Наука. 1968. 311с.
2. Кутьин А.М., Пядушкин Д.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. СС. 1735–1740.
3. Кутьин А.М., Пядушкин Д.В., Быкова Е.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. СС. 1741–1745.
4. Dorogokupets P.I. // Geochem. Inter. 2002. V. 40. Suppl. 1. PP. S132–S144.
5. Дорогокупец П.И., Оганов А.Р. // ДАН. 2006. Т. 410. № 2.
6. Dorogokupets P.I., Oganov A.R. // Phys. Rev. B 2006. (submitted).
7. Gerya T.V., Podlessky K.K., Perchik L.L., Maresch W.V. // Phys. Chem. Minerals. 2004. V. 31. PP.

- 429–455.
8. Hama J., Suito K. // *Physics Earth Planet. Interiors*. 2001. V. 125. PP. 147–166.
 9. Stixrude L., Lithgow-Bertelloni C. // *Geophys. J. Int.* 2005. V. 162. PP. 610–632.
 10. Поляков В.Б., Кусков О.Л. // *Геохимия*. 1994. № 7. СС. 1096–1121.
 11. Churakov S.V. // *Computers & Geosciences*. 2005. V. 31. PP. 786–791.
 12. Азошков В.М. // *Геохимия*. 1985. № 10. СС. 1441–1454.
 13. Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. PP. 9319–9325.
 14. Лабутин С.А., Пугин М.В. // *Изв. ВУЗов. Физика*. 1996. № 2. СС. 103–104.
 15. Ponkratz U., Holzapfel W.B. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. PP. S963–S972.
 16. Альтишулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А. // *ПМТФ*. 1987. Т. 161. СС. 134–146.
 17. Hemingway B. S., Robie R. A., Fisher J. R., Wilson W. H. // *J. Res. U. S. Geol. Surv.* 1977. V. 5. PP. 797–806.
 18. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1978. N. 1452. 456p.
 19. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах // М.: Наука. PP. 1978–1982.
 20. Matas J., Gillet O., Ricard Y., Martinez I. // *Eur. J. Mineral.* 2000. V. 12. PP. 703–720.
 21. Markgraf S.A., Reeder R.J. // *Am. Miner.* 1985. V. 70. PP. 590–600.
 22. Zhang J., Martinez I., Guyot F., Gillet P. // *Phys. Chem. Minerals*. 1997. V. 24. PP. 122–130.
 23. Christensen N.I. // *J. Geophys. Res.* 1972. V. 77. PP. 369–372.
 24. Hubert P., Plicque F. // *C. R. Acad. Sci. Paris*. 1972. V. 275. PP. 391–304.
 25. Fiquet G., Guyot F., Itie J.P. // *Amer. Mineral.* 1994. V. 79. PP. 15–23.
 26. Fiquet G., Reynard B. // *Am. Miner.* 1999. V. 84. PP. 856–860.
 27. Fiquet G., Guyot F., Kunz M., Matas J., Andrault D., Hanfland M. // *Am. Miner.* 2002. V. 87. PP. 1261–1265.
 28. Ross N. L. // *Am. Miner.* 1997. V. 82. PP. 682–688.
 29. Redfern S.A.T., Wood B.J., Henderson C.M.B. // *Geophys. Res. Lett.* 1993. V. 20. PP. 2099–2120.
 30. Калашиников Н. Г., Павловский М. Н., Симаков Г. В., Трунин Р.Ф. // *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1973. № 2. СС. 23–29.
 31. Vocadlo L. // *Am. Miner.* 1999. V. 84. PP. 1627–1631.
 32. Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. // *Nature*. 2004. V. 427. PP. 60–64.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПИГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-4.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна