



РФЯЦ-ВНИИЭФ
РОСАТОМ

Уравнения состояния минералов и горных пород

XVI «Забабахинские научные чтения»
Свойства веществ при высокоинтенсивных процессах

Каякин Алексей Анатольевич,
Куделькин В.Г., Арапов И.Н., Гордеев Д.Г., Гударенко Л.Ф., Карепов В.А.,

Введение



Уравнения состояния (УРС) простых минералов активно исследовались последние несколько десятилетий экспериментальными и расчетными методами. В ряде работ демонстрируется хорошее согласие расчётов для SiO_2 , MgO , MgSiO_3 , Mg_2SiO_4 , Al_2O_3 , полученных методом квантовой молекулярной динамики, с экспериментами данными, полученными до давлений ~ 20 МБар на ударной адиабате.

Невозможно исследовать все имеющиеся горные породы. Для описания термодинамических свойств грунта заданного состава необходимо использовать разные приближения.

В данной работе опробован подход построения широкодиапазонных уравнений состояния минералов и горных пород, основанный на модели гетерогенной смеси окислов металлов.

Уравнения состояния ОКСИДОВ



Модель УРС для оксидов

Выражение для свободной энергии имеет вид:

$$F(\delta, T) = E_x(\delta) + F_p(\delta, T) + F_e(\delta, T)$$

$\delta = \rho / \rho_0$ - относительное сжатие;

ρ - текущая плотность вещества;

ρ_0 - плотность вещества при нормальных условиях;

T - температура;

E_x - потенциальная («холодная») составляющая;

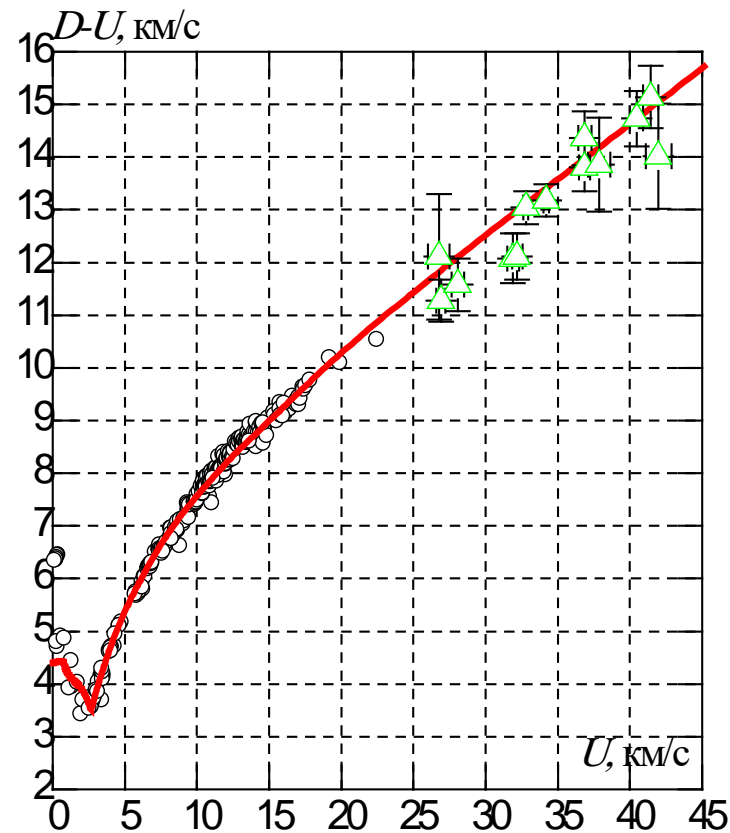
F_p - тепловая («решёточная») составляющая, связанная с тепловым движением атомов (ионов);

F_e - тепловая электронная составляющая.

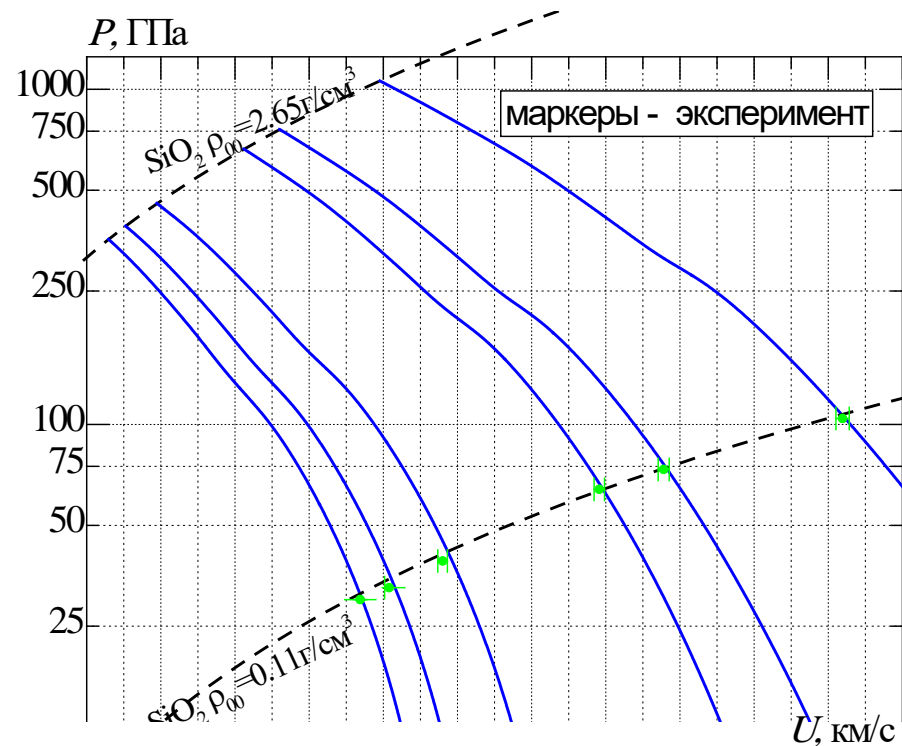
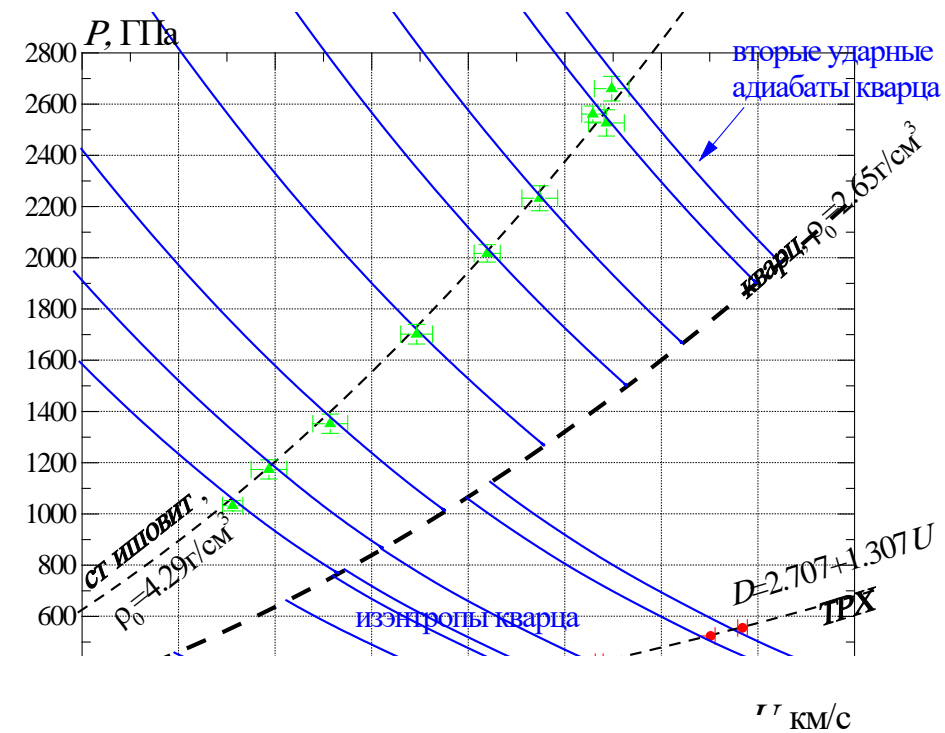
Уравнение состояния SiO_2

Уравнение состояния SiO_2 активно изучалось экспериментальными методами. На данный момент имеются экспериментальные данные:

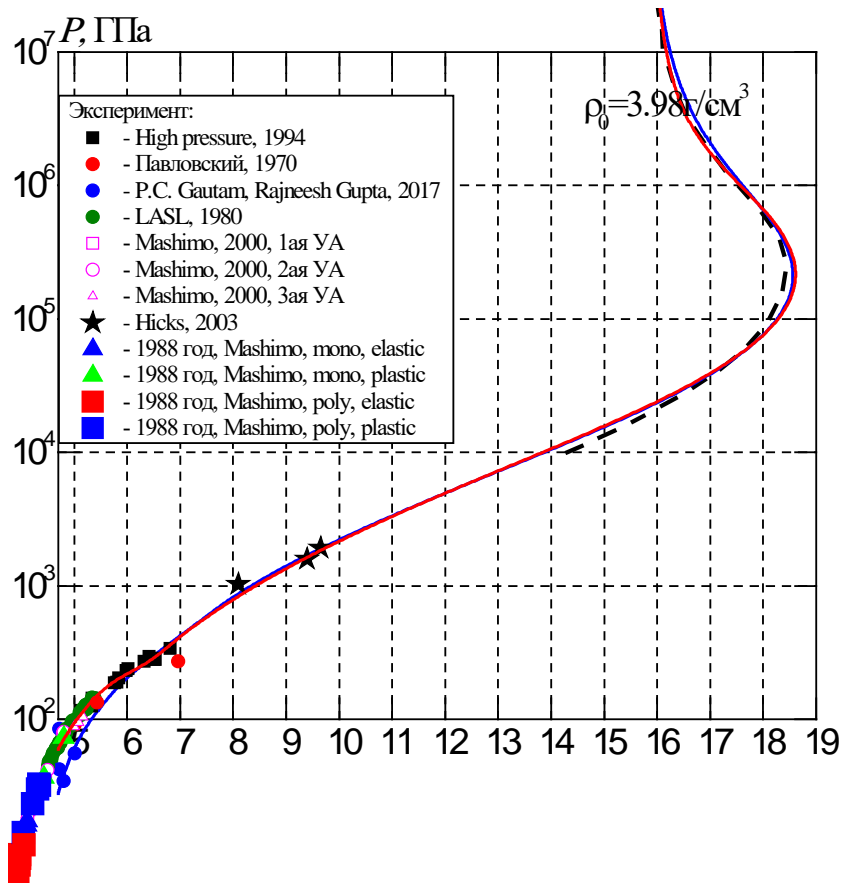
- на ударной адиабате кварца, $\rho_0 \approx 2.65 \text{ г/см}^3$;
- на ударной адиабате стишовита, $\rho_0 \approx 4.29 \text{ г/см}^3$;
- на ударной адиабате плавленого кварца, $\rho_0 \approx 2.2 \text{ г/см}^3$;
- на ударных адиабате пористого SiO_2 с начальной плотностью от $\rho_0 \approx 0.008 \text{ г/см}^3$;
- на изэнтропах расширения ударносжатого кварца;
- на изотермах, полученные в алмазных наковальнях.



Уравнение состояния SiO_2 . Изэнтропы.

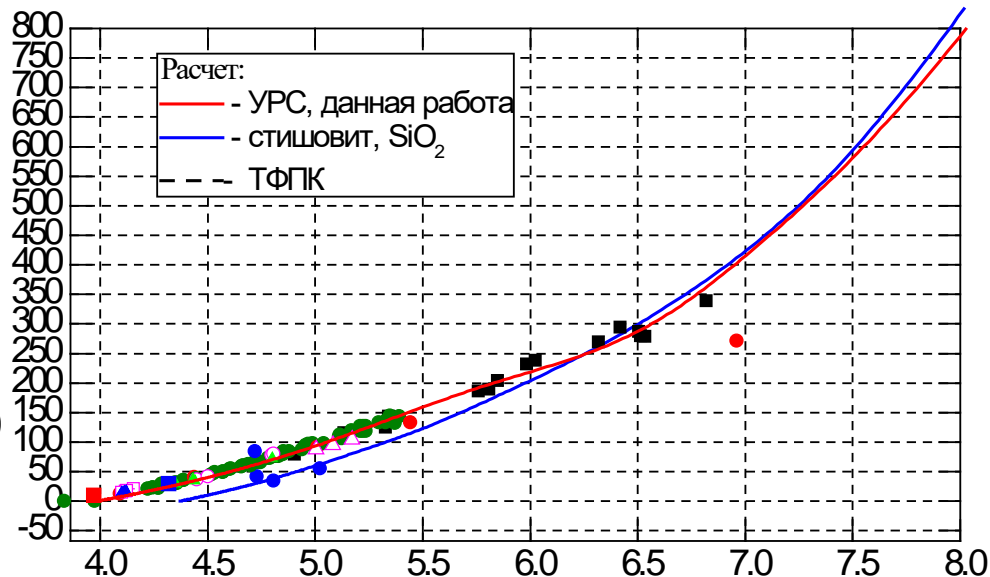


Уравнение состояния Al_2O_3

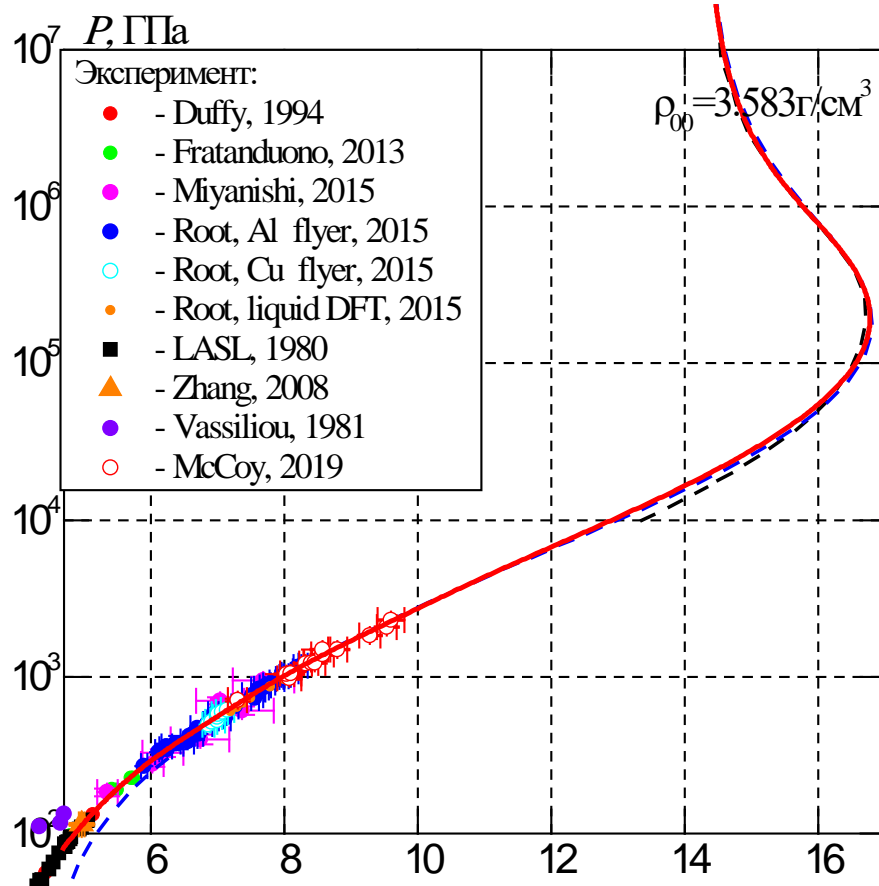


Для Al_2O_3 в области высоких давлений и температур имеются экспериментальные данные:

- на ударных адиабатах, ρ_{00} от 3.81 до 3.98 г/см³;
- На изотермах, полученные в алмазных наковальнях.

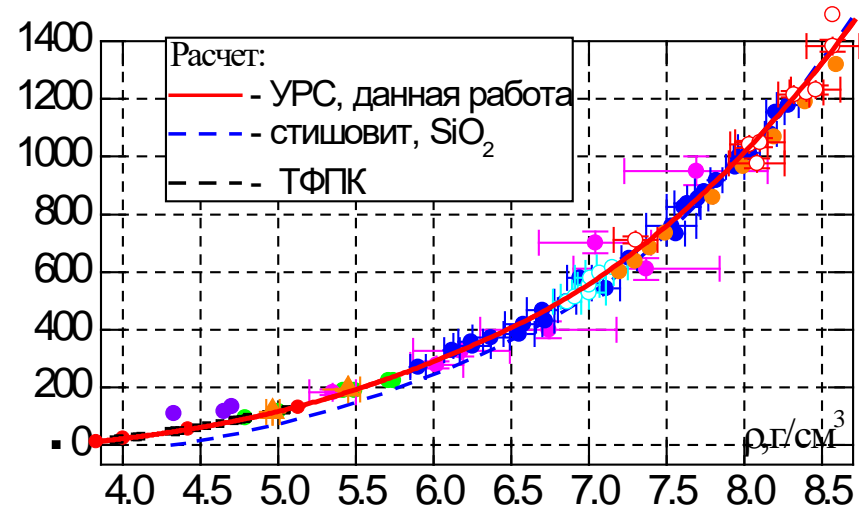


Уравнение состояния MgO

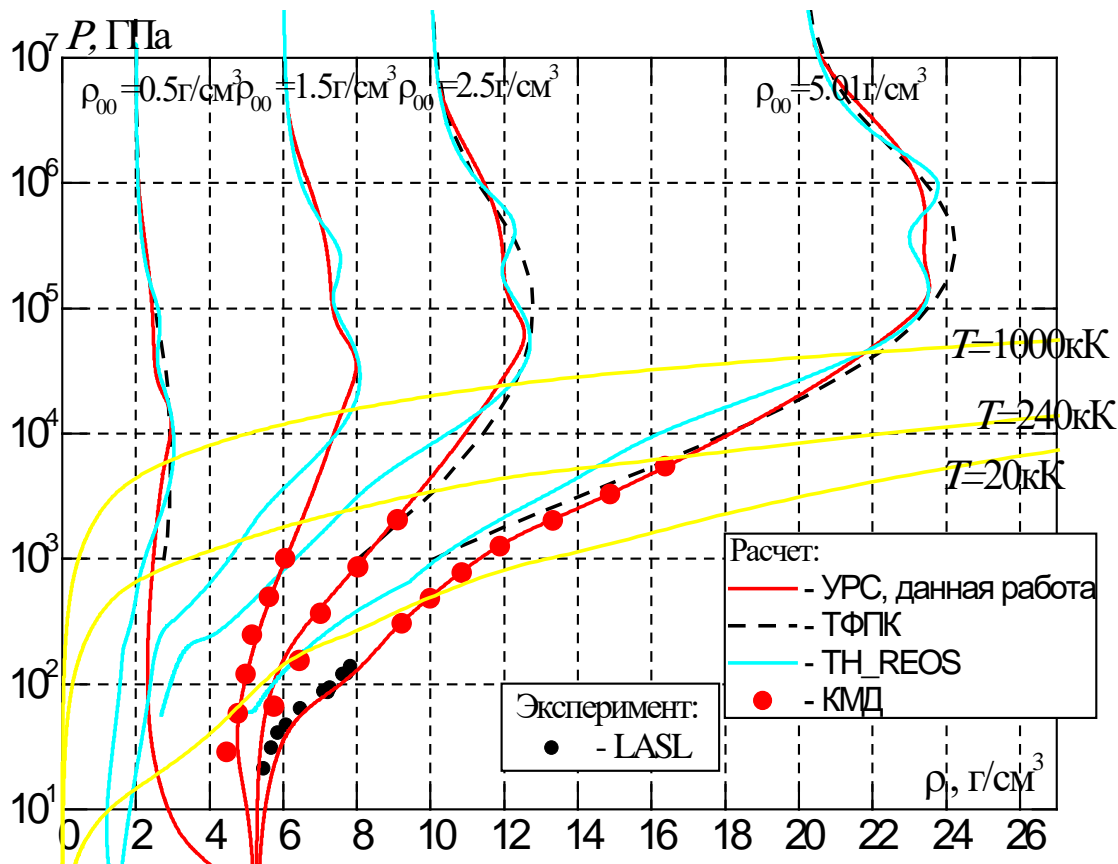


Для MgO в области высоких давлений и температур имеются экспериментальные данные:

- на ударной адиабате, $\rho_0 = 3.58 \text{ г/см}^3$;
- на изотермах, полученные в алмазных наковальнях.



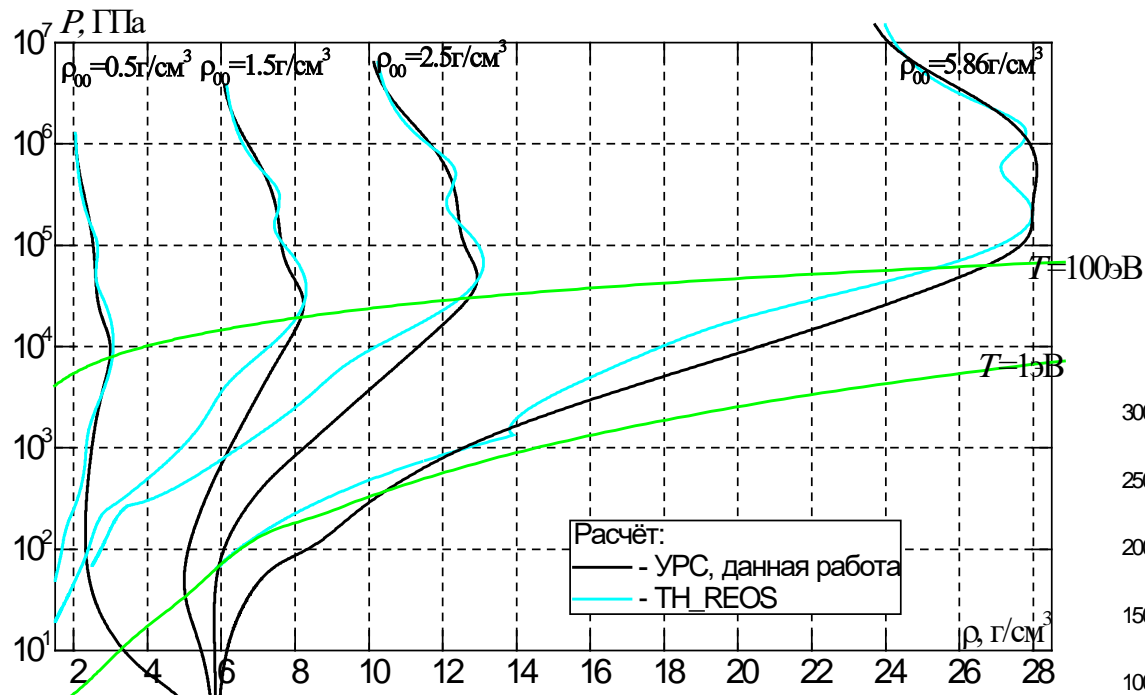
Уравнение состояния Fe_2O_3



Для Fe_2O_3 в области высоких давлений и температур имеются экспериментальные данные:

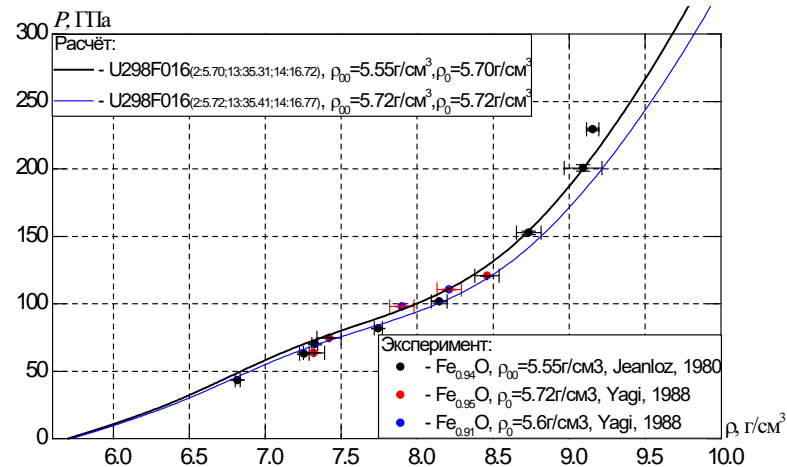
- на ударной адиабате, $\rho_0 = 5.01 \text{ г/см}^3$;
- на изотермах, полученные в алмазных наковальнях.

Уравнение состояния FeO



Для FeO в области высоких давлений и температур имеются экспериментальные данные:

- на ударной адиабате, $\rho_0 = 5.55 - 5.72 \text{ г/см}^3$;
- на изотермах, полученные в алмазных наковальнях.



Источники



- Трунин Р.Ф. Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // УФН. 1994. Т. 164, N 11. С. 1215-1237.
- Ададунов Г.А., Дрёмин А.Н., Першин С.В., Родионов В.Н., Рябинин Ю.Н. Ударное сжатие кварца // ПМТФ. 1962. N 4. С. 81- 89.
- Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Подурец М.А., Моисеев Б.Н., Попов Л.В. Динамическая сжимаемость кварца и кварцита при высоких давлениях // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1971. N 1. С. 13-20.
- Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Симаков Г.В. Ударное сжатие периклаза и кварца и состав нижней мантии Земли // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1965. N 10. С. 1- 6.
- LASL Shock Hugoniot Data. University of California press. Berkeley. Editor S.P. Marsh. Los Angeles. London, 1980. P. 658.
- Marshall M.C., Lazicki A.E., Erskine D., London R.A., Fratanduono D.E., Celliers P.M., Eggert J.H., Coppari F., Swift D.C., Sterne P.F., Whitley H.D., Nilsen J. Developing quartz and molybdenum as impedance-matching standards in the 100-Mbar regime // Phys. Rev. B. - 2019. - V.99. - P.174101(1-8).
- Ragan III C. E. Shock-wave experiments at threefold compression // Phys. Rev. A. 1984. V. 29, № 3. P. 1391-1402
- Knudson M.D., Desjarlais M.P. Adiabatic release measurements in α -quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -quartz as a shock standard in the multimegabar regime // Physical Review B. 2013. Vol. 88. P. 184107(1-18).
- Борщевский А.О., Горшков М.М., Тарасов А.М. Ударная адиабата двукратного сжатия кварцита при давлениях 550-1500 кбар // Физика земли. 1998. N 4. С. 28-32.
- M. P. Desjarlais, M. D. Knudson, K. R. Cochrane Extension of the Hugoniot and analytical release model of α -quartz to 0.2-3 TPa // J. Appl. Phys. 2017. V. 122., P. 035903 (1-7)
- S. C. Jones, Y. M. Gupta Refractive index and elastic properties of z-cut quartz shocked to 60 kbar // J. Appl. Phys. 2000. V. 88, No.10, P. 5671-5679
- Sheng-Nian Luo, Joseph A. Akins, Thomas J. Ahrens, Paul D. Asimow. Shock-compressed MgSiO₃ glass, enstatite, olivine, and quartz: Optical emission, temperatures, and melting // Journal of geophysical research. - 2004. - Vol. 109, B05205, doi:10.1029/2003JB002860.
- Luo S.-N., Mosenfelder J. L., Asimow P. D., Ahrens T. J. Direct shock wave loading of Stishovite to 235 GPa: Implications for perovskite stability relative to an oxide assemblage at lower mantle conditions // Geophysical research letters. – 2002. – Vol. 29. – Pp. 36 (1-4).
- Подурец М.А., Симаков Г.В., Телегин Г.С., Трунин Р.Ф. Полиморфизм кремнезема в ударных волнах и уравнение состояния коэсита и стишовита // Изв. АН СССР. Физика Земли. – 1981. – N 1. С.16-25.
- Experimental measurements of shock properties of stishovite: report / Sandia National Laboratories; Furnish M D., Ito E. – SAN095-0782C. 1995.

Schoelmerich M. O., Tschentscher T, Bhat S., Bolme C. A., Cunningham E., et al. Evidence of shock-compressed stishovite above 300 GPa // Nature Research Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – P. 10197.

Recent research on stishovite: Hugoniot and partial release Z experiments and DFT EOS calculations: report / Sandia National Laboratories; Furnish M. D., Shulenburger L., Desjarlais M., Fei, Y. – SAND2017-7120 C. 2017.

Boehly T. R., Miller J. E., Meyerhofer D. D., Eggert J. G., Celliers P. M., Hicks D. G., Collins G. W. Measurements of the release of alpha quartz a new standard for impedance-matching experiments // Shock Compression of Condensed Matter: 2007. P.19.

Millot M., Dubrovinskaia N., Černok A., Blaha S., Dubrovinsky L., Braun D. G., Celliers P. M., Collins G. W., Eggert J. H., Jeanloz R. Shock compression of stishovite and melting of silica at planetary interior conditions // Science. – 2015. – Vol. 347. – Pp. 418-420.

Павловский М.Н. Ударная сжимаемость шести высокотвердых веществ // Физика твердого тела – 1970. – Т. 12. – Вып. 7. – С. 2175-2178.

Gautam P.C., Gupta Rajneesh, Sharma A.C., Singh Manjit. Using Determination of Hugoniot Elastic Limit (HEL) and Equation of State (EOS) of Ceramic Materials in the Pressure Region 20 GPa to 100 GPa // Procedia Engineering – 2017. – Vol. 173. – Pp. 198-205.

Erskine Dave. High pressure hugoniot of sapphire // AIP Conference Proceedings –1994. – Vol. 309. – P.p 141.

Hicks D.G., Celliers P.M., Collins G.W., Eggert J. H., and Moon S. J. Shock-Induced Transformation of Al_2O_3 and LiF into Semiconducting Liquids // Phys. Rev. Let. – 2003. – Vol. 91. – no. 3. – P.035502.

Mashimo T., Tsumoto K., Nakamura K. High-Pressure Phase Transformation of Corundum ($\alpha-Al_2O_3$) observed under Shock Compression // Geophysical research letters – 2000. – Vol. 27. – No. 14. – Pp. 2021-2024.

Tsutomu Mashimo, Yasuharu Hanaoka, Kunihiro Nagayama. Elastoplastic properties under shock compression of Al_2O_3 single crystal and polycrystal // Journal of Applied Physics – 1988. – Vol. 63, no 2. – P. 327-336.

Ahrens Thomas J., Gust W. H., Royce E. B. Material Strength Effect in the Shock Compression of Alumina // J. Appl. Phys. – 1968. – Vol. 39. – P. 4610-4616.

Duffy Thomas S., Ahrens Thomas J. Shock compression and release of polycrystalline magnesium oxide // High – Pressure Science and Technology – 1993. Edited by S.C. Schmidt, J.W. Shaner, G.A. Samara, M. Ross – New York, 1994. – P. 1107-1110.

Fratanduono D. E., Eggert J. H., Akin M. C., Chau R., Holmes N. C. A novel approach to Hugoniot measurements utilizing transparent crystals // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114. – P. 043518 1-10.

Источники



Miyanishi K., Tange Y., Ozaki N., Kimura T., Sano T., Sakawa Y., Tsuchiya T., Kodama R. Laser-shock compression of magnesium oxide in the warm-dense-matter regime // Physical review – 2015. – Vol. 92. – P. 023103-1-023103-5.

Li Zhang, Zizheng Gong, Yingwei Fei. Shock-induced phase transitions in the MgO–FeO system to 200 GPa // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2008. – Vol. 69. – P. 2344-2348.

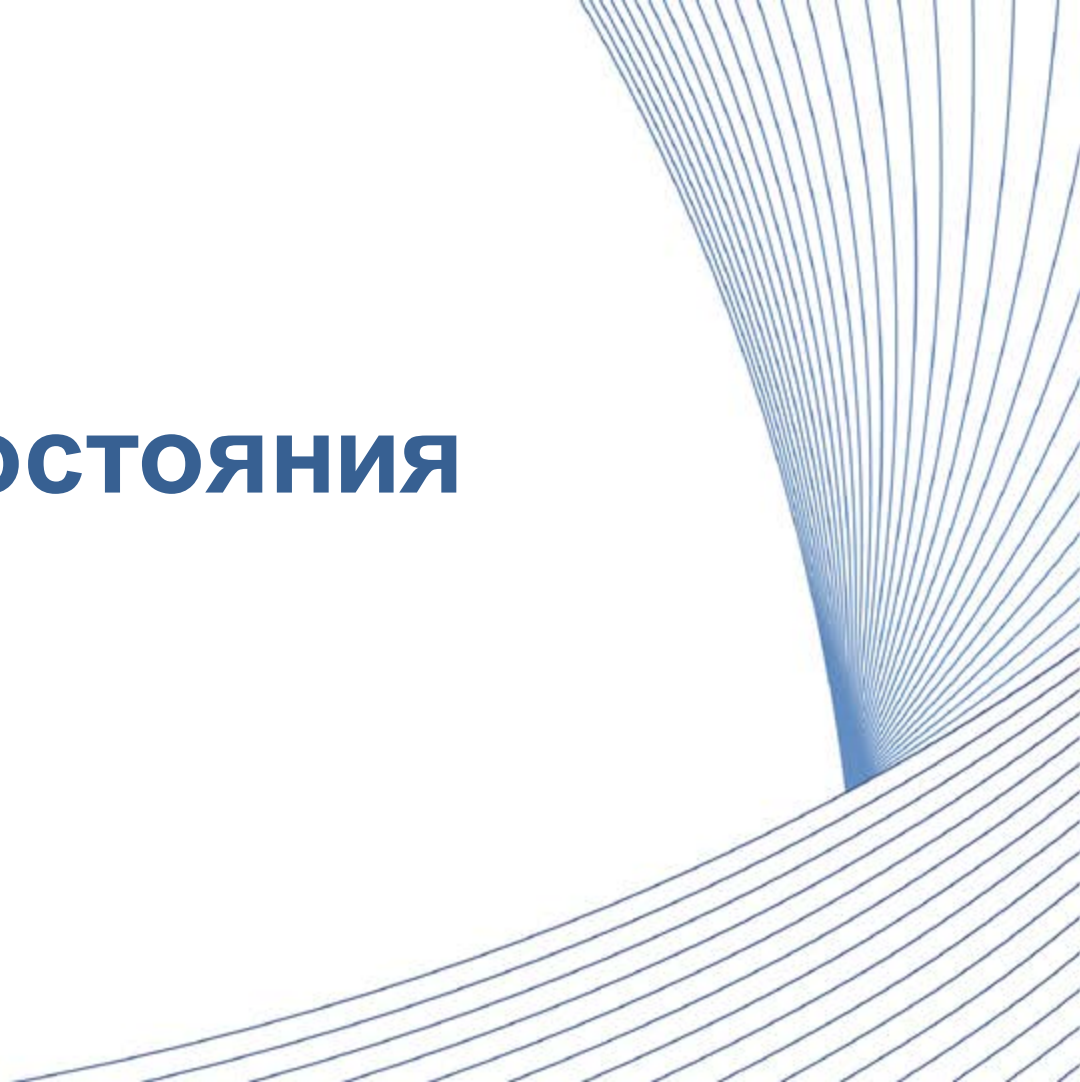
Vassiliou M. S., Ahrens Thomas J. Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa // Geophysical research letters – 1981. – Vol. 8. – P. 729-732.

Root Seth, Shulenburger Luke, Lemke Raymond W., Dolan Daniel H., Mattsson Thomas R., Desjarlais Michael P. Shock Response and Phase Transitions of MgO at Planetary Impact Conditions // Phys. Rev. – 2015. – Vol. 115. – P. 198501-1-6.

Jeanloz R., Ahrens T.J. Equations of state of FeO and CaO // Geophys. J. R. astr. Soc. - 1980. - Vol.62. - P.505-528.

Yagi T., Fukuoka K., Takei H., Syono Y. Shock compression of wustite // Geophysical Research Letters. - 1988. - Vol. 15. - P. 816-819.

Уравнения состояния минералов



Уравнение состояния смеси



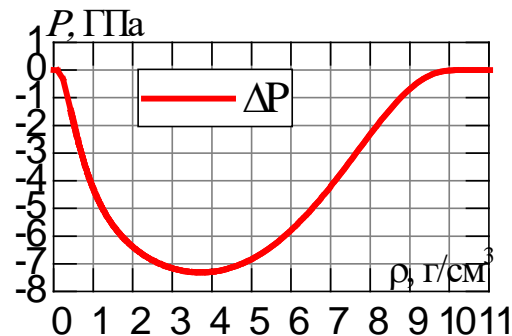
Для построения уравнений состояния минералов и грунтов с использованием уравнений состояния компонент предполагается использование модели смеси. Наиболее подходящей для этой цели является модель механической (гетерогенной) смеси. В этом подходе предполагается, что взаимодействия компонент нет, а объём системы V равен сумме объёмов компонент смеси V_i :

$$\begin{cases} V(T, P) = \sum V_i(T, P) \\ \frac{1}{\rho(T, P)} = \sum \frac{m_i}{\rho_i(T, P)} \\ E(T, P) = \sum m_i E_i(T, P) \end{cases}$$

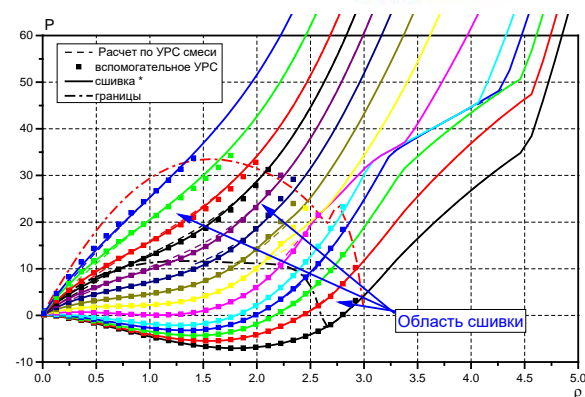
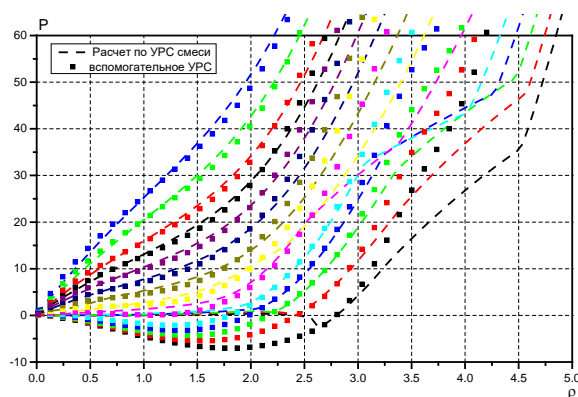
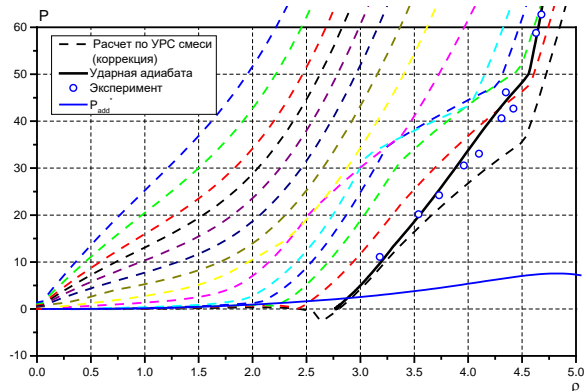
В реальной системе компоненты взаимодействуют между собой, образуют химические соединения, и целесообразно ввести дополнительное слагаемое в модель для учета изменения объёма от взаимодействия. С учётом этого слагаемого давление и энергию можно записать как

$$\begin{aligned} P_M(T, \rho) &= P(T, \rho) + \Delta P(\rho) \\ E_M(T, \rho) &= E(T, \rho) + \Delta E(\rho) \end{aligned}$$

Функция $\Delta P(\rho)$ отлична от нуля только в интервале плотностей $\rho_{min} < \rho < \rho_{max}$ и удовлетворяет условиям $\Delta P(\rho_{min})=0$, $\Delta P(\rho_{max})=0$, $\Delta P'(\rho_{min})=0$, $\Delta P'(\rho_{max})=0$.

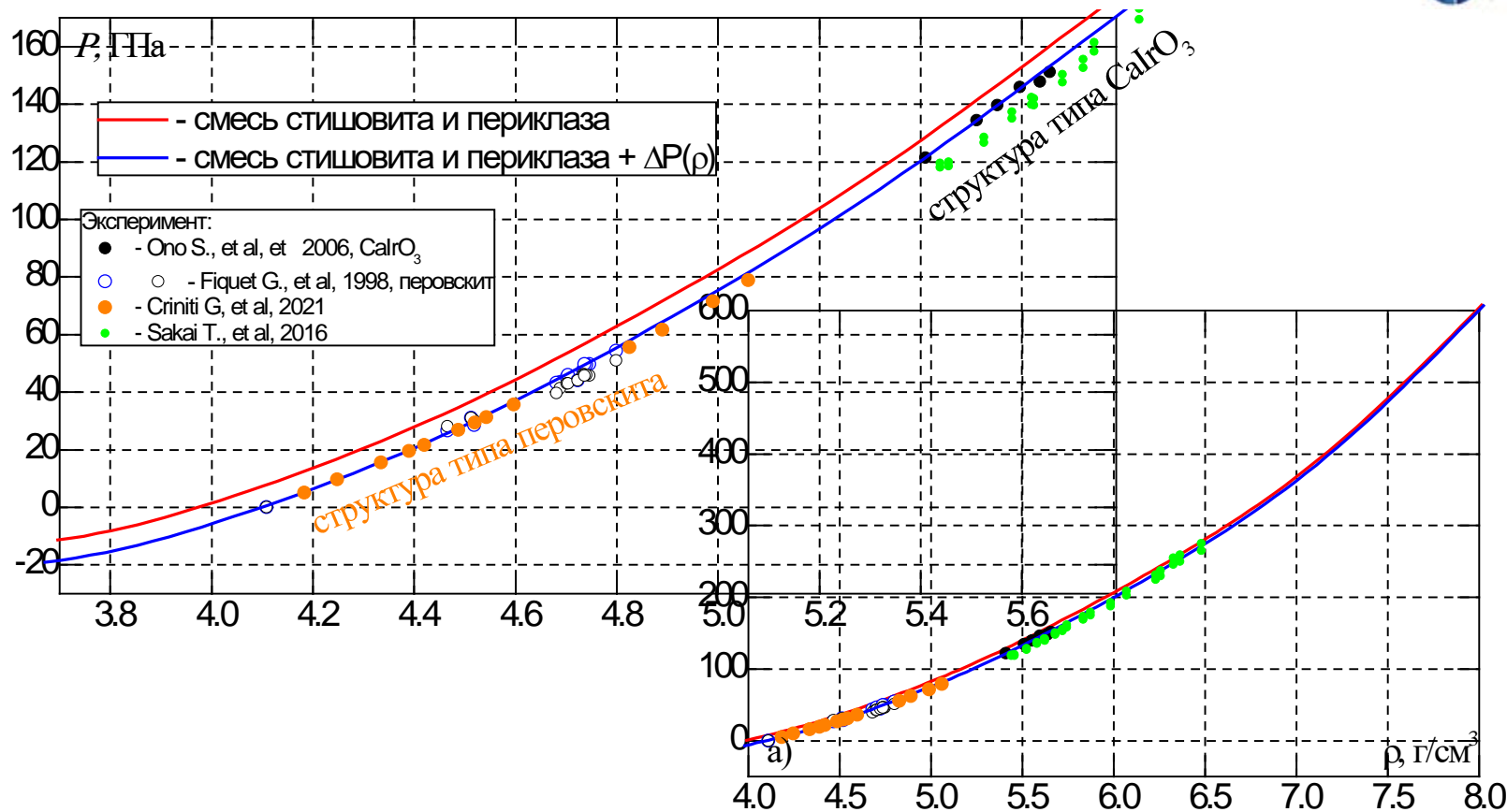


Построение табличного широкодиапазонного УРС

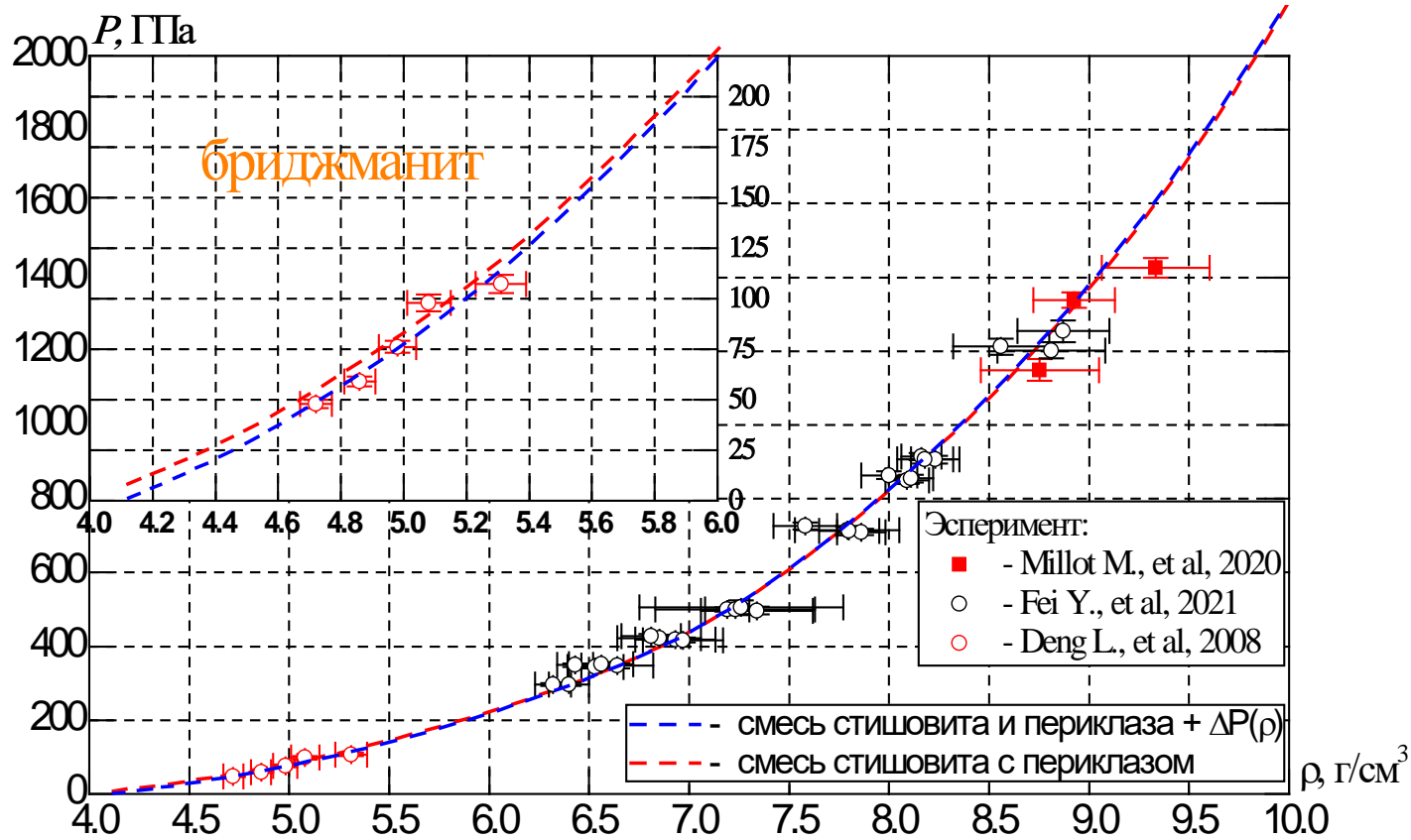


1. Рассчитываются таблицы по модели смеси.
2. Для описания ТДФ в двухфазной области жидкость-пар создается методическое УРС, согласованное с рассчитанными таблицами вне двухфазной области жидкость-пар.
3. С использованием методики сшивки УРС выполняется согласование расчетов в однофазной и двухфазной областях и окончательное построение табличного ШУРС

Уравнение состояния бриджманита (MgSiO_3). $T=293\text{K}$.

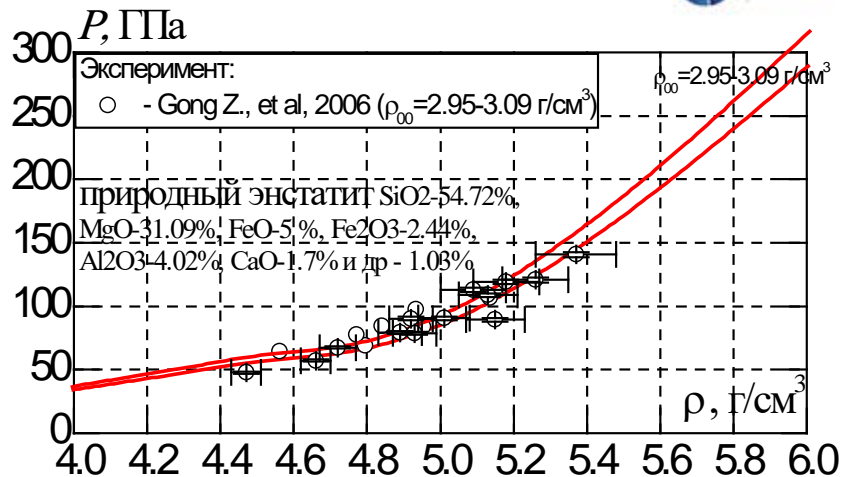
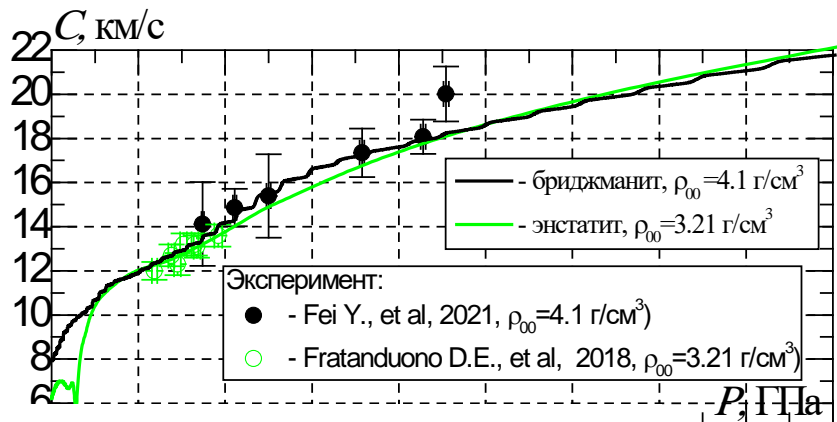
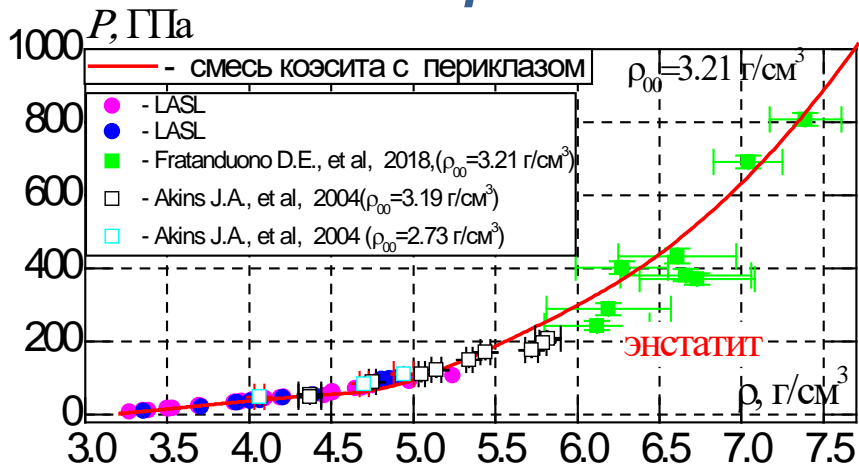


Уравнение состояния бриджманита (MgSiO_3). Ударная адиабата $\rho_0=4.12 \text{ г/см}^3$.

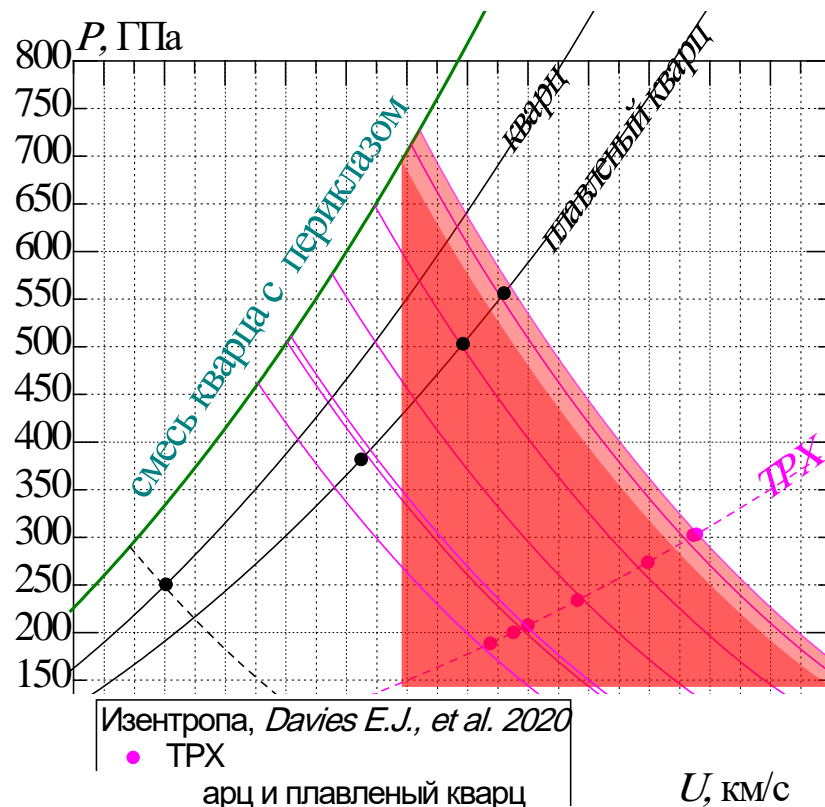
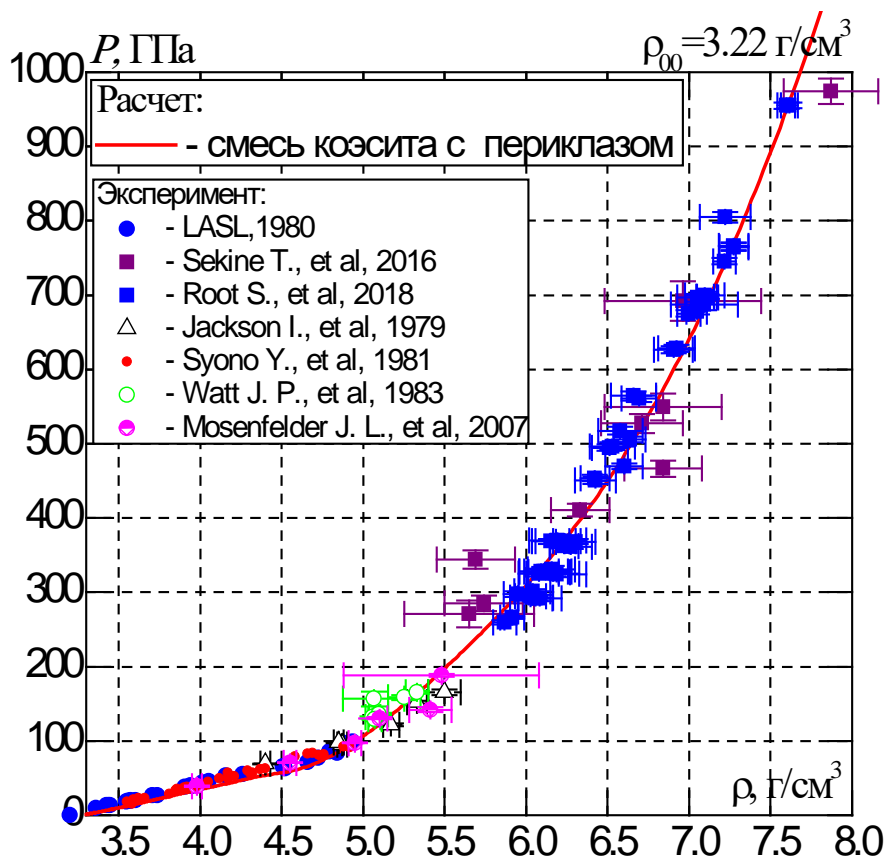


Уравнение состояния энстатита (MgSiO_3).

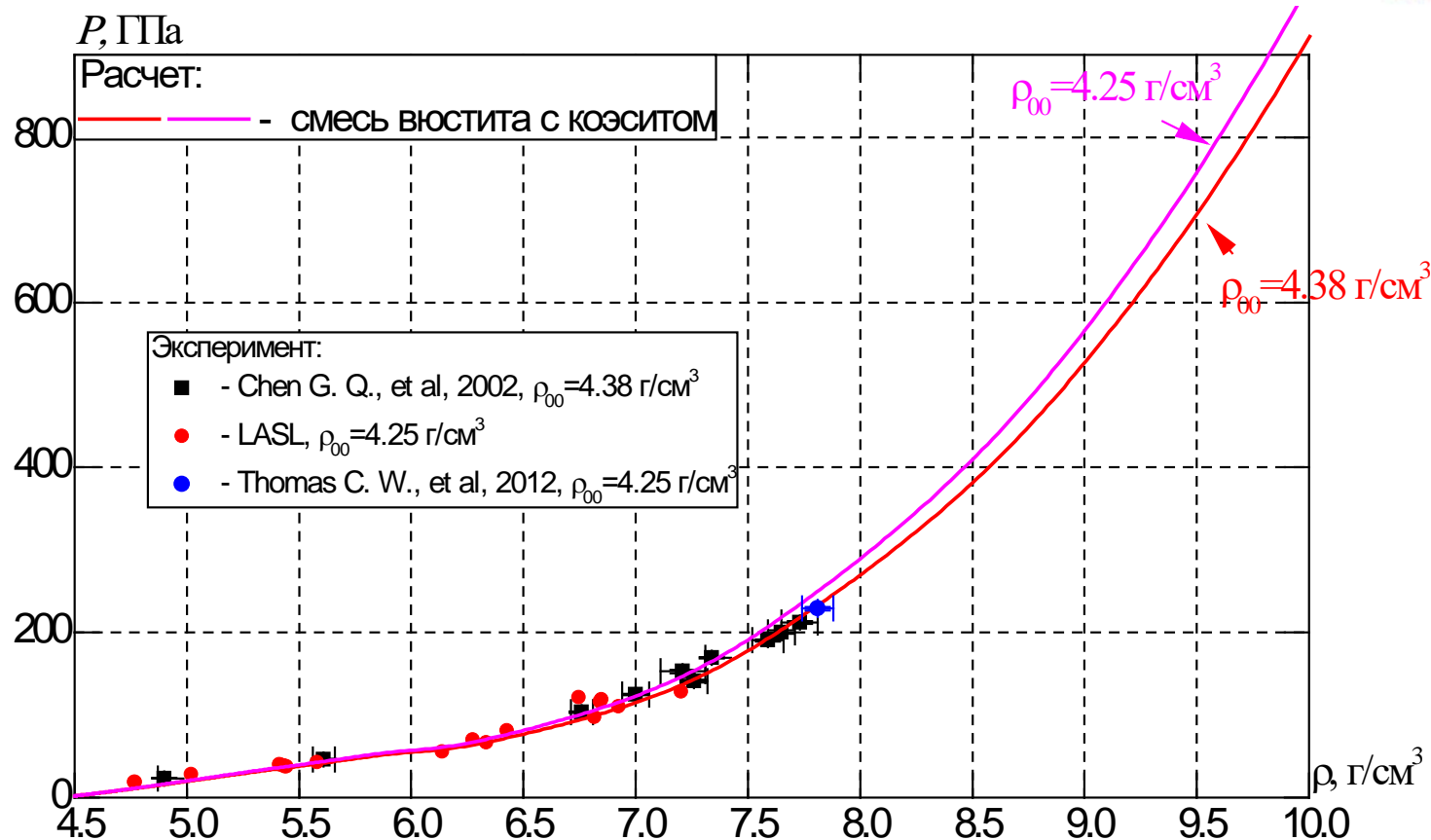
Ударная адиабата $\rho_0=3.21 \text{ г/см}^3$.



Уравнение состояния форстерита (Mg_2SiO_4). Ударная адиабата $\rho_0=3.22 \text{ г/см}^3$ и изэнтропы.



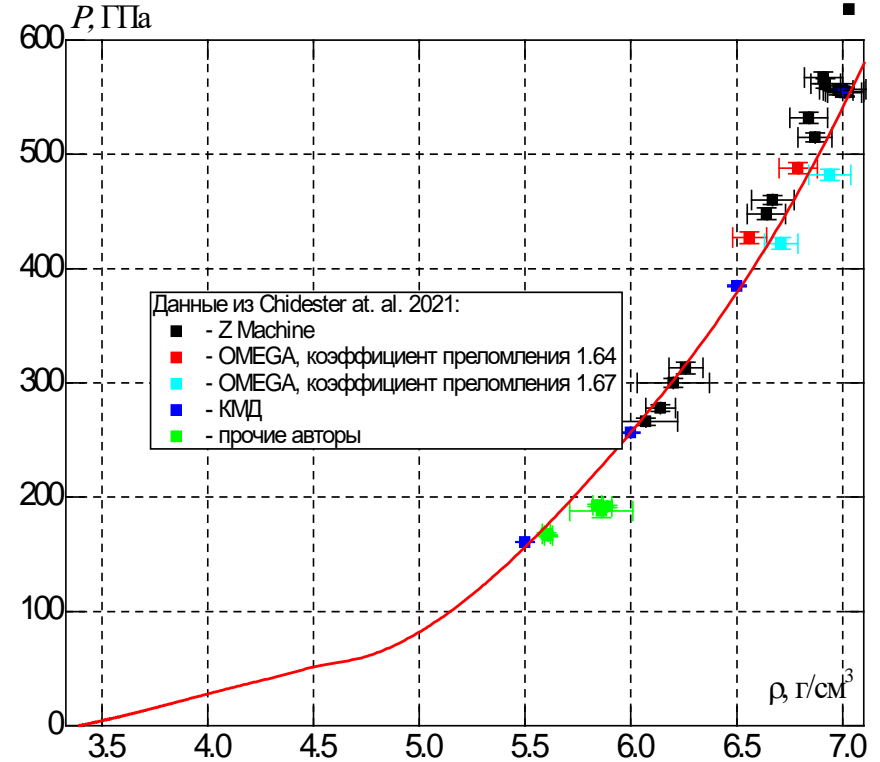
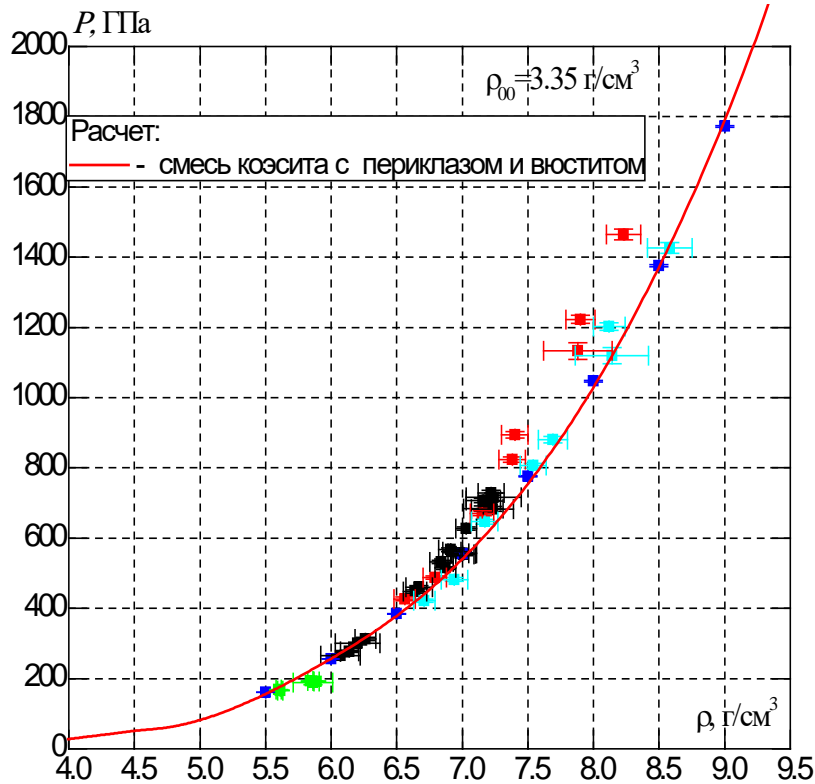
Уравнение состояния файлита (Fe_2SiO_4). Ударная адиабата $\rho_0=4.38 \text{ г/см}^3$.



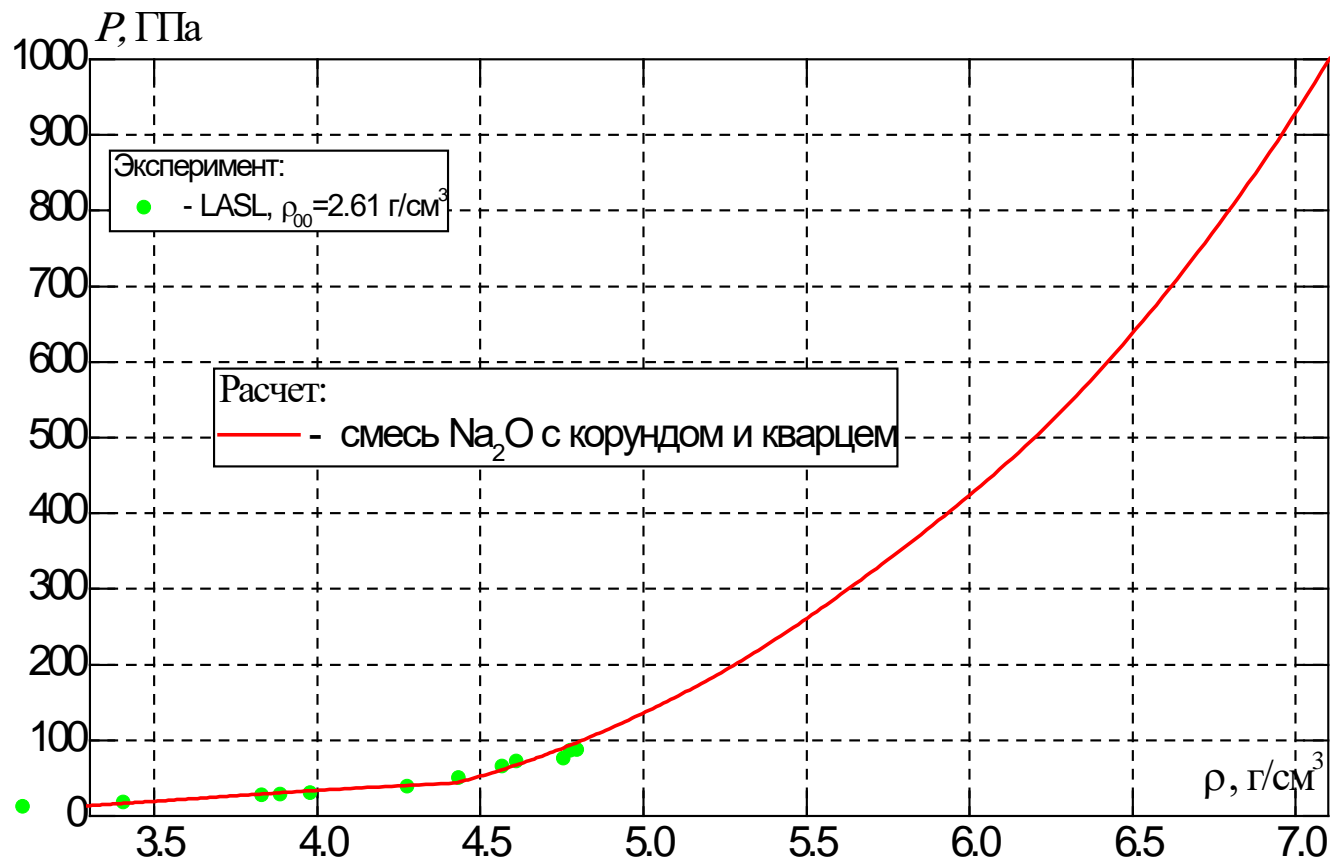
Уравнение состояния оливина – $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Ударная адиабата $\rho_0=4.38 \text{ г/см}^3$.



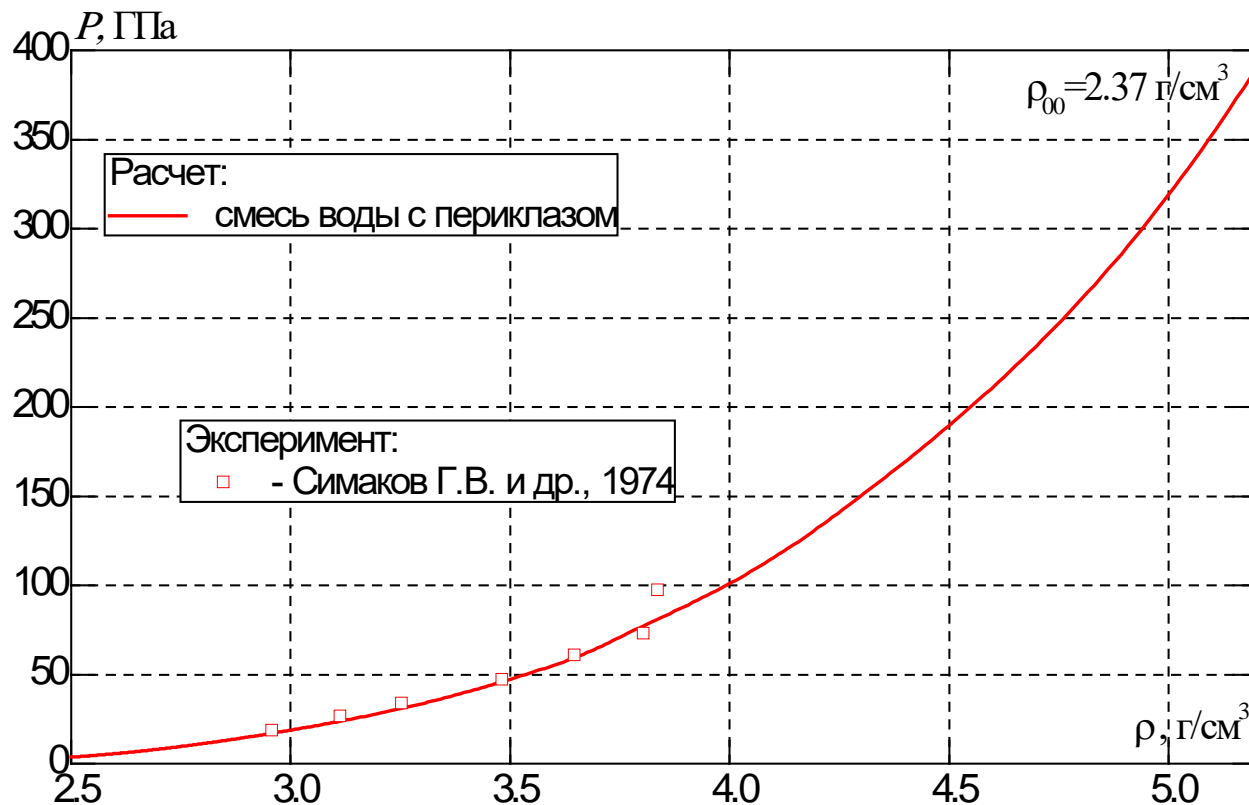
MgO – 49.70 ± 0.08 вес.%; FeO – (8.91 ± 0.06) вес.%; SiO₂ – (40.7 ± 0.2) вес.%



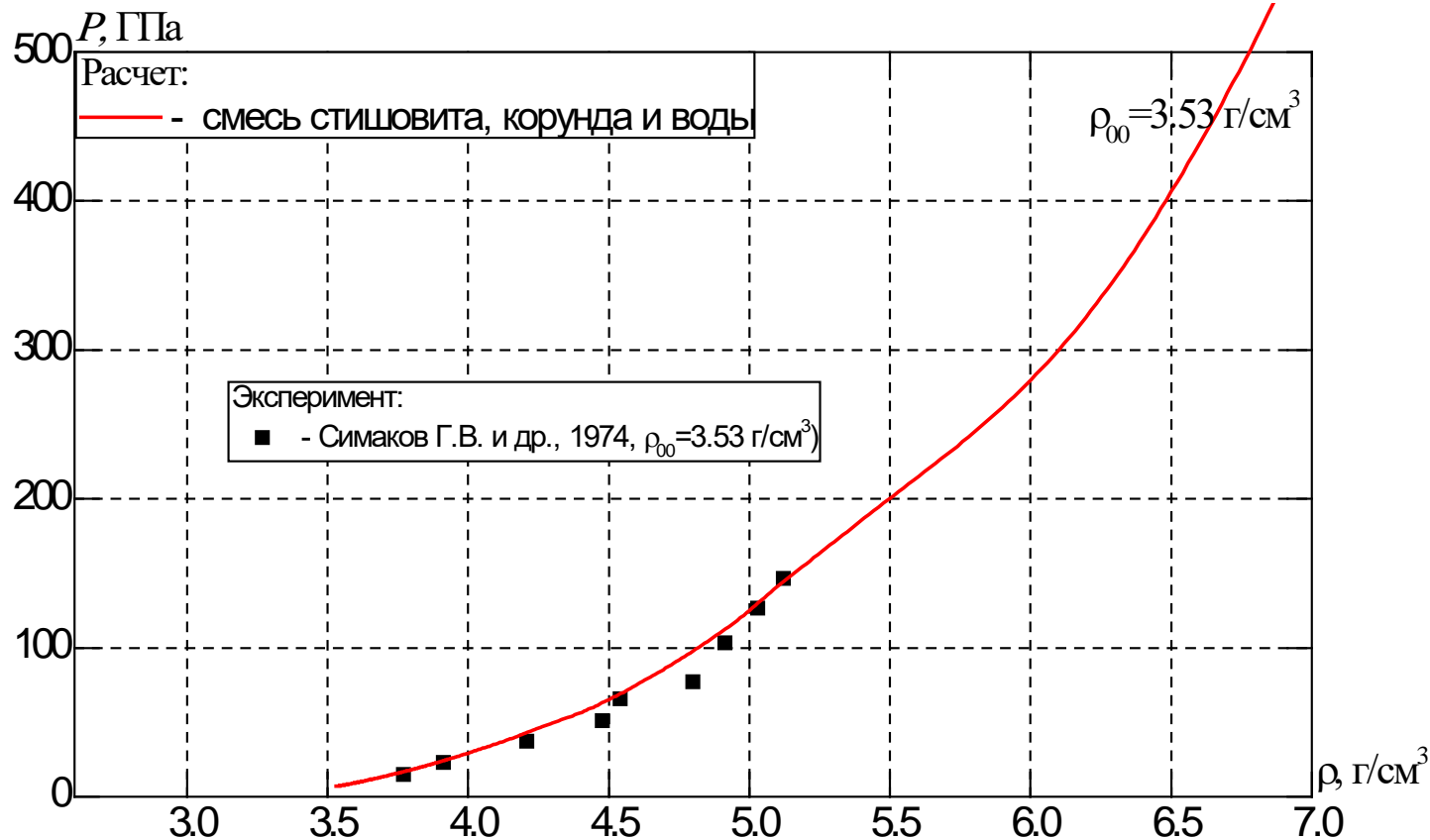
Уравнение состояния альбита – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Ударная адиабата $\rho_0=2.61 \text{ г/см}^3$.



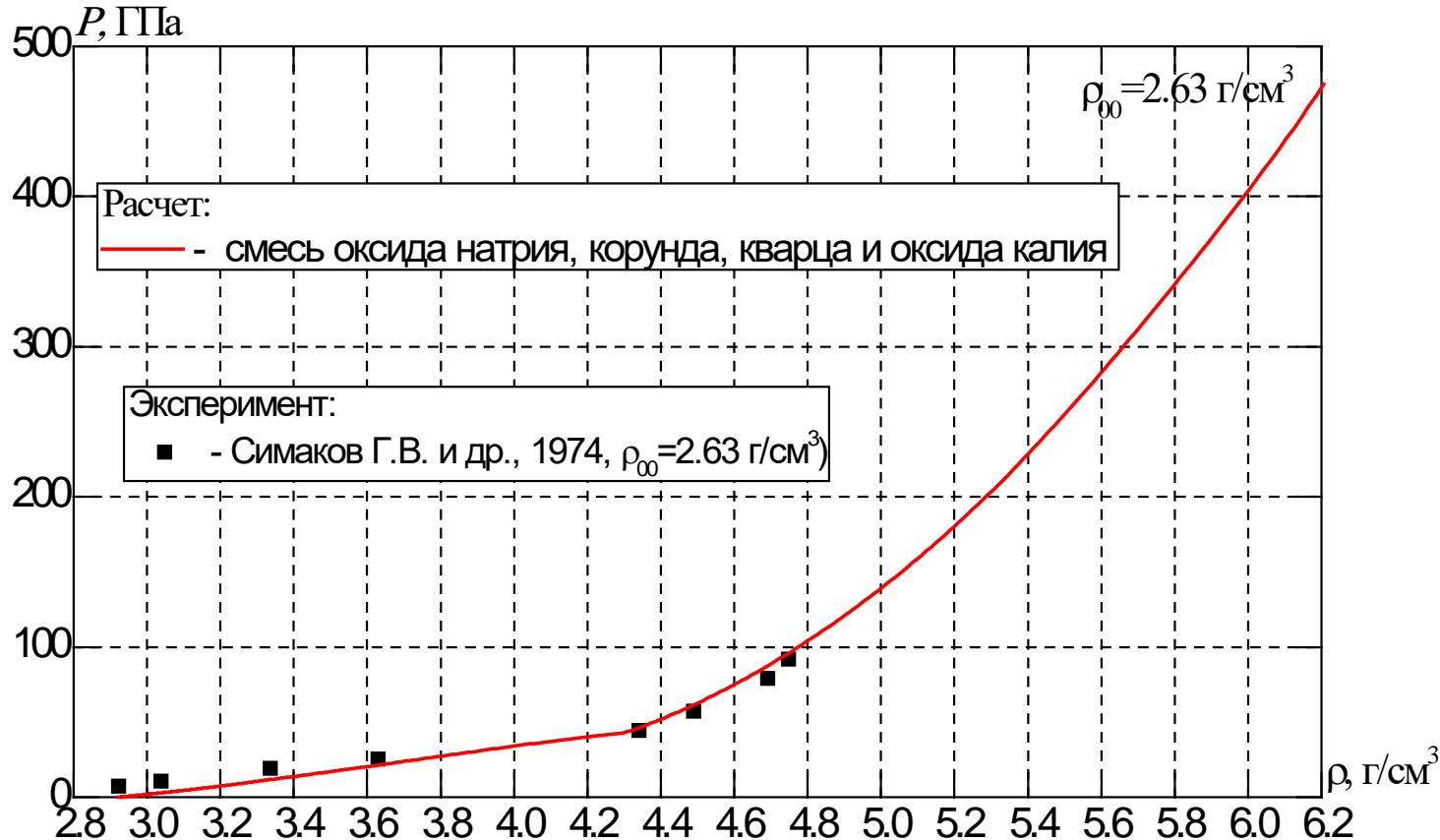
Уравнение состояния брусита – $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ударная адиабата $\rho_0=2.37 \text{ г/см}^3$.



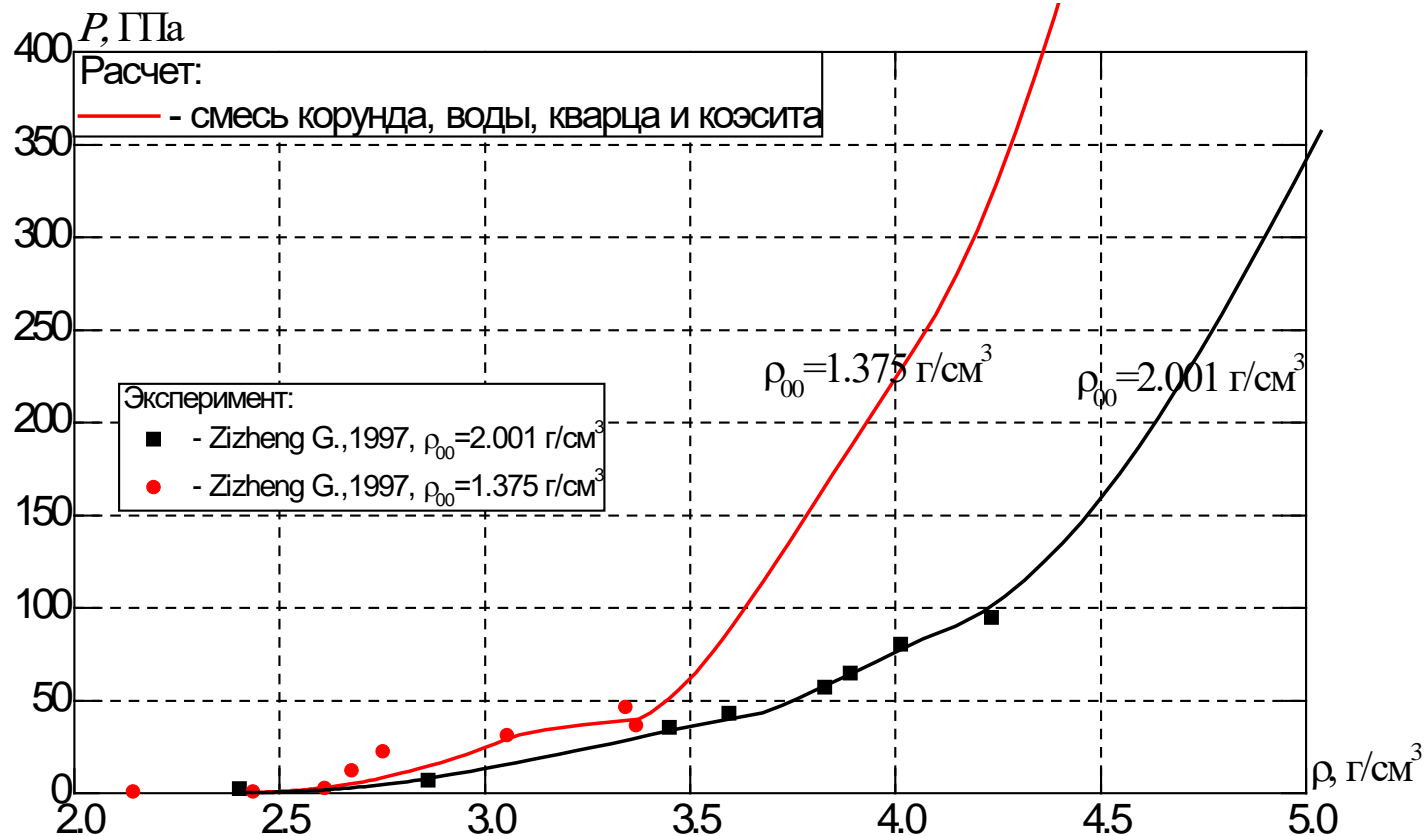
Уравнение состояния топаза – $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$. Ударная адиабата $\rho_0=3.53 \text{ г/см}^3$.



Уравнение состояния нефелина – $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$. Ударная адиабата $\rho_0=2.63 \text{ г/см}^3$.



Уравнение состояния галлуазита – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Ударная адиабата.



SiO_2 – 45,54 %
 Al_2O_3 – 37.39 %
 H_2O – 16.31 %

- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. Equation of state of CaIrO₃-type MgSiO₃ up to 144 GPa // *American Mineralogist* – 2006. – Vol. 91. – P. 475–478.
- Guillaume Fiquet, Denis Andrault, Agnes Dewaele, Thomas Charpin, Martin Kunz, Daniel Haïsermann. P-V-T equation of state of MgSiO₃ perovskite // *Physics of the Earth and Planetary Interiors* – 1998. – Vol. 105. – P. 21-31.
- Criniti, G., Kurnosov, A., Ballaran, T.B., Frost, D. J. Single-crystal elasticity of MgSiO₃ bridgmanite to mid-lower mantle pressure // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* – 2021. – Vol. 126. – Pp. 1-17.
- Sakai T., Dekura H., Hirao N. Experimental and theoretical thermal equations of state of MgSiO₃ post-perovskite at multimegabar pressures // *Scientific Reports* . – 2016. – Vol. 6. – P. 22652.
- Millot M., Zhang S., Fratanduono D. E., Coppari F., Hamel S., Militzer B., Simonova D., Shcheka S., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., and Eggert J. H. Recreating giants impacts in the laboratory: Shock compression of bridgmanite to 14 mbar // *Geophys. Res. Lett.* – 2020. – Vol. 47. – P. 1.
- Fei Y., Seagle C. T., Townsend J. P., et al. Melting and density of MgSiO₃ determined by shock compression of bridgmanite to 1254GPa // *Nature communications*. – 2021. – Vol. 12. – P. 876.
- Deng L., Gong Z., Fei Y. Direct shock wave loading of MgSiO₃ perovskite to lower mantle conditions and its equation of state // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2008. – Vol. 170. – P. 210–214.
- LASL Shock Hugoniot Data. University of California press. Berkeley. Editor S.P. Marsh. Los Angeles. London, 1980. P. 658.
- Fratanduono D. E., Millot M., Kraus R. G., Spaulding D. K., Collins G. W., Celliers P. M., Eggert J. H. Thermodynamic properties of MgSiO₃ at super-Earth mantle conditions// *Phys Rev B*. – 2018. – Vol. 97. – P. 214105.
- Akins J. A., Luo S.-N., Asimow P. D., Ahrens T. J. Shock-induced melting of MgSiO₃ perovskite and implications for melts in Earth's lowermost mantle // *Geophys. Res. Lett.* – 2004. – Vol. 31. – P. L14612.
- Gong Z., Fei Y., Dai F., Zhang L., Jing F. Equation of state and phase stability of mantle perovskite up to 140 GPa shock pressure and its geophysical implications // *Geophysical research letters* – 2006. – Vol. 31. – P. L04614.
- Fei Y., Seagle C. T., Townsend J. P., et al. Melting and density of MgSiO₃ determined by shock compression of bridgmanite to 1254GPa // *Nature communications*. – 2021. – Vol. 12. – P. 876.

Toshimori Sekine, Norimasa Ozaki, Kohei Miyanishi, Yuto Asaumi, Tomoaki Kimura, Bruno Albertazzi, Yuya Sato, Youichi Sakawa, Takayoshi Sano, Seiji Sugita, Takafumi Matsui, Ryosuke Kodama. Shock compression response of forsterite above 250 GPa // *Sci. Adv.* – 2016. – Vol. 2. e1600157. – P. 1-7.

Root, S., Townsend, J. P., Davies, E., Lemke, R. W., Bliss, D. E., Fratanduono, D. E., et al. The principal Hugoniot of forsterite to 950 GPa // *Geophysical Research Letters.* – 2018. – Vol. 45. – P. 3865–3872.

Jackson I., Ahrens T. J. Shock Wave Compression of Single-Crystal Forsterite // *J. of Geophysical Research.* – 1979. – Vol. 84. – P. 3039-3048.

Syono Y., Goto T., Sato J., Takei H. Shock compression measurements of single-crystal forsterite in the pressure range 15-93 GPa // *J. of Geophysical Research.* – 1981. – Vol. 86. – P. 6181-6186.

Watt J. P., Ahrens T. J. Shock compression of single-crystal forsterite // *J. of Geophysical Research.* – 1983. – Vol. 88. – P. 9500-9512.

Mosenfelder J. L., Asimow P. D., Ahrens T. J. Thermodynamic properties of Mg₂SiO₄ liquid at ultra-high pressures from shock measurements to 200 GPa on forsterite and wadsleyite // *J. of Geophysical Research.* – 2007. – Vol. 112. – P. B06208.

Chen G. Q., Ahrens T. J., Stolper E.M. Shock-wave equation of state of molten and solid fayalite // *Physics of the Earth and Planetary Interiors* – 2002. – Vol. 134. – P. 35–52.

Thomas C. W., Liu Q., Agee C. B., Asimow P. D., Lange R. A. Multi-technique equation of state for Fe₂SiO₄ melt and the density of Fe-bearing silicate melts from 0 to 161 GPa // *J. of Geophysical Research.* – 2012. – Vol. 117. – P. B10206

Chidester B. A., Millot M., Townsend J. P., Spaulding D. K., Davies E. J., Root S., Kalita P., Fratanduono D. E., Jacobsen S. B., Stewart S. T. The principal Hugoniot of iron-bearing olivine to 1465 GPa // *Geophys. Res. Lett.* – 2021. – Vol. 543. – P. 32–37.

Симаков Г.В., Павловский М.Н., Калашников Н.Г., Трунин Р.Ф. Ударная сжимаемость двенадцати минералов // *Изв. АН СССР. Физика Земли.* – 1974. – № 8. – С. 11-17.

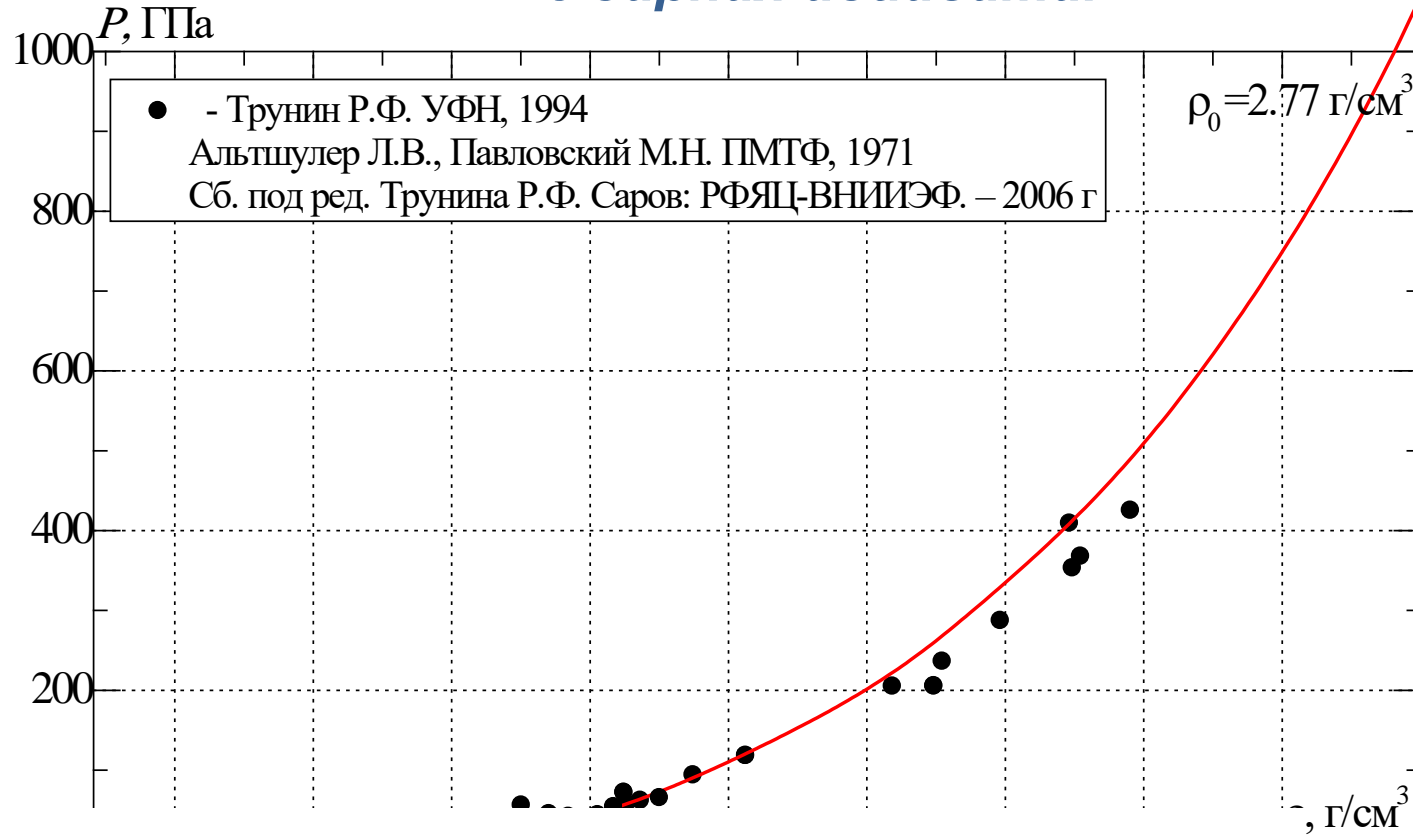
Симаков Г.В., Трунин Р.Ф. Сжатие минералов ударными волнами // *Изв. АН СССР. Физика Земли.* – 1980. – № 2. С. 77-81

Zizheng G., Hua T., Fuqian J. Shock wave equation of state and shock-induced phase transition of halloysite // in *Proceedings of the Inter. Conf. "Shock Waves in Condensed Matter-1997"*. - American Institute of Physics, 1998. P.167.

Уравнения состояния горных пород

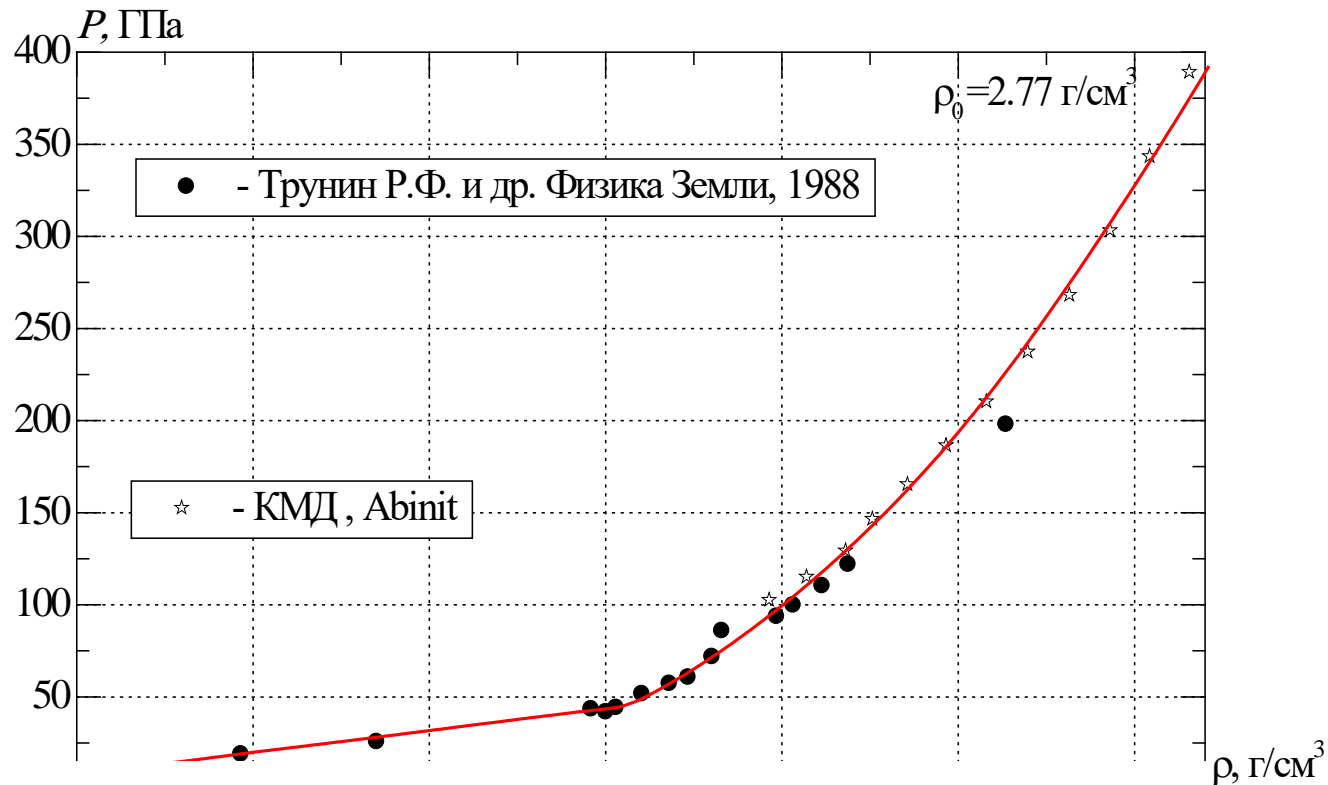


Уравнение состояния сланца. Ударная адиабата.



SiO₂ - 65%
Al₂O₃ - 15%
Fe₂O₃ - 7%
CaCO₃ - 3%
MgO - 2%
Na₂O - 3%
K₂O - 5%

Уравнение состояния сиенита. Ударная адиабата.



SiO₂ - 48%
Al₂O₃ - 25%
Fe₂O₃ - 12%
CaCO₃ - 4%
Na₂O - 6%
K₂O - 3%
MgO - 2%



Источники



Трунин Р.Ф., Гударенко Л.Ф., Жерноклетов М.В., Симаков Г.В. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ / Под ред. Трунина Р.Ф. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. – 2006 г. – 531 с.

Альтшулер Л.В., Павловский М.Н. Исследования глины и глинистого сланца при сильных динамических воздействиях // ПМТФ. – 1971. – № 1. – С. 171-176.

Трунин Р.Ф. Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // УФН. – 1994. – Т. 164, № 11. – С. 1215-1237.

Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Дудоладов И.П., Телегин Г.С., Трусов И.П. Сжимаемость горных пород в ударных волнах // Физика Земли. – 1988. – № 1. – С. 52-58.



РФЯЦ-ВНИИЭФ
РОСАТОМ

Спасибо за внимание!

XVI «Забабахинские научные чтения»
Свойства веществ при высокоинтенсивных процессах

Каякин Алексей Анатольевич,
Куделькин В.Г., Арапов И.Н., Гордеев Д.Г.,
Гударенко Л.Ф., Карепов В.А.