

文章编号: 1000-5773(2000)01-0062-08

水绿矾的状态方程和高压熔化^{*}

龚自正^{1,2}, ANDERSON W. W.³, 毕延², 经福谦², 霍卉², 谭华²

(1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质实验室, 贵阳 550002)

(2. 中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 绵阳 621900)

(3. Department of Geology and Physics Georgia Southwestern State University,
Americus, GA31700, USA)

摘要: 用阻抗匹配法和压电探针技术测量了初始密度为 1.714 g/cm^3 (孔隙率 $\alpha = \rho_0 / \rho_{00} = 1.898 / 1.714 = 1.107$) 的水绿矾 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 的冲击压缩线。发现其在 $0 \sim 100\text{GPa}$ 范围内存在两个明显相区: 含有部分熔融的低压相和完全熔化的高压相。在两个相区内, 冲击波速度 D 和波后粒子速度 u 可分别描述为: $D = 0.59 + 2.06u$ ($u < 3.12\text{km/s}$) 和 $D = 3.18 + 1.223u$ ($u \geq 3.12\text{km/s}$)。从冲击压缩数据出发, 用欧拉有限应变理论得到了其等熵状态方程。其熔化方程可用 $p_m(\text{GPa}) = 0.159(T_m(\text{K})/1000)^{6.3371} + 0.69$ 来近似描述。

关键词: 水绿矾; 冲击压缩; 状态方程; 高压熔化; 外地核

中图分类号: O414.12 文献标识码: A

1 引言

对地核内部组分及其高温高压物性的研究是认识、理解地球内部动力学过程的基础, 具有重要的科学意义。目前, 人们普遍接受的对地核的共识是: 地核由内核和外核两部分组成, 其中内地核(地表下约 $5150 \sim 6370\text{km}$, 压力约 $329 \sim 364\text{GPa}$)由固体铁、铁-镍合金组成; 外地核(地表下约 $2890 \sim 5150\text{km}$, 压力约 $136 \sim 329\text{GPa}$)呈液体状态, 地震学的测量结果显示其密度比同一温压条件下液态纯铁的低约 10% ^[1]。显然, 外核中除铁外还必须含有相当比分的轻元素, 才能满足其相对于液态纯铁的质量亏损。

铁-轻元素体系的高温高压状态方程和相图, 对限定外地核中轻元素的成份和比例有重要作用。迄今, 人们利用激光加热的金刚石压砧所产生的静高压和冲击波所产生的动高压两大高压手段, 分别对 Fe-S ^[2~5]、 Fe-O ^[5, 6]、 Fe-H ^[5, 7] 和 Fe-C ^[5, 8] 等铁与一个轻元素组成的二元体系的高温高压性质进行了大量研究。Poirier^[5]对当前的这些研究结果进行了出色的综合分析, 其结果显示, 在众多可能的候选轻元素(Si, S, O, H, C等)中, 硫、氧和硅为最主要轻元素, 但在冶金学和元素宇宙化学丰度两约束条件下, 铁和硫、氧、硅的二元体系均存在各自的不足之处^[2]。事实上, 外地核通常可能为铁和几种轻元素化合物的混合物, 为了弄清其组分, 必须知道各种可能的轻元素如何综合地影响高温高压状态下铁的性质。然而, 对于涉及铁与两种或更多种轻元素混合物的研究工作, 目前国际上还很少开展。本文以含 Fe-S-O-H 四个元素的矿物水

* 收稿日期: 1999-04-20; 修订日期: 1999-05-31

基金项目: 中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室基金资助(9606)

作者简介: 龚自正(1964—), 男, 博士后。

绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)为研究对象, 在 $0 \sim 100\text{GPa}$ 范围内通过对其冲击压缩线的实验测量, 研究其高压状态方程, 初步构制其高温高压相图, 并讨论其地学意义。

2 样品和实验方法

实验样品为化学分析纯的($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。它暴露在空气中不吸收水份, 因而使实验环境条件不需要特别的技术处理, 便于进行实验。实验中飞片及基板材料选用93W(4.2Ni⁺2.45FeO.35CoW合金)或纯铁, 其Hugoniot参数列于表1, 飞片尺寸为 $\phi 35\text{mm} \times 2\text{mm}$, 基板尺寸为 $\phi 35\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 。样品初始密度为 1.714g/cm^3 (孔隙率 $\alpha = \rho_0 / \rho_{00} = 1.898 / 1.714 = 1.1074$), 尺寸为 $\phi 18\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 。冲击加载实验在中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室的一级和二级轻气炮上进行。图1是实验装置示意图。用轻气炮驱动飞片(弹丸), 使之达到几千米每秒的高速, 然后与基板碰撞, 实现对样品的冲击压缩。在飞片/基板的对称碰撞条件下, 只要测得飞片击靶速度 v_{imp} 和样品中的冲击波速度 D , 则样品中的冲击压缩状态可由阻抗匹配法^[9]完全确定。本实验中, 样品中的冲击波速度 D 由PZT压电探针(其详细情况将由另文给出)记录的冲击波到达样品前后两个表面的时间差和样品厚度给出。

表1 飞片及基板材料的Hugoniot参数

Table 1 Shock Hugoniot parameters of flyer (driver) materials

Material	$\rho_0 / (\text{g/cm}^3)$	$c_0 / (\text{km/s})$	λ
93W ^[10]	17.64	4.008	1.277
Fe ^[11]	7.85	3.57	1.92

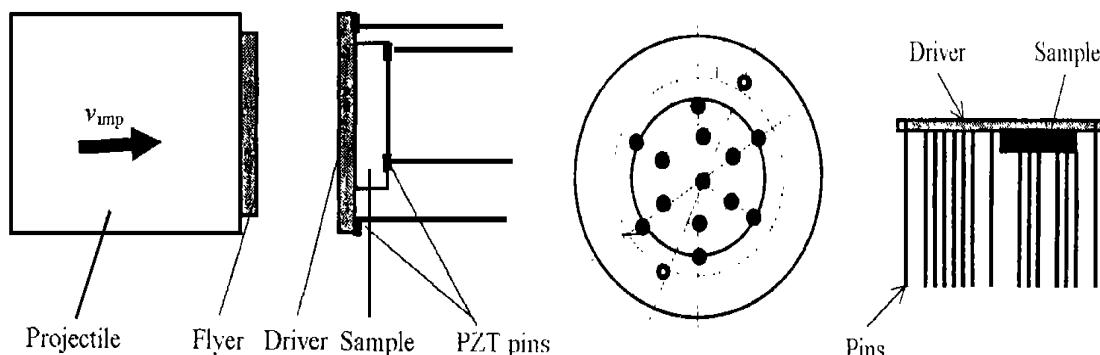


图1(a) 实验装置剖面图

Fig. 1(a) Cross section of target assembly

图1(b) 冲击波速度测量装置的压电探针布局图

Fig. 1(b) Arrangement of PZT pins for shock wave velocity measurement

3 实验结果及分析

3.1 Hugoniot物态方程

实验结果列于表2。样品中的冲击波速度 D 和波后粒子速度 u 数据及其线性拟合绘于图2中, 得到的Hugoniot压力 p_H 和密度 ρ_H 的实验点及其拟合绘于图3中。从图2、图3可以看出, 在 $0 \sim 100\text{GPa}$ 的压力范围内其Hugoniot线存在两个相区, 压力范围为 $0 \sim 37.5\text{GPa}$ 的区间为低压相区(Low pressure phase, 记为LPP); 压力范围为 $37.5 \sim 100\text{GPa}$ 的区间为高压相区(High-

pressure phase, 记为 HPP)。图 2 和图 3 中所显示的相变是从固态的低压相到液态的高压相的熔化相变, 且高压相已进入完全液态, 低压相可能已发生部分熔融(见下文)。

在低压相区和高压相区, 用最小二乘法对样品的冲击波速度 D 和波后粒子速度 u 数据分别进行线性拟合, 得到的 $D-u$ 关系如下

$$D = \begin{cases} 0.59 + 2.06u & (0 \leq u < 3.12 \text{ km/s}) \\ 3.18 + 1.23u & (3.12 \text{ km/s} \leq u < 10.31 \text{ km/s}) \end{cases} \quad (1)$$

表 2 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的实验结果

Table 2 Experimental results for $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Shot No.	Flyer/ Driver	Impact velocity / (km/s)	Sample density / (Mg/m^3)	Particle velocity / (km/s)	Shock velocity / (km/s)	Pressure / (GPa)	Density / (Mg/m^3)
1	93W	5.829 (0.056)	1.6744 (0.0003)	5.009 (0.050)	9.189 (0.098)	77.06 (1.05)	3.681 (0.067)
2	93W	4.600 (0.035)	1.6961 (0.0002)	3.985 (0.031)	8.09 (0.081)	54.69 (0.64)	3.342 (0.044)
3	93W	6.048 (0.068)	1.6811 (0.0004)	5.180 (0.060)	9.478 (0.086)	82.54 (1.15)	3.707 (0.068)
4	Fe	0.764 (0.011)	1.6982 (0.0006)	0.682 (0.010)	2.004 (0.013)	2.32 (0.04)	2.575 (0.021)
5	93W	0.963 (0.02)	1.6823 (0.0003)	0.917 (0.023)	2.248 (0.213)	3.47 (0.32)	2.841 (0.172)
6	Fe	1.090 (0.041)	1.7307 (0.0038)	1.084 (0.036)	2.823 (0.116)	5.29 (0.25)	2.809 (0.059)
7	93W	6.553 (0.031)	1.7612 (0.0051)	5.529 (0.029)	10.302 (0.130)	101.20 (1.24)	3.764 (0.063)
8	Fe	4.422 (0.070)	1.7892 (0.0033)	3.397 (0.057)	7.370 (0.012)	44.79 (0.75)	3.319 (0.049)
9	93W	6.250	1.7440	5.304	9.916	92.47	3.749

Note: Numbers in brackets are experimental error.

3.2 Birch-Murnaghan 状态方程

一般而言, 冲击波动态超高压实验获得的是描述材料绝热过程的 Hugoniot 方程, 而实际上特别是在静高压和地学研究中应用较广泛的是描述材料等熵(或等温)压缩行为的 Birch-Murnaghan 方程(B-M 状态方程)。将冲击压缩实验的 Hugoniot 方程换算为 B-M 状态方程, 将便于

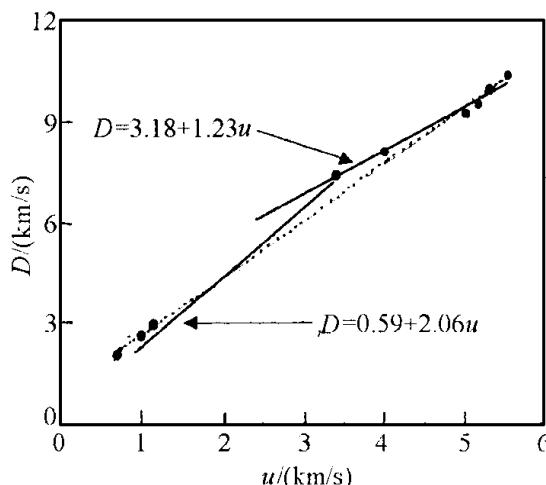


图2 水绿矾的 $D-u$ 数据及其线性拟合
(其中“.”为实验点, 实线为其最
佳拟合, 虚线为对全部实验点的拟合)

Fig. 2 $D-u$ data and linear fits for melanite.
“.” and solid lines represent experimental data and
their linear fits respectively. Dashed line represents
linear fitting for all experimental data

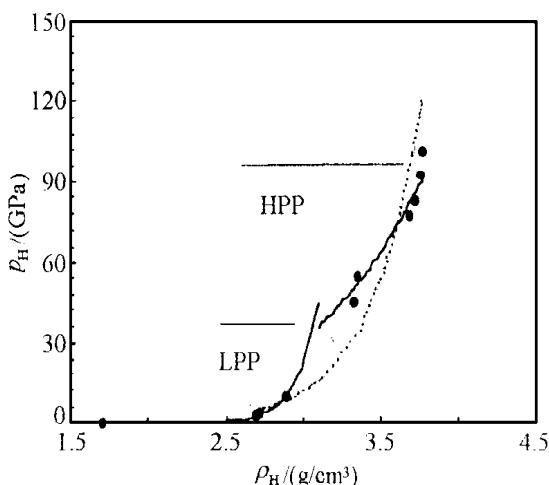


图3 水绿矾的 $p_H-\rho_H$ 数据及其 Hugoniot 关系曲线
(图中符号意义同图 2)

Fig. 3 $p_H-\rho_H$ data with Hugoniots for melanite
(Symbols have the same meanings as in Fig. 2)

对实验结果的分析和讨论。这种换算的物理基础是建立在连续介质力学理论框架上的欧拉有限应变理论, 它可以很好地描述材料在宽广应变范围内的状态方程。三阶的欧拉有限应变方程就是 B-M 状态方程^[12~14]。定义有限应变: $f = (1/2)[(\rho/\rho_0)^{2/3} - 1]$, 式中 ρ 为密度, 下标“0”表示其初始值, 则等熵压力 p_s 的有限应变四阶表达式为

$$p = 3K_0sf(1+2f)^{5/2}(1-2\xi f+4\zeta f^2+\dots) \quad (2)$$

显然, 只要给出(2)式中的系数 K_0s 、 ξ 和 ζ , 则等熵方程便确定。

从 Hugoniot 状态到等熵状态的归一化压力 F_{HS} 可表示为(三阶近似的 B-M 状态方程)^[9]

$$F_{HS} = F_{HS} + \Delta F_{TR} = K_0s(1-2\xi f_{3H}+4\zeta f_{4H}^2+\dots) \quad (3)$$

其中

$$F_{HS} = p_H(1-\frac{\gamma}{2}[\alpha(2f+1)^{3/2}-1])/3f[1+(2-\frac{3}{2}\gamma)f](1+2f)^{3/2} \quad (4)$$

$$\Delta F_{TR} = \gamma(\frac{E_{TR}}{v_0})\{3f[1+(2-\frac{3}{2}\gamma)f]\}^{-1} \quad (5)$$

$$f_{3H} = f[1+(2-\gamma)f]/[1+(2-\frac{3}{2}\gamma)f] \quad (6)$$

$$f_{4H} = f[1+(2-\frac{3}{4}\gamma)f]/[1+(2-\frac{3}{2}\gamma)f]^{1/2} \quad (7)$$

$$\xi_s = \frac{3}{4}(4-K_0s) \quad (8)$$

$$\zeta_s = \frac{3}{8}[K_0sK_0''+K_0s(K_0'-7)+\frac{143}{9}] \quad (9)$$

式中: 孔隙率 $\alpha = v_{00}/v_0$, γ 为格临乃森系数, E_{TR} 为相变能, v 为比容。方程(4)、(5)、(6)和(7)表达的参数均由冲击波实验数据给出, 然后由(3)式便可拟合出(2)式中的系数——零压下的等熵体积模量 K_{0S} , 进而由(8)和(9)式分别给出其对压力的一阶和二阶偏导数 K'_{0S} 、 K''_{0S} 。

(1) 低压相

此时 Hugoniot 线上无相变发生。按 $\gamma_0=2\lambda-1$ ^[9], 则 $\gamma_0=3.12$ 。对低压相 ($\rho_0=1.898\text{g/cm}^3$), 在 $\gamma=3.12(\rho_0/\rho)$ 时, 其有限应变 f_{3H} 与对应的归一化压力 F'_{HS} 关系见图 4。低压相的等熵体积模量 $K_{0S}=3.72\text{GPa}$, $K'_{0S}=4$ 。

(2) 高压相

此时, 方程(3)中须考虑相变能 E_{TR} , 即 $E_{TR}\neq 0$ 。在取 $\gamma=2\lambda-1=1.46(\rho_0/\rho)$ 和常压下熔化能 E_{TR} 为 80J/g ^[15] 时, 其有限应变 f_{3H} 与对应的归一化压力 F'_{HS} 关系见图 5。其零压下的初始密度 $\rho_0=1.60\text{g/cm}^3$ (见下文), $K_{0S}=3.28\text{GPa}$, $K'_{0S}=10.5$ 。

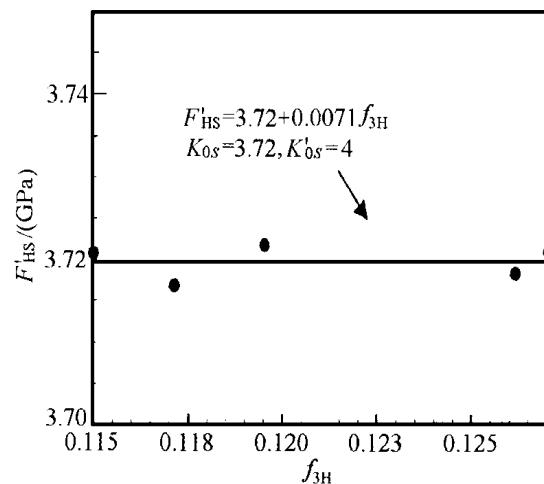


图 4 低压相的归一化压力 F'_{HS} 和有限应变 f_{3H} 关系

Fig. 4 Normalized pressure F'_{HS} vs normalized strain

f_{3H} plot for melanterite low-pressure phase

3.3 高压熔化方程

下面通过冲击压缩下 p_H-T_H Hugoniot 线与由 Lindemann 定律计算的高压熔化线的比较来分析冲击相变, 并建立其高温高压熔化方程, 得到固-液相图。

计及相变时冲击温度 T_H 可写成^[16]

$$T_H = T_0 \exp \left[- \int_{v_0}^{v_H} \frac{\gamma}{v_H} dv \right] + \frac{v_H(p_H - p_S)}{\gamma c_V} - \frac{E_{TR}}{c_V} \quad (10)$$

其中, p_H 和 p_S 分别为 Hugoniot 线与等熵线的压力, c_V 为比热, v 为比容, 积分下限为 v_{02} (高压相的零压初始比容), γ 为 Gruneison 参数, E_{TR} 为相变能。取 Hugoniot 线与等熵线分别为 $\mu = (\rho/\rho_0-1)$ 的多项式形式^[9], 并取 $\gamma_0\rho_0=\gamma\rho$, 则在三阶近似下(10)式可写成

$$T_H = T_0 \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{v_H}{v_{02}} \right) \right] + \frac{\lambda c_0^2}{3 c_V \mu^3} - \frac{E_{TR}}{c_V} \quad (11)$$

计算时 Hugoniot 线为 $D=3.18+1.23\mu$, 零压初始密度 ρ_{02} 可根据已知压力-密度 Hugoniot 由热

力学方法计算得到^[14]: $v_{02}=2E_{\text{TR}}/p_{\text{TR}}+v_{01}$, 其中 v_{02} 、 v_{01} 分别是低压相和高压相的零压初始比容, E_{TR} 、 p_{TR} 分别是相变能和相变点压力, 实验给出的 $p_{\text{TR}}=37.5 \text{ GPa}$, $v_{01}=1/\rho_{01}=1/1.714 \text{ g/cm}^3$, $E_{\text{TR}}=80 \text{ J/g}$ ^[15], 可得 $\rho_{02}=1/v_{02}=1.597 \text{ g/cm}^3$ 。高压相比热 c_V 的值未知, 但当体系温度很高时, 即当 $T/\Theta \gg 1$ 时, 其中 Θ 为 Debye 温度, 比热 c_V 趋近于其经典极限 $3R/\mu$, R 为气体常数, μ 为体系摩尔质量。一般物质的 Θ 多在 $400 \sim 1000 \text{ K}$ 之间, 而高压相的冲击温度均大于 1600 K (见文中图 6), 故计算时取 $c_V=3R/\mu$ 。高压相时由 $\gamma_0=2\lambda-1$ 给出 $\gamma_0=1.46$ 。因高压下的相变能 E_{TR} 未知, 计算时用常压下的值 $E_{\text{TR}}=80 \text{ J/g}$ ^[13] 作近似。研究表明^[16 17], 相变能对高压相冲击温度的计算值影响很小, 当相变能取值在 $E_{\text{TR}} \sim 2E_{\text{TR}}$ 时, 冲击温度的变化小于 5%。计算得到的 $p_{\text{H}}-T_{\text{H}}$ Hugoniot 线绘于图 6 中。

由 Lindemann 定律确定的高压熔化线是^[18]

$$T_m = T_{0m} \left(\frac{\nu}{\nu_{0m}} \right)^{2/3} \exp[2\rho_0 \gamma_0 (\nu_{0m} - \nu)] \quad (12)$$

式中下标 m 代表熔点, 0 代表零压下数据。 ρ 为密度, ν 为比容 ($1/\rho$), γ_0 为零压 Grüneisen 系数, 其值同上。常压下的熔化温度 T_{0m} 为 891.67 K ^[13]。计算得到的高压熔化线亦绘于图 6 中。从图 6 中 $p_{\text{H}}-T_{\text{H}}$ Hugoniot 线与高压熔化线的比较可知, 图 2 和图 3 中所显示的相变是从固态的低压相到液态的高压相的熔化相变, 且高压相已进入完全液体, 低压相可能已发生部分熔融。

将图 6 中的高压熔化线用 Simon 方程^[9]形式表达, 则有

$$p_m = 0.159 \left(\frac{T_m}{1000} \right)^{6.3371} + 0.69 \quad (13)$$

其中: p_m 、 T_m 单位分别为“GPa”、“K”。

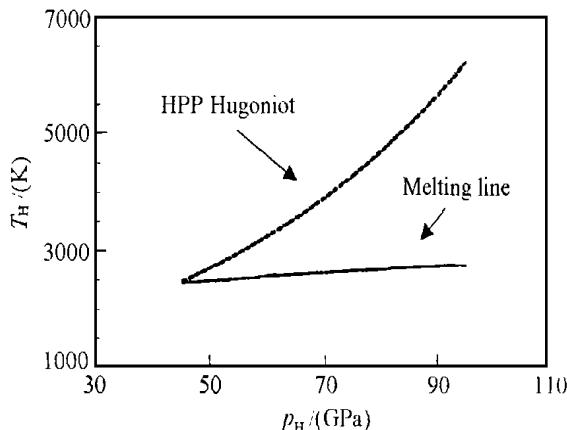


图 6 高压熔化线和 $p_{\text{H}}-T_{\text{H}}$ Hugoniot 线(高压相)

Fig. 6 High pressure melting line of melanterite and compared with $p_{\text{H}}-T_{\text{H}}$ Hugoniot (HPP)

4 结 论

(1) 在 $0 \sim 100 \text{ GPa}$ 范围内水绿矾样品(初始密度为 1.714 g/cm^3 , 孔隙率 $\rho_0/\rho_{00}=1.107$)存在部分熔融的低压相和完全熔化的高压相两个明显相区。在低压相区和高压相区, 样品的冲击波速度 D 和波后粒子速度 u 的关系可分别描述为: $D=0.59+2.06u$ ($u < 3.12 \text{ km/s}$) 和 $D=3.18+1.23u$ ($u \geq 3.12 \text{ km/s}$)。

(2) 对低压相 ($\rho_0=1.898 \text{ g/cm}^3$), 在 $\gamma=3.12(\rho_0/\rho)$ 时, $K_{0S}=3.72 \text{ GPa}$, $K_{0S}'=4$ 。对高压相(液态), 在 $\gamma=1.46(\rho_0/\rho)$ 和熔化能取常压下值 80 J/g 时, 由冲击波数据确定的零压下密度 ρ_0

$=1.60\text{g/cm}^3$, $K_{0S}=3.28\text{GPa}$, $K'_{0S}=10.5$ 。

(3) 其高压熔化方程可用 $p_m(\text{GPa})=0.159[\frac{T_m(\text{K})}{1000}]^{6.3371}+0.69$ 来近似描述。

参考文献:

- [1] Birch F. Elasticity and Constitution of the Earth's Interior [J]. J Geophys Res, 1952, 57: 227~286.
- [2] Anderson W W, Ahrens T J. Shock Temperature and Melting in Iron Sulfides at Core Pressures [J]. J Geophys Res, 1996, 101(B3): 5627~5642.
- [3] Boehler R. Fe-FeS Eutectic Temperatures to 620 kbar [J]. Phys Earth Planet Inter, 1996, 96: 181~186.
- [4] Fei Y, Bertka C M, Finger L W. High Pressure Iron-Sulfur Compound Fe_3S_2 , and Melting Relations in the Fe-FeS System [J]. Science, 1997, 275: 1621~1623.
- [5] Poirier J P. Light Elements in the Earth's Outer Core: A Critical Review [J]. Phys Earth Planet Inter, 1994, 85: 319~337.
- [6] Fei Y, Mao H K. Science, 1994, 266: 1678.
- [7] Badding J V, Mao H K, Hemley R J. High-Pressure Crystal Structure and Equation of State of Iron Hydride: Implications for the Earth's Core [A]. Syono Y, Manghnani M H. High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Science [M]. Tokyo: Terrapub, 1992. 363~371.
- [8] Wood B. Carbon in the Core [J]. Earth Planet Sci Lett, 1993, 117: 593~607.
- [9] 经福谦. 等. 实验物态方程导引 [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [10] 王金贵, 施卫丰. 93W 合金的冲击压缩性和物态方程 [J]. 高压物理学报, 1995, 9(3): 195~201.
- [11] Ahrens T J. Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants [M]. Washington: AGU, 1995.
- [12] 龚自正, 经福谦, 谢鸿森. 等. 埃洛石的 Birch-Murnaghan 状态方程和高压物性 [J]. 高压物理学报, 1999, 13(3): 192.
- [13] Jeanloz R. The Finite Strain Theory [J]. J Geophys Res, 1989, 94(B5): 5873~5886.
- [14] Heinz D L, Jeanloz R. The Equation of State of the Gold Calibration Standard [J]. J Appl Phys, 1984, 55(4): 885~893.
- [15] Anderson W W. Private Communication, 1997.
- [16] 龚自正. 冲压压缩下化合物脱挥发分的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 1996.
- [17] Tyburczy J A, Ahrens T J. Shock Wave Equation of State of Serpentine to 150 GPa: Implications for the Occurrence of Water in the Earth's Lower Mantle [J]. J Geophys Res, 1991, 96(B11): 18011~18027.
- [18] Lindemann E A. Phys Z, 1910, 11: 609.

SHOCK WAVE EQUATION OF STATE AND SHOCK-INDUCED MELTING OF MELANTERITE

GONG Zi-zheng^{1,2}, ANDERSON W. W.³, BI Yan², JING Fu-qian², HUO Hui², TAN Hua²

(1. Material Laboratory of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

(2. Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China)

(3. Department of Geology and Physics, Georgia Southwestern State University, Americus, GA31700, USA)

Abstract: Shock compression experiments were conducted on melanterite samples with an initial density of 1.714g/cm³ up to 100GPa. The experimental data can be divided into a low-pressure region consisting of a partially molten state, and a completely liquid state at high-pressure. The shock velocity D is a linear function of the particle velocity u in these two regimes: $D=0.59+2.06u$ for $u<3.12\text{km/s}$ and $D=3.18+1.23u$ for $u\geqslant 3.12\text{km/s}$.

K_{0S} and K'_{0S} , the zero pressure adiabatic bulk modulus and its first pressure derivative of Birch-Murnaghan EOS (isentrope), are obtained in terms of shock Hugoniot data by using the Eulerian finite strain theory. Under the assumption $\gamma=3.12(\rho_0/\rho)$, then for the low pressure phase ($\rho_0=1.898\text{g/cm}^3$), $K_{0S}=3.72\text{GPa}$ and $K'_{0S}=4$. We find $\rho_0=1.60\text{g/cm}^3$, $K_{0S}=3.28\text{GPa}$ and $K'_{0S}=10.5$ for the high pressure phase (liquid state), with a STP melting energy of 80J/g and $\gamma=1.46(\rho_0/\rho)$.

The melting curve of melanterite is determined according to Lindemann's law and can be approximately described as: $p_m(\text{GPa})=0.159[(T_m(\text{K})/1000)^{6.3371}+0.69]$.

Key words: melanterite; shock compression; EOS; melting; the earth's outer core