УДК 544.344.015.3

DOI: 10.21209/2658-7114-2021-16-3-134-139

Георгий Степанович Бордонский,
*доктор физико-математических наук, профессор,
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
(672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а),
e-mail: lgc255@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-0009-0822>*

Влияние жидких включений на взрывоподобную неустойчивость льда

Рассмотрено влияние зародышей жидкой фазы, возникающей при механических деформациях поликристаллического льда при температурах ниже $-40... -45\text{ }^{\circ}\text{C}$, на его взрывоподобную неустойчивость. Зародыши жидкой фазы возникают во льду при разрыве части водородных связей при приложении к кристаллам льда высокого давления. Образующиеся кластеры могут иметь характеристики, близкие к характеристикам объёмной метастабильной воды. Известно, что такая вода в области отрицательных температур обладает аномальными термодинамическими характеристиками. В частности при температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 100 МПа существует вторая критическая точка воды перехода «жидкость–жидкость». Установлено, что переход осуществляется между двумя видами воды LDL (вода низкой плотности) и HDL (вода высокой плотности), причём, в однокомпонентную область фазовой диаграммы воды из этой точки исходит линия Видома. Эта линия является locusом повышенных флуктуаций энтропии и плотности. Вблизи атмосферного давления температура на линии Видома равна $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если давление внутри льда и его температура оказываются близкими к линии сосуществования LDL и HDL, то жидкие неоднородности могут стать источником механической неустойчивости среды из-за роста флуктуаций энергии молекул и разрушения структуры льда. Такие условия могут иметь место при температурах ниже $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении выше 100 МПа.

Ключевые слова: лёд, жидкие включения, двухструктурная модель воды, взрывоподобная неустойчивость

Введение. Взрывоподобная неустойчивость льда при его сильном сжатии с использованием наковальни Бриджмена экспериментально исследовали [1; 2]. Исследование выполнено в диапазоне температур от -170 до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это исследование представляет интерес, например, для понимания механических процессов в ледяных панцирях Антарктиды и спутников больших планет Солнечной системы, где толщина льда может достигать 100...150 км и возникают процессы взрывоподобного разрушения ледяных покровов.

Из выполненных лабораторных измерений следует, что неустойчивость льда проявляется практически во всем исследованном диапазоне температур и при давлениях

от 100 МПа до 1 ГПа. При этом была обнаружена температурная граница: $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$, выше которой происходит пластическое выдавливание льда из наковальни (то есть, пропадает неустойчивость и возникает течение среды при давлении около 100 МПа).

Взрывной эффект в работах [1; 2] интерпретирован на основе термодинамической теории [3], которая объясняет появление микроразрушений во льду. Они связываются с разрывами водородных связей в механически ослабленных дефектах микроскопических объемах некоторых областей исследуемых образцов. Кроме того, в этих работах предполагали дополнительное снижение механической прочности льда на 50...70 % в областях фазовой диаграммы, где наблюдаются фазовые переходы его модификаций.

Постановка задачи. В цитируемых работах [1; 2] не учитывали влияние зародышей жидкой воды и второй критической ее точки на возникновение механической неустойчивости льда. В этих работах на графиках для порога возбуждения взрывоподобной неустойчивости в фазовом пространстве давление-температура (Р-Т) приведено положение второй критической точки воды, которая имеет координаты $\sim -53\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 30 МПа. Она находится в области давлений ниже этого порога, то же по температуре. Однако по последним данным [3–5], положение второй критической точки оценивается другими значениями $\sim -63\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 150 МПа. Поэтому в области высоких давлений соответствующее неустойчивое состояние, определяемое в эксперименте с наковальнями Бриджмена, может находиться на линии сосуществования двух видов жидкой воды LDL и HDL. Этот факт, возможно, не случаен и фазовый переход между LDL и HDL является причиной взрывоподобной неустойчивости.

Цель настоящей статьи – рассмотреть иной механизм взрывоподобной неустойчивости льда, связанный с образованием во льду зародышей жидкой фазы. Эти зародыши при определенных давлениях могут оказываться на линии перехода двух видов жидкостей LDL и HDL или на линии Видома – локусе повышенных флуктуаций энтропии и плотности жидкой воды. Флуктуации плотности, создавая зародыши механических разрушений, создают условия для взрывоподобной неустойчивости.

Теоретическое рассмотрение. В работах [6–8] было убедительно показано существование второй критической точки воды перехода жидкость-жидкость (LLCP). Фазовая диаграмма воды в области второй критической точки, адаптированная из этих работ, приведена на рис. 1.

Положение LLCP в фазовом пространстве по последним работам оценивают: $P \sim 150, \sim -63\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3–5]. Так как линии Видома (W) и фазового перехода между двумя видами жидкости (1) – области повышенных флуктуаций плотности, энтропии, а также энергии (вблизи этих линий), то в случае появления во льду кластеров жидкой воды, они могут создать в нем зародыши механических нарушений (трещины, пустоты). Под действием внешних механических сил эти зародыши и приводят к взрывному разрушению среды, подвергнувшейся сильному сжатию.

Рис. 1. Фазовая диаграмма воды в области второй критической точки. Штриховыми линиями выделены области существования LDL и HDL: 1 – линия раздела двух видов жидкой воды; W – линия Видома – локус повышенных флуктуаций энтропии и плотности воды
Fig. 1. Phase diagram of water in the region of the second critical point. Dashed lines mark the regions of existence of LDL and HDL: 1 – dividing line of two types of liquid water, W – Widom's line – the locus of increased fluctuations of entropy and density of water

Этот процесс можно представить на фазовой диаграмме рис. 2, как достижение состояния на линии 1, при росте давления из точки А, расположенной при $P \sim 0$ (для начальных условий). Если температура другой начальной точки В расположена выше температуры на линии Видома, то, очевидно, что критические условия образования жидких зародышей не достигаются. При этом в экспериментах [1; 2] наблюдали только «вытекание» льда из наковальни Бриджмена. Этот результат определяется также тем, что предел текучести падает при росте температуры среды.

Рис. 2. Изменение состояния льда, подвергаемого давлению, в фазовом пространстве P–T. Для траектории А–А' имеет место пересечение линии раздела двух видов воды, отсутствующее для траектории В–В' с более высокой температурой

Fig. 2. Change in the state of ice under pressure in the P–T phase space. For trajectory А–А', there is an intersection of the dividing line of two types of water, which is absent for trajectory В–В' with a higher temperature

Результаты исследования и их обсуждение. Представленная гипотеза не является единственной, дополняющей объяснение эффекта взрывоподобной неустойчивости льда, подверженного сильному сжатию. Другое предположение можно связать с разностью плотностей воды и льда. Оно также связано с предположением о

возникновении эффекта механической неустойчивости из-за появления во льду жидкой воды. Известна аномалия холодной воды: уменьшение ее плотности в интервале температуры от $+4$ до -70 °C при невысоких давлениях [9]. Плотности воды и льда, согласно расчетам, выравниваются вблизи -45 °C. Ниже этой температуры объем единицы массы воды становится больше, чем у той же массы льда. Это означает, что в случае процесса таяния льда при температурах ниже -45 °C в некотором малом объеме, в среде в области этой неоднородности возникает избыточное давление, которое может привести к появлению разрыва водородных связей в кристаллах.

В случае сдавливания льда на наковальне, из-за разрыва водородных связей, связывающих слои в базисной плоскости кристаллов льда Ih (где лед течет наиболее легко), образуются кластеры жидкой воды. Они создают давление в окружающей среде из-за повышенного значения удельного объема. Поскольку плотность воды возрастает при температуре ниже -70 °C, выравнивание её значения со льдом должно иметь место в области $-100... -130$ °C. Точное значение нижней температурной точки равенства плотностей точно не известно. Температура -130 °C соответствует точке стеклования воды, т. е. отсутствию кристаллической структуры в затвердевшей среде, если воду удастся переохладить до этой температуры. Однако при деформации кристаллов и выполнении работы против сил трения, участки скольжения слоев могут нагреваться, и если лед находится при температуре -100 °C, кластеры образовавшейся воды будут нагреваться, попадая в область температуры -70 °C с максимальным давлением из-за разностей удельных объемов. В случае повышения давления в среде до 100 МПа, температура минимальной плотности может сдвигаться на десятки градусов до значений $-80... -90$ °C.

Выводы. Взрывоподобная неустойчивость льда, подвергающегося давлению, может быть объяснена возникновением жидких кластеров воды в объеме среды. Их образование происходит при сдавливании льда и совершении работы внешних сил по разрыву водородных связей. При низких температурах и достижении давления, соответствующего линии перехода между двумя видами жидкости LDL и HDL, возникает неустойчивое состояние среды из-за возрастания флуктуаций термодинамических характеристик жидких включений на этой границе. Данная особенность определяется существованием второй критической точки воды.

Дополнительным фактором, усиливающим механическую неустойчивость льда в интервале температур $-120... -45$ °C, может стать разница плотностей воды и льда, так как при образовании жидких включений будет возникать дополнительное давление, стремящееся увеличить объем образовавшихся жидких включений образцов.

Список литературы

1. Фатеев Е. Г. Взрывоподобная неустойчивость льда // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2001. Т. 73, вып. 8. С. 482–485.
2. Фатеев Е. Г. Взрывные выбросы льда на спутниках Юпитера и Сатурна? // Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы. 2005. № 5. С. 436–449.

3. Shi R., Tanaka H. The anomalies and criticality of liquid water // Proceedings of the National Academy of Sciences (USA). 2020. No. 93. P. 26591–26599. DOI: 10.1073/pnas.2008426117.
4. Biddle I. W., Singh R., Gonzalez M., Abascal I. L. F., Debendetti P. G., Anisimov M. A., Caupin F. An equation of state for the TIP4P // 2005 model including negative pressure. arXiv: 1605.05993v1. 2016. 19 May. 18 p.
5. Ni Y., Hestland N. J., Scinner J. L. Communacation: Diffusion constant in supercooled water as the Widom line is crossed in no man's land Journ. of Chem. Phys. 2018. Vol. 148. P. 191102-1/4.
6. Sellberg J. A., Huang C., McQueen T.A. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature // Nature. 2014. No. 7505. P. 381–384.
7. Kim K. H., Spah A., Lee J. H., Kim S., Park J., Nam K. H., Katayama T., Nilsson A. Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water // Science. 2017. Iss. 6370. P. 1589–1593.
8. Woutersen S., Ensing B., Hilbers M., Zhao Z., Angell C.A. A liquid-liquid transition in supercooled aqueous related to the HAD-LDA transition // Science. 2018. No. 6380. P. 1127–1131.
9. Chaplin M. Water structure and science. URL: <https://www.lsbu.ac.uk/about-us/people/people-finder/prof-martin-chaplin> (дата обращения: 26.02.2020). Текст: электронный.

Статья поступила в редакцию 10.06.2021; принята к публикации 23.06.2021

Библиографическое описание статьи

Бордонский Г. С. Влияние жидких включений на взрывоподобную неустойчивость льда // Учёные записки Забайкальского государственного университета. 2020. Т. 16, № 3. С. 134–139. DOI: 10.21209/2658-7114-2021-16-3-134-139.

Georgy S. Bordonskiy,

Doctor of Physics and Mathematics,

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology

Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

(16a Nedorezova str., Chita, 672014, Russia),

e-mail: lgc255@mail.ru,

<https://orcid.org/0000-0002-0009-0822>

Influence of Liquid Inclusions to Explosive Instability of Ice

The influence of the nuclei of the liquid phase arising during mechanical deformations of polycrystalline ice at temperatures below $-40... -45^{\circ}\text{C}$ on its explosive instability is considered. The nucleus of the liquid phase appear in ice when part of the hydrogen bonds are broken when high pressure is applied to ice crystals. The resulting clusters can have characteristics close to those of bulk metastable water. It is known that such water in the region of negative temperatures has anomalous thermodynamic characteristics. In particular, at a temperature of -60°C and

a pressure of 100 MPa, there is a second critical point of water for the liquid-liquid transition. It was found that the transition occurs between the two types of water LDL (low density water) and HDL (high density water), with the Widom line coming out into the one-component region of the water phase diagram. This line is the locus of increased fluctuations in entropy and density. Near atmospheric pressure, the temperature on the Widom line is -45°C . If the pressure inside the ice and its temperature turn out to be close to the line of coexistence of LDL and HDL, then liquid inhomogeneities can become a source of mechanical instability of the medium due to the growth of fluctuations in the energy of molecules and destruction of the ice structure. Such conditions can occur at temperatures below -45°C and pressures above 100 MPa.

Keywords: ice, liquid inclusions, two-structural model of water, explosive instability

References

1. Fateev, E. G. Explosive instability of ice. JETP Letters, iss. 8, pp. 482–485, 2001. (In Rus.)
2. Fateev, E. G. Explosive ejections of ice on the moons of Jupiter and Saturn? Astronomical Bulletin. Solar system exploration, no. 5, pp. 436–449, 2005. (In Rus.)
3. Shi, R., Tanaka, H. The anomalies and criticality of liquid water. Proc. Nat. Acad. Sci. (USA), no. 93, pp. 26591–26599, 2020. (In Engl.). DOI: 10.1073/pnas.2008426117.
4. Biddle, I.W., Singh, R., Gonzalez, M., Abascal, I. L. F., Debendetti, P. G., Anisimov, M. A., Caupin F. An equation of state for the TIP4P. 2005 model including negative pressure. arXiv: 1605.05993v1. 19 May 2016. (In Engl.)
5. Ni, Y., Hestland, N. J., Scinner, J. L. Communication: Diffusion constant in supercooled water as the Widom line is crossed in no man's land Journ. of Chem. Phys, vol. 148, pp. 191102-1/4, 2018. (In Engl.)
6. Sellberg, J. A., Huang, C., McQueen, T. A. ... et. al. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature. Nature, no. 7505, pp. 381–384, 2014. (In Engl.)
7. Kim, K. H., Spah, A., Lee, J.H., Kim, S., Park, J., Nam, K. H., Katayama, T., Nilsson, A. Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water. Science, iss. 6370, pp. 1589–1593, 2017. (In Engl.)
8. Wontersen, S., Ensing, B., Hilbers, M., Zhao, Z., Angell, C.A. A liquid-liquid transition in supercooled aqueous related to the HAD-LDA transition. Science, no. 6380, pp. 1127–1131, 2018. (In Engl.)
9. Chaplin, M. Water structure and science. Web. 26.02.2020. <https://www.lsbu.ac.uk/about-us/people/people-finder/prof-martin-chaplin>. (In Engl.)

Received: June 10, 2020; accepted for publication June 23, 2020

Reference to article

Bordonskiy G. S. Influence of Liquid Inclusions to Explosive Instability of Ice // Scholarly Notes of Transbaikal State University. 2021. Vol. 16, No. 3. PP. 134–139. DOI: 10.21209/2658-7114-2021-16-3-134-139.