

# UNA STIMA DEL PUNTO DI FUSIONE DEL FERRO SOTTO ALTE PRESSIONI

P. E. VALLE

*Introduzione* — Le recenti teorie sulla costituzione del nucleo della Terra, sviluppate da W. Kuhn e A. Rittmann e da W. H. Ramsey <sup>(1)</sup>, non sembrano indurre ad abbandonare l'ipotesi classica, secondo la quale il nucleo della Terra sarebbe composto da un materiale assai simile al ferro meteorico.

Uno dei metodi che possono servire a sostenere o meno l'ipotesi classica, consiste nel confronto della curva densità-pressione relativa al nucleo della Terra, con un'analogica curva calcolata per il ferro.

Esistono diverse curve densità-pressione relative all'interno della Terra, ma le più recenti e attendibili, dovute a K. E. Bullen <sup>(2-3)</sup>, non sono molto diverse fra loro.

Il calcolo della curva densità-pressione per il ferro è stato eseguito da H. Jensen <sup>(4)</sup>, utilizzando il metodo Thomas-Fermi, e si riferisce allo zero assoluto della temperatura. Tale curva non è corretta nell'intervallo delle medie e basse pressioni. Essa fornisce, a pressione ordinaria, un valore della densità inferiore al valore sperimentale. Analoghe curve, per vari elementi, sono state costruite da W. M. Elsasser <sup>(5)</sup> in base ai risultati dei calcoli eseguiti da R. P. Feynman, N. Metropolis e E. Teller <sup>(6)</sup>, seguendo la linea del metodo Thomas-Fermi.

Esiste inoltre un'isoterma del ferro, a temperatura ambiente, calcolata da F. Birch <sup>(7)</sup> mediante la teoria delle deformazioni finite e i dati sperimentali di P. W. Bridgmann <sup>(8)</sup>.

Per le ricerche sulla costituzione e sullo stato fisico del nucleo della Terra è anche di grande interesse la conoscenza dell'andamento della temperatura di fusione del ferro in funzione della pressione e la conoscenza della temperatura raggiungibile per compressione adiabatica.

Una stima recente della temperatura di fusione del ferro, in funzione della pressione, è stata effettuata da F. E. Simon <sup>(9)</sup> per mezzo di una relazione semiempirica da lui stesso stabilita.

In questa nota vengono esposti i risultati del calcolo della densità e temperatura del ferro al punto di fusione, in funzione della pressione, e i risultati del calcolo della temperatura raggiungibile per compressione adiabatica, a partire dalla temperatura di fusione a pressione nulla.

I calcoli sono stati eseguiti sulla base della teoria della fusione di Lindmann <sup>(10)</sup> e dell'equazione di stato dei solidi stabilita da P. E. Valle <sup>(11)</sup>.

Vengono inoltre effettuati confronti con i risultati di H. Jensen, F. Birch, F. E. Simon e con la curva densità pressione, relativa al nucleo della Terra, calcolata da K. E. Bullen.

*Teoria* — Secondo Lindmann <sup>(10)</sup> la fusione di un cristallo avviene quando l'ampiezza delle oscillazioni degli atomi diventa abbastanza grande da far entrare in collisione le « sfere d'azione » degli atomi stessi. Con l'ipotesi che la temperatura di fusione sia sufficientemente elevata, in modo che siano applicabili le leggi della dinamica classica, si perviene alla formula di Lindmann

$$T_s = CAV_s^{2/3} \nu^2 \quad [1]$$

nella quale  $T_s$  è la temperatura di fusione,  $V_s$  il volume atomico,  $A$  il peso atomico,  $\nu$  la frequenza di oscillazione e  $C$  una costante.

Se si considera che nella fusione si ha una brusca diminuzione della rigidità, si è indotti ad assumere come frequenza la frequenza delle onde trasversali di agitazione termica, la quale è data <sup>(11)</sup> da

$$\nu_t = \nu_{ot} e^{\gamma_{ot} \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right)} \quad [2]$$

La formula di Lindmann si può quindi porre nella forma

$$\frac{T_s}{T_{os}} = \left(\frac{\rho_{os}}{\rho_s}\right)^{2/3} e^{2\gamma_{ots} \left(1 - \frac{\rho_{os}}{\rho_s}\right)} \quad [3]$$

Questa relazione consente di calcolare la temperatura di fusione in funzione della densità della fase solida  $\rho_s$  al punto di fusione, quando sia noto il parametro  $\gamma_{ots}$  valutato alla densità  $\rho_{os}$ .

È interessante notare che la temperatura di fusione presenta un massimo per  $\rho_s = 3\gamma_{ots}\rho_{os}$ . Ciò significa che il passaggio dalla fase solida alla fase liquida può avvenire a qualsiasi temperatura purché la pressione sia tale da rendere sufficientemente piccola la distanza media tra gli atomi.

Peraltro la pressione relativa al massimo della temperatura di fusione è generalmente elevatissima e fuori dell'intervallo delle pressioni che si considerano in questa ricerca.

La pressione al punto di fusione può essere calcolata mediante l'equazione di stato. Se  $\rho_o$  è la densità a pressione nulla e alla temperatura  $T_o$ , l'equazione di stato dei solidi, per alte temperature, si scrive <sup>(11)</sup>

$$p = K_{oT} e^{2\Gamma} (2\Gamma)^{4/3} \left[ F\left(\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho}{\rho_o}\right) - F\left(\frac{1}{2\Gamma}\right) \right] + \alpha_o K_{oT} (T - T_o) \quad [4]$$

Detta quindi  $p_s$  la pressione al punto di fusione,  $\rho_{os}$  la densità della fase solida al punto di fusione e a pressione nulla,  $T_{os}$  la temperatura di fusione a pressione nulla, si avrà

$$p_s = p_1 + p_2 \quad [5]$$

dove

$$p_1 = K_{oT} e^{2\Gamma} (2\Gamma)^{4/3} \left[ F\left(\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho_s}{\rho_o}\right) - F\left(\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho_{os}}{\rho_o}\right) \right] \quad [6]$$

$$\text{con } F\left(\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho_s}{\rho_o}\right) - F\left(\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho_{os}}{\rho_o}\right) = \int_{\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho_{os}}{\rho_o}}^{\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho_s}{\rho_o}} \xi^{-2/3} e^{-\frac{1}{\xi}} d\xi \quad [7]$$

$$\text{e } p_2 = \alpha_o K_{oT} (T_s - T_{os}) \quad [8]$$

La pressione  $p_1$  è dovuta all'interazione fra le particelle del solido, mentre la pressione  $p_2$  è dovuta all'agitazione termica e contribuisce con una percentuale piuttosto piccola alla pressione totale.

Indicando con  $\gamma_{ol}$  e  $\gamma_{ot}$  i parametri delle onde di agitazione termica longitudinali e trasversali, con  $v_{ol}$  e  $v_{ot}$  le velocità di tali onde relative alla densità  $\rho_o$  <sup>(11)</sup> si ha

$$\Gamma = \gamma_{ol} + \frac{a^2}{1-a^2} (\gamma_{ot} - \gamma_{ol}) \quad [9]$$

$$a^2 = \frac{4}{3} \frac{v_{ot}^2}{v_{ol}^2}$$

È opportuno poi ricordare che tra l'incompressibilità isoterma  $K_T$ , la dilatazione termica  $\alpha$ , il parametro di Guineisen  $\gamma$  e il calore specifico a volume costante  $C_v$ , sussiste la relazione

$$\alpha K_T = \gamma \rho C_v \quad [10]$$

nella quale <sup>(11)</sup>

$$\gamma = \frac{\gamma_1 + 2\gamma_2}{3} \quad [11]$$

e risulta

$$\begin{aligned} \gamma_1 \rho &= \text{cost.} \\ \gamma_2 \rho &= \text{cost.} \end{aligned} \quad [12]$$

mentre l'incompressibilità isoterma è data <sup>(11)</sup> da

$$K_T = K_{oT} \left( \frac{\rho}{\rho_o} \right)^{1/3} e^{2\Gamma \left( 1 - \frac{\rho_o}{\rho} \right)} \quad [13]$$

L'equazione di stato [4] consente il calcolo di  $\rho_{os}$  quando siano note tutte le altre grandezze. Posto infatti nella [4]  $\rho = \rho_{os}$ ,  $p = 0$ , si ha

$$\alpha_o (T_{os} - T_o) = e^{2\Gamma} (2\Gamma)^{1/3} \left[ F \left( \frac{1}{2\Gamma} \right) - F \left( \frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho_{os}}{\rho_o} \right) \right] \quad [14]$$

che fornisce la densità  $\rho_{os}$  al punto di fusione a pressione nulla.

Dalla [3] e dalla [5] si può ottenere la variazione della temperatura di fusione con la pressione.

Derivando la [3] si ottiene

$$\frac{dT_s}{dp_s} = 2 \frac{T_s}{\rho_s} \left( \gamma_{ots} \frac{\rho_{os}}{\rho_s} - \frac{1}{3} \right)$$

Analogamente dalla [5] si ha

$$\frac{dp_s}{d\rho_s} = \frac{K_T}{\rho_s} + \alpha_o K_{oT} \frac{dT_s}{d\rho_s}$$

e quindi, combinando le due espressioni, risulta

$$\frac{dT_s}{dp_s} = \frac{2 \frac{T_s}{K_T} \left( \gamma_{ots} \frac{\rho_s}{\rho_{os}} - \frac{1}{3} \right)}{1 + 2 \alpha_o K_{oT} \frac{T_s}{K_T} \left( \gamma_{ots} \frac{\rho_s}{\rho_{os}} - \frac{1}{3} \right)} \quad [15]$$

nella quale  $K_T$  è l'incompressibilità isoterma relativa alla densità  $\rho_s$ .

È interessante valutare l'andamento della temperatura durante una compressione adiabatica, a partire dal punto di fusione a pressione nulla. Indicando con  $T_u$  tale temperatura si ha <sup>(12-13)</sup>

$$T_u = T_{os} e^{\gamma_{os} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{os}}\right)} \quad [16]$$

mentre la pressione assume la forma

$$p_u = K_{oT} e^{2\Gamma} (2\Gamma)^{1/3} \left[ F\left(\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho}{\rho_c}\right) - F\left(\frac{1}{2\Gamma} \frac{\rho_{os}}{\rho_o}\right) \right] + \alpha_o K_{oT} (T_u - T_{os}) \quad [17]$$

*Proprietà del ferro* — Come è noto <sup>(14-15)</sup> i metalli che presentano gli stati  $d$  parzialmente occupati costituiscono il gruppo dei metalli di transizione, mentre i metalli che presentano gli stati  $d$  vuoti o totalmente occupati costituiscono il gruppo dei metalli semplici.

Il gruppo dei metalli di transizione ha proprietà più complicate del gruppo dei metalli semplici. Il ferro possiede, nei dieci stati  $3d$ , sei elettroni soltanto e quindi appartiene al gruppo di metalli di transizione.

La fase stabile del ferro, a temperatura ordinaria, fase  $\alpha$ , è costituita da una struttura cubica a corpo centrato, che però diviene instabile tra circa 910° C e 1401° C.

Tra queste due temperature la fase stabile, fase  $\beta$ , è costituita da una struttura cubica a facce centrate. Oltre i 1401° C e fino alla temperatura di fusione, la fase stabile, fase  $\delta$ , corrisponde di nuovo ad una struttura cubica a corpo centrato. La fase  $\delta$  però non è una nuova fase, ma il proseguimento della fase  $\alpha$ .

La temperatura di Debye del ferro, valutata dal calore specifico a basse temperature e dalle costanti elastiche, è dell'ordine di 450°-480° K. A temperatura ordinaria il valore del calore specifico del ferro è assai prossimo al valore classico, mentre alla temperatura di fusione supera alquanto tale valore. Questo eccesso del calore specifico è dovuto al contributo degli elettroni degli stati  $3d$ .

Ammettendo che la fase  $\delta$  rimanga stabile anche sotto pressione, i parametri contenuti nelle equazioni stabilite nel precedente paragrafo potranno essere dedotti dai dati sperimentali ottenuti a temperatura ordinaria. Il fatto poi che il calore specifico al punto di fusione sia un poco superiore al valore classico inciderà soltanto sulla pressione termica, la quale rappresenta soltanto una piccola percen-

tuale della pressione totale. Quindi come equazione di stato del ferro al punto di fusione potrà essere usata la [5] senza errore troppo sensibile.

Grazie alle misure di compressibilità eseguite da P. W. Bridgmann (8) è possibile calcolare il valore di  $K_{oT}$  e di  $\Gamma$ .

Mediante i dati di P. W. Bridgmann, che rappresentano l'andamento del volume relativo del ferro, alla temperatura di circa 20° C, in funzione della pressione, e l'espressione [13] si è ottenuto, col metodo dei minimi quadrati

$$K_{oT} = (1,681 \pm 0,003) 10^6 \text{ bars}$$

$$2\Gamma = 3,784 \pm 0,193$$

Si possono poi assumere i seguenti dati sperimentali alla temperatura di circa 20° C a pressione ordinaria, ossia, sensibilmente, a pressione nulla.

$$\rho_o = 7,87 \text{ g/cm}^3$$

$$\alpha_o = 3,36 10^{-5} \text{ gradi}^{-1}$$

$$v_{ol} \simeq 6 \text{ Km/sec}$$

$$v_{ot} \simeq 3,36 \text{ Km/sec}$$

$$T_{os} = 1808^\circ \text{ K}$$

$$A = 55,85$$

Inoltre il ferro possiede un'entropia di fusione pari a 1,97 calorie/grado per mole. Da questi dati è facile ricavare il parametro di Grüneisen e i parametri  $\gamma_{ol}$  e  $\gamma_{ot}$ .

Dalla [10] si ha infatti

$$\gamma_o = \frac{\alpha_o K_{oT} A}{3 R}$$

e quindi

$$\gamma_o = 1,610$$

Quanto a  $\gamma_{ol}$  e  $\gamma_{ot}$  dalle [9] e dalla [11] si ottiene

$$\gamma_{ol} = \frac{3 \gamma_o b + 2 \Gamma}{2 + 3 b}$$

$$\gamma_{ot} = \frac{3 \gamma_o (1 + b) - \Gamma}{2 + 3 b}$$

con

$$b = \frac{a^2}{1-a^2}$$

le quali forniscono

$$\gamma_{01} = 1,750$$

$$\gamma_{01} = 1,540$$

La densità  $\rho_{0s}$  al punto di fusione, calcolata mediante la [14], risulta

$$\rho_{0s} = 7,43 \quad \text{g/cm}^3$$

in buon accordo col valore di 7,3 indicato nell'Handbook of Physical Constants.

Tenendo poi presente che dalle [11] e [12] si ha

$$\gamma_{01s} = \frac{\rho_0}{\rho_{0s}} \gamma_{01}$$

$$\gamma_{0s} = \frac{\rho_0}{\rho_{0s}} \gamma_0$$

è possibile ottenere i valori di  $\gamma_{01s}$  e  $\gamma_{0s}$ .

*La temperatura di fusione del ferro in funzione della pressione* — L'andamento della temperatura di fusione del ferro in funzione della pressione è stato calcolato utilizzando i dati del precedente paragrafo e le relazioni [3] e [5]. La percentuale della pressione termica rispetto alla pressione totale è risultata pari al 15,6% alla pressione di circa  $10^5$  bars. Con l'aumentare della pressione questa percentuale decresce, riducendosi al 5,6% alla pressione di circa  $4 \cdot 10^6$  bars.

La variazione della temperatura di fusione con la pressione è stata calcolata mediante la relazione [15]. Purtroppo l'unico confronto possibile con i dati sperimentali può essere effettuato a pressione nulla.

A tale pressione la [15] fornisce un valore di  $dT_s/dp_s$  pari a circa 2°,97 per ogni mille bars, in buon accordo col valore di 330 atmosfere per grado, ossia di circa 2°,99 per ogni mille bars, ottenuto da F. E. Simon <sup>(9)</sup> con recenti dati sperimentali dalla formula di Clapeyron.

Il massimo della temperatura di fusione del ferro si ha quando  $\rho_s = 36,4 \text{ g/cm}^3$  ed ha il valore di 8409° K circa.

L'andamento della temperatura raggiungibile per compressione adiabatica, a partire dal punto di fusione a pressione nulla, è stato calcolato mediante le relazioni [16] e [17].

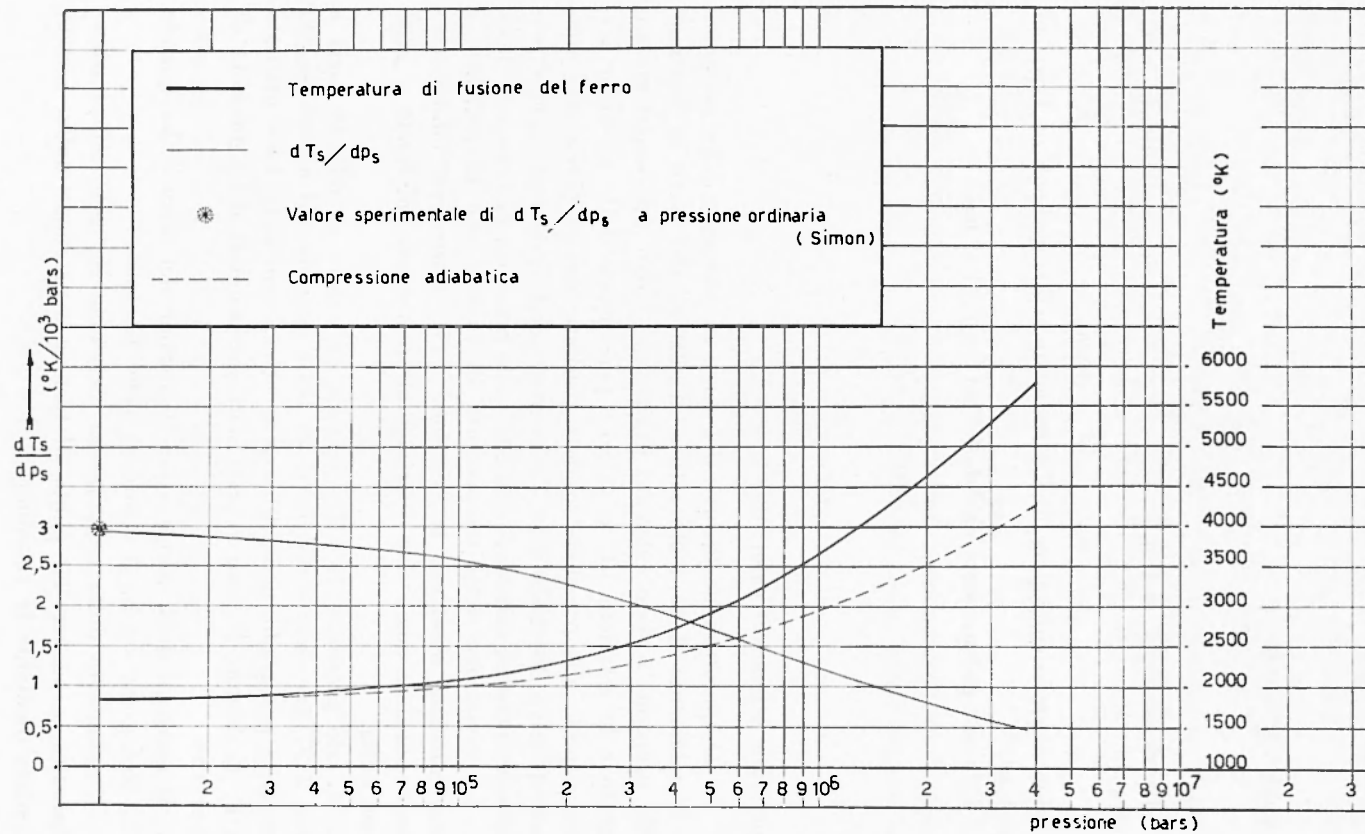


Fig. 1

Nell'intervallo della pressione che interessa il nucleo della Terra, la compressione adiabatica non mantiene il ferro al punto di fusione.

Il risultato dei calcoli è illustrato nella fig. 1, mentre il confronto con la curva di F. E. Simon viene mostrato nella fig. 2.

Tra le due curve il divario è molto forte e dipende, tra l'altro,

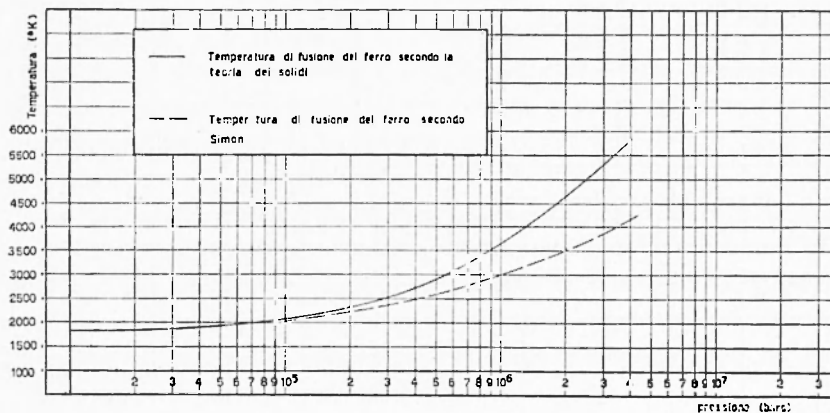


Fig. 2

anche dal fatto che F. E. Simon, per determinare il valore dei parametri che entrano nella sua relazione, ha utilizzato i dati sperimentali dei metalli alcalini.

*La curva densità-pressione del ferro al punto di fusione.* — Dalle relazioni [3] e [5] sono stati anche ottenuti i valori della densità della fase solida del ferro al punto di fusione, in funzione della pressione.

Nella fig. 3 viene effettuato il confronto con la curva calcolata da H. Jensen mediante il metodo di Thomas e Fermi e con l'isoterma a temperatura ambiente, calcolata da F. Birch con la teoria delle deformazioni finite e gli stessi dati sperimentali di P. W. Bridgmann utilizzati in questa ricerca. Dal confronto risulta che la curva di F. Birch è assai prossima alla curva ottenuta dalle relazioni [3] e [5]. La lieve differenza dipende principalmente dalla densità a pressione nulla, che per la curva di F. Birch si riferisce alla temperatura ambiente, mentre per la curva calcolata con le [3] e [5] si riferisce alla temperatura di fusione. Dalla concordanza dell'andamento sembra che alle due curve possa attribuirsi un notevole grado di attendibilità.

*Confronto con i dati geofisici* — L'andamento della densità nel-

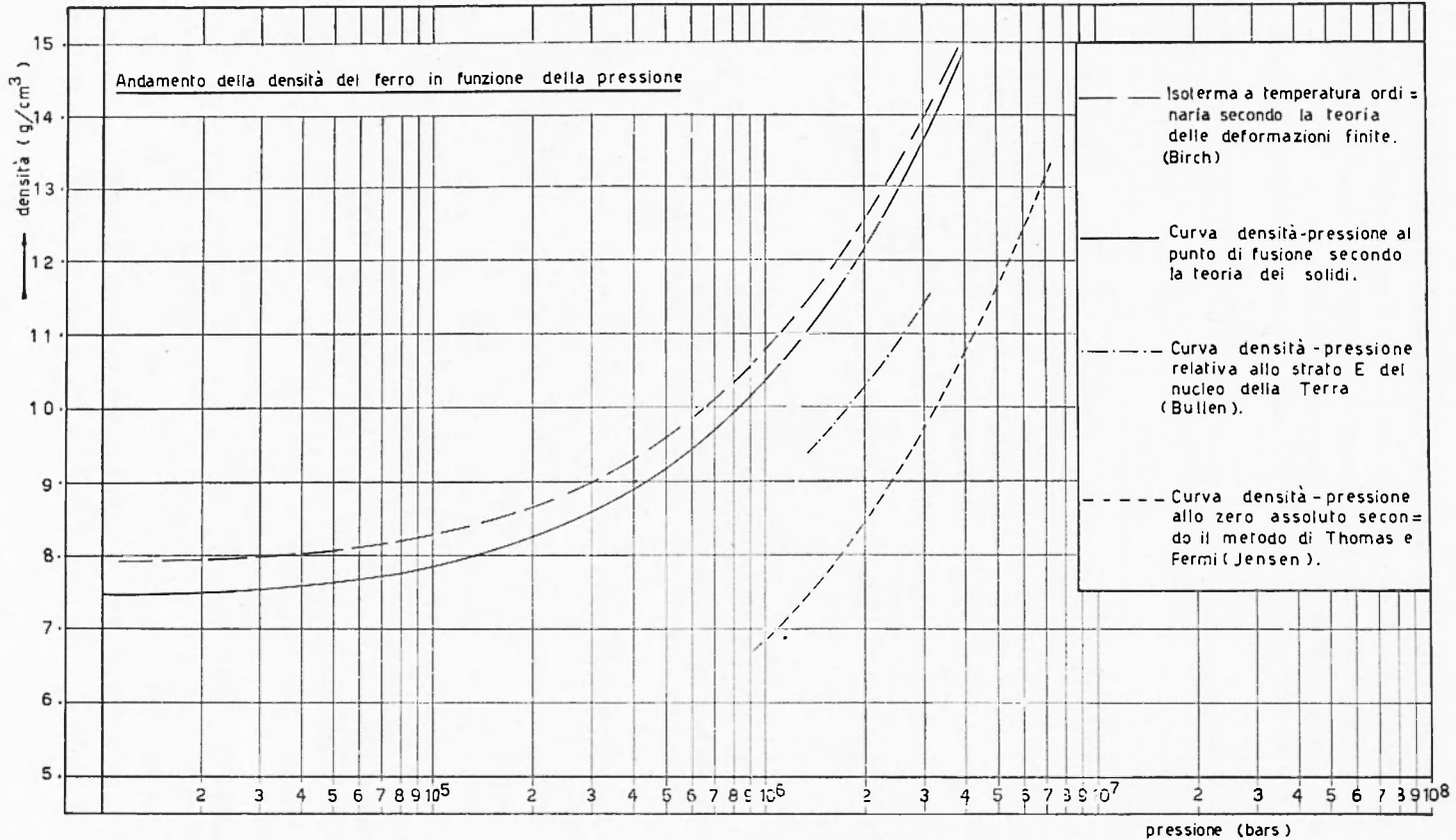


Fig. 3

l'interno della Terra è stato calcolato da K. E. Bullen (<sup>16</sup>) supponendo l'equilibrio adiabatico e sulla base di due ipotesi estreme. La prima di queste due ipotesi consiste nell'ammettere che la densità vari con continuità attraverso tutto il nucleo della Terra, la seconda che la densità al centro della Terra sia di  $10 \text{ g/cm}^3$  maggiore che nel caso precedente.

Nella fig. 3 è riportata la curva densità-pressione relativa allo strato *E* del nucleo terrestre e corrispondente al caso intermedio (<sup>3</sup>) fra le due ipotesi precedenti. Questa curva, a parità di pressione, fornisce in media valori della densità minori di circa il 15% della densità del ferro al punto di fusione.

L'entità del divario fra la curva calcolata per il ferro e la curva relativa al nucleo terrestre, tenuto anche conto dei vari fattori d'incertezza che presentano queste curve, mentre non sembra indurre a respingere l'ipotesi secondo la quale il nucleo terrestre sarebbe costituito da un materiale assai simile al ferro meteorico, non ne costituisce neppure una prova definitiva.

Roma -- Istituto Nazionale di Geofisica — Gennaio 1955.

### RIASSUNTO

*Mediante la teoria dei solidi viene stimato l'andamento della temperatura e della densità del ferro al punto di fusione, in funzione della pressione.*

*La temperatura di fusione del ferro cresce con la pressione fino ad un massimo di circa  $8409^\circ \text{ K}$  che raggiunge quando la densità al punto di fusione è pari a  $36,4 \text{ g/cm}^3$  e poi decresce. Peraltro nell'intervallo delle pressioni che si verificano nell'interno della Terra, la compressione adiabatica non mantiene il ferro al punto di fusione.*

*La curva densità-pressione del ferro al punto di fusione presenta un andamento assai prossimo all'isoterma a temperatura ambiente calcolata da F. Birch con la teoria delle deformazioni finite.*

*La curva densità-pressione di K. E. Bullen, relativa allo strato E del nucleo della Terra, fornisce, a parità di pressione, valori della densità minori in media di circa il 15% rispetto alla curva calcolata.*

## SUMMARY

Using the theory of solids the temperature and density of iron at melting as a function of pressure has been estimated.

The iron has a maximum melting-point of about 8409° K, which results at density of 36,4 g/cm<sup>3</sup>. However in the range of pressure of the Earth's interior the melting of iron cannot be achieved solely by reversible adiabatic compression.

The density — pressure curve of iron at melting is very close to the isothermal curve calculated by F. Birch on the basis of the theory of finite strain.

The Bullen's densities for layer E of the Earth's core are about 15% smaller than the values for iron at melting-point.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) RAMSEY W. H., *On the nature of the Earth's core*. Mon. Not. R. Astr. Soc. 5, 409-426 (1949).
- (2) BULLEN K. E., *The problem of the Earth's density variation*. Bull. Seism. Soc. Am. 30, 235-250 (1940).
- (3) BULLEN K. E., *The density variation of the Earth's central core*. Bull. Seism. Soc. Am. 32, 19-29 (1942).
- (4) JENSEN H., *Das Druck-Dichte Diagramm der Elemente bei höheren Drucken am Temperaturnullpunkt*. Zs. Physik 111, 373-385 (1938).
- (5) ELSASSER W. M., *Quantum theoretical densities of solids at extreme compression*. Science, 113, 105-107 (1951).
- (6) FEYNMAN R. P., N. METROPOLIS and E. TELLER. *Equation of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory*. Phys. Rev. 75, 1561-1572 (1949).
- (7) BIRCH F., *Elasticity and constitution of the Earth's interior*. J. Geoph. Res. 57, 227-286 (1952).
- (8) BRIDGMANN P. W., *Linear compression to 30.000 Kg/cm<sup>2</sup>, including relatively incompressible substances*. Proc. Am. Acad. Arts Science 77, 187-234 (1949).
- (9) SIMON F. E., *The melting of iron at high pressures*. Nature, 177, 746 (1953).
- (10) LINDMANN F. A., *Über die Berechnung molekulare Eigenfrequenzen*, Phys. Zs. 11, 609-612 (1910).
- (11) VALLE P. E., *Un'equazione di stato per i solidi*. Annali di Geofisica, 6, 183-197 (1953).
- (12) VALLE P. E., *Sul gradiente adiabatico di temperatura nell'interno della Terra*. Annali di Geofisica 5, 41-53 (1952).
- (13) VALLE P. E., *Sull'omogeneità e sullo stato di equilibrio del mantello interno della Terra*. Annali di Geofisica 7, 33-44 (1954).
- (14) SEITZ F., *The modern theory of solids*. Mc Graw-Hill, New York (1948).
- (15) SEITZ F., *Physics of metals*. Mc Graw-Hill, New York (1943).
- (16) BULLEN K. E., *Introduction to the theory of seismology*. Cambridge, University Press (1947).