

高温高压下滑石的电导率实验研究

朱茂旭 谢鸿森 郭捷 许祖鸣

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

[摘要] 在 1.0GPa 和 2.0GPa, 400~860℃ 条件下测定了滑石的电导率。实验表明, 增大压力, 滑石的电导率增大, 其导电机制为电子导电; 在整个实验温度范围内电导率与 T 的关系都符合 Arrhenius 公式, 滑石的脱水没有引起电导率的突然变化, 表明并不是所有的含水矿物的脱水都会引起电导率的急剧上升。电导率的急剧增加还可能与矿物的含水量、脱水后自由水含量及连通度等因素有关。

[关键词] 高温高压, 滑石, 电导率。

1 引言

滑石是常见的超镁铁岩石热液蚀变的含水矿物。在俯冲带热液蚀变过程中滑石的形成可储存一定量的水; 在俯冲板块被带入俯冲带的过程中, 滑石的分解又可释放一定量的水。俯冲带中含水矿物中水的释放会影响许多地质过程, 如岩浆作用、流体的组成、氧化还原状态等; 还可能形成一定规模的低速层和高导层。有的含水矿物, 如蛇纹石、角闪石等在俯冲带中脱水对高导层的形成具有重要的意义^[1,2]。Jenkins 等^[3]和 Pawley 等^[4]研究了高压下滑石的热稳定性, Bose 等^[5]研究了常压高温下滑石的脱水动力学过程。然而, 对滑石在高温高压下电学性质的研究目前还未见报道。本文在相应的条件下测定了滑石的电导率。

2 实验方法

实验样品为天然滑石, 纯度大于 99%, 其化学组成(重量百分含量)为: SiO_2 (62.75%), TiO_2 (0.03%), Al_2O_3 (0.23%), Fe_2O_3 (0.50%), FeO (0.20%), MnO (0.006%), MgO (29.60%), CaO (0.10%), Na_2O (0.10%), K_2O (0.01%), H_2O (5.50%), P_2O_5 (0.05%)。先把滑石磨成直径为 8mm, 厚度为 3.0mm 的圆片, 然后用丙酮浸泡以除去

[收稿日期] 2000-01-28 收到, 2000-08-29 收到修定稿。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(49904005, 49672099)和中国科学院高温高压地球动力学开放实验室资助项目。

[作者简介] 朱茂旭, 男, 1967 年生, 1996 年在中国地质大学获地球化学硕士学位, 1999 年在中国科学院地球化学研究所获理学博士学位。现主要从事地球深部物质高温高压实验研究, E-mail: zhumaoku@hotmail.com

油污,随即在水中用超声波清洗仪清洗,最后烘干备用.整个样品组装好后在80~100℃的温度下烘烤6h以上,以除去吸附水.

实验在YJ-3000t紧装式六面顶压机上完成^[6],样品组装已有报道^[7].为避免外界吸附水和结晶水对实验体系的影响,将作为传压介质的叶蜡石立方块(32mm×32mm×32mm)焙烧至500℃,绝缘用的叶蜡石管焙烧到1000℃以完全除去结晶水.叶蜡石管长32mm,外径13.5mm,内径8mm.实验用电极为直径为5mm的铜柱,引线为铜线.压力误差为±0.01GPa;温度用NiCr-NiAl热电偶测定,温度误差为±5℃,热电偶紧靠近滑石圆片.组装时使电极截面积小于滑石圆片的截面积以减少表面电流.加热器为两层不锈钢片,并接地以屏蔽外界电干扰.实验采用恒压升温的方法,升温速率为15℃/min.每个温度点稳定足够长的时间(0.5h~1h),前后5分钟所测定的模 $|Z|$ 的相对误差在5%以内,可认为体系达到了平衡,然后用ZLS型智能LCR测量仪同时测定模 $|Z|$ 和相角 θ .测量点间隔45~130℃不等,当达到平衡后,每个温度点从12~10⁵Hz共测量均匀分布的45个不同频率点的模 $|Z|$ 和相角 θ .

3 实验结果及讨论

用交流电法测定物质的电导率时,电导率测量对频率存在明显的依赖性,即频散效应,特别是在较低温度时表现得很明显,这已被许多实验所证实^[7-9].根据阻抗谱原理可知^[10],引起这一效应的主要原因是,在固体物质导电机理中同时存在阻抗和容抗成分,这两种成分在等效电路中相当于一电阻(R)和电容(C)组成的并联电路在起作用.因为容抗与频率密切相关,因此,所测得的电导率存在频散效应.在这种情况下需要确定样品的直流(DC)电阻 R ,然后用 R 来计算电导率 σ

$$\sigma = (d/s)/R \quad (1)$$

其中, d/s 为几何因子, d 为样品厚度, s 为电极截面积.确定DC电阻 R 的有效方法为阻抗谱法及复数非线性最小二乘法(CNLS)^[10],用CNLS拟合可准确地求出DC电阻 R (即阻抗谱中圆弧的直径),并可剔除极化作用和寄生电容的影响.在较高温度时,矿物的电导率增大,频散效应越来越弱;达到一定温度时,甚至变得不明显,这一点在图1中可得到证实,在阻抗谱上的点也很集中.此时用CNLS拟合来求DC电阻 R 时误差较大,我们考虑到较高温度时(本实验中分别大于600℃和645℃),相角较小,电导率计算用公式^[11]

$$\sigma = (d/s)/(\cos\theta/|Z|), \quad (2)$$

式中 θ 为相角, $|Z|$ 为模, θ 和 $|Z|$ 取1kHz时的值.图1为两个压力下的相角与频率的关系.从图中可看出,随温度增大,相角对频率 f 的变化越来越小,表明频散效应越来越小.造成这一现象的原因主要是在高温下硅酸盐矿物具半导体特征,其阻抗成分随温度增加呈指数减小,而与容抗密切相关的介电常数在高温下的变化常常被掩盖掉^[12].因此,随温度增加,整个体系越来越呈现纯阻性特征,即导电性质主要由阻抗成分的大小来决定,容抗的影响越来越小,从而导致频散效应越来越小.在压力作用下,滑石是一种变形较大的矿物,因此,实验中确定样品体系的几何因子是很关键的步骤.目前因缺少滑石的状态方程及相关的物理参数,不可能利用状态方程来计算不同温度和压力下的几何因

子(d/s)。我们确定几何因子的方法是:使所有的样品组装的尺寸尽量相同,其中两个用来确定几何因子,考虑到滑石脱水后测定样品实际尺寸的困难,本实验的样品尺寸都是在常温高压下确定的。在常温下分别将两个样品组装加压到 1.0GPa 和 2.0GPa,当压力稳定后再卸压,小心打开组装的样品,测定样品的实际厚度和电极的直径来计算几何因子,并把这个几何因子用于计算高温高压下的电导率,这种在常温下确定几何因子的方法没有考虑高温高压下样品的热膨胀,也没有考虑卸压后样品的弹性回复。

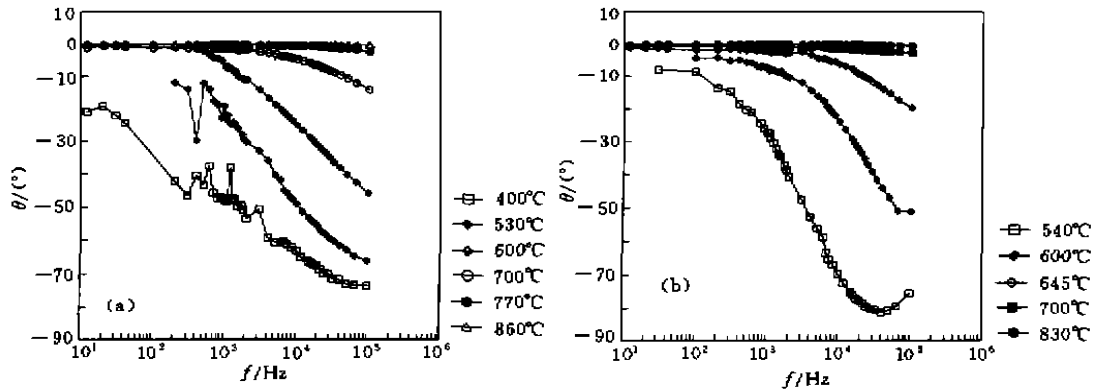


图 1 1.0GPa (a)和 2.0GPa (b)、不同温度下的相角与频率的关系

Fig.1 The relationship of phase angles with frequencies at 1.0 GPa (a) and 2.0 GPa (b), and at various temperatures

图 2(a—e)为 1.0GPa 和 2.0GPa、不同温度下滑石的阻抗谱图,其中 Z_R 为实部, Z_I 为虚部,它们与模 $|Z|$ 和相角 θ 的关系为

$$Z_R = |Z| \cos\theta, \tag{3}$$

$$Z_I = |Z| \sin\theta. \tag{4}$$

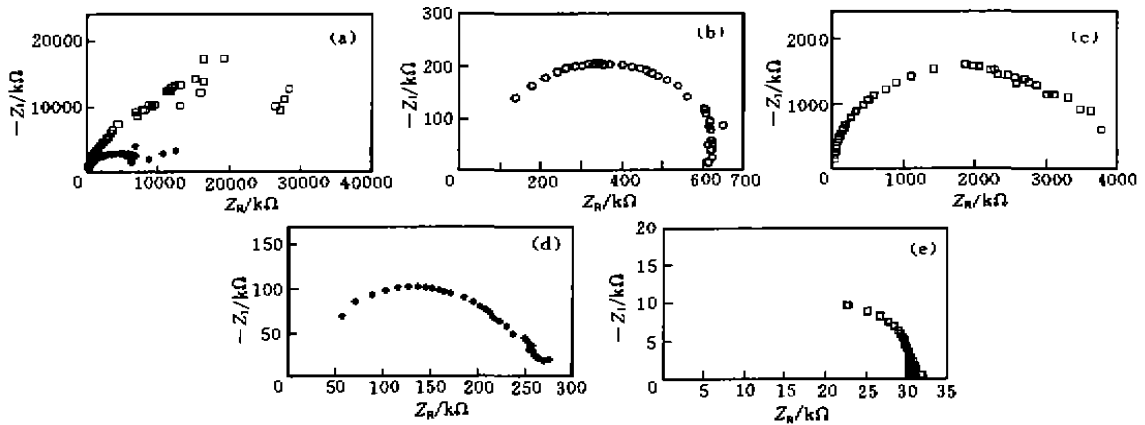


图 2 不同温度下滑石的阻抗谱图

(a)、(b)压力为 1.0GPa;(c)、(d)和(e)压力为 2.0GPa.

(a) □ 450°C, ● 530°C; (b) 600°C; (c) 540°C; (d) 600°C; (e) 645°C

Fig.2 The impedance spectra of talc at various temperatures

经 CNLS 拟合都为经过原点的圆弧,在等效电路中相当于由 RC 组成的并联电路,在高压下因颗粒边缘和样品/电极的传导机制大大减小而没有表现出来^[8]。从图上可看出,随温度的增加,阻抗谱图中的实部和虚部都变小,这反映了硅酸盐矿物在高温下的半导体

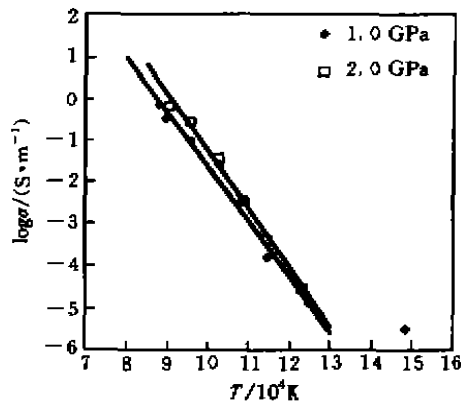


图3 1.0GPa 和 2.0GPa 下滑石的电导率与温度的关系

Fig.3 The relationship between electrical conductivity of talc and temperature at 1.0GPa and 2.0GPa

特征,即阻抗和容抗都随温度的增加而减小;而且高频部分(即实部 Z_R 的左端)变得越来越不完整,这与 Duba^[13] 的实验现象相同.造成这一现象的原因是由于在不同温度下,电导率的频散效应对频率有不同的依赖性和不同的频散程度所致^[8].因此,在固定频率下测定电导率,并对比不同温度下的电导率值时,要以各温度下该频率点的电导率对频率的依赖性具有基本的一致性为前提,否则不同温度、同一频率下测得的电导率值的对比就可能失去意义;此外,在对比前人在固定频率下测定的电导率时,也要考虑他们各自使用的频率.大多数圆弧的圆心落在实轴 Z_R 的下部,表明在等效电路中的电容为非理想元件. CNLS 拟合结果也表明,表征等效电路的特征参数 ϕ 在 0.65—1 之间(表 1),即为一恒相元件(CPE).

图3为通过(1)式和(2)式计算的电导率 σ 与 $1/T$ 的关系,从图中可看出,除 1.0GPa、400℃

表 1 1.0GPa 和 2.0GPa 下滑石阻抗谱 CNLS 拟合参数

Table 1 The parameters of impedance spectroscopy fitted with CNLS for talc at 1.0GPa and 2.0GPa

| T/℃ | R/Ω | C/F | ϕ | τ/s |
|--------|-------|------------------------|--------|------------------------|
| 1.0GPa | | | | |
| 400 | 35160 | 4.833×10^{-8} | 0.7584 | 1.70×10^{-3} |
| 530 | 8398 | 8.919×10^{-8} | 0.7312 | 7.49×10^{-4} |
| 600 | 702 | 7.451×10^{-7} | 0.6507 | 5.23×10^{-4} |
| 2.0GPa | | | | |
| 540 | 3819 | 6.221×10^{-8} | 0.8759 | 2.375×10^{-4} |
| 600 | 272.4 | 3.765×10^{-7} | 0.7683 | 1.03×10^{-4} |
| 645 | 31.09 | 2.52×10^{-7} | 0.8368 | 7.83×10^{-6} |

注: R 和 C 分别为根据等效电路拟合的电阻和电容, ϕ 为表征拟合圆几何形态的因子, τ 为弛豫时间.

时的一个点外,其他所有点都具有很好的线性关系,即符合 Arrhenius 公式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/k_B T), \tag{5}$$

σ_0 为指前因子, T 为绝对温度, k_B 为 Boltzmann 常数, ΔE 为活化能. 由于较低温度时滑石的电导率很低,几乎与样品绝缘管的电导率相当,从而导致严重漏电,使 400℃ 时的点明显地高于相应温度下趋势线上的值;随着温度升高,样品的电导率增大,样品管的漏电

就可忽略,所测得的电导率基本反映了样品本身的电导率.在 $\log\sigma-1/T$ 的线性拟合时剔除了 400°C 时的点,拟合结果为

$$y = -1.32631x + 11.6029, \quad (1.0\text{GPa}) \quad (6)$$

$$y = -1.40769x + 12.7975, \quad (2.0\text{GPa}) \quad (7)$$

上式中 y 为 $\log\sigma$, x 为 $1/T$. 在相同温度下, 2.0GPa 下的电导率稍高于 1.0GPa 下的电导率,且温度增加,这种差别有增大的趋势.这表明增大压力,滑石的电导率增大,从而可推断,滑石中的主要载流子为电子,因为增大压力,缩小了晶格常数,增加了电子云的重叠程度,因而缩短了电子在原子间跳跃的距离,有利于电子的跳跃迁移;相反地,晶格常数减小,原子的紧密堆积则阻碍离子在原子间隙迁移,不利于离子的传导.滑石与叶蜡石有相似的结构、成分和物理性质. Hicks 等^[14] 研究表明,高温高压下叶蜡石在脱水之前的主要传导机制为电子传导,我们的结论与之相似. 电子传导的类型有多种,正如许多研究者认为的^[15-17],如果矿物中含有变价元素,如 Fe 等, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电荷转移是其中重要的电子传导机制之一. 化学分析表明,滑石中含有 Fe,因此,滑石中的 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ 的小极化子 (Small Polaron) 传导很可能是主要的传导方式. 总体上看,相同温度下, 1.0GPa 和 2.0GPa 下的电导率差别不大,表明压力对电导率的影响较小,这与 Li 等^[18] 认为的压力对硅酸盐矿物的电导率影响较小的结论是一致的.

在 $1.0-2.0\text{GPa}$ 下滑石的脱水温度为 $790-810^\circ\text{C}$ ^[3], 其脱水反应为: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = 3\text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. 一些实验表明^[1,19], 高温高压下矿物脱水可使体系的电导率急剧增大. 我们的实验温度最高达 860°C , 在超过脱水温度后并未见到明显的电导率急增的现象, Hicks 等^[14] 测定叶蜡石电导率时也发现, 在超过其脱水温度后, 虽然在 $\ln\sigma T-1/T$ 上出现一拐点, 但电导率增加幅度并不大. 由此看来, 并不是所有的含水矿物的脱水都能使体系的电导率急剧增加. 其实, 电导率的增加与矿物结晶水含量 (OH 或 H)、体系中自由水 (H_2O) 含量及连通度有关^[20]; 另外还与矿物在高温高压下的脱水速率有关. 然而, 目前只有常压下滑石脱水速率的研究^[5], 而没有高压下脱水速率的研究, 对高压下滑石脱水行为还不清楚, 目前还没法作出评价. 不过, 宋茂双等^[21] 在高温高压下研究蛇纹石 \rightarrow 橄榄石 + 滑石 + H_2O \rightarrow 顽火辉石 + H_2O 脱水系列反应过程中也没有“鉴别”出滑石脱水反应, 他们认为可能是滑石脱水反应速率很小的缘故. 我们认为, 超过滑石脱水温度后, 电导率没有明显突变的原因, 除脱水速率小外, 还可能与结晶水含量低及随后脱水形成的自由水含量及水的连通度低等因素有关. 有研究表明^[22], 在部分熔融条件下, 熔体的连通度低于某一临界值 (0.33) 时, 体系的电导率几乎不受熔体的影响, 矿物脱水也应该有相似的特征. 蛇纹石脱水过程中电导率发生突变可能与蛇纹石中的含水量高 ($>13\%$) 有关^[1], 而滑石的含水量较低, 所以脱水后没有引起电导率的突变.

4 结 论

4.1 不同温度下电导率对频率具有不同的依赖性, 从而导致了不同的频散效应; 随温度的升高, 频散效应减弱.

4.2 增加压力, 滑石的电导率略有增加, 表明主要载流子为电子.

4.3 在整个实验温度范围内,滑石的电导率 $\log\sigma$ 与 $1/T$ 符合 Arrhenius 公式;在超过脱水温度后,电导率没有明显的激增,表明滑石的脱水没有引起电导率的激增,这可能与滑石的结晶水含量少、脱水后自由水的含量少以及自由水的连通度低等因素有关。

德国 Bayreuth 大学 Bayerishes 地质研究所的徐有生博士提供了由 Bernard A. Boukamp 编写的阻抗谱分析程序,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 朱茂旭,谢鸿森,郭捷等. 高温高压下蛇纹石电导率实验研究. 科学通报,1999,44(11):1198—1202.
ZHU Mao-Xu, XIE Hong-Sen, GUO Jie, et al. Electrical conductivity measurement of serpentine at high temperature and pressure. *Chinese Sci. Bull.* (in Chinese), 1999, 44(11):1198—1202.
- [2] 顾芷娟,郭才华,李彪等. 壳内低速高导层成因初步探讨. 中国科学(D辑),1995,25(1):108—112.
GU Zhi-Juan, GUO Cai-Hua, LI Biao, et al. Primary study on the genesis of low-velocity and highly conductive layers in the crust. *Science in China(D)* (in Chinese), 1995, 25(1):108—112.
- [3] Jenkins D M, Holland T J B, Clare A K. Experimental determination of the pressure-temperature stability field and thermochemical properties of synthetic tremolite. *Amer. Mineral.*, 1991, 76:458—469.
- [4] Pawley A R, Wood B J. The high-pressure stability of talc and 10\AA phase: potential storage sites for H_2O in subduction zone. *Amer. Mineral.*, 1995, 80:998—1003.
- [5] Bose K, Ganguly J. Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc. *Amer. Mineral.*, 1994, 79:692—699.
- [6] 谢鸿森著. 地球深部物质科学导论. 北京:科学出版社,1997. 42—53.
XIE Hong-Sen. Introduction of the Earth's Interior Materials (in Chinese). Beijing: Science Press, 1997. 42—53.
- [7] Roberts J J, Tyburczy J A. Frequency dependent electrical properties of polycrystalline olivine compacts. *J. Geophys. Res.*, 1991, 96(B10):16205—16222.
- [8] Huebner S J, Dillenrurg R G. Impedance spectra of hot, dry silicate minerals and rocks: qualitative interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, 1995, 80:46—64.
- [9] Xu Y-S, Poe B, Shankland T J, et al. Electrical conductivity of Olivine, wadsleyite, and ringwoodite under upper-mantle conditions. *Science*, 1998, 280:1415—1418.
- [10] Macdonald J R, Johnson W B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. In: Macdonald J R ed. Impedance Spectroscopy. New York: Wiley & Sons, 1987. 1—26.
- [11] Watanabe T, Kunita. The relationship between electrical conductivity and melt fraction in partially molten simple system: archies's law behavior. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1993,9—17.
- [12] 陈丰,林传易,张惠芬等著. 矿物物理学导论. 北京:科学出版社,1995. 349—353.
CHEN Feng, LIN Chuan-Yi, ZHANG Hui-Fen, et al. Introduction to Mineral Physics (in Chinese). Beijing: Science Press, 1995, 349—353.
- [13] Duba A. The electrical conductivity of lherzolite. *J. Geophys. Res.*, 1993, 98(B7):11885—11899.
- [14] Hicks T L, Secco R. Dehydration and decomposition of pyrophyllite at high pressure: Electrical conductivity and X-ray diffraction studies to 5 GPa. *Can. J. Earth Sci.*, 1997, 34:875—882.
- [15] Hirsch L M, Shankland T J, Duba A G. Electrical conduction and polaron mobility in Fe-bearing olivine. *Geophys. J. Int.*, 1993, 114:36—44.
- [16] Dobson D P, Richmond N C, Brodholt J B. A high-temperature electrical conduction mechanism in the lower mantle phase $(\text{Mg, Fe})_{1-x}\text{O}$. *Science*, 1997, 275(21):1779—1781.
- [17] Constable S, Roberts J J. Simultaneous modeling of thermopower and electrical conduction in olivine. *Phys. Chem. Miner.*, 1997, 24:319—325.
- [18] Li X-Y, Jeanloz R. Effect of iron content on the electrical conductivity of perovskite and magnesiowustite assemblages

- at lower mantle conditions. *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**(B4):6113—6120.
- [19] Popp T, Kern H. Thermal dehydration reactions characterised by combined measurements of electrical conductivity and elastic wave velocities. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, **120**:42—57.
- [20] Sato H, Ida Y. Low frequency electrical impedance of partially molten gabbro: the effect of melt geometry on electrical properties. *Tectonophys.*, 1984, **107**:105—134.
- [21] 宋茂双, 谢鸿森, 郑海飞等. 1~5.0GPa 压力下蛇纹石脱水反应温度的确定——电导率方法. 科学通报, 1996, **41**(5):430—433.
SONG Mao-Shuang, XIE Hong-Sen, ZHENG Hai-Fei, et al. The determination of serpentine dehydration temperature at 1—5 GPa by the method of electrical conductivity. *Chinese Sci. Bull.* (in Chinese), 1996, **41**(5):430—433.
- [22] Waff H S. Theoretical considerations of electrical conductivity in a partially molten mantle and implications for geothermometry. *J. Geophys. Res.*, 1974, **79**(26):4003—4010.

AN EXPERIMENTAL STUDY ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF TALC AT HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE

ZHU MAO-XU XIE HONG-SEN GUO JIE XU ZU-MING

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

[Abstract] The electrical conductivity of talc is measured at pressure of 1.0 GPa and 2.0 GPa and temperature of 400—860°C. The results show that the electrical conductivity of talc increases with increasing pressure, and the electrical conduction mechanism in talc is electronic. $\log \sigma$ vs. $1/T$ can be well fitted to the Arrhenius equation up to maximum temperature in the experiments, at which talc has dehydrated. The dehydration of talc at high pressure does not result in an abrupt increase in electrical conductivity, implying that not every mineral dehydration process can result in an abrupt increase in electrical conductivity. Abrupt increase in electrical conductivity with regard to mineral dehydration for some hydrous minerals, for example serpentine, is probably related to the amount of structural water and the extent of connectivity of free water after dehydration.

[Key words] High temperature and high pressure, Talc, Electrical conductivity.