

高温高压下叶蜡石脱水电导率实验

代立东^{1,2}, 李和平¹, 刘丛强¹, 苏根利¹, 崔桐娣³, 单双明¹, 杨昌君¹, 刘庆友¹

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 贵州大学, 贵阳 550004)

摘要:在压力为 1.0~4.0 GPa、温度为 873~1 223 K 下采用 Sarttron-1260 阻抗/增益-相位阻抗谱分析仪测定了叶蜡石的电导率。实验结果表明,电导率与温度的关系符合 Arrhenius 关系式;叶蜡石的脱水引起电导率的突然变化,使电导率急剧上升;脱水前,电导率随着压力增大而减小,其导电机制为电子导电;脱水后,电导率随着压力增大而增大,其导电机制为离子导电。

关键词:叶蜡石; 高温高压; 电导率; 脱水作用

中图分类号: P578.958

文献标识码: A

文章编号: 1000-7849(2005)03-0035-03

高温高压下地球内部物质电学性质的实验就位测量是认识地球深部物质组成、性质和状态的一个重要手段,能提供诸如矿物相态变化,流体、熔体的形成和分布以及氧化状态等众多信息。根据高温高压下电化学阻抗谱得到的电导率实验结果来解释高导层(HCL)的产生机理,是探讨地球内部组成和结构的重要内容之一。以往在实验室内利用电导率来研究岩石矿物如蛇纹石^[1]和滑石^[2]脱水的较多,借助于 X-射线衍射法来研究热液作用形成的叶蜡石在高温高压下脱水的报道^[3]较少,而使用电导率法则尚未见报道。笔者在压力为 1.0~4.0 GPa、温度为 873~1 223 K、使用频率为 $10^{-1} \sim 10^7$ Hz 的条件下,测定了叶蜡石的电导率。

1 实验样品及方法

实验样品为天然叶蜡石,其化学成分(平均质量分数)为: $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.98\%$, $w(\text{NiO}) = 0.08\%$, $w(\text{MnO}) = 0.14\%$, $w(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.92\%$, $w(\text{Na}_2\text{O}) = 0.70\%$, $w(\text{K}_2\text{O}) = 0.01\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30.34\%$, $w(\text{CaO}) = 0.63\%$, $w(\text{MgO}) = 4.18\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) = 3.15\%$, $w(\text{TiO}_2) = 0.45\%$, $w(\text{SiO}_2) = 60.81\%$ 。实验前,先将叶蜡石用车床切磨成直径 5.9 mm,长 5.0 mm 的圆柱,放在 393 K 的烘箱中烘 24 h,完全除去样品表面的吸附水。因样品为天然叶蜡石,含滑石等其他矿物成分(w_b)6%~8%。

高压实验是在 YJ-3 000 t 紧装式六面顶高压设备上完成的,装置的操作与使用原理见文献[4]。实验采

用恒定压力下升高温度的方法进行。将压力手动升到指定压力,升压速率为 0.5 GPa/h;压力保持恒定后,缓慢自动升高温度,升温速率为 200 K/h。将温度升至所要求的待定值后恒定温度,见 HP 数字多功能万用表在 0.04 mV 以下变动时,再恒定 15~20 min,用 Sarttron-1260 阻抗/增益-相位阻抗谱分析仪的 ZPlot 程序,开始记录实验数据。测量选择的频率范围为 $10^{-1} \sim 10^7$ Hz。样品组装见文献[5]。

2 电导率与温度和压力的关系

在压力为 1.0~4.0 GPa、温度为 873~1 223 K 条件下,对叶蜡石进行了阻抗谱测量。叶蜡石在 2.0 GPa、873~1 223 K 条件下采用 Sarttron-1260 阻抗/增益-相位阻抗谱分析仪得到了叶蜡石脱水前后的阻抗谱图(图 1),然后从得到的阻抗谱拟合出阻抗并计算电导率。电导率的计算公式为:

$$\sigma = (L/S) \cdot R^{-1} \quad (1)$$

式中: σ 为电导率; L 为样品的长度; S 为电极的截面积; R 为样品的电阻。

叶蜡石在脱水前后均表现出随温度的升高,阻抗弧直径迅速减小、电阻降低、电导率增大的变化特征。Huebner 等^[6]曾利用频率来界定代表不同导电机制的颗粒内部和颗粒边缘出现的不同频率范围,根据他们的实验结果可知,笔者选择的 $10^{-1} \sim 10^7$ Hz 频段范围正好是颗粒内部和颗粒边缘共同作用的范围,颗粒内部和颗粒边缘是串联关系,总电阻等于 2 部分电阻之和,关系式如下:

$$1/\sigma_{total} = 1/\sigma_{gi} + 1/\sigma_{gb} \quad (2)$$

式中： σ_{total} 为总电导率； σ_{gi} 为颗粒内部的电导率； σ_{gb} 为颗粒边缘的电导率。 σ_{total} 比 σ_{gi} 和 σ_{gb} 都要小，且颗粒边缘的存在降低了样品的总电导率。

据式(2)计算的总电导率值较大者起主要作用，而电导率与电阻率呈倒数关系，因此电阻率值较小者对总电导率的计算起主导作用；从得到的阻抗弧可以看出，颗粒边缘在 $10^{-1} \sim 10^3$ Hz 范围内已经出现了半圆弧，只是因为所选择的低频段跨度不够，才没出现完整的阻抗半圆弧。根据式(1)，脱水前后颗粒内部和颗粒边缘导电的主导作用并不相同，脱水前，当温度为 873~1 073 K 时，与颗粒内部的阻抗相比，颗粒边缘的电导率远大于颗粒内部的电导率，小阻抗的颗粒边缘起主要的导电作用；脱水后，当温度为 1 123~1 223 K 时，颗粒内部与颗粒边缘的电导率比较接近，颗粒内部和颗粒边缘共同起主要的导电作用。将算出的电导率值对温度作图，它们之间关系符合 Arrhenius 关系式：

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H)/KT \quad (3)$$

式中： σ 为电导率； σ_0 为指前因子； K 为 Boltzmann 常数； T 为绝对温度(K)； ΔH 为活化焓。

根据电导率和绝对温度投点可得到图 2。据图 2 可知，叶蜡石在脱水前后，电导率与温度之间均具有很好的线性相关性，电导率随着温度的升高而增大，这与阻抗谱分析得出的结论相符。线性函数为：

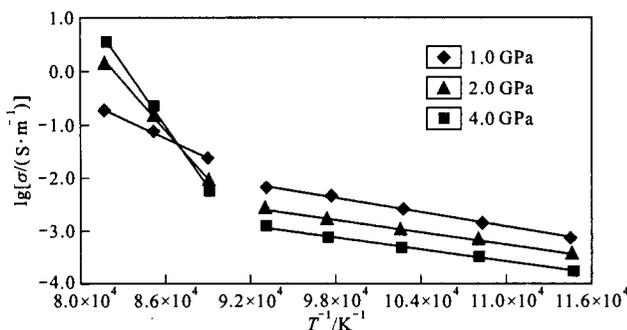


图 2 压力 1.0~4.0 GPa、温度 873~1 223 K 下叶蜡石脱水前后的 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 关系图

Fig. 2 Logarithm of electrical conductivity vs. reciprocal temperature for pyrophyllite in situation of 1.0~4.0 GPa and 873~1 223 K before dehydration and after dehydration

(1) 当压力为 1.0 GPa 时

脱水前： $\lg\sigma = -0.45/T + 2.06, r = 0.982$

脱水后： $\lg\sigma = -1.23/T + 9.32, r = 0.991$

(2) 当压力为 2.0 GPa 时

脱水前： $\lg\sigma = -0.39/T + 0.92, r = 0.981$

脱水后： $\lg\sigma = -3.03/T + 24.91, r = 0.994$

(3) 当压力为 4.0 GPa 时

脱水前： $\lg\sigma = -0.37/T + 0.60, r = 0.987$

脱水后： $\lg\sigma = -3.84/T + 31.98, r = 0.995$

式中： r 为相关系数。

函数斜率是一个与活化焓直接相关的参数，随着压力的增大，脱水前的活化焓减小；脱水后的活化焓增大。截距表示独立于温度的指前因子的对数，随着压力的增大，脱水前的指前因子变小，脱水后的指前因子变大。结合线性函数与图 2 进行分析后可以看出，在相同温度条件下，脱水前的电导率随着压力的增大而降低，与 Omura 等^[7] 和 Xu 等^[8] 关于橄榄石小极化子导电机制随压力变化的结论具有一致性，所不同的是橄榄石中含有变价元素铁，而在笔者研究的叶蜡石中铁含量很低，由此推断叶蜡石可能为电子导电，活化焓和独立于温度的指前因子均较小；脱水后，与蛇纹石脱水^[9] 相似，叶蜡石中的自由水形成相互连通的高导电性网络，导电机理为离子导电，符合离子导电电导率随压力变化的规律，即电导率随压力的升高而增大，活化焓以及独立于温度的指前因子亦随之增大。由线性函数还可以计算出脱水温度：在压力为 1.0 GPa 条件下，脱水温度为 1 079 K；在压力为 2.0 GPa 条件下，脱水温度比 1.0 GPa 压力下的脱水温度要高，为 1 173 K；在压力为 4.0 GPa 条件下，脱水温度介于 1.0 GPa 与 2.0 GPa 压力下的脱水温度之间，为 1 106 K。叶蜡石

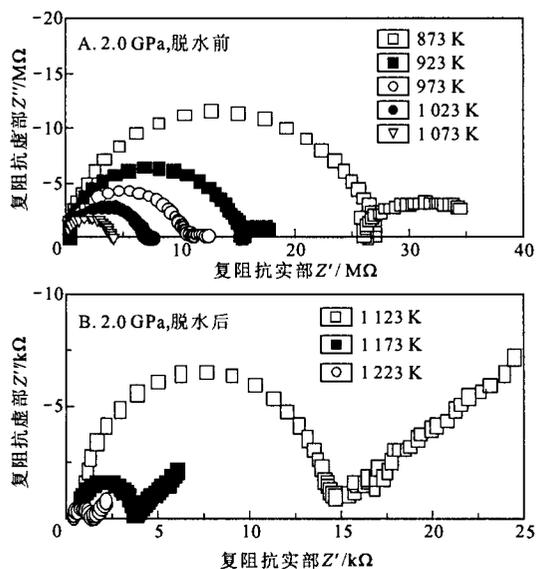


图 1 叶蜡石在压力为 2.0 GPa、温度为 873~1 223 K 下的阻抗谱(温度间隔为 50 K, 频率为 $0.1 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ Hz)

Fig. 1 Impedance spectra of pyrophyllite. Measurements were made at 2.0 GPa and 873~1 223 K and obtained 50 K increments in the frequency range of $0.1 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ Hz

与滑石同属于滑石族矿物并具有相似的性质,即叶蜡石脱水后,电导率急剧增大,二者都可以作传压介质。对于滑石族典型矿物——叶蜡石和滑石脱水是否会就使就位测量体系的电导率急剧增大,至今尚存在争议^[10]。但滑石脱水前后并没有发生电导率的突变^[2]。笔者就位测得叶蜡石的电导率的增大幅度确实很大,但 Hicks 等^[3]在测量叶蜡石的电导率时发现,当超过其脱水温度后,虽然在 $\lg\sigma_T - 1/T$ 上出现了一个拐点,但电导率增大幅度并不很大。叶蜡石脱水前后电导率是否发生明显变化以及变化的幅度与矿物在高温高压下的脱水速率、叶蜡石中结晶水(OH 或 H)含量、体系中自由水含量以及连通度有关。笔者实验用的叶蜡石与 Hicks 等^[3]的相比,含有较多的自由水,这是否是脱水后出现拐点、电导率增大的原因,还有待于进一步实验证实。Bose 等^[11]报道了滑石在常压下的脱水速率,但有关叶蜡石的脱水速率还未见报道。

3 结 论

(1)在整个实验的温度范围(873~1 223 K)内,叶蜡石的电导率对温度具有很强的依赖性,即随着温度的升高,电导率迅速增大,且 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 之间符合 Arrhenius 关系式。在超过脱水温度点后,电导率迅速增大。

(2)电导率对压力的依赖性在脱水前后并不相同,表明导电机制发生了变化,脱水前,以电子导电为主;脱水后,以离子导电为主。

(3)脱水前后颗粒内部和颗粒边缘交替控制着电导率的变化,且起着不同的作用。

参考文献:

- [1] 朱茂旭,谢鸿森,郭捷,等. 高温高压下蛇纹石电学性质的阻抗谱分析[J]. 中国科学(D辑),2000,30(6):634-641.
- [2] 朱茂旭,谢鸿森,郭捷,等. 高温高压下滑石的电导率实验研究[J]. 地球物理学报,2001,44(3):429-435.
- [3] Hicks T L, Secco R. Dehydration and Decomposition of Pyrophyllite at High Pressure: Electrical Conductivity and X-Ray Diffraction Studies to 5 GPa[J]. *Can. J. Earth Sci.*, 1997, 34: 875-882.
- [4] Xu J, Zhang Y, Hou W, et al. Measurements of Ultrasonic Wave Velocities at High Temperature and High Pressure for Window Glass, Pyrophyllite and Kimberlite up to 1 400°C and 5.5 GPa[J]. *High Temperature-High Pressure*, 1994, 26: 375-384.
- [5] Wanamaker B J, Duba A G. Electrical Conductivity of San Carlos Olivine Along [100] under Xygen- and Pyroxene-Buffer Conditions and Implications for Defect Equilibria[J]. *J. Geophys. Res.*, 1993, 98(B1): 489-500.
- [6] Huebner J S, Dillenaug G D. Impedance Spectra of Dry Silicate Minerals and Rock: Qualitative Interpretation of Spectra[J]. *Am. Mineral.*, 1995, 80: 46-64.
- [7] Omura K, Kurita K, Kumazawa M. Experimental Study of Pressure Dependence of Electrical Conductivity of Olivine at High Temperatures[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1989, 57: 291-303.
- [8] Xu Y S, Shankhand T J, Duba A. Pressure Effect on Electrical Conductivity of Mantle Olivine[J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2000, 118: 149-161.
- [9] 朱茂旭,谢鸿森,郭捷,等. 高温高压下蛇纹石电导率实验研究[J]. 科学通报, 1999, 44(11): 1 198-1 202.
- [10] Popp T, Kern H. Thermal Dehydration Reactions Characterized by Combined Measurements of Electrical Conductivity and Elastic Wave Velocities[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, 120: 42-57.
- [11] Bose K, Ganguly J. Thermogravimetric Study of the Dehydration Kinetics of Talc[J]. *Am. Mineral.*, 1994, 79: 692-699.

Dehydration Experiment of Electrical Conductivity of Pyrophyllite at HTP

DAI Li-dong^{1,2}, LI He-ping¹, LIU Cong-qiang¹, SU Gen-li¹,

CUI Tong-di³, SHAN Shuang-ming¹, YANG Chang-jun¹, LIU Qing-you¹

(1. Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, CAS, Beijing 100039, China; 3. Guizhou University, Guiyang 550004, China)

Abstract: Electrical conductivities of pyrophyllite were measured by virtue of Sarltron-1260 frequency and phase impedance spectroscopic analyzer in situation of 1.0-4.0 GPa and 873-1 223 K. The experimental results indicate that the relationships between electrical conductivity and temperature fit Arrhenius equation connection. The pyrophyllite dehydration may lead to abrupt increase; Before dehydration, the electric conduction is electron when the electrical conductivity decreases with the pressure increase. While the electric conduction is ion when the electrical conductivity decreases with the pressure increase after the dehydration.

Key words: pyrophyllite; high temperature and high pressure; electrical conductivity; dehydration effect