

高温高压下叶蜡石脱水电学性质的阻抗谱分析

代立东^{1,2}, 李和平¹, 苏根利¹, 单双明¹, 崔桐娣³, 许祖鸣¹

(1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 贵州工业大学, 贵州 贵阳 550004)

摘要: 在 1.0、2.0 GPa 和 873~1 223 K 的温压条件下, 借助于 1260 阻抗-增益相位分析仪测定了叶蜡石的电导率, 并用阻抗谱原理分析了其微观导电机制。实验结果表明: 样品的电导率对频率具有很强的依赖性; 电阻率随着温度的升高而减小, 电导率随着温度升高而增大, $\log\sigma$ 与 $1/T$ 之间符合 Arrhenius 线性关系; 叶蜡石在 1.0 GPa 和 2.0 GPa 的压力下脱水温度分别为 1 074 K 和 1 101 K。根据本次获得的电导率实验结果并结合前人对滑石族所做的工作, 得出了与前人不同的结论: 滑石族矿物脱水电导率曲线出现了转折点。

关键词: 叶蜡石; 高温高压; 电导率; 阻抗谱

中图分类号: P578.958; O482.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524 (2005) 03-0216-05

An impedance spectral analysis of electric characteristics of pyrophyllite dehydration at high temperature and high pressure

DAI Li-dong^{1, 2}, LI He-ping¹, SU Gen-li¹, SHAN Shuang-ming¹, CUI Tong-di³ and XU Zu-ming¹

(1. Laboratory of Earth's Interior Materials and Fluid Effect, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guizhou University of Technology, Guiyang 550004, China)

Abstract: The electric conductivity of pyrophyllite was measured by means of Sarltron-1260 frequency and phase impedance spectroscopic analyzer under the condition of 1.0, 2.0 GPa and 873~1 223 K and on the basis of microcosmic mechanism analysis. The experimental results indicate that (1) the electric conductivity of the sample depends on frequency, (2) the relationship between electric conductivity and temperature is in linear accord with the Arrhenius equation, and (3) the dehydration temperature of pyrophyllite is 1 074 K and 1 101 K at 1.0 GPa and 2.0 GPa, respectively. A conclusion different from previous conclusions has been drawn, which holds that an inflexion appears after dehydration.

Key words: pyrophyllite; high temperature and high pressure; electric conductivity; impedance spectroscopy

高温高压下地球内部物质电学性质的就位测量是了解地球深部物质的最有效方法之一, 可为野外地电磁测量结果的解释提供重要的实验依据。在对含水矿物的电学性质研究中, 关于蛇纹石(朱茂旭等, 2000)和滑石(Bose and Ganguly, 1994)的居多。

而作为一种被大多数国内外实验室采用的重要传压介质——叶蜡石, 其电导率数据报道寥寥无几(Hicks and Secco, 1997)。本文在压力为 1.0 GPa 和 2.0 GPa、温度为 873~1 223 K 的条件下测定了叶蜡石的电导率。

收稿日期: 2004-10-18; 修订日期: 2004-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49674221); 中国科学院百人计划项目; 中国科学院知识创新重要方向资助项目(KZCX3-SW-124)

作者简介: 代立东(1977-), 男, 在读博士生, 主要从事高温高压地球深部物质电学性质方向的研究, E-mail: dailidong717@sohu.com.

1 阻抗谱法测试叶蜡石的实验原理

叶蜡石的复阻抗 Z^* 表示在周期性的交变信号电压作用下样品对电流的阻碍作用, 它包括欧姆电阻 R (实部) 和电容 C (虚部) 两部分, 其复数表达式为:

$$Z^* = Z_r - jZ_i \quad (1)$$

式中, Z^* 为复阻抗, Z_r 为实部, Z_i 为虚部。用 Sarltron-1260 阻抗/增益-相位阻抗谱分析仪可同时测出样品在不同频率下的 Z_r 与 Z_i 、复数模 $|Z|$ 和相角 θ 两对参数, 而知道其中的任意一对即可得出另外一对, 4 个参数有如下的关系:

$$Z_r = |Z| \cos\theta \quad (2)$$

$$Z_i = |Z| \sin\theta \quad (3)$$

运行 Sarltron-1260 阻抗谱分析仪的 ZPlot 程序, 即可直接得到叶蜡石在不同导电机制下的阻抗弧, 借助于 ZView 程序将得到的阻抗弧用等效电路进行分析和模拟, 从而获得在不同导电机制下的电阻 (R) 和电容 (C) 值。图 1 表示高温高压下叶蜡石模拟电路图和相对应的阻抗谱图, 图中 R_1 、 R_2 、 R_3 为纯电阻, C_{sys} 、 C_2 、 C_3 为电容, 它们分别表示垂直于电场方

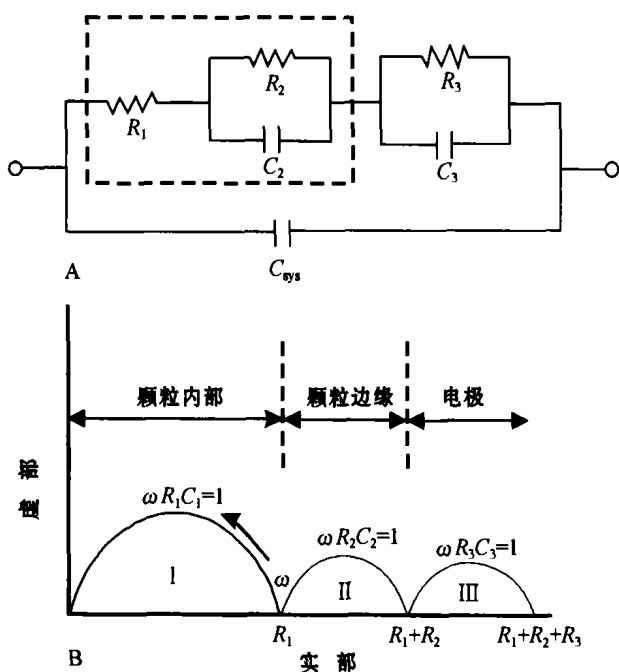


图 1 模拟实验样品电效应的等效电路图(A)和该电路在复平面上形成的阻抗谱(B)

Fig.1 The general form of the equivalent circuit used to model the experimental sample (A) and the equivalent circuit producing 3 impedance arcs in the complex plane (B)

向的电阻及电容(因 C_{sys} 与 C_1 相近且比较小而被 C_{sys} 覆盖)。圆弧 I 等效于 R_1 与 C_1 并联, 代表岩石颗粒内部导电机制; 圆弧 II 等效于 R_2 与 C_2 并联, 代表岩石颗粒边缘导电机制; 圆弧 III 等效于 R_3 与 C_3 并联, 代表样品与电极之间的导电机制。圆弧 I、圆弧 II 和圆弧 III 依次出现在复平面的高频段、中频段和低频段上, 圆弧的起点、终点和圆心均落在实轴上, 且圆弧 I 过原点。虚线框圈闭电路元件代表样品本身性质的阻抗部分。关于阻抗谱的原理详见文献 (Wanamaker and Duba, 1993; Roberts Tyburczy, 1994; Cemic, 1996)。

2 样品制备和实验方法

2.1 样品制备

实验样品为天然叶蜡石, 化学成分 ($w_B/\%$) 为: Cr_2O_3 0.98, NiO 0.08, MnO 0.14, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.92, Na_2O 0.70, K_2O 0.01, Al_2O_3 30.34, CaO 0.63, MgO 4.18%, TiO_2 0.45, H_2O 3.15, SiO_2 60.81。

实验前, 先将叶蜡石用车床切成直径 5.9 mm、长 5.0 mm 的圆柱, 放在 393 K 的烘箱中, 烘干 24 h, 完全除去样品表面的吸附水。

2.2 实验方法

高压实验在 YJ-3000 吨紧装式六面顶高压设备上完成, 装置的操作与使用原理见文献 (谢鸿森等, 2003)。实验采用恒定压力升高温度的方法进行, 先将压力手动升至指定压力, 升压速率 0.5 GPa/h, 再使压力保持恒定, 缓慢自动升高温度, 升温速率 200 K/h。当温度升至要求待测值时, 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 Sarltron-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 $10^2 \sim 10^6$ Hz。

实验装置详见图 2。用立方体叶蜡石块 (32.5 mm × 32.5 mm × 32.5 mm) 作传压介质。为避免脱水对电导测量带来影响, 将作为传压介质的叶蜡石焙烧至 973 K, 封闭样品的叶蜡石焙烧至 1173 K, 并且在传压介质与样品以及电极间用三氧化二铝绝缘。用 $\phi 5$ mm × 5 mm 铁圆盘作电极, 用 3 层不锈钢片作加热器, 以保证温度达到 1223 K。将不锈钢片接地以减少电磁信号以及噪声对测量线路的干扰。

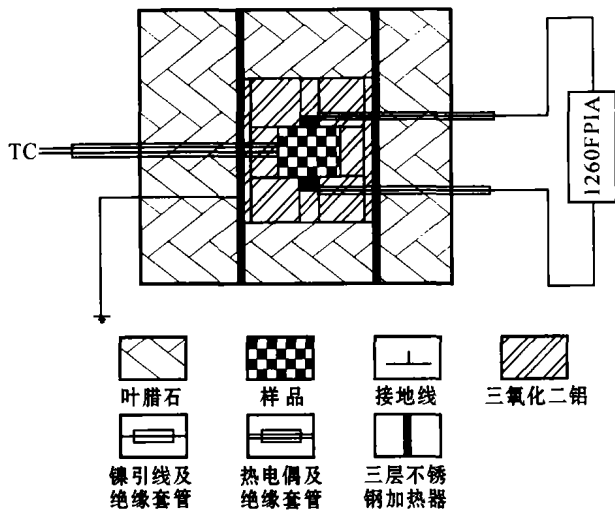


图 2 实验样品装置图

Fig. 2 Schematic drawing of the experimental setup

用 NiCr-NiAl 热电偶 (温度误差 ± 5 K) 测量样品的温度。

3 实验结果及讨论

本文在 1.0、2.0 GPa 和 1 173~1 223 K 条件下,对叶腊石电导率进行阻抗谱测量。从叶腊石的复数模 $|Z|$ 、相角 θ 与频率 f 的关系 (图 3) 中可以看出,复阻抗的复数模对频率具有很强的依赖性:在测量阻抗值的高频段 ($10^6 \sim 10^3$ Hz),复数模迅速增大,但是随着时间的推移,变化幅度越来越小,趋于定值;相角对频率也具有很强的依赖性,在 2.0 GPa 和 1 073 K 条件下,开始记录的 10^6 Hz 时相角接近 -81° ,而当频率从 10^6 Hz 扫描到 10^3 Hz 时,相角近似等于 -5° ,变化梯度越来越小,最终趋近于 0° 。由此可以推断,叶腊石电导率对频率具有很强的依赖性。

图 4 表示借助于 1260 阻抗-增益/相位分析仪得到的阻抗谱图。由图可以看出,在脱水前后,随着温度的升高,阻抗弧直径均迅速降低,电阻减小,电阻率减小,电导率增大。代表颗粒内部导电机制、出现在高频段 ($10^6 \sim 10^3$ Hz) 的圆弧随着温度升高变得越来越规则,其直径变得越来越小,圆弧过原点且其圆心和直径均落在实轴上。根据阻抗谱原理可知,复阻抗半圆的直径代表交流电阻 R ,由此可见颗粒内部电阻对温度具有很强的依赖性。代表颗粒边缘导电机制、出现在中频段 ($10^2 \sim 10^3$ Hz) 的圆弧直径随着温度升高而迅速减小,其减小幅度比颗粒内部

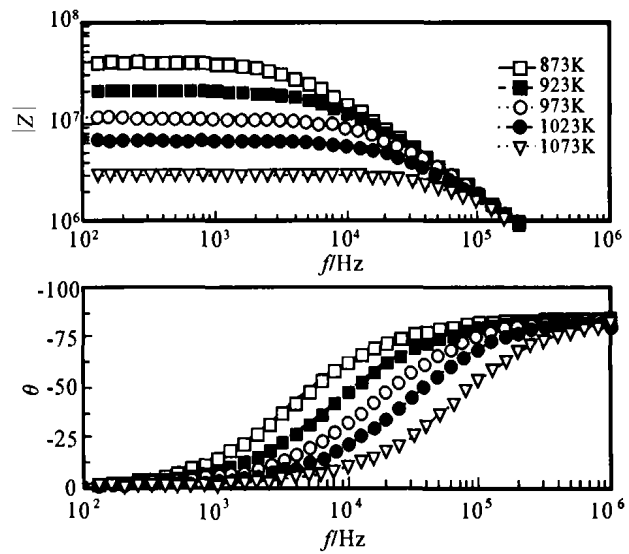


图 3 2.0 GPa 和 873~1 073K 条件下的模 $|Z|$ 、相角 θ 与频率 f 的关系图

Fig. 3 The relationships between $|Z|$, θ and f at 2.0 GPa and 873~1 073 K

要大,且有向高频段过渡的趋势。由于低频段跨度不够,样品与电极间的阻抗并未在本实验鉴别出来。由此可知叶腊石电导率对温度具有很强的依赖性。

从得到的阻抗谱拟合出阻抗,并可计算出电导率。电导率的计算公式为:

$$\sigma = (L/S)/R \quad (4)$$

其中 σ 表示电导率, L 表示样品的长度, S 表示电极的截面积, R 表示样品的电阻。将计算得出的电导率值对温度作图,可知它们之间的关系符合 Arrhenius 等式:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H)/KT \quad (5)$$

σ 代表电导率, σ_0 为指前因子, K 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度 (Kelvin), ΔH 为活化焓。

图 5 显示,无论是在脱水前后,电导率与温度之间都具有很好的线性相关性,电导率随着温度的升高而增大,这与前文阻抗谱分析得出的结论一致。它们的线性函数关系式为:

$$\left. \begin{aligned} y &= -0.45x + 2.06, \text{相关性: } 0.982 \\ &\quad (1.0 \text{ GPa, 脱水前}) \\ y &= -1.23x + 9.32, \text{相关性: } 0.991 \\ &\quad (1.0 \text{ GPa, 脱水后}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} y &= -0.39x + 0.92, \text{相关性: } 0.981 \\ &\quad (2.0 \text{ GPa, 脱水前}) \\ y &= -3.03x + 24.91, \text{相关性: } 0.994 \\ &\quad (2.0 \text{ GPa, 脱水后}) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

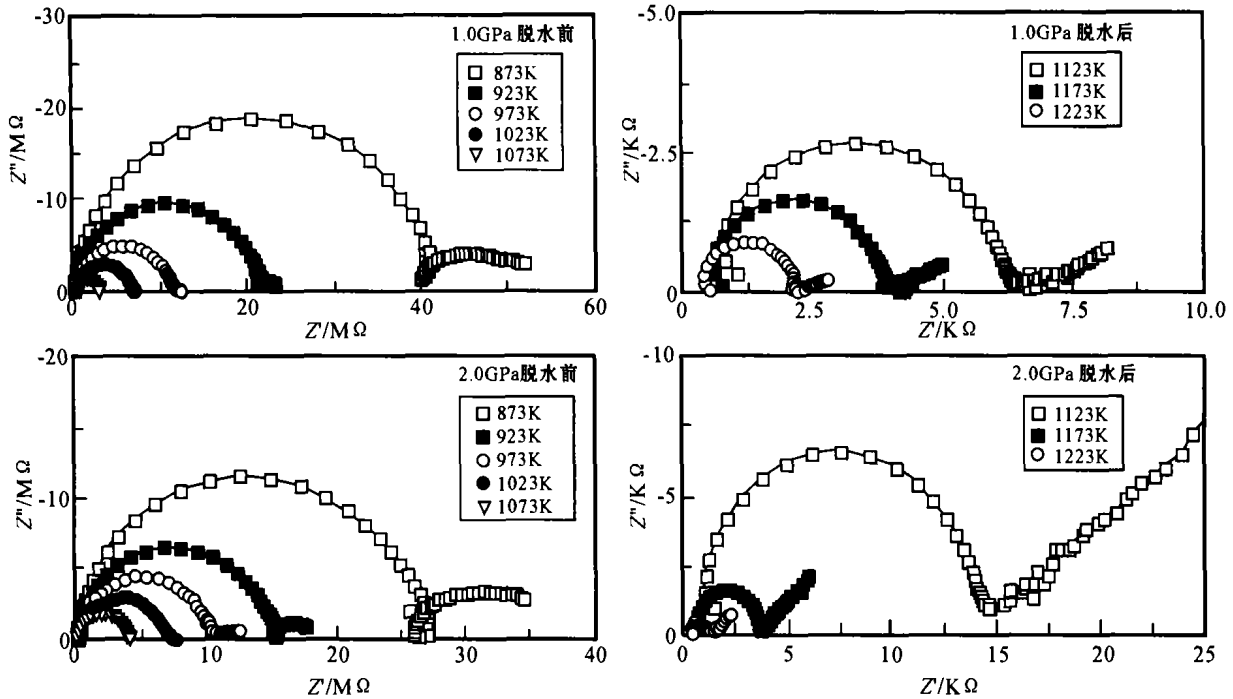


图 4 叶蜡石在 1.0、2.0 GPa 和 873~1 223 K 温压条件下的阻抗谱

Fig. 4 Impedance spectra of pyrophyllite under the condition of 1.0, 2.0 GPa and 873~1 223 K

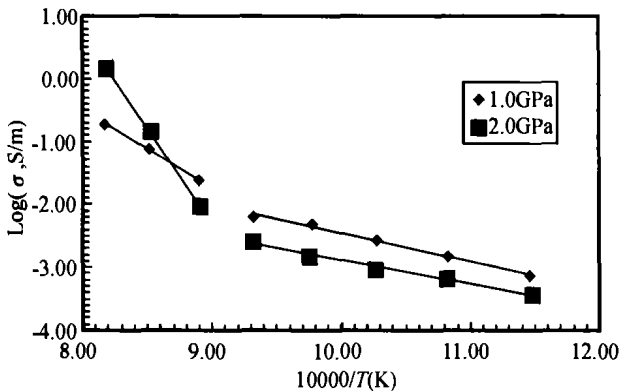


图 5 1.0、2.0 GPa 和 873~1 223K 下叶蜡石脱水前后 $\log\sigma$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 5 Logarithm of electric conductivity versus reciprocal temperature for pyrophyllite under the condition of 1.0, 2.0 GPa and 873~1 223 K before dehydration and after dehydration

线性函数与图 5 结合可以看出,相同温度条件下,脱水前电导率随着压力的增大而降低,这与前人关于橄榄石小极化子的导电机理随压力变化具有一致性(Omura *et al.*, 1989; Xu *et al.*, 1998)。但不同之处在于橄榄石中含有变价元素铁,而本文研究的叶蜡石中铁含量很低,因此推断该样品的导电机理可能为电子导电,活化焓比较小,独立于温度的指前因子比较小。脱水后,和蛇纹石脱水(朱茂旭等, 1999)相似,自由水相互连通形成高导性网络,导电

机制为离子导电,即随着压力的升高,电导率增大,活化焓比较大,独立于温度的指前因子明显增大。此外,从线性函数还可以计算出脱水温度:1.0 GPa 下,1 074 K 时发生脱水;2.0 GPa 下脱水温度比 1.0 GPa 要高,1 101 K 时发生脱水。叶蜡石与滑石同属于滑石族矿物而且具有相似的性质,且都可以作传压介质,但滑石脱水前后并没有发生电导率的突变(Bose and Ganguly, 1994)。

致 谢 本文在成文过程中,曾得到中国科学院地球化学研究所谢鸿森研究员的指导和帮助;在 YJ-3000 高压设备的使用上,曾与中国科学院地球化学研究所徐惠刚高级工程师进行有益的探讨,匿名审稿人细致认真地阅读本文并提出启发性的修改意见,在此谨表谢意!

Reference

Bose K and Ganguly J. 1994. Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc [J]. *Am. Mineral.*, 79:692~699.
 Cemic L. 1996. Impedance spectroscopy and defect chemistry of fayalite [J]. *Phys. Chem. Minerals.*, 3:186~192.
 Hicks T L and Secco R. 1997. Dehydration and decomposition of pyrophyllite at high pressure: electrical conductivity and X-ray diffraction studies to 5 GPa[J]. *Can. J. Earth Sci.*, 34: 875~882.

- Omura K, Kurita K and Kumazawa M. 1989. Experimental study of pressure dependence of electrical conductivity of olivine at high temperatures [J]. *Phys. Earth Planet Inter.*, 57, 291~303.
- Roberts J J and Tyburczy J A. 1994. Frequency dependent electrical properties of minerals and partial-melts [J]. *Surv. in Geophys Res.*, 15: 239~262.
- Wanamaker B J and Duba A G. 1993. Electrical conductivity of San Carlos olivine along [100] under oxygen- and pyroxene-buffered conditions and implications for defect equilibria [J]. *J. Geophys. Res.*, 98(B1): 489~500.
- Xie Hongsen, Zhou Wenge, Liu Yonggang, *et al.* 2003. Some experimental methods for determining physical properties of materials in the earth's interior [J]. *Earth Science Frontiers*, 10(2): 357~365 (in Chinese with English abstract).
- Xu Yousheng, McCammon C and Poe B T. 1998. The effect of alumina on the electrical conductivity of silicate perovskite [J]. *Science*, 282: 922~924.
- Zhu Maoxu, Xie Hongsen, Guo Jie, *et al.* 1999. The experimental study of the electrical conductivities of serpentine at high temperature and high pressure [J]. *Chinese Bulletin*, 44(11): 1 198~1 202(in Chinese).
- Zhu Maoxu, Xie Hongsen, Guo Jie, *et al.* 2000. The electrical characteristics of serpentine of impedance spectra analysis [J]. *Science in China(Series D)*, 30(6): 634~641(in Chinese).

附中文参考文献

- 谢鸿森, 周文戈, 刘永刚, 等. 2003. 地球深部物质的某些物性测量方法研究 [J]. *地学前缘*, 10(2): 357~365.
- 朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 等. 1999. 高温高压下蛇纹石电导率实验研究 [J]. *科学通报*, 44(11): 1198~1202.
- 朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 等. 2000. 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)*, 30(6): 634~641.

2003 年度部分地质学类期刊影响因子一览表

排名	刊名	影响因子	备注	排名	刊名	影响因子	备注
1	岩石学报*	2.629	3	23	地震地质*	0.754	127
2	中国科学D*	2.398	5	24	石油实验地质*	0.741	133
3	矿床地质*	2.176	7	25	海洋地质与第四纪地质*	0.732	139
4	地球物理学报*	1.974	8	26	地球物理学进展*	0.703	153
5	冰川冻土*	1.805	10	27	地层学杂志*	0.675	166
6	地质学报*	1.767	11	28	矿物学报*	0.645	185
7	地质论评*	1.431	27	29	中国岩溶*	0.610	197
8	地球化学*	1.344	28	30	古脊椎动物学报*	0.556	237
9	岩石矿物学杂志*	1.270	33	31	矿物岩石地球化学通报	0.548	242
10	地质科学*	1.254	34	32	现代地质*	0.523	267
11	第四纪研究*	1.172	43	33	微体古生物学报*	0.523	267
12	地球学报*	1.030	60	34	地质与勘探*	0.512	288
13	地球科学进展*	0.980	71	35	古生物学报*	0.478	344
14	古地理学报	0.978	72	36	水文地质工程地质*	0.417	437
15	岩矿测试	0.918	83	37	自然科学进展*	0.410	448
16	地学前缘*	0.891	88	38	吉林大学学报地球科学版*	0.404	461
17	科学通报*	0.891	88	39	地质科技情报*	0.394	472
18	高校地质学报*	0.841	106	40	极地研究	0.394	472
19	地球科学*	0.805	113	41	地质力学学报	0.344	566
20	沉积学报*	0.804	114	42	大地构造与成矿学*	0.341	570
21	中国地质*	0.756	124	43	成都理工大学学报*	0.323	613
22	地质通报(原中国区域地质)	0.755	125	44	矿物岩石*	0.303	659

本表数据引自《2004年版中国科技期刊引证报告》(中国科学技术信息研究所编);备注指各期刊在当年入编的1576种期刊中的影响因子总排序; *表示该期刊为北京大学出版社出版的《中文核心期刊要目总览》(2004版)中的核心期刊。