

文章编号: 1000-4734(2016)01-0007-05

# 高温高压下钠长石集合体热扩散系数的实验研究

陈刚<sup>1,2</sup>, 李和平<sup>1</sup>, 苗社强<sup>3\*</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 钠长石是组成地壳最重要的矿物之一, 对其高温高压条件下导热性质的研究有助于认识地壳的热结构。本研究以高温高压瞬态平面热源法为基础, 测量了钠长石集合体在 0.5 GPa, 1.0 GPa, 2.0 GPa 和 285~973 K 的热扩散系数。实验结果显示钠长石不同温度下的热扩散系数的压力系数介于 4.8%~9.2 %/GPa 间, 较其它硅酸盐矿物的 4.0% 高很多。在深部地壳环境下, 由于压力的效应可以使钠长石的热导率比常压下高 17%, 因此在基于钠长石热导率计算地壳热结构时需要考虑压力的效应。

**关键词:** 钠长石; 高温高压; 热扩散系数; 瞬态平面热源法

**中图分类号:** P579; P599

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2016.01.002

**作者简介:** 陈刚, 男, 1985 年生, 博士, 研究方向: 高温高压矿物物理. E-mail: chengang8500@163.com

## Experimental Study on Thermal Diffusivity for Albite Aggregates under the condition of High Temperature and High Pressure

CHEN Gang<sup>1,2</sup>, LI He-Ping<sup>1</sup>, MIAO She-Qiang<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory for High Temperature and High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory of Earthquake Dynamics, Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Albite is one of the most important minerals in the Earth's crust. Knowledge of its heat-transport properties under the condition of high temperature and high pressure is essential for understanding thermal regimes in the crust. In this study, high pressure experimental apparatus was built on the pulse heating method, and thermal diffusivities of albite aggregates at 0.5 GPa, 1.0 GPa, 2.0 GPa and 373~973 K were measured. Pressure coefficients of thermal diffusivity for albite at different temperatures were 4.8%~9.2%/GPa, which were much higher than other common silicates of 4%. In the environment of the crust, pressure effects can promote the thermal conductivity of albite 17% higher than ambient pressure, so when calculating the thermal structure of the crust, the effects of pressure need to be considered.

**Keywords:** albite; thermal diffusivity; high pressure and high temperature; transient plane source method

长石是地壳的主要矿物成分, 广泛存在于地壳的各种岩石中, 占地壳总体积的 60%<sup>[1]</sup>。因此长石类矿物的导热特性在很大程度上影响着整个地壳的导热特性, 钠长石作为长石矿物的端元组分之一, 也是最重要和常见的一种长石, 对其导热性质的研究将有助于认识整个长石矿物的热学性质。

表征材料导热性能的参数包括热导率和热扩散系数, 热导率定义为单位时间内单位面积上通过的热量与温度梯度的比例系数, 热扩散系数反映温度变化在材料中传递的快慢程度, 定义为:

$$D = \frac{k}{\rho C_p}, \quad (1)$$

**收稿日期:** 2015-06-09

**基金项目:** 国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 41504072); 中国科学院“135”项目。

\* 通讯作者, E-mail: miaosheqiang@126.com

其中,  $D$  为热扩散系数 (单位  $\text{mm}^2/\text{s}$ ),  $k$  为热导率 ( $\text{W/mK}$ ),  $\rho$  为样品密度 ( $\text{g/cm}^3$ ),  $C_p$  为定压比热容 ( $\text{J/gK}$ )。材料的导热性能随温度, 压力等条件变化。

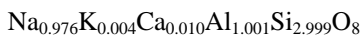
目前对钠长石的热扩散系数和热导率的研究均局限在常压条件下<sup>[2-3]</sup>, 而根据德拜热传导理论, 钠长石因为具有较小的体弹模量, 压力系数应该较大<sup>[4]</sup>。所以实际测量高温高压下钠长石的热扩散系数和热导率很有必要。

本研究拟在压力为 0.5 GPa, 1.0 GPa, 2.0 GPa, 温度为 285~973 K 的条件下, 采用瞬态平面热源法测量钠长石的热扩散系数。

## 1 实验过程

### 1.1 实验样品

实验样品钠长石集合体采自湖南衡山钠长石特大型露天矿床, 样品新鲜, 致密块状构造, 密度  $2.60 \text{ g/cm}^3$ , 孔隙度 1.3%, 平均粒径  $100 \mu\text{m}$ 。电子探针分析获得样品的化学式为:



样品加工成直径 10.00 mm, 厚度 2.50 mm 的薄片, 在超声清洗仪中依次用丙酮和酒精清洗。组装前放入 323 K 烘干炉中烘干, 然后放入 473 K 烘箱中 24 h, 以去除样品的吸附水。

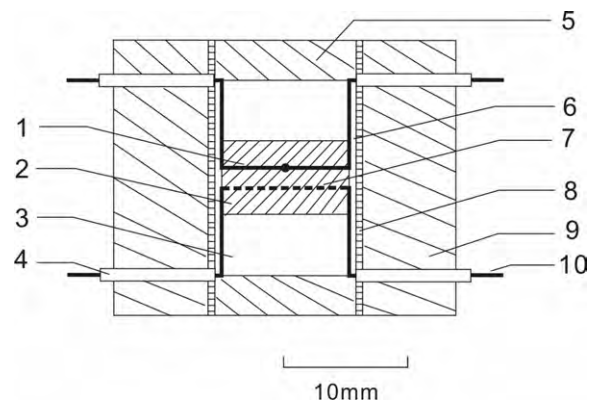
### 1.2 高温高压下钠长石热扩散系数的实验测量

高温高压下样品的热扩散系数测量是在中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室的 YJ-3000t 型紧装式六面顶大腔体压力机上完成的。关于 YJ-3000t 型紧装式六面顶大腔体压力机的使用和压力标定的详细介绍见文献[5]。

实验采用瞬态平面热源法<sup>[6]</sup>测量样品热扩散系数。样品组装图如图 1 所示, 样品由 3 个相同尺寸的薄片叠置而成, 分别在两个间面布置平面热源和热电偶。平面热源直径 10.00 mm, 以直径 0.127 mm 的镍铬丝折成, 热电偶为直径 0.127 mm 的镍铬-镍铝丝。与样品接触的氧化镁具有较高的热导率, 可以保证在每一个测量环节结束后样品内多余热量迅速释放并达到整体的热平衡。样品与主加热器之间采用氧化铝样品管绝缘, 热电偶丝和加热丝均套在内径 0.2 mm 的氧化铝陶瓷管里。作为堵头的叶腊石圆柱和作为传压介质的立方体叶腊石粉压块 (边长 32.5 mm) 均焙烧至 1073 K 以避免叶腊石高温下脱水给测量带来影响。

实验采用手动方式以 2.0 GPa/h 的升压速率升

至指定压力 (误差:  $\pm 0.1 \text{ GPa}$ ), 在恒定压力下以 200 K/h 的升温速率缓慢自动升温至待测值, 连续记录数据点的温度间隔为 100 K。样品温度使用镍铬-镍硅型热电偶测量 (误差:  $\pm 5 \text{ K}$ )。在样品达到目标温度压力条件并稳定后, 通过集成电路和电子开关控制稳压电源给平面热源通以  $t_0 = 100 \text{ ms}$  时间长度的加热脉冲, 平面热源两侧样品被加热, 热量分别向上下方向传递。向上传递的热量被上面布置的热电偶感知, 并通过分压计和直流放大器后送入示波器显示和采集。



1-热电偶; 2-样品; 3-氧化镁块; 4-氧化铝套管; 5-叶腊石堵头; 6-氧化铝样品管; 7-平面热源; 8-主加热器; 9-叶腊石块; 10-导线

图 1 高温高压下热扩散系数测量样品组装图

Fig.1. Sample assembly for thermal diffusivity measurement under high pressure.

假设样品与周围环境无换热, 并忽略平面热源的比热容和厚度, 则可以把上述过程抽象为半无限大物体的一维非稳态导热问题, 则相应的导热方程, 初始条件和边界条件分别为:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t}, (0 < h < +\infty), \quad (2)$$

$$T = 0, (t = 0), \quad (3)$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial h} = q(t), (h = 0), \quad (4)$$

$$T \rightarrow 0, (h \rightarrow +\infty), \quad (5)$$

其中  $T$  为响应温度 (K),  $h$  为样品厚度 (mm),  $D$  为热扩散系数 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ),  $t$  为时间 (s),  $k$  为热导率 ( $\text{W/mK}$ ),  $q$  为热流密度 ( $\text{W/mm}^2$ )。对于理想脉冲, 上式的解为:

$$T(h, t) = \frac{q}{C_p \rho \sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{h^2}{4 D t}\right), \quad (6)$$

其中,  $C_p$  为定压比热容 ( $\text{J/gK}$ ),  $\rho$  为密度 ( $\text{g/cm}^3$ ), 则可以得到:

$$D = \frac{h^2}{2t_m} f_D, \quad (7)$$

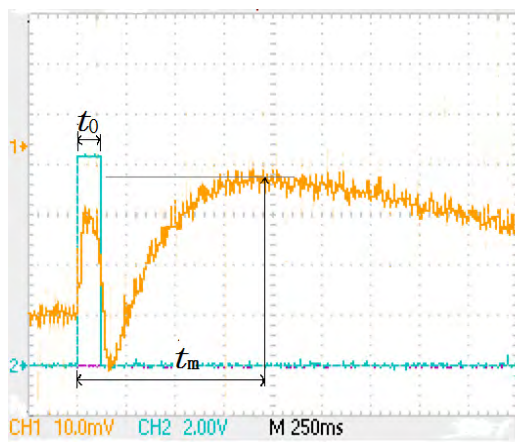
表 1 高压下钠长石热扩散系数随温度的变化 ( $D/(\text{mm}^2/\text{s})$ )

Table 1. Temperature dependence of thermal diffusivity for albite under high pressures ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )

$p/\text{GPa}$	$T/\text{K}$							
	285	373	473	573	673	773	873	973
0.5	1.270	1.060	0.968	0.9118	0.887	0.844	0.824	0.804
1.0	1.317	1.147	1.058	0.984	0.917	0.915	0.915	0.887
2.0	1.352	1.172	1.090	1.005	0.990	0.963	0.965	0.922

$$\text{其中 } f_D = \frac{(t_m - 1) \ln[\frac{t_m}{t_0}]}{t_0(t_m/t_0 - 1)}, \quad (8)$$

为修正系数(因为实际脉冲时间  $t_0$  相对  $t_m$  不可忽略)。  $t_m$  为热电偶达到最高温度响应所用的时间(s),  $t_0$  为脉冲时间(s), 如图 2 所示。



脉冲长度  $t_0=120\text{ ms}$ ,  $t_m=950\text{ ms}$ , 横坐标单位为  $250\text{ ms}$ , CH1 通道纵坐标单位为  $10.0\text{ mV}$ , CH2 通道纵坐标单位为  $2.00\text{ V}$

图 2 示波器记录的脉冲过后热电偶的温度响应曲线

Fig. 2. Temperature response curve after the pulse record by the oscilloscope.

根据采集到的温升曲线可以得到最大温升所需时间  $t_m$ , 而样品厚度  $h$  已知, 代入公式(7) 就可以得到样品的热扩散系数。

## 2 实验结果

不考虑温度和压力对样品厚度的影响, 结果如图 3 所示。

表 1 为  $285\sim 973\text{ K}$  和  $0.5\sim 2.0\text{ GPa}$  钠长石的热扩散系数测量结果。随着温度升高, 钠长石热扩散系数逐渐减小, 随压力升高, 热扩散系数逐渐增大。

以  $D = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2}$  拟合数据<sup>[7]</sup>, 拟合系数见表 2。

压力增加导致键长变短, 键强增大, 热导率增加。室温下, 对于常见的硅酸盐, 基于热力学计算有:

$$\frac{\partial(\ln(k_{lat}))}{\partial p} \approx \frac{K'}{K_T} \approx \frac{4}{K_T} \quad (9)$$

则对于钠长石, 有

$$\frac{\partial(\ln(k_{lat}))}{\partial p} \approx \frac{K'}{K_T} \approx \frac{8.8}{52.3} = 16.8\% / \text{GPa} \quad [8]$$

如表 3 所示, 钠长石热扩散系数的压力系数范围介于  $4.8\% \sim 9.2\%/\text{GPa}$ , 低于按照公式(9)计算得到的  $16.8\%/\text{GPa}$ , 但是高于常见硅酸盐的典型值  $4.0\%/\text{GPa}$ , 并且压力系数随温度升高变大。

表 2 热扩散系数与温度关系以函数  $D$  拟合的拟合系数  
Table 2. Fitting parameters of thermal diffusivity with  $D$

$p/\text{GPa}$	$a$	$b$	$c$	$R^2$
0.5	0.66548	$1.0985 \times 10^2$	$1.6999 \times 10^4$	0.9847
1.0	0.76803	$0.87538 \times 10^2$	$1.9893 \times 10^4$	0.9889
2.0	0.92753	$-0.14775 \times 10^2$	$3.8980 \times 10^4$	0.9724

表 3 钠长石热扩散系数的压力系数随温度的变化

Table 3. Temperature dependence of pressure coefficient for thermal diffusivity of albite

$T/\text{K}$	285	373	473	573	673	773	873	973
$D/(\%/\text{GPa})$	4.8	5.9	6.6	7.8	8.3	8.8	9.0	9.2

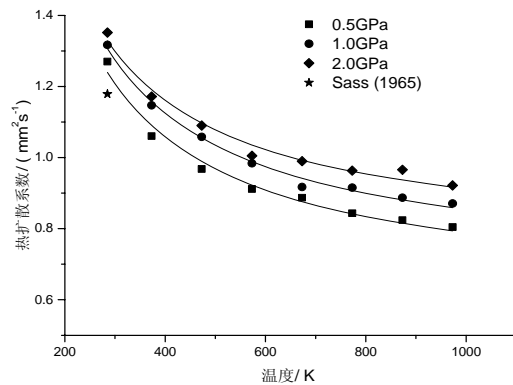


图 3 高压下钠长石热扩散系数测量结果及与前人结果的比较

Fig. 3. Pressure dependence of thermal diffusivity for albite and comparison with previous work.

## 3 讨论

### 3.1 与前人结果比较

钠长石热扩散系数和热导率的数据较少, Sass 获得的室温下钠长石集合体的热扩散系数接近但略低于本试验结果<sup>[2]</sup>。造成这种差异的原因可能有 3

个, 一是样品矿物成分纯度差异, 二是矿物粒径差异, 三是孔隙和裂隙的影响。一般来讲, 纯净的钠长石热扩散系数高于钙长石热扩散系数, 混入钙长石的固溶体热扩散系数要低于纯净钠长石的热扩散系数<sup>[9]</sup>。第二, 矿物的粒径越大, 对声子的散射作用越小, 热扩散系数和热导率越大<sup>[10]</sup>。第三, 当使用的样品中含有孔隙和裂隙的时候, 热扩散系数和热导率均减小<sup>[11]</sup>。因为 Sass 并没有对样品进行详细的描述, 所以无法判断具体是哪一种原因造成了两者实验结果的偏差。

### 3.2 导热机制

热传导的微观机制是热量激发原子间的振动。因为原子间是通过化学键链接的, 振动能也是通过化学键传递给相邻原子, 并逐渐扩散开来。声子是对这种晶格振动的一种量化的模型。声子通过相互碰撞传递热量, 通过翻转过程及声子与缺陷、边界的散射产生热阻。如果把热量的传递看做声子气的扩散, 德拜得到:

$$k = \frac{\rho}{3ZM} C_V u^2 \tau, \quad (10)$$

$$\text{或 } D = \frac{u^2 \tau}{3ZM}, \quad (11)$$

其中,  $M$  为摩尔分子量,  $Z$  为原胞内的分子式单元个数,  $\tau$  为弛豫时间,  $u$  为声学支声子声速。声速随温度和压力变化很小, 则影响热导率和热扩散系数大小的主要是  $u\tau$ , 即声子平均自由程。声子间及声子与缺陷、边界的散射决定了声子平均自由程的大小。压力的增加使键长变短, 键强增加, 化学键振动的频率增加, 并且压力导致的密实增加了声子间相互碰撞的概率, 增加了分子自由程, 最终增加了热导率和热扩散系数<sup>[12]</sup>。温度的增加使晶格振动的非谐效应增加, 对声子的散射作用增强, 减小了声子自由程, 降低了热导率和热扩散系数。

### 3.3 影响因素分析

在一定压力下, 后人在德拜模型基础上得到了很多其它形式的热传导模型, 包括:

$$k = \frac{B}{T}, \quad T > \theta \quad (12)$$

$$k \approx \frac{1}{BT + CT^2} \quad (13)$$

$$k = \frac{B}{T^n}, \quad 0 < n < 1 \quad (14)$$

$$k \approx \frac{1}{A + BT}, \quad T > \theta \quad (15)$$

Hofmeister<sup>[7]</sup>的研究显示, 在更宽广的温度范围内, DHO 模型更能准确的描述热传导:

$$D^{-1} \approx A + BT + CT^2 \quad (16)$$

热扩散系数和声子平均自由程之间有关系:

$$D(T) = \frac{\langle u(T) \rangle \langle l(T) \rangle}{3Z}, \quad (17)$$

其中  $Z$  为原胞中原子个数,  $u$  为声子群速度,  $l$  为声子平均自由程<sup>[7]</sup>。其中  $\partial(\ln u)/\partial T \approx -0.004\%/K$ , 可以近似认为  $u$  与温度无关<sup>[17]</sup>, 则  $D(T) \propto l(T)$ 。则实验数据表明: 在 1.0 GPa 和 2.0 GPa 压力下, 973 K 时的声子平均自由程降到了 373 K 时的 51% 和 53%。

### 3.4 地学应用

长石的热扩散系数和热导率与其它造岩矿物相比要小很多。本实验获得的钠长石热扩散系数可以作为花岗岩在高温高压下热扩散系数和热导率的参考。本实验结果表明钠长石热扩散系数的压力系数较高, 为 4.8%~9.2%/GPa, 因此在计算地壳的热结构时需要考虑钠长石热扩散系数的压力效应。地壳的温度一般处于 285~973 K, 处于壳幔转换带处的钠长石所受压力最高达 1.5 GPa, 则相应的高温高压热导率约为 2.1 W/mK, 比高温常压时的热导率高 17%, 这将对基于钠长石热导率计算获得的地壳热结构有重大的影响。

## 4 结 论

本实验以高温高压瞬态平面热源法为基础, 测量了钠长石集合体 0.5 GPa, 1.0 GPa, 2.0 GPa 和 285~973 K 的热扩散系数。钠长石不同温度下的热扩散系数的压力系数介于 4.8%~9.2%/GP 间。钠长石热扩散系数的压力系数较其它硅酸盐要高。在地壳环境下, 由于压力的效应可以使钠长石的热导率比常压下高 17%, 因此在使用钠长石热导率计算地壳热结构时需要考虑压力的效应。

## 参 考 文 献:

- [1] Downs R T, Andalmán A, Hudacsko M. The coordination numbers of Na and K atoms in low albite and microcline as determined from a procrystal electron-density distribution [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81: 1344-1349.
- [2] Sass J H. Thermal conductivity of 15 feldspar specimens [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1965, 70: 4064-4065.
- [3] Branlund J M, Hofmeister A M. Heat transfer in plagioclase feldspars [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97: 1145-1154.
- [4] Hofmeister A M. Mantle values of thermal conductivity and the geotherm from phonon lifetimes [J]. *Science*, 1999, 283: 1699-1706.
- [5] 单双明, 汪日平, 郭捷, 等. YJ-3000t 型紧装式六面顶大腔体高温高压实验装置样品室的压力标定[J]. *高压物理学报*, 2007, 21: 367-372.
- [6] Kubic R L, Vreten R V, Hammerschmidt U. Thermophysical Parameters of Optical Glass BK 7 Measured by the Pulse Transient Method [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2005, 26: 507-518.
- [7] Hofmeister A M. Thermal diffusivity of garnets at high temperature [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2006, 33: 45-62.
- [8] Benusa M D, Angel R J, Ross N L. Compression of albite, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90: 1115-1120.
- [9] Birtch A F, Clark H. The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition [J]. *American Journal of Science*, 1940, 238: 529-558.
- [10] Poulhier C, Smith D S, Absi J. Thermal conductivity of pressed powder compacts: tin oxide and alumina [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2007, 27: 475-478.
- [11] Clauser C, Huenges E. *Thermal Conductivity of Rocks and Minerals* [M]. AGU Reference Shelf, 1995.
- [12] Hofmeister A M. Pressure dependence of thermal transport properties [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104: 9192-9197.
- [13] Peierls. Zur kinetische Theorie der Wärmeleitung in Kristallen [J]. *Ann der Physik Leipzig*, 1929, 32: 1679-1684.
- [14] Tye R P. *Thermal Conductivity* [M]. New York: Academic, 1969.
- [15] Roufosse M C, Klemens P G. Lattice thermal-conductivity of minerals at high-temperatures [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1974, 79: 703-705.
- [16] Seipold U. Temperature dependence of thermal transport properties of crystalline rocks - A general law [J]. *Tectonophysics*, 1998, 291: 161-171.
- [17] Anderson O L. *A Handbook of Physical Constants* [M]. Washington DC: AGU, 1995.