高温高压下微斜长石的阻抗谱实验研究

胡海英12,李和平1,代立东1,3,朱成明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地球化学实验室,贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院,北京 100049

3 Department of Earth and Planetary Sciences Tokyo Institute of Technology 2-12-1 Ockayama Meguip Tokyo 152-8551 Japan)

摘要: 在 1 0~3 0 GPa 673~973 K和 10⁻¹~10⁶ H²条件下,利用交流阻抗谱实验技术,首次对微斜长石[(K_{0.73} Na_{0.16}Ca_{0.09})_{0.8} AIT₁₀ Si_{2.9} O₈] 电导率进行原位测量。实验结果表明: 样品的复阻抗的模和相角对频率有很强的 依赖性; 样品电导率随着温度升高而增大,电导率的对数和温度的倒数之间关系符合 A rihenius线性关系; 微斜长石 电导率随着压力升高而降低,而活化焓随之增加; 离子导电机制对高温高压下微斜长石的导电行为给予了合理的 解释。

关键词: 微斜长石; 高温高压; 电导率; 导电机制 中图分类号: O52 文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2011)01-0284-06

Experimental Study on Impedance Spectra of Microcline under High Temperature and High Pressure

HU Haiying², LIHe ping, DAILidong³, ZHU Cheng ming⁴

(1 Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002 China 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 China

3 Department of Earth and Planetary Sciences Tokyo Institute of Technology 2-12-1 Ookayama Meguno Tokyo 152-8551 Japan) (Received 30 September 2010 accepted 26 November 2010)

A bstract Conductivity of microcline $[(K_{a_{73}} N_{a_{16}}^{a} C_{a_{09}}^{a})_{0.98} A \prod_{d_{10}}^{c} S_{2.99}^{i} Q_{s}]$ was firstly measured by AC impedance spectroscopy method under conditions of [1, 0.3, 0] GPa and 673.973 K and the frequency range from 10^{-1} to 10^{6} Hz. The experimental results indicate that the modulus and phase angle of complex impedance spectra of microcline strongly depend on frequency Electrical conductivity of samples increases as the temperature increasing and the logarithm of the electrical conductivity and the reciprocal temperature fit the linear Arthenius relation. The electrical conductivity of microcline decreases as pressure increasing while the activation enthalpy slightly increases. The conduction mechanism in microcline is ion ic conduction, with alkali ions moving in channels.

Key words microcline high temperature and high pressure electrical conductivity conduction mechanism

通讯作者:李和平,博士生导师。 Email hepingli 2007@ homail com

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收稿日期: 2010-09-30 修订日期: 2010-11-26

基金项目:中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX2-YW-Q08-3-4 KZCX2-YW-QN10);国家自然科学基金(40704010 40974051)资助 项目

作者简介:胡海英(1983-),女、湖南省人,博士研究生。 E-mail huhaying028@163 com

285

ΤŌ,

0 35

0.03

0.06

P, Q

0.04

1引言

电导率法是探究地球内部的重要方法之一,它比地震波速对温度更加敏感,因此,通过测定电导率能可 靠地获得地球和其它星球内部的温度分布、热状态及相关的构造特征^[1-3]。目前,在高温高压下对矿物岩石 电学性质的实验研究主要集中在地幔与地幔过渡带,而对地壳矿物岩石的研究相对较少。长石是地壳中含 量最丰富的矿物,也是主要的造岩矿物,广泛富存于各种成因类型的岩石中,约占地壳总重量的 50%、月壳 的~70%^[3]。因此,一定的热力学条件下,赋存于地壳中的重要矿物长石的电学性质为建立地球内部矿物 岩石的电导率 深度剖面及岩石电导率模型提供科学的实验依据,为野外大地电磁数据的解译提供重要参 考。迄今为止,有关长石电学性质的实验测量非常缺乏。 ^{Piwinski}和 Dub^{á4]}报道了在温度 1384 K条件下 时间对钠长石电导率的影响,并提出熔融并不一定引起钠长石电导率大的变化。 Guseinon和 Gargatse^{45]}研 究了常压、温度 373~1273 K条件下碱性长石的电导率,得出杂质离子导电和本征导电的转化温度在 923 K Bakhtere⁴⁴在常压高温下研究了九个不同长石样品的电导率随着化学成分和相变时的变化。然而,高温高 压下对碱性长石电导率的实验研究却很少。

本研究采用 YJ3000 紧装式六面顶高温高压设备和 Solartron-1260阻抗 增益 相位分析仪,在 1.0~3.0 GPa 673~973 K和 10⁴~10⁶ H·条件下,对粉末热压成型的微斜长石电导率进行了原位测量,获得了活化 焓、指前因子等表征微斜长石导电行为的 Arthenius参数,并对微斜长石在高温高压下的导电机制进行了探讨。

2 实 验

2.1 样品准备

实验样品为采自新疆可可托海 3[°]号脉中的巨晶白色微斜长石,具有完好的晶形。光学显微镜观察表 明,样品表面新鲜,未发生蚀变和氧化现象。选出的巨晶长石在玛瑙钵中研磨成<200目的粉末,然后放在 一个厚度为 0 025 mm的钼箔内衬的紫铜管 (内、外径分别为 8 mm和 9.5 mm,高 20 mm)中,钼箔可有效阻 隔样品与铜管之间扩散,之后在 1.5 GPa 1123 K和时间为 1 h条件下进行压实和烧结。通过对比实验前后 样品的激光拉曼光谱和典型的 ^X射线衍射结果均表明,热压烧结的微斜长石样品并未发生相变,前人实验 中亦得到证实^[7]。热压后的样品被切磨成直径 6 0 mm高 2 0 ~6 0 mm不等的圆柱,然后借助超声清洗仪 依次在丙酮、酒精和去离子水中清洗,除去样品表面各种污染物,随后放在 400 K烘箱里烘 24 b除去样品的 吸附水,以备电导率测量使用。与天然单晶样品比较,实验中粉末热压样品可有效避免样品各向异性、成分 不均一性及微裂隙对电导率测量结果的影响。采用热压烧结方法来制备高压实验样品,该技术类似于 Dai 等的工作^[840]。电子探针分析获得的样品化学成分结果,如表 1所示。

		Table 1	Chem ical	com po si tion	of samp]	e	
SQ,	Al, O,	ĶО	CaO	NąO	F€O	MgO	MnO

1 83

1 76

0.03

12.46

18 52

表 1	样品的化学成分

2.2 实验方法

65 21

Composition

Content

样品电导率测量实验在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完成的。关于 YJ-3000 紧装式六面顶高温高压设备和 Solartron1260阻抗 / 增益 相位分析仪的详细介绍, 请参考文献 [8 11]。

图 1为实验样品组装示意图。传压介质为立方叶腊石块 (Spec 32 5 mm×32 5 mm×32 5 mm)。为避免叶腊石脱水给电导率实验结果产生影响,样品组装前的传压介质和堵头放在温度为 1173 K的马弗炉中焙烧 5 b 加热器由厚度为 0.5 mm的三层不锈钢片叠卷而成的。考虑到地壳矿物岩石的电导率较低^[12-16],所以在样品组装中采用 99.99%高纯氮化硼与样品直接接触,使电导率测量具有很好的绝缘环境。此外,在绝

缘的氧化铝与氮化硼之间安装一个厚度为 0 025 mm的镍金属屏蔽罩, 它既可有效屏蔽测量过程中来自外界的电磁干扰, 亦可降低样品的温度梯度^[17 18]。实验中使用的电极为厚度 0.5 mm 直径 6.0 mm的铂金圆

片,电极引线为镍铝合金丝,温度用 PtPRh10热电偶 进行标定。实验中以 1.5 GPa/h的速率升压至预定 值,恒压下以 20 K/min的速率缓慢升温至设定值,然 后让样品体系稳定 3 h使之达到平衡,然后进行阻抗 谱测量,相邻采集数据点之间温度间隔为 50 K 每个 点上让体系的温度和压力稳定 15 min 使体系完全达 到物理化学平衡,然后运行 Solartron_1260阻抗 /增益-相位分析仪 (测量精度: 0 05%)的 ZPIo程序,在设定 仪器测量的信号电压和频率分别为 1 V和 $10^4 \sim 10^6$ H 交后,仪器将会自动记录样品在每个实验条件下的 复阻抗谱。根据样品的阻抗谱特征,用电阻和电容并





联组成的等效电路,通过运行 ZV iew程序,对 $10^4 \sim 10^6$ H 频率范围内的阻抗谱进行非线性最小二乘法拟合,获得样品在给定温度和压力条件下的阻抗值。实验的温度和压力误差分别为 ± 10 K和 ± 0.1 GPa 阻抗谱拟合的相对误差小于 1. 0%。



图 2 在 1.0 GPa 和 673 ~ 973 K 条件下微斜 长石的实部 (Z') 与虚部 (Z") 的 Nyquist 图 Fig. 2 Nyquist plot of the real component (Z') versus imaginary component (Z") for microcline under the conditions of 1.0 GPa and 673-973 K





3 实验结果

实验中测量了压力 1.0~3.0 GP^a和温度 673~973 K条件下微斜长石阻抗谱。图 2和图 3分别为微斜 长石在 1.0 GP^a和 673~973 K条件下复阻抗的 N^{yqu}is和 B^{ode}图测量结果。据阻抗谱理论¹¹⁹,复阻抗的实 部(Z)、虚部(Z["])、模(|Z|)和相角(θ)应满足关系式:

$$Z| = \sqrt{Z^2 + Z^{n^2}}$$
(1)

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z},\tag{2}$$

由图 2可以看到,在实验覆盖的频率范围内(10⁻¹~10⁶ H 3内,出现了过原点且圆心和直径均落在实轴的完整的半圆弧。根据前人的单晶和多晶矿物岩石阻抗谱研究^[20],图中的半圆弧表征颗粒内部传导机制的阻抗弧。半圆弧的直径为样品的直流电阻,随着温度升高,半圆弧的直径迅速减小,电阻迅速降低,电导率升高₂₁494-2018、mar Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 3为微斜长石复阻抗的模 (|Z|)和相角 (θ)与频率 (¹)的关系。由图 3可知,复阻抗的模对频率有很强的依赖性,在高频段 ($10^6 \sim 10^3$ H^o,复阻抗模值迅速增加,当频率到达 10^3 H^o左右时,模逐渐达到一个定值,并随着温度降低这种趋势向低频段过渡。相角对频率的依赖性表现为:随着扫描频率从高频向低频的降低,相角由高频段记录的 -90°逐渐增加,直到频率降为 10^3 H 时,相角趋向于 0° ,且随着温度的降低,这种趋势向低频段过渡。

根据图 2阻抗谱特征,由电容和电阻并联的等效电路对阻抗弧进行 ^乙[∞]程序拟合,得出样品在给定温度的电阻值,而样品的电导率通过公式 (3)获得.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{l}{A}\right) / R = \frac{l}{AR}$$
(3)

其中,是样品的长度 (m) A是电极面积 (m^2) ρ 是电阻率 $(\Omega \circ m)$.

在压力为 1.0~3.0 GPa下, 微斜长石电导率乘以温度的对数与温度倒数如图 4中所示, 其线性相关性 (P)大于 0.9924 所以微斜长石的电导率可以用 A^{mhenju}公式表示为:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(\Delta H/kT) \tag{4}$$

5623

其中, σ 为样品的电导率(S/m), σ_0 为指前因子(K° , S/m), Δ H为活化焓(eV), k为 Boltzmann常数(eV/K), T为绝对温度(K)。电导率的 A^{-then,iu}拟合参数值如表 2中所示。在 1.0~3.0 GPa下, 微斜长石的电导率 在 $10^3 \sim 10^5$ S/m范围内变化, 电导率随着压力增加而降低。

Fitted parameters of Arrhenius relation for the electrical conductivity of microcline Table 2 $\sigma_0/K^\circ \overline{S^\circ m^{-1}}$ Run no P/GPa T/K lgo /K° S° m-1 $\Delta H/eV$ ₽² K102 10 673-973 4.01 ± 0.08 0.79±0 01 0 9985 10233 K106 20 673-973 3.90±0 11 7943 0.80±0 02 0 9975

673-973

表 2 Arrhenius关系拟合参数

4 讨 论

K109

由图 4可看出, 微斜长石在不同压力下的电导率随着温度的增加而增大。常温下, 微斜长石为绝缘体,

3.75 \pm 020

而随着温度逐渐升高,其导电增强,逐渐表现出半导体特征。随着压力增加,微斜长石的电导率降低。然 而矿物在没有发生相变的情况下,压力对电导率的影响非常小,远远没有化学成分、样品的均匀性及温度 对电导率的影响大^[21,22]。在不同压力下计算出微斜 长石的活化焓(Δ H)为 0 78~0.84 eV与 Maury^{23 24]} 在 673~1173 K条件获得微斜长石的活化能 0 80~ 0 85 eV结果落在同一个变化区间上,且与 Ni和 K^{epp}le^{f25]}在 0 9~1.8 GP^a和 573~1073 K条件下 获得干的钠长石玻璃的活化能 0 85 eV非常接近。 而明显低于 Guseinov和 Gargatset^{5]}在常压和 853~ 1273 K条件下获得的微斜长石结果 1.65~1.70 eV

30



0.81±0 03

0 9924

图 4 1.0~3.0 GPa和 673~973 K条件下 ^β(σ T)与 1/T的关系图

Fig. 4 Relationship between $\lg(\sigma T)$ and 1/T at the pressure range of 1, 0-3, 0 GPa and 673-973 K

实验结果,究其原因是 Guseinov和 Gargatsev采用单频直流法测量微斜长石电导率,因而其实验结果存在很大实验误差^[29]。

根据样品电导率随着压力升高而降低,活化焓随着压力升高而增加,080 ^{4V}左右的活化焓值等所有规 律均表明,微斜长石的主要导电机制为本征离子导电,即碱性离子沿着通道作定向的迁移。压力增加导致晶 体结构被压缩,载流子需要更多的能量克服势垒向前跃迁,从而表现出电导率降低,活化焓增加、其中,晶体

)

所产生的热缺陷为 Frenke 点缺陷, 其缺陷反应方程可表示为:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{A}_{1}} + \mathbf{V}_{\mathbf{i}} \leftrightarrow \mathbf{K}_{\mathbf{i}} + \mathbf{V}_{\mathbf{A}_{1}} \tag{5}$$

$$Na_{A} + V_{i} \leftrightarrow Na_{i} + V_{A}$$
(6)

$$C_{A,i}^{a} + V_{i}^{"} \leftrightarrow C_{A,i}^{a} + V_{A,i}^{"}$$

$$\tag{7}$$

其中 K_{A_1} 、 Na_{A_1} 、 Ca_{A_1} 为晶格 A位置上的钾离子、钠离子、钙离子, V_k 、 V_i^* 为间隙中的空位, K_k 、 Na_k , $Ca_{A_1}^*$ 为 迁移到间隙空位上的钾离子、钠离子、钙离子, V_{A_1} 、 $V_{A_2}^*$ 为 A、A 位置上留下的空位。在热激发下, 晶格 A 位置上的碱性离子 (钾、钠、钙离子) 脱离晶格的束缚而迁移到间隙中邻近的空位上, 而在原来碱性离子的位 置留下一个空位。实验样品主要含钾离子和钠离子, 钙离子含量很少, 所以在高温高压条件下, 微斜长石的 导电过程主要表现为间隙钾离子和钠离子沿着某个通道作定向的迁移。

物质的导电机制由化学成分、晶体结构、热力学条件 (温度、压力、氧逸度) 等所决定的。晶体结构的影响是提供利于离子移动的通道,也就是说如果晶体结构中有较大间隙,离子易于移动,其激活能也就低^[27 28]。微斜长石的导电机制为本征离子导电是由其晶体结构所决定的。长石为架状结构硅酸盐矿物,硅氧四面体沿三维空间作架状连接,在结构中可以形成巨大的空隙,它们甚至连通成孔道。半径大而电价低的阳离子,主要是 K Na Ca Ba等离子,充填于这些空隙中。矿物化学成分中出现的大阳离子之间的不等量替代 (如 $2Na^+ \leftrightarrow Ca^+$) 地与这种巨大的空隙有关,这是其他矿物中所少有的^[29],所以长石敞开式的结构提供了有利于离子移动的通道。此外,在长石无序的晶格里总是存在可供迁移离子占据的空位,这也是长石在高温下形成 Frenke缺陷的又一原因。

5 结 论

(1) 在压力 1.0~3.0 GPa 温度 673~973 K范围内, 微斜长石的电导率在 $10^3 \sim 10^5$ S/m范围内变化;

(2) 微斜长石的电导率对温度有很强的依赖性,并随温度的升高而增加, \mathfrak{g}_{σ} T)与 1/T线性的变化符合 A^{rthen}iu关系;

(3) 微斜长石的电导率随压力升高而降低,活化焓也随压力升高而降低;

(4)由实验数据可以推测微斜长石的导电机制是本征离子导电,即碱性离子(K⁺、Na⁺)在某个通道定向的跃迁。

参考文献

- [1] Hood LL, Herbert F. Sonett C.P. The Deep Lunar Electrica [Conductivity Profile Structural and Them a] Inferences J. Journal of Geophysica] Research 1982 87(B7): 5311-5326
- [2] Yoshino T, Laborato Y Electrical Conductivity Measurement of Mantle Minera 18 J. Surveys in Geophysics 2010 31 163-206
- [3] Piwinskii A J Duba A G Feldspar Electrical Conductivity and the Lunar Interior J. Proceedings Lunar Science Conference 1975 6 2899-2907.
- [4] Piwinskii A, J. Duba A. High Temperature Electrical Conductivity of Albite J. Geophysical Research Letters 1974 1(5): 209-211.
- [5] Guseinov A A Gaugatsev I Q Electrical Conductivity of Alkaline Feldspars at High Temperatures J. Izvestiva Physics of the Solid Earth 2002 38(6), 520-523
- [6] Bakh terev V V High Temperature Electric Conductivity of Some Feldspart J. Doklady Earth Sciences 2008 420 (4): 554-557.
- [7] Goldsmith J Laves F The Microcline-Sanidine Stability Relations J. Geochimica et Cosmochimica Acta 1954 5 1-4
- [8] DaiLD, LiHP, HuHY, et al. Electrical Conductivity of Dry Polycrystalline Olivine Compacts at High Temperatures and High Pressures J. Minera logical Magazine 2010 74 (5): 849-857.
- [9] DaiLD LiHP HuHY et al Experimental Study of Grain Boundary Electrical Conductivities of Dry Synthetic Peridotite under Hightemperature High-pressure and Different Oxygen Fugacity Conditions J. Journal of Geophysical Research 2008 113, B12211.
- [10] DaiLD LiHP DengHM et al In Situ ControlofD ifferent Oxygen Fugacity Experimental Study on the Electrical Conductivity of Lhe zolite at High Temperature and High Pressure J. Journal of Physics and Chem istry of Solids 2008 69 (1), 101-110
- [11] LiHP, XieHS, Guo J, et al. In Situ ControlofOxygen Fugacity at High Temperature and High Pressure J. JournalofGeophysical Research

1999 104 29439-29451 21994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 第 1期

- [12] Tyburczy JA Fisler DK Electrical Properties of Minerals and Melts J. Mineral Physics and Crystallography 1995 185-208
- Freund F On the Electrical Conductivity Structure of the Stable Continental Crust J. Journal of Geodynamics 2003 35 353-388 [13]
- Guse nov A A Gargarsev I Gabitova R Electrical Conductivity of Ph/ogopites at High Temperatures J. Izvestiya Physics of the Solid Earth [14] 2005 41 670-679.
- Nover G Electrical Properties of Crustal and Mantle Rocks A Review of Laboratory Measurements and their Explanation J. Surveys in [15] Geophysics 2005 26 593-651.
- Jones R L, Thra 11M, Henderson CM B, Complex Impedance Spectroscopy and Ionic Transport Properties of Natura | Leucite K 0.90 Na 10.08 [A] [16]
- Si 02, as a Function of Temperature and Pressure J. Mineralogica Magazine 2010 74 507-519
- XuYŞ PoeBŢ ShanklandŢJ et al Electrical Conductivity of Olivine Wadskyie and Ringwoodite under Uppermantle Conditions J. [17] Science 1998 280 (5368): 1415-1418
- DaiLD Karato S Electrical Conductivity of Pyrope rich Gametat High Temperature and High Pressure J. Physics of the Earth and Planetary [18] Interior 2009 176 83-88
- Barsoukov E Macdonald J R Impedance Spectroscopy Theory Experiment and Applications M. Second Edition, Wiley Interscience [19] Hoboken N. J. 2005 17-89.
- Roberts JJ Tyburczy JA mpedance Spectroscopy of Single and Polycrystalline Olivine Evidence for Grain Boundary Transport J. Physics [20] and Chemistry of Minerals 1993 20, 19-26.
- $Sata swatV \c K Singh \c K, Saxena \c N \c S et al Composition \\Dependence of the Electrical Conductivity of Se_{85-x} Te_{15} Sb_x (x=2~4~6~8~and~10)$ [21] Glass at Room Temperature J. Current Applied Physics 2006 6 14-18.
- $Yoshiasa \ A \ Ohtaka \ Q \ Sakamoto \ D \ eta \ I \ Pressure and \ Compositional \ D \ ependence \ of E \ lectric \ Conductivity \ in \ the \ (Mg_{1-x}Fe_x)_{1-\delta}O(x=0\ 01-0)$ [22] 40) Solid solution J. Solid State Ionics 2009 180 501-505
- [23] Maury R Conductibilité Electrifue des Tectonosilicates II Méthode et Résultats Experimentaux J. Bulletin de la Société Francaise de Mire ra logie et de Crista llograph je 1968 , a 91, 267-278
- Maury R Conductibilité Electrique des Tectonosilicates II Discussion des Résultats Extérimentaux J. Bulletin de la Socié é Francaise de [24] Mine na logie et de Crista llographie 1968 b 91: 355-366
- NiH KepplerH Electrical Conductivity of Albite Melts at High Pressures Q. ACU FallMeeting Abstracts 2009 MR43A-1867 [25]
- Dai L LiH HuH et al Novel Techn fue to Control Oxygen Fugacity during High pressure Measurements of Grain Boundary Conductivities of [26] Rocks J. Review of Scientific Instruments 2009 80 033903 doi 10 1063/1. 3097882
- [27] 田 莳. 材料物理性能 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2004. 55

Tian S Material Physical Property M. First Edition Beijing Beihang University Press 2004 55(in Chinese).

- 张 娜,李木森,张元培,等.硼含量对含硼金刚石单晶电学性能的影响[j.人工晶体学报,2010 39(2);295-298 303. [28] Zhang N LiM S Zhang Y P et al Influence of Boron Concentration on Electrical Properties of Boron_doped Diamond Single Cristal J. Journal of Synthetic Crystals 2010 39(2): 295-298 303(in Chinese).
- [29] 潘兆橹. 晶体学及矿物学 [M]. 第三版, 北京: 地质出版社, 1993, 190 Pan Z L. Crysta log raphy and Mineralogy M. Third Edition Beijing Geology Press 1993, 190(in Chinese).

(上接第 278页)

- XiaH HashimotoH KuniedaM et al Measurement of Energy Distribution in Continuous EDM Process J. Journal Japan Society for Precision [9] Engineering 1996 62(8): 1141-1145
- 刘加富.线锯切割单晶硅的应力场和损伤层研究[D].济南:山东大学硕士学位论文,2005 [10]
- 陆纪培. 电火花加工过程中的脉冲利用率 []. 电子工艺技术, 1982 11 30-34 [11]