

0.5 ~ 1.5 GPa 下石膏脱水过程动态监测^{*}

——电 导 率 法

朱茂旭¹ 谢鸿森¹ 郭捷¹ 白武明² 许祖鸣¹ 张月明¹

1. (中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)
2. (中国科学院地质与地球物理研究所 北京 100101)

提 要 在 0.5 ~ 1.5 GPa, 160 ~ 255 °C 条件下动态监测了石膏脱水过程中电导率随时间的变化。实验结果表明, 脱水过程中电导率随时间的变化分两个阶段: 第一阶段电导率随时间的变化速率可间接地反映脱水反应的速率; 第二阶段反映了流体中溶解离子的增多。相角随时间的变化可动态反映释放的水在矿物颗粒边缘的存在及连通性。电导率法是适用于含水矿物脱水过程动态监测及脱水过程中水的分布、迁移等动力学过程就位研究的有效方法。

键 词 石膏 脱水过程 电导率 动态监测

地球内部含水矿物的脱水作用控制着许多地球动力学过程, 如地壳和地幔中的传导及高导层的形成、俯冲带的岩浆作用等。释放的水还可改变周围流体的化学组成和氧化状态等。对一些矿物脱水过程的研究可更深入地了解水对地球动力学过程的影响, 因此, 在高温高压下就位研究一些矿物的脱水过程就显得十分必要。前人对矿物脱水过程的就位研究有两种方法: 一种是热重量分析法^[1, 2], 这种方法是在常压高温且开放体系中进行的; 另一种是电化学方法^[3], 这种方法也是在常压高温下进行的, 且一般只适用于含变价元素的矿物。实验研究表明^[4, 5], 高温高压下电导率对实验体系中水的存在, 水的含量及水的连通性都相当敏感。因此本文提出了一种新方法, 即在高温高压下利用电导率的就位测量来研究矿物的脱水过程。考虑到前人的含水矿物的电导率测量实验都是在开放体系中完成的^[4, 5], 且存在两个缺点: 一个是脱水过程中自由水的渗透导致漏电; 另一个是随实验的进行, 水的丢失会引起电

导率下降, 这都不利于脱水过程的动态监测, 本实验均在封闭体系中进行。

1 样品准备及实验过程

目前, 在高温高压下绝缘性能和封水性能好的材料是聚四氟乙烯, 然而, 聚四氟乙烯与水接触而不发生炭化的最高温度约为 500 °C。因此本实验选用脱水温度较低的石膏(CaSO₄ · 2H₂O)这一简单体系在 0.5 ~ 1.5 GPa 下就位研究脱水过程与电导率的关系。

实验在 YJ-3000 吨型压力机上完成。样品组装见图 1, 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)和堵头都焙烧到 500 °C。实验用的石膏先研磨成粉末, 粒度小于 80 目, 在 80 ~ 100 °C 下烘烤 6h 以上以除去吸附水, 然后装入长 13mm, 内径为 5.5mm, 外径为 11.5mm 的聚四氟乙烯管中, 两头用截面直径为 5.5mm 的铜帽封住, 铜帽同时也用作电极和起均热作用。实验的压力误差为 ±0.01GPa, 温度用 NiCr-NiAl 热电偶监测, 热电偶紧靠聚四氟乙烯管, 温度误差为 ±5 °C。加热器为两层不锈钢片。实验采用恒压升温法, 为减少 0 时脱水误差, 本实验采用快速升温法, 在实验温度范围内升温时间均为 25s。升温时间完后, 等 30s 后开始用 ZL5 型 LCR 测量仪

ISSN 1000-4734 1998 年 12 月收稿 1999 年 3 月改回
第一作者简介 朱茂旭 1967 年 9 月生 博士 从事实验地球化学研究

* 国家自然科学基金(批准号: 49904005)和中国科学院高温高压地球动力学开放研究实验室联合资助

(频率范围为 $12 \sim 10^5 \text{ Hz}$) 同时测量模 $|Z|$ 和相角 θ 。单个实验都是在恒压恒温 (高于脱水温度) 下瞬时记录模 $|Z|$ 和相角 θ 随时间的变化, 记录的时间间隔为 $15 \text{ s} \sim 5 \text{ min}$ 不等。根据阻抗谱原理^[6], 电导率对频率具有依赖性, 为便于研究脱水过程中颗粒边缘释放的结构水对电导率的影响

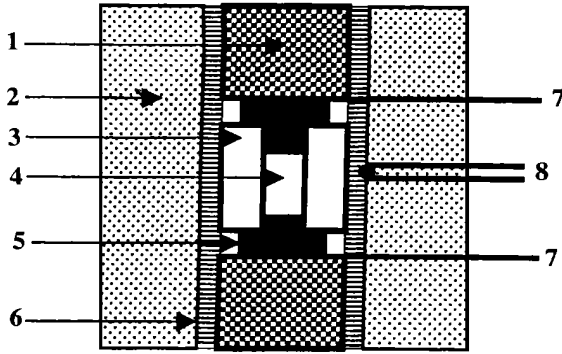


图 1 样品组装图

Fig. 1. Sketch showing the sample loading.

1. 焙烧到 500°C 的叶蜡石堵头
2. 传压介质
3. 聚四氟乙烯
4. 样品室
5. 铜帽(电极)
6. 加热器
7. 引线
8. 热电偶

2 实验结果及讨论

在 0.5 , 1.0 和 1.5 GPa 三个压力下, 每个压力下 $3 \sim 4$ 个温度点共进行了 10 次实验。图 2 为 1.0 GPa , 175 , 200 和 220°C 下电导率随时间变化的关系; 图 3 为相同条件下的相角随时间变化的关系。实验结果表明, 所有压力下石膏脱水过程中电导率随时间的变化可分为两阶段, 第一阶段 (图 2 中较陡部分) 电导率随时间急剧增加, 在这个过程中电导率比常温下增加了约 5 个数量级; 第二阶段 (图 2 中较缓部分) 电导率随时间缓慢增加, 增加量小于 0.5 个数量级。在不同的温度下, 第一阶段电导率随时间增加的速率不同, 温度较高时电导率增加的速率大于较低温度时, 电导率的增加主要由第一阶段决定。第一阶段电导率急剧增加主要与水含量及连通度密切相关。在脱水作用初期, 体系的电导率对水含量及连通度相当敏感, 随着结构水的不断释放及连通度的增加, 电导率迅速增大。因此, 第一阶段脱水过程中电导率增加的速率可间接地反映脱水反应的速率。脱水作用达到一定程度后, 整个体系形成了一高导电网络, 电导率对水的含量及连通度已不再敏感。第二阶段电导率的缓慢增加可能与自由水中溶解

及水的分布和迁移随时间的变化, 在加热前预先选定相角最接近 0 时的频率, 在固定频率下记录模和相角。电导率 σ 的计算公式为 $\sigma = (d/s) (\cos\theta/|Z|)$, d/s 为几何因子 (d 为聚四氟乙烯管长度, s 为电极截面积, d 为不同压力下通过位移计校正的数据, s 为实验后测得数据)。

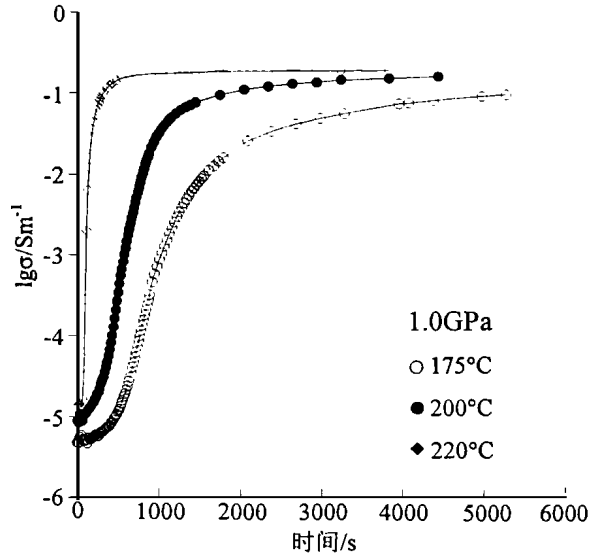


图 2 1.0 GPa 下石膏脱水过程中 $\text{Lg}\sigma$ -时间关系

Fig. 2. $\text{Lg}\sigma$ - t relationship during the process of gypsum dehydration at 1.0 GPa .

的离子浓度不断增大有关, 因为离子浓度增大, 电导率增大^[7]。从图 2 可看出, 经过足够长时间, 较高温度下脱水的最终电导率值稍高于较低温度下的最终电导率值, 这主要是反映了温度对体系中水的电导率影响的结果^[8]。相角随时间先变大, 达到一最大值后又逐渐变小, 最后接近 0 (图 3)。

与部分熔融相似^[9], 矿物脱水过程的电导率与时间的依赖性可用来指示流体的迁移动力学过程。含水矿物释放的水在矿物中的分布可分为两大类: 一类为沿颗粒边缘连通的高导电网络, 另一类为孤立的液囊。这两种类型以不同的方式控制着含水体系中矿物的电导性质。在电场作用下, 孤立液囊的基本特征为电容, 在与电场垂直的固液界面上积累离子电荷并产生极化作用^[10]。极化程度的大小可间接反映孤立液囊的大小和总的体积份数。这些电荷可部分通过固相流过, 但大部分则要通过颗粒边缘的流体才能流动。无论是相互连通的网络, 还是孤立的液囊都对交流电导率的增加有贡献^[11, 12]。

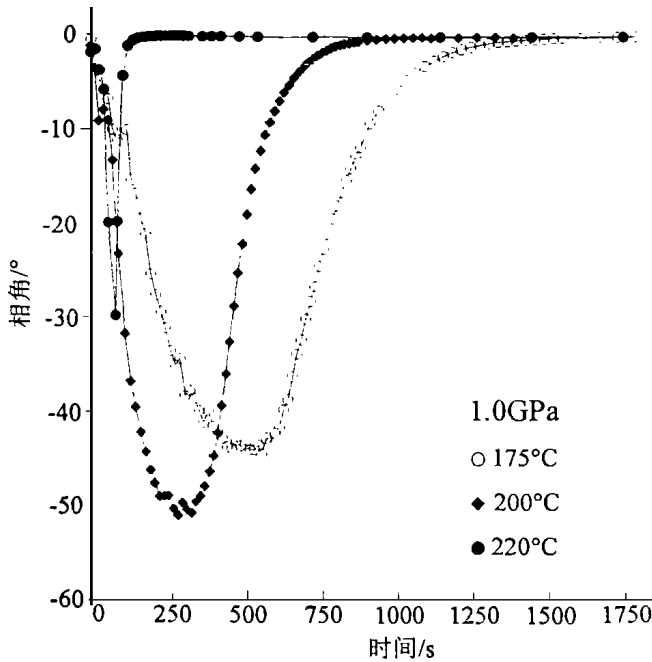


图 3 1.0GPa 下石膏脱水过程中相角-时间关系

Fig. 3. Phase angle-t relationship during the process of gypsum dehydration at 1.0 GPa.

相角随时间的变化可反映孤立液囊在电场中的极化程度和连通性。在开始脱水时,释放的少量的水主要呈孤立的小液囊。在电场作用下,垂直于电场的固液界面积累的离子电荷少,极化程度低,因此相角较小。随着脱水作用的进行,孤立液囊体积增大,数量增多,离子电荷在固液界面积累的电荷增多,极化程度增加,因此相角变大。当孤立液囊体积增大到一定程度后自由水开始沿颗粒边缘部分连通,固液界面积累的电荷沿部分连

通流体分散,极化程度变小,相角也逐渐变小,最后自由水在矿物颗粒边缘形成完全连通的高导电性网络,极化作用接近消失,相角接近于 0(图 3),此时,电导率和相角对整个频率都没有了依赖性,这种特征已在 Duba 等^[13,14]研究矿物颗粒表面石墨连通性的实验中得到了证明。因此,电导率测量中,相角可用来反映矿物颗粒边缘流体的分布和连通性。实验结果表明,不同温度下脱水,相角的变化速率不同。在较高温度下脱水速率增大,相角达到最大值的时间变短(图 3)。由此可见,相角最大值点也代表极化程度和孤立液囊体积分数最大值点。值得注意的是图 3 中 220℃时相角最大值可能因为记录的时间间隔不够短而不代表真实最大值。

通过以上实验,我们可以得到以下几点认识:① 恒温恒压条件下,封闭体系中石膏脱水过程中电导率随时间变化可分为两个阶段。第一阶段电导率随时间急剧增加,第二阶段电导率随时间缓慢增加。② 第一阶段中电导率增加的速率间接地反映了脱水反应的速率,温度越高,脱水速率越大;第二阶段电导率的变化反映了水体系中溶解离子的增多。③ 相角随时间的变化可反映脱水过程中自由水存在、分布及连通性。④ 高温高压下电导率就位测定法是就位研究含水矿物脱水过程的一种有效方法。

参 考 文 献

- Line C M B, Putnis A and Putnis C, *et al.* The dehydration kinetics and microtexture of analcime from two parageneses. *Am. Miner.*, 1995, 80: 268~279
- Bose K and Ganguly J. Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc. *Am. Miner.*, 1994, 79: 692~699
- Dorothee J M B and Ulmer G C. Dynamic tracking of mica breakdown reactions with electrochemical measurements. *Phys. Chem. Minerals*, 1995, 22: 507~510
- Popp T and Kern H. Thermal dehydration reactions characterized by combined measurements of electrical conductivity and elastic wave velocities. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, 120: 43~57
- 宋茂双, 谢鸿森, 郑海飞, 等. 1~5GPa 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
- Macdonald J R and Johnson W B. Fundamentals of impedance spectroscopy (In: Macdonald J R (ed), *Impedance Spectroscopy*). New York: Wiley & Sons, 1987, 1~26
- Nesbitt B. Electrical resistivities of crustal fluids. *J. Geophys. Res.*, 1993, 98(B3): 4301~4310
- 郑海飞, 谢鸿森, 徐有生, 等. 0.21~4.18GPa 和 20~350℃下 H₂O 的电导率研究. *科学通报*, 1997, 42(9): 897~902
- Wanamaker B J and Duba A G. Electrical conductivity of polycrystalline olivine containing a silicate glass. *Geophys. Res. Lett.*, 1993, 20

(19); 2107 ~ 2110

- 10 Sato H and Ida Y. Low frequency electrical impedance of partially molten gabbro: The effect of melt geometry on electrical properties. *Tectonophysics*, 1984, 107: 105 ~ 134
- 11 Watanabe T and Kurita K. Simultaneous measurements of the compressional-wave velocity and the electrical conductivity in a partially molten material. *J. Phys. Earth*, 1994, 42: 69 ~ 87
- 12 Watanabe T and Kurita K. The relationship between electrical conductivity and melt fraction in a partially molten simple system: Archie's law behavior. *Physics. Earth Planet. Inter.*, 1993, 78: 9 ~ 17
- 13 Duba A G, Huenges E and Nover G, *et al.* Impedance of black shale from Munsterland 1 borehole: an anomalously good conductor? *Geophys. J.*, 1988, 94: 413 ~ 419
- 14 Duba A G. Grain boundary carbon can cause electrical conductivity anomalies (abstract). *EOS Trans AGU*, 73(43), Fall Meeting Suppl 1992, 143

DYNAMIC MONITORING OF GYPSUM DEHYDRATION PROCESS AT 0.5 ~ 1.5 GPa — ELECTRICAL CONDUCTIVITY METHOD

Zhu Maoxu¹ Xie Hongsen¹ Guo Jie¹ Bai Wuming² Xu Zuming¹ Zhang Yueming¹

1. (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

2. (Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract: Dehydration process of gypsum was monitored by measuring the variation of electrical conductivity with time dynamically at 0.5 ~ 1.5 GPa and 160 ~ 255 °C. The results showed that the variation of electrical conductivity with time during dehydration may involve two stages. The variation of electrical conductivity with time during the first stage can reflect indirectly the rates of dehydration reaction. Variations during the second stage reflect the increasing concentrations of the dissolved ions in fluids. Variations in phase angles with time can reflect dynamically the existence and connectivity of dehydrated free water. Electrical conductivity method can be used to monitor dynamically the dehydration process of hydrous minerals, and to study the distribution and migration kinetics of free water.

Key words: gypsum; dehydration process; electrical conductivity; dynamic monitoring