

高岭石的高温高压相图及其地学意义

龚自正^{a,b} 谢鸿森^a 经福谦^b 谭华^b 毕延^b

(a. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质实验室, 贵阳 550002)

(b. 中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 成都 523 信箱 610003)

摘要 用阻抗匹配法和 PZT 压电探针技术, 在 100GPa 的冲击压力范围内测量了初始密度分别为 1.375g/cm^3 和 2.001g/cm^3 两种孔隙度叙永石样品的 Hugoniot 状态方程。根据其 $p_H-\rho_H$ 线所给出的高温高压相变点, 用 Grüneisen 状态方程计算其相变点压力所对应的温度, 并结合常压下受热相变的温度值, 建立了“高岭石/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ”的温度-压力相平衡图。通过该相图与线性地热线的交点推断: 高岭石至少可在上地幔 50km 深处作为一种含水 (OH^-) 矿物而稳定存在; 或在俯冲板块中至少于 133km 深处作为一种含水 (OH^-) 泥质沉积物的过渡相而存在。

关键词 高岭石 冲击压缩 Hugoniot 方程 高温高压相图 上地幔 水
中图法分类号 O521.2 O522.2

1 引言

地球内部的流体(水、 CO_2 等)对壳幔演化、板块俯冲和板块碰撞等重大的地球动力学问题以及岩浆演化、矿床形成、深部地震等都具有十分重要的作用和影响, 因而成为当代地学研究的前沿和主题之一^[1]。一般说来, 地球内部的水主要以 OH^- 形式赋存于在地球深部稳定的含水矿物之中, 并在一定的温度压力环境下释放出来。近几年来, 大量的高温高压实验研究揭示, 有许多含水镁硅酸盐和名义上无水的矿物可在上地幔、过渡带、乃至下地幔的温压环境下作为含水矿物而稳定存在^[1], 这对人们认识地球内部的水提供了丰富的矿物学依据。然而, 迄今为止人们对含水铝硅酸盐的相关研究却开展得极少。本文以叙永石(一种多水高岭石)为对象, 在 0~100GPa 范围内通过对其冲击压缩线的实验测量, 研究其高温高压稳定性, 初步构制其高温高压相图, 并据此讨论其地学意义。

2 实验

样品材料采自四川省叙永县, 化学组成如表 1 所示。其 SiO_2 与 Al_2O_3 的理论摩尔比为 2:1, 与高岭石相同, 但因其分子结构中含有结晶水, 故水的含量比高岭石的高, 叙永石的主要粉晶谱线 d 值: 9.955(100)、4.434(68)、2.561(28)、2.490(27)、2.249(16), 表现出结晶较差的“10nm 多水高岭石”粉晶特征。

冲击加载实验在中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室的一级和二级轻气炮上进行。图1、图2是实验装置示意图。用轻气炮驱动飞片(弹丸), 使之达到几千米每秒的

• 中国工程物理研究院科学技术预研基金资助, 编号为 9401101。

龚自正: 男, 1964 年 12 月生, 博士。

1998-09-13 收到原稿, 1998-12-16 收到修改稿。

高速,然后与基板碰撞,实现对样品的冲击压缩。用压电探针技术^[2]测量样品中的冲击波速度,用阻抗匹配法^[2,3]确定样品的冲击压缩状态。在飞片/基板的对称碰撞条件下,只要已知飞片(基板)的 Hugoniot 参数,并测得飞片击靶速度和样品中的冲击波速度,则样品中的冲击压缩状态可完全确定。

实验中,飞片击靶速度由磁飞行体方法测量,样品中的冲击波速度 D 是由压电探针给出的冲击波通过样品前后两个界面的走时信号来计算。选用平均初始密度分别为 1.375g/cm^3 和 2.001g/cm^3 的两组样品进行冲击压缩实验。实验中飞片及基板材料选用 93W(4.2Ni·2.45Fe0.35CoW合金)和纯铝,它们的 Hugoniot 参数分别取自文献[4]和[5]。飞片的尺寸为 $\phi 35\text{mm} \times 2\text{mm}$,基板的尺寸为 $\phi 35\text{mm} \times 1.5\text{mm}$,样品的尺寸为 $\phi 18\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 。

表 1 叙永石的化学成分

Table 1 Chemical composition of halloysite sample

Oxides	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	Total
Mass fraction(%)	45.54	0.017	37.39	0.11	0.15	0.017	0.009	<0.0061	0.029	0.0024	0.012	16.31*	99.58

* It includes structural water(OH⁻) 10.67% and crystal molecularwater (H₂O) 5.64%, determined with TGA method.

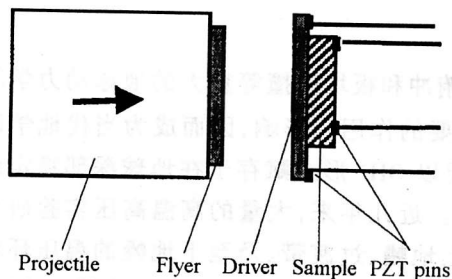


图 1 实验装置剖面图

Fig.1 Cross section of target assembly

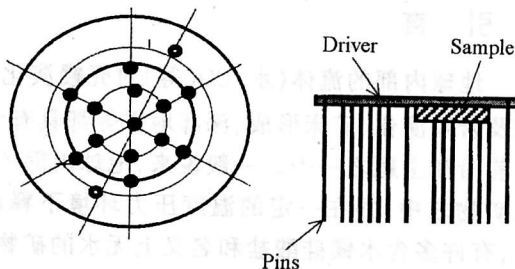


图 2 冲击波速度测量装置的压电探针布局图

Fig.2 Arrangement of PZT pins for shock wave velocity measurement

3 结果及讨论

3.1 冲击 Hugoniot 线

对两种不同初始密度的样品各进行了 8 发实验,样品的冲击波速度 D 和波后粒子速度 u 实验数据及其线性拟合见图 3,得到的冲击压力 p_H 和密度 ρ_H 的实验点及其拟合曲线见图 4。从图 3、图 4 并结合文献[6]的分析结果可以认为,在实验压力范围内两种初始密度样品的 Hugoniot 线各自呈现为如下不同的相区域:即低压相区(LPP: Low pressure phase)、高压相区(HPP: High pressure phase)和混合相区(MP: Mixed phase)。具体地讲,对初始密度 $\rho_0 = 1.375\text{g/cm}^3$ 的样品,低压相区压力范围为 $0 \sim 12.69\text{GPa}$,高压相区压力范围为 $22.90 \sim 46.64\text{GPa}$, $12.69 \sim 22.90\text{GPa}$ 压力之间则为混合相区;对初始密度 $\rho_0 = 2.001\text{g/cm}^3$ 的样品,低压相区压力范围为 $0 \sim 35.77\text{GPa}$, $35.77 \sim 95.48\text{GPa}$ 压力之间为混合相区(已含部分高压相区成分),而并无明显的高压相区出现^[6]。

在低压相区和高压相区,用最小二乘法对样品的冲击波速度 $D(\text{km/s})$ 和波后粒子速度 $u(\text{km/s})$ 数据分别进行线性拟合,得到相应的 $D-u$ 关系式

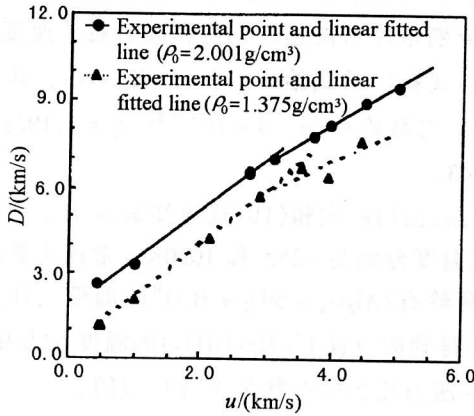


图 3 叙永石冲击波速度-粒子速度实验数据及其线性拟合

Fig.3 Shock velocity vs particle velocity and linear fits for halloysite

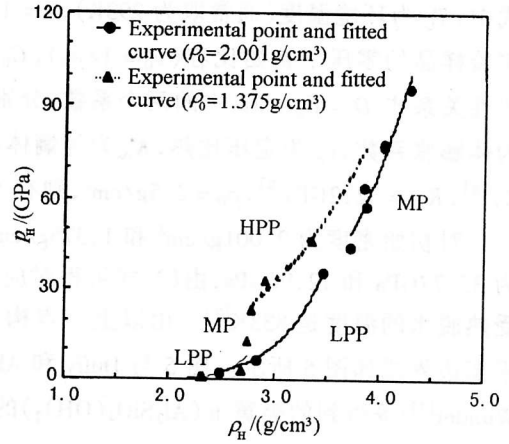


图 4 叙永石的压力(p_H)-密度(ρ_H)实验数据及其拟合曲线

Fig.4 Shock pressure(p_H) vs density(ρ_H) and their fits for halloysite

对密度 $\rho_0 = 2.001\text{g/cm}^3$ 的样品

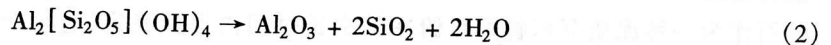
$$\begin{aligned} D &= 1.73 + 1.72u \quad (0 \leq u \leq 2.76) \\ D &= 2.69 + 1.37u \quad (3.12 \leq u \leq 5.02) \end{aligned} \tag{1a}$$

对密度 $\rho_0 = 1.375\text{g/cm}^3$ 的样品

$$\begin{aligned} D &= 0.24 + 1.89u \quad (0 \leq u \leq 2.15) \\ D &= 2.47 + 1.12u \quad (2.93 \leq u \leq 4.47) \end{aligned} \tag{1b}$$

3.2 高温高压相图

叙永石在压力-密度平面上的 Hugoniot 线所呈现的三个相区分别是以高岭石结构为主(含少量叙永石结构)的低压相区、高岭石与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 H_2O 混合物的混合相区和以莫来石为主要特征的高压相区^[6]。即叙永石在高温高压下先失去结晶水而转变为高岭石结构,然后高岭石在高温高压下脱去结构水(OH^-)。高岭石在高温高压下脱去结构水(OH^-)的反应可表示为^[6,7]



其中,由低压相区进入混合相区标志着高岭石在高温高压下脱去结构水的开始,也就是说低压相区和混合相区的分界线便是反应的相平衡边界线。建立“高岭石/ $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ ”的温度-压力相图的方法是:根据叙永石的 p_H - ρ_H 线所给出的低压相区和混合相区的相变点压力,用 Grüneisen 状态方程计算相变点压力所对应的温度,得到其高温高压相变点的温度、压力值。

假定 $\rho_0\gamma_0 = \rho\gamma$ (γ 为 Grüneisen 系数, ρ 为密度,下标“0”代表零压下的值),且定容比热 c_V 为常数时,冲击温度 T_H 可用下式计算^[3]

$$\begin{aligned} T_H &= T_0 \cdot \exp\left[\frac{\gamma_0}{v_0}(v_0 - v)\right] + \frac{\rho_0 C_0^2}{c_V} \exp\left[-\frac{\gamma_0}{v_0}(v_0 - v)\right] \cdot \\ &\int_{v_0}^v \left[\frac{-\lambda\eta^2}{(1-\lambda\eta)^3}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\gamma_0}{v_0}(v_0 - v)\right] dv \end{aligned} \tag{3}$$

式中: T_0 为环境温度(通常取为 293K), $\eta = 1 - v/v_0$, v 为 Hugoniot 线上的比容($v = 1/\rho$), v_0 为实验样品的零压下初始比容($v_0 = 1/\rho_0$), C_0 和 λ 分别是冲击波速度(D)和波后粒子速度(u)线性关系式 $D = C_0 + \lambda u$ 中的两个系数, 分别由 (1a) 式和 (1b) 式给出。 $\gamma_0 = \alpha K_{os}/\rho_0 c_p$, 其中 α 为体膨胀系数, c_p 为定压比热, K_{os} 为等熵体积模量。对高岭石, $\alpha \approx 4 \times 10^{-6}$ [8], $c_p = 1.193 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ [8], $K_{os} = 32.2 \text{ GPa}$ [9], $\rho_0 = 2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$, 则有 $\gamma_0 = 0.43$ 。

对初始密度为 $2.001 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $1.375 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的样品, 由 (1a) 式和 (1b) 式可知其脱水压力分别为 35.77 GPa 和 12.96 GPa , 由 (3) 式可得对应的脱水温度分别为 925 K 和 1020 K 。常压下高岭石受热脱水的温度是 833 K [7]。由以上三点构制的“高岭石/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ”的温度 - 压力平衡边界线如图 5 所示。图 5 与 Duffy 和 Ahrens[10] 得到的方镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 的温度压力相图、Wunder[11] 等得到的类黄玉($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$) 的温度 - 压力相图的形状是十分相似的。

3.3 讨论

一般说来, 地热梯度的最大值约为 $10^\circ\text{C}/\text{km}$ [12], 这一温度梯度对应于正常地幔中地表热流最大的地区; 地热梯度的最小值约为 $4^\circ\text{C}/\text{km}$ [12, 13], 这一温度梯度对应于较冷的俯冲板块中的值。对地热线作线性近似, $10^\circ\text{C}/\text{km}$ 和 $4^\circ\text{C}/\text{km}$ 线性地热线亦在图 5 中给出, 它们与“高岭石/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ”的温度 - 压力平衡相线的交点分别为 $(1.7 \text{ GPa}, 880 \text{ K})$ 和 $(4.5 \text{ GPa}, 940 \text{ K})$ 。这两个交点的温度压力值分别与地球深部约 50 km 处和 133 km 处所对应的温度压力值相当。据此, 可作如下推断: (1) 高岭石可在上地幔约 50 km 深处保持稳定, 是该深度以上稳定的含水(OH^-) 矿物之一; (2) 高岭石作为一种泥质沉积物可在俯冲带中长时间保持稳定, 直至俯冲带进入上地幔约 133 km 深处, 它才发生脱水分解将水释放出来, 高岭石是俯冲板块内物质交换和相互作用过程中的中间过渡矿物相之一。

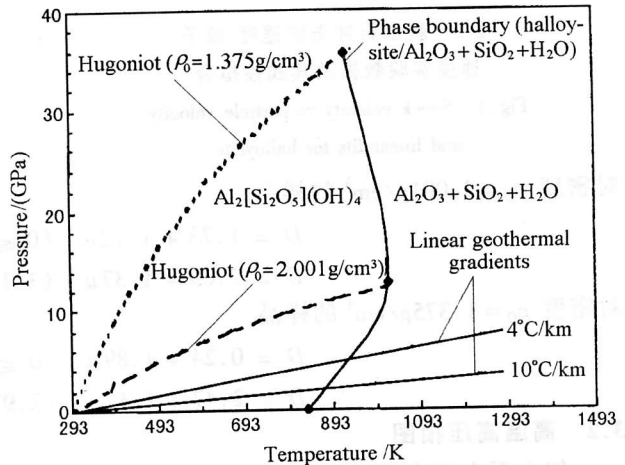


图 5 “高岭石/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ”的温度 - 压力相图及与地热线的比较

Fig. 5 Comparison of the calculated phase diagram for halloysite with linear geothermal gradients

直至俯冲带进入上地幔约 133 km 深处, 它才发生脱水分解将水释放出来, 高岭石是俯冲板块内物质交换和相互作用过程中的中间过渡矿物相之一。

参 考 文 献

- 1 谢鸿森, 等. 地球深部物质科学导论. 北京: 科学出版社, 1997. 215 ~ 244
- 2 龚自正. 冲击压缩下化合物脱挥发分的研究: [博士论文]. 北京: 北京理工大学, 1996
- 3 经福谦, 等. 实验物态方程导引. 北京: 科学出版社, 1986
- 4 王金贵, 施卫丰. 高压物理学报, 1995, 9(3): 195 ~ 201
- 5 Ahrens T J. Mineral Physics and Crystallography: a Handbook of Physical Constants. Washington: AGU, 1995
- 6 龚自正, 谭 华, 经福谦, 等. 科学通报, 1998, 43(11): 1215 ~ 1219
- 7 杨雅秀, 张乃娴, 等. 中国粘土矿物. 北京: 地质出版社, 1994. 50 ~ 51

- 8 林传仙, 白志华, 张哲儒. 化合物及其相关矿物热力学数据手册. 北京: 科学出版社, 1986. 244
- 9 Gong Zizheng, Tan Hua, Jing Fuqian, et al. *J Geophys Res*(to be published)
- 10 Duffy T S, Ahrens T J. *J Geophys Res*, 1991, 96(B9): 14319 ~ 14330
- 11 Wunder B, Rubie D C, et al. *American Mineralogist*, 1993, 78: 285 ~ 297
- 12 Ahrens T J. *Nature*, 1989, 342: 122 ~ 123
- 13 Peacock S M. *Tectonics*, 1990, 9: 1197 ~ 1211

PHASE DIAGRAM OF HALLOYSITE UNDER HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE AND ITS GEOPHYSICAL IMPLICATIONS

Gong Zizheng^{1,2}, Xie Hongsen¹, Jing Fuqian², Tan Hua², Bi Yan²

(1. *Material Laboratory of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 91, Guiyang 550002*)

(2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, P. O. Box 523, Chengdu 610003*)

ABSTRACT Hugoniot measurements for halloysite with two different initial densities have been performed at the shock pressures up to about 100GPa. Three distinct regions appear along their Hugoniot. For the samples of $\rho_0 = 1.375\text{g/cm}^3$, a low-pressure phase(LPP) exists within the shock pressure up to about 12.69GPa, a mixed phase region(MP) begins at 12.69GPa and ends at about 22.90GPa, and then a high-pressure phase(HPP) occurs at shock pressures between 22.90GPa and 46.64GPa. The fitted linear $D-u$ relations of its LPP and HPP can be expressed respectively as $D = 0.24 + 1.89u$ and $D = 2.47 + 1.12u$, D is the shock wave velocity and u the particle velocity(km/s). For the samples with $\rho_0 = 2.001\text{g/cm}^3$, the pressure ranges of its LPP, MP are covering 0 ~ 35.77GPa, 35.77 ~ 95.48GPa, respectively, and no HPP obviously shows on its Hugoniot. The fitted linear $D-u$ relations of its LPP and MP are $D = 1.73 + 1.72u$ and $D = 2.69 + 1.37u$, respectively. $p-T$ phase boundary is determined approximately by the Mie-Grüneison equation of state using the present parameters. It is compared with the linear geothermal lines of 10°C/km and 4°C/km , and suggested that halloysite may be stable at depth about 50km in upper mantle or as a transient phase in subducting slabs at depth of about 133km.

KEY WORDS kaolinite, shock compression, Hugoniot EOS, phase diagram, upper mantle, water.