

铁含量对滑石脱水动力学的影响及其地质意义

张瑞鑫, 易 丽, 刘 红, 杨思宇

ZHANG Ruixin, YI Li, LIU Hong, YANG Siyu

中国地震局地震预测研究所, 北京 100036

Institute of Earthquake Science, China Earthquake Administration, Beijing 100036, China

摘要:在常压下研究了2种不同铁含量滑石的原位X射线衍射高温脱水反应。选取粒径2~5 μm的2种不同铁含量的滑石样品,在常压、空气氛围下进行了同步辐射原位X射线衍射脱水实验。实验结果表明,铁含量高的滑石脱水温度明显偏低,2个滑石样品在常压下发生明显脱水反应的温度相差达127℃以上。滑石在常压下的脱水动力机制为随机成核和生长机制,符合Avrami方程。将实验数据拟合Avrami方程得出: $n=1.669$ 。由实验结果可以推测,不同铁含量的滑石脱水深度可能有几十到上百千米的差别,研究铁含量与滑石脱水动力相关性对于了解俯冲带浅-中源地震的成因机制具有重要意义。

关键词:滑石;脱水;铁含量;原位;XRD;地震

中图分类号:P578.958 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2017)06-1051-05

Zhang R X, Yi L, Liu H, Yang S Y. The effect of iron content on the kinetics of talc dehydration and its geological significance. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(6):1051-1055

Abstract: The effect of iron content on the kinetics of talc dehydration was studied with talc of different iron values using in-situ synchrotron X-ray diffraction (XRD). The sample particle size is 2~5 μm. The air atmosphere synchrotron radiation in situ XRD dehydration experiment was carried out under atmospheric pressure. High content of iron obviously resulted in lower dehydration temperature. The difference of the dehydration temperature of two samples was above 127℃. The dehydration of talc followed random nucleation and growth mechanism, and fitted Avrami equation, with n being 1.669. The results suggest that the dehydration of different iron values of talc may occur at the different depths around hundreds of kilometers, so the study was significant to the understanding of the genetic mechanism of earthquakes in the subduction zone.

Key words: talc; dehydration; iron content; in-situ; XRD; earthquake

在地球内部的地球化学和地球动力学过程中,含水矿物都参与其中。俯冲带中橄榄岩水化可形成滑石、蛇纹石等低摩擦系数的矿物。大量研究证明,蛇纹石、滑石等含水矿物的脱水可以诱发地震。俯冲带中的中源地震表现出明显的双地震带^[1],双地震带在波速结构上表现为明显的低速带,地震波低速带和板块缓慢俯冲滑动的区域一致^[2-3]。

人们用蛇纹石解释低速带的成因,但不能解释全部现象。滑石是俯冲带中常见的超镁铁质含水矿物,由于它的分解比蛇纹石的分解需要更高的温度和压力,可以解释蛇纹石无法解释的低速带成因^[4]。这对于研究发生在温度、压力条件远超过蛇纹石稳定区的地震有一定意义。

滑石是一种三八面体层状镁硅酸盐矿物,约含

收稿日期:2016-12-20;修订日期:2017-04-28

资助项目:国家自然科学基金项目《俯冲带含水矿物脱水动力学实验研究》(批准号:41373060)、川滇国家地震预报实验场专项《实验场区水化典型异常机理探索》(编号:20150112)和中国地震局地震预测研究所基本科研业务费专项《俯冲带含水矿物脱水速率实验研究》(编号:2014IES0407)、《(Mg,Fe)SiO₃钙钛矿的相稳定性研究》(编号:2012IES0408)

作者简介:张瑞鑫(1990-),男,在读硕士生,从事含水矿物脱水动力学研究。E-mail:714895277@qq.com

通讯作者:易丽(1974-),女,博士,副研究员,从事地震前兆机理研究。E-mail:hnyili@126.com

5%的水。其存在的温压范围很广,从地表到榴辉岩相都有,在各种断层条件下都有潜在的重要意义^[5]。滑石在800℃、1~2GPa条件下很稳定,含有滑石的岩石可以在2~5GPa(60~150km)条件下稳定存在^[5-6]。滑石脱水产生顽火辉石、石英和水,脱水释放出的水会影响俯冲带中矿物的物理化学性质。有关滑石脱水动力学的研究多以热重手段为主,仅有少量原位X射线粉末衍射研究,但未涉及铁含量的影响。铁含量对矿物脱水和流变性有较大的影响,研究铁含量对滑石脱水动力学的影响,对于了解俯冲带浅-中源地震的成因机制具有重要意义。

1 实验方法

本文采用2种天然高纯度滑石作为实验样品,人工研磨后,用沉降法选取2~5 μm的粉晶作为原位X射线衍射(XRD)实验样品,滑石成分见表1。

实验在上海光源同步辐射中心的BL14B1线站进行,光强18keV,波长0.68870 Å,每21s采谱1张。实验数据通过Fit2d、Origin软件处理。实验加热装置如图1所示,将2~5 μm的滑石粉晶置于氧化铝单晶管中,热电偶伸入氧化铝单晶管中紧靠样品,两端用石英毛密封,实验体系为开放体系。温控误差为2℃,热电偶测量误差为0.1℃。

实验过程如下:1号滑石从室温(25℃)开始,以70℃/min的升温速率升温到700℃,再以10℃/min的升温速率升温到915℃,然后恒温;2号滑石从室温(25℃)开始,以70℃/min的速率升至915℃,然后恒温。

2 实验结果与讨论

实验过程中,1号滑石加温到915℃后,在恒温过程中发生明显相变。随时间增加,滑石的特征峰减弱(4.16686°(2θ)、8.60278°(2θ)、12.52965°(2θ)),相对地,顽火辉石(12.4133(2θ)、13.56228(2θ))和石英(15.72933(2θ))的特征峰出现,并缓慢

增强,表明1号滑石在加温到915℃后,恒温约20min才充分发生脱水反应。而铁含量高的2号滑石在升温过程中就发生了充分的脱水反应,通过实时的XRD图谱观测到,在788℃时发生了明显相变。据此可以判断,这2个滑石样品在常压下发生明显脱水温度相差达127℃以上。具体反应过程见图2、图3、图4。

铁含量的升高大幅度降低了滑石的脱水温度。Fe²⁺与OH⁻化学键比Mg²⁺与OH⁻化学键断裂所需的能量低可能是导致铁含量升高引起滑石脱水温度降低的原因之一。铁作为催化剂参与反应也可能是导致脱水温度降低的原因之一,但具体反应机制还有待进一步研究。

众多研究^[7-10]表明,常压下滑石脱水分解可形成石英和顽火辉石,其热分解反应式如下:



在图2、图3、和图5的脱水反应过程中,可以观察到滑石和顽火辉石间的拓扑关系。

滑石脱水的分子模型机制主要有2种,第一种是质子迁移机制,第二种是OH-OH成对脱水机制^[9-12]。2种机制可以分别概括为:



从图5可以看出,XRD图谱中滑石和顽火辉石的图谱是重叠的,滑石的特征峰强度逐渐减弱,顽火辉石特征峰强度逐渐增强。这表明,滑石和顽火辉石具有拓扑关系,即滑石反应的同时有顽火辉石的生成,滑石的消失和顽火辉石的生成是连续渐变的过程,表明质子迁移的机制在滑石的脱水反应中存在。

根据前人研究^[7,13-14],滑石在830℃开始脱水。反应遵循经典Avrami方程^[11,15-16]。

$$\text{Avrami方程: } \alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4)$$

$$\alpha \text{ 定义为: } \alpha = 1 - \frac{I_t}{I_0}$$

表1 滑石的组成成分

Table 1 The composition of two kinds of talc

编号												%	
	SiO ₂	TiO ₂	FeO	MgO	CaO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	LOI	总计	
1	62.35	0.01	0.50	31.31	0.08	0.05	0.01	0.10	0.08	0.04	5.74	100.20	
2	63.269	0.012	2.532	29.650	0.023	0.039	0.069	0.055	0.050			95.714	

注:1号滑石为X射线荧光分析结果;2号滑石为电子探针分析结果

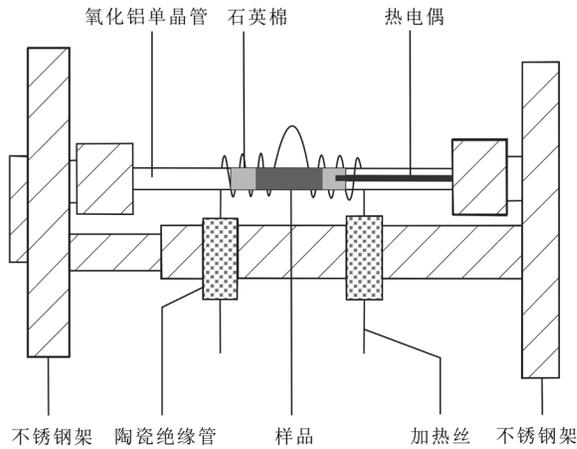


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 The sample assembly of dehydration experiment

I_0 为初始峰的强度; I_t 为反应 t 时刻峰的强度; N 为反应级数; k 为反应速率。

Avrami 方程可变形为:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = n \ln t + \ln k \quad (5)$$

实验过程中反应物和产物的变化如图 2 所示。在 915℃, 随时间的增加, 滑石的特征峰减弱, 相应地, 顽火辉石的特征峰出现, 并不断加强, 表明滑石的脱水反应属于随机成核生长机制。 k 、 n 是有关结晶机制的常数, 与时间和成核生长过程有关, 因此, 这 2 个动力学参数能让人们直观地认识动力学机制。本文用 1 号滑石最强的特征峰的 $4.16686^\circ(2\theta)$

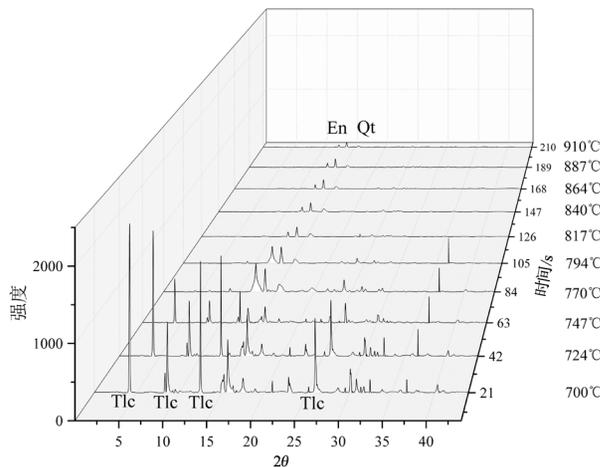


图 3 2 号滑石脱水反应 XRD 图谱(700~910℃)

Fig. 3 The XRD spectrum of No. 2 talc dehydration
Tlc—滑石; En—顽火辉石; Qt—石英

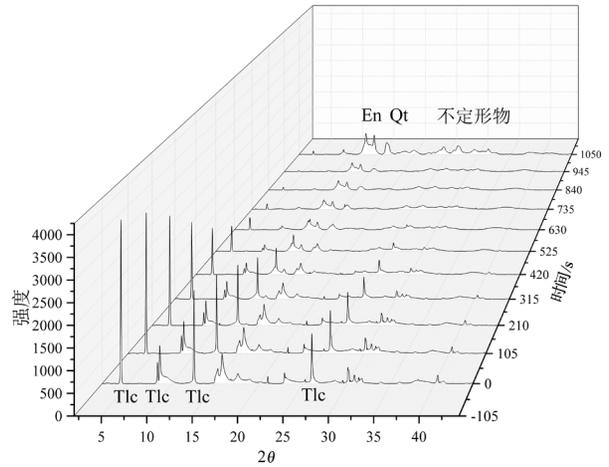


图 2 1 号滑石脱水反应 XRD 图谱(915℃恒温)

Fig. 2 The XRD spectrum of No 1 talc dehydration
Tlc—滑石; En—顽火辉石; Qt—石英

分析, 计算 Avrami 方程得出: $n=1.669, \ln k=-9.957, k=4.740E-05$ 。Bose 等^[7]在等温条件下对 10~15 μm 的滑石进行了研究, 认为滑石的分解过程为二级反应。这一结果与本次研究结论一致, 滑石脱水反应是随机成核生长机制。

Wang 等^[13]的结果 $n=0.4\sim 0.8$, 与本次实验的结果有差异, 可能是由于实验条件的不同所致。其实实验条件为真空条件, 气压、空气组分的不同可能是导致实验结果不同的原因。

滑石是非常典型的低摩擦系数矿物, 对断层有很弱的弱化作用, 可诱发地震^[17]。水的存在使相变过程变强^[18], 滑石的脱水加剧断层的弱化, 使孔隙压力升高, 更容易发生地震破裂。Chollet 等^[8]的研究表明, 滑石的脱水速率受水的扩散速度控制, 并计算出流体释放速率最小值在 $10^{-4}\sim 9\times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ fluid m}^{-3} \text{ rock s}^{-1}$ 范围内, 能够引起岩石破裂。大量研究证明, 蛇纹石、滑石等含水矿物的脱水可以诱发地震。本次实验研究证明, 铁含量的升高会大大降低滑石的脱水温度。滑石存在于冷俯冲板块中, 其地温梯度为 $5^\circ\text{C}/\text{km}$ ^[19-20], 实验中 2 种滑石的 FeO 含量差为 2%, 而脱水温度相差 127℃ 以上。天然滑石的 FeO 含量可达 35.85%^[21]。由本次实验可以推断, 不同铁含量的滑石脱水深度可能有几十到上百千米的差别。相关研究证明, 铁含量的增加会降低岩石强度^[22]。所以, 铁含量会对俯冲带中滑石等含水矿物脱水反应发生的深度和范

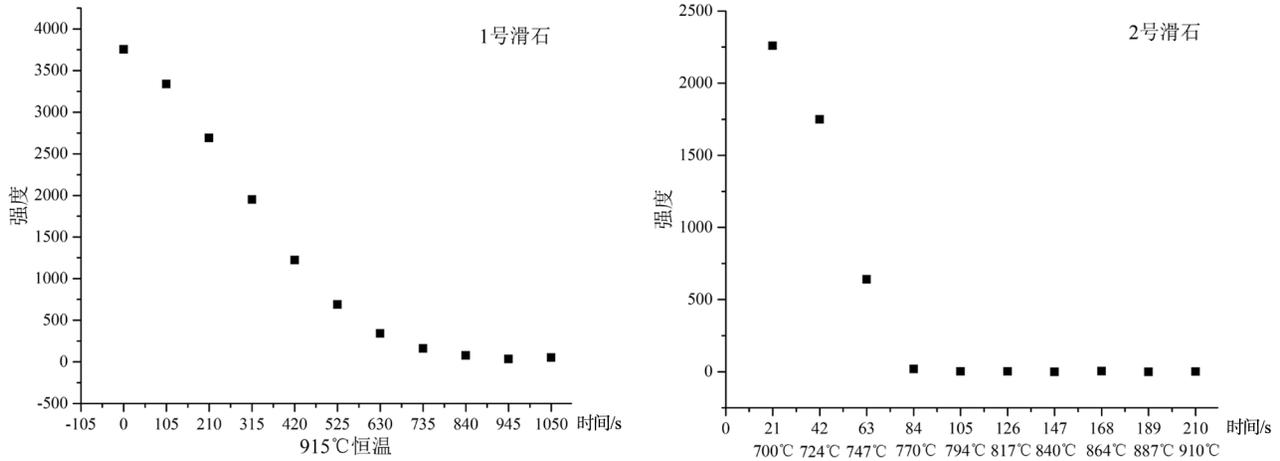


图4 1号、2号滑石最强衍射峰强度在脱水反应期间的变化(2θ=4.16686°)

Fig. 4 The change of the strongest diffraction peaks of No. 1 and No. 2 talc dehydration

围产生重大影响,这对了解俯冲带中浅-中源地震的成因机制具有重要意义。

3 结论

(1)铁含量的升高会明显降低滑石的脱水温度。铁含量对俯冲带中滑石的脱水反应发生的深度和范围产生重大影响,对浅-中源地震的产生和分布也产生重要影响。

(2)滑石在常压下脱水动力机制为随机成核和

生长机制,符合Avrami方程, n=1.669。滑石脱水的分子模型机制为质子迁移。

致谢:感谢中国科学院上海应用物理研究所文闻老师在X射线衍射实验过程中给予的巨大帮助。

参考文献

- [1]余日东, 金振民. 蛇纹石脱水与大洋俯冲带中源地震(70~300km)的关系[J]. 地学前缘, 2006, 13(2):191-204.
- [2]Larson K M, Kostoglodov V, Miyazaki S, et al. The 2006 aseismic slow slip event in Guerrero, Mexico: New results from GPS[J]. Geo-

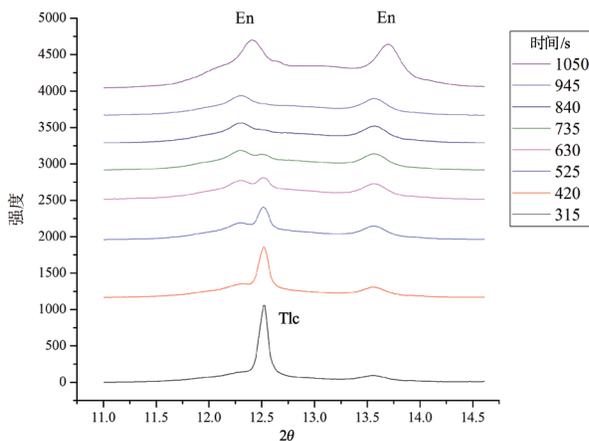


图5 1号滑石脱水反应中滑石和顽火辉石的XRD图谱(915°C恒温)

Fig. 5 The XRD spectra of talc and enstatite in No. 1 talc dehydration
Tlc—滑石; En—顽火辉石

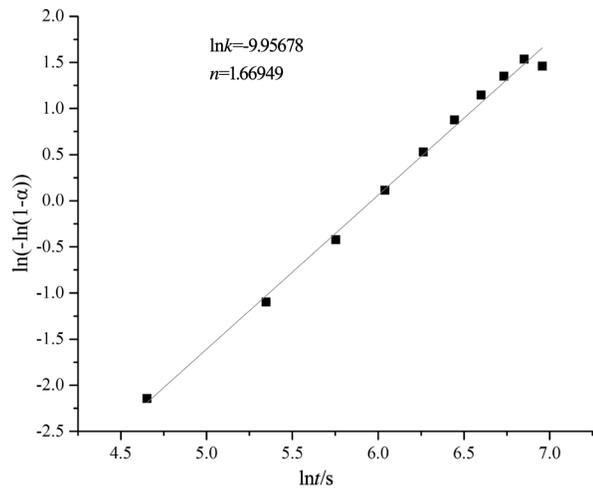


图6 1号滑石2θ=4.16686°拟合的Avrami方程
Fig. 6 The fitting Avrami equation with No. 1 talc

- physical Research Letters, 2007, 34(13):256–260.
- [3] Song T R, Helmberger D V, Brudzinski M R, et al. Subducting slab ultra-slow velocity layer coincident with silent earthquakes in southern Mexico[J]. Science, 2009, 324(5926):502–6.
- [4] Kim Y, Clayton R W, Jackson J M. Geometry and seismic properties of the subducting Cocos plate in central Mexico[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2010, 115(B6):258–273.
- [5] Moore D E, Lockner D A. Talc friction in the temperature range 25°–400° C: Relevance for Fault-Zone Weakening[J]. Tectonophysics, 2008, 449(1):120–132.
- [6] Mysen B O, Ulmer P, Konzett J, et al. The upper mantle near convergent plate boundaries[J]. Reviews in Mineralogy, 1998, 37:97–138.
- [7] Bose K, Ganguly J. Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc[J]. American Mineralogist, 1994, 79(7):692–699.
- [8] Chollet M, Daniel I, Koga K T, et al. Dehydration kinetics of talc and 10 Å phase: Consequences for subduction zone seismicity[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2009, 284(1/2):57–64.
- [9] Wang D, Karato S I. Electrical conductivity of talc aggregates at 0.5 GPa: influence of dehydration[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2012, 40(1):11–17.
- [10] Zhang M, Hui Q, Lou X J, et al. Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: An infrared spectroscopic study[J]. American Mineralogist, 2006, 91(5):816–825.
- [11] Taylor H F W, Taylor H F W. Homogeneous and Inhomogeneous Mechanisms in the Dehydroxylation of Minerals[J]. Clay Minerals, 1962, 5(28):45–55.
- [12] Molinamontes E, Donadio D, Hernándezlaguna A, et al. Water Release from Pyrophyllite during the Dehydroxylation Process Explored by Quantum Mechanical Simulations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(15):7526–7532.
- [13] Wang D, Yi L, Huang B, et al. High-temperature dehydration of talc: a kinetics study using X-ray powder diffraction[J]. Phase Transitions, 2015, 88(6):1–7.
- [14] 王艳, 王多君, 易丽. 空气气氛中滑石的热分解动力学实验研究[J]. 中国科学院大学学报, 2015, 32(1):70–73.
- [15] Avrami M. Kinetics of Phase Change 2[J]. Journal of Chemical Physics, 1939, 7(12):1103–1112.
- [16] Avrami M. Kinetics of Phase Change: II. Transformation—Time Relation for Random Distribution of Nuclei[J]. Journal of Chemical Physics, 1940, 8(2):212–224.
- [17] Collettini C, Viti C, Smith S A F, et al. Development of interconnected talc networks and weakening of continental low-angle normal faults[J]. Sem. Hop., 2009, 33(6):2102–16.
- [18] Omori S, Komabayashi T, Maruyama S. Dehydration and earthquakes in the subducting slab: empirical link in intermediate and deep seismic zones[J]. Physics of the Earth & Planetary Interiors, 2004, 146(1/2):297–311.
- [19] Syracuse E M, Keken P E V, Abers G A. The global range of subduction zone thermal models[J]. Physics of the Earth & Planetary Interiors, 2010, 183(1/2):73–90.
- [20] 申婷婷, 张立飞, 陈晶. 俯冲带蛇纹岩的变质过程[J]. 岩石学报, 2016, 32(4):1206–1218.
- [21] Mohsen M D. Dictionary of Gems and Gemology[M]. Springer Berlin Heidelberg, 2009:575.
- [22] 赵永红, 施旭, Zimmerman, M, 等. 含水对富铁橄榄石流变性的影响[J]. 岩石学报, 2006, 22(9):2381–2386.