

文章编号:2095-6134(2015)01-070-04

# 空气气氛中滑石的热分解动力学实验研究\*

王 艳<sup>1</sup>, 王多君<sup>1†</sup>, 易 丽<sup>2</sup>

(1 中国科学院大学计算地球动力学重点实验室, 北京 100049; 2 中国地震局地震预测研究所, 北京 100036)

(2014 年 2 月 28 日收稿; 2014 年 3 月 31 日收修改稿)

Wang Y, Wang D J, Yi L. Experimental study on thermal decomposition kinetics of talc under the condition of air atmosphere[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015, 32(1): 70-73.

**摘 要** 含水矿物的热分解动力学研究对于了解俯冲带中-深源地震的成因机制具有重要意义. 本文用综合热分析仪(TG-DSC)研究滑石在动态空气气氛下的热分解过程, 利用热重(TG)数据对滑石的热分解动力学进行分析. 利用 Friedman 法和 FWO 法, 分别计算滑石热分解过程中的表观活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ , 并以 Friedman 法求得的活化能为初始值, 通过非线性回归拟合得到热分解过程最可能的反应机理和动力学参数. 研究结果表明, 滑石在 830 ~ 1 050 °C 内发生热分解, 此过程为  $n$  级反应, 表观活化能  $E_a$  为 344.2 kJ/mol, 指前因子  $A$  为  $4.9\text{E}12 \text{ s}^{-1}$ .

**关键词** 滑石; 脱水动力学; 热重

**中图分类号:** O657.99 **文献标志码:** A **doi:** 10.7523/j.issn.2095-6134.2015.01.012

## Experimental study on thermal decomposition kinetics of talc under the condition of air atmosphere

WANG Yan<sup>1</sup>, WANG DuoJun<sup>1</sup>, YI Li<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory of Computational Geodynamics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

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

**Abstract** Study on thermal decomposition kinetics of hydrous minerals is important to the exploration of the formation mechanisms of intermediate-deep earthquakes occurred in subduction zone. In the present work thermal decomposition of talc was studied by using thermogravimetric (TG) techniques under the condition of dynamical air atmosphere. The model-free methods including Friedman and FWO were employed to determine the activation energy ( $E_a$ ) and the pre-exponential factor ( $A$ ). Based on the initial values derived from Friedman method, the most probable kinetic model of the dehydration reaction was obtained by using the multivariate non-linear regression approach. The results showed that talc decomposed in the temperature range of 830 ~ 1 050 °C and the most probable kinetic model could be expressed as  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$  and  $G(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{(1-n)})/(1 - n)$ , with the derived values of 1.7, 344.2 kJ/mol, and  $4.9\text{E}12 \text{ s}^{-1}$  for  $n$ ,  $E_a$ , and  $A$ , respectively.

**Key words** talc; dehydration kinetics; thermogravimetric

\* 中国科学院、国家外专局创新团队国际合作伙伴计划(KZZD-EW-TZ-19)和国家自然科学基金(41074063, 41374095, 41373060)资助

† 通信作者, E-mail: duojunwang@ucas.ac.cn

全球中-深源地震大部分分布于俯冲带<sup>[1-2]</sup>, 这些中-深源(特别是中源)地震的孕育发展与俯冲带含水矿物的脱水致裂作用密切相关<sup>[3-6]</sup>. 因此,开展含水矿物的脱水动力学研究对于了解俯冲带中深源地震的成因机制具有重要的意义. Perrillat 等<sup>[7]</sup>通过对叶蛇纹石的热分析动力学研究表明叶蛇纹石的脱水速度远快于其粘性松弛速度,可致使流体压力高于破裂条件,进而导致断层发生脆性破裂,而其他矿物如滑石和角闪石的相关研究则比较少.

滑石( $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ )是俯冲带常见的含水矿物,为富镁岩石(超基性岩、白云岩、白云质灰岩)经热液蚀变而成,结构水的含量占其质量的 4.75%. 在富硅橄榄岩脉中,滑石在 770 ~ 825 °C 开始发生分解,其可能在年轻俯冲带的地震活动中发挥关键作用<sup>[8]</sup>. 目前对滑石的研究大多数集中于滑石的结构变化和反应产物的鉴定上,缺乏热分析动力学研究. 本文用热重法(TG)对滑石进行热分析动力学的初步研究,得到了热分解反应的活化能、指前因子等动力学参数.

## 1 热分析动力学方法

热分析动力学通常是在程序控温条件下,对固体物质的热分解反应进行动力学研究,程序控温可分为等温条件和非等温条件. 等温法实验用时长,反应的始末态很难严格控制,已逐渐减少使用. 非等温法具有测量快、操作简单等优点,使用较为广泛. 本文采用 Friedman 和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)非等温动力学法<sup>[9]</sup>.

在热分解反应(对含水矿物而言发生脱水反应)中,通常用转化率  $\alpha$  表示反应进行的程度:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}, \quad (1)$$

式中,  $m_0$ 、 $m$ 、 $m_f$  分别为反应开始、进行到  $t$  时、结束时反应物的质量.

根据等温动力学理论,常见的固相反应的反应速度方程可表示为

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha), \quad (2)$$

$$G(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) t, \quad (3)$$

式中,  $\alpha$  为转化率;  $t$  为时间;  $A$  为指前因子;  $E_a$  为

表观活化能;  $R$  为摩尔气体常数;  $f(\alpha)$  为反应机理函数的微分形式;  $G(\alpha)$  为反应机理函数的积分形式.

非等温条件时,升温速率  $\beta = dT/dt$  是个常数,将其代入式(2),得到非等温反应速度的微分方程:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha), \quad (4)$$

设  $\mu = E_a/RT$ , 移项并积分得

$$\begin{aligned} G(\alpha) &= \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} \int_{\infty}^{\mu} \frac{e^{-\mu}}{\mu^2} d\mu \\ &= \frac{AE_a}{\beta R} p(\mu), \end{aligned} \quad (5)$$

其中,温度积分式  $p(\mu)$  得不到精确的解,通常采用近似公式代替.

对(4)式两边取对数得到 Friedman 法的方程:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\beta\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}, \quad (6)$$

将(5)式两边取对数,把温度积分的 Doyle 近似式<sup>[9]</sup>

$$\log p(\mu) = -2.315 - 0.4567\mu \quad (7)$$

代入并移项得 FWO 法的方程:

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT}. \quad (8)$$

在不同的升温速率  $\beta$  下,选择相同转化率  $\alpha$ , 则  $f(\alpha)$  或  $G(\alpha)$  为一恒定值,利用(6)式或(8)式不需要知道机理函数就可以得到反应的活化能(非模型法). 在不同的  $\alpha$  处采用同样的步骤得到  $\alpha$  与  $E_a$  的关系,如果在主要的  $\alpha$  范围( $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ )内  $E_a$  的值基本不变,则认为该反应可以用单一的动力学模型来描述<sup>[10]</sup>.

## 2 实验

### 2.1 实验样品

实验样品为天然滑石,成分比较均匀,含有极少量杂质, X 射线荧光分析其化学成分<sup>[11]</sup> 如表 1 所示. 实验前将滑石块粉碎并研磨成细粉末,平均粒径为 10 ~ 15  $\mu\text{m}$ . 然后将样品置于 120 °C 的真空干燥箱内烘烤 12 h 以除去吸附水.

### 2.2 实验过程

分析实验在中国地质大学(武汉)的 STA 409 PC 综合热分析仪(德国 Netzsch 公司生

产)上进行. 实验条件: 样品的质量约 10 mg; 升温速率分别为 10, 15, 20, 25 °C/min; 温度范围为 30 ~ 1 200 °C; 气氛为空气, 流速为 20 mL/min.

表 1 滑石的 X 射线荧光分析  
Table 1 X-ray fluorescence analysis of talc

滑石	
SiO <sub>2</sub>	62.35
TiO <sub>2</sub>	0.01
FeO	0.50
MnO	0.00
MgO	31.31
CaO	0.08
K <sub>2</sub> O	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04
LoI	5.74
Total	100.2

3 结果和讨论

3.1 热重分析

滑石在不同升温速率下的热重 (TG) 曲线见图 1. 从图 1 中可以看出: 滑石在 830 ~ 1 050 °C 之间发生热分解反应, 不同升温速率的 TG 曲线形状基本吻合, 其质量变化率基本一致, 平均质量损失率为 4.67 %, 对应滑石分子内羟基的脱除.

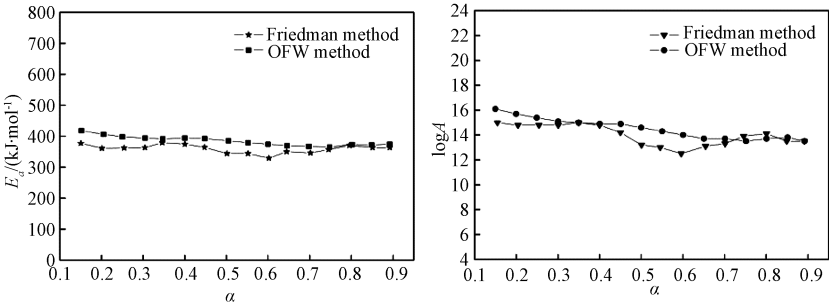


图 2 各转化率  $\alpha$  对应的  $E_a$  和  $\log A$  的值  
Fig. 2 Plots of  $E_a$  and  $\log A$  versus  $\alpha$  for talc thermal decomposition

从图 2 可看出, 在  $0.15 \leq \alpha \leq 0.85$  范围内  $E_a$  的值基本不变, 由此判断滑石的热分解反应为一步反应. 因此, 选择一步反应模式 ( $A \rightarrow B$ ) 对滑石热分解过程进行非线性拟合<sup>[13]</sup>. 由于 FWO 法为温度积分近似法, 简化的温度积分对  $E_a$  值的求

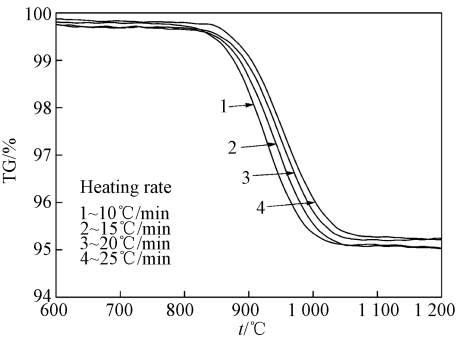


图 1 滑石在不同升温速率下的 TG 曲线  
Fig. 1 Thermogravimetric (TG) curves of talc at different heating rates

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:  
$$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}, \quad (9)$$
从式中可看出, 滑石受热分解的理论质量损失率为 4.75 %, 实验数据与其相符, 进一步说明滑石在 830 ~ 1 050 °C 之间热分解反应失去的是羟基水.

3.2 热分解过程的动力学分析

根据 TG 数据, 运用 Friedman 法和 FWO 法对滑石热分解过程的活化能和指前因子进行计算, 得到不同转化率  $\alpha$  ( $0.15 \leq \alpha \leq 0.85$ ) 处所对应的  $E_a$  和  $\log A$  的值 (图 2). 由图中看出 FWO 方法计算出的活化能的值较 Friedman 方法的具有较好的一致性, 这是由于 Friedman 方法对实验数据比较敏感<sup>[12]</sup>. 上述 2 种方法计算得到的活化能  $E_a$  和  $\log A$  的平均值列于表 2.

取有较大影响<sup>[10]</sup>, 因此取自 Friedman 法的结果为拟合的初始值, 拟合结果列于表 3, 表中的函数符号和机理函数的说明详见文献[9]. 以 F 检验值为检验标准, 其值为 1 时为最佳结果, 故最佳反应机理为  $F_n$  反应,  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ ,  $n = 1.7$ , 可

认为是二级反应. 表观活化能为 344.2 kJ/mol, 指前因子  $A$  为  $4.9\text{E}12\text{ s}^{-1}$ . 根据实验所获得的参数和式(5)对不同升温速率进行理论计算, 得到理论热重脱水曲线. 从图 3 中可看出, 重建的滑石 TG 的理论值曲线与实验值曲线有很好的一致性.

表 2 非模型法估算的  $E_a$  和  $A$  的平均值

Table 2 Average values for $E_a$ and $A$ estimated using model-free method		
方法	$E_a/(\text{kJ/mol})$	$A/\text{s}^{-1}$
Friedman	$359.13 \pm 4.39$	$9.33\text{E}13$
FWO	$384.44 \pm 1.62$	$3.09\text{E}14$

表 3 非线性拟合得到的模型的检验值

Table 3 Test values of the model by non-linear regression			
函数符号	机理	$f(\alpha)$	$F$
$F_n$	$n$ 级反应	$(1-\alpha)^n$	1
$F_2$	二级反应	$(1-\alpha)^2$	1.38
$A_n$	随机成核和随后生长	$n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$	2.20
$F_1$	一级反应	$1-\alpha$	4.66

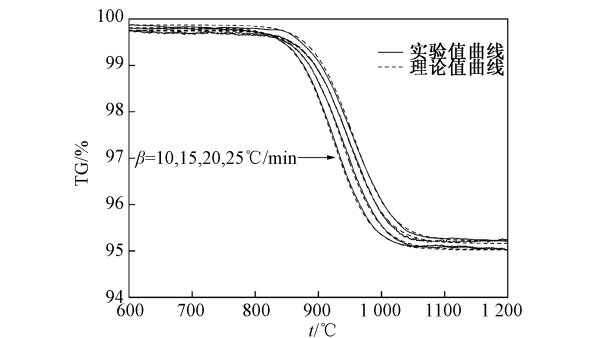


图 3 非等温实验的实验值曲线和理论值曲线

Fig.3 Experimental and theoretical curves of non-isothermal experiments.

Bose 和 Ganguly<sup>[14]</sup>曾在等温条件下对 10 ~ 15  $\mu\text{m}$  的滑石进行研究,通过机理分析,认为滑石的分解过程为化学反应模型二级反应,这一结果与本研究的结论一致. 他们得到的表观活化能为 372 kJ/mol, 与本实验的结果有些差异,这一差异可能由于实验条件和计算方法的不同所导致.

4 结论

通过对滑石的热重分析,得到滑石在 830 ~ 1 050  $^{\circ}\text{C}$  内发生热分解,生成顽火辉石和无定形二氧化硅和水. 用非线性回归法拟合得到滑石热分解过程的最可能的反应机理和动力学参数. 拟合结果表

明,此过程为级数反应,其微分和积分表达式分别为  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$  和  $G(\alpha) = (1-(1-\alpha)^{(1-n)})/(1-n)$ , 反应级数为 1.7, 表观活化能  $E_a$  为 344.2 kJ/mol, 指前因子  $A$  为  $4.9\text{E}12\text{ s}^{-1}$ .

参考文献

[ 1 ] Frohlich C. The nature of deep-focus earthquakes[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1989, 17: 227.

[ 2 ] Green H W, Houston H. The mechanics of deep earthquakes [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1995, 23: 169-214.

[ 3 ] Hasegawa A, Umino N, Takagi A. Double - planed deep seismic zone and upper - mantle structure in the Northeastern Japan Arc[J]. Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society, 1978, 54(2): 281-296.

[ 4 ] Hacker B R, Peacock S M, Abers G A, et al. Subduction factory 2. Are intermediate - depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions? [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012), 2003, 108(B1): ESE 11-1 to ESE 11-15.

[ 5 ] Brudzinski M R, Thurber C H, Hacker B R, et al. Global prevalence of double Benioff zones[J]. Science, 2007, 316(5830): 1472-1474.

[ 6 ] Yamasaki T, Seno T. Double seismic zone and dehydration embrittlement of the subducting slab [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012), 2003, 108(B4): ESE 9-1 to ESE 9-21.

[ 7 ] Perrillat J P, Daniel I, Koga K T, et al. Kinetics of antigorite dehydration; a real-time X-ray diffraction study [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 236(3): 899-913.

[ 8 ] Schmidt M W, Poli S. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 163(1): 361-379.

[ 9 ] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 127-131.

[ 10 ] 关春秀, 陈栋华. 一水草酸铵脱水的热分析动力学[J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2004, 23(1): 14-17.

[ 11 ] Wang D J, Karato S. Electrical conductivity of talc aggregates at 0.5 GPa: influence of dehydration [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2013, 40(1): 11-17.

[ 12 ] Zhan D, Cong C J, Diakite K, et al. Kinetics of thermal decomposition of nickel oxalate dihydrate in air [J]. Thermochimica Acta, 2005, 430(1): 101-105.

[ 13 ] Hong J H, Guo G H, Zhang K L. Kinetics and mechanism of non-isothermal dehydration of nickel acetate tetrahydrate in air [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 77(2): 111-115.

[ 14 ] Bose K, Ganguly J. Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc [J]. American Mineralogist, 1994, 79(7/8): 692-699.