

高温高压和不同氧逸度下二辉橄榄岩电导率实验研究

代立东, 李和平

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, 贵阳 550002

关键词: 氧逸度; 高温高压; 电导率; 二辉橄榄岩

在一定热力学条件下矿物和岩石电导率的实验室就位测量能够帮助对已有的大地电磁测深结果进行合理解释, 从而一方面为人们探索地球内部物质的化学组成、矿物组成和相态组成, 地球内部物质的结构构造, 以及地球内部的热结构等地球内部物质的组成和性状提供大量信息, 另一方面, 亦是人们认识地球内部物质的相变、熔融、脱水、扩散、流变、能量传输以及物质间相互作用等过程极为重要的研究手段。除此之外, 高温高压下矿物岩石电导率的就位测量还是矿物物理学家、凝聚态物理学家以及材料科学家们探索物质微观世界的重要手段。因此, 高温高压下矿物岩石电导率的就位测量无论在地球科学、凝聚态物理学还是材料科学中都具有极为重要的意义。

高温高压下矿物岩石电导率就位测量方法主要经历了从直流法→单频交流法→多频极限法→阻抗谱法的过程。早在 1953 年, Hughes 在其博士论文工作中即开展了地球深部物质的电导率测量^[1]。上世纪 50 年代到 80 年代初, 人们大多采用直流法来进行高温高压下矿物岩石电导率的就位测量, 并获得了大量数据^[2]。测量结果均表明, 采用直流法测得的电导率的对数与温度的倒数之间满足线性关系, 即符合 Arrhenius 关系^[3]。20 世纪 80 年代末期, 人们在测量上地幔岩石矿物电导率时发现, 直流法测量电导率存在严重的样品极化问题, 而单频交流法和多频交流极限法的引入可以克服该弊端^[4]。同时, 随着实验数据的不断积累, 人们逐渐意识到除了温度对电导率有较大影响外, 压力和氧逸度对电导率同样有一定影响^[5]。20 世纪 90 年代初期, 人们发现在不同频率段上测得的电导率结果不同, 频率对电导率有重要影响^[6]。导致电导率对频率依赖性的主要原因是在不同的频率范围

上, 矿物岩石的颗粒内部、颗粒边缘以及样品-电极具有不同的导电行为。因此, 原有的直流法和交流法在原理上都不同程度地存在缺陷。为此, Nover 等 (1992)^[7] 将电化学中的交流阻抗谱方法率先引入高温高压下矿物岩石电导率就位测量中。采用该方法, 人们不仅能有效地解决以往直流法中的样品极化问题, 亦能消除单频交流法和多频交流极限法中的电极-界面阻抗, 而且能获得多晶样品的颗粒边界电阻和电容, 以及样品-电极界面的接触电阻和微分电容等重要物理化学参数^[8]。因此, 交流阻抗谱方法的引入使得高温高压下矿物岩石电导率的就位测量方法发生了革命性的变革, 自引入至今一直被认为是地学领域矿物岩石高温高压就位测量中最先进的方法。

表 1 高温高压下 $\lg f_{O_2}$ 理论计算

Oxygen buffers	A	B	C
MMO	-30650	8.92	0.054
IW	-27215	6.57	0.052
NNO	-24930	9.36	0.046

注: $\lg (f_{O_2})_{P,T} = A/T + B + C(P-1)/T$, where T is the absolute temperature (Kelvin); P , the pressure (bar); $C = -\Delta V_s / 2.303R$, ΔV_s stands for the bulk variation in mole volume of solid components before and after buffering reaction (cm^3/mol); R , the gas state constant ($\text{cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$)

橄榄石和辉石是上地幔的最重要两种组成成分, 作为上地幔的支配导体, 其高温高压下的电学性质一直以来备受地球物理学家们的关注, 但存在于上地幔的一种重要岩石——二辉橄榄岩在高温高压条件下的性质的研究甚少^[9-12]。值得一提的是, Duba 和 Constable (1993)^[13] 采用单频交流法 (0.1 kHz、1 kHz、10 kHz) 在常压、973 ~ 1473 K 及 CO

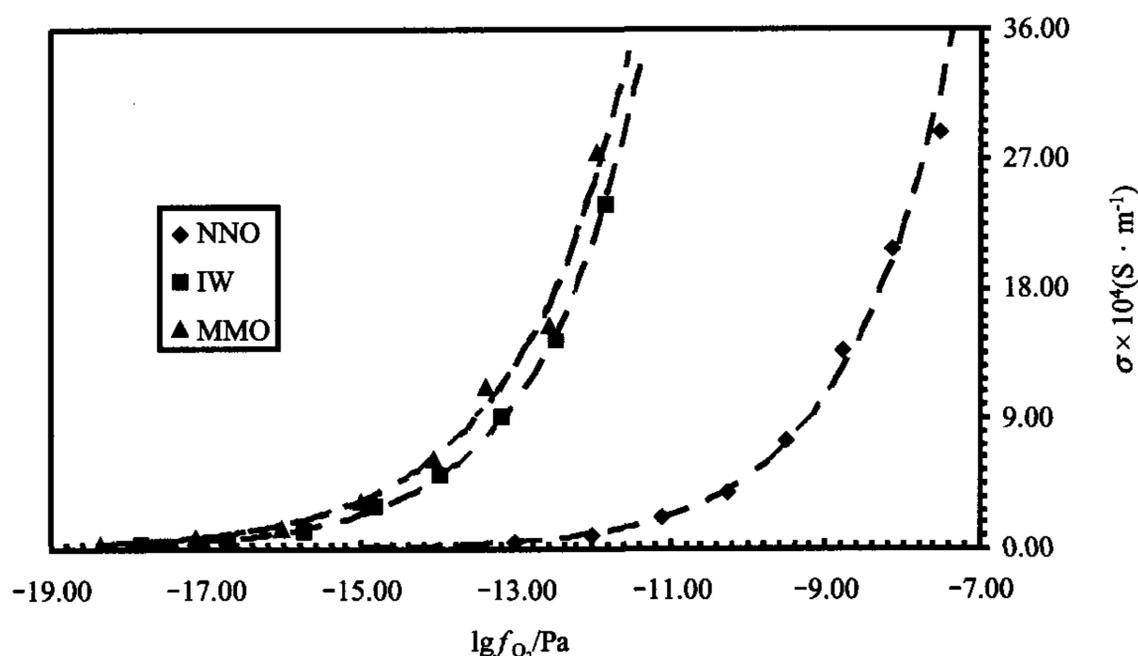


图1 2.0 GPa 和不同氧缓冲剂下二辉橄榄岩电导率与氧逸度关系

+CO₂控制氧分压 ($10^{-5} \sim 1$ Pa) 条件下, 测定了二辉橄榄岩的电导率, 认为常压下二辉橄榄岩的导电机制与橄榄石相同, 即小极化子, 是在晶格位置上的亚铁离子氧化过程中产生的。同时认为, 已有的常压下的橄榄石点缺陷氧化还原模型对二辉橄榄岩同样适用, 建立起常压下二辉橄榄岩电导率与氧逸度关系模型。然而, 高压下二辉橄榄岩电导率与氧逸度间关系尚不是很清楚。

在本工作中, 我们在 2.0 GPa、1073 ~ 1423 K 以及 Mo + MoO₂ (MMO), Fe + FeO (IW) 和 Ni + NiO (NNO) (按照氧逸度降低的顺序, 见表 1) 三种氧缓冲剂控制条件下, 使用目前国际上最先进的阻抗谱法, 在 $10^3 \sim 10^6$ Hz 频率范围内原位测量了二辉橄榄岩的电导率随温度和氧逸度的变化, 获得了可用来表征二辉橄榄岩电导率的 Arrhenius 关系式中的指前因子、活化焓、活化能、活化体积等重要物理参数, 并对二辉橄榄岩在高温高压下的导电机制进行了讨论, 建立起高压下二辉橄榄岩电导率与氧逸度关系模型。

参考文献:

- [1] Hughes H. The electrical conductivity of the earth's interior[D]. Cambridge: University of Cambridge, 1953.
- [2] Will G, Cemi L, Hinze K, et al. Electrical conductivity measurements on olivine and pyroxenes under defined thermodynamic activities as a function of temperature and pressure[J]. Phys Chem Minerals, 1979, 4: 189 - 197.
- [3] Cemi L, Will G, Hinze E. Electrical conductivity measurements on Olivine Mg₂SiO₄ - Fe₂SiO₄ under defined thermodynamic conditions[J]. Phys Chem Minerals, 1980, 6: 95 - 107.
- [4] Lastovickova M. A review of laboratory measurements of the electrical conductivity of rocks and minerals[J]. Phys Earth Planet Inter, 1991, 66: 1 - 11.
- [5] Li X Y, Li C M, Murli H M. Pressure dependence of the electrical conductivity of perovskite [J]. J Geophys Res, 1993, 98 (B1): 501 - 508.
- [6] Tyburczy J A, Roberts J J. Low frequency electrical response of polycrystalline olivine compacts: Grain boundary transport [J]. Geophys Res Lett, 1990, 17(11): 1985 - 1988.
- [7] Nover G, Will G, Waitz R. Pressure induced phase transition in Mg₂GeO₄ as determined by frequency dependent complex electrical resistivity measurements [J]. Phys Chem Minerals, 1992, 19: 133 - 139.
- [8] Barsoukov E, Macdonald J R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications [M]. John Wiley & Sons Inc Publication, 2005: 17 - 129.
- [9] Dai L D, Li H P, Liu C Q, et al. Experimental measurement on the electrical conductivity of pyroxenite at high temperature and high pressure under different oxygen fugacities [J]. High Pressure Res, 2006, 26 (3): 193 - 202.
- [10] Dai L D, Li H P, Liu C Q, et al. Experimental measurement on the electrical conductivity of single crystal olivine at high temperature and high pressure under different oxygen fugacities [J]. Prog Nat Sci, 2006, 16 (4): 387 - 393.
- [11] Dai L D, Li H P, Liu C Q, et al. Experimental study on the electrical conductivity of orthopyroxene at high temperature and high pressure under different oxygen fugacities [J]. Acta Geol Sin-Engl, 2005, 79 (6): 803 - 809.
- [12] 代立东, 李和平, 刘丛强, 等. 高温高压和控制氧逸度下透辉石电导率的各向异性实验研究 [J]. 岩石学报, 2005, 21 (6): 1737 - 1742.
- [13] Duba A, Constable S. The electrical conductivity of lherzolite [J]. J Geophys Res, 1993, 98 (B7): 11885 - 11899.