

# 高温高压和控制氧逸度条件下透辉石电导率的各向异性实验研究<sup>\*</sup>

代立东<sup>1,2</sup> 李和平<sup>1</sup> 刘丛强<sup>3</sup> 苏根利<sup>1</sup> 崔桐娣<sup>4</sup>

DAI LiDong<sup>1,2</sup>, LI HePing<sup>1</sup>, LIU CongQiang<sup>3</sup>, SU GenLi<sup>1</sup> and CUI TongDi<sup>4</sup>

1. 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

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

3. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002

4. 贵州大学, 贵阳 550004

1. Laboratory of the Earth's Interior Materials and Fluid Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

4. University of Guizhou, Guiyang 550004, China

2005-04-05 收稿, 2005-06-21 改回.

**Dai LD, Li HP, Liu CQ, Su GL and Cui TD. 2005. In situ control of oxygen fugacity experimental study on the crystallographic anisotropy of the electrical conductivities of diopside at high temperature and high pressure. Acta Petrologica Sinica, 21(6):1737-1742**

**Abstract** At 1.0 ~ 4.0 GPa and 1073 ~ 1373 K and under the control of oxygen fugacity a YJ-3000t cubic-anvil solid high-pressure apparatus and a Sarltron-1260 Impedance/Gain-Phase analyzer were employed to conduct an in-situ measurement of the electrical conductivity of diopside along the different crystallographic directions. The solid buffering agents Ni + NiO were selected to control over oxygen fugacity. The experimental results indicate that: (1) within the range of experimentally selected frequencies, either as viewed from the relationship between the module of complex impedance and the frequency or from that between the phase angles and the frequency, it can be seen clearly that electrical conductivity is of strong dependence on frequency; (2) With the rise of temperature, the impedance tends to decrease but the electrical conductivity tends to increase. The Arrhenius linear formula is fitted between  $\text{Log}\sigma$  and  $1/T$ ; (3) With the rise of pressure, the electrical conductivity along the [001] crystallographic direction tends to decrease, as well as the activation enthalpy and the pre-exponential factors tend to decrease. It is the first time that we have obtained the activation energy and activation volume of the main current carriers in the diopside samples, which are 1.80 0.04 eV and 0.035 0.015  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , respectively; (4) Under given pressure and temperature, the electrical conductivity and the pre-exponential factors tend to decrease according to the crystallographic directions of the [001], [100] and [010] diopside, while the activation enthalpy tends to increase. There exists the electric characteristic anisotropy of the diopside sample at high pressure; and (5) the mechanism of electric conduction of small polarons in diopside samples has provided a reasonable explanation to the behaviour of electrical conductivity under high temperature and high pressure.

**Key words** Diopside, High temperature and high pressure, Electrical conductivity, Oxygen fugacity, Anisotropy, Small polaron

**摘要** 在 1.0 ~ 4.0 GPa 和 1073 ~ 1373 K 及控制氧分压条件下, 借助于 YJ-3000t 紧装式六面顶固体高压设备和 1260 阻抗/增益-相位分析仪, 就位测定了沿着不同晶轴方向的透辉石的电导率。氧逸度控制是由 Ni + NiO 固体缓冲剂完成的。实验结果表明: (1) 在选择的频率范围, 无论从复阻抗的模与频率还是从相角与频率关系上, 都可以看出复阻抗对频率具有很强的

\* 中国科学院“百人计划”项目、国家自然科学基金项目(49674221)和中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX3-SW-124)资助。

第一作者简介: 代立东, 男, 1977 年生, 博士研究生, 从事高温高压地球深部物质电学性质方向研究, E-mail: dailidong717@hotmail.com

依赖性; (2)随着温度升高,阻抗降低,电导率增大,  $\text{Log}\sigma$  与  $1/T$  之间符合 Arrhenius 线性关系式; (3)随着压力升高, [001] 方向的透辉石电导率降低,活化焓和指前因子亦随之减小,并首次获得了透辉石中主要载流子的活化能和活化体积分别为  $1.80 \pm 0.04\text{eV}$  和  $0.035 \pm 0.015\text{cm}^3/\text{mol}$ ; (4)在 2.0GPa 下按照 [001]、[100]、[010] 的顺序,样品的电导率和指前因子降低,活化焓依次升高,高压下的透辉石电学性质存在各向异性; (5)小极化子导电机制可为透辉石在高温高压下的导电行为提供合理的解释。

**关键词** 透辉石; 高温高压; 电导率; 氧逸度; 各向异性; 小极化子

**中图分类号** P589.1

## 1 引言

矿物岩石电导率的就位测量能够帮助我们解释大地电磁测深的结果以及获得有关地球内部岩石矿物的物理性质,对研究矿物的结构、电子和离子的迁移过程以及点缺陷化学等都具有极其重要的意义。

现有的涉及上地幔矿物岩石模型中,关于橄榄石及其高压相约占 50~60% (Lastovickova M, 1991),因此有关上地幔矿物相在高温高压下的电学性质的实验研究迄今主要集中在橄榄石及其高压相,且尤其对于橄榄石的研究已相当系统深入 (Shock N R, 1989; Lemelle L P *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2003; Toru I *et al.*, 2004; Wenk H R *et al.*, 2004)。而对于上地幔的另一主要组成矿物、且含量仅次于橄榄石的辉石,其研究程度远远低于橄榄石。目前,有关辉石电学性质的实验研究大部分在常压高温下完成,高压下的报道较少,而高温高压下沿着不同晶轴方向延伸的透辉石电学性质的实验研究则更少报道 (Huebner J S *et al.*, 1979; Huebner J S *et al.*, 1995)。另外,以往通常采用假设与近似外推的方法来反演上地幔条件,将相对低温低压的实验结果外推到上地幔的温压条件下,其外推结果与地球物理测量值有较大偏差。就研究方法而言,以往的关于电导率报道通常采用直流法或者单频交流法,且无论是直流法 (Duba A G *et al.*, 1973) 还是改进后的单频交流法 (Shock N R, 1989; Constable S *et al.*, 1992),都存在无法回避的问题,不能消除样品与电极之间微分电容以及杂散电阻对测量带来的影响。虽然 Xu Y S *et al.*, (1998) 成功地将阻抗谱技术应用于高温高压下人造橄榄石及美国 San Carlos 橄榄石电导率的就位测量,且该方法目前在国际上已被认为是高温高压下固体地球深部物质电学性质实验就位测量中最先进的方法,但迄今为止采用该方法系统地关于高温高压下单晶辉石电导率的报道仍比较缺乏。

在本工作中,我们在 1.0~4.0GPa 和 1073~1373K 以及 Ni + NiO 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  $10^{-1} \sim 10^6$  Hz 频率范围内就位测量了透辉石的电导率随温度、压力和晶轴方向的变化,获得了可用来表征透辉石电导率的 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,并对透辉石在高温高压下的导电机制进行了讨论。

## 2 样品制备

实验所用的透辉石样品产自浙江省诸暨地区,产自富碱性玄武岩呈结核状的包体中。且表面新鲜具有完好的晶形。电子探针和透射电子显微镜观察表明,样品未发生蚀变和氧化现象,其化学组成见表 1。实验前,将透辉石按照 [001]、[100] 和 [010] 3 个不同方向切磨成直径 5.95mm 和长 4.0mm 的样品柱,随之浸泡在无水乙醇中,并用超声波清洗以除去样品表面的油污,然后放在 393K 的烘箱中烘 24 小时,完全除去样品表面的吸附水。

**表 1 样品化学成分 (wt%)**

Table 1 The chemical composition of sample (wt%)

成分	含量	成分	含量
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.044	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.954
NiO	0.063	CaO	16.749
MnO	0.251	MgO	22.209
FeO	3.899	TiO <sub>2</sub>	0.116
Na <sub>2</sub> O	0.139	SiO <sub>2</sub>	54.091
K <sub>2</sub> O	0.066		

缓冲剂是将粒度 200 目的 99.99% 纯度的镍和氧化镍粉末,按照 Ni: NiO = 0.79 的重量比,在中国钢铁研究总院借助于热等静压技术,在 133MPa 和 1573K 以及氩气保护条件下,进行压实和烧结。将烧结成的块体样品在航空航天部 185 厂,借助于电火花放电腐蚀将其加工成  $\varphi 5.0 \times 1.0\text{mm}$  圆盘状缓冲电极。

## 3 实验方法

实验在 YJ-3000t 紧装式六面顶高压设备上完成,该装置的详细介绍见文献 (Xu J A *et al.*, 1994)。实验采用手动方式以 2.0GPa/小时的升压速率升至指定压力 (标准误差:  $\pm 0.1\text{GPa}$ ),在恒定压力下以 200K/小时的升温速率缓慢自动升高温度至待测值,连续记录数据点的温度间隔为 50K,

当 HP-Millimeter 万用表在 0.04 毫伏以下变动时,认为样品室体系内的温度热传递达到平衡。当在 5min 内所得到的阻抗弧拟合出来的相对误差在 0.1% 以下变动时,认为体系达到缓冲平衡,一般需要 1~2 小时。此时,设定 Sarltron-1260 阻抗/增益-相位分析仪(测量精度:0.05%)的频率范围为  $10^{-1} \sim 10^6$  Hz,运行 ZPlot 程序,即可同时测定辉石单晶样品在不同频率  $f$  下的实部  $Z'_i$  与虚部  $Z''_i$ 、模  $|Z|$  以及相角  $\theta$  四个参数,它们间的数学关系式可表示为:

$$\tan\theta = \frac{Z''_i}{Z'_i} \quad (1)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2_i + Z''^2_i} \quad (2)$$

实验时按图 1 所示方式组装样品。用立方体叶蜡石(规格:32.5mm × 32.5mm × 32.5mm)作传压介质,为避免脱水给导电测量带来影响,将作为传压介质和封闭样品的叶蜡石分别焙烧至 923K 和 973K,并且用  $Al_2O_3$  绝缘。为了控制样品室内的氧分压,电极用  $\phi 5mm \times 1.0mm$  规格的 Ni + NiO 缓冲剂做成。加热器为三层不锈钢片以保证耐 1373K 的高温。温度用 NiCr-NiAl 热电偶测定,样品温度测量的误差为  $\pm 10K$ 。

为屏蔽外界干扰,实验采用了镍箔做成的金属屏蔽罩。与 Xu Y S *et al.*, 1998 设计的适合于多面顶高压装置在样品与绝缘体之间加一个与大地零电势相连的金属盾方法具有更优先之处,已经完全组成一个金属屏蔽罩,减少了实验样品的压力梯度和温度梯度,减少了传压介质的电流泄露,阻碍了加热器产生的电磁信号以及环境的噪声干扰,消除了测量线路以及交变电流信号电压产生的电感对测量数据的影响,阻隔了样品及缓冲剂与传压介质间的化学迁移。

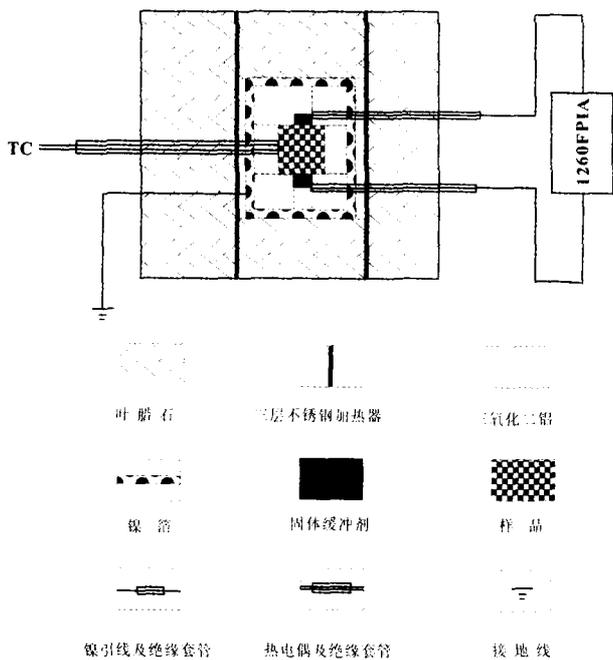


图 1 实验样品装置图

Fig.1 Schematic drawing of the experimental setup

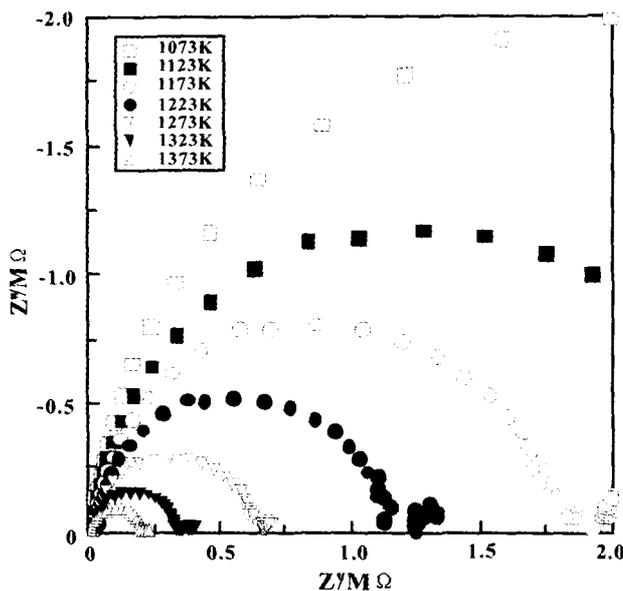


图 2 4.0GPa、1073 ~ 1373K 和 0.1Hz ~ 1MHz 条件下 [001] 样品的  $Z'$  与  $Z''$  关系 ( $Z'$ -实部,  $Z''$ -虚部)

Fig.2  $Z'$  versus  $Z''$  plot of complex Impedance of diopside along the [001] direction from 0.1Hz ~ 1MHz (right to left), obtained under the conditions of 2.0 GPa and 1073 ~ 1373 K.  $Z'$  and  $Z''$ : Real and Imaginary part

### 4 结果及讨论

本工作分别获得了 1.0 ~ 4.0 GPa、1073 ~ 1373 K 和 [001] 方向,以及 2.0 GPa、1073 ~ 1373 K 和 [001]、[100] 和 [010] 晶轴方向下透辉石的阻抗谱测量结果。阻抗谱的频率跨度为  $10^{-1} \sim 10^6$  Hz。

图 2,3 为样品在 2.0 GPa、1073 ~ 1373 K 和 Ni + NiO 缓冲条件下的阻抗谱测量结果,其它条件下获得的结果与图 2、3 类似。据 Cemic L, 1996 和 Xu *et al.*, 1998, 图 2 中圆弧将表征样品的本征传导机制,圆弧直径则为样品的本征电阻。从图 2 可以看出,代表样品本征传导机制的圆弧随着温度升高变得越来越完整,其直径变得越来越小,圆弧过原点且其圆心和直径均落在实轴上。由此可见,本征电阻对温度具有很强的依赖性,样品的电导率对温度具有很强的依赖性。

从 4.0GPa 和 1073 ~ 1373K 条件下的模  $|Z|$ 、相角  $\theta$  与频率  $f$  的关系图 3,可以看出,复阻抗的  $|Z|$  和  $\theta$  对  $f$  都呈现规律性的连续变化,复阻抗的  $|Z|$  对  $f$  具有很强的依赖性,在测量阻抗值的高频段 ( $10^4 \sim 10^6$  Hz),复数模迅速增大,但随着时间的推移变化梯度越来越小,当  $f$  达到  $10^4$  Hz 时,  $|Z|$  基本上趋于定值;复阻抗的相角  $\theta$  对频率  $f$  也具有很强的依赖性,在 4.0GPa 和 1373K 条件下,开始记录的  $10^6$  Hz 时相角接近  $0^\circ$ ,而当  $f$  从  $10^6$  Hz 扫描到  $10^5$  Hz 时,相角  $\theta$  绝对值达到最大值 ( $73^\circ$ ),然后相角  $\theta$  绝对值减小,在频率  $f$  达到  $10^3$  Hz 时,

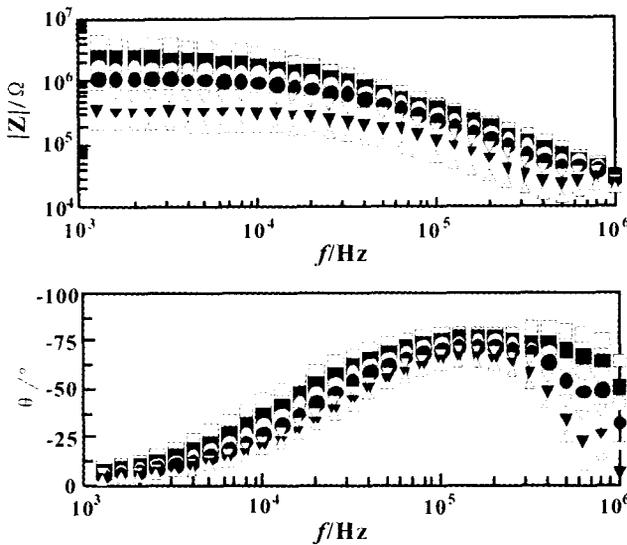


图3 4.0GPa 和 1073 ~ 1373K 条件下的模|Z|、相角  $\theta$  与频率  $f$  的关系

Fig. 3 Dependence of the modulus,  $|Z|$ , and phase angle,  $\theta$ , of complex impedance of diopside on frequency under the conditions of 4.0 GPa and 1073 ~ 1373 K

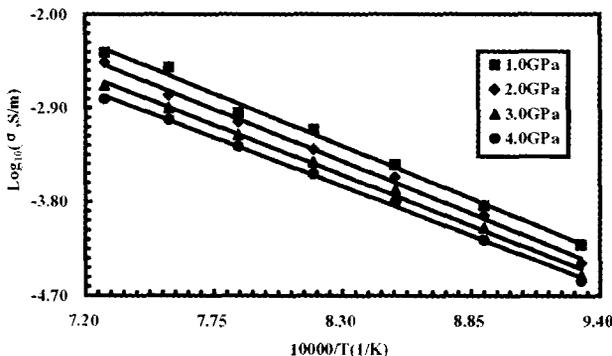


图4 1.0 ~ 4.0GPa 和 1073 ~ 1373K 以及 [001] 方向下样品的  $\log\sigma$  与  $1/T$  的关系图

Fig. 4 Logarithm of electrical conductivity vs. reciprocal temperature for diopside along the [001] crystallographic direction under the conditions of 1.0 ~ 4.0 GPa and 1073 ~ 1373 K

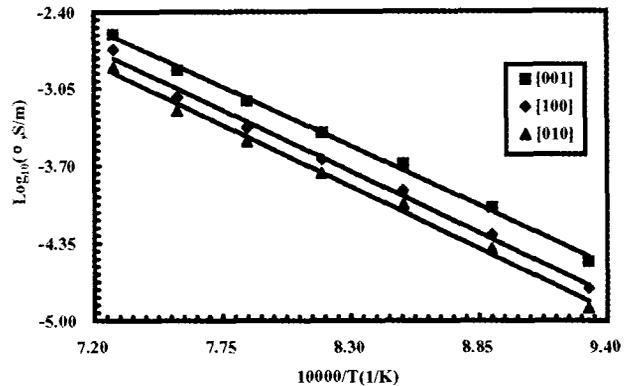


图5 2.0GPa 以及 [001]、[100] 和 [010] 方向下样品的  $\log\sigma$  与  $1/T$  的关系图

Fig. 5 Logarithm of electrical conductivity vs. reciprocal temperature for diopside along the [001], [100] and [010] crystallographic directions under the conditions of 2.0 GPa

$\theta$  绝对值已经达到  $8^\circ$ , 变化幅度越来越小, 最终趋近于  $0^\circ$ 。而复阻抗的实部 ( $Z_r$ )、虚部 ( $Z_i$ ) 与模 ( $|Z|$ )、相角 ( $\theta$ ) 4 变量关系满足公式 (1) 和 (2)。由此可以推断, 借助于 1260 阻抗/增益-相位分析仪得到的透辉石的模  $|Z|$  和相角  $\theta$  对频率  $f$  都具有很强的依赖性, 样品的电导率对频率具有很强的依赖性。

将实验得到的所有类似于图 2 的阻抗谱运用 ZView 程序进行拟合求得样品的电阻  $R$  后, 按公式

$$\sigma = \frac{L/S}{R} = \frac{L}{SR} \quad (3)$$

可获得样品在控制氧逸度、不同温度和压力条件下的电导率  $\sigma$  (S/m)。式 (3) 中,  $L$  为样品的长度 (m),  $S$  为电极的截面积 ( $m^2$ )。

将 [001] 晶轴方向和不同压力下, 以及同一压力不同晶轴下获得的  $\log\sigma$  对  $1/T$  作图并进行 Arrhenius 关系式拟合, 获图 4、5 及表 2 中结果。其中, Arrhenius 关系为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/kT) \quad (4)$$

式中  $\sigma$  为电导率 (S/m),  $\sigma_0$  为近似独立于温度的指前因子 (S/m),  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度 (Kelvin),  $\Delta H$  为活化焓 (eV), 可与其与活化能  $\Delta U$  (eV), 压力  $P$  (GPa) 及活化体积  $\Delta V$  ( $cm^3/mol$ ) 的关系为

$$\Delta H = \Delta U + P \times \Delta V \quad (5)$$

表 2 Arrhenius 关系拟合参数表

Table 2 Fitted parameters of Arrhenius relation for the electrical conductivity of diopside

方向	P (GPa)	T (Kelvin)	$\log\sigma_0$	$\Delta H$ (ev)	$\sigma_0$ (S/m)	$R^2$
[001]	1.0	1073 ~ 1373	4.35	1.74	22387.21	0.9939
	2.0	1073 ~ 1373	4.14	1.72	13803.84	0.9968
	3.0	1073 ~ 1373	3.76	1.68	5754.40	0.9969
	4.0	1073 ~ 1373	3.44	1.63	2754.23	0.9963
[100]	2.0	1073 ~ 1373	4.03	1.78	10715.19	0.9937
[010]	2.0	1073 ~ 1373	3.94	1.79	8709.64	0.9940

由图4、5和表2可以看到:

(1) 透辉石的电导率随温度的增加而增大,且符合Arrhenius关系式。其中,  $\log\sigma$  与  $1/T$  的线性相关系数  $R^2$  不小于0.9939。因此,同几乎所有的电介质绝缘体一样,透辉石中的导电载流子在导电过程中将是热激发跳跃方式进行迁移(Hirsch L M *et al.*, 1993; Roberts J J *et al.*, 1995)。

(2) 透辉石中载流子的激活焓  $\Delta H$  落于1.63~1.79 eV,与Duba A G *et al.*, 1973借助于活塞圆筒高压设备在0.1MPa、1148~1648K和 $H_2 + CO_2$ 气体缓冲条件下获得的斜方辉石活化焓结果1.13~1.87eV落在同一变化区间上,亦与Xu Y S *et al.*, 1999借助于多面顶压力机在5.0GPa、1273~1673K和 $Mo + MoO_2$ 缓冲条件下得到的斜方辉石的活化焓1.80eV极为相近。

(3) 随着压力的增加,透辉石的电导率降低。此规律与Omura K *et al.*, 1989、Xu Y S *et al.*, 2000的橄榄石研究结果以及Xu Y S *et al.*, 1999的斜方辉石研究结果类似。根据式(5)及表2中[001]晶轴方向不同压力下的活化焓数据,我们进一步获得在Ni + NiO氧缓冲条件下,透辉石的活化能 $\Delta U$ 以及活化体积 $\Delta V$ 分别为 $1.80 \pm 0.04$  eV和 $0.035 \pm 0.015$  cm<sup>3</sup>/mol。

(4) 同一压力下沿着[001]、[100]和[010]的方向,透辉石的电导率 $\sigma$ 降低,载流子的活化焓 $\Delta H$ 增大,指前因子 $\sigma_0$ 有微弱降低。

上述规律(1)及载流子激活焓的分布范围(1.63~1.79 eV)清楚地表明,在本工作的实验条件下透辉石中的主要载流子不可能是以导带中的弱束缚电子为主。而上述规律(3)中如此小的活化体积( $0.035 \pm 0.015$  cm<sup>3</sup>/mol)和相对较低的活化能( $1.80 \pm 0.04$  eV)则表明,透辉石中的主要载流子亦不可能是晶格离子为主。因此,在本工作的实验条件下透辉石中的主要载流子最有可能是小极化子 $Fe_{Mg}^*$ 。小极化子导电机制即指在电场作用下束缚空穴 $h^*$ 或 $Fe_{Mg}^*$ 沿电场方向的定向跃迁,该机制可很好地解释[001]方向透辉石随着压力的增加,电导率降低。因伴随着压力的升高而导致的晶格位置Si、Mg和O离子浓度增大,晶格镁离子位置上的二价铁离子浓度增大,三价铁离子即小极化子 $Fe_{Mg}^*$ 浓度减小,载流子浓度降低,电导率降低。因此,如上述规律(3)所述,随着压力的增加,透辉石的电导率降低。而上述规律(4)电导率的各向异性很可能与不同晶轴方向上导电小极化子 $Fe_{Mg}^*$ 浓度有所差异密切相关,在[100]和[010]方向上的透辉石除了小极化子 $Fe_{Mg}^*$ 导电为主,还伴随有相当高浓度的弱束缚电子和晶格离子导电,遗憾的是,并没有直接的透辉石高压下的热电系数直接导电机制证据。另一方面,由于载流子的迁移活化焓与其迁移活化焓成正变关系(Varotsos *et al.*, 1986),因此沿着[001]、[100]和[010]的方向,透辉石中小极化子的迁移活化焓亦将增大。尽管上述Arrhenius关系式(4)的 $\sigma_0$ 中隐含小极化子 $Fe_{Mg}^*$ 的浓度项,即不同晶轴方向上 $Fe_{Mg}^*$ 的

浓度降低会引起 $\sigma_0$ 的增大,但 $\sigma_0$ 中却同时隐含有小极化子 $Fe_{Mg}^*$ 迁移活化焓的指数项,即 $Fe_{Mg}^*$ 的降低会引起 $\sigma_0$ 的降低。因此,两反向效应的相互补偿导致了上面规律(4)中所述指前因子 $\sigma_0$ 沿着[001]、[100]和[010]的方向有微弱降低。另外,由于晶轴方向的改变引起样品中载流子 $Fe_{Mg}^*$ 的浓度降低,以及晶轴方向的改变引起载流子 $Fe_{Mg}^*$ 的迁移活化焓增大,根据上述Arrhenius关系式(4),在给定温度和压力下,透辉石的电导率将如上面规律(4)所述,沿着[001]、[100]和[010]的方向依次降低。

**致谢** 中国钢铁研究院赵顺兴高级工程师完成热等静压热压部分工作,航空航天部185厂提供的电火花放电腐蚀技术帮助完成缓冲剂的制备,以及中国科学院地球化学研究所朱成明研究员捐赠实验样品和在矿物不同晶轴方向的确定与冯俊民研究员进行有益地讨论,匿名审稿人细致认真地阅读本文并提出启发性的修改意见,在此谨表谢意!

## References

- Cemic L. 1996. Impedance spectroscopy and defect chemistry of fayalite. *Phys Chem Minerals.*, 23:186-192
- Constable S, Shankland T J and Duba A L. 1992. The electrical conductivity an isotropic olivine mantle. *J Geophys Res.*, 97(B8): 3397-3404
- Duba A G, Boland G N and Ringwoodite A E. 1973. The electrical conductivity of pyroxene. *Journal of Geology*, 81:727-735
- Hirsch L M, Shankland T J and Duba A G. 1993. Electrical conduction and polaron mobility in Fe-bearing olivine. *Geophys J Int.*, 114:36-44
- Huebner J S, Duba A G and Shock R N. 1979. Electrical conductivity of pyroxene, which contains trivalent cations; laboratory measurements and the lunar temperature profile. *J Geophys Res.*, 84:4652-4656
- Huebner J S and Dillenaug G D. 1995. Impedance Spectra of Dry Silicate Minerals and Rock; Qualitative Interpretation of Spectra. *Am Mineral.*, 80:46-64
- Lastovickova M. 1991. A review of laboratory measurements of the electrical conductivity of rocks and minerals. *Phys Earth Planet Inter.*, 66:1-11
- Lemelle L P, Duba A G and Guyot F. 1998. The electrical conductivity of olivine under highly reducing conditions. *Phys Chem Minerals.*, 26:164-170
- Li L, Raterron O, Weidner D and Chen J H. 2003. Olivine flow mechanisms at 8.0GPa. *Phys Earth Planet Inter.*, 138:113-129
- Omura K, Kurita K and Kumazawa M. 1989. Experimental study of pressure dependence of electrical conductivity of olivine at high temperatures. *Phys Earth Planet Inter.*, 57:291-303
- Roberts J J and Duba A G. 1995. Transient electrical response of San Quintin dunite as a function of oxygen fugacity changes: Information about charge carriers. *Geophys Res Lett.*, 22(4): 453-456
- Shock R N. 1989. Electrical conduction in olivine. *J Geophys Res.*, 94(B5): 5829-5839
- Toru I, Tanimoto Y, Irifune T, Suzuki T, Fukui H and Ohtaka O. 2004.

- Thermal expansion of Wadsleyite, Ringwoodite, hydrous Wadsleyite and hydrous Ringwoodite. *Phys Earth Planet Inter.*, 143:279-290
- Varotsos P A and Alexopolos K D. 1986. *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation With Bulk Properties* (North-Holland Physics Publishing, Elsevier Science Publishing Company, Inc.) pp: 241-285
- Wenk H R, Lonardelli I, Pehl J, Devine J, Prakapenka V, Shen G and Mao H K. 2004. In situ observation of texture development in olivine, ringwoodite, magnesiowqstite and silicate perovskite at high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 226:507-519
- Xu J A, Zhang Y M, Hou W, Xu H G, Guo J, Wang Z M, Zhao H R, Wang R J, Huang E and Xie H S. 1994. Measurements of ultrasonic wave velocities at high temperature and high pressure for window glass, pyrophyllite and kimberlite up to 1400°C and 5.5 GPa. *High Temperature High Pressure*, 26:375-384
- Xu Y S, Poe B T, Shankland T J and Rubie D C. 1998. Electrical Conductivity of Olivine, Wadsleyite, and Ringwoodite under Upper-Mantle Conditions. *Science*, 280:1415-1418
- Xu Y S and Shankland T J. 1999. Electrical conductivity of orthopyroxene and its high-pressure phases. *Geophys Res Lett.*, 26(17): 2645-2648
- Xu Y S, Shankland T J and Dube A G. 2000. Pressure effect on electrical conductivity of mantle olivine. *Phys Earth Planet Inter.*, 118:149-161