

文章编号: 1000-4734(2022)01-0014-07

高温高压菱镁矿电导率实验研究

亓玉青^{1,2}, 胡海英^{1*}, 代立东¹, 孙文清¹, 王梦琦^{1,2}, 景称心^{1,2}, 胡仔明^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 在俯冲带中, 菱镁矿相比于其他碳酸盐矿物会在更高的温度压力环境下稳定存在, 常被认为是地球深部碳循环的主要载体, 其电学性质的研究对俯冲带及地球深部的电性结构具有重要的意义。本文在 YJ-3000t 高温高压设备上利用 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪, 在 1~3 GPa 和 773~1173 K 条件下, 对天然菱镁矿的电导率进行了原位测量。实验结果表明, 在实验条件下, 天然菱镁矿的电导率在 10^{-2} ~ 10^{-7} S/m 范围内, 菱镁矿的电导率对温度有很强的依赖性, 随着温度的升高, 电导率增大, 电导率与压力的关系呈正相关, 随着压力的升高而增强。结合前人的研究成果及样品电导率随温度、压力的效应和活化能, 可推断天然菱镁矿导电机制为大极化子导电。

关键词: 菱镁矿; 电导率; 高温高压; 导电机制

中图分类号: P319.2

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.085

第一作者: 亓玉青, 男, 1995 年生, 硕士研究生, 研究方向高温高压下矿物岩石电学性质研究. E-mail: qiyuqing@mail.gyig.ac.cn

An experimental study on the electrical conductivity of magnesite under high temperature and high pressure

QI Yu-qing^{1,2}, HU Hai-ying^{1*}, DAI Li-dong¹, SUN Wen-qing¹, WANG Meng-qi^{1,2}, JING Chen-xin^{1,2}, HU Zi-ming^{1,2}

(1. Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Magnesite, relative to other carbonate minerals, can be stable at higher temperature and pressure conditions in the subduction zone, hence it is regarded as the main carrier of carbon cycle in the deep interior of the earth. Its electrical properties are of great significance for understanding the electrical structures of the subduction zone and the deep interior of the earth. In this study, the electrical conductivities of natural magnesite samples, which were in the YJ-3000t multi-anvil apparatus under the conditions of 1~3 GPa and 773~1173 K, have been measured in-situ by using the Solartron-1260 impedance/gainphase analyzer. The results show that the conductivities of natural magnesite samples under experimental conditions vary from 10^{-2} S/m to 10^{-7} S/m, and they are increased with the increase of temperature and pressure. The dependency of electrical conductivity of magnetite on temperature is much stronger than that on pressure. Combined with the previous research results and the temperature and pressure effect and activation energy influence characteristics of electrical conductivities (Arrhenius parameters) of magnesite samples in this study, it is proposed that the dominant conduction mechanism of magnesite at high temperature and high pressure is the large polaron conduction.

Keywords: magnesite; electrical conductivity; high temperature and high pressure; conduction mechanism

收稿日期: 2020-12-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: 41772042; 41774099; 42072055); 中国科学院“西部之光”A类项目

* 通讯作者, E-mail: huhaiying@vip.gyig.ac.cn

高温高压下矿物岩石电导率测量, 是人们了解地球内部物质组成及其热力学状态的重要窗口, 也是为野外大地电磁测深反演提供约束的重要方式^[1]。根据大地电磁测深资料显示, 在中下地壳和上地幔广泛分布着高导异常层^[2-7]。目前高导异常的成因有多种解释, 分别是部分熔融^[8-10]、含水矿物脱水^[11-13]和名义无水矿物中的水^[14-16]以及含高导物质^[17-19]。

硅酸盐熔体和碳酸盐熔体作为高导异常的重要机制被广泛关注, Gaillard^[10]测量了碳酸盐熔体的电导率, 发现在相同条件下碳酸盐熔体比硅酸盐熔体的电导率高出约 3 个数量级。Yoshino^[9]测量了碳酸盐熔体和硅酸盐熔体对橄榄岩电导率的影响, 发现在含同等体积分数熔体的条件下, 含碳酸盐熔体的橄榄岩比含硅酸盐熔体的橄榄岩电导率高出约 1 个数量级。由此, 0.3%的碳酸盐熔体就可以解释上地幔电导率, 远远低于所需要的 1%~3%硅酸盐熔体。碳酸盐矿物是含碳酸盐岩石的重要基本物质组成, 其固体状态下的电导率会影响含碳酸盐岩石的总电导率, 是在碳酸盐矿物熔融之前, 岩石总电导率的重要基准, 也是判断含碳酸盐岩石初融时电导率变化的主要参考。

菱镁矿化学式为 $Mg(CO_3)$, 属于三方晶系的碳酸盐矿物, 通常呈显晶粒状或隐晶质致密块状, 主要是热液交代成因或沉积成因^[20]。菱镁矿相比于其他碳酸盐矿物在更高的温度压力下会稳定性, 因此, 它被认为是地球深部碳的重要载体^[21-22]。高温高压下菱镁矿的电导率测量对于了解地球内部条件下碳酸盐矿物的电性结构、碳酸盐熔体的初融状态和分布有着重要意义, 对地球内部碳的存储方式也有一定的参考价值。目前, 前人对菱镁矿电导率的研究非常有限, Papathanassiou^[23]在常温下研究了压力对菱镁矿电导率的影响, 得到了菱镁矿在常温下电导率随压力的增大而减小的结果。Mibe & Ono^[24]在 3~6 GPa 和 650~1000 K 条件下对合成高纯菱镁矿进行了电导率测量, 发现菱镁矿电导率随压力增加而增大, 得到了与 Papathanassiou 相反的结论。因此, 菱镁矿电导率对压力的效应还存在争议。

本次实验利用 YJ-3000t 高压设备和 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪在 1~3 GPa、773~1173 K 条件下对天然菱镁矿样品进行了原位电导率测量, 讨论温度和压力对其电导率的影响以及菱镁矿高温高压下的微观导电行为。

1 实验过程

1.1 实验样品

实验样品是产自辽宁鞍山市的天然菱镁矿, 为了防止样品解理和微裂隙以及颗粒大小不均等因素对电导率的干扰, 将样品重新研磨成粉, 之后再热压成型。首先将岩石样品敲开挑选新鲜、均匀、无明显杂质的小块放入玛瑙研钵中, 加入酒精充分研磨成粉末, 使样品粒径约为 20 μm , 然后将研磨充分的样品粉末放入 120 °C 的烘箱中除去样品中的酒精并保持干燥。烘干后的样品粉末装入内壁卷一层镍箔的圆柱形铜管中, 外层用镍片密封, 在 YJ-3000 t 压机上, 3 GPa 和 900 °C 条件下热压 3 h, 然后将热压烧结的样品打磨成实验合适的尺寸, 即高度为 4 mm, 直径为 6 mm 的圆柱体。打磨好的样品在超声清洗仪中用无水乙醇和丙酮依次清洗, 然后在 120 °C 的烘箱中保存, 以保持样品干燥。使用中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室电子显微探针分析仪 (EPMA-1600) 在 25 kV 加速电压和 10 nA 电流下对样品的化学成分进行了分析, 其分析结果见表 1。

1.2 电导率测量

高温高压下菱镁矿电导率的原位测量利用 YJ-3000t 型压机和 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪完

成, 电导率测量方法和样品装置类似于 Dai 等^[25-26]和 Hu 等^[27-28]。实验样品组装如图 1 所示, 传压介质是直径为 33 mm 的立方体叶蜡石, 加热器是 3 层厚度为 0.1 mm 的不锈钢片, 样品周围的堵头直径为 6

表 1 菱镁矿样品化学成分 ($w_B/\%$)

Table 1. Chemical composition of the magnesite sample

Al_2O_3	CaO	TiO_2	Na_2O	SiO_2	MnO	FeO	MgO	Total
0.01	0.63	0.01	0.03	0.01	0.02	0.27	47.94	48.92

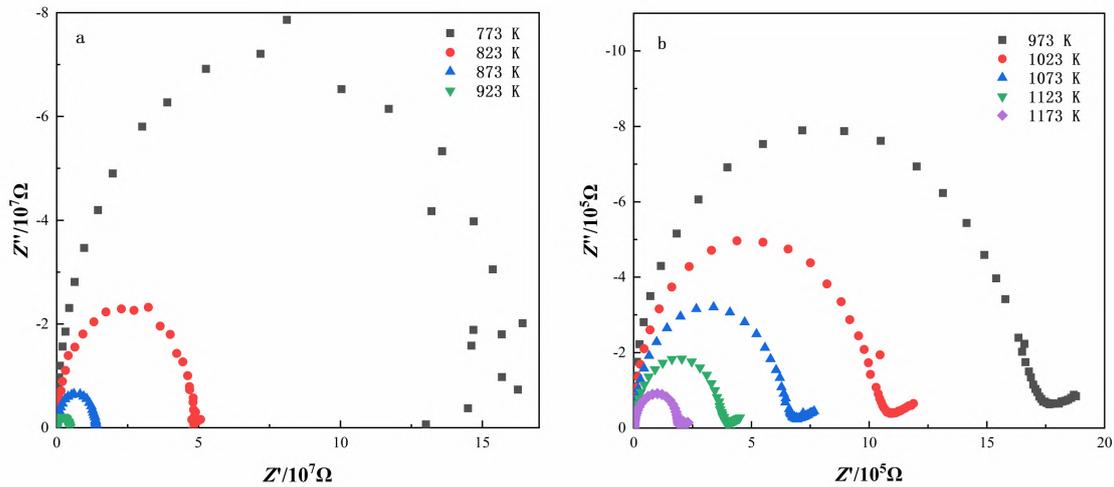


图 3 2 GPa 和 773~1173 K 条件下菱镁矿样品的复阻抗谱
Fig. 3. Complex impedance spectra of magnesites under conditions of 2 GPa and 773~1173 K.

图 4 显示了在 3 GPa 下 2 次升温降温的电导率对数与温度倒数的关系。在第 1 次升温过程中电导率与其他的循环过程相比略有降低, 主要是因为第 1 次升温过程中热传导速率缓慢, 样品尺寸大, 样品并未达到热传输平衡, 而第 1 次降温与第 2 次升温、降温数据几乎重合, 表明在此过程中样品达到了热传输平衡。由此可见, 经过 2 个升温降温的循环测量, 能获得可重复且可靠的电导率。因此, 在其他压力下的阻抗测量也按照此方法进行, 以确保数据的准确可信。

样品电导率与温度之间符合 Arrhenius 公式, 由公式 (2) 对菱镁矿样品的电导率对数与温度倒数进行了线性拟合。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/\kappa T) \tag{2}$$

式中: σ_0 为指前因子 (S/m), ΔH 为活化焓 (eV), κ 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度 (K)。通过线性回归得到的斜率和截距值, 可求出样品在不同压力下的活化焓和指前因子, 如表 2 所示。

如图 5 所示, 样品的电导率对温度非常敏感, 随着温度的升高而迅速升高。相比之下, 压力对电导率的影响要小些, 随着压力的升高略有升高。通过 Arrhenius 公式可算出在 1、2 和 3 GPa 条件下样品的活化焓分别为 1.51、1.30 和 1.17 eV, 如表 2 所示。活化焓随压力的升高有所降低。活化焓与压力存在如下的线性关系:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \tag{3}$$

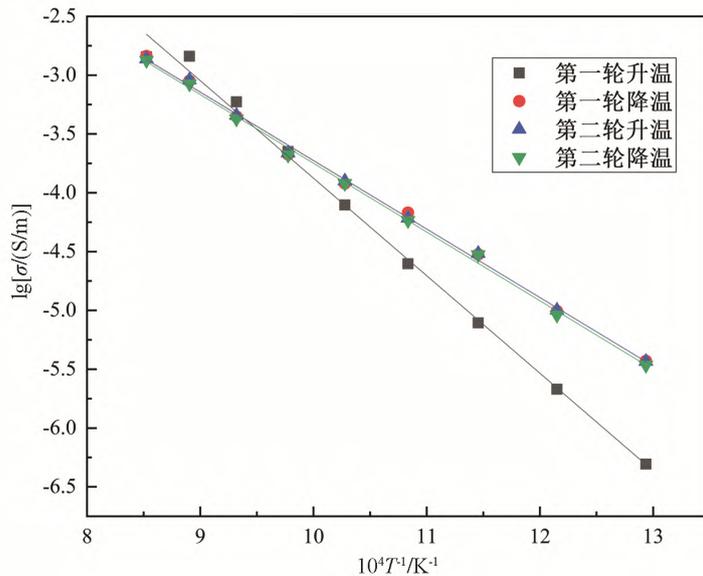


图 4 3 GPa 下升温、降温过程中温度倒数与电导率对数的关系
Fig. 4. Relationship between electrical conductivity and temperature in processes of heating and cooling at 3 GPa.

式中： ΔH 为活化焓（单位 eV）， ΔU 为活化能（eV）， p 为压力（GPa）， ΔV 代表活化体积（ cm^3/mol ）。将获得的活化焓跟压力进行线性拟合，根据拟合的截距可以得到活化能 ΔU 约为 0.99 eV，根据拟合的斜率可以得到活化体积 ΔV 约为 $-0.17 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

图 6 显示了本次研究结果与前人相关数据的对比。压力对样品电导率的影响，本次实验结果与 Mibe & Ono^[24] 菱镁矿数据和 Ono & Mibe^[30] 白云石数据是一致的，电导率随压力升高而升高，活化体积为负值，而与 Ono & Mibe^[31] 文石数据相反，文石电导率随压力升高而降低，具有正的活化体积。样品结构的不同可能是导致电导率压力效应不同的主要原因，菱镁矿跟白云石同为方解石型结构，方解石型结构可以视为 NaCl 型结构的衍生结构，即将 NaCl 型结构中的 Na^+ 和 Cl^- 分别用 Ca^{2+} 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 取代之，并将 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 平面三角形垂直某 3 次轴成层排列，导致其原立方方面心晶胞沿 3 次轴方向压扁而呈钝角菱面体状^[20]；而文石是文石型结构，2 种结构的不同点在于文石结构中 Ca^{2+} 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 按六方最紧密堆积的重复规律排列^[20]。本次实验在 3 GPa 条件下的电导率比 Mibe & Ono^[24] 菱镁矿结果高出约 1.5 个数量级，却与其在 6 GPa 条件下的电导率相近，造成这种不同的原因可能是晶粒尺寸和样品纯度的差异。菱镁矿在本实验条件下的电导率在 $10^{-2} \sim 10^{-7} \text{ S/m}$ 范围内，在相同条件下橄榄岩的电导率为 $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ S/m}$ ^[32]，两者电导率相近，这说明菱镁矿的存在并不能导致地幔橄榄岩电导率升高，从而无法导致高导异常。

表 2 Arrhenius 公式拟合得到的实验样品的活化焓和指前因子
Table 2. Fitted parameters of the electrical conductivities of experimental recovered samples by using the Arrhenius equation

p/GPa	T/K	$\lg\sigma_0(\text{S/m})$	$\Delta H/\text{eV}$	R^2	$\Delta V/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$\Delta U/\text{eV}$
1	773~1173	2.09	1.51	99.80		
2	773~1173	2.43	1.30	99.21	-0.17	0.99
3	773~1173	3.15	1.17	99.47		

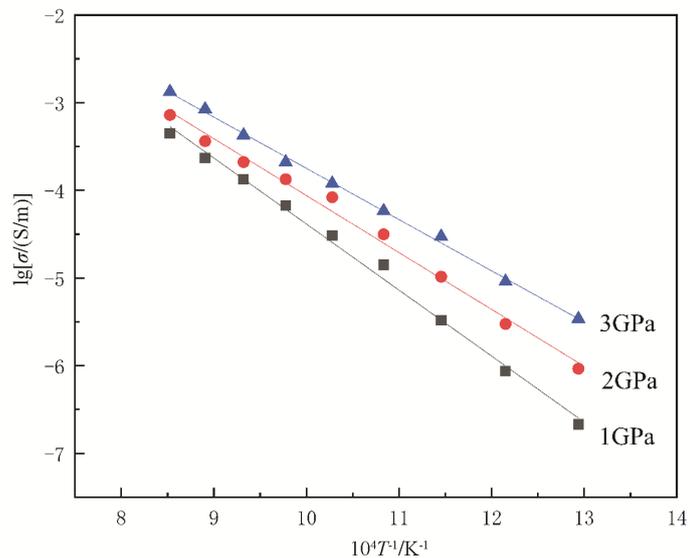


图 5 样品电导率对数与温度倒数的关系图

Fig. 5. Relationship between the logarithms of electrical conductivities of samples and the reciprocals of temperatures.

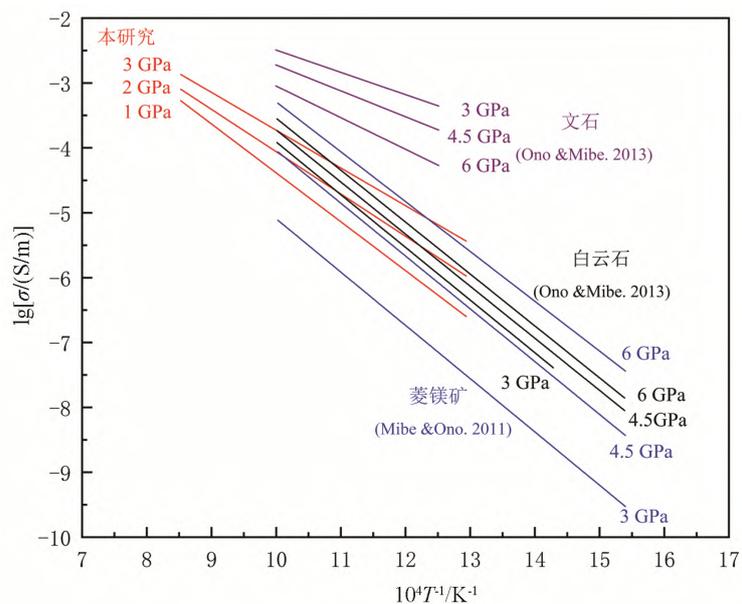


图 6 与前人数据对比图

Fig. 6. Comparison of our electrical conductivities of samples with data of previous studies.

在每个压力条件下, 电导率对数与温度倒数呈一条直线, 这表明在我们的样品中存在一种主要的导电机制。菱镁矿的电导率与压力呈正相关关系, 即活化体积为负, 一般来说离子传导的特点是正的活化体积^[33], 所以离子传导不可能是菱镁矿的主要导电机制, 因此我们需要考虑极化子导电。由于静电相互作用, 周围的离子会改变它们的平衡位置, 从而产生晶格的变形, 载流子和相关的诱导晶格变形构成极化子, 如果变形延伸的距离小于晶格参数, 或与晶格参数相同, 极化子是一个小极化子, 如果变形延伸到更大的距离, 它就是一个大极化子^[34]。由于大极化子的晶格变形大于小极化子的晶格变形, 大极化子迁移的能量势垒高于小极化子迁移的能量势垒, 因此大极化子导电的活化能高于小极化子导电的活化能, 且小极化子导电受变价金属元素含量控制^[35], 而本次实验的样品中 FeO 只有 0.27 wt.%左右, 含量很低, 因此排除了小极化子导电机制。本次实验的活化体积为 $-0.17 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 活化能为 0.99 eV , 具有大极化子导电的特征。因此, 我们认为在高温高压下菱镁矿的主要导电机制很可能是大极化子导电。

3 结论

本次实验利用 YJ-3000t 压机和 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪在 $1\sim 3 \text{ GPa}$ 、 $773\sim 1173 \text{ K}$ 条件下对天然菱镁矿样品进行了电导率测量。实验结果表明, 在实验条件下, 菱镁矿样品的电导率在 $10^{-2}\sim 10^{-7} \text{ S/m}$ 之间, 电导率对数与温度倒数符合 Arrhenius 公式, 呈线性关系。样品电导率对温度非常敏感, 随温度升高电导率迅速升高; 压力对电导率的影响相对微弱, 电导率与压力有着正相关关系。结合实验得到的活化能与前人的数据分析, 菱镁矿的主要导电机制为大极化子导电, 天然菱镁矿与橄榄岩电导率相近, 在不发生熔融的情况下, 菱镁矿无法导致高导异常。

参考文献:

- [1] 蒋建军, 代立东, 李和平, 等. 地球内部物质电学性质原位测量的影响因素和导电机制——以地壳矿物为例[J]. 地球科学进展, 2013, 28(4): 455-466.
- [2] Muller M R, Jones A G, Evans R L, et al. Lithospheric structure, evolution and diamond prospectivity of the Rehoboth Terrane and western Kaapvaal Craton, southern Africa: Constraints from broadband magnetotellurics[J]. Lithos, 2009, 112: 93-105.
- [3] Wei W, Jin S, Ye G, et al. Conductivity structure and rheological property of lithosphere in Southern Tibet inferred from super-broadband magnetotelluric sounding[J]. Science China Earth Sciences, 2010, 53(2): 189-202.
- [4] Jones A. G. Imaging and observing the electrical Moho[J]. Tectonophysics, 2013, 609: 423-436.
- [5] Xiao Q, Zhang J, Zhao G, et al. Electrical resistivity structures northeast of the Eastern Kunlun Fault in the Northeastern Tibet: Tectonic implications[J]. Tectonophysics, 2013, 601: 125-138.
- [6] Patro P. K, Sarma S. V, Naganjaneyulu K. Three-dimensional lithospheric electrical structure of Southern Granulite Terrain, India and its tectonic implications[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2014, 119(1): 71-82.
- [7] Xie C, Jin S, Wei W, et al. Varying Indian crustal front in the southern Tibetan Plateau as revealed by magnetotelluric data[J]. Earth, Planets and Space, 2017, 69: 1-17.
- [8] Yoshino T, Laumonier M, McIsaac E, et al. Electrical conductivity of basaltic and carbonatite melt-bearing peridotites at high pressures: Implications for melt distribution and melt fraction in the upper mantle[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 295(3): 593-602.
- [9] Yoshino T, McIsaac E, Laumonier M, et al. Electrical conductivity of partial molten carbonate peridotite[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2012: 194-195.
- [10] Gaillard F, Malki M, Iacono-Marziano G, et al. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere[J]. Science, 2008, 322(5906): 1363-1365.
- [11] Hu H, Dai L, Li H, et al. Influence of dehydration on the electrical conductivity of epidote and implications for high-conductivity anomalies in subduction zones[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2017, 122(4): 2751-2762.
- [12] Manthilake G, Mookherjee M, Bolfa Gasanova N, et al. Electrical conductivity of lawsonite and dehydrating fluids at high pressures and temperatures[J]. Geophysical Research Letters, 2015, 42: 7398-7405.
- [13] Wang D, Guo Y, Yu Y, et al. Electrical conductivity of amphibole-bearing rocks: influence of dehydration[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2012, 164(1): 17-25.

- [14] Dai L, Karato S. Electrical conductivity of orthopyroxene: implications for the water content of the asthenosphere[J]. *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci*, 2009,85(10): 466-475.
- [15] Lee H, Lee J W, Kim D Y, et al. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage[J]. *Nature*, 2005,434(7034): 743-746.
- [16] Wang D, Mookherjee M, Xu Y, et al. The effect of water on the electrical conductivity of olivine[J]. *Nature*, 2006,443(7114): 977-980.
- [17] Bagdassarov N, Golabek G J, Solferino G, et al. Constraints on the Fe-S melt connectivity in mantle silicates from electrical impedance measurements[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2009, 177(3/4): 139-146.
- [18] Sun W, Dai L, Li H, et al. Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: a special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures[J]. *High temperatures-high pressures*, 2019, 48(5/6): 439-454.
- [19] Wang D, Karato S, Jiang Z. An experimental study of the influence of graphite on the electrical conductivity of olivine aggregates[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(10): 2028-2032.
- [20] 赵珊茸, 边秋娟, 王勤燕. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 430-438.
- [21] Oganov A R, Ono S, Ma Y, et al. Novel high-pressure structures of MgCO₃, CaCO₃ and CO₂ and their role in Earth's lower mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 273(1/2): 38-47.
- [22] Isshiki M, Irifune T, Hirose K, et al. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle[J]. *Nature*, 2004, 427(6969): 60-63.
- [23] Papanthassiou A N. Effect of hydrostatic pressure on the electrical conductance of polycrystalline magnesite (MgCO₃) [J]. *Phys Rev B*, 1998, 58(8): 4432-4437.
- [24] Mibe K, Ono S. Electrical conductivity of MgCO₃ at high pressures and high temperatures[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(10): 2018-2020.
- [25] Dai L, Li H, Hu H, et al. Novel technique to control oxygen fugacity during high-pressure measurements of grain boundary conductivities of rocks[J]. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80(3), 033903.
- [26] Dai L, Li H, Hu H, et al. The effect of chemical composition and oxygen fugacity on the electrical conductivity of dry and hydrous garnet at high temperatures and pressures[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2011, 163(4): 689-700.
- [27] Hu H, Li H, Dai L, et al. Electrical conductivity of albite at high temperatures and high pressures[J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(11/12): 1821-1827.
- [28] Hu H, Dai L, Li H, et al. Electrical conductivity of K-feldspar at high temperature and high pressure[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2014, 108(5): 609-618.
- [29] 蒋建军, 代立东, 李和平, 等. 高温高压下天然峨眉山玄武岩的阻抗谱实验研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(5): 968-975.
- [30] Ono S, Mibe K. Influence of pressure and temperature on the electrical conductivity of dolomite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2015, 42(9): 773-779.
- [31] Ono S, Mibe K. Electrical conductivity of aragonite in the subducted slab[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2013, 25(1): 11-15.
- [32] 刘长财, 胡海英, 代立东, 等. 压力对纯的和含硫化亚铁的橄榄石电导率影响的实验研究[J]. *高压物理学报*, 2019, 33(05): 29-35.
- [33] Hu H, Dai L, Li H, et al. Temperature and pressure dependence of electrical conductivity in synthetic anorthite[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 276: 136-141.
- [34] Goddat A, Peyronneau J, Poirier J. P. Dependence on pressure of conduction by hopping of small polarons in minerals of the Earth's lower mantle[J]. *Phys Chem Minerals*, 1999, 27(2): 81-87.
- [35] David P D, Brodholt J B. The electrical conductivity of lower mantle phase magnesio-wüstite at high temperatures and pressures[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105(B1): 531-538.