

文章编号: 1000-5773(2005)01-0029-06

高温高压下二辉橄榄岩的阻抗谱实验研究^{*}

代立东^{1,2}, 李和平¹, 刘丛强³, 苏根利¹, 崔桐娣⁴,
单双明¹, 杨昌君¹, 刘庆友¹

(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, 贵州贵阳 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, 贵州贵阳 550002;
4. 贵州工业大学, 贵州贵阳 550004)

摘要: 在 1.0~4.0 GPa 压力、1 073~1 573 K 温度和 $10^{-1} \sim 10^7$ Hz 频率条件下, 利用 SARLTON-1260 阻抗-增益/相位分析仪, 就位测定了二辉橄榄岩的阻抗谱。实验结果表明: 二辉橄榄岩的阻抗谱对频率具有很强的依赖性, 并从阻抗谱的测试原理(颗粒内部、颗粒边缘、样品与电极间的导电机理)上做出了解释; 温度是决定二辉橄榄岩电导率的一个重要物理参数, 电导率随着温度的升高而增大, $\lg \sigma$ 与 $1/T$ 之间符合 Arrhenius 关系式; 在高压实验中第一次将压力作为测量二辉橄榄岩电导率重要的约束因素, 随着压力的增大, 电阻率升高、电导率降低。

关键词: 二辉橄榄岩; 高温高压; 频率; 电导率; 阻抗谱

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

1 引言

众所周知, 橄榄石和辉石是上地幔的最重要组成部分, 它们在高温高压下的电学性质对于人们了解固体地球具有极其重要的意义, 因此一直以来橄榄石和辉石在高温高压下的电学性质备受地球物理学界的关注^[1], 但二辉橄榄岩作为上地幔的一种重要岩石, 在高温高压下的电学性质人们研究甚少。前人^[2]关于二辉橄榄岩电导测量研究, 仅停留在多频电桥极限法(0.1 kHz、1 kHz、10 kHz), 且该数据是在没有任何压力控制条件下测得的。直流法^[3,4]或者单频法^[5,6]均未见过有关该方面的报道, 采用交流阻抗谱法测量二辉橄榄岩在高压下的电导至今仍是第一次尝试。直流法还是以后改进的交流法以及多频电桥极限法都存在着很多难以克服的弊端: 直流法存在着严重的样品极化; 交流法和多频电桥极限法都不能有效的消除电极与样品间的微分电容及接触电阻的影响, 从而使得到的结果出现了较大误差。本研究借助于阻抗谱法, 在 1.0~4.0 GPa 压力和 1 073~1 573 K 温度以及 $10^{-1} \sim 10^7$ Hz 的频段范围, 测定了二辉橄榄岩的电导率。

2 用阻抗谱法测试二辉橄榄岩的原理

复阻抗 Z^* 表示二辉橄榄岩在周期性的交变信号电压作用下样品对电流的阻碍作用。包括欧姆电阻 R (实部)和电容 C (虚部)两部分, 其复数表达式为

$$Z^* = Z_r - jZ_i$$

式中: Z^* 为复阻抗, Z_r 为实部, Z_i 为虚部, $j = \sqrt{-1}$ 。用 SARLTON-1260 阻抗-增益/相位分析仪可同

^{*} 收稿日期: 2004-06-08; 修回日期: 2004-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(49674221); 中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX3-SW-124)

作者简介: 代立东(1977—), 男, 博士研究生, 主要从事地球物质电学性质实验研究。

E-mail: dailidong717@sohu.com

时测出样品在不同频率下的 Z_r 与 Z_i 、复数模 $|Z|$ 和相角 $-\theta$ 两对参数,而知道其中的任意一对即得出另外一对,4 参数有如下的数学关系

$$Z_r = |Z| \cos \theta \quad (1)$$

$$Z_i = |Z| \sin \theta \quad (2)$$

运用 SARTON-1260 阻抗-增益/相位分析仪测量岩石的电导率与该实验室早期采用 ZL-5 型智能 LCR 精密数字电桥(频率: $12 \sim 10^5$ Hz)测量的蛇纹石^[7]、榴辉岩^[8]、纯橄岩^[9]、辉长岩^[10]以及辉石岩^[11]的电导率具有更优先之处,可测量的频率范围为 $10 \mu\text{Hz} \sim 32 \text{ MHz}$,阻抗测量高达 $100 \text{ M}\Omega$,其精度可达到 0.1% 。运行该仪器 ZPlot 程序即可自动记录反映二辉橄橄榄岩不同导电机制下的阻抗弧。将得到的阻抗弧借助于 ZView 程序用等效电路进行分析和模拟,从而获得二辉橄橄榄岩在不同导电机制下的电阻(R)和电容(C)值。图 1 表示高温高压下二辉橄橄榄岩模拟电路图和阻抗谱图。图中 R_1 、 R_2 、 R_3 为纯电阻, C_{sys} 、 C_2 、 C_3 为电容,表示垂直于电场方向的电阻及电容(因 C_1 与 C_{sys} 相近,且比较小而被 C_{sys} 覆盖)。圆弧 I 等效于 R_1 与 C_1 并联,代表矿物颗粒内部导电机制;圆弧 II 等效于 R_2 与 C_2 并联,代表矿物颗粒边缘导电机制;圆弧 III 等效于 R_3 与 C_3 并联,代表样品与电极之间的导电机制。圆弧 I、圆弧 II 和圆弧 III 依次出现在复平面的高频段、中频段和低频段上,圆弧的起点、终点和以及圆心均落在实轴上,且圆弧 I 过原点。关于阻抗谱的原理详见文献[12~14]。

3 样品的制备

实验样品为二辉橄橄榄岩,采自河北省张家口市大麻坪地区新鲜岩石面上。电子探针结果表明,样品化学成分(平均质量分数)为: Cr_2O_3 , 1.05% ; NiO , 0.06% ; MnO , 0.10% ; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2.92% ; Na_2O , 0.70% ; K_2O , 0.01% ; Al_2O_3 , 5.32% ; CaO , 23.65% ; MgO , 14.18% ; TiO_2 , 0.45% ; SiO_2 , 50.81% 。借助电子探针和电子显微镜观察,样品的平均粒度小于 0.3 mm ,质量分数为:橄橄榄石约 55% ,斜方辉石约 25% ,单斜辉石约 20% 。

实验前,先将二辉橄橄榄岩用 BUEHLER-LTD 低速锯切成直径 5.8 mm 、长 4.5 mm 的圆柱,放在无水酒精中浸泡 12 h ,后用超声清洗机清洗 0.5 h 。把清洗好的样品,放在 393 K 的烘箱中,烘烤 24 h ,完全除去样品表面的吸附水。

4 实验方法

高压实验是在 YJ-3000 t 紧装式六面顶高压设备上完成的,装置的操作与使用原理见文献[15]。采用恒定压力、升高温度的方法进行实验:将压力手动升高到指定压力,升压速率为 0.5 GPa/h ;压力保持恒定,缓慢自动升高温度,升温速率为 18 W/h 。将温度升至待测值时,恒定温度,见万用表在 0.04 以下变动时,再恒定 $15 \sim 20 \text{ min}$,开始记录实验数据。测量选择的频率范围为 $10^{-1} \sim 10^7 \text{ Hz}$ 。

实验样品的装置图见图 2。用立方体叶蜡石块($32.5 \text{ mm} \times 32.5 \text{ mm} \times 32.5 \text{ mm}$)作传压介质,为避免叶蜡石二次脱水给测量电导带来影响,作传压介质的叶蜡石烧至 973 K ,作为堵头的叶蜡石烧至 1173 K 。用 $\varnothing 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 铁圆盘做电极,加热器用三层不锈钢片,以保证能耐到 1573 K 的高温。将

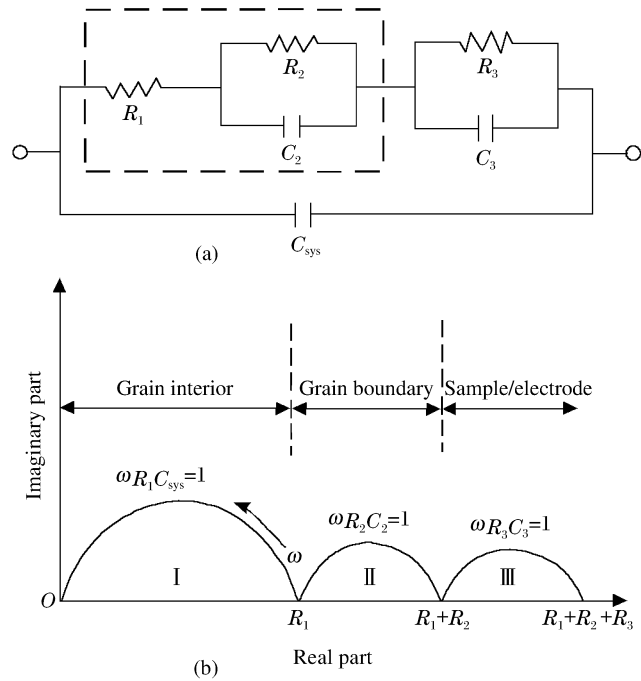


图 1 模拟实验样品电效应的等效电路图(a)和该电路在复平面上形成的阻抗谱(b)

Fig. 1 The general form of the equivalent circuit used to model the experimental sample (a) and the equivalent circuit producing 3 impedance arcs in the complex plane(b)

不锈钢片接地以减少电磁信号以及噪声对测量线路的干扰。用 NiCr-NiAl 热电偶(温度误差±5 K)测量样品的温度。

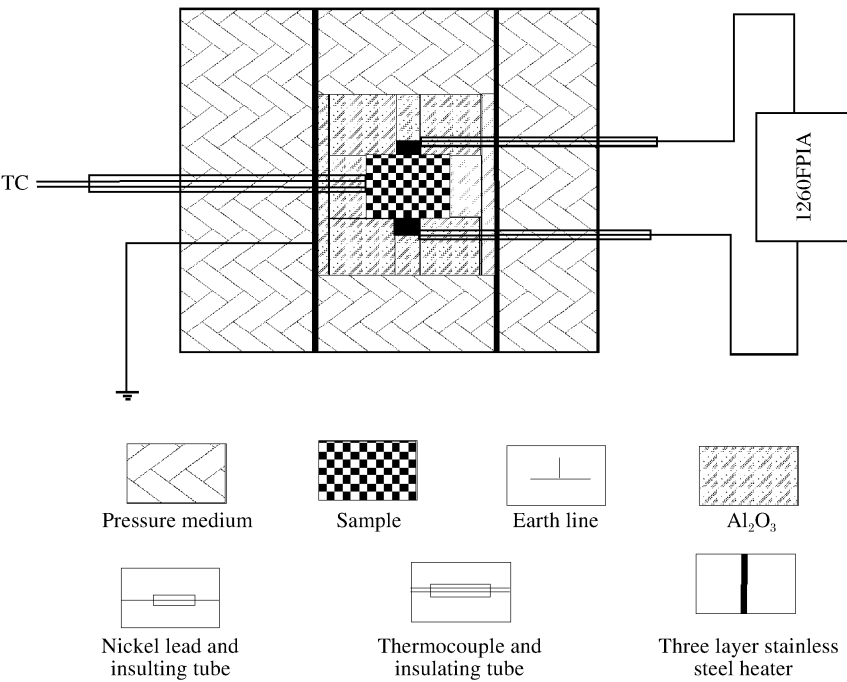


图 2 实验样品装置图

Fig. 2 Schematic drawing of the experimental setup

5 实验结果以及讨论

在 1.0、2.0、3.0 和 4.0 GPa 压力下对二辉橄榄岩进行阻抗谱就位测量,运行设备的 ZView 程序,拟合并求出电阻,计算出电导率,电导率的计算公式为

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

式中:σ 表示电导率,L 表示样品的长度,S 表示电极的截面积,R 表示样品的电阻。

在 4 个压力下计算得到的 lgσ 与 1/T 之间的关系符合 Arrhenius 数学关系式

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

式中:σ 代表电导率,σ₀ 指前因子,k 为 Boltzmann 常数,T 为温度(K),ΔH 为活化焐。表 1 为二辉橄榄岩借助于 Arrhenius 公式电导率拟合的参数表。

表 1 二辉橄榄岩电导率 Arrhenius 关系的拟合参数表

Table 1 Fitted parameters for the electrical conductivities of iherzolite with Arrhenius relation

p/(GPa)	T/(K)	lg σ ₀	ΔH/(eV)	σ ₀
1.0	1 073~1 573	5.83	1.97	6.76×10 ⁵
2.0	1 073~1 573	5.39	1.95	2.45×10 ⁵
3.0	1 073~1 573	4.98	1.92	9.55×10 ⁴
4.0	1 123~1 573	5.42	2.08	2.63×10 ⁵

从二辉橄榄岩的实部与虚部的关系图 3(a)可以看出,在一定的温度和压力下,随着频率由高向低变化,实部一直在增大,而虚部绝对值先增大后减小。代表颗粒内部导电机制的圆弧Ⅰ,出现在高频段(10³~10⁷ Hz)。随着温度的升高,圆弧的半径迅速降低,且圆弧随着温度的升高变得越来越规则,可能是由于温度升高到一定数值后,应该极化的都已经极化了,因而很少有外界的干扰。圆弧的圆心落在实

轴上。代表颗粒边缘导电机制的圆弧Ⅱ,出现在中频段($10^{-1} \sim 10^3$ Hz)。二辉橄榄岩颗粒边界包括辉石与辉石之间、辉石与橄榄石之间以及橄榄石与橄榄石之间的边界。随着温度的升高,圆弧Ⅱ的半径迅速降低,而且降低幅度比颗粒内部要大一些,有向着高频段过渡的趋势。由于低频段的跨度不够,我们实验所选择的频率并没有将二辉橄榄岩样品与电极间的阻抗鉴别开来,但因其并不反映样品本身的性质,因而对电导率的计算结果并没有影响。由此可见,二辉橄榄岩的电导率对温度具有非常强的依赖性。

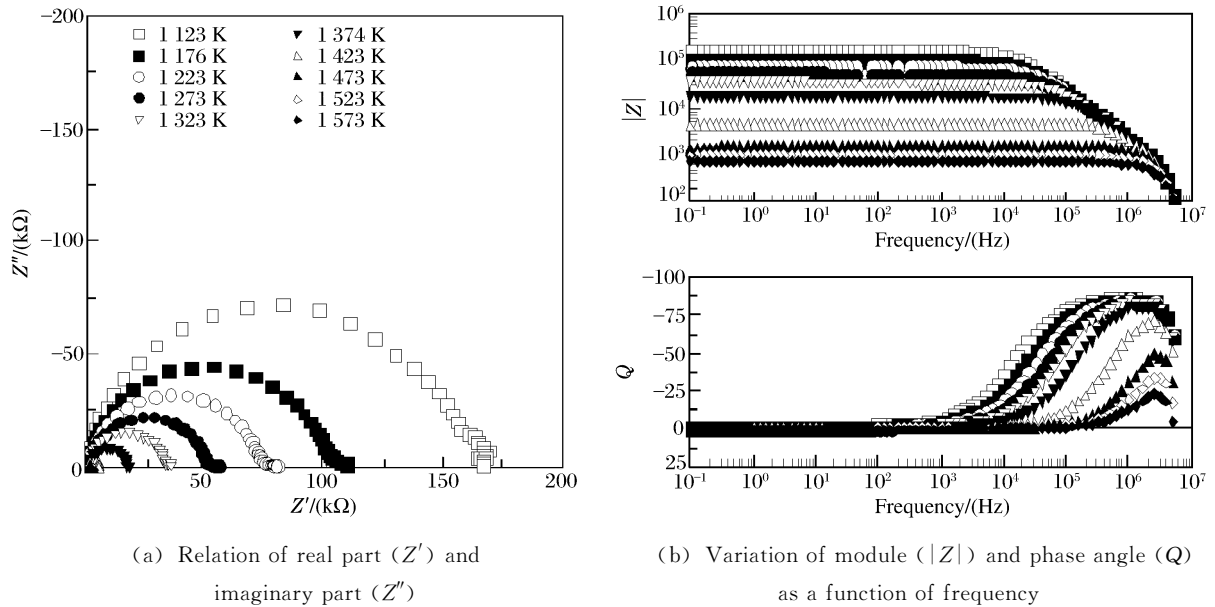


图 3 二辉橄榄岩在 4.0 GPa 压力和 1123~1573 K 温度下的阻抗谱图(温度间隔 50 K,频率范围为 $10^{-1} \sim 10^7$ Hz)

Fig. 3 Impedance spectra of iherzolite(Measurements were made at 4.0 GPa and 1073~1573 K and obtained 50 K increments in the frequency range : $10^{-1} \sim 10^7$ Hz)

从二辉橄榄岩的模与频率的关系图 3(b)可以看出,复阻抗的模对频率具有很强的依赖性,在开始测量阻抗值的高频段($10^3 \sim 10^7$ Hz),复数模迅速增大,但增大幅度越来越小,当达到约 10^3 Hz 频率时,模渐渐地趋向一个定值,而且随着温度的升高体现了向高频段过度的趋势;相角对频率也具有很强的依赖性,在开始记录的高频段(10^7 Hz)接近 -80° ,而当频率由 10^7 Hz 扫描到 10^3 Hz 时,已经接近于 0° ,其变化的梯度越来越小,相角在一直增大。由此可以推断,借助于 SARLTON-1260 阻抗-增益/相位分析仪得到的二辉橄榄岩的实部、虚部、模以及相角对频率都具有很强的依赖性,可以说,二辉橄榄岩电导率对频率具有很强的依赖性。

从图 4 可以看出,在 1.0~4.0 GPa 压力条件下,二辉橄榄岩的 $\lg \sigma$ 与 $1/T$ 之间成很好的线性关系,它们的相关系数分别为:0.988 5、0.987 3、0.983 8 和 0.995 0,好的线性关系与仅 50 K 比较窄的温度区间跨度有直接的关系。在相同压力下,电导率表现出对温度极强的依赖性,电导率随着温度的升高,而迅速增大。活化焓与 Duba^[2]在常压下,采用多频(0.1 kHz、1 kHz、10 kHz)电桥极限法、CO/CO₂缓冲下得到的 AX 和 BC 轴向活化焓 1.616 eV 和 1.614 eV 极其相近。电导率值比 Duba 得到的数据要高,Hirsch^[16]在研究 0.1 MPa 和 1 423

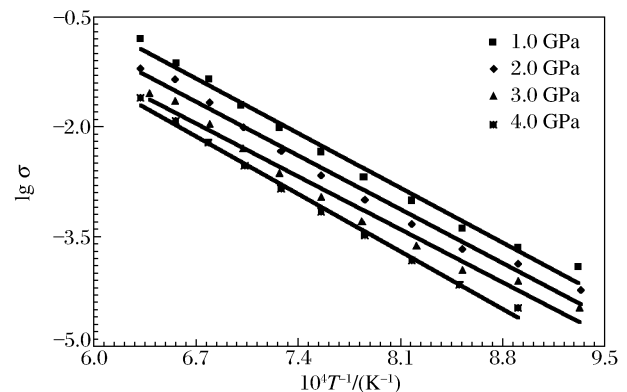


图 4 1.0~4.0 GPa 压力和 1073~1573 K 温度下二辉橄榄岩 $\lg \sigma$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 4 Logarithm of electrical conductivity versus reciprocal temperature for iherzolite in the situation of 1.0~4.0 GPa and 1073~1573 K

~1573 K铁橄榄石中的铁含量时发现: $\sigma\alpha\chi_{\text{Fe}}^{1/8}$ ($\chi_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$)。本文样品的 $\chi_{\text{Fe}} = 0.17$, 与 Duba 在常压下用控制通入样品室中 CO 与 CO₂ 的比例来控制氧分压条件下得到的实验结果要高。以上所列诸多因素是否会导致电导率结果上的差异, 还有待于进一步的实验工作去验证。

从电导率与温度的曲线图还反映了压力对电导的影响。按照离地面的深度计算压力, 我们选择的4个压力接近上地幔顶部边缘, 可以清晰地看出: 在同温度下, 随着压力的增大, 电阻率显著增大, 电导率明显变小。这个变化规律符合 Xu^[1] 提出的上地幔主要的岩石矿物小极化子导电模式, 因而可以从小极化子导电规律中找到电导率随压力变化的原因。小极化子导电机制下的电导率与压力关系问题, 在讨论橄榄石在高温高压下的实验中已经被国际上的学者所证实。Omura^[6] 在研究橄榄石单晶压力对电导率的影响时已经发现, 在 2.9~7.0 GPa 压力和 900~1900 K 温度条件下, 在低铁含量的橄榄石电导率随着压力的增大而减小。与 Xu^[17,18] 借助于多面顶压机在 4.0~10.0 GPa 压力和 1273~1673 K 温度区间上, 研究纯橄岩压力对电导率的影响也得出相同的结论。但关于在高温高压下借助于阻抗谱实验方法研究二辉橄榄岩的电学性质方面仍尚未见有该方面的报道。

6 结 论

借助于 YJ-3000 t 固体高压设备和 SARTON-1260 阻抗-增益/相位分析仪在 1.0~4.0 GPa 压力和 1073~1573 K 温度下, 对二辉橄榄岩电导率进行了就位实验测量。经过实验研究和以上分析讨论得出如下结论:

- (1) 用交流阻抗谱法研究二辉橄榄岩在高压下的电导率在国际上尚未见有报导。
- (2) 二辉橄榄岩电导率对频率具有很强的依赖性, 而且在 $10^{-1} \sim 10^7$ Hz 范围, 在如此宽的跨度 (10^8 Hz) 下测量二辉橄榄岩的电导率在国际上尚未见有报导。
- (3) 二辉橄榄岩电导率与温度的关系符合 Arrhenius 公式, 且在本文研究的实验条件下, 具有很好的线性关系, 对温度具有很强的依赖性。
- (4) Duba 关于二辉橄榄岩的实验结果是在 0.1 MPa 下得到的, 在本研究如此高的实验压力下研究二辉橄榄岩的电导率还是第一次尝试, 而且与前人关于上地幔最主要的标志性矿物——橄榄石得出的结论完全吻合, 在 1073~1573 K 温度范围内, 随着压力的增大, 电导率降低。

本实验在 YJ-3000 t 紧装式六面顶压力机的使用和操作, 曾得到周文戈研究员的帮助和指导, 在此谨表谢意。

References:

- [1] Xu Y S. Laboratory-Based Electrical Conductivity in the Earth's Mantle [J]. J Geophys Res, 2000, 105(B12): 27865—27875.
- [2] Duba A. The Electrical Conductivity of Iherzolite [J]. J Geophys Res, 1993, 98(B5): 11885—11899.
- [3] Morin F J, Oliver J R, Housley. Electrical Properties of Forsterite, Mg₂SiO₄ [J]. Phys Rev, 1977, 16(10): 4434—4445.
- [4] Will G, Cemic E, 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.
- [5] Cemic L, Will G, Hinze E. Electrical Conductivity Measurements on Olivine Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ under Defined Thermodynamic Conditions [J]. Phys Chem Minerals, 1980, 6: 95—107.
- [6] Omura K, Kurita K, Kumazawa M. Experimental Study of Pressure Dependence of Electrical Conductivity of Olivine at High Temperatures [J]. Phys Earth Planet Inter, 1989, 57: 291—303.
- [7] Zhu M X, Xie H S, Guo J, et al. Impedance Spectroscopy Analysis on Electrical Properties of Serpentine at High Temperature and Pressure [J]. Science in China (Series D), 2000, 30(6): 634—641. (in Chinese)
朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 等. 高温高压下蛇纹石电学性质的阻抗谱分析 [J]. 中国科学(D辑), 2000, 30(6): 634—641.
- [8] Zhu M X, Xie H S, Zhao Z D, et al. Experimental Studies on Electrical Conductivity of the Dabie Ultrahigh Pressure Eclogites at High Temperature and Pressures [J]. Chinese J Geophys, 2001, 44(1): 93—101. (in Chinese)
朱茂旭, 谢鸿森, 赵志丹, 等. 大别山超高压榴辉岩高温高压下电导率实验研究 [J]. 地球物理学报, 2001, 44(1): 93—101.
- [9] Wang D J, Li H P, Liu C Q, et al. Experimental Study on Electrical Conductivity of Dunite at High Temperature

- and Pressure—The Evidence of Electrical Conductivity of Cold Mantle in the Gaize-Lugu Area [J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 46(24): 2089–2092.
- [10] Wang D J, Liu C Q, Li H P, et al. Impedance Spectra of Hot, Dry Gabbro at High Temperature and Pressure [J]. Progress in Natural Science, 2002, 12(5): 397–400.
- [11] Wang D J, Li H P, Liu C Q, et al. The Electrical Conductivity of Pyroxenite at High Temperature and Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(2): 177–182. (in Chinese)
王多君, 李和平, 刘丛强, 等. 高温高压下辉石岩的电导率研究 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(2): 177–182.
- [12] Roberts J J, Tyburczy J A. Impedance Spectroscopy of Single and Polycrystalline Olivine: Evidence for Grain Boundary Transport [J]. Phys Chem Minerals, 1993, 20: 19–26.
- [13] Cemic L. Impedance Spectroscopy and Defect Chemistry of Fayalite [J]. Phys Chem Minerals, 1996, 23: 186–192.
- [14] Xie H S, Zhou W G, Liu Y G, et al. Some Experimental Methods for Determining Physical Properties of Materials in the Earth's Interior [J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(2): 357–365. (in Chinese)
谢鸿森, 周文戈, 刘永刚, 等. 地球深部物质的某些物性测量方法研究 [J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 357–365.
- [15] Xu J, Zhang Y, Hou W, et al. 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 [J]. High Temperature-High Pressure, 1994, 26: 375–384.
- [16] Hirsch L M, Shankland T J, Duba A G. Electrical Conduction and Polaron Mobility in Fe-Bearing Olivine [J]. Geophys J Int, 1993, 114: 36–44.
- [17] Xu Y S, Poe B T, Shankland T J, et al. Electrical Conductivity of Olivine, Wadsleyite, and Ringwoodite under Upper-Mantle Conditions [J]. Science, 1998, 280: 1415–1418.
- [18] Xu Y S, Shankland T J, Duba A. Pressure Effect on Electrical Conductivity of Mantle Olivine [J]. Phys Earth Planet Inter, 2000, 118: 149–161.

Experimental Study on Impedance Spectra of Iherzolite under High Temperature and High Pressure

DAI Li-Dong^{1,2}, LI He-Ping¹, LIU Cong-Qiang³, SU Gen-Li¹, CUI Tong-Di⁴,
SHAN Shuang-Ming¹, YANG Chang-Jun¹, LIU Qing-You¹

- (1. *Laboratory of Earth's Interior Materials and Fluid Effect, 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. *Technology of University in Guizhou, Guiyang 550004, China*)

Abstract: The electrical conductivities of the iherzolite were measured by virtue of SARLTON-1260 frequency and phase impedance spectroscopy analyzer in situation of 1.0~4.0 GPa, 1073~1573 K and $10^{-1} \sim 10^7$ Hz frequency ranges. The experimental results indicate that the complex impedance spectra of iherzolite strongly depends on frequency, at the same time we explain it by virtue of electrical conduction: grain boundaries, grain interiors as well as between sample and electrode; the temperature is an important parameter deciding the electrical conductivity. As temperature increases, the electrical conductivity augments. The relationships between $\lg \sigma$ and $1/T$ accord with Arrhenius relation formula; this is the first time that the pressure as a controlling ingredient is well brought forward; As the pressure increases, the block rate advances; at the same time the electrical conductivity decreases.

Key words: iherzolite; high temperature and high pressure; frequency; electrical conductivity; impedance spectroscopy