文章编号：1000-5773(2004)02-0177-06

高温高压下辉石岩的电导率研究*

王多君[1,2]，李和平[1]，刘丛强[1]，易　丽[1]，苏根利[1]，张卫刚[3]，许祖鸣[1]

(1. 中国科学院地球化学研究所，贵州贵阳　550002；
2. 中国科学院研究生院，北京　100039；
3. 长庆石油勘探局石油天然气开发公司，陕西西安　710021)

摘要：利用阻抗谱在 1.0～2.0 GPa、温度 450～792 K 条件下、10^5～12 Hz 的频率范围内，对辉石岩的电导率进行了研究，并且分析了测试频率对电导的影响，结果表明，电导率对频率具有一定的依赖性；在复平面上出现了代表颗粒内部的阻抗弧。辉石岩的激化焓为 0.661～0.673 eV，样品中较高的铁含量可能是造成本实验电导率较高的主要原因。

关键词：高温高压；阻抗谱；电导率；辉石岩
中图分类号：O521.21　　**文献标识码**：A

1 引　言

岩石的电导率是能在全球范围加以研究的地球基本参数之一[1]。电导率对温度的敏感程度远胜于地震波，通过它人们可以获得地球和其他星球的温度分布、热状态及构造特征[2]。在地壳和上地幔矿物模型中，橄榄石及其高压相大约占地幔体积的 50%～60%[3]，因此，橄榄石一直是地球物理学家关注的焦点，人们对橄榄石电导率的研究也取得了比较丰硕的成果。然而，与此形成鲜明对比的是，在上地幔中重要性仅次于橄榄石的辉石的电导率研究程度远远低于橄榄石系统。橄榄石及其高压相的电导率是否决定了上地幔的电导率？辉石的电导率对整个上地幔的电导率是否有贡献，辉石的矿物物理性质如何？解释这一系列的问题要求对辉石的电导率进行深入的研究。迄今为止，大多数辉石的电导率测量是在常压下进行的[4,5]，辉石电导率测量的压力超过 1.0 GPa 的也并不多[6~8]，此外，辉石的实验室就位测量大多采用单频交流法[4,7,9]。在单频交流法中，由于颗粒边界电容、样品-电极界面电容及两电极间电容的存在使得电导率对频率存在依赖性，而可能使所测结果存在一定的误差。徐有生[3]认为 Constable 等[10]常压下单一频率测量所得的结果偏低。在本研究中，我们利用在六面顶装置上已经建立的高压阻抗谱技术来测量辉石岩的电导率，并探讨了其阻抗谱特征和导电机制。

2 样品与实验方法

2.1 样品准备

实验样品为新鲜辉石岩，采自河北省大麻坪地区晚第三纪玄武岩中的包体中。其矿物成分为：斜方辉石约 65%，单斜辉石约 30%，蛇纹石约 3%，金属硫化物约 2%。其化学成分为 SiO_2：48.59%(平均质量分数)，Al_2O_3：5.25%，Fe_2O_3：1.30%，FeO：6.21%，MgO：17.06%，CaO：17.71%，Na_2O：0.27%，K_2O：0.02%，MnO：0.23%，TiO_2：0.49%，P_2O_5：0.03%，烧失量：2.65%。在实验前辉石岩样品被切磨成直径 5.80 mm、长 5.40 mm 的圆柱，随之用丙酮浸泡以除去油污，然后在 100～120 ℃的温度下烘烤 12 h 以除去吸附水。

* **收稿日期**：2003-05-26；**修回日期**：2004-02-18
基金项目：中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-SW-124)
作者简介：王多君(1974—)，男，博士研究生. E-mail：duojunwang@sina.com

2.2 实验方法

实验的组装图在原有的组装方法上进行了进一步的改造，如图 1 所示，为避免实验过程中叶蜡石传压介质脱水对测量结果的影响，样品组装前将叶蜡石立方块(32 mm×32 mm×32 mm) 在 773 K 下烧结，叶蜡石堵头和叶蜡石管在 1 173 K 下烧结。绝缘管为氧化铝管，置于加热器的中部以减少温度梯度的影响。采用金属铜作电极，其直径为 5.20 mm，引线为双芯屏蔽线。加热器为两层不锈钢片，并接地以屏蔽外界电磁干扰。温度用镍铬-镍铝热电偶测定，温度误差最大为 10 K(包括室温的波动)。

实验在 YJ-3 000 t 紧装式六面顶压机上完成，该装置的详细介绍见文献[11]。实验时先将压力(标定误差：±0.01 GPa)升到预定值，然后加热升温，每个温度点间隔约 30～40 K，且稳定至少 1 h 使体系达到平衡。

2.3 复平面阻抗谱测量

辉石岩的阻抗谱测量在 ZL-5 型智能 LCR 精密数字电桥上进行，每个谱的测试频率为在 10^5～12 Hz 内近均匀选择的 30 点(有的谱少于 30 点)，测试电压为 1 V，测量延迟时间 6 ms。从三次连续的测量值取读数平均值，按串联方式中速采集数据。

通常，正弦信号 $U(\omega)$ 被定义为

$$U(\omega)=U_0\sin(\omega t) \tag{1}$$

式中：U_0 为电压，ω 为角频率($\omega=2\pi f$，f 为频率)。当对被测样品施加一个激励信号时，将产生一个相应信号 $I(\omega)$

$$I(\omega)=I_0\sin(\omega t+\varphi) \tag{2}$$

式中：I_0 为电流，$I(\omega)$ 为相应的电流信号。

复阻抗 Z^* 服从欧姆定律

$$Z^*(\omega)=U^*(\omega)/I^*(\omega)=Z_0e^{i\varphi}=Z_0\cos\varphi+iZ_0\sin\varphi=Z_r+iZ_i \tag{3}$$

即

$$Z_r=Z_0\cos\varphi \tag{4}$$

$$Z_i=Z_0\sin\varphi \tag{5}$$

Z_r 和 Z_i 分别为复阻抗的实部和虚部，Z_0 为复阻抗的模，$i=\sqrt{-1}$。因此，只需测得复阻抗的模和相角，就可以根据(4)式和(5)式算得实部和虚部。

3 实验结果及讨论

图 1 为频率与复阻抗模和相角的关系图。从图中可以看出，模和相角作为频率的函数，随频率的变化表现出了一定的规律性。在同一温度下，模在整个频率谱上随着频率的增大而不断地减小，但这个减

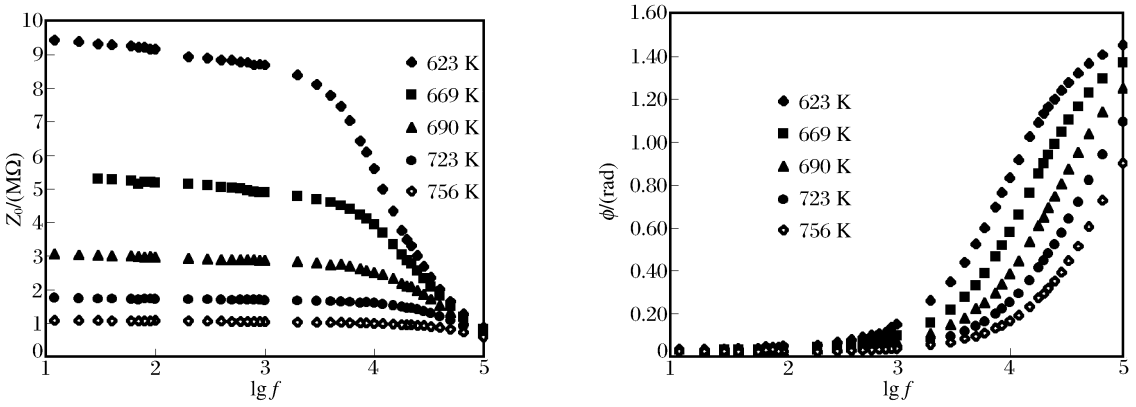


图 1 辉石岩的测试频率与复阻抗模和相角的关系图

Fig. 1 The relationship between module, phase angle and applied frequency

小并不是线性的,而是出现了一个拐点。在同一频率下,模随温度的增加而不断地减小。同样,相角对频率也表现出了强烈的依赖性,相角在各个温度下随着频率的增大而增大,也出现了一个拐点。在同一频率下,相角随温度增大而不断减小。

对于单一频率下的电导率(σ),可以利用下式来计算

$$\sigma=(D/S)\cdot G(f) \tag{6}$$

$$G(f)=Re(1/Z)=\cos\varphi/Z_0 \tag{7}$$

式中:D 是两电极间的距离,S 是电极的面积,D/S 为电池常数,f 是所应用的测试频率。从(6)式和(7)式中可以看出,虽然电导率与频率无直接的关系,但实际上,频率是一个隐函数,因为复阻抗的相角和模都是频率的函数,因此它们都不可避免地依赖于频率,所以从理论上来讲,电导率也就不可避免地依赖于频率。从图 2 也可以看出这一点,随着频率的增大,电导也随着增大。在 1.0 GPa 下各个温度点下电导与频率的依赖关系的拟合方程如下

623 K: $y=0.2631x+8.8077$　　($R^2=0.921$)

669 K: $y=0.1978x+5.3458$　　($R^2=0.8867$)

690 K: $y=0.167x+3.0318$　　($R^2=0.904$)

723 K: $y=0.1104x+1.7018$　　($R^2=0.9046$)

756 K: $y=0.0547x+0.9824$　　($R^2=0.9146$)

式中:y 为电导,x 为频率的对数。

传统的电导率测量由于所使用的频率较高或频率范围较窄,因此没有鉴别出电导率对频率的依赖性,因而都假定电导率与频率无关,采用单一频率测定。Roberts 和 Tyburczy[12] 的研究结果表明电导率对频率具有依赖性,本实验的结果也表明,电导率对频率具有依赖性,因此,单一频率所测得的电导率值存在一定误差。徐有生[3] 推测,传统的用一个大气压和 1 kHz 的两极技术可能会过低估计地球内部矿物岩石的电导率。

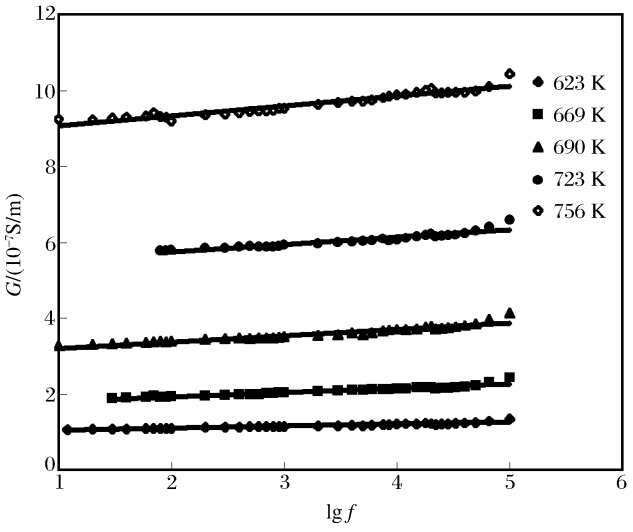


图 2　测试频率与电导的关系图

Fig. 2　The relationship between the applied frequency and conductance

图 3 为 1.0 GPa 下不同温度的阻抗谱图。从图中可以看出,在复平面上出现了不同温度下的阻抗弧,每一阻抗弧都可以用一个简单的等效电路(电阻 R 和电容 C 并列电路)来模拟。Tyburczy 和 Roberts[12,13] 研究了常压下橄榄石单晶、橄榄石多晶和天然纯橄岩的阻抗谱,得出了不同阻抗弧的形成原因。此外,国内近年来也有类似的报道[14]。目前,人们普遍认为,高频阻抗弧(称之为弧Ⅰ)是由颗粒内部传导引起;对于多晶材料,低频阻抗弧(称之为弧Ⅱ)是由颗粒边界传导引起;对于单晶和多晶两种材料而言,对应于最低测量频率的阻抗弧(称之为弧Ⅲ)与样品的电极极化作用有关。本实验所获数据的复平面上,每一温度下均出现了弧Ⅰ,随温度的升高,弧Ⅰ变得越来越完整。据阻抗谱原理可知,该半圆代表了辉石岩颗粒内部的传导机制,出现在高频段。圆弧的圆心在实轴的下方,表明圆弧被压缩。在相同的压力下,随温度的升高,实部和虚部的值都大幅度减小。圆弧Ⅱ只出现了一小部分,该弧代表颗粒边缘传导机制。由于干样品的电阻非常大,而在实验中使用的测量频率有限,所以圆弧Ⅲ出现在实验范围外,如果频率足够低,可能会出现圆弧Ⅲ。但圆弧Ⅲ并不反映样品本身的性质,它只反映了样品与电极之间的极化作用,与样品电导率的关系不大。Huebner 和 Dillenburg[5] 的研究

发现，压力对颗粒内部传导的影响很微弱，而颗粒边界电阻随压力增加却显著降低。Xu 等[15]在高压下测量橄榄石的电导率时发现，在高压下总电导率主要来自颗粒内部传导的贡献，颗粒边界传导的贡献很小。因此，在本实验中，只考虑颗粒内部传导。

每一圆弧的直径对应着相应传导机制的直流电阻 R，直流电阻 R 和电容 C 可以通过实测数据的复数非线性最小二乘法(CNLS)拟合求出。拟合结果见表 1。从表 1 可以看出，在同一压力条件下，随着温度的增加，辉石岩的电阻在大幅度减小，表现出了半导体的性质，亦即辉石岩的电阻具有负的温度系数。图 4 为辉石岩的电导率与温度倒数的关系图。从图 4 可以看出，随着温度的增加，电导率在不断地增大，在两个压力条件下，电导率与温度的倒数呈现出来很好的线性关系，其相关系数分别为 0.997 和 0.999，表明在本实验温度和压力条件下，只有一种传导机制在起作用。两个压力条件下的 lgσ(S/m)-1/T(K)均满足 Arrhenius 关系式

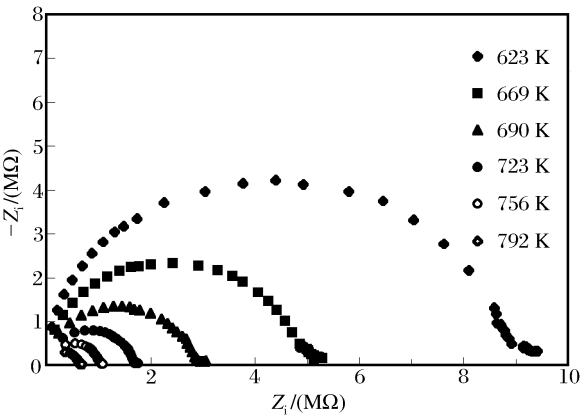


图 3 1.0 GPa 下不同温度的阻抗谱图

Fig. 3 The impedance spectra of pyroxenes at various temperatures and at 1.0 GPa

$$\sigma=\sigma_0\exp(-\Delta H/kT) \tag{8}$$

式中：σ_0 为指前因子，k 为 Boltzmann 常数，T 为绝对温度，ΔH 为激化焓。通过线性拟合，我们可以获得激化焓和指前因子，列于表 2 中。从表 2 可以看出，辉石岩在 1.0 GPa 和 2.0 GPa 下的激化焓分别为 0.661 eV 和 0.673 eV，由此可见，激化焓随压力的增大略有增大。本实验的误差主要来源于样品的几何因子的变化，最大误差不超过 5%，阻抗测量误差为 0.5%。

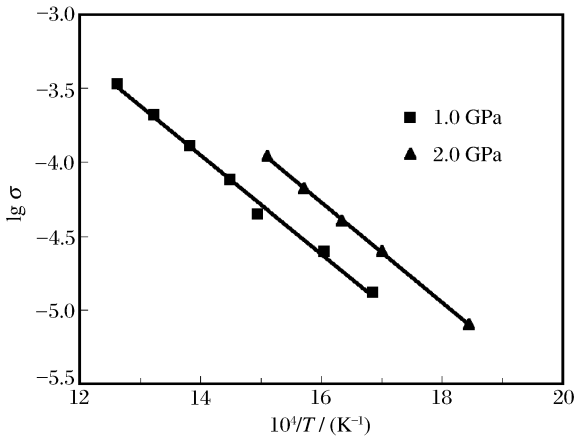


图 4 1.0 和 2.0 GPa 下电导率与温度的关系图

Fig. 4 The relationship of between lgσ and 1/T at 1.0 GPa and 2.0 GPa for pyroxene

表 1 1.0 GPa 和 2.0 GPa 下辉石岩阻抗谱分析拟合参数

Table 1 The fitting parameters for pyroxene impedance at 1.0 GPa and 2.0 GPa

p/(GPa)	T/(K)	R/(MΩ)	C/(nF)	n
1.0	593	16.470	2.217	0.981 1
	623	8.678	2.104	0.990 4
	669	4.857	2.246	0.984 5
	690	2.847	2.521	0.967 0
	723	1.675	2.645	0.968 9
	756	1.034	2.668	0.963 0
	792	6.373	2.923	0.955 2
2.0	542	31.250	1.551	0.990 0
	588	9.983	1.420	0.998 4
	612	6.177	1.487	0.989 5
	636	3.757	1.455	0.996 8
	662	2.263	1.639	0.985 2

表 2 Arrhenius 关系拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the electrical conductivity to Arrhenius equation at 1.0 GPa, 2.0 GPa

p/(GPa)	T/(K)	lgσ_0	σ_0/(S/m)	ΔH/(eV)
1.0	580～792	0.715	5.19	0.661
2.0	450～750	1.157	14.35	0.673

4 结　论

在 YJ-3000 t 压机上利用阻抗谱在 1.0～2.0 GPa、温度 450～792 K 条件下、10^5～12 Hz 的频率范围内,对辉石岩的电导率进行了研究。发现辉石岩复阻抗谱的模和相角对测试频率表现出了较强烈的依赖性;电导率对频率也表现出了依赖性,电导率随着测试频率的增大,而发生规律性的变化。在复阻抗平面上出现了代表颗粒边缘传导机制阻抗弧,该阻抗弧出现在高频段。辉石岩的激化焓为 0.661～0.673 eV,指前因子为 5.19～14.35 S/m。

野外采样得到了杜建国研究员、谢鸿森研究员、周文戈研究员、马麦宁博士的帮助,周文戈研究员对薄片的镜下鉴定给予了帮助,在此一并致谢。

References:

[1] Chen Y, Huan T F. Rock Physics [M]. Beijing: Peking University Press, 2001. 219－220. (in Chinese)
陈　颙,黄庭芳. 岩石物理学. 北京:北京大学出版社,2001. 219－220.

[2] Hood L L, Herbert F, Sonett C P. The Deep Lunar Electrical Conductivity Profile: Structural and Thermal Inferences [J]. J Geophys Res1982, 87: 5311－5326.

[3] Xu Y S. A Review on the Electrical Conductivity of Mantle Minerals and Rocks [J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7(1): 229－237. (in Chinese)
徐有生. 地幔矿物和岩石的电导率研究综述 [J]. 地学前缘,2000,7(1):229－237.

[4] Duba A G, Boland J N, Ringwood A E. The Electrical Conductivity of Pyroxene [J]. Journal of Geology, 1973, 81: 727－735.

[5] Huebner J S, Dillenburg R G. Impedance Spectra of Hot, Dry Silicate Minerals and Rock: Qualitative Interpretation of Spectra [J]. American Mineralogist, 1995, 80: 46－64.

[6] Dvorak Z, Schloessin H H. On the Anisotropic Electrical Conductivity of Enstatite as a Function of Pressure and Temperature [J]. Geophysics, 1973, 38: 25－36.

[7] Will G, Cemic L, Hinze E, et al. Electrical Conductivity Measurements on Olivines and Pyroxenes under Defined Thermodynamic Activities as a Function of Temperature and Pressure [J]. Phys Chem Minerals, 1979, 4: 189－197.

[8] Xu Y S, Shankland T J. Electrical Conductivity of Orthopyroxene and Its High Pressure [J]. Geophys Res Lett, 2000, 26(17): 2645－2648.

[9] Hinze G, Will G, Cemic L. Electrical Conductivity of Measurements on Synthetic Olivines and on Olivine, Enstatite and Diopside from Dreiser Weiher, Eifel (Germany) under Defined Thermodynamic Activities as a Function of Temperature and Pressure [J]. Phys Earth Planet Inter, 1981, 25: 245－254.

[10] Constable S, Shankland T J, Duba A. The Electrical Conductivity of an Isotropic Olivine Mantle [J]. J Geophys Res, 1992, 97: 3397－3404.

[11] Xu J, Zhang Y, Hou W, et al. Measurements of Ultrasonic Wave Velocities at High Temperature and High Pressure for Windows Glass, Pyrophyllite, and Kimberlite up to 1400 ℃ and 5.5 GPa [J]. High Temperature-High Pressure, 1994, 26: 375－384.

[12] Roberts J J, Tyburczy J A. Frequency Dependent Electrical Properties of Polycrystalline Olivine Compacts [J]. J Geophys Res, 1991, 96(B10): 16205－16222.

[13] Tyburczy J A, Roberts J J. Low Frequency Response of Polycrystalline Olivine Compacts Grain Boundary Transport [J]. Geophys Res Lett, 1990, 17: 1985－1988.

[14] Zhu M X, Xie H S, Guo J, et al. Impedance Spectroscopy Analysis on Electrical Properties of Serpentine at High Pressure and High Temperature [J]. Science in China (Series D), 2001, 44(4): 336－345. (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),2001,44(4):336－345.

[15] 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.

The Electrical Conductivity of Pyroxenite at High Temperature and Pressure

WANG Duo-Jun[1,2], LI He-Ping[1], LIU Cong-qiang[1], YI Li[1]
SU Gen-Li[1], ZHANG Wei-Gang[3], XU Zu-Ming[1],

(1. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *China*;
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100083, *China*;
3. *Changqing Petroleum Exploration Bureau Oil & Gas Development Co., Xi'an* 710021, *China*)

Abstract: The electric conductivity of pyroxenite has been measured at pressure of 1.0～2.0 GPa, temperature of 320～700 ℃, and frequency of 10^5 Hz to 12 Hz, and the conduction mechanism has been analyzed in terms of the impedance spectra. Experimental results indicated that the electric conductivity of pyroxenite depended on the frequency of alternative current. Impedance arcs representing the conduction mechanism of grain interiors are displayed in the complex impedance plane, and this mechanism is dominated at high pressure. The activation enthalpies for pyroxenite are 0.661～0.673 eV. Higher iron content may lead to the higher values of the electrical conductivity in the experiments.

Key words: high temperature and pressure; impedance spectra; pyroxenite; conduction mechanism; electrical conductivity