文章编号：1000-5773(2011)02-0147-06

高温高压下蛇纹岩电导率的初步研究*

刘在洋[1]，王多君[1]，李和平[2]，郭颖星[1]，于英杰[1]

(1.中国科学院研究生院计算地球动力学重点实验室，北京　100049；
2.中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学实验室，贵州贵阳　550002)

摘要：在压力为2.0和4.0 GPa、温度为373～933 K的条件下，利用交流阻抗谱仪，在0.1～10^6 Hz的频率范围内测量了蛇纹岩的电导率。实验结果表明：蛇纹岩的复阻抗对频率有明显的依赖性，电导率受温度的影响较大，压力对电导率的影响相对较弱；当温度为690～761 K时，蛇纹岩发生脱水，致使电导率发生突变；脱水前，蛇纹岩的活化能约为0.6 eV，脱水后则高达2 eV。根据测得的电导率和活化能，分析了蛇纹岩脱水前、后的微观导电机制。分析认为，脱水前蛇纹岩的微观导电机制可能与内部二价铁和三价铁之间的电子移动有关，脱水后则可能是离子导电。

关键词：高温高压；蛇纹岩；电导率；复阻抗；脱水
中图分类号：O521.2；P589.1　　**文献标识码**：A

1　引　言

蛇纹石是大洋岩石圈地幔和大洋俯冲带中一种非常重要的含水矿物，含水量可达13%[1]，其中的水主要以羟基的形式存在于晶体结构中。研究蛇纹石的物理化学性质，对于了解地球内部和表面水循环以及双地震带成因具有重要意义。高温高压电导率实验是研究物质微观导电机制的一种有效方法，其结果可作为解释电磁观测现象的依据。目前，有关高温高压下蛇纹岩电导率的实验研究已有很多报道，例如：Stesky和Brace[2]在高压常温下测量了蛇纹石化岩石的电导率，但很难将常温下的结果外推至地球内部；宋茂双等人[3]在高温高压下利用直流法研究了蛇纹岩的脱水温度；朱茂旭等人[4-5]利用ZL5型智能LCR测量仪对蛇纹岩进行了多频测量。但是，以往的研究中还存在许多不足，如：越来越多的学者认为交流法测量要比直流法更可靠[6]；在测量仪器上，Solartron 1260型交流阻抗谱仪的测试精度和阻抗测量范围均比ZL5智能LCR测量仪高，并且它还实现了可视化测量。

本研究在压力为2.0和4.0 GPa、频率为0.1～10^6 Hz条件下，利用Solartron 1260型交流阻抗谱仪，测量蛇纹岩在373～933 K温度区间的电导率。与以往阻抗测量不同的是，在蛇纹岩脱水前，对岩石样品进行多次升、降温处理，直至蛇纹岩内部的导电机制趋于稳定，以保证测量结果的稳定性和可靠性。

2　样品与实验方法

实验样品采自新疆萨克托海。含有的主要矿物(质量分数)为：蛇纹石(50%～75%)、菱镁矿(20%

* **收稿日期**：2010-05-13；**修回日期**：2010-09-14
基金项目：国家自然科学基金(40774036，41074063)；中国科学院知识创新工程重要方向项目(XMXX280728，KZCX2-YW-Q08-3-4)
作者简介：刘在洋(1984－)，男，硕士研究生，主要从事高温高压矿物电学性质研究. E-mail：lzyxn@126.com
通讯作者：王多君(1974－)，男，博士，副教授，主要从事高温高压下物质电学性质研究.
E-mail：duojunwang@hotmail.com

～40%)、铬铁矿(5%～10%)。X 射线衍射结果表明,岩石样品中的蛇纹石主要为利蛇纹石。岩石的化学成分(质量分数)分析结果为:$w_{MgO}=41.59\%$,$w_{SiO_2}=29.37\%$,$w_{Fe_2O_3}=4.81\%$,$w_{Al_2O_3}=2.37\%$,$w_{CaO}=1.08\%$,$w_{MnO}=0.03\%$,$w_{TiO_2}=0.01\%$,$w_{Na_2O}=0.01\%$,$w_{K_2O}=0.01\%$,$w_{loss}=20.3\%$。各微量元素含量为:$w_{Cr}=2.897\times10^{-3}$,$w_{Ni}=2.779\times10^{-3}$,$w_{Co}=6.3\times10^{-5}$,$w_V=2.7\times10^{-5}$,$w_{Zn}=1.8\times10^{-5}$,$w_{Sr}=6\times10^{-6}$。

将岩石样品磨成直径为 8 mm(2 GPa 和 4 GPa 下样品厚度分别为 5.00 mm 和 4.82 mm)的圆柱,用酒精浸泡除去油污后烘干,组装好整个样品后在 60～80 ℃下烘烤 8 h 以上,以除去吸附水。实验是在 YJ-3000T 紧装式六面顶压机上完成的。实验组装图见图 1[7]。为了避免吸附水和结晶水影响测量结果,将传压介质叶蜡石块焙烧至 800 ℃,已烧结过的 Al_2O_3 管再次焙烧(800 ℃),以除去吸附水。电极采用厚度为 1 mm 的镍片,加热器为 3 层不锈钢片。温度由 NiCr-NiAl 热电偶测定,测量误差为±10 ℃,热电偶紧贴蛇纹岩样品。

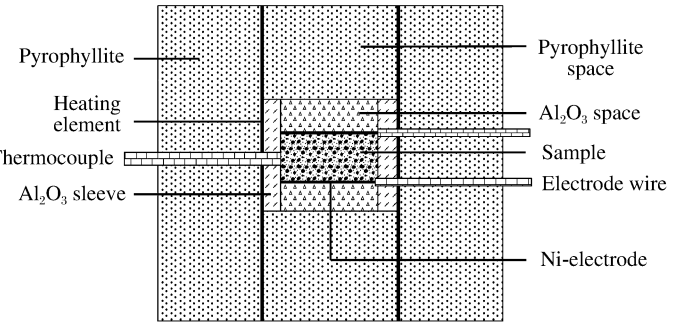


图 1 高压下蛇纹岩电导率测试实验组装图

Fig. 1 The sample assembly for the electrical conductivity measurement of serpentinite at high pressures

实验采用恒压升温法,即选择恒定压力下的不同温度点进行测量。测量时,在每个温度点上稳定足够长时间,以保证样品达到热平衡。采用 Solartron 1260 型交流阻抗谱仪(测量精度为 0.1%),测量不同温压条件下样品复阻抗的模$|z|$和相角 θ,进而获得阻抗谱[8],通过解谱可获得电阻 R 和电导率 σ。测量点间隔为 30～80 ℃,频率范围为 0.1～10^6 Hz。

与以往蛇纹岩电导率测量不同的是,本实验中样品经历了多次升温、降温过程,即对蛇纹岩样品先进行两轮升、降温处理,尽量使岩石样品不发生脱水(根据蛇纹石相图估算样品的脱水温度),保证样品的内部导电达到稳定状态,第 3 次升温时,将温度升至使蛇纹岩完全脱水,然后再降至室温。

3 实验结果与分析

3.1 阻抗谱特征

图 2 给出了在 2.0 GPa、613～785 K 的温压条件下,蛇纹岩样品第 3 次升温(即完全脱水)时复阻抗实部Z'、虚部 Z''和相角 θ 与频率 f 之间的变化关系。从图 2 可以看出:不同温度下实部 Z'、虚部 Z''和相

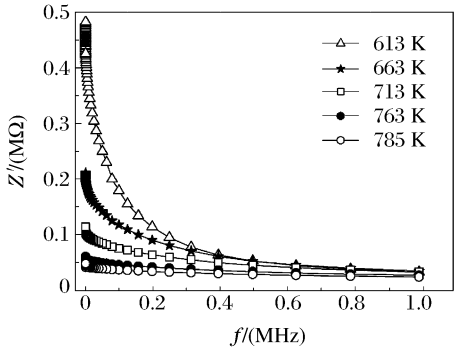


图 2(a) 2.0 GPa 压力下复阻抗实部 Z' 与频率 f 的关系

Fig. 2(a) The relationship between real part of complex impedance and frequency f at 2.0 GPa

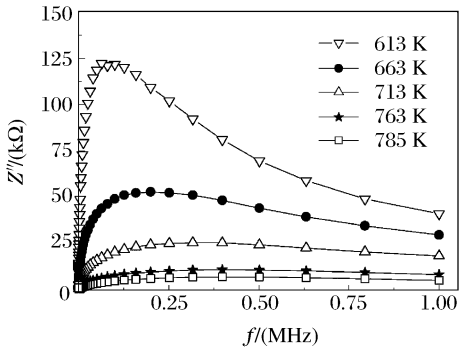


图 2(b) 2.0 GPa 压力下复阻抗虚部 Z'' 与频率 f 的关系

Fig. 2(b) The relationship between imaginary part of complex impedance and frequency f at 2.0 GPa

角 θ 对频率 f 具有极强的依赖性,即具有频散效应;在温度恒定的条件下,实部 Z' 随频率的增加而减小,虚部 Z'' 随频率的增加先增大后减小,相角 θ 则随频率的增加不断变小;在低温段,实部 Z'、虚部 Z'' 和相角 θ 随频率 f 变化的幅度较大,而在高温段这三者对频率的依赖性较小。

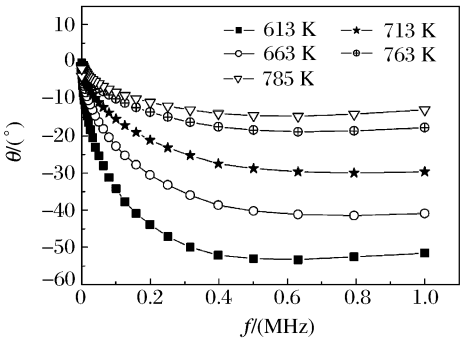


图 2(c) 2.0 GPa 压力下复阻抗相角 θ 与频率 f 的关系

Fig. 2(c) The relationship between phase angle of complex impedance and frequency f at 2.0 GPa

图 3 为 2.0 和 4.0 GPa 压力下蛇纹岩样品第 3 次升温(即完全脱水)时不同温度下的交流复阻抗谱图。从图 3 可以看出,在不同温度下,阻抗弧均呈现出两个半圆弧,即位于高频区域(10^2～10^6 Hz)的完整半圆弧和位于低频区域(10^{-1}～10^2 Hz)的不完整半圆弧,前者代表颗粒内部的导电机制,后者代表颗粒边界的导电机制。由于测量的频率范围不是足够宽,导致代表颗粒边界导电机制的圆弧仅出现了一小部分。考虑到高压下颗粒内部的导电机制占主导地位[9],因此忽略颗粒边界的导电机制。由图 3 可知,反映颗粒内部的半圆弧直径随温度升高不断减小,由于阻抗弧直径反映了样品电阻,因此电阻随温度增加而减小,可见,蛇纹岩呈现出半导体性质。

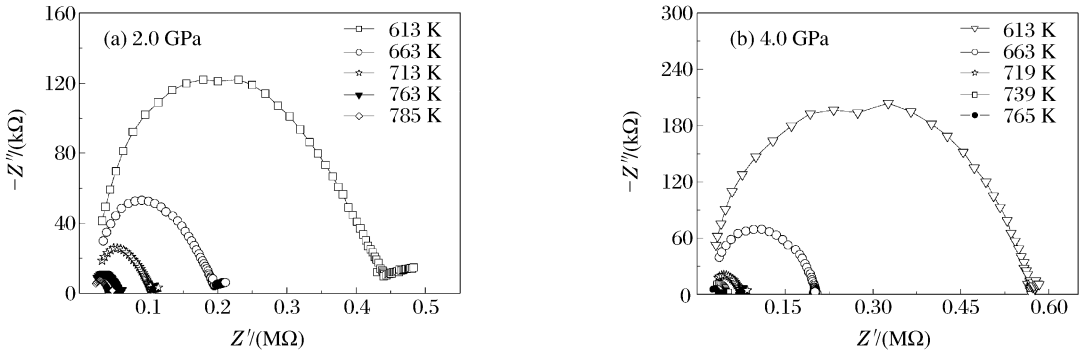


图 3 2.0 和 4.0 GPa 压力下蛇纹岩的阻抗谱

Fig. 3 The impedance spectra of serpentinite at 2.0 and 4.0 GPa

3.2 电导率与活化能

图 4 为 2.0 和 4.0 GPa 压力下不同处理过程中蛇纹岩样品的电导率随温度的变化关系。由于 4.0 GPa压力下完全脱水后的降温过程的实验结果很难拟合,因此图 4(b)中未给出相关数据。从图 4

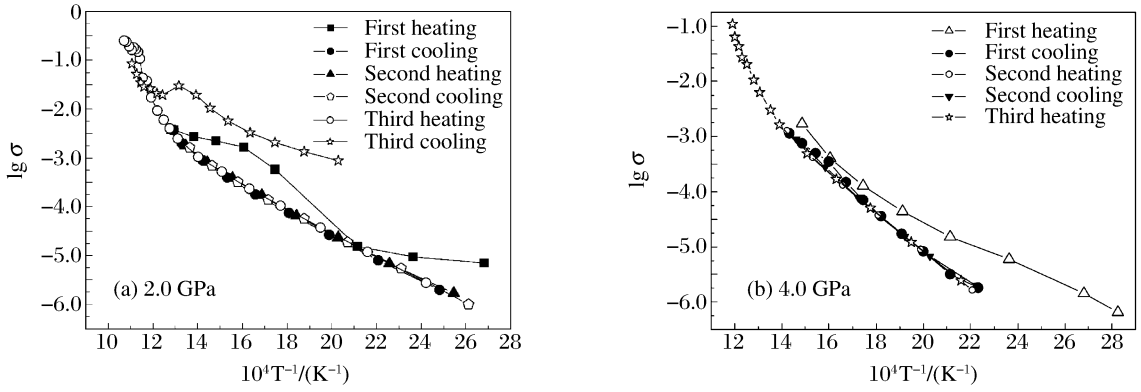


图 4 2.0 和 4.0 GPa 压力下 $\lg\sigma$-$1/T$ 曲线

Fig. 4 $\lg\sigma$-$1/T$ curves at 2.0 and 4.0 GPa

中可以看出:除第 1 次升温和第 3 次降温外,其它处理过程中电导率均表现出很好的重复性;脱水前,两个升、降温循环后,电导率趋于稳定;脱水时,随着温度的增加,电导率迅速增加,脱水后的再次降温过程(第 3 次降温)中,电导率远高于脱水前的电导率。观察图 4 还发现,蛇纹岩在脱水前的第 1 次升温过程中电导率明显比稳定后的电导率高约一个数量级。这是因为天然蛇纹岩中存有很多空隙,空隙中一般都含有杂质,蛇纹岩的导电性主要受空隙和其含有的矿物的影响[2],所以在样品还没有达到稳定状态的初始阶段,这些空隙和空隙中的杂质很可能是造成第 1 次升温时电导率变化较大的原因。第 1 次降温和第 2 次升温过程中,在不同压力下蛇纹岩的电导率重合得非常好,说明此时系统已处于稳定状态。

在 2.0 和 4.0 GPa 压力下,第 3 次升温时蛇纹岩样品脱水前、后两个阶段的$\lg\sigma$和 $1/T$ 具有良好的线性关系,符合 Arrhenius 公式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \tag{1}$$

式中:σ_0 为指前因子,T 为绝对温度,k 为 Boltzman 常数,ΔE 为活化能。通过(1)式对图 4 中的 $\lg\sigma$-$1/T$ 数据进行线性拟合(见图 5),得到活化能 ΔE,拟合结果列于表 1。从图 5 和表 1 中可以看出:未脱水前,4.0 GPa 压力下的电导率比 2.0 GPa 压力下的小,而活化能却是 4.0 GPa 压力下的较大,脱水后情况正好相反,4.0 GPa 压力下的电导率比 2.0 GPa 下的大,活化能则是 4.0 GPa 的略小些;脱水前活化能为 0.5～0.7 eV,脱水后则接近 2 eV,由此可以判定,脱水前后蛇纹石样品的导电机制发生了变化。

表 1 2.0 GPa 和 4.0 GPa 压力下蛇纹岩 $\lg\sigma$-$1/T$ 曲线的拟合结果

Table 1 Fitting results of the $\lg\sigma$-$1/T$ curves for serpentine at 2.0 GPa and 4.0 GPa

Pressure/(GPa)	Processing stage	T/(K)	σ_0/(S/m)	ΔE/(eV)
2.0	Before dehydration	413～713	$10^{0.50}$	0.50
2.0	After dehydration	785～934	$10^{9.78}$	1.90
4.0	Before dehydration	463～663	$10^{2.01}$	0.70
4.0	After dehydration	739～839	$10^{9.99}$	1.85

图 5 为 Arrhenius 公式拟合得到的 $\lg\sigma$-$1/T$ 曲线,图中还给出了朱茂旭等人[4]的研究结果。从图 5 中可以看出,温度小于 553 K 时,4.0 GPa 压力下蛇纹岩的电导率比 2.0 GPa 下的电导率降低了近 75%。有研究表明,压力越大,硅酸盐矿物的电导率越小,但压力对电导率的影响很微弱[9]。从图 5 中还可以看出:当温度为 690～761 K 时,拟合直线斜率发生突变,突变后电导率随温度增加的幅度增大,表明导电机制发生了变化,这应该是蛇纹岩脱水造成的。本实验并没有确定蛇纹岩准确的脱水温度,只是由图 5 大致估算出在 2.0 GPa 和 4.0 GPa 压力下蛇纹岩电导率的突变温度约为 747 K 和703 K。这与宋茂双等人[3]用电导率方法测量的脱水温度(2.0 GPa和 4.0 GPa 压力下电导率突变温度分别为 961 K 和 899 K)在变化幅度和变化趋势上基本一致。导致脱水温度产生差异的原因可能来自多方面:(1)蛇纹石种类不同,宋茂双等人的实验样品为叶蛇纹石,本研究选用的蛇纹岩为利蛇纹石,而利蛇纹石的脱水温度比叶蛇纹石低[10];(2)蛇纹岩中蛇纹石的含量、岩石中其它矿物的分布情况以及原岩的蚀变程度不同,宋茂双等人的实验样品中蛇纹石的质量分数高达 98%,本研究选用的蛇纹岩的质量分数只有 50%～75%,此外还含有 20%～40%的菱镁矿以及 5%～10%的铬铁矿;(3)实验的热力学条件不同。与朱茂旭等人[4]的实验结果进行对比,发现在压力为 2.0 GPa 时脱水前后 $\lg\sigma$-$1/T$ 线基本平行,即

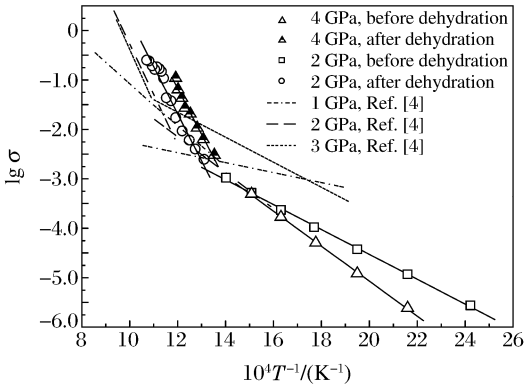


图 5 脱水前、后 $\lg\sigma$-$1/T$ 拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of $\lg\sigma$-$1/T$ before and after dehydration

电导率随温度的变化趋势基本相同,可见它们对应相同的导电机制,只是脱水温度有所区别。

3.3　导电机制分析

余炳盛等人[11]曾对叶蛇纹石进行了拉曼光谱测量,发现羟基振动峰随温度的升高慢慢变弱,在750 ℃时完全消失。对比本实验结果,我们认为蛇纹石电导率的突变很可能与羟基的消失有关。蛇纹石中羟基在达到一定温度时将会脱离,形成自由水,并充斥在蛇纹石晶粒间,更有利于颗粒间导通,因此蛇纹石在超过一定温度后会表现出导电能力突然增强。根据其它矿物的脱水研究结果[11],蛇纹石的脱水过程可以描述为

$$Fe^{2+} + (OH)^- \longrightarrow Fe^{3+} + O^{2-} + \frac{1}{2}H_2 \tag{2}$$

即羟基从 Fe^{2+} 中得到 1 个电子,从而发生脱氢反应。

在纯蛇纹石中,羟基与 Mg^{2+} 配位,但在天然样品中,Mg 被 Fe 取代,形成相应的成分变种,因此未脱水前的导电机制可能由下式控制

$$Fe_{Mg}^{\times} \longrightarrow Fe_{Mg}^{\cdot} + e' \tag{3}$$

(3)式采用了 Kröger-Vink 表示法,其中,Fe 代表缺陷种类,Fe 的上标为相对于正常晶格的有效电荷数,点、撇和叉分别代表正电、负电和电中性,Fe 的下标 Mg 代表 Fe 占据 Mg 原子的位置。

本实验获得的蛇纹石脱水前的活化能与 Schmidauer 等人[12]用穆斯堡尔谱观测的钙角闪石的活化能非常接近,Schmidauer 等人的研究表明钙角闪石的导电主要是由电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的跳跃引起的,这也从另一方面验证了本研究对脱水前蛇纹石导电机制(即(3)式)分析的正确性。

根据脱水后蛇纹石的活化能(接近 2.0 eV),可以推断蛇纹石在脱水过程中伴随着离子迁移与重排,脱水后蛇纹石的导电机制应为离子导电。这与名义无水矿物的导电机制存在较大差异,例如,王多君等人[13]认为橄榄石的导电主要是由自由质子移动引起的。

4　结　论

采用 YJ-3000T 六面顶压机,利用阻抗谱法,在压力为 2.0 和 4.0 GPa、温度为 373～933 K、频率为 0.1～10^6 Hz 时,对蛇纹岩进行多次升、降温处理,使脱水前蛇纹岩的内部导电机制趋于稳定,测量了不同温压下蛇纹岩的电导率。实验结果表明:蛇纹岩的阻抗谱模及相角强烈地依赖于频率,并且随温度变化表现出一定的规律性。根据电导率测量结果,分析了蛇纹岩可能的微观导电机制,认为:脱水前后蛇纹岩的导电机制发生了变化;脱水前蛇纹岩的导电可能是由电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的跳跃引起的;脱水后蛇纹岩的活化能高达 2.0 eV,因此导电机制应为离子导电。对比已发表的蛇纹岩电导率测量结果,发现岩石中蛇纹石的种类、含量、热平衡条件及其它矿物成分等因素对样品的脱水温度影响较大。

References:

[1] Ulmer P, Trommsdorff V. Serpentine Stability to Mantle Depths and Subduction-Related Magmatism [J]. Science, 1995, 268(5212): 858-861.

[2] Stesky R M, Brace W F. Electrical Conductivity of Serpentinized Rocks to 6 Kilobars [J]. J Geophys Res, 1973, 78(32): 7614-7621.

[3] Song M S, Xie H S, Zheng H F, et al. Determination of Serpentine Dehydration Temperature at 1～5 GPa by the Method of Electrical Conductivity [J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(5): 430-433. (in Chinese)
宋茂双,谢鸿森,郑海飞,等. 1～5 GPa 压力下蛇纹石脱水反应温度的确定——电导率方法 [J]. 科学通报, 1996, 41(5): 430-433.

[4] Zhu M X, Xie H S, Guo J, et al. Electrical Conductivity Measurement of Serpentine at High Temperature and Pressure [J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(11): 1198-1202. (in Chinese)
朱茂旭,谢鸿森,郭　捷,等. 高温高压下蛇纹石电导率实验研究 [J]. 科学通报, 1999, 44(11): 1198-1202.

[5] 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), 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.

[6] 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. 地幔矿物岩石的电导率研究进展 [J]. 地学前缘, 2000, 7(1): 229-237.

[7] Xie H S, Xu J A, Hou W, et al. Introduction of the Earth's Interior Materials [M]. Beijing: Science Press, 1997. (in Chinese)
谢鸿森, 徐济安, 侯 渭, 等. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.

[8] Wang D J, Yi L, Xie H S, et al. Impedance Spectroscopy and Its Application to Material Science of the Earth's Interior [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(1): 123-129. (in Chinese)
王多君, 易 丽, 谢鸿森, 等. 交流阻抗谱法及其在地球深部物质科学中的应用 [J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 123-129.

[9] Xu Y S, Shankland T J, Duba A G. Pressure Effect on Electrical Conductivity of Mantle Olivine [J]. Phys Earth Planet Interiors, 2000, 118(1-2): 149-161.

[10] Tatsumi Y. Migration of Fluid Phases and Genesis of Basalt Magmas in Subduction Zones [J]. J Geophys Res, 1989, 94(B4): 4697-4707.

[11] Yu B S, Chen S H, Lai J W. Preliminary Study of Heating Antigorite with Micro-Raman Spectrograph [EB/OL]. http://www.erm.dahan.edu.tw/re_and_en_paper/2003/other/2003_35.pdf. (in Chinese)
余炳盛, 陈素华, 赖锦文. 叶蛇纹石热处理之后微拉曼光谱的初步研究 [EB/OL]. http://www.erm.dahan.edu.tw/re_and_en_paper/2003/other/2003_35.pdf.

[12] Schmidbauer E, Kunzmann Th, Fehr Th, et al. Electrical Resistivity and ^{57}Fe Mössbauer Spectra of Fe-Bearing Calcic Amphiboles [J]. Phys Chem Miner, 2000, 27(5): 347-356.

[13] Wang D J, Mookherjee M, Xu Y S, et al. The Effect of Water on the Electrical Conductivity of Olivine [J]. Nature, 2006, 443: 977-980.

A Preliminary Study on Conductivity of Serpentinite at High Pressure and High Temperature

LIU Zai-Yang[1], WANG Duo-Jun[1], LI He-Ping[2], GUO Ying-Xing[1], YU Ying-Jie[1]

(1. *Key Laboratory of Computational Geodynamics, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*;
2. *Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *China*)

Abstract: Using an AC impedance spectroscopy within the frequency ranges of 0.1～10^6 Hz, the electrical conductivities of serpentinite were determined from 373 K to 933 K and at 2.0 GPa and 4.0 GPa respectively. The conduction mechanisms of serpentinite before and after dehydration were also analyzed. The experimental results show that complex impedance depends on the variation of frequency, and the electrical conductivity of serpentinite is highly dependant on temperature but only slightly on pressure. The activation enthalpies derived are ～0.6 eV before dehydration and up to 2.0 eV after dehydration. The dehydration of serpentinite, occurred at 690～761 K, causes the jump of the electrical conductivity and alters conduction mechanism. The analysis results indicate that the charge carriers in serpentinite are probably electrons transferred between Fe^{2+} and Fe^{3+} before dehydration and are dominated by ions after dehydration.

Key words: high temperature and high pressure; serpentinite; conductivity; complex impedance; dehydration