

高压物理学报

高压下单晶橄榄石的电导率

田浩然 徐良旭 李娜娜 张茜 林俊孚 刘锦

High-Pressure Electrical Conductivity of Single-Crystal Olivine

TIAN Haoran, XU Liangxu, LI Nana, ZHANG Qian, LIN Junfu, LIU Jin

引用本文:

田浩然, 徐良旭, 李娜娜, 等. 高压下单晶橄榄石的电导率[J]. 高压物理学报, 2019, 33(6):060103. DOI: 10.11858/gywlb.20190775

TIAN Haoran, XU Liangxu, LI Nana, et al. High-Pressure Electrical Conductivity of Single-Crystal Olivine[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33(6):060103. DOI: 10.11858/gywlb.20190775

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190775>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

Experimental Study on the Effect of Pressure on the Electrical Conductivity of Pure and Iron Sulfide-Bearing Olivine
高压物理学报. 2019, 33(5): 051201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20180674>

月幔条件下水在橄榄石中扩散的实验研究

Water Diffusion in Olivine under Lunar Mantle Conditions
高压物理学报. 2018, 32(1): 011201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170645>

高压对钴酸锂的晶体结构和离子导电率的影响

High Pressure Effect on the Structure and Ionic Conductivity in Layered Cobaltite LiCoO_2
高压物理学报. 2017, 31(5): 529 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.05.004>

籽晶{100}面形状对高温高压合成金刚石大单晶的影响

Effects of {100} Seed Crystal Surface with Different Shape on the HPHT Synthetic Large Single Crystal Diamonds
高压物理学报. 2019, 33(4): 043301 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190708>

原位测量金刚石压砧在高压下的杯型形变

In Situ Measurement of the Cupping Deformation of Diamond Anvil under High Pressures
高压物理学报. 2018, 32(2): 023201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170548>

金刚石对顶砧原位电导率测量系统

An in Situ Electrical Conductivity Measurement System in Diamond Anvil Cell
高压物理学报. 2012, 26(1): 27 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2012.01.004>

高压下单晶橄榄石的电导率

田浩然¹, 徐良旭¹, 李娜娜¹, 张 茜¹, 林俊孚², 刘 锦¹

(1. 北京高压科学研究中心, 北京 100193;
2. 德克萨斯大学奥斯汀分校, 美国 德克萨斯 78701)

摘要:以圣卡洛斯 (San Carlos) 单晶橄榄石为研究对象, 结合交流阻抗谱和金刚石对顶砧 (DAC) 技术, 在 300 K、0~19 GPa 条件下对其电导率的各向异性进行系统研究。压力标定根据红宝石荧光谱线的漂移以及硅油的拉曼光谱。实验结果表明: 在 300 K、0~19 GPa 条件下, 橄榄石 [100] 方向上的电导率最大, 从 3.8×10^{-8} S/m 增加到 9.0×10^{-8} S/m, [010] 与 [001] 方向上的电导率接近, 约为 [100] 方向电导率的 1/2~1/3; 橄榄石电导率随着压力线性增加, 其中 [100] 方向的电导率随着压力变化的斜率最大。在室温条件下, 橄榄石主要的导电机制是小极化子导电, 且具有负的活化体积。研究结果表明, 在含水量较低的上地幔区域, 随着深度增加, 压力效应可能导致电导率横向和纵向的不均匀性增强。

关键词: 橄榄石; 复阻抗谱; 金刚石压腔; 电导率; 各向异性

中图分类号: O732; P574.1

文献标识码: A

20 世纪 70 年代, 人们在大洋软流圈发现了高电导层^[1-3], 因此软流圈又被定义为在低电导率岩石圈下方电导率相对较高的区域。根据前人的研究, 软流圈的电导率分布在 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/m 区间^[4]。地磁研究表明: 在 200~300 km 深度处电导率的分布相对比较均匀, 而在软流圈浅部电导率至少在某些区域具有明显的各向异性, 具体表现为太平洋板块下方沿着板块扩张方向的电导率高于其他方向^[5-6]。高电导率熔体^[4, 7]、橄榄石含水量的变化^[8-12]、含碳矿物相 (如石墨) 的存在^[13] 都可能导致上地幔电导率异常。橄榄石是上地幔最主要的造岩矿物, 约占上地幔的 50%~60%^[14]。研究橄榄石的电输运性质是解释上地幔电导率结构, 特别是上地幔软流圈独特的各向异性特点的重要途径之一。温度和含水量均可显著增加橄榄石的电导率, 因此以往的研究工作主要集中在温度与“水”对橄榄石导电性质的影响^[9-12, 15-17], 对橄榄石电导率与压力的相关性缺少系统研究。橄榄石可稳定存在于地壳和上地幔压力范围内 (压力 p 在 0~15 GPa 区间, 温度 $T < 1500$ K)。所以, 研究橄榄石电输运性质随着压力的变化有助于完善上地幔电性结构模型。

通过多面顶压砧装置测得的实验数据表明, 压力对橄榄石电导率的影响十分微弱, 多数情况下被忽略不计。Xu 等^[18] 测量了不同压力 (4、7、10 GPa) 下名义上“干”的多晶橄榄石的电导率, 发现电导率随着压力的增大仅有小幅减小, 高压下的电导率值与标准大气压下的差别不大。随后, Yoshino 等^[19-20] 和 Dai 等^[16] 在非静水压下测量了不同铁含量、含水量的橄榄石在不同压力下的电导率, 所得电导率随着压力的变化趋势差异较大。这一方面是由于实验样品的含铁量和含水量不同, 另一方面是因为压力对橄榄石电导率的影响可能不明显。因此, 只有控制好样品腔内良好的静水压力条件, 精确地标定压力, 才能观测到准确的压力效应。

* 收稿日期: 2019-05-13; 修回日期: 2019-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (U1530402)

作者简介: 田浩然 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物物理学研究. E-mail: haoran.tian@hpstar.ac.cn

通信作者: 刘 锦 (1984—), 男, 博士, 研究员, 主要从事地球深部结构与物质组成研究.

E-mail: jin.liu@hpstar.ac.cn

传统的橄榄石电学实验选取多面顶压砧作为高压产生装置,采用固体传压介质,这对于产生静水压环境存在很大的局限性。然而,在金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell, DAC)中,使用硅油作为传压介质时,能在 10 GPa 以内提供非常理想的静水压环境,可有效地避免压力梯度引起的实验误差。此外, DAC 中良好的静水压环境能够保障单晶样品完整性的同时,通过光学显微镜实时观察晶体质量,监控在加压过程中单晶样品是否破碎。另一方面,多面顶压砧实验一般缺少原位标压手段,压力标定存在一定的不确定性。为此,本研究运用交流阻抗谱法结合 DAC 技术测量橄榄石单晶各主轴方向上的电导率随着压力的变化。首先,采用电子探针(EPMA)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)以及劳厄照相法对橄榄石单晶进行表征分析和定向;然后,在 DAC 样品腔内铺设电极,测量不同取向的橄榄石单晶在 0~19 GPa 压力下的电导率;最后,结合前人对橄榄石电导率温度效应的研究结果,探讨无水上地幔电导率结构模型。

1 实验方法

本研究选取圣卡洛斯(San Carlos)橄榄石单晶,通过 EPMA 分析得到样品为 $(\text{Fe}_{0.11}\text{Mg}_{0.89})_2\text{SiO}_4$ (Fe 在 Fe 和 Mg 中的摩尔分数 $X_{\text{Fe}}=0.11$),主要成分如表 1 所示。通过劳厄法确定橄榄石单晶方向,并在垂直于晶轴方向上切得 3 块不同取向的样品,进行双面抛光,磨至直径约 150 μm 、厚 10 μm 的薄片。随后,通过电子背散射衍射(EBSD)再次确认单晶样品的取向。为了解样品是否含水,运用 FTIR 测量了样品的红外光谱,发现在典型的 OH 红外吸收区域内(3 700~3 000 cm^{-1})吸收峰不明显,表明本研究所采用的橄榄石样品的水含量小于 0.001%。电子探针、红外光谱以及电子背散射衍射测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产国家重点实验室完成,单晶的劳厄法定向在美国德克萨斯大学奥斯汀分校完成。

表 1 样品的 EPMA 分析结果(质量分数)
Table 1 EPMA analysis results of sample (Mass fraction)

FeO	MgO	CaO	MnO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	Total	%
8.78	50.10	0.07	0.11	40.49	0.03	0.35	99.94	

本研究最初尝试的电导率测量方法是 Borup 等^[21]的改进四电极法。该方法通过限制样品形状,借助样品几何信息计算单晶平面上的电导率张量。首先,对定向好的单晶样品用聚焦粒子束(FIB)切割成尺寸为 200 μm ×180 μm ×10 μm 的规则样品;然后,将样品按图 1(d)的方式装入金刚石对顶砧,尝试结合样品取向、形状以及电信息计算样品平面电导率张量。然而,实验结果并不理想,原因如下:(1)使用 FIB 切割时,样品两侧会残留少量镓离子,难以去除,严重降低样品的电阻值;(2)对于大电阻材料(如橄榄石),利用 Keithley 6221 电流源提供恒定小电流时,电压值依然超量程(电压表 Keithley 2812)而无法精确获得样品电阻。为此,本研究的电学实验主要采用适合大电阻材料的交流阻抗谱法,以下将详细描述相关的测试方法。

高压装置采用 DAC,压砧面直径为 500 μm 。首先将不锈钢垫片预压至 10 GPa,用激光打出圆孔作为样品腔,直径为 340 μm ;样品腔内填充立方氮化硼(cBN),合上 DAC,将 cBN 压实至 10 GPa;从 DAC 中取出垫片,重新在 cBN 的中心用激光剥蚀直径为 280 μm 的圆孔,作为最终的样品腔;在垫片一侧其他区域用树脂胶覆盖,达到隔绝外接铜导线与金属垫片的作用;电极选用金属 Pt 箔(厚 2 μm),用导电银胶将两根电极粘贴到样品上下两侧,并尽可能地增大样品与电极的接触面积,使样品与电极之间没有空隙,形成平行板电容器;待导电胶完全干后,将粘附 Pt 电极的样品装入样品腔(见图 1),同时装入红宝石作为压标;最后滴入传压介质硅油,合上 DAC。PMX-200 硅油(Don Corning 公司)的电阻率为 $10^{15} \Omega/\text{cm}$,远高于常压下橄榄石的电阻率,符合实验要求。硅油作为传压介质时:当压力低于 10 GPa 时,样品腔内为静水压环境;当压力在 11~20 GPa 之间时,硅油传压介质的压力梯度明显小于其他固体传压介质,与乙二醇水溶液相当^[22];当压力升至 19 GPa 时,样品腔边缘到中心的压力差约 0.8 GPa。阻

抗测量实验采用 Zahner IM6 电化学工作站交流阻抗模块, 可以测量极高阻抗材料 (最高 $10^{14} \Omega$), 电压为 1 V, 选用的频率为 1 MHz~0.001 Hz, 从高频到低频采集数据。测得阻抗谱后, 模拟等效电路, 计算出样品的电阻。电导率的相关测试在北京高压科学研究中心 (HPSTAR) 完成。

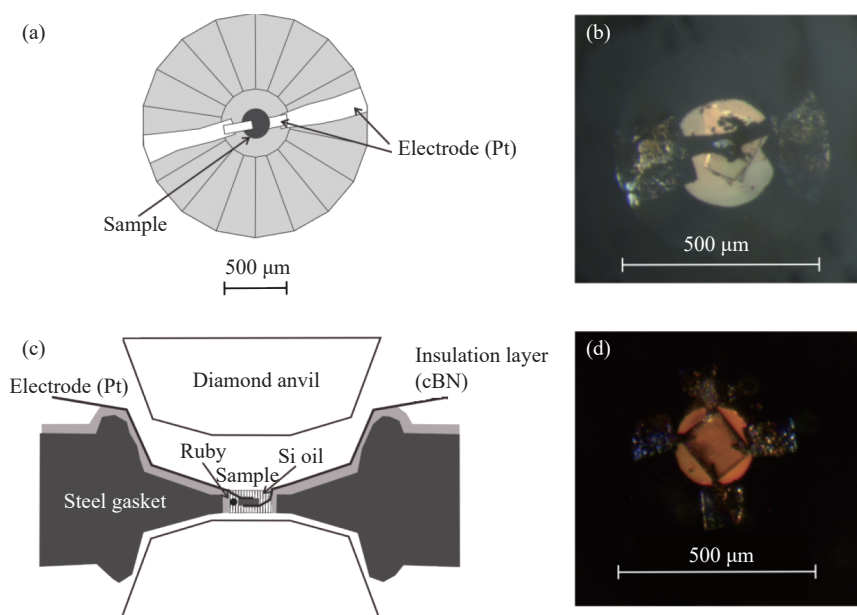


图 1 (a) DAC 中样品、电极俯视图; (b) [100] 方向橄榄石样品显微图像; (c) DAC 横截面图; (d) 四电极法样品显微图像

Fig. 1 (a) Top view of the sample and electrodes in a DAC; (b) Microscopic image of the olivine sample along [100] direction; (c) Cross section view of DAC; (d) Microscopic image of the sample and electrodes using the four-probe method

在 300 K 下, 样品腔的压力逐渐从 0 GPa 升高至 19 GPa, 升压过程中晶体始终保持完整, 未破裂。电极较薄, 通过银胶固定在样品上, 未产生明显变形。为了更加精确地研究压力效应, 压腔内的压力同时通过红宝石荧光谱线漂移^[23] 以及硅油拉曼光谱两种方法进行原位标定。压力标定的误差小于 0.1 GPa。已有研究表明: 硅油 C-H 伸缩振动 ν_{2906} 和 ν_{2967} 的拉曼频移与压力具有良好的线性关系, 且产生的拉曼峰强度大, 易于测得良好的峰位数据, 是理想的液体压标^[24-25]。图 2 显示了本实验使用的传压介质 PMX-200 二甲基硅油的 ν_{2906} 峰与压力的关系, 其中压力点通过红宝石荧光谱线的漂移确定。 ν_{2906} 拉曼频移随着压力的升高而线性移动, 因此可将 PMX-200 硅油的拉曼光谱作为辅助标压手段。

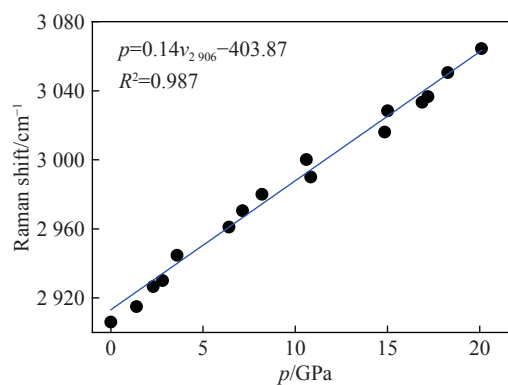


图 2 PMX-200 硅油 ν_{2906} 拉曼频移与压力关系

Fig. 2 The relation between pressure and Raman shift of ν_{2906}

2 结果与讨论

2.1 橄榄石电导率

测量了 300 K、0~19 GPa 条件下单晶橄榄石沿晶轴方向的阻抗谱。[100]、[010] 和 [001] 方向的代表性阻抗谱 (如图 3 所示, 其中 Z' 和 Z'' 为复阻抗的实部和虚部) 显示, 绝大部分的数据点沿半圆弧分布。由于测试频率的影响, 所获阻抗谱均为不完整的半圆。随着压力的增加, 样品电阻减小, 阻抗弧逐渐完整, 低频数据点逐渐变多, 相位角 θ 变小。所有阻抗谱都是单一的弧线, 未见 Roberts 和 Tyburczy^[26] 观测到的多晶橄榄石的多段弧线。因此, 本研究测得的阻抗主要由橄榄石颗粒内部导电引起, 没有颗粒边界导电以及电极效应导致的阻抗, 或者二者的影响较小。

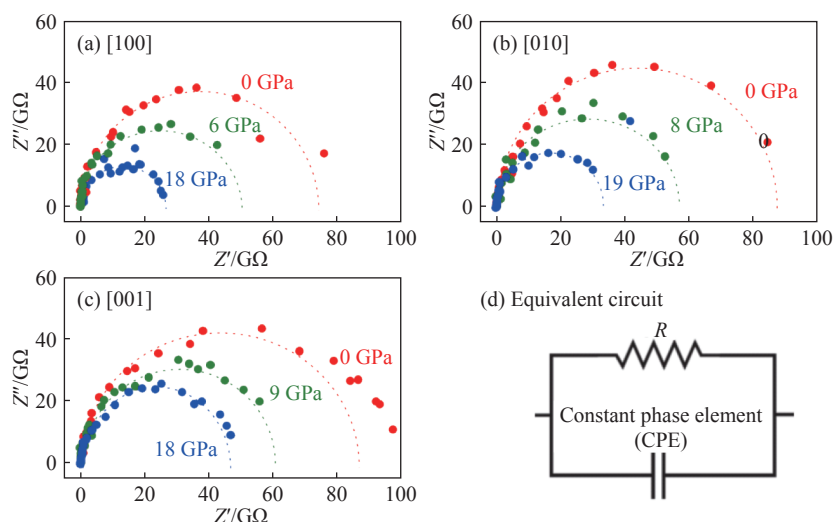


图3 橄榄石的代表性阻抗谱及其等效电路

Fig. 3 Representative impedance spectra and equivalent circuit

阻抗的计算通过等效电路的模拟完成,选取的等效电路如图3(d)所示,该回路是描述所测阻抗谱的最佳选择。选用恒相位元件(Constant Phase Element, CPE)代替经典的电容器,目的是更加灵活地拟合曲线^[27]。阻抗谱数据处理软件采用ZVIEW^[28],拟合的阻抗曲线如图3中虚线所示,当曲线的相位角 θ 为零时,得到样品的实际电阻 R ,结果见表2。

表2 样品电阻拟合数据

Table 2 Sample resistance fitting data

[100] direction		[010] direction		[001] direction	
p/GPa	$R/\text{G}\Omega$	p/GPa	$R/\text{G}\Omega$	p/GPa	$R/\text{G}\Omega$
0	80.8	0	91.7	0	88.1
2.2	67.2	1.8	79.0	1.6	84.1
3.7	61.8	5.3	71.6	3.7	76.9
6.2	57.0	6.6	61.7	6.3	69.7
8.1	52.0	8.0	58.1	8.5	62.1
10.1	46.2	10.1	57.0	10.6	54.3
12.5	41.1	12.7	51.6	12.5	53.2
14.8	34.7	14.7	50.1	13.7	52.1
18.0	28.0	15.8	44.0	14.9	50.3
		19.1	36.0	16.8	49.0
				17.8	47.1

考虑到电极的电阻十分小(小于 $0.1\ \Omega$),样品厚度均一,根据(1)式可计算样品的电导率 σ

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (1)$$

式中: L 为样品厚度, A 为上下电极相互重叠的有效面积。高压下的样品厚度 L 通过含铁橄榄石的状态方程^[29]估计,厚度变化在5%以内。每测试一个新的压力点时,在显微镜下观察并计算上下电极的有效面积,发现并无明显变化。实验误差主要来源于两方面:一是等效电路拟合,由于阻抗谱未见完整的圆弧,拟合结果的误差在5%左右;二是样品几何形态的估算误差,在4%左右。综合考虑以上因素,总的实验误差约10%。

电导率随压力的变化如图 4 所示。在 300 K、0~19 GPa 的条件下, 橄榄石在不同轴向的电导率分布在 $10^{-8} \sim 9 \times 10^{-8}$ S/m。[100] 方向的电导率显著高于 [010] 和 [001] 方向的电导率, 且 [010] 方向的电导率稍稍高于 [001] 方向。3 个方向的电导率都随着压力的增加而增加, 其中 [100] 方向的电导率随压力变化曲线的斜率最大, 接近 0.3×10^{-8} S/(m·GPa), 由 0 GPa 下的 3.8×10^{-8} S/m 增加到 19 GPa 下的 9.0×10^{-8} S/m。[010] 和 [001] 方向的电导率也与压力呈正相关, 但变化幅度较小, 19 GPa 时的电导率大约是常压下的 2 倍。[010] 和 [001] 方向的电导率由 0 GPa 下的 2.0×10^{-8} S/m 和 1.6×10^{-8} S/m 增加到 19 GPa 下的 4.9×10^{-8} S/m 和 2.6×10^{-8} S/m。Du Frane 等^[30] 通过实验研究了常压、高温下无水橄榄石 (Fo_{89}) 电导率的各向异性, 发现橄榄石 [001] 方向的电导率较 [100] 和 [010] 方向高, 与本研究的差异较大。但同时 Du Frane 等^[30] 发现 [001] 方向的电导率随温度变化更显著, 而 [100] 方向的电导率对温度最不敏感, 因此当温度降低到一定值时, 电导率的大小顺序会发生改变。根据 Du Frane^[30] 提出的 QFM (Quartz-Fayalite-Magnetite) 氧化还原环境下的橄榄石电导率模型, 当 $T < 1300$ K 时, [100] 方向的电导率最大, 各向异性特点与本研究结果基本符合。

根据高温下多个压力点的电导率数据, 探讨了压力对橄榄石电输运性质的影响, 结果如图 5 所示。Yoshino 等^[19-20] 发现高含铁量橄榄石 ($X_{\text{Fe}}=0.5 \sim 1.0$) 的电导率随着压力的增大而增大, 而高温下无水纯镁橄榄石的电导率随着压力的增大而减小。此外, Dai 和 Karato^[16] 的数据表明, 压力升高将削弱含水橄榄石的电导率, 压力增加 5 GPa, 电导率下降 60%。

影响橄榄石电导率的主要因素是温度, 而本实验在 300 K 下进行, 因此测得的电导率相比前人测得的高温下的数据低 4~5 个数量级 (见图 5)。虽然 Yoshino 等^[20] 的实验温度远高于 Dai 和 Karato^[16], 但两者的电导率数据相近, 这是因为 Dai 和 Karato^[16] 的样品含有大量水, 而水能显著增强电导率。本研究测得的电导率随压力的变化与 Yoshino 等^[19] 测得的趋势相近, 电导率都随着压力的增加而缓慢增加; 而 Dai 和 Karato^[16] 与 Yoshino 等^[20] 发现压力与橄榄石电导率呈负相关性。这种差异是因为在一定温压范围内, 不同成分、不同含水量的橄榄石具有不同的导电机理。

2.2 导电机理

一般情况下, 材料中存在多种点缺陷, 从而存在多种导电机理。对于橄榄石, 主要有离子导电、质子导电以及小极化子导电。离子导电是无水纯镁橄榄石的主要导电机理^[20], 主要通过产生阳离子空穴实现, 其微观机制为“载流子-离子”扩散; 质子导电是含水矿的主要导电机理^[9-12, 15-17], 对于地幔中的名义无水矿物 (NAMs), 晶格缺陷中有以羟基形式存在的水, 它们参与导电, 并能极大地增强矿物的电导率; 小极化子导电机理在地幔含铁矿物中普遍存在^[11-12, 18-19], 通常随着不同价态的相邻粒子间的电荷迁移而进行。

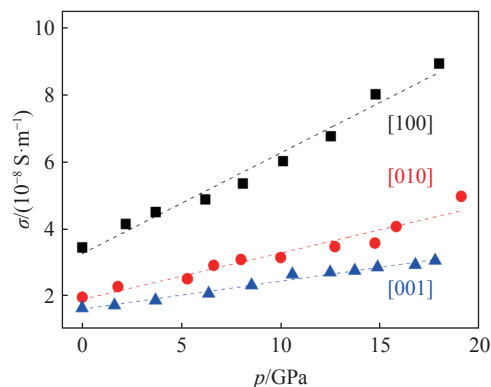


图 4 300 K 下橄榄石单晶的电导率随压力的变化

Fig. 4 The conductivity of the single-crystal olivine as a function of pressure at 300 K

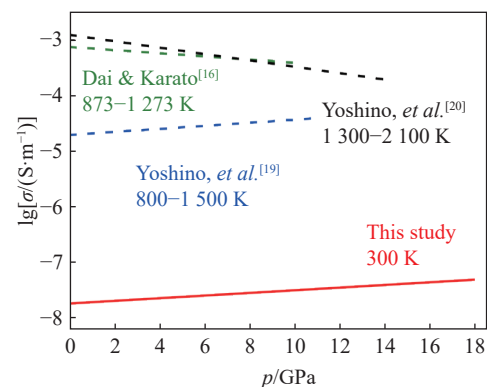


图 5 橄榄石的平均电导率随压力的变化

Fig. 5 Electrical conductivity of olivine aggregates as a function of pressure

以往关于地幔矿物小极化子导电机制的研究结果(如布里奇曼石^[31-32]、铁方镁石^[33-35])表明,压力与电导率正相关,这是由于小极化子导电机制具有负的活化体积

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta U + p\Delta V}{k_B T}\right) \quad (2)$$

式中: σ 为电导率(S/m), σ_0 为指前因子(S/m), k_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度(K), ΔU 为活化能(eV), ΔV 为活化体积(cm^3/mol), p 为压力(GPa)。当温度大于 1 000 K 时,铁方镁石的主要导电机制是大极化子导电;当温度小于 1 000 K 时,铁方镁石的主要导电机制是小极化子导电,具有负的活化体积($-0.6 \pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$),即电导率与压力正相关^[36]。Shankland 等^[33] 和 Katsura 等^[32] 报道了布里奇曼石的活化体积为负,在 $-0.1 \sim -0.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 之间。

与小极化子导电相反,离子导电通常以较高的活化能以及正的活化体积为特征,导致电导率随着压力的增大而减小,原因是压力越高,原子之间由于晶格压缩,相互作用越强,离子空位越难形成。所以 Yoshino 等^[20] 测量的离子导电主导的镁橄榄石电导率是压力的负相关函数(见图 5)。对于质子导电主导的含水橄榄石,活化体积为正,因此 Dai 和 Karato^[16] 观测到电导率随着压力的升高而降低(Dai 和 Karato^[16] 测得的活化体积为 $-0.86 \text{ cm}^3/\text{mol}$,但指前因子中包括压力项)。而本研究所用的橄榄石单晶在 300 K 下的主要导电机制是小极化子导电,这一结论是基于以下两点考虑得到的:(1)单晶样品不含水,排除了质子导电的可能性;(2)在所研究的压力范围内,电导率随着压力的增加而稳定增大,具有负的活化体积。

Yoshino 等^[19] 计算了不同含铁量橄榄石小极化子导电的活化能,分布在 0.5~1.5 eV 之间。选取 $X_{\text{Fe}}=0.11$ 时的常压活化能(1.15 eV),结合本研究的数据以及(2)式,可以计算出 [100]、[010] 和 [001] 方向的小极化子导电的活化体积分别为 -0.31 、 -0.18 和 $-0.14 \text{ cm}^3/\text{mol}$,如图 6 所示。对比其他高铁橄榄石($X_{\text{Fe}} > 0.5$)的活化体积,发现即使是在常温条件下,低铁橄榄石($X_{\text{Fe}} = 0.11$)的小极化子导电作用依旧明显。本研究与 Yoshino 等^[19] 都观察到了橄榄石小极化子导电的负活化体积,但也有少数课题组,如 Xu 等^[18] 观察到正的活化体积,产生该差异的原因是:(1)样品含水,质子导电效应掩盖了小极化子导电效应;(2)电导率的压力效应不明显,可能被实验误差掩盖,如压腔内存在的压力梯度以及非原位标压引起的误差。

在 300 K、0~19 GPa 条件下,按 [100]、[010]、[001] 的顺序,实验测得的橄榄石电导率依次减小,电导率的各向异性可能与不同晶轴取向上导电小极化子 Fe_{Mg}^* 的浓度差异密切相关,但目前没有有效的方法测试。测量小极化子的扩散速率将为今后研究干的橄榄石电导率各向异性提供关键线索。

2.3 上地幔电导率的各向异性

前人在研究上地幔电导率模型时,通常考虑温度、氧逸度、水含量以及成分的影响,忽略了压力效应。然而,不同课题组所得橄榄石电导率数据是在不同压力下测量的,对这些数据进行比较时同样有必要考虑压力的影响。

Poe 等^[12] 测量了高温条件下干橄榄石的电导率,电导率随深度的变化如图 7 虚线所示(未考虑压力效应),在 8 GPa、1 500 K 条件下,平均电导率为 $3 \times 10^{-3} \text{ S/m}$,与加拿大地盾^[37] 以及法国阿尔卑斯山脉^[38] 下方地幔电导率数据相匹配,适合作为建立模型的原始数据。随着深度的增加,温度不断升高,理论上电导率会不断增加。对于压力效应,以往主流的学术观点认为,压力与橄榄石电导率呈负相关,压力每

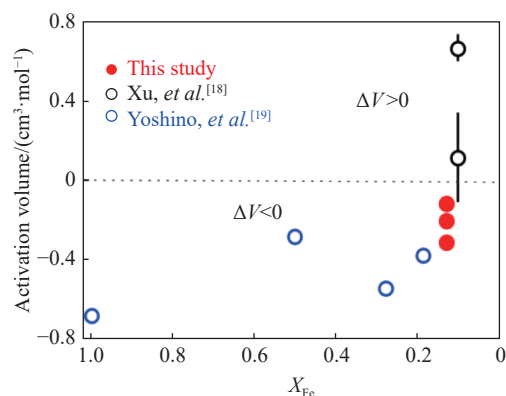


图6 橄榄石小极化子导电机制的活化体积随铁含量的变化

Fig. 6 Total iron content versus activation volume for the small polaron conduction mechanism in olivine

上升 5 GPa, 电导率下降 60%^[16], 即压力上升将阻碍电导率增加, 从而削弱温度的影响, 上地幔垂向的电导率将更加趋向均一。

Dai 和 Karato^[16] 研究的是质子导电效应, 以上结论只适用于上地幔含水量较高的区域, 而不适用于贫水区域。本研究发现干橄榄石的电导率与压力呈正相关, 压力每上升 10 GPa, 电导率增大约 1 倍, 与 Dai 和 Karato^[16] 得到的含水橄榄石的变化趋势相反。在假设升高温度不改变橄榄石电导率与压力关系的条件下, 结合本研究的实验结果, 对 Poe 等^[12] 的数据进行压力效应的修正, 得到如图 7 中实线所示的干的上地幔电导率剖面。压力和温度升高都将使橄榄石电导率增加, 那么垂向的电导率差异将更加明显。

另一方面, 压力的上升还会增加干的上地幔电导率横向的各向异性。本研究的数据表明, 随着压力的增大, [100] 方向电导率的增加幅度较 [010] 和 [001] 方向大。考虑到压力的影响后, 发育 A 型组构 ([100] 轴平行剪切方向, (010) 面平行剪切面) 的贫水上地幔区域^[39], 电导率横向各向异性将更加明显。

3 结 论

使用阻抗谱法在 DAC 中测量了 300 K、0~19 GPa 条件下橄榄石单晶在不同晶轴方向上的电导率随着压力的变化特征, 为极端条件下测量矿物单晶电导率提供了新方法, 所取得的主要结论如下。

(1) 在 300 K、0~19 GPa 条件下, 干的橄榄石在 [100] 方向的电导率最大, 从 3.8×10^{-8} S/m 增加到 9.0×10^{-8} S/m, 而 [010] 和 [001] 方向的电导率接近, 约为 [100] 方向电导率的 1/2~1/3。

(2) 在晶轴方向上橄榄石的电导率与压力呈正相关, 其中 [100] 方向电导率随压力变化的斜率最大, 接近 0.3×10^{-8} S/(m·GPa)。300 K 条件下, 铁含量较低的橄榄石的主要导电机制是小极化子导电。

(3) 橄榄石电导率的压力效应可能加大贫水上地幔顶部电导率纵向和横向的不均一性。

参考文献:

- [1] LARSEN J C. Low frequency (0.1-6.0 CPD) electromagnetic study of deep mantle electrical conductivity beneath the Hawaiian islands [J]. *Geophysical Journal International*, 1975, 43(1): 17-46.
- [2] FILLOUX J H. Ocean-floor magnetotelluric sounding over North Central Pacific [J]. *Nature*, 1977, 269(5626): 297-301.
- [3] OLDENBURG D W. Conductivity structure of oceanic upper mantle beneath the Pacific plate [J]. *Geophysical Journal International*, 1981, 65(2): 359-394.
- [4] SHANKLAND T J, O'CONNELL R J, WAFF H S. Geophysical constraints on partial melt in the upper mantle [J]. *Reviews of Geophysics*, 1981, 19(3): 394-406.
- [5] EVANS R L, HIRTH G, BABA K, et al. Geophysical evidence from the MELT area for compositional controls on oceanic plates [J]. *Nature*, 2005, 437(7056): 249-252.
- [6] NAIF S, KEY K, CONSTABLE S, et al. Melt-rich channel observed at the lithosphere-asthenosphere boundary [J]. *Nature*, 2013, 495(7441): 356-359.
- [7] GAILLARD F, MALKI M, IACONO-MARZIANO G, et al. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere [J]. *Science*, 2008, 322(5906): 1363-1365.
- [8] KARATO S I. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle [J]. *Nature*, 1990, 347(6290): 272-273.

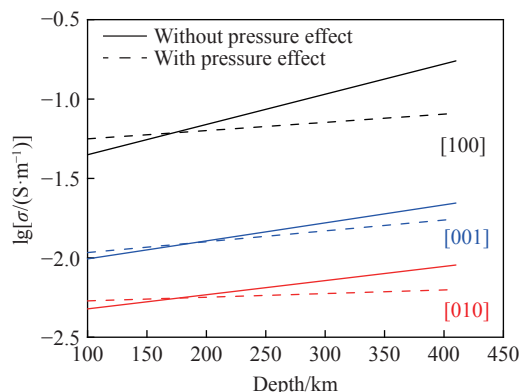


图 7 干的橄榄石不同轴向电导率随深度变化曲线

Fig. 7 Conductivity profile of dry olivine in different orientations

- [9] 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.
- [10] YOSHINO T, MATSUZAKI T, YAMASHITA S, et al. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere [J]. *Nature*, 2006, 443(7114): 973–976.
- [11] YOSHINO T, MATSUZAKI T, SHATSKIY A, et al. The effect of water on the electrical conductivity of olivine aggregates and its implications for the electrical structure of the upper mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 288(1/2): 291–300.
- [12] POE B T, ROMANO C, NESTOLA F, et al. Electrical conductivity anisotropy of dry and hydrous olivine at 8 GPa [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2010, 181(3/4): 103–111.
- [13] DUBA A G, SHANKLAND T J. Free carbon & electrical conductivity in the Earth's mantle [J]. *Geophysical Research Letters*, 1982, 9(11): 1271–1274.
- [14] LASTOVICKOVÁ M. A review of laboratory measurements of the electrical conductivity of rocks and minerals [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1991, 66(1/2): 1–11.
- [15] DAI L, KARATO S. High and highly anisotropic electrical conductivity of the asthenosphere due to hydrogen diffusion in olivine [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 408: 79–86.
- [16] DAI L, KARATO S. The effect of pressure on the electrical conductivity of olivine under the hydrogen-rich conditions [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2014, 232: 51–56.
- [17] YANG X. Orientation-related electrical conductivity of hydrous olivine, clinopyroxene and plagioclase and implications for the structure of the lower continental crust and uppermost mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 317: 241–250.
- [18] XU Y, SHANKLAND T J, DUBA A G. Pressure effect on electrical conductivity of mantle olivine [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2000, 118(1/2): 149–161.
- [19] YOSHINO T, SHIMOJUKU A, SHAN S, et al. Effect of temperature, pressure and iron content on the electrical conductivity of olivine and its high-pressure polymorphs [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2012, 117(B8): 205–220.
- [20] YOSHINO T, ZHANG B, RHYMER B, et al. Pressure dependence of electrical conductivity in forsterite [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, 122(1): 158–171.
- [21] BORUP K A, FISCHER K F, BROWN D R, et al. Measuring anisotropic resistivity of single crystals using the van der Pauw technique [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(4): 045210.
- [22] SHEN Y, KUMAR R S, PRAVICA M, et al. Characteristics of silicone fluid as a pressure transmitting medium in diamond anvil cells [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004, 75(11): 4450–4454.
- [23] MAO H K, XU J A, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1986, 91(B5): 4673–4676.
- [24] 刘锦, 孙楠. 硅油作为压力计的拉曼光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(9): 2390–2392.
LIU J, SUN Q. Raman spectroscopic study on silicone fluid as pressure gauge [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(9): 2390–2392.
- [25] 王晓霞, 李志慧, 陈晨, 等. 硅油的高压拉曼散射 [J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(11): 2384–2389.
WANG X X, LI Z H, LI C, et al. High pressure Raman spectra of silicone oil [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(11): 2384–2389.
- [26] ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Frequency dependent electrical properties of polycrystalline olivine compacts [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1991, 96(B10): 16205–16222.
- [27] SINCLAIR D C, WEST A R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance [J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66(8): 3850–3856.
- [28] JOHNSON D. ZView: a software program for IES analysis. Version 2.8 [CP/OL]. Southern Pines, NC: Scribner Associates [2019-03-05]. <http://www.scribner.com>.
- [29] ZHA C, DUFFY T S, DOWNS R T, et al. Brillouin scattering and X-ray diffraction of San Carlos olivine: direct pressure determination to 32 GPa [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 159(1/2): 25–33.
- [30] DU FRANE W L, TYBURCZY J A. Deuterium-hydrogen exchange in olivine: implications for point defects and electrical conductivity [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(3): Q03004.
- [31] 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]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1999, 27(2): 81–87.

- [32] KATSURA T, SATO K, ITO E. Electrical conductivity of silicate perovskite at lower-mantle conditions [J]. *Nature*, 1998, 395(6701): 493–495.
- [33] LIN J F, WEIR S T, JACKSON D D, et al. Electrical conductivity of the lower-mantle ferropericlasite across the electronic spin transition [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(16): L16305.
- [34] OHTA K, HIROSE K, ONODA S, et al. The effect of iron spin transition on electrical conductivity of (Mg,Fe)O magnesiowüstite [J]. *Proceedings of the Japan Academy Series B*, 2007, 83(3): 97–100.
- [35] YOSHINO T, ITO E, KATSURA T, et al. Effect of iron content on the spin transition pressure of ferropericlasite [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2011, 116(B4): B04202.
- [36] DOBSON D P, RICHMOND N C, BRODHOLT J P. A high-temperature electrical conduction mechanism in the lower mantle phase (Mg, Fe)_{1-x}O [J]. *Science*, 1997, 275(5307): 1779–1781.
- [37] NEAL S L, MACKIE R L, LARSEN J C, et al. Variations in the electrical conductivity of the upper mantle beneath North America and the Pacific Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2000, 105(B4): 8229–8242.
- [38] TARITS P, HAUTOT S, PERRIER F. Water in the mantle: results from electrical conductivity beneath the French Alps [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(6): 265–282.
- [39] JUNG H, KARATO S. Water-induced fabric transitions in olivine [J]. *Science*, 2001, 293: 1460–1463.

High-Pressure Electrical Conductivity of Single-Crystal Olivine

TIAN Haoran¹, XU Liangxu¹, LI Nana¹, ZHANG Qian¹, LIN Junfu², LIU Jin¹

(1. Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Beijing 100193, China;

2. The University of Texas at Austin, Texas 78701, USA)

Abstract: The electrical conductivity of single-crystal San Carlos olivine was measured up to 19 GPa at room temperature in a diamond-anvil cell, coupled with a complex impedance spectroscopy. The pressure was determined by *in-situ* ruby luminescence and Raman shift of silicone fluid. We found that the electrical conductivity along [100] is largest, increasing approximately from 3.8×10^{-8} S/m at 0 GPa to 9.0×10^{-8} S/m at 18 GPa at room temperature. The conductivity along [010] is comparable to that of [001], approximately as 1/2 to 1/3 as that of [100]. Furthermore, the conductivity linearly increases with the pressure, while it changes faster with the pressure along [100] than that of [010] and [001]. At room temperature, the charge transport mechanism of olivine is dominant from the Fe^{2+} – Fe^{3+} (small polarons) with a negative activation volume. The present results suggest that the pressure effect could lead to larger lateral and vertical heterogeneity in electrical conduction for a dry upper mantle.

Keywords: olivine; complex impedance spectroscopy; diamond anvil cell; electrical conductivity; anisotropy