

# 高温高压和不同氧逸度控制下单晶橄榄石电导率的实验研究<sup>\*</sup>

代立东<sup>1,2</sup> 李和平<sup>1\*\*</sup> 刘丛强<sup>3</sup> 崔桐娣<sup>4</sup>  
单双明<sup>1</sup> 杨昌君<sup>1</sup> 刘庆友<sup>1</sup> 邓鹤鸣<sup>1</sup>

1. 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, 贵阳 550002; 4. 贵州大学, 贵阳 550004

**摘要** 在 1.0—4.0 GPa, 1123—1473 K 和控制氧逸度( $\text{Ni}+\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}+\text{FeO}$  和  $\text{Mo}+\text{MoO}_2$  等 4 种氧缓冲剂)的条件下, 借助 YJ-3000t 紧装式六面顶高温高压设备和 Sarltron-1260 阻抗/增益-相位分析仪, 就位测定了橄榄石的电导率. 实验结果表明: (1) 在测定的频率范围( $10^3$ — $10^6$  Hz), 样品的电导率对频率具有很强的依赖性; (2) 随着温度( $T$ )升高, 电导率( $\sigma$ )增大,  $\lg\sigma$  与  $1/T$  之间符合 Arrhenius 关系; (3) 在  $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧缓冲条件下, 随着压力升高, 电导率降低, 而活化焓和指前因子增大, 并给出样品的活化能和活化体积分别为  $(1.25 \pm 0.08)$  eV 和  $(0.105 \pm 0.025)$   $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (4) 在给定的压力和温度下, 随着氧逸度增加, 电导率增大, 活化焓降低; (5) 小极化子导电机制可为橄榄石在高温高压下的导电行为提供合理的解释.

**关键词** 橄榄石 高温高压 电导率 氧逸度 小极化子

橄榄石是上地幔的最主要成分之一, 是上地幔矿物的主导矿物, 因此长期以来橄榄石一直是地球物理学家研究地球深部物质物理性质所关注的焦点. 其单晶、多晶、人造橄榄石及  $\alpha$  相橄榄石的同质异相体(Wadsleyite,  $\beta$ -橄榄石, 存在于地幔过渡带约 410—550 km 深度处; Ringwoodite,  $\gamma$ -橄榄石, 存在于地幔过渡带约 550—670 km 深度处)系统的性质都有较多的研究<sup>[1-3]</sup>.

在各种高温高压实验中, 凡样品中含有变价元素, 其氧逸度就像温度、压力一样成为影响实验的最基本的外部因素之一, 而干样品体系在高压下的氧逸度的室就位控制一直是困扰国际高压学术界的一大难题<sup>[4]</sup>. 由于对设备以及实验技术的要求较高, 以往获得的数据不是没有将它考虑进去就是仅停留在 0.1 MPa 下, 高压和控制氧逸度条件下的数

据极为有限<sup>[5-7]</sup>; 就控制方法而言, 可见到的高压下数据基本上是采用单一的缓冲剂去控制样品的氧逸度<sup>[8]</sup>, 多种不同类型的缓冲剂共同作用于同一种矿物, 还未见有类似报道. 虽然 Xu 等<sup>[9]</sup>成功地将阻抗谱技术应用于高温高压下硅酸盐钙钛矿电导率的就位测量, 且该方法目前在国际上被认为是高温高压下固体地球深部物质电学性质实验室就位测量中最先进的方法, 但迄今为止不同的氧缓冲剂控制下系统地研究上地幔一种极其重要的单晶矿物橄榄岩高压下的电导率, 尚未见有相关报道. 在本次工作中, 我们试图在 1.0—4.0 GPa 和 1123—1473 K 以及  $\text{Ni}+\text{NiO}$  (NNO),  $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$  (IM),  $\text{Fe}+\text{FeO}$  (IW) 和  $\text{Mo}+\text{MoO}_2$  (MMO) 等 4 种氧缓冲剂控制条件下, 借助于阻抗谱法在  $10^3$ — $10^6$  Hz 频率范围内就位测量了橄榄石的电导率, 以探讨频率、温度、

2005-04-22 收稿, 2005-07-06 收修改稿

<sup>\*</sup> 中国科学院知识创新工程重要方向(批准号: KZCX3-SW-124)和国家自然科学基金(批准号: 49674221)资助项目

<sup>\*\*</sup> 通讯作者, E-mail: hepingli@public.gz.cn

压力对高温高压电学性质测量的影响, 并且计算出指前因子、活化焓、活化能、活化体积等决定矿物高压电学性质的重要物理学参数.

### 1 样品及缓冲剂制备

实验所采用的橄榄石样品采自河北省大麻坪地区, 产自富碱性玄武岩呈结核状的包体中. 样品从大

量具宝石级的单晶中精心挑选, 无裂隙和包裹体且沿 [001] 晶轴方向生长. 电子探针和透射电子显微镜观察结果表明, 样品无蛇纹石和绿泥石化, 其化学成分见表 1. 实验前, 橄榄石先切磨成直径 5.92 mm 和长 5.95 mm 的样品柱, 随后将其浸泡在丙酮中, 超声清洗以除去样品表面的油污, 最后放在 393 K 的烘箱中烘 24 h, 完全除去样品表面的吸附水.

表 1 样品化学成分

单位: 质量分数 (%)

成分	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	MnO	FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
含量	0.39	0.41	0.61	12.41	0.01	0.15	0.12	0.16	45.64	0.02	41.94

缓冲剂是将 99.99% 纯度的金属和相对应的金属氧化物按如下质量分数: 79% Ni + 21% NiO, 72% Fe + 28% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 78% Fe + 22% FeO 和 75% Mo + 25% MoO<sub>2</sub> 分别进行混合均匀, 在中国钢铁研究总院借助于热等静压技术 (133 MPa, 1573 K 和氩气保护) 将粉末进行压实和烧结 (烧结时间为 2.5 h), 然后把烧结成的块样在航空航天部 185 厂, 借助于电火花放电腐蚀将其加工成  $\phi 5.0$  mm, 厚 1.0 mm 圆盘状缓冲电极.

### 2 实验方法

实验在 YJ-3000 t 紧装式六面顶高压设备上完成. 该装置的详细介绍见文献 [10].

实验以 1.5 GPa/h 的升压速率升至指定压力, 在恒定压力下以 160 K · h<sup>-1</sup> 的速率缓慢升温至预定值, 相邻预定值间的温度间隔为 50 K. 在恒压升温至每个预定温度值后, 使体系恒定足够长时间 (2—3 h) 以达到缓冲平衡, 然后运行 Sarltron-1260 阻抗/增益-相位分析仪 (测量精度为 0.05%) 的 ZPlot 程序测量样品在不同频率  $f(10^3—10^6$  Hz) 下复阻抗的模  $|Z|$  和相角  $\theta$ . 根据

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

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

计算出复阻抗的实部  $Z_r$  和虚部  $Z_i$ , 然后将  $Z_r$  和  $Z_i$  结果按一定的等效电路运行 ZView 程序进行拟合, 最终获得样品在给定温度、压力和氧逸度下的电阻值. 据文献 [1, 6, 9], 拟合电路由一个代表样品本征传导机制的欧姆电阻和一个由两平行电极构成

的电容并联而成.

实验的样品组装如图 1 所示. 整个样块的尺寸为 32.5 mm × 32.5 mm × 32.5 mm. 为避免脱水对电导率测量的影响, 样品组装前叶腊石被烧至 973 K 使之脱水. 为控制样品室内的氧分压和减少测量过程中表面电流的影响, 电极用如上所述的  $\phi 5$  mm × 1.0 mm 规格的固体氧缓冲剂制成. 加热器由三层不锈钢片叠卷而成. 温度用 Pt/PtRh<sub>10</sub> 热电偶测定, 样品室内因温度梯度引起的温度总误差误差不超过 10 K. 另外, 组装中安置了由金属箔制成的屏蔽罩, 金属箔的组成与氧缓冲剂中金属相同. 与通常使用的屏蔽筒 [1,9] 比较, 本工作中的屏蔽罩因其

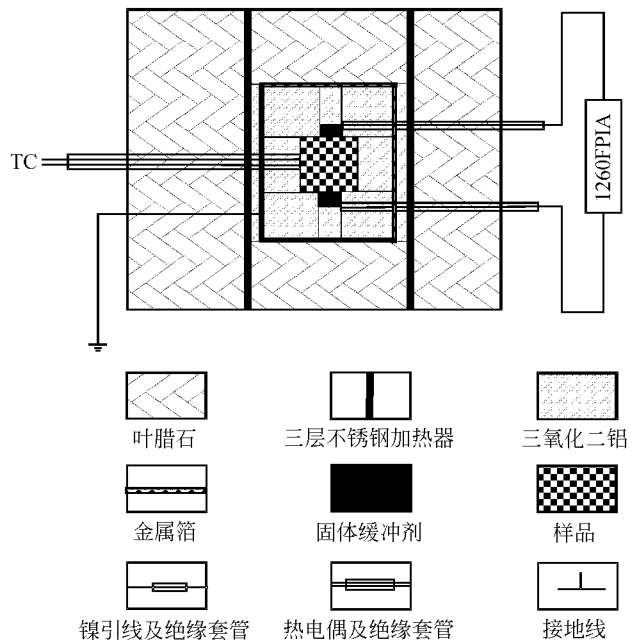


图 1 实验样品装置图

连续封闭,能更有效地屏蔽外界电磁干扰、隔挡杂散电流、降低样品室内的温度梯度和控制样品室内的氧分压。

### 3 结果及讨论

本工作分别获得了 1.0—4.0 GPa, 1123—1473 K 和 Fe+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 缓冲下,以及 2.0 GPa, 1123—1473 K 和 NNO, IM, IW 和 MMO 缓冲下橄榄石的阻抗谱测量结果。阻抗谱的频率跨度为 10<sup>3</sup>—10<sup>6</sup> Hz。

图 2 为样品在 2.0 GPa, 1123—1473 K 和 Fe+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 缓冲条件下的阻抗谱测量结果,其他条件下获得的结果与图 2 类似。可以看出,代表颗粒内部导电机制、出现在高频段(10<sup>3</sup>—10<sup>6</sup> Hz)的半圆弧随着温度升高变得越来越完整,其直径变得越来越小,圆弧过原点且其圆心和直径均落在实轴上,据阻抗谱原理<sup>[6]</sup>可知圆弧直径则为样品的本征电阻  $R$ ,由此可见,颗粒内部电阻对温度具有很强的依赖性;代表样品与电极之间导电机制的半圆弧出现在低频段(10<sup>-1</sup>—10<sup>3</sup> Hz),由于低频段的跨度不够,该导电机制在复平面上形成的阻抗弧未在本次工作中测量出来。从  $Z_r$  与  $Z_i$  关系变化图中,还可以发现,颗粒内部导电机制对橄榄石的电导率起主导作用,而样品与电极间的传导并非反映样品的本征电导,对电导率计算不予考虑。由此可见,样品的电导率对温度具有很强的依赖性。

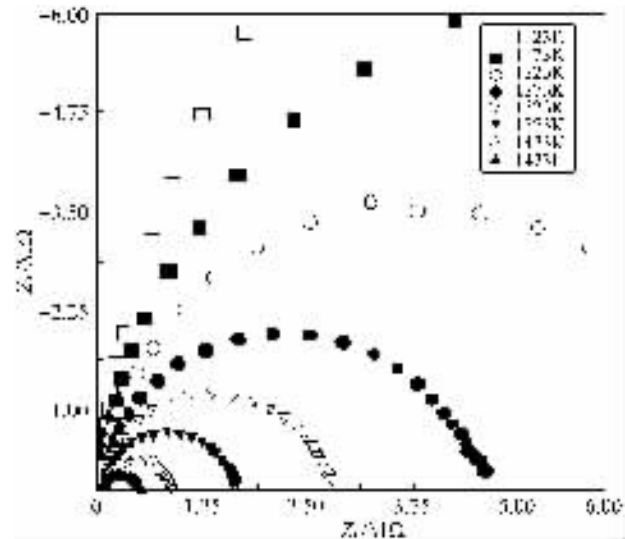


图 2 2.0 GPa, 1123—1473 K 和 1 kHz—1 MHz 条件下样品的  $Z_r$  与  $Z_i$  关系

从 2.0 GPa 和 1123—1473 K 条件下的模 ( $|Z|$ )、相角 ( $\theta$ ) 与频率的关系(图 3)可以看出,复阻抗的  $|Z|$  和  $\theta$  对  $f$  均呈规律性的连续变化,  $|Z|$  对  $f$  具有很强的依赖性,在高频率段(10<sup>3</sup>—10<sup>6</sup> Hz),随着  $f$  由高到低变化,  $|Z|$  迅速增大,但变化梯度越来越小,当  $f$  达到 10<sup>3</sup> Hz 时,  $|Z|$  基本趋于定值;复阻抗的相角  $\theta$  对  $f$  also 具有很强的依赖性,在 2.0 GPa 和 1123 K 下,开始记录的 10<sup>6</sup> Hz 时  $\theta$  绝对值为 53°,而当  $f$  从 10<sup>6</sup> Hz 扫描到 2×10<sup>5</sup> Hz 时,  $|\theta|$  达到最大值 78°,经过了一次转折后,又开始缓慢的变小,最终趋于 0°。而复阻抗的  $|Z|$ ,  $\theta$  与  $Z_r$ ,  $Z_i$  间关系满足公式 (1) 和 (2)。由此可以推断,橄榄石的模  $|Z|$  和相角  $\theta$  对频率  $f$  均具有很强的依赖性,样品的  $\sigma$  对  $f$  具有很强的依赖性。

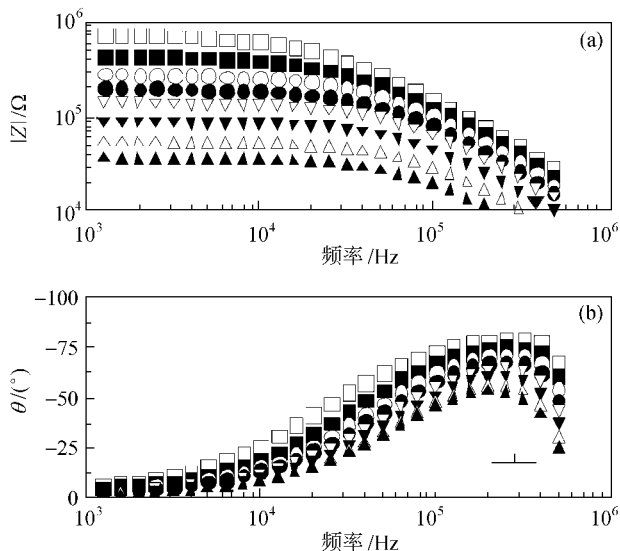


图 3 2.0 GPa 和 1123—1473 K 条件下的模及相角 ( $\theta$ ) 与频率  $f$  的关系

(a) 模 ( $|Z|$ ) 与频率  $f$  的关系; (b) 相角 ( $\theta$ ) 与频率  $f$  的关系。图例同图 2

将得到的阻抗谱,运行 ZView 程序进行拟合,求得电阻,代入(3)式计算出电导率,

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

其中  $\sigma$  为电导率 ( $S \cdot m^{-1}$ ),  $L$  为样品的长度 (m),  $S$  为电极的截面积 ( $m^2$ ),  $R$  为样品的电阻 ( $\Omega$ )。由此可求得在不同的温、压条件下的电导率,并用  $\lg \sigma$  对

1/T 作图, 其结果见图 4. 由图 4 可知, 在 1.0—4.0 GPa 条件下的  $\lg\sigma$  与 1/T 之间成很好的线性关系, 在 1.0、2.0、3.0 和 4.0 GPa 下各相关系数平方分别为 0.9988, 0.9975, 0.9929, 0.9954. 4 个压力条件下的  $\lg\sigma$ —(1/T) 均满足 Arrhenius 关系式,

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

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (5)$$

其中  $\sigma$  为电导率 (S/m),  $\sigma_0$  为独立于温度的指前因子,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度,  $\Delta H$  为活化焓,  $\Delta U$  为活化能,  $P$  为压力,  $\Delta V$  为活化体积.

从样品的 Arrhenius 关系拟合参数表 2, 可以看出:

(1) IM 氧缓冲剂约束条件下, 随着  $P$  升高,  $\Delta H$  和  $\sigma_0$  同时增大, 从 1.0 GPa 到 4.0 GPa,  $\Delta H$  升高了 0.20 eV,  $\sigma_0$  微弱增大, 在  $10^2$ — $10^3$  S/m 数量级上变化, 相对较稳定;

(2) 将 1.0—4.0 GPa 和 IM 约束下得到的  $\Delta H$  代入公式 (5), 进而获取样品的  $\Delta U$  和  $\Delta V$  分别为  $(1.25 \pm 0.08)$  eV 和  $(0.105 \pm 0.025)$  cm<sup>3</sup>/mol, 本工作得到的  $\Delta U$  与 Xu<sup>[11]</sup> 借助于多面顶压力机在 4—10 GPa、1273—1673 K 及 Mo + MoO<sub>2</sub> 控制下得到的沿不同晶轴方向的 San Carlos 橄榄石的  $\Delta U$  (1.17—1.50 eV) 落在同一个变化区间上, 但  $\Delta H$  与之存在明显差异, 究其原因可能与样品中铁含量和控制氧分压有直接关系;

(3) 2.0 GPa 下, 按照 NNO, IM, IW 和 MMO 的顺序,  $\Delta H$  依次增大,  $\sigma_0$  对氧缓冲剂并未表现出强烈的依赖关系.

表 2 Arrhenius 关系拟合参数

氧缓冲剂	$P/\text{GPa}$	$\lg\sigma_0$	$\Delta H/\text{eV}$	$\sigma_0/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
IM	1.0	1.96	1.34	91.20
IM	2.0	2.19	1.43	154.88
IM	3.0	2.54	1.56	346.74
IM	4.0	2.74	1.64	549.54
NNO	2.0	2.05	1.35	112.20
IW	2.0	2.18	1.48	151.36
MMO	2.0	2.34	1.59	218.78

图 4 表示 1.0—4.0 GPa 和 1123—1473 K 以及 IM 缓冲条件下的  $\lg\sigma$  与 1/T 的关系图, 反映了压力对电导率的影响, 本实验选择的温度及 4 个压力均为接近于上地幔顶部边缘深度的温、压条件. 可清晰看出: 在同一温度下, 随压力增大, 电导率降低. 关于高压下橄榄石电导率与压力的关系, 前人已做了大量工作. Omura<sup>[5]</sup> 在 2.9—7.0 GPa 和 900—1900 K 及未控制氧分压条件下, 借助于单一频率 (0.32 kHz) 研究经过烧结后的多晶橄榄石— $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$  的电导率时发现, 对于低铁含量 ( $0 < x < 50\%$ ) 的橄榄石电导率随压力增大而减小, 而对于高铁含量 ( $50\% < x < 1$ ) 的橄榄石电导率随压力增大而增大; Xu<sup>[11]</sup> 在 4.0—10.0 GPa 和 1273—1673 K 及 Mo + MoO<sub>2</sub> 氧缓冲条件下, 借助于阻抗谱法 1 kHz—1 MHz 的频率段上, 研究 San Carlos 橄榄石压力对电导率的影响得出: 低铁含量的橄榄石电导率随压力升高而降低, 支持 Omura<sup>[5]</sup> 的观点. 铁含量的不同导致的截然相反的电导率随压力的变化规律, 可以从导电机制的不同给予合理的解释: 低铁含量的橄榄石主要的传导机制是小极化子导电, 而高铁含量的橄榄石主要的传导机制是离子导电<sup>[12]</sup>. 本文借助于表 1 计算出的 Fe/(Mg + Fe) 比值为 13.1%, 与 Xu<sup>[11]</sup> 选择的 San Carlos 橄榄石铁含量 (10%) 很接近, 满足小极化子起主要导电作用的低铁含量橄榄石电导率随压力的变化规律, 同时 Xu<sup>[11]</sup> 还认为通常离子导电机制的活化体积值大于 1.0 cm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>, 而在 0.5 cm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup> 数量级以内变化的活化体积通常为小极化子导电. 但无论如何, 在 1.0—4.0 GPa, 1123—1473 K 和 IM 氧缓冲剂约束条件下, 借助于阻抗谱法系统地研究低铁含

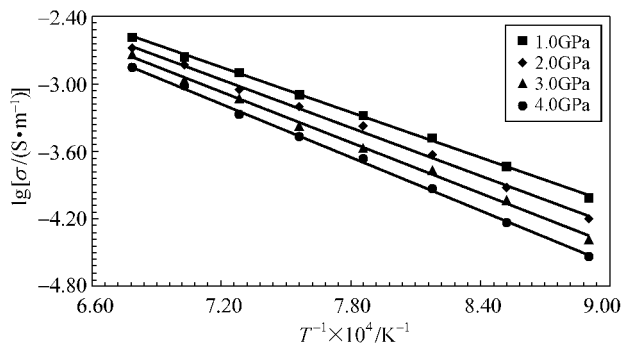


图 4 1.0—4.0 GPa, 1123—1473 K 和 IM 缓冲下样品的  $\lg\sigma$  与 1/T 的关系图

量的橄榄石电导率与压力间关系,还是第一次尝试.

已有研究表明,上地幔不同空间和构造环境其氧逸度存在很大差异,但其数值界于IW (Fe + FeO) 与 FQM (Fayalite + SiO<sub>2</sub> + Magnetite) 之间变化<sup>[4]</sup>. 本文按照氧逸度降低的顺序,选择 NNO, IM, IW 和 MMO 等 4 种固态氧缓冲剂控制样品室内的氧逸度,其理论计算数据详见表 3. 可以看出,氧逸度是温度和压力的单值函数,同一缓冲剂氧逸度随温度升高和压力降低而增大;相同的温、压条件下,氧缓冲剂不同,各自约束的氧逸度存在明显差别,从 NNO, IM, IW 和 MMO 的顺序,氧化性降低,还原性增强,氧逸度降低<sup>[11,13-15]</sup>. 本工作中选择了最为接近上地幔顶部氧逸度(FQM)的 IM 在不同压力下进行实验,并在 2.0 GPa 和不同的氧缓冲剂约束下,进行对比.

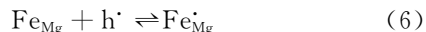
表 3 高温高压下不同氧缓冲剂的氧逸度值<sup>a)</sup>

缓冲剂	A	B	C	文献
Ni + NiO	-24930	9.36	0.046	[15]
Fe + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-29260	8.99	0.061	[13]
Fe + FeO	-27215	6.57	0.052	[14]
Mo + MoO <sub>2</sub>	-30650	8.92	0.054	[11]

a)  $\lg(f_{O_2})_P, T = A/T + B + C(P-1)/T$ , 其中  $T$  为热力学温度;  $P$  为压力;  $C = -\Delta V_S/2.303R$ ,  $\Delta V_S$  表示缓冲反应前后固体组分摩尔体积的总变化( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  为气体状态常数( $\text{cm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

图 5 表示在 2.0 GPa 和 1123—1473 K 以及 NNO, IM, IW 和 MMO 等 4 种不同形式缓冲剂作用下的  $\lg\sigma$  与  $1/T$  关系图. 可以看出,在相同的温度、压力条件下,橄榄石单晶样品的电导率( $\sigma$ )与氧逸度( $f_{O_2}$ )之间表现出同方向变化的性质,即  $\sigma$  随  $f_{O_2}$  升高而增大,反之亦然. 已有的在温度低于 1663 K 下的正的热电系数数据<sup>[16]</sup>、介电常数测量<sup>[17]</sup>、电导率随着铁含量增加而增大<sup>[18]</sup>及 0.1 MPa 压力下的  $\sigma$  与  $f_{O_2}$  的正相关性<sup>[19]</sup>等证据都表明低铁含量的橄榄石是以小极化子导电为主,样品中存在的小极化子导电机理为电导率随氧逸度的变化规律提供了合理的解释. 电子探针数据表明,橄榄石单晶样品中的变价元素铁主要是以  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在. 根据晶格点缺陷原理<sup>[20]</sup>,一定温度条件下封闭在样品室中的氧气与样品中的  $\text{Fe}^{2+}$  不可避免地会发生点缺陷反应,将橄榄石结构中占据镁离子位置的亚铁

( $\text{Fe}_{\text{Mg}}$ )氧化成小极化子( $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\cdot}$ ). 随着时间的推移达到缓冲平衡后,  $\text{Fe}_{\text{Mg}}$  与  $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\cdot}$  各自保持浓度不变. 样品的小极化子导电借助于小极化子  $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\cdot}$  与亚铁离子  $\text{Fe}_{\text{Mg}}$  间的空穴跃迁来实现,跃迁过程可表示为



在 IM 氧缓冲剂控制下,随着压力的升高,封闭在样品室内的自由氧的浓度降低,点缺陷反应产生的  $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\cdot}$  浓度降低,电导率降低,小极化子平均跃迁距离减小,活化焓增大;在 2.0 GPa 下,按照 MMO, IW, IM 和 NNO 的顺序,氧逸度增大,点缺陷氧化还原反应生成的小极化子浓度升高,导电性增强,电导率增大,小极化子平均跃迁距离增大,活化焓降低.

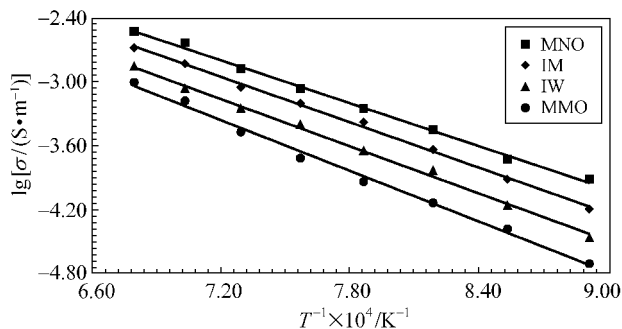


图 5 2.0 GPa, 1123—1473 K 和不同氧缓冲剂控制下的  $\lg\sigma$  与  $1/T$  的关系图

致谢 中国钢铁研究总院赵顺兴高级工程师完成热等静压热压部分工作; 航空航天部 185 厂提供的电火花放电腐蚀技术帮助完成缓冲剂的制备; 中国科学院地球化学研究所王明再高级工程师对矿物作了电子探针分析和冯俊民高级工程师对矿物进行了晶轴方向的鉴定, 特此谢忱.

## 参 考 文 献

- Xu Y S, Poe B T, Shankland T J, et al. Electrical conductivity of olivine, wadsleyite, and ringwoodite under upper-mantle conditions. *Science*, 1998, 280: 1415—1418
- Toru I, Tanimoto Y, Irifune T, et al. Thermal expansion of wadsleyite, ringwoodite, hydrous wadsleyite and hydrous ringwoodite. *Phys Earth Planet Inter*, 2004, 143: 279—290
- Wenk H R, Lonardelli I, Pehl J, et al. *In situ* observation of texture development in olivine, ringwoodite, magnesio-wadsleyite

- and silicate perovskite at high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 226: 507—519
- 4 Li H P, Xie H S, Guo J, et al. *In situ* control oxygen fugacity at high temperature and high pressure: A Ni-O system. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(6): 817—820
- 5 Omura K, Kurita K, Kumazawa M. Experimental study of pressure dependence of electrical conductivity of olivine at high temperatures. *Phys Earth Planet Inter*, 1989, 57: 291—303
- 6 Huebner J S, Dillenaug G D. Impedance spectra of dry silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of Spectra. *Am Mineral*, 1995, 80: 46—64
- 7 Lemelle L P, Duba A G, Guyot F. The electrical conductivity of olivine under highly reducing conditions. *Phys Chem Minerals*, 1998, 26: 164—170
- 8 Yasuda A, Fujii T. Application of a solid-electrolyte oxygen fugacity sensor to high-pressure experiments. *Phys Earth Planet Inter*, 1993, 80: 49—64
- 9 Xu Y S, McCammon C, Poe B T. The effect of alumina on the electrical conductivity of silicate perovskite. *Science*, 1998, 282: 922—924
- 10 Xie H S, Zhou W G, Zhu M X, et al. Elastic and electrical properties of serpentine dehydration at high temperature and high pressure. *J Phys: Condensed Matter*, 2002, 14(44): 11359—11363
- 11 Xu Y S, Shankland T J, Duba A G. Pressure effect on electrical conductivity of mantle olivine. *Phys Earth Planet Inter*, 2000, 118: 149—161
- 12 Li L, Raterron O, Weidner D, et al. Olivine flow mechanisms at 8.0GPa. *Phys Earth Planet Inter*, 2003, 138: 113—129
- 13 O' Neill S C. Systems Fe-O and Cu-O: Thermodynamic data for the equilibria Fe-FeO, Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Cu<sub>2</sub>O, and Cu<sub>2</sub>O-CuO from emf measurements. *Am Mineral*, 1988, 73, 470—486
- 14 Hirsch L M. The Fe-FeO buffer at lower mantle pressures and temperatures. *Geophysical Research Letters*, 1991, 18(7): 1309—1312
- 15 Li H P, Xie H S, Guo J, et al. *In situ* control oxygen fugacity at high temperature and high pressure. *J Geophys Res*, 1999, 104(B12): 29439—29451
- 16 Shock R N, Duba A, Shankland T J. Electrical conduction in olivine. *J Geophys Res*, 1989, 94: 5829—5839
- 17 Wanamaker B J, Duba A G. Electrical conductivity of San Carlos olivine along [100] under oxygen- and pyroxene-buffered conditions and implications for defect equilibria. *J Geophys Res*, 1993, 98(B1): 489—500
- 18 Constable S C, Shankland T J, Duba A. The electrical conductivity of an isotropic olivine mantle. *J Geophys Res*, 1992, 97: 3397—3402
- 19 Duba A, Constable S C. The electrical conductivity of iherzovite. *J Geophys Res*, 1993, 98(B7): 11885—11899
- 20 Wanamaker B J. Point defect diffusivities in San Carlos olivine derived from reequilibration of electrical conductivity following changes in oxygen fugacity. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21(1): 21—24