

# 高温高压下天然峨眉山玄武岩的阻抗谱实验研究

蒋建军<sup>1,2</sup>, 代立东<sup>1</sup>, 李和平<sup>1</sup>, 胡海英<sup>1</sup>, 惠科石<sup>1,2</sup>, 单双明<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 利用交流阻抗谱技术对矿物岩石电导率进行原位测量, 是探究地球内部电学性质的重要手段。本文在 0.5 ~ 2.0 GPa, 823 ~ 1173 K 和  $10^{-1} \sim 10^6$  Hz 下, 对天然峨眉山玄武岩样品进行了阻抗谱研究。结果表明: 在实验温压范围内, 样品的阻抗对频率有很强的依赖性; 电导率值 ( $10^{-2.5}$  到  $10^{-0.5}$  S/m) 随温度的升高而增大, 两者符合 Arrhenius 关系; 随压力升高, 样品的电导率降低。通过拟合计算, 获得了表征样品电学性质的指前因子、活化焓、活化体积等物性参数。结合前人研究结果, 对样品的导电机制进行了合理的解释。

**关键词:** 玄武岩; 电导率; 导电机制

中图分类号: O771

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2013)05-0968-08

## Experimental Study on Impedance Spectra of Natural Emei Mountain Basalt under High Temperature and High Pressure

JIANG Jian-jun<sup>1,2</sup>, DAI Li-dong<sup>1</sup>, LI He-ping<sup>1</sup>, HU Hai-ying<sup>1</sup>, HUI Ke-shi<sup>1,2</sup>, SHAN Shuang-ming<sup>1</sup>

(1. Laboratory for High Temperature and High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 27 November 2012, accepted 15 April 2013)

**Abstract:** Application of the impedance spectroscopy method to in-situ measurement of the electrical conductivity of minerals and rocks is an essential approach to exploring the electrical property in earth's interior. The impedance spectroscopy measurement of natural basalt sample from Emei mountain was conducted under the conditions of 0.5-2.0 GPa, 823-1173 K and  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz. The results indicated that within the investigated temperature and pressure range, the resistance of the sample demonstrated a strong dependence on frequency. The electrical conductivity ( $10^{-2.5}$ - $10^{-0.5}$  S/m) increased as the temperature increasing and fitted with the Arrhenius relation, and decreased slightly as the pressure increasing. Fitting calculations were carried out in order to obtain the physical parameters of the sample, such as pre-exponential constant, activation energy and activation volume. Combined with the previous research results, the electrical conduction mechanism were discussed in details.

**Key words:** basalt; electrical conductivity; conduction mechanism

## 1 引言

矿物岩石的电导率对自身的物理化学性质、所处热力学条件、地球化学环境等具有高敏感性, 因此对矿

收稿日期: 2012-11-27; 修订日期: 2013-04-15

基金项目: 中国科学院知识创新重要方向项目 (KZCX2-YW-QN110); 国家自然科学基金 (41174079, 40974051)

作者简介: 蒋建军 (1987-), 男, 江西省人, 硕士研究生。E-mail: jiangjianjun1987@126.com

通讯作者: 代立东, 副研究员。E-mail: dailidong@vip.gyig.ac.cn

物岩石电导率的原位测量可以探究地球内部的矿物组成、化学成分、热学结构、热力学状态、水分布及部分熔融等<sup>[1-4]</sup>。目前,对地壳电学性质的研究大都集中在各种主要矿物上,很少涉及不同类型的岩石。而地壳物质主要以岩石形式存在,其电导率不仅与矿物组成和含量有关,还取决于矿物之间的空间组合与排列等,因此对天然岩石样品进行电性测量具有重要意义。

玄武岩是一种基性喷出岩,是组成地壳的重要岩石,几乎所有的洋壳以及大多数火山喷发物质都是由玄武岩组成。因此对天然玄武岩样品的电性参数进行研究,可以更有效地约束地球物理大地电磁测深数据反演,更可靠地计算地壳内部电学分布模型,同时对解释中下地壳高导层等也有重大意义<sup>[5-7]</sup>。早在1970年,Khitarov等<sup>[8]</sup>就在地幔条件下,测量了玄武岩的熔融和相变及其引起的电导率变化。随后Presnall等<sup>[9]</sup>在高温常压下研究了熔融作用对人工合成玄武岩样品的电导率的影响,并讨论了其地球物理意义。2004年,Scarlato等<sup>[5]</sup>在0.9 GPa、1.5 GPa、673~1373 K和 $10^{-1}$ ~ $10^5$  Hz的条件下,在多面顶压机上研究玄武岩熔岩样品的电导率,测量了不同熔融体积分数(活塞圆筒装置热压获得)的样品的阻抗谱,讨论了部分熔融对样品电导率的影响。前人很少在地壳相应的温压范围,对天然玄武岩进行交流阻抗谱测量,而本次实验在此基础上计算出了表征玄武岩样品电学性质的指前因子、活化焓等物性参数,并对样品的导电机制及影响因素进行了分析和讨论,其结果将有助于更真实地了解地壳的电学性质。

## 2 实 验

### 2.1 样品准备

本次实验样品为采自四川省乐山市峨眉山地区的二叠纪峨眉山玄武岩。从手标本可以看出,样品表面新鲜,结构致密,呈灰绿色。镜下观察发现样品为斑状玄武岩,其斑晶主要为长石和辉石,并含有一定量的玻璃质结构。通过X射线荧光光谱分析(XRF)得到了样品的全岩化学成分(表1)。

表1 实验样品的化学成分

Table 1 Chemical composition of the sample											/wt%
Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O	L. O. I	Total
EM-4	48.87	15.07	11.28	8.56	7.32	3.48	0.59	1.46	0.18	3.19	100.00

为研究电导池常数对电导率的影响,确定测量系统的可靠性,样品被打磨、切割成直径 $d$ 为6 mm、高度 $l$ 为5/6/7 mm的样品柱。随后将其置于丙酮和酒精溶液中超声清洗,以去除杂质和表面油污,最后放在393 K的烘箱中烘12 h,去除样品表面的吸附水。

### 2.2 实验方法

本实验是在中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室完成的,利用YJ-3000t型紧装式六面顶大腔体高温高压设备,获得实验所需的0.5~2.0 GPa及823~1173 K的实验条件,在Solartron-4260阻抗/增益-相位分析仪上进行电导率的原位测量,实验设备和电导率测量原理详见文献[10-12]。

实验装置如图1所示,最外层为立方体叶腊石(尺寸:32.5 mm×32.5 mm×32.5 mm),具有很好的传压性能,为防止叶腊石脱水对电导率测量的影响,实验前将其放在1073 K的马弗炉中焙烧10 h。叶腊石内侧是三层不锈钢铁片加热器(厚度:0.5 mm),利用垂直顶砧方向提供的直流电进行加热。样品外部为高纯度的氧化铝和氧化镁套管,在高温高压下可为样品提供可靠的绝缘环境。在两套管间套装上了一个接地的镍箔金属屏蔽罩,这样既可以有效地屏蔽测量过程中外界的电磁干扰,同时还能降低装置内外的温度梯度。实验采用NiCr-NiAl热电偶确定样品的实时温度,热电偶一端被电焊成光亮的金属小球,贴紧样品中间,利用测得的温差电动势,可以准确获得样品的温度,其误差不超过10 K。样品两端为Pt电极,通过NiAl引线接到Solartron-4260阻抗/增益-相位分析仪上。

实验时,先以1.0 GPa/h的加压速率缓慢将压力升至预定值,然后在两个升温 and 降温循环中进行阻抗谱测量,以检验实验的可重复性。以20 K/min的升温速率对样品加热,测量的温度间隔为50 K,且在各测量温度点稳定10~15 min,使体系达到热传递平衡。第一次升温至1073 K后,让其稳定3 h,使样品达到物理化

学平衡。利用 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪 (测量精度为 0.05%) 自带的 ZPlot 程序, 设定测试信号的电压和频率分别为 1 V 和  $10^{-1} \sim 10^6$  Hz, 可以得到表征样品电学性质的阻抗弧。

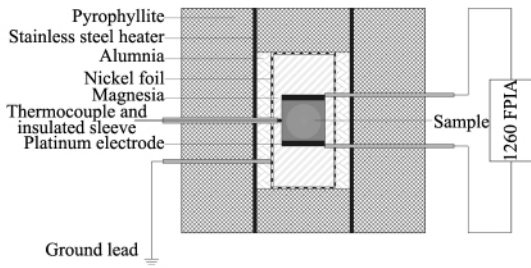


图 1 实验装样图

Fig. 1 Experimental setup for electrical conductivity measurements

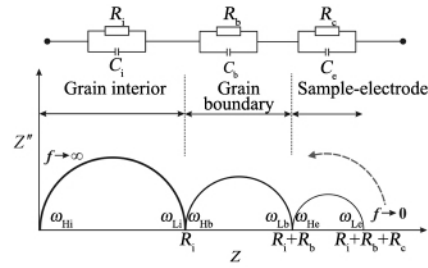


图 2 实验样品的等效电路及其对应的复阻抗谱

Fig. 2 Equivalent circuit diagram of experimental sample and its corresponding complex impedance spectra

### 2.3 交流阻抗谱测量原理

对矿物岩石电导率的实验测量经历了直流法、单频交流法、多频交流法到交流阻抗谱法的演变<sup>[13]</sup>。交流阻抗谱法是以小振幅的正弦波电位为扰动信号, 利用样品复阻抗对信号角频率的响应谱图, 来研究物质的电学性质。它不但可以避免测量过程中对样品的极化问题, 还能定量研究电导率与信号频率之间的函数关系<sup>[14]</sup>。

矿物岩石并非纯电阻, 其阻抗对频率有很强的依赖性。样品对信号电流的阻碍作用常用复数  $Z = Z' + iZ''$  表示, 等效为一个阻抗  $R$  和容抗  $C$  组成的并联电路。

并联电路的总导纳为各支路的导纳之和, 它与频率的关系为:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{1/j\omega C} = \frac{1 + j\omega RC}{R} \quad (1)$$

复阻抗  $Z$  为:

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2)$$

实部和虚部分别为:  $Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}$  和  $Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$

可得到实部和虚部之间独立于频率的关系式:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (3)$$

根据公式 (3), 以  $Z$  和  $Z''$  为横轴和纵轴, 样品随频率的变化过程便为一个标准半圆弧。对于 RC 并联电路, 由于电容具有通高频 (阻低频) 的特点, 电容在高频极限  $\omega_H$  (低频极限  $\omega_L$ ) 时相当于短路 (开路), 此时对应圆弧左 (右) 端点, 圆弧的直径便为  $R$  值。

对于实验中的岩石样品, 颗粒内部、颗粒边界及电极的电学效应之和可以等效为三个 RC 并联电路的串联。由于弛豫时间  $R_i C_i$ 、 $R_b C_b$ 、 $R_e C_e$  (下标 i、b、e 分别代表样品颗粒内部、颗粒边界和电极) 存在较大的差别, 因此它们并不会相互耦合, 而是分别在各自的高、低频极限之间形成一个表征其阻抗值的圆弧 (图 2)。

### 3 结果与讨论

在 2.0 GPa、823 ~ 1173 K 下, 得到了样品的复阻抗谱 (图 3)。从图中可以看出: 不同温度下, 在表征颗粒内部导电机制的特征频率段 ( $10^{-1} \sim 10^6$  Hz) 均出现了一个半圆弧。随着温度的升高, 阻抗弧越来越完整, 且其半径迅速降低。在 823 ~ 1173 K 范围内, 样品的阻抗值在  $10^3 \sim 10^{4.5}$  之间变化。这表明, 岩石样品阻抗对温度具有很强的依赖性。从测得的 Bode 图 (图 4) 可知: 在  $10^{-1} \sim 10^6$  Hz 的频率范围内, 复阻抗的模值  $|Z|$

随频率  $f$  的升高而降低。在高频部分, 变化非常明显, 而在  $10^{-1} \sim 10^4$  Hz 的低频率段, 变化放缓, 趋于定值。相角的绝对值对频率和温度有很强的依赖关系: 随着频率的降低, 由  $90^\circ$  逐渐降至低频时的近似  $0^\circ$ ; 随着温度的升高, 相角的绝对值减小。当频率高于某一特征高频或低于某一特征低频时, 相角几乎不随频率变化而变化, 在这些频段反映的可能是颗粒边界等其它导电过程。由 Nyquist 图和 Bode 图可知, 在高温高压下玄武岩样品的阻抗值对温度和频率具有很强的依赖性, 体现出明显的半导体性质。

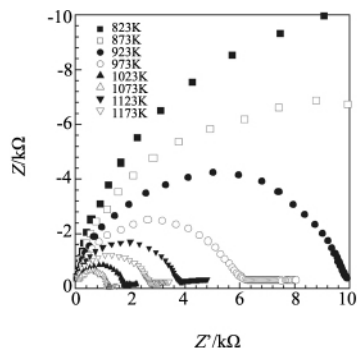


图 3 2.0 GPa、823 ~ 1173 K 条件下峨眉山玄武岩样品的复阻抗谱

Fig. 3 Impedance spectra of Emei basalt under the conditions of 2.0 GPa and 823 -1173 K

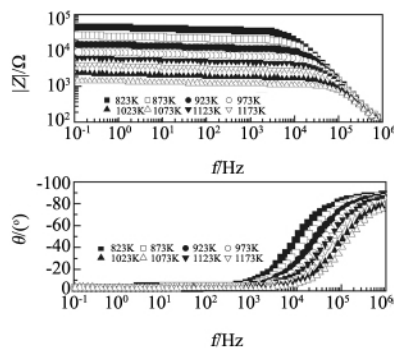


图 4 2.0 GPa、823 ~ 1173 K 条件下峨眉山玄武岩样品的模和相角随频率的变化关系

Fig. 4 Dependence of modulus and phase angle on frequency for basalt sample under the conditions of 2.0 GPa and 823-1173 K

## 4 讨 论

### 4.1 实验可靠性分析

实验获得的阻抗弧, 通过 ZView 程序在给定的频率范围内进行非线性最小二乘法拟合, 可获得样品的阻抗值。在升降温过程中, 发现除第一次升温外, 其它三次升降过程测得的数据都能很好地重合, 这表明后三次测量过程中整个样品体系都已达到平衡状态, 实验数据真实可靠。对不同尺寸的样品的电导率测量, 可以得到样品电阻与电导池常数的关系 (图 5)。从图中可以看出, 样品的电阻随电导池常数增加而增大, 两者呈很好的线性关系 (线性度为 0.9322), 且拟合得到的直线近似通过原点, 说明实验测得的是样品的真实电阻, 表征了样品的本征属性, 而非电极或测量系统的背景电阻。利用类似的样品组装方式和测量方法, 代立东等<sup>[15, 16]</sup>和胡海英等<sup>[17]</sup>对橄榄岩、辉石岩和钠长石等样品进行了阻抗谱测量, 均获得了可靠的结果。

### 4.2 温度和压力对电导率的影响

利用拟合得到的样品阻抗值, 可以通过公式 (4) 求得样品的电导率

$$\sigma = 1/\rho = (l/S) / R = 4l/\pi R d^2 \quad (4)$$

式中  $\sigma$  为电导率 (S/m),  $\rho$  为电阻率 ( $\Omega \cdot m$ ),  $l$  为样品长度 (m),  $S$  为样品表面积 ( $m^2$ ),  $d$  为样品直径 (m)。

高温高压下, 温度对矿物岩石电导率的影响符合 Arrhenius 关系<sup>[18]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/kT) \quad (5)$$

式中  $\sigma_0$  为指前因子 (S/m),  $\Delta H$  为活化焓 (eV),  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度 (K)。对式 (5) 两边取

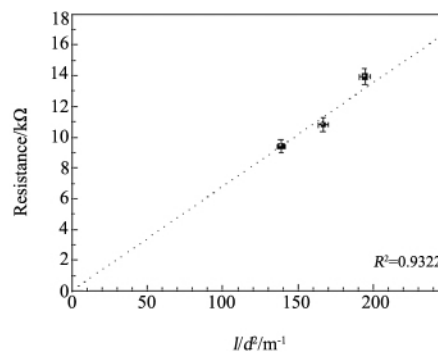


图 5 1.5 GPa、873 K 下玄武岩样品电阻值随电导池常数的变化关系图

Fig. 5 Electric resistance vs. electrical conductivity cell of basalt sample under 1.5 GPa and 873 K

对数后,可得:

$$\lg\sigma = -\frac{\lg e \Delta H}{k} \frac{1}{T} + \lg\sigma_0 \quad (6)$$

由上式可以看出  $\lg\sigma$  与  $1/T$  应符合线性关系。对 0.5 ~ 2.0 GPa、823 ~ 1173 K 下测得的电导率对数与温度倒数进行一元线性拟合(图6),发现其线性度均不小于 0.9958,具有很好的线性相关性,说明电导率与温度之间符合 Arrhenius 关系。

利用线性回归得到的斜率和截距值,可求出样品在不同压力下的活化焓和指前因子,如表2所示。

表2 不同压力下玄武岩样品电导率的 Arrhenius 关系拟合参数

Table 2 Fitted parameters of Arrhenius relation for the electrical conductivity of basalt sample

P/GPa	T/K	$\lg\sigma_0$	$\sigma_0/S \cdot m^{-1}$	$\Delta H/eV$	$r^2$
0.5	823-1173	2.70	502.42	0.767	0.9868
1.0	823-1173	2.72	524.66	0.775	0.9932
1.5	823-1173	2.73	535.51	0.786	0.9968
2.0	823-1173	2.76	580.79	0.798	0.9981

Scarlato 等<sup>[5]</sup>利用交流阻抗谱方法,对采自意大利 Mount Etna 的玄武岩样品进行了电导率研究。发现在 0.9 GPa、1.5 GPa 和 673 ~ 1073 K 条件下,玄武岩样品的电导率在  $10^{-3} \sim 10^{-1} S/m$  之间变化,这与本实验在 0.5 ~ 2.0 GPa 和 823 ~ 1173 K 下得到  $10^{-2.5} \sim 10^{-0.5} S/m$  的变化结果是基本一致的。得到的活化焓 0.80 ~ 0.82 eV 亦与本次实验获得的 0.767 ~ 0.798 eV 非常接近。李朋等<sup>[19]</sup>在高温高压下利用三种不同的方法,对主要矿物为辉石和长石的麻粒岩样品进行了电导率测量,获得的电导率值低于玄武岩样品 0.2 ~ 0.5 个数量级。王多君等<sup>[20]</sup>在 1.0 GPa、593 ~ 893 K 测得的辉长岩活化焓为 0.67 eV,与本实验的结果相差不大,但所获得的电导率要比玄武岩样品低近 2 个数量级。对比这三种具有相同主矿物三种岩石电导率(图7),发现其电导率值存在较大差别,其原因可能是岩石中矿物组成及化学成分的差异,以及他们的成因和产状的区别:三者分别为喷出岩、变质岩和深成岩,三类岩石的矿物结晶状态和组构关系存在很大的差别。

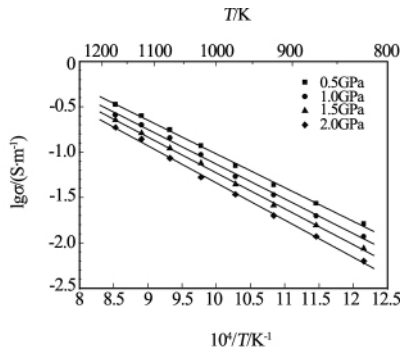


图6 0.5 ~ 2.0 GPa 和 823 ~ 1173 K 条件下,玄武岩样品的  $\lg\sigma$  与  $1/T$  的关系图

Fig.6  $\lg\sigma$  vs. reciprocal temperature of basalt sample under the conditions of 823-1173 K and 0.5-2.0 GPa

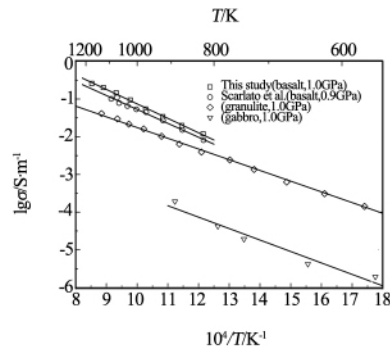


图7 玄武岩、麻粒岩和辉长岩样品电导率实验数据对比

Fig.7 Comparison of laboratory-based conductivity measurement of basalt, granulite and gabbro

如图6所示,样品的电导率随压力的升高而降低,但压力对电导率的影响要远小于温度。从表2中可以看出,随着压力升高,样品的指前因子略有增大。活化焓由 0.5 GPa 时的 0.767 eV 增大到 2.0 GPa 时的 0.798 eV。这可能是由于压力的升高,使样品的孔隙度降低,电荷迁移随载流子运输通道的变窄而减慢,导致电导率降低而活化焓增大<sup>[21]</sup>。压力对电导率的影响可以通过活化体积来表征,活化焓与压力之间存在如下线性关系:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad (7)$$

式中,  $\Delta U$  为活化能 (eV),  $P$  代表压力,  $\Delta V$  代表活化体积 ( $cm^3/mol$ )。

可以将获得的活化焓和压力进行线性拟合, 活化能  $\Delta U$  等于其截距, 约为 0.756 eV; 活化体积  $\Delta V$  大小则等于其斜率, 约为  $1.95 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

### 4.3 样品的导电机制

对于大多数的硅酸盐矿物, 其电学性质随温度的升高逐渐由绝缘体变为半导体。半导体的导电分为本征导电和非本征导电两种, 完美的矿物晶体具有很宽的能隙, 很少有电子能跨越禁带而参与导电, 因此本征导电机制对电导率的贡献非常小。在实际矿物中, 由于在杂质和缺陷周围能形成许多束缚态, 其能级可以存在于本征原子的禁带当中, 使材料的电导率大为增强, 因此杂质和点缺陷反应引起的非本征导电常常在矿物岩石中起主要作用。

通常情况下, 样品中同时存在着多种点缺陷, 但在给定的热力学条件下, 往往只有某一种缺陷类型占主要地位, 对应着不同的导电机制: 离子、质子 (H)、小极化子和大极化子导电。样品对应的电导率应该是各种缺陷 (载流子) 贡献的叠加, 如公式 (8) 所示:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum c_i q_i \mu_i \quad (8)$$

其中  $\sigma_i$ 、 $c_i$  分别为第  $i$  种载流子的电导率和浓度,  $q_i$  为有效电荷,  $\mu_i$  为迁移率。

从图 6 中可以看出, 在 0.5 ~ 2.0 GPa 和 823 ~ 1173 K 的温压范围内,  $\lg \sigma$  与  $1/T$  两者具有很高的线性相关度, 说明在整个测量范围内, 样品只有一种主要导电机制。实验样品中的主要矿物为辉石和长石, 胡海英等<sup>[22, 23]</sup> 在相近的温压条件下, 测得钠长石的电导率在  $10^{-5.5} \sim 10^{-3.0} \text{ S/m}$  之间变化, 认为钠长石的电导率明显低于其它地壳造岩矿物, 在岩石中可以看作不导电矿物。因此, 实验样品中主要导电矿物应为辉石。

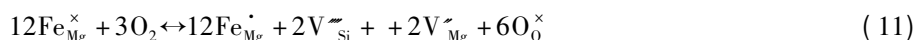
辉石等含铁地幔矿物中最主要的导电机制为小极化子导电, 通过铁离子和亚铁离子之间的电荷迁移而导电<sup>[24]</sup>。由于铁原子的外层电子受到的原子核束缚很弱, Morin 等<sup>[25]</sup> 认为价带 (氧原子的 2p 层) 上的电子可以跃迁到镁位置铁原子的  $d$  层轨道上, 此时铁为受主原子:



同样, 铁原子  $d$  层电子和导带之间也可以存在跃迁, 此时铁为施主原子:



铁原子并非只能做受主和施主中的一种, 在费米能级与能隙相近时, 铁原子可以即为受主原子也为施主原子<sup>[26]</sup>。在这两个跃迁过程中, 小极化子 ( $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\cdot}$ ) 便充当了载流子。辉石中的小极化子的形成可以由如下点缺陷氧化还原反应表示<sup>[16]</sup>:



式中  $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}$  和  $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\cdot}$  分别为晶格镁离子位置上的二价和三价铁离子,  $\text{O}_0^{\times}$  为晶格氧离子,  $V_{\text{Si}}^{\sim}$  和  $V_{\text{Mg}}^{\sim}$  为晶格硅离子和晶格镁离子空位。小极化子  $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\cdot}$  等效于束缚在  $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}$  上的空穴  $h^{\cdot}$ 。

因此辉石的导电本质上是小极化子  $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\cdot}$  (等效空穴  $h^{\cdot}$ ) 的定向跃迁, 其电导率对铁含量具有很强的依赖性。Yoshino 等<sup>[27]</sup> 对不同铁含量的橄榄石和林伍德石样品进行电导率测量, 发现电导率随铁含量的升高而增大, 考虑铁含量对活化焓和活化体积的影响, 提出了以下拟合公式:

$$\sigma = \sigma_{0h} X_{\text{Fe}} \exp \left[ - \frac{(\Delta E - \alpha X_{\text{Fe}}^{1/3}) + P(\Delta V - \beta X_{\text{Fe}})}{kT} \right] \quad (12)$$

其中  $\sigma_{0h}$  为指前因子 ( $\text{K} \cdot \text{S/m}$ ),  $\Delta E$  为活化焓 (eV),  $\Delta V$  为活化体积 ( $\text{mol/cm}^3$ ),  $k$  为玻尔兹曼常数,  $P$  为压力 (Pa),  $T$  为绝对温度 (K),  $\alpha$ 、 $\beta$  为常数。

王多君等<sup>[28]</sup> 通过对地幔岩的电导率研究, 认为水含量和铁含量一样, 也对电导率也有较大影响, 并提出了拟合关系式:

$$\sigma = AC_w^r \exp(-\Delta H/kT) \exp(-\frac{\alpha X_{\text{Fe}}}{kT}) \quad (13)$$

式中其中  $A$ 、 $\alpha$  和  $r$  为常数,  $C_w$  为水含量。

结合样品中辉石的化学成分 (铁含量等) 及所获得活化焓与活化体积, 与 Scarlato 等的结果进行对比,

我们认为天然玄武岩样品的主要导电机制也为辉石中的小极化子导电。水含量对样品电导率的影响,还有待红外测水后进行进一步的分析。

## 5 结 论

(1) 样品的复阻抗谱、模值和相角对频率具有依赖性,在  $10^{-1} \sim 10^6$  Hz 的测量范围内,可以获得表征岩石内部颗粒导电机制的完整半圆弧;

(2) 在 0.5 ~ 2.0 GPa 和 823 ~ 1173 K 温压条件下内,玄武岩样品的电导率在  $10^{-2.5} \sim 10^{-0.5}$  S/m 之间变化;

(3) 样品的电导率对温度有很强的依赖性,在测量温度范围内,电导率与温度之间符合 Arrhenius 关系,  $\lg\sigma$  与  $1/T$  具有很好的线性相关性;

(4) 电导率随压力的升高降低,活化焓增大。但相对于温度引起的变化,其影响并不明显;

(5) 结合实验得到的物性参数以及玄武岩样品的矿物组成和化学成分,认为样品中的主要导电机制为辉石中的小极化子导电。

## 参 考 文 献

- [1] 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**: 1-11.
- [2] Yang X Z, Keppler H, McCammon C, et al. Effect of Water on the Electrical Conductivity of Lower Crustal Clinopyroxene [J]. *Journal of Geophysical Research B* 2011 **116**: 04208, doi: 10.1029/2010JB008010.
- [3] Huang X G, Xu Y S, Karato S. Water Content in the Transition Zone From Electrical Conductivity of Wadsleyite and Ringwoodite [J]. *Nature*, 2005 **434**: 746-749.
- [4] 黄晓葛,白武明,徐有生,等.水对 Wadsleyite 和 Ringwoodite 电导率的影响及地球动力学意义[J]. *岩石学报* 2005 **21**: 1743-1748.  
Huang X G, Bai W M, Xu Y S, et al. Influence of Hydrogen on Electrical Conductivity of Wadsleyite and Ringwoodite with its Geodynamics implications [J]. *Acta Petrologica Sinica* 2005 **21**: 1743-1748.
- [5] Scarlato P, Poe B, Freda C, et al. High-pressure and High-temperature Measurements of Electrical Conductivity in Basaltic Rocks from Mount Etna, Sicily, Italy [J]. *Journal of Geophysical Research* 2004 **109**: B02210, doi: 10.1029/2003JB002666.
- [6] Liu J L, Bai W M, Kong X R, et al. Electrical Conductivity of Granite, Basalt and Pyroxene Peridotite under High Temperature-high Pressure Conditions [J]. *Chinese Journal of Geophysics* 2001 **44**: 528-533.
- [7] Huang X G, Huang X G, Bai W M. Study on the Electrical Conductivity of Carbonated Peridotite [J]. *Chinese Journal of Geophysics* 2012 **55**: 3144-3151.
- [8] Khitarov N, Slutsky A, Pugin V. Electrical Conductivity of Basalts at High T-P and Phase Transitions under Upper Mantle Conditions [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 1970 **3**: 334-342.
- [9] Presnall C, Simmons L, Porath H. Changes in Electrical Conductivity of a Synthetic Basalt during Melting [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1972 **77**: 5665-5672.
- [10] Wang D J, Li H P, Yi L, et al. Anisotropy of Synthetic Quartz Electrical Conductivity at High Pressure and Temperature [J]. *Journal of Geophysical Research* 2010 **115**: B09211, doi: 10.1029/2009JB006695.
- [11] Dai L D, Li H P, Hu H P, et al. Novel Technique to Control Oxygen Fugacity during High-pressure Measurements of Grain Boundary Conductivities of Rocks [J]. *Review of Scientific Instruments* 2009 **80**: 033903, doi: 10.1063/1.3097882.
- [12] Dai L D, Li H P, Hu H Y, et al. The Effect of Chemical Composition and Oxygen Fugacity on the Electrical Conductivity of Dry and Hydrated Garnet at High Temperatures and Pressures [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 2012 **163**: 689-700.
- [13] 代立东,李和平,单双明,等.高温高压下 Z 轴水晶的电导率实验研究[J]. *人工晶体学报* 2005 **34**: 403-407.  
Dai L D, Li H P, Shan S M, et al. Experimental Study on Electrical Conductivity of Z-axis Quartz Crystal under High Temperature and High Pressure [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2005 **34**: 403-407.
- [14] Bagdassarov, Nikolai. Phase Transitions in  $\text{CsHSO}_4$  up to 2.5 GPa: Impedance Spectroscopy under Pressure [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2011 **72**: 236-244.
- [15] Dai L D, Li H P, Hu H Y, et al. Experimental Study of Grain Boundary Electrical Conductivities of Dry Synthetic Peridotite under High-temperature, High-pressure, and Different Oxygen Fugacity Conditions [J]. *Journal of Geophysical Research* 2008 **113**: B12211, doi: 10.1029/

- 2008JB005820.
- [16] Dai L D , Li H P , Liu C Q , et al. Experimental Measurement of the Electrical Conductivity of Pyroxenite at High Temperature and High Pressure under Different Oxygen Fugacities [J]. *High Pressure Research* 2006 **26**: 193-202.
- [17] Hu H Y , Li H P , Dai L D , et al. Electrical Conductivity of Albite at High Temperatures and High Pressures [J]. *American Mineralogist* 2011 , **96**: 1821-1827.
- [18] Duba A , Boland J , Ringwood A. The Electrical Conductivity of Pyroxene [J]. *The Journal of Geology* 1973 **81**: 727-735.
- [19] 李 朋 , 周文戈 , 龚超颖 等. 高压下华北北缘二辉麻粒岩电导率的研究 [J]. *地球物理学报* 2010 **53**: 2386-2395.  
Li P , Zhou W G , Gong C Y , et al. Electrical Conductivity of Two-pyroxene Granulite under High Pressure in Northern Margin of North China craton [J]. *Chinese Journal of Geophysics* 2010 **53**: 2386-2395.
- [20] 王多君 , 李和平 , 刘丛强 等. 高温高压下辉长岩的电导率实验研究 [J]. *矿物学报* 2002 **22**: 81-84.  
Wang D J , Li H P , Liu C Q , et al. The Electrical Conductivity of Gabbro at High Temperature and Pressure [J]. *Acta Mineralogica Sinica* 2002 , **22**: 81-84.
- [21] Tyburezy J , Waff H. Electrical Conductivity of Molten Basalt and Andesite to 25 Kilobars Pressure: Geophysical Significance and Implications for Charge Transport and Melt Structure [J]. *Journal of Geophysical Research* 1983 **88**: 2413-2430.
- [22] 胡海英 , 李和平 , 代立东 等. 高温高压下钠长石的阻抗谱实验研究 [J]. *高压物理学报* 2012 **26**: 382-388.  
Hu H Y , Li H P , Dai L D , et al. Experimental Study on Impedance Spectra of Albite at High Temperatures and High Pressures [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics* 2012 **26**: 382-388.
- [23] 胡海英 , 李和平 , 代立东 等. 高温高压下微斜长石的阻抗谱实验研究 [J]. *人工晶体学报* 2011 **40**: 284-289.  
Hu H Y , Li H P , Dai L D , et al. Experimental Study on Impedance Spectra of Microcline under High Temperature and High Pressure [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2011 **40**: 284-289.
- [24] 徐有生. 地幔矿物岩石的电导率研究进展 [J]. *地学前缘* 2000 **7**: 229-237.  
Xu Y S. A Review on the Electrical Conductivity of Mantle Minerals and Rocks [J]. *Earth Science Frontiers* 2000 **7**: 229-237.
- [25] Morin F , Oliver J , Housley R. Electrical Properties of Forsterite ,  $Mg_2SiO_4$  [J]. *Physical Review B* 1979 **19**: 2886-2895.
- [26] Schock R , Duba A , Shankland T. Electrical Conduction in Olivine [J]. *Journal of Geophysical Research* 1989 **94**: 5829-5839.
- [27] Yoshino T , Shimozuku A , Shan S M , 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* 2012 **117**: B08205 , doi: 10.1029/2011JB008774.
- [28] Wang D J , Li H P , Yi L , et al. The Electrical Conductivity of Upper-mantle Rocks: Water Content in the Upper Mantle [J]. *Physics and Chemistry of Minerals* 2008 **35**: 157-162.

## · 信 息 ·

### 苏州纳米所光致形变纳米复合智能材料研究取得进展

光致形变材料是一种在特定波长光(紫外、可见光等)的照射下,材料本体发生形变(伸缩、弯曲)现象的智能材料,具有远程、非接触、多选择性的控制方式,可望在光敏开关、光学传感器、光驱动马达以及其他将光能直接转变为动能等高效利用光能领域获得应用。相比于含偶氮苯光致形变高分子材料,具有光致异构化特性的有机染料分子晶体有着更好的重复性和更快的响应速率,是一类近几年来新兴的光致形变材料,但如何将分子尺度高效光机械转换得以在宏观尺度有效实现是该类智能材料的最大挑战。

最近,中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所国际实验室陈韦研究员课题组在纳米级有机染料分子晶体复合光机械响应体系研究取得重要进展,开创性地将 N- $\alpha$ -萘基-2-羟基-1-萘醛亚胺分子的纳米级棒状分子晶体以类似液晶的选择性取向以及梯度分布的方式原位组装在聚偏二氟乙烯基质内,获得了一种新型智能光致形变薄膜材料。这种薄膜可以在较弱的 365 nm 紫外光照下发生显著弯曲,而在暗环境下完全恢复。该研究通过组装方式,将接近于分子水平纳米晶体的高效光机械转变,有效地放大到宏观尺寸,为新型光致形变智能材料设计提供一条重要思路。相关研究成果已被 *Angew. Chem. Int. Ed.* 接收(DOI: 10.1002/anie.201300856)并在网络版发表。

(来源:中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所)