

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

刘长财^{1,2}, 胡海英¹, 代立东¹, 孙文清¹

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 在 YJ-3000 t 紧装式六面顶大腔体压机上, 用 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪, 在 1~3 GPa、723~1273 K 的条件下, 原位测量了纯的和含 15% (质量分数) FeS 的橄榄石电导率。实验结果表明: 在实验温度范围内, 含 15% FeS 的橄榄石电导率比纯橄榄石的电导率高 2~3 个数量级, 且电导率值在 0.1~10 S/m 范围内; 纯的和含 15% FeS 的橄榄石电导率都随着温度的增加而增大, 但是纯的橄榄石电导率对温度的敏感性更强; 纯的和含 15% FeS 的橄榄石电导率随压力变化表现出相反的特性, 随着压力的升高, 纯橄榄石电导率微弱地降低, 而含 15% FeS 的橄榄石电导率显著地增加。由含 15% FeS 的橄榄石电导率对温度、压力的效应以及实验获得的活化焓可知, 15% FeS 在橄榄石中形成了相互连通的网络, 主导着橄榄石的导电过程。

关键词: 橄榄石; FeS; 压力; 电导率

中图分类号: P319.2

文献标识码: A

电导率测量是探索和认识地球内部物质组成和结构的一种重要而有效的方法。电导率测量方法经历了直流法、单频交流法和交流阻抗谱法的发展历程。目前常用的测量方法是用交流阻抗谱法结合高压设备原位测量矿物岩石的电导率。地球内部矿物岩石的电导率受到多种因素的影响, 包括矿物岩石的物质组成、晶体结构, 以及外部环境的温度、压力、氧逸度等。

橄榄石是地球上地幔的主要组成物质, 占上地幔的 50%~60%^[1-2], 因此橄榄石的电导率测量对于探明上地幔的电导率结构具有重要的意义。近几十年来, 不同热力学条件下橄榄石的电导率已被广泛而深入的研究。对含杂质高导相(石墨、FeS 等)的橄榄石电导率, 报道的实验数据并不多。Yoshino 等^[3-4] 在 1 GPa 下原位测量了掺杂不同含量 FeS 的橄榄岩从常温到高温 1523 K 的电导率, 结果表明, 当 FeS 含量大于连通阈值 5% (体积分数) 时, 电导率出现跳跃式的增加。Wang 等^[5] 在 4 GPa、1173~1673 K 条件下测量了掺杂石墨的橄榄石电导率, 发现当石墨含量大于 1% 时, 橄榄石的电导率会强烈的增加。同样地, Bagdassarov^[6]、Watson^[7-8]、Zhang^[9] 等对硫化物掺杂橄榄石或者橄榄岩在不同温度压力条件下开展了类似的电导率实验研究。已有的实验数据大部分都在恒定的压力下获得, 并没有考虑到压力对掺杂的橄榄石电导率的影响。然而, 橄榄石广泛地存在于整个上地幔, 其深度对应的压力范围为 1~14 GPa, 前人的研究也已表明压力对橄榄石的电导率有一定的影响。Omura 等^[10] 在 2.9~7.0 GPa、900~1900 K 压力温度条件下研究压力对单晶橄榄石电导率的影响时发现, 低铁含量的橄榄石电导率

* 收稿日期: 2018-11-05; 修回日期: 2019-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(41772042, 41774099, 41474078); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDB-SSW-DQC009); 国家重点研究发展项目(2016YFC0601101)

作者简介: 刘长财(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事高温高压下矿物岩石电学性质研究。

E-mail: liuchangcai@mail.gyig.ac.cn

通信作者: 胡海英(1983—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事高温高压下矿物岩石物理性质研究。

E-mail: huhaiying@vip.gyig.ac.cn

随着压力的增加而降低。Xu 等^[11]在 4~10 GPa、高温条件下,测量了压力对干的单晶和多晶橄榄石电导率的影响,得出相似的结论。Dai 等^[12]在不同压力下对含水橄榄石电导率的测量结果也表明,电导率随着压力的增加而略微地减小。然而到目前为止,压力对含高导相,如 FeS 的橄榄石电导率的影响却鲜有实验报道,开展此研究可以获得随着压力的增加高导相在基质中的连通性变化以及连通临界阈值。

本次实验在 YJ-3000 t 高压设备上利用交流阻抗谱技术,在 1~3 GPa、723~1273 K 的条件下原位测量纯的和含 15% FeS 的橄榄石的电导率,重点讨论压力对两种实验样品电导率的影响以及 FeS 的存在对于橄榄石电导率的影响。

1 实验

1.1 实验样品

初始样品采用天然橄榄石单晶和高纯的 FeS 试剂。首先,分别将两种物质放于丙酮和酒精的混合液中用超声仪清洗,清洗好的样品研磨成粉末,通过样品的扫描电子显微镜 (SEM) 背散射图,计算出粉末颗粒的平均大小为 15.4 μm 。为获得质量分数 15% FeS 的橄榄石,按 17 : 3 的质量比分别称出 1.7 g 和 0.3 g 的橄榄石和 FeS,将两者倒入玛瑙研钵中加入酒精充分研磨。混合均匀的样品粉末放在 400 K 的烘箱中,以去除样品中的酒精和吸附水。将烘干后的样品粉末装入圆柱形的镍箔中,并在外层利用铜片密封。然后,将样品放置在边长为 32.5 mm 的立方叶蜡石块中组装好,在 YJ-3000 t 紧装式六面顶大腔体压机上,2 GPa、1573 K 的温度压力条件下热压烧结 12 h。将热压烧结的样品打磨成直径和高度均为 6 mm 的圆柱,并将圆柱形样品放入丙酮和酒精的混合液中,用超声清洗仪清洗表面油污,最后放置于 400 K 的烘箱中去除样品中吸附水并保持样品干燥。

1.2 实验方法

高温高压下电导率的原位测量工作在中国科学院地球内部物质高温高压重点实验室,借助于 YJ-3000 t 紧装式六面顶大腔体高压设备和 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪来完成。关于 YJ-3000 t 紧装式六面顶大腔体压机的内部结构、压力标定和使用方法,参考文献 [13-14]。

实验样品组装如图 1 所示,传压介质是边长为 32.5 mm 的立方叶蜡石块。为了避免吸附水对电导率测量结果的影响,在实验之前,叶蜡石块和叶蜡石堵头放置在 1073 K 的马弗炉中烧结 8 h。加热器由 3 层不锈钢片组成,为了保证样品有良好的绝缘环境,在加热器和样品之间放置合适的氧化铝管和氧化镁管作为绝缘层,且在氧化铝管和氧化镁管之间加一层厚 0.025 mm 的镍箔并接地,以防止外部电磁场的干扰。样品的上下两面用直径为 6 mm、厚度为 0.5 mm 的镍片作为电极,并在两头放置氧化镁和叶蜡石堵头。电极引线采用镍铬或镍硅丝,中间用电线将其和阻抗分析仪相连。实验过程中样品的温度采用镍铬-镍硅热电偶控制,样品温度误差大约为 ± 5 K。

1.3 阻抗谱测量

首先,以 1 GPa/h 的升压速率将样品腔体压力升到目标值,温度以 300 K/h 的升温速率升到 1273 K,并在该温度下保持 2 h,使样品达到热平衡并使整个体系温度稳定。之后,运行 Solartron-1260 阻抗/增益-相位分析仪,分别设定测量频率为 $10^{-1} \sim 10^6$ Hz,输出电压为 1 V,以温度 50°为间隔在升温或降温中对样品的复阻抗进行原位测量。为了保证数据的准确性和可重复性,进行了多个升温和降温的循环测

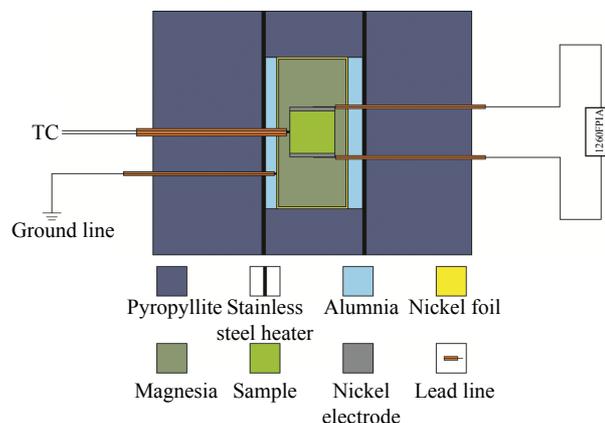


图 1 实验样品组装图

Fig. 1 Experimental setup for electrical conductivity measurements

量,直到同一温度下的阻抗谱重合。之后,利用 Zview 软件,通过选择电阻和 CPE 并联的等效电路对实验获得的阻抗谱进行拟合处理,可得到不同温度和压力下的电阻值 $R(\Omega)$,并根据下式计算出电导率 $\sigma(\text{S/m})$

$$\sigma = 1/\rho = (L/S)/R \quad (1)$$

式中: ρ 为电阻率 ($\Omega \cdot \text{m}$), L 为实验样品高度 (m), S 为电极面积 (m^2)。实验的压力误差为 $\pm 0.1 \text{ GPa}$, 温度误差为 $\pm 10 \text{ K}$, 阻抗谱拟合的误差小于 2.0%。实验后,样品被打磨抛光制作成薄片,通过双束扫描电子显微镜观察样品的微观形貌,其背散射电子图像如图 2 所示,其中图 2(a) 和图 2(b) 分别为纯橄榄石、含 15% FeS 的橄榄石的背散射图。

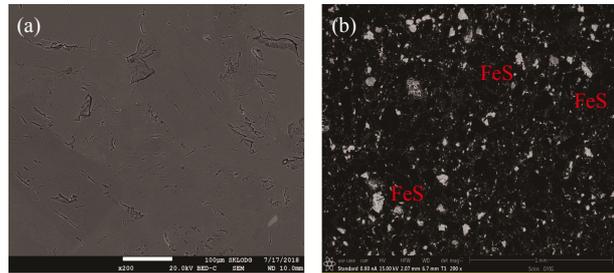


图 2 (a) 纯橄榄石和 (b) 含 15% FeS 的橄榄石的背散射图
Fig. 2 Backscattered electron images of (a) pure olivine and (b) 15% FeS-bearing olivine

2 结 果

在 1~3 GPa、723~1273 K 的温度压力条件下测得纯的和含 15% FeS 的橄榄石的复阻抗谱,如图 3 所示。不同温度下的复阻抗谱都呈现出一个近似完整的半圆弧,该半圆弧代表颗粒内部的导电行为,

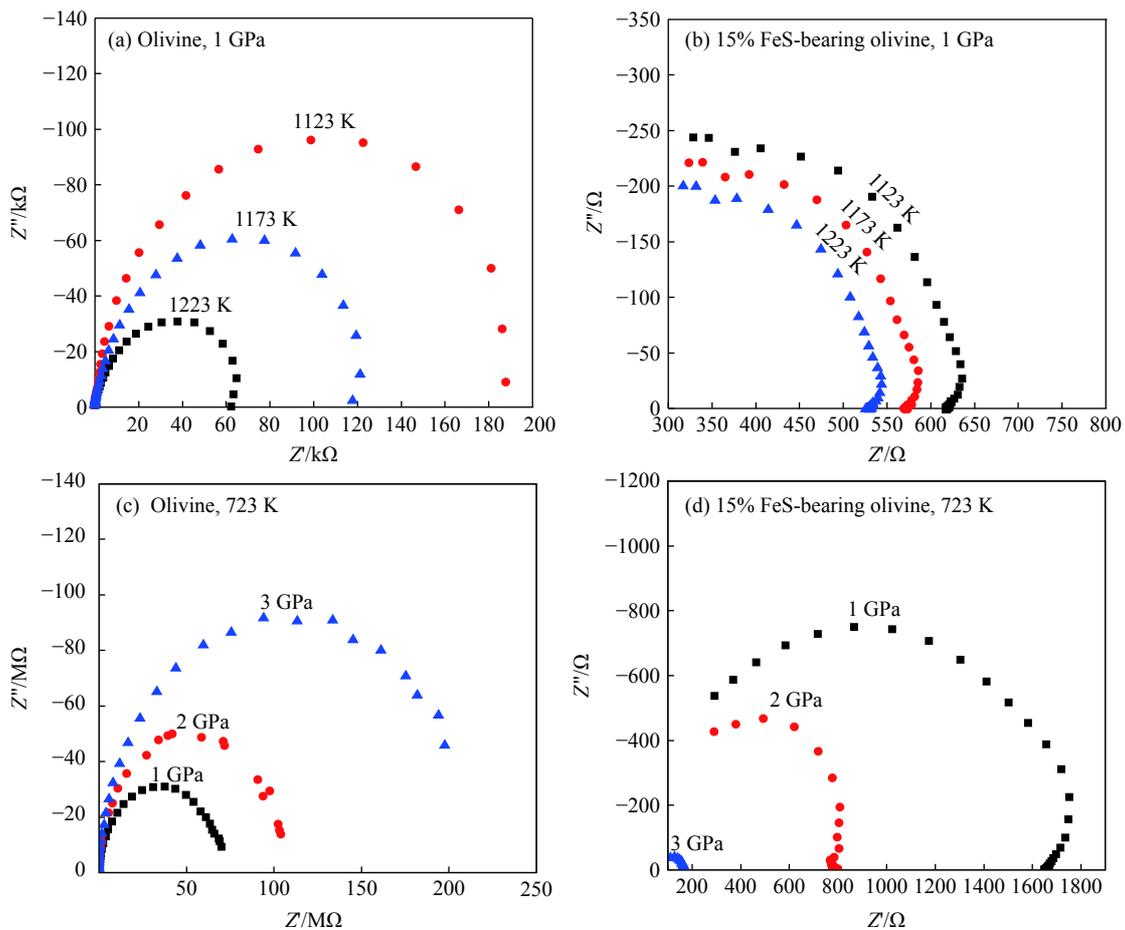


图 3 不同温度压力条件下纯橄榄石和含 15% FeS 的橄榄石复阻抗谱的对比
Fig. 3 Comparison of complex impedance spectra of pure olivine and 15% FeS-bearing olivine under different temperature and pressure conditions

半圆弧直径的大小对应样品电阻。图 3(a)和图 3(b)分别为纯的和含 15% FeS 的橄榄石在 1 GPa、不同温度下获得的复阻抗谱,其中半圆弧都随着温度的增加而减小,意味着两种样品的电阻值都随温度的增加而降低,与温度呈负相关关系,但纯橄榄石的电阻对温度的变化更敏感,电阻变化更大。图 3(c)和图 3(d)分别显示纯的和含 15% FeS 的橄榄石在 723 K、不同压力下的复阻抗谱。可以看出,随着压力的变化,两个样品的复阻抗谱出现不同的响应,纯橄榄石的阻抗谱随着压力的升高而增大,而含 15% FeS 的橄榄石半圆弧随着压力的增大而减小,并且纯橄榄石的变化值相对较小。

图 4 显示了在 1~3 GPa、723~1273 K 的温度压力条件下,纯的和含 15% FeS 的橄榄石的电导率对数与温度倒数的关系。在相同的温压条件下,含 15% FeS 的橄榄石的电导率比纯橄榄石的电导率高出至少 1.5 个数量级,且随着温度的降低它们的差异越大。在相同的压力下,纯的和含 15% FeS 的橄榄石的电导率均随着温度的增加而增大。但是,纯橄榄石的电导率随温度变化相对更大。然而两个样品的电导率对压力的效应却表现出相反的特征:在一定温度下,纯橄榄石的电导率随着压力升高而微弱地减小,含 15% FeS 的橄榄石的电导率却随着压力的升高而明显增大。两个样品的电导率对数与温度倒数呈现出良好的线性关系,即符合 Arrhenius 关系式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/kT) \quad (2)$$

式中: σ_0 为指前因子 ($\text{K} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), ΔH 为活化焓 (eV), k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度 (K)。通过线性回归拟合,得到拟合参数,见表 1: 在 1、2 和 3 GPa 下,纯橄榄石的活化焓分别为 1.18、1.11 和 1.03 eV,即随着压力的升高而微弱地减小;含 15% FeS 的橄榄石的活化焓分别为 0.20、0.29 和 0.39 eV,即活化焓随着压力升高而增大,且比纯橄榄石的活化焓低很多。两个样品的活化焓随着压力的变化如图 5 所示,活化焓与压力也呈现出非常好的线性关系。

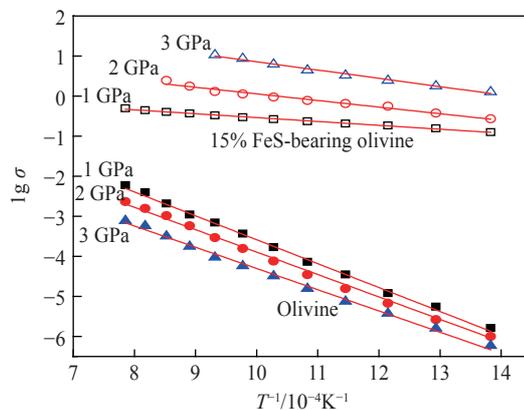


图 4 纯的和含 15% FeS 橄榄石的电导率对数与温度倒数的关系
Fig. 4 Logarithm of electrical conductivity reciprocal temperature for pure olivine and 15% FeS-bearing olivine at different pressures

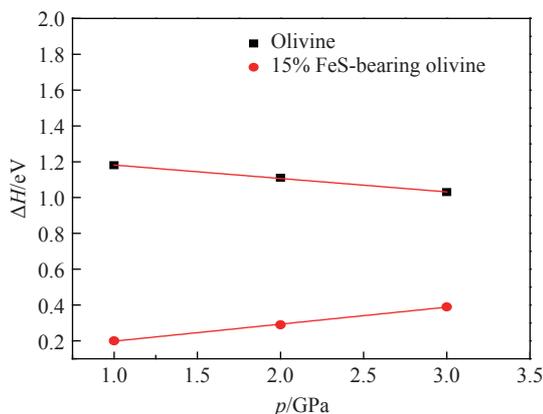


图 5 活化焓与压力的关系
Fig. 5 Activation enthalpy versus pressure

表 1 样品电导率的 Arrhenius 关系拟合参数

Table 1 Fitted parameters of Arrhenius relation for the electrical conductivity of samples

Sample	p/GPa	T/K	$\lg \sigma_0$	$\sigma_0/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$\Delta H/\text{eV}$	γ^2
Olivine	1	723–1273	2.53	338.84	1.18	0.9913
	2	723–1273	1.96	91.20	1.11	0.9781
	3	723–1273	1.05	11.22	1.03	0.9867
FeS-bearing olivine	1	723–1273	0.47	2.95	0.20	0.9953
	2	723–1173	1.73	53.70	0.29	0.9802
	3	723–1073	2.78	602.56	0.39	0.9845

Note: γ^2 —adjust R-square.

3 讨 论

3.1 压力对纯的和含硫化亚铁的橄榄石电导率的影响

高温高压矿物岩石的电导率实验研究表明^[11]: 相对于相变、水(H)含量和熔融, 压力对电导率的影响相对较弱。本实验在 1~3 GPa、723~1273 K 的条件下完成, 纯橄榄石的电导率随着压力的升高而轻微减小。压力对于橄榄石电导率的影响与 Omura^[10]、Xu^[11] 及 Dai^[12] 等的实验研究结果相似, 橄榄石的电导率有负的压力效应。结合前人的研究可知, 地幔铁镁质的硅酸盐矿物包括橄榄石, 其在高温下的导电机理通常为小极化子导电, 即电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间跃迁, 且活化焓 $\Delta H > 1 \text{ eV}$ 。本实验中, 不同压力下纯橄榄石的活化焓都大于 1 eV, 且电导率有负的压力效应。因此, 我们认为本实验条件下小极化子跃迁控制着纯橄榄石的电导率。相比之下, 含 FeS 的橄榄石电导率随着压力的升高而增大, 压力对电导率的影响有正效应, 与纯橄榄石正好相反, 且活化焓值也偏低很多(0.20~0.39 eV)。此外, 在实验压力范围, 含 FeS 的橄榄石电导率高达 0.1~10 S/m, 远远大于纯橄榄石的电导率。如此高的电导率很有可能是由相互连通的导电矿物 FeS 所导致, 结合背散射图可知质量分数为 15% 的 FeS 已在橄榄石颗粒边界中形成相互连通的网络。前人研究 Fe-Ni-S 体系在硅酸盐矿物(顽火辉石)中的连通性时发现, 随着压力的升高, 连通性会增强^[15]。本实验中, 压力的升高同样增强了橄榄石中的 FeS 的连通性, 导致电导率增大, 因此压力对电导率的影响有正效应。

3.2 橄榄石颗粒边界高导相 (FeS) 对电导率的影响

本实验研究表明, 纯橄榄石的电导率随着温度增加明显地呈线性增大, 含 FeS 的橄榄石电导率随温度升高呈近水平的平缓增加。由此可见, 电导率由高导相(金属、石墨等)主导时, 电导率对温度的依赖性较弱。在相同压力下, 含 FeS 橄榄石与纯橄榄石的电导率对比可知, 橄榄石颗粒边界 FeS 的存在对其电性具有重大的影响。已有的研究表明, 矿物岩石中的扩散、流变、电性等性质都会受到颗粒边界的影响^[16-18]。矿物颗粒晶体边界的高导相(流体、熔体或导电矿物, 如石墨、FeS 等)如果形成互相连通的网络, 则可极大地增强电导率, 而高导相的连通性受二面角和它的含量所影响。研究^[3-4, 8, 19]表明: 当高导相的含量大于渗流阈值时, 高导相在硅酸盐矿物中可形成互相连通的网络。由于不同研究中的实验条件、实验样品、颗粒大小不同, 因此所得互相连通高导相的临界阈值存在差异。Wang 等^[5]在 4 GPa 压力下测量了含高导相石墨的橄榄石电导率, 发现石墨含量大于 1% 时形成完全连通的网络。Watson 等^[8]在 1 GPa、673~1473 K 条件下开展实验, 得出 1%(体积分数)FeS 在橄榄石中小于渗流阈值, 只能部分连通。本实验在 1~3 GPa 条件下测量了含 15%(即体积分数 11%)FeS 的橄榄石电导率, 实验结果显示高的电导率及低的活化焓值, 且随着压力的升高, 电导率明显增大, 表明压力的升高增强了 FeS 在橄榄石基质中的连通性。因此, 可以推测压力升高可以降低高导相在硅酸盐中的连通临界阈值, 或在低压下不能完全连通的少量高导相在高压下可能形成互相连通的网络。

4 结 论

在 1~3 GPa、723~1273 K 的条件下, 利用交流阻抗谱技术, 原位测量了纯的和含 15% FeS 的橄榄石电导率。实验结果表明: 在实验温度和压力范围内, 纯橄榄石的电导率在 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ S/m}$, 含 15% FeS 的橄榄石电导率远远高于纯橄榄石的电导率, 在 0.1~10 S/m 范围内, 对比可知 FeS 的存在显著地提高了橄榄石的电导率; 纯的和含 15% FeS 的橄榄石电导率都随着温度的升高而增大, 但是含 15% FeS 的橄榄石电导率对温度并不十分敏感。压力对两种样品产生不同的效应: 纯橄榄石电导率随着压力的升高而降低, 而含 FeS 的橄榄石电导率与压力呈正相关关系, 即随着压力的增加而升高。结合已有的研究表明, 本实验中 15% FeS 足以在橄榄石中形成相互连通的网络结构, 压力的增加会增强 FeS 的连通性, 从而导致电导率的增加。含 15% FeS 的橄榄石电导率对温度、压力的效应以及较低的活化焓(小于 0.3 eV)表明, FeS 作为高导相在橄榄石基质中控制整个体系的导电性。由此可知, 压力的升高可以增强高导相在硅酸盐基质中的连通性, 从而降低高导相的渗流阈值, 或者不能完全连通的少量高导相随着压力的增加可能形成互相连通的网络。

参考文献:

- [1] RINGWOOD A E. Composition and petrology of the Earth's mantle [M]. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [2] IRIFUNE T, RINGWOOD A E. Phase-transformations in a harzburgite composition to 26 GPa: implication for dynamical behavior of the subducting slab [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 86(2/3/4): 365–376.
- [3] YOSHINO T, WALTER M J, KATSURA T. Core formation in planetesimals triggered by permeable flow [J]. *Nature*, 2003, 422(6928): 154–157.
- [4] YOSHINO T, WALTER M J, KATSURA T. Connectivity of molten Fe alloy in peridotite based on *in situ* electrical conductivity measurements: implications for core formation in terrestrial planets [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222(2): 625–643.
- [5] WANG D J, KARATO S I, JIANG Z T. An experimental study of the influence of graphite on the electrical conductivity of olivine aggregates [J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(10): 2028–2032.
- [6] BAGDASSAROV N, GOLABEK G J, SOLFERINO G, et al. Constraints on the Fe-S melt connectivity in mantle silicates from electrical impedance measurements [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 177(3/4): 139–146.
- [7] WATSON H C, ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Effect of conductive impurities on electrical conductivity in polycrystalline olivine [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37: L02302.
- [8] WATSON H C, ROBERTS J J. Connectivity of core forming melts: experimental constraints from electrical conductivity and X-ray tomography [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2011, 186(3/4): 172–182.
- [9] ZHANG Z, POMMIER A. Electrical investigation of metal-olivine systems and application to the deep interior of mercury [J]. *Journal of Geophysical Research—Planets*, 2017, 122(12): 2702–2718.
- [10] OMURA K, KURITA K, KUMAZAWA M. Experimental study of pressure dependence of electrical conductivity of olivine at high temperatures [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1989, 57(3/4): 291–303.
- [11] XU Y S, 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.
- [12] DAI L D, KARATO S I. 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.
- [13] DAI L D, HU H Y, LI H P, et al. Influence of temperature, pressure, and oxygen fugacity on the electrical conductivity of dry eclogite and geophysical implications [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2016, 17(6): 2394–2407.
- [14] HU H Y, DAI L D, LI H P, et al. Influence of dehydration on the electrical conductivity of epidote and implications for high-conductivity anomalies in subduction zones [J]. *Journal of Geophysical Research—Solid Earth*, 2017, 122(4): 2751–2762.
- [15] SHI C Y, ZHANG L, YANG W G, et al. Formation of an interconnected network of iron melt at Earth's lower mantle conditions [J]. *Nature Geosciences*, 2013, 6(11): 971–975.
- [16] ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: evidence for grain boundary transport [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1993, 20(1): 19–26.
- [17] HIRAGA T, ANDERSON I M, KOHLSTEDT D L. Grain boundaries as reservoirs for incompatible elements in the Earth's mantle [J]. *Nature*, 2004, 427(6976): 699–703.
- [18] 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—Solid Earth*, 2008, 113(B12): B12211.
- [19] TERASAKI H, FROST D J, RUBIE D C, et al. The effect of oxygen and sulphur on the dihedral angle between Fe–O–S melt and silicate minerals at high pressure: implications for Martian core formation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 232(3/4): 379–392.

Experimental Study on the Effect of Pressure on the Electrical Conductivity of Pure and Iron Sulfide-Bearing Olivine

LIU Changcai^{1,2}, HU Haiying¹, DAI Lidong¹, SUN Wenqing¹

(1. *Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;*
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: We performed *in situ* electrical conductivity measurements on pure and iron FeS-bearing olivine in a multi-anvil apparatus using the impedance spectroscopy technique under the condition of 1–3 GPa and 723–1273 K. The experimental results indicated that the electrical conductivities of 15% (mass fraction) FeS-bearing olivine, in the range of 0.1–10 S/m, are 2 to 3 orders of magnitude higher than that of pure olivine in the experimental temperature range. The electrical conductivities of pure and 15% FeS-bearing olivine increase with increasing temperature. The dependence of the electrical conductivity of pure olivine on temperature is much stronger. The effect of pressure on the electrical conductivity of pure and iron FeS-bearing olivine is different. With the rise of pressure, the electrical conductivity of pure olivine slightly decreases, whereas the electrical conductivity of the 15% FeS-bearing olivine increases significantly. Based on the experimental results including the Arrhenius parameters, it is proposed that the 15% FeS can form an interconnected network in olivine, which dominates the conduction process of olivine.

Keywords: olivine; FeS; pressure; electrical conductivity