高温高压下壳幔含水矿物电导率实验研究

郭新转*

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

* E-mail: gxzhuan@cug.edu.cn

收稿日期: 2015-08-06; 接受日期: 2015-12-02; 网络版发表日期: 2016-02-18

国家自然科学基金项目(批准号: 41590623, 41472040)、中央高校基本科研业务费专项项目(编号: CUGL150801)和地质过程与矿产资源国家重点实验室自主研究课题(编号: MSFGPMR201408)资助

摘要 含水矿物是地壳、地幔, 尤其是俯冲带内的重要矿物. 高温高压下壳幔含水矿物电导率实验研究是一个相对较新的研究方向. 随着实验技术的不断进步, 很多高压相含水硅酸盐矿物的电导率测定工作得以开展, 在有效控制温度、压强和氧逸度等条件下, 含水矿物的电导率实验数据可以对地球内部水的分布提供制约. 本文介绍了已有的蛇纹石、滑石、水镁石、phase A、super hydrous phase B、phase D 含水矿物在高温高压下的电导率实验研究, 对各含水矿物电导率数据的有效性进行了分析, 并重点介绍了电导率测试含水矿物脱水对全岩电导率的影响以及压强对含水矿物电导率的影响. 在已有数据的基础上, 对含水矿物的导电机制以及俯冲带的电结构进行了探讨. 最后对今后的研究前景及潜在的研究领域进行了展望.

关键词 电导率, 高温高压实验, 含水矿物, 导电机制, 俯冲带, 高导异常

1 引言

含水矿物是地球内部水的重要载体, 是地壳、地幔, 尤其是俯冲带内的重要矿物. 若俯冲带以低地温、高俯冲角度、高俯冲速度为特征, 则含水矿物会随着俯冲板块进入到地球深部, 甚至进入到下地幔顶部; 当水从俯冲板片脱去后, 会向上覆板块运移, 深刻影响地球内部的物理化学性质及动力学过程(Winkler和Nur, 1982; Meade和Jeanloz, 1991; Pawley和Holloway, 1993; Mei和Kohlstedt, 2000; Nishihara等, 2006; Karato, 1990).

电导率是含水矿物的一个特别重要的物理参数.

影响含水矿物电导率的因素主要包括温度、压强、氧逸度、晶体结构和含水矿物的定向排列等. 含水矿物含大量的结构水, 然而, 其电导率与结构水的含量并没有明显的相关性(Guo和Yoshino, 2013), 这与结构水对名义上不含水矿物电导率的影响完全不同: 少量的结构水即可极大提高名义上不含水矿物的电导率(Karato, 1990).

含水矿物在高温高压下的电导率实验研究结合现有的大地电磁探测资料可以直接制约深部地球的成分结构、性质以及地球内部水的分布. 近十多年来, 随着高温高压设备的不断完善及实验技术的不断进步, 含水矿物电导率的实验研究已经取得了迅速的

中文引用格式: 郭新转. 2016. 高温高压下壳幔含水矿物电导率实验研究. 中国科学: 地球科学, 46: 301–312, doi: 10.1360/N072015-00342
英文引用格式: Guo X Z. 2016. Experimental study of the electrical conductivity of the hydrous minerals in the crust and the mantle under high pressure and high temperature. Science China Earth Sciences, 59: 696–706, doi: 10.1007/s11430-015-5249-5

发展, 渐渐成为地球科学研究领域内的一个新的热点. 相关的研究成果开阔了人们对含水矿物导电机制的理解, 丰富了人们对地球深部水的认识. 本文根据近年来含水矿物电导率实验研究的进展, 对含水矿物的电导率测定方法(重点介绍实验过程中的一些特别注意事项)、实验数据的有效性、各种影响因素、导电机制进行了详细地介绍, 并讨论了俯冲带的电结构.

2 高温高压下含水矿物电导率测试方法

Yoshino(2010)和杨晓志(2014)已经较为全面的总结了矿物电导率实验测试的基本原理和方法, 本文就不再赘述. 现在被普遍接受的为宽频扫描阻抗光谱技术, 而传统使用的直流电法(Hinze等, 1981)以及低频法(Yoshino等, 2006, 2008; Katsura等, 1998)已不再被采用(原因参见杨晓志, 2014). 阻抗光谱技术可以很好的区分不同的导电机制, 因此广泛适用于固体样品(包括单晶以及多晶样品)、流体-固体两相样品以及流体相样品电导率的测试. 含水矿物的电导率测试同样多采用此技术(Reynard等, 2011; Guo等, 2011, 2013, 2014; Gasc等, 2011).

在技术细节上, 温压条件以及样品仓的选择对于含水矿物电导率的测定非常重要. 相对于名义上不含水矿物(NAMs), 含水矿物存在的温压范围较窄, 要获得准确的样品电导率, 需要避免样品的脱水及部分脱水(详见下文)对测量的影响. 含水矿物也极易与样品仓发生反应而出现脱水, 从而影响含水矿物自身电导率测试的准确性. Guo等(2011)测定了天然蛇纹石和滑石的电导率. 他们的实验最初选定MgO作为样品仓来测试滑石的电导率, 发现MgO与滑石在较低的温度下发生反应生成辉石与水, 极大地提高了样品的电导率, 从而影响了测试的准确性. 在使用Al₂O₃作为样品仓后, 矿物与样品仓之间的反应不复出现, 数据的可靠性得到保证. 因此样品仓的选择对于含水矿物电导率的测定非常重要. 进行含水矿物电导率测试, 需要借助二次电子扫描电镜对实验后的样品进行仔细检查, 若在样品仓与样品之间出现反应边结构, 可能反映样品脱水, 就算是少量的水也会影响样品测试的准确性, 这时就需更换样品仓材料, 或是适当降低实验温度, 避免出现样品脱水.

3 高温高压下含水矿物的电导率

高压实验工作者目前已经对蛇纹石、滑石、水镁石和致密含水镁硅酸盐(Dense Hydrous Magnesium Silicate, DHMS, 包括phase A、Super hydrous phase B和phase D)含水矿物开展了详细的电导率实验研究. 在常温下, 含水矿物可以看作为绝缘体, 而在高温下表现为半导体. 已有的实验表明, 在含水矿物的稳定域内, 电导率(σ)与温度(T)的关系可以用阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程表示:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (1)$$

式中, σ_0 是指前因子(S/m), ΔH 为活化焓(eV), k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度(K). 下面将分别介绍不同的含水矿物在高温高压下的电导率结果.

3.1 蛇纹石的电导率

图1为在高温高压下蛇纹石的电导率实验结果. Guo等(2011)测量了主体矿物为叶蛇纹石的天然强烈形变的蛇纹岩: 在3GPa的压强下, 其沿线理方向的电导率(沿此方向电导率最高)比利蛇纹石多晶样品(朱茂旭等, 2000)要低1~2个数量级. 这个结果的差异可能是由以下原因造成: (1) 起始物质的不同; (2) Zhu等的实验中使用脱水了的叶腊石作为样品的绝缘仓, 而叶腊石在脱水后的产物为Al₂SiO₅和SiO₂, 这两种物质在高温高压下均可能与蛇纹石反应而造成样品的脱水, 从而影响测量的准确性, 而朱茂旭等(2000)的文章中均未对这一可能的反应进行观测和描述; (3) Reynard等(2011)在文章中提到朱茂旭等(2000)的结果与他们发生短路的实验结果一致, 且阻抗谱弧根本不通过零点, 对实验数据提出了质疑. 朱茂旭等(2000)和Reynard等(2011)的实验结果除了电导率绝对值差距巨大之外, 还有一个明显的差异: 压强对蛇纹石电导率的影响相反. Reynard等(2011)对叶蛇纹石的电导率测量结果又明显比Guo等(2011)的结果低1个数量级以上. 由于Reynard等(2011)与Guo等(2011)的实验条件相似, 而且样品仓材料皆为Al₂O₃, 目前尚不清楚其中原因, 实验结果差距较大的原因也许是由于Guo等(2011)的样品中矿物发生了明显的定向排列所致. Kawano等(2012)测量了不含铁的蛇纹石多晶样品在1GPa下的电导率, 实验结果与Guo等

图1 典型含水矿物——蛇纹石的电导率

Atg, 叶蛇纹石; Liz, 利蛇纹石; ZXGBX01, 朱茂旭等(2000); RMM11, Reynard等(2011); KYK12, Kawano等(2012)

(2011)的结果基本一致。

Guo等(2011)的实验结果表明, 叶蛇纹石矿物的定向排列会造成一定的电导率各向异性(定义为: $\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$, 最大为0.5个数量级的差异), 沿线理方向的电导率最高, 而垂直于叶理方向的电导率最低。蛇纹石的活化焓介于0.59~0.69 eV, 氢传导机制可能为主要的导电机理。此外, 若使用Ni-NiO作为缓冲电极时, 蛇纹石的电导率比用Mo-MoO₂作为缓冲电极时高近0.25个数量级。这是因为使用Ni-NiO作为缓冲电极时, 在氢的占位上会产生更多的空位(V_H'):

$\frac{1}{2}O_2 + Fe_{Mg}^X = Fe_{Mg}^2 + V_H' + O_O^X$, 为氢的迁移提供更多的通道, 从而提高矿物的电导率。此外, Guo等(2011)用实验证实: 在电导率测试中使用Mo或Ni作为缓冲电极与使用Mo-MoO₂或Ni-NiO作为缓冲电极所得的结果分别完全一致, 说明若使用纯金属电极, 电极可能在加热过程中与实验装置中的残余氧反应而起到与金属-金属氧化物缓冲材料相同的效果。

Kurtz等(1986)报道了Juan de Fuca俯冲板块在15~60 km的深度存在一个沿着板块俯冲方向(剪切方向)的高导层, 其电导率的绝对值为 $10^{-1.5}$ S/m。Katayama等(2009)根据变形实验结果推断: 板块的俯

冲会使上地幔内的蛇纹石(橄榄石蛇纹石化的产物)会沿着垂直板块剪切的方向定向排列, 从而导致强烈的地震波速各向异性。那么Juan de Fuca俯冲带内的高导层是不是由蛇纹石的定向排列所致? 根据Guo等(2011)的实验结果, 蛇纹石的电导率最高仅为 $10^{-4.1} \sim 10^{-3.6}$ S/m(温度720~870 K, 忽略压强对电导率的影响)。因此, 蛇纹石的定向排列无法解释Juan de Fuca俯冲带内的高导层。同样, 其也无法解释出现在新西兰马尔堡俯冲带内的高导体($10^{-1.5}$ S/m, Wannamaker等, 2009)。

由于蛇纹石的电导率并不高, 蛇纹石本身不能解释在地幔楔中出现的高导异常体, 这说明存在高导异常体的地幔楔中必定存在其他的高导成分, 例如: 具有连通性的磁铁矿或盐水。Kawano等(2012)测量了含磁铁矿的蛇纹石样品在剪切形变下的电导率。他们发现即使样品的剪切形变达到9, 若要确立磁铁矿在样品中的连通性, 样品中最少需要含有25 vol%的磁铁矿, 而典型的天然蛇纹岩中的磁铁矿含量往往低于5 vol%, 因此, 无法用含磁铁矿的蛇纹岩来解释在地幔楔中出现的高导异常体。Reynard等(2011)通过计算提出, 地球物理观测的1 S/m的高导异常可以用蛇纹石加上1 vol%的盐水(质量摩尔浓度=3 mol/kg)来解释。

3.2 滑石的电导率

滑石是地壳中的一种常见的含水矿物, 其成因主要为: (1) 超基性岩石的低级变质成因(和水热蚀变); (2) 硅质白云岩的接触或区域变质成因。在超基性岩石中滑石通常伴随着蛇纹石和橄榄石一同出现在透镜状的脉体中。具有高硅活性的变质作用也易于滑石的形成。

图2为在高温高压下滑石的电导率实验结果。Zhu等(2001)报道了天然滑石在1和2 GPa下的电导率。他们的实验结果具有很高的活化焓(2.5 eV), 并且滑石在脱水前后, 电导率并没有出现突变。Guo等(2011)的实验结果显示, 滑石的活化焓介于0.59~0.67 eV, 这与Wang和Karato(2013)报道的滑石在脱水前的活化焓(0.52 eV)基本一致。很明显, 2.5 eV的活化焓代表着离子导电机理, 而小于1 eV的活化焓可能代表氢传导机制。在低于900 K的温度下, 离子导电机理不太可能出现, 因此, 本文倾向于Guo等(2011)和

图2 滑石在高温高压的电导率

Tlc, 滑石; GYK11, Guo 等(2011); ZXGX01, Zhu 等(2001); WK13, Wang 和 Karato(2013)

Wang和Karato(2013)实验结果更加可靠。

滑石矿物的定向排列会造成显著的电导率各向异性(近一个数量级), 沿垂直于叶理方向的电导率最低, 而沿着线理方向的电导率最高(Guo等, 2011). 滑石在其稳定域内的电导率各向异性明显强于蛇纹石, 并且整体的电导率低于蛇纹石(Guo等, 2011). 相对于少量水(~0.01wt.%)对名义上不含水矿物电导率的巨大影响, 如: 橄榄石(Yoshino等, 2006; Poe等, 2010)和斜方辉石(Yang等, 2012), 滑石中的大量结构水(~5wt.%)并没有显著提升滑石的电导率. 具有177 ppm水含量的橄榄石(Yoshino等, 2006), 其电导率甚至比滑石的电导率还要高. 因此, 可以推定滑石(以及蛇纹石)中的绝大部分氢并不能自由迁移, 而是束缚在晶格位置上.

3.3 水镁石的电导率

水镁石为具有层状结构的含水矿物中结构和成分最简单的矿物. 因此, 要了解含水矿物的导电机理, 水镁石是最理想的对象.

Fuji-ta等(2007)报道了1GPa下水镁石在密闭体系内的电导率, 他们发现水镁石在脱水后, 全岩电导率明显增大, 并且脱水前后电导率与温度的函数关系明显不一样. 当温度低于700K时, 电导率与温度的

关系满足阿伦尼乌斯方程, 而当温度高于700K时, 不再满足. Fuji-ta等(2007)在实验中使用了蓝宝石作为样品仓来密封水, 由于蓝宝石的硬度非常大, 样品真实的压强远低于预期. 根据相图推算的实验中样品的实际压强在脱水时(70K)可能远低于0.5GPa. 水镁石的电导率在压强低于10GPa时与压强有明显的正相关性(参见第5和第6节的讨论), 因此Fuji-ta的数据反映的是水镁石在低压下的电导率. Guo和Yoshino(2014)报道了压强对水镁石单晶电导率的影响. 他们的研究表明: (1) 在相同的温压条件下, 沿着c轴方向水镁石的电导率要比垂直于c轴方向的电导率低半个数量级; (2) 压强升高会显著提升水镁石的电导率, 然而压强对电导率的影响在11GPa时会有明显变弱, 从11~13GPa, 升压对电导率的提升几乎为零.

在相似的温压条件下, 不同作者的实验数据比较接近(图3), 但是考虑到压强对水镁石电导率的巨大影响(参见第5和第6节的讨论), 结果其实并不一致. 此外, 在Fuji-ta等(2007)的实验中, 他们直接将温度从室温提高到脱水温度, 而没有在脱水前的最高温度700K保持一段时间来去除样品以及装置中吸附的来自空气中的湿气. 因此图3中Fuji-ta等(2007)在脱水前的数据明显要偏高. 相对来说, Gasc等(2011)与Guo和Yoshino(2014)的结果在低温区的绝对值相似, 但是前者的活化焓数据要比后者的高0.1~0.2eV.

图3 水镁石在高温高压下的电导率

Poly, 多晶; GY14, Guo 和 Yoshino(2014); FYMI07, Fuji-ta 等(2007); GBBM11, Gasc 等(2011)

3.4 DHMS 矿物的电导率

DHMS矿物为俯冲带内重要的含水矿物, 最近报道的phase H(化学式: MgSiO_4H_2)的稳定压强区间可以达到60GPa(Nishi等, 2014; Ohtani等, 2014), 也就是说, 水潜在地可以由phase H携带进入到下地幔约1800km的深度.

到目前为止, 只有Guo和Yoshino(2013)用Kawai型多面砧压机分别测试了phase A在10GPa、super hydrous phase B在18GPa以及phase D在22GPa下的电导率(图4). 他们首先在密闭条件下合成相应的DHMS样品, 然后在相同的温压下, 在开放体系内再次烧结样品来去除样品中的自由水, 这样的预处理最大限度地减小了样品中的自由水对电导率测试的影响. 测试实验发现, 当测试温度低于800K时, $\log \sigma$ 与 $1/T$ 为很好的线性关系, 当温度高于800K时电导率就会突然升高, 他们的解释为样品可能与MgO样品仓反应而脱水从而提高了样品的电导率, 因此他们的实验温度上限设定为775K. 他们的实验结果表明: (1) phase A、super hydrous phase B以及phase D的电导率与温度满足阿伦尼乌斯方程, phase A、super hydrous phase B以及phase D的活化焓分别为0.77、0.83和0.75eV; (2) 更高压相的矿物具有更高的电导率: $\sigma_{\text{phase D}} > \sigma_{\text{super hydrous phase B}} > \sigma_{\text{phase A}}$, 在相同的温度下 phase D以及super hydrous phase B的电导率比phase A的电导率分别高2和1个量级. Guo和Yoshino(2013)认

图4 Phase A、Super hydrous phase B 和 phase D 含水矿物的电导率与温度关系

(修改自 Guo 和 Yoshino, 2013)

为 O...O 距离(相邻的两个氧原子的距离)可能与 DHMS相矿物的电导率直接相关. DHMS相的 O...O 越短, 氢从捐赠体 OH^- 跃迁至相邻的受体 O^{2-} 所需克服的势能就越低. 因而对于 O...O 距离最短的 phase D, 氢传导最容易.

4 脱水对含水矿物电导率的影响

当温压条件超过含水矿物的稳定域时, 含水矿物会发生脱水反应而释放出自由水, 这些自由水会溶解一定量的导电离子, 如: K^+ 、 Na^+ 、 H^+ 和 Mg^{2+} 等, 这些离子在水中有较强的迁移速率, 从而极大的提高全岩的电导率. 最有代表性的研究是 Gasc 等(2011)对水镁石脱水前后的电导率实验研究. 当水镁石脱水后全岩的电导率会增高6~7个数量级. 在颗粒边界水存在的情况下, 活化焓只有0.11eV; 若体系内没有边界水, 活化焓则高达1.1eV.

在高温高压下原位监测含水矿物电导率的变化是界定含水矿物稳定域的手段之一(Fuji-ta等, 2007; Gasc等, 2011). 然而, 电导率的变化所指示的含水矿物的脱水条件(主要指温度)往往与传统的相变实验所得出的结果不一致. 例如: Guo等(2011)通过电导率实验发现, 蛇纹石在3GPa下, 当温度达到900K时, 电导率就会出现突变(标志着脱水反应的出现), 然而相变实验(Ulmer和Trommsdorff, 1995)所界定的脱水温度在980K左右. 对于水镁石来说, 电导率测定方法所标定的脱水温度(803 K, 2GPa, Gasc等, 2011)更是比相变实验方法所界定的脱水温度(约1273K, Schramke等, 1982)低450K. 造成这一矛盾的原因可能为含水矿物在接近脱水温度时只是发生了部分脱水, 而非完全脱水. 以水镁石为例, 由于电导率对水的高灵敏度, 电导率突变可能标志着氢从含水矿物的晶体结构中逃逸(部分脱水), 形成具有高浓度晶格缺陷的 $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{O}_{x/2}\text{D}_{x/2}$ (D为Schottky-Frenkel缺陷对, $x < 2$). 然而, 部分脱水形成的这一结构仍保留着水镁石的三方晶系结构, 直到水基本从晶体中全部脱离, 才会转变成MgO立方结构. 对部分脱水后的样品进行X射线粉晶衍射研究表明, 并没有MgO峰生成. 传统的相变实验研究所标定的稳定域只是含水矿物完全脱水前后的温压区间. 目前还没有原位红外光谱研究直接支持含水矿物的部分脱水现象, 然

而电导率原位监测却支持这一看法。

当含水矿物脱水后, 水会沿着颗粒边界运移, 并直接反应在阻抗谱的变化上. Guo和Yoshino(2013)展示了如何用阻抗谱来识别自由水的存在. Super hydrous phase B被第一次加热至600K时的阻抗谱为一个压扁的半圆(图5a), 其可分解为两个部分重叠的半圆, 并用两个并联的R-C电路所组成的串联电路进行数据拟合. 而当样品被加热到800K时, 样品会产生部分脱水, 这时阻抗谱变为一个完美的半圆形(图5b). 阻抗谱的细节给出一个重要的信息: 自由水在样品里形成一个联通相, 这时有有效电路变为两个并联的R-C电路所组成的并联电路. 由于带电离子在水中的高扩散能力, 流体相的信号就完全覆盖矿物颗粒内部的电信号. 当实验温度降到600K时, 流体相组成的连通网络仍然存在, 这时阻抗谱保持完美的半圆形态, 但是所测的电阻相比先前加热过程中、在600K时的值已经降低了一个数量级以上(图5c).

图5 含水矿物部分脱水时阻抗谱的特征变化
(来自Guo和Yoshino, 2013)

中、在600K时的值已经降低了一个数量级以上(图5c).

对含水矿物而言, 无论是部分脱水还是完全脱水, 都会改变整个体系内的水活度, 从而提高全岩的电导率. 含水矿物在脱水前后的电导率实验研究还存在较大的技术困难, 因为很难找到一种样品仓材料: 即具有电绝缘性又可以封存住水, 在高温高压下又不与含水矿物发生反应. 先前的实验研究大部分是在一个开放体系下完成的, 在样品脱水后所测定的电导率会随时间而连续变化, 因为所用的实验装置无法封存住水. 到目前为止, 只有Fuji-ta等(2007)的实验装置接近于密闭体系, 但是由于使用的了超硬材料蓝宝石, 他们无法获得准确的压强(样品的压强远低于理论值). 若在密闭条件下测定样品脱水后的稳态电导率, 还需要考虑很多的影响因素, 例如流体在实验条件下的状态对电导率的影响、可能的孔隙压强对电导率的影响、流体成分对电导率的影响等, 在这些方向的研究目前还很缺乏.

5 含水矿物的导电机制

根据含水矿物的化学成分的不同, 含水矿物的导电机制也不尽相同. 当含水矿物不含铁时(如纯净的水镁石), 其导电机制主要为氢传导机制; 当含水矿物含铁时, 其导电机制分为氢传导以及小极化子导电两种. 含水矿物多为层状硅酸盐矿物, 其最简单的结构原型为水镁石. 为了从原子尺度来了解含水矿物具体的导电过程, 下面以水镁石为例进行详细探讨.

水镁石的晶体结构为三方晶系(图6), 其空间群属于 $P\bar{3}m1$, 其结构主要特征为: (1) $[MgO_6]$ 八面体层沿 c 轴堆积; (2) OH偶极子平行 c 轴定向排列; (3) 氢质子与其最近的三个质子之间存在着排斥力. 在常温下, 水镁石中的羟基质子被紧紧地束缚在氧离子的电子云内, 因为氧离子的离子半径为 $1.33 \times 10^{-10} \sim 1.40 \times 10^{-10} m$ (Freund和Wengeler, 1980), 而O-H的距离为 $0.958 \times 10^{-10} m$ (Catti等, 1995), 也就是说在常温下其为绝缘体. 然而, 当温度升高到某一值时(如600K), 羟基质子可以通过以下反应达到热激活状态:

HOH为羟基晶格位置的过量的氢, O^{2-} 表示在羟基位置上逃逸一个氢而形成的一个缺陷(在化学式上

图6 水镁石的晶体结构

$P\bar{3}m1$ 结构的透视图, 质子处于 $2d$ 位置($1/3, 2/3, Z_H$). 其中向下的质子被三个向上的质子所围绕

为 O^{2-}). 在外加一个电场的作用下, 过量的氢有一定的机率从晶格位置上逃逸, 而移动到相邻的羟基位置上:

相应的, 式(1)中的具有氢缺陷的位置(O^{2-})有一定的机率从相邻的羟基中捕获一个氢:

反应(3)是一种氢键类型的氢交换过程. 反应(3)中的氢缺陷包括两种类型: 一种是由反应(1)热激活所形成的, 也就是内在机制; 当晶体内存在杂质, 如有少量的三价离子取代 Mg^{2+} , 为了达到电中性, 部分羟基位置丢失氢, 这就是外在成因的氢缺陷. 氢传导过程最有可能受反应(2)和(3)共同控制.

Guo 等 (2013, 2014) 在高温高压下测量了 $Mg(OH)_2$ 的电导率以及氢在 $Mg(OH)_2$ 中的扩散速率, 有了电导率以及氢扩散速率, 就可以用 Nernst-Einstein 方程来估算在高温高压下参于导电的氢的浓度 (Guo 和 Yoshino, 2014). 图 7 展示了在 950K 时 $Mg(OH)_2$ 中自由氢的浓度与压强的关系. 在低压下 (3.7GPa), 自由氢的浓度为 2.3~2.5%, 而在 13GPa 时, 自由氢的浓度达到 30.1~33%. 也就是说, 在高温高压下, 并非所有的氢都参于导电过程, 大部分的氢稳定存在于正常的晶格位置上, 这也解释了为什么不同的含水矿物的电导率与水含量之间没有明确的关系. 而对于名义上不含水矿物而言(如瓦兹利石), 少量的水通过氢传导机制可以极大的提高全岩的电导

率, 因为这些氢都是由缺陷引起的, 并不能稳定存在于晶格位置上.

部分含水矿物只在较低的温度、压强下稳定存在. 例如在 3GPa 时, 蛇纹石的脱水温度约为 950K, 在此温度下, 其主要的导电机制为氢传导机制, 小极化子导电机制对样品电导率的贡献可能很小. 图 8 展示了含铁($X_{FeO}=7.3wt. \%$)和基本不含铁($X_{FeO}=0.1wt. \%$)蛇纹石的电导率. 在 900K 以下, 它们的电导率基本

图7 在 950K 下水镁石中可自由移动的氢与正常晶格中的氢的百分比(自由氢, A_w)与压强的关系

黑色方块为沿 c 轴方向, 空心三角为垂直 c 轴方向. 图来自 Guo 和 Yoshino(2014)

图8 含铁及不含铁蛇纹石样品在高温高压下的电导率 GYK11, Guo 等(2011). 符号上的竖线段为误差值. poly, 多晶样品

一致, 说明样品电导率与铁含量无关. 然而, 对于 phase D 和 super hydrous phase B 等高压相的含水矿物而言, 其可以在 1500K 稳定存在, 因而, 若其化学式内含有一定量的铁时, 小极化子导电机制在高温下 (如 1500K) 一定是不可忽视的.

6 压强对含水矿物电导率的影响

对于含水矿物和名义上不含水矿物来言, 电导率与温度、压强的关系都满足:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta U + P\Delta V}{kT}\right), \quad (2)$$

式中, ΔU 为活化能, ΔV 为活化体积, P 为压强. 然而, 这两类矿物的导电机制完全不同, 压强对其电导率的影响也完全不同. Xu 等 (2000) 测试了压强对不含水的橄榄石多晶 ($\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$) 电导率的影响, 他们发现活化体积为 $(0.6 \pm 0.6) \text{cm}^3/\text{mole}$, 也就是说随着压强的增高, 样品的电导率是降低的. Xu 等认为高压会造成晶格的扭曲变形, 阻碍了小极化子的运移而使样品的电导率降低. 但总体来说压强对 NAMs 电导率的影响比较小, 所以大多数电导率-深度剖面的计算都忽略了压强的影响 (Huang 等, 2005; Yoshino 等, 2008). 到目前为止, 只有 Guo 和 Yoshino (2014) 测量了压强对含水矿物 (水镁石) 电导率的影响. 图 9 为水镁石单晶沿垂直和平行 c 轴的电导率与温度和压强的关系. 当压强从 3.7 GPa 提高到 13 GPa 时, 水镁石的电导率提高了两个数量级. 然而压强的影响在 11 GPa 时有明显的变化: 11 GPa 以前, 压强对电导率的影响很大, 活化体积为 $(-2.58 \pm 0.1) \text{cm}^3/\text{mole}$ (沿 c 轴方向) 和 $(-2.11 \pm 0.14) \text{cm}^3/\text{mole}$ (沿垂直于 c 轴方向); 11 GPa 以后, 压强对电导率的影响变得很微弱, 活化体积为 $(-0.64 \pm 0.08) \text{cm}^3/\text{mole}$ (沿 c 轴方向) 和 $(-0.64 \pm 0.08) \text{cm}^3/\text{mole}$ (沿垂直于 c 轴方向).

压强对水镁石电导率的影响与水镁石晶体内原子之间的相互作用在不同压强下具有明显不同特征有很大关系. 中子衍射实验 (Parise 等, 1994; Catti 等, 1995) 表明: 在高压下氢原子 (H_1) 会逐渐偏离三重对称轴, 克服很低的倾斜能 (0.01eV , Matsushita, 2001) 就可以从 $6i$ 位置偏移到 H_1' 的位置, 从而更接近相邻层最近的氧原子 (O'). 氢从 H_1' 跳跃到 H_2' 位置的先决条件是在 O' 的位置上的氢原子 (H_2') 形成空位缺陷

图 9 压强对水镁石单晶电导率的影响

(a) 沿 c 轴方向; (b) 垂直 c 轴方向. GY14, Guo 和 Yoshino (2014)

(图 10). 当压强增大时, 层间的压缩极大地缩短了 $\text{O} \cdots \text{O}$ 之间的距离, 降低了氢跳跃所需克服的势能垒 (Martens 和 Freund, 1976), 也就是说随着压强的提升, 氢跳跃变的更容易. 因此, 当最初提升体系的压强时, 水镁石的电导率增大. 水镁石的红外光谱研究 (Shinoda 等, 2002) 表明, 在 3 GPa 和 493 K 以上, 会出现一个宽广的吸收波段, 说明在高温高压下, 层间氢传导会明显加强. 然而当压强达到 10 GPa 时, 水镁石层间的压缩会达到一个相对平衡的状态 (c/a 变化速率明显变小), 在 10 GPa 以上, 晶体的压缩变为各向同性. Nagai 等 (2000) 研究表明, 在 10 GPa 以上, $[\text{MgO}_6]$ 的压缩机制会取代层间的压缩机制. 此外, 压强对氢在水镁石中扩散速率的影响 (Guo 等, 2013) 与压强对水镁石电导率的影响几乎一致, 说明压强对氢扩散以及氢传导都有相同的影响.

压强对含水层状硅酸盐矿物 (如蛇纹石、滑石和 DHMS 矿物等) 电导率的影响可能远没有对水镁石电导率的影响那么大. 因为对于水镁石来说, 两个面对面存在的氢层使氢交换变得容易很多; 而对于其他

图 10 水镁石晶胞(110)截面

2d 和 6i 为 Wyckoff 位置. 当氢倾斜至 H_1 时, 氢的跳跃距离最短. $d_{O...O'}$ 为相邻层间氧的距离. 修改自 Noguchi 和 Shinoda(2010)

的层状含水硅酸盐矿物来说, 含-OH群的特定层面对的是一个不含氢的硅酸盐层, 从而阻止了氢沿着近 c 轴的转移, 氢可能更多的是沿着垂直 c 轴的方向进行转移(在含氢层内转移). 含水层状硅酸盐矿物沿着垂直 c 轴方向(即沿八面体层方向)的压缩率远低于沿着 c 轴方向的压缩率(如叶蛇纹石, Capitani 和 Stixrude, 2012), 因此, 沿着垂直 c 轴方向的 $O \cdots O'$ 距离并不会随着压强的升高而显著减少, 因而, 可以推断压强对含水层状硅酸盐矿物电导率的影响并不明显. 对于含水层状硅酸盐矿物多晶样品来说, 在高压下由于含氢八面体和四面体层的扭曲变形, 可能反而会阻止氢的转移而使样品的电导率降低, 这一点与压强对橄榄石电导率的影响相似. 这需要进一步的相关实验研究来证实.

7 应用实例: 俯冲带一维深度-电导率剖面

含水矿物为俯冲带内的重要矿物, 根据 Ohtani 等(2004)的俯冲板块的成分模型, 含水矿物的含量在过渡带深度可以达到 19vol%, 而且含水矿物的电导率与名义上不含水矿物的电导率要高(Guo 和 Yoshino, 2013). 因此, 含水矿物对俯冲带电性剖面的影响不容忽视.

Ichiki 等(2001)报道了中国东北地区下方的一维电导率-深度剖面, 他们发现过渡带底部的电导率明显比其他圈层的电导率要高(图11), 这样的高导层的

起因成为大家关注的热点. 大量的地震资料已经证明太平洋板块滞留在中国东北以及菲律宾海之下的过渡带底部(Fukao等, 2001; Huang和Zhao, 2006). 那么, 过渡带内的高导层是否与滞留的太平洋板块有关呢? 这就需要用电导率实验数据来建立一个俯冲带的电导率-深度模型来约束过渡带内的高导成因. 现在含水矿物及其他名义上不含水矿物的电导率的实验数据比较完备, 而且俯冲大洋板块的热结构以及其主体圈层(二辉橄榄岩层)的成分模型都比较清楚, 因此, 建立一个俯冲带内典型的一维电导率-深度结构模型成为可能.

Guo和Yoshino(2013)根据现有的俯冲带内矿物的电导率数据、Peacock(1990)的地温数据以及Ohtani等的成分模型(2004)首次计算了冷俯冲带的电导率-深度剖面. 图11对比了基于实验数据的冷俯冲带的深渡-电导率一维剖面与基于MT资料的中国东北、菲律宾海以及全球平均值的电导率-深度剖面. 然而, 在过渡带内无论是Hashin-Shtrikman的下边界还是上边界给出的电导率结果都远低于地球物理观测的数据. 这说明在中国东北及菲律宾海之下过渡带里出现的高导异常无法用“干燥的”(不含流体相)冷俯冲板块来解释. 这里需要指出, 用典型的冷俯冲带温度数据无法代表中国东北之下的俯冲板块的地温. 因为太平洋板块在过渡带深度的俯冲由高角度的俯冲变为近水平的滞留, 冷俯冲板块长期滞留会被热的围岩加热. 地震观测资料表明(Zhao等, 2009)太平洋俯冲板块在东北亚之下滞留长达100~140Myr, 在如此长的地质史期, 滞留板块内的含水矿物可能持续发生部分脱水, 从而大大提高全岩的电导率. 水从滞留板块释放后, 在浮力驱动下通过渗透及扩散机制到达过渡带的顶部并引起上地幔的部分熔融(Litasov和Ohtani, 2002). 这与Zhao等(2009)提出的大地幔契模型一致, 可以很好的解释出现在东北亚的板内火山活动. Pearson等(2014)最近发现了在金刚石内的林伍德石包裹体的含水量达到1.5wt.%, 这是过渡带含水的直接证据, 基本终结了过渡带是否富水的长期争论(Huang等, 2005; Yoshino等, 2008; Green等, 2010). 过渡带在地球长期的演化过程中仍能保持富水环境, 与俯冲板块通过脱水作用不断进入过渡带内主要矿物的晶体结构中有直接关系. 因为, 即便地球本身含有大量的氢元素, 在地球长期的冷却过程中, 各种组

图 11 冷俯冲带电导率-深度-维剖面与大地电磁测深资料的对比
(来自 Guo 和 Yoshino, 2013)

分经过重力分异作用形成地球的各个圈层结构时,大量的水就已经以结构水的形式存储在了过渡带的主要矿物内,过渡带内的水也会经过去气脱水作用而到达地表和大气圈而渐渐贫水。现今过渡带内的富水环境反映的是俯冲板块携水进入过渡带和过渡带去气脱水作用动态平衡的结果。因此,俯冲板块在过渡带内的脱水模型也很好的解释了过渡带的富水环境,以及在过渡带内出现的深源地震。

8 结论与展望

近十多年来,高温高压电导率实验研究主要集中在壳幔主体矿物上,对于含量相对较少的含水矿物的研究还不足,中国在这一方向的研究更是少之又少,明显落后。总结以往的实验研究,主要存在以下方面的不足:

(1) 不同团队报道的实验数据往往差别很大,可

能与实验温压条件的选择、样品仓的选择以及实验起始样品的预处理不同有很大的关系;

(2) 对含水矿物导电机制的理解仍然不足,无法定量给出电导率与氢浓度之间的关系;

(3) 不同学科之间的联系较差,合理解释地学中的一些疑难问题需要综合考虑岩石学、矿物学、地球化学以及地球物理等学科的证据。

今后对含水矿物的电导率实验研究中,应首先厘清不同团队存在数据差异的原因,例如测试使用不同绝缘材料、相同样品的电导率;其次,完善含水矿物的电导率数据库,到目前为止,仍然有大量的、重要的含水矿物的电性资料为空白,如硬柱石、多硅白云母、绿泥石和角闪石等;再次,开展压强对含水层状硅酸盐矿物电导率影响的实验研究,进一步理解含水矿物的导电机制;结合红外光谱与金刚石对顶砧技术,原位检测可能存在的含水矿物的部分脱水现象;最后,测试在密闭条件下自由水+含水矿

物+名义上不含水矿物体系的电导率, 这可以进一步约束过渡带的高导成因, 并进一步理解水在含水矿物及名义上不含水矿物之间的分配关系.

致谢 感谢两位匿名审稿人对本文的富有建设性的意见.

参考文献

- 杨晓志. 2014. 电导岩石学: 原理、方法和进展. 中国科学: 地球科学, 44: 1884–1990
- 朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 白武明, 许祖鸣. 2000. 高温高压下蛇纹石电学性质的阻抗谱分析. 中国科学D辑: 地球科学, 30: 634–641
- Capitani G C, Stixrude L. 2012. A first-principle investigation of antigorite up to 30 GPa: Structure behavior under compression. *Am Mineral*, 97: 1177–1186
- Catti M, Ferraris G, Hull S, Pavese A. 1995. Static compression and H disorder in brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, to 11 GPa: A powder Neutron diffraction study. *Phys Chem Miner*, 22: 200–206
- Freund F, Wengeler H. 1980. Proton conductivity of simple ionic hydroxides. Part I: The proton conductivities of $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. *BerBunsenges Phys Chem*, 84: 866–873
- Fuji-ta K, Katsura T, Matsuzaki T, Ichiki M. 2007. Electrical conductivity measurements of brucite under crustal pressure and temperature conditions. *Earth Planets Space*, 59: 645–648
- Fukao Y, Widiyantoro S, Obayashi M. 2001. Stagnant slabs in the upper and lower mantle transition region. *Rev Geophys*, 39: 291–323
- Gasc J, Brunet R, Bagdassarov N, Morales-Flórez V. 2011. Electrical conductivity of polycrystalline $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at 2 GPa: Effect of grain boundary hydration-dehydration. *Phys Chem Miner*, 38: 543–556
- Green II H W, Chen W, Brudzinski M R. 2010. Seismic evidence of negligible water carried below 400-km depth in subducting lithosphere. *Nature*, 467: 828–831
- Guo X, Yoshino T, Katayama I. 2011. Electrical conductivity anisotropy of deformed talc rocks and serpentinites at 3 GPa. *Phys Earth Planet Inter*, 188: 69–81
- Guo X, Yoshino T, Okuchi T, Tomioka N. 2013. H-D interdiffusion in brucite at pressures up to 15 GPa. *Am Mineral*, 98: 1919–1929
- Guo X, Yoshino T. 2013. Electrical conductivity of dense hydrous magnesium silicates with implication for conductivity in the stagnant slab. *Earth Planet Sci Lett*, 369–370: 239–247
- Guo X, Yoshino T. 2014. Pressure-induced enhancement of proton conduction in brucite. *Geophys Res Lett*, 41: 813–819
- Hinze E, Will G, Cemic L. 1981. Electrical conductivity measurements on synthetic olivines and on olivine, enstatite and diopside from Dreiser Weiher, Eifel (Germany) under defined thermodynamic activities as a function of temperature and pressure. *Phys Earth Planet Inter*, 25: 245–254
- Huang J, Zhao D. 2006. High-resolution mantle tomography of China and surrounding regions. *J Geophys Res*, 111: B09305, doi: 10.1029/2005JB004066
- Huang X, Xu Y, Karato S. 2005. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, 434: 746–749
- Ichiki M, Uyeshima M, Utada H. 2001. Upper mantle conductivity structure of the back-arc region beneath northeastern China. *Geophys Res Lett*, 28: 3773–3776
- Karato S. 1990. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*, 347: 273–274
- Katayama I, Hirauchi K, Michibayashi K, Ando J. 2009. Trench-parallel anisotropy produced by serpentine deformation in the hydrated mantle wedge. *Nature*, 461: 1114–1117
- Katsura T, Sato K, Ito E. 1998. Electrical conductivity of silicate perovskite at lower-mantle conditions. *Nature*, 395: 493–495
- Kawano S, Yoshino T, Katayama I. 2012. Electrical conductivity of magnetite-bearing serpentinite during shear deformation. *Geophys Res Lett*, 39: L20313, doi: 10.1029/2012GL053652
- Kurtz R D, DeLaurier J M, Gupta J C. 1986. A magnetotelluric sounding across Vancouver Island detects the subducting Juan de Fuca plate. *Nature*, 321: 596–599
- Litasov K D, Ohtani E. 2002. Phase relations and melt compositions in CMAS- pyrolite- H_2O systems up to 25 GPa. *Phys Earth Planet Inter*, 134: 105–127
- Martens R, Freund F. 1976. The potential energy curve of the proton and dissociation energy of the OH^{-1} ion in $\text{Mg}(\text{OH})_2$. *Phys Status Solidi A-Appl Mat*, 37: 97–104
- Matsushita E. 2001. Tunneling mechanism on proton conduction in perovskite oxides. *Solid State Ion*, 145: 445–450
- Meade C, Jeanloz R. 1991. Deep-focus earthquakes and recycling of water into the Earth's mantle. *Science*, 252: 68–72
- Mei S, Kohlstedt D L. 2000. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 1. Diffusion creep regime. *J Geophys Res*, 105: 21457–21469
- Nagai T, Hattori T, Yamanaka T. 2000. Compression mechanism of brucite: An investigation by structural refinement under pressure. *Am Mineral*, 85: 760–764
- Nishi M, Irifune T, Tsuchiya J, Tange Y, Nishihara Y, Fujino K, Higo Y. 2014. Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle. *Nat Geosci*, 7: 224–227
- Nishihara Y, Shinmei T, Karato S. 2006. Grain-growth kinetics in wadsleyite: Effects of chemical environment. *Phys Earth Planet Inter*, 154: 30–43
- Noguchi N, Shinoda K. 2010. Proton migration in portlandite inferred from activation energy of self-diffusion and potential energy curve of OH bond. *Phys Chem Minerals*, 37: 361–370
- Ohtani E, Amaike Y, Kamada S, Sakamaki T, Hirao N. 2014. Stability of hydrous phase $\text{H MgSiO}_4\text{H}_2$ under lower mantle

- conditions. *Geophys Res Lett*, 41, doi: 10.1002/2014GL061690
- Ohtani E, Litasov K, Hosoya T, Kubo T, Kondo T. 2004. Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone. *Phys Earth Planet Inter*, 143–144: 255–269
- Parise J, Leinenweber K, Weidner D, Tan K. 1994. Pressure-induced H bonding: Neutron diffraction study of brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to 9.3 GPa. *Am Mineral*, 79: 193–196
- Pawley A R, Holloway J R. 1993. Water sources for subduction zone volcanism: new experimental constraints. *Science*, 260: 664–667
- Peacock S M. 1990. Fluid processes in subduction zone. *Science*, 248: 329–337
- Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison M T, Matveev S, Mather K, Silversmit G, Schmitz S, Vekemans B, Vincze L. 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507: 221–224
- Poe B T, Romano C, Nestola F, Smyth J R. 2010. Electrical conductivity anisotropy of dry and hydrous olivine at 8 GPa. *Phys Earth Planet Inter*, 181: 103–111
- Reynard B, Mibe K, Van de Moortele B. 2011. Electrical conductivity of the serpentinised mantle and fluid flow in subduction zones. *Earth Planet Sci Lett*, 307: 387–394
- Schramke J A, Kerrick D M, Blencoe J G. 1982. Experimental determination of the brucite=periclase+water equilibrium with a new volumetric technique. *Am Mineral*, 67: 269–276
- Shinoda K, Yamakata M, Nanba T, Kimura H, Moriwaki T, Kondo Y, Kawamoto T, Niimi N, Miyoshi N, Aikawa N. 2002. High-pressure phase transition and behavior of protons in brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$: A high-pressure-temperature study using IR synchrotron radiation. *Phys Chem Miner*, 29: 396–402
- Ulmer P, Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 268: 858–861
- Wanamaker P E, Caldwell T G, Jiracek G R, Maris V, Hill G J, Ogawa Y, Bibby H M, Bennie S L, Heise W. 2009. Fluid and deformation regime of an advancing subduction system at Marlborough, New Zealand. *Nature*, 460: 733–737
- Wang D, Karato S. 2013. Electrical conductivity of talc aggregates at 0.5 GPa: Influence of dehydration. *Phys Chem Minerals*, 40: 11–17
- Winkler K W, Nur A. 1982. Seismic attenuation: Effects of pore fluids and frictional-sliding. *Geophysics*, 47: 1–15
- Xu Y, Shankland T J, Duba A G. 2000. Pressure effect on electrical conductivity of mantle olivine. *Phys Earth Planet Inter*, 118: 149–161
- Yang X, Keppler H, McCammon C, Ni H. 2012. Electrical conductivity of orthopyroxene and plagioclase in the lower crust. *Contrib Mineral Petrol*, 163: 33–48
- Yoshino T, Manthilake G, Matsuzaki T, Katsura T. 2008. Dry mantle transition zone inferred from the conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, 451: 326–329
- Yoshino T, Matsuzaki T, Yamashita S, Katsura T. 2006. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature*, 443: 973–976
- Yoshino T. 2010. Laboratory electrical conductivity measurements of mantle minerals. *Surv Geophys*, 31: 163–206
- Zhao D, Tian Y, Lei J, Liu L, Zheng S. 2009. Seismic image and origin of the Changbai intraplate volcano in East Asia: Role of big mantle wedge above the stagnant Pacific slab. *Phys Earth Planet Inter*, 173: 197–206
- Zhu M, Xie H, Guo J, Xu Z. 2001. An experimental study on electrical conductivity of talc at high temperature and high pressure. *Chin J Geophys*, 44: 427–434