2 Mogi K. Source location of elastic shocks in the fracturing process in rock (1). Bull Earthq Res Inst, 1968, 46: 1103~ 1125
3 Scholz C H. Microfracturing and the inelastic deformation of rock in compression. J Geophys Res, 1968, 73: 1417~ 1432
4 Scholz C H. Experimental study of the fracturing process in brittle rock. J Geophys Res, 1968, 73: 1447~ 1454
5 Lockner D. The role of acoustic emission in the study of rock fracture. Int J Rock Mech Min Sci, 1993, 30: 883~ 900
6 Lockner D A, Byerlee J D, Kuksenko V, et al. Observations of quasistatic fault growth from acoustic emissions. In: Fault Mechanics and Transport Properties of rocks. San Diego: Academic, 1992. 3~ 32
7 Kusunose K, Lei X, Nishizawa O, et al. Effect of grain size on fractal structure of acoustic emission hypocenter distribution in granitic rocks. Phys Earth planet Inter, 1991, 67: 194~ 199
8 雷兴林, 马 瑾, 楠瀬勤一郎, 等. 三轴压缩下粗晶花岗岩声发射三维分布及其分形特征. 地震地质, 1991, 13: 97~ 114
9 Satoh T, Nishizawa O. A high-speed, multy-channel waveform recording system for AE measurement. Bull Geol Survey Japan, 1997, 48: 439~ 446
10 Sundaram P, Goodman R, Wang C-Y. Precursory and coseismic water pressure variations in Stick-slip experiments. Geology, 1976, 4: 108~ 110
11 Rudnicki J W. Physical models of earthquake instability and precursory processes. Pure & Appl. Geophys, 1988, 126: 531~ 554
12 时振梁, 王 健, 张晓东. 中国地震活动性分区特征. 地震学报, 1995, 17: 20~ 24

(1998-09-17 收稿, 1998-12-18 收修改稿)

高温高压下蛇纹石电导率实验研究

朱茂旭 谢鸿森 郭 捷 张月明 许祖鸣
(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要 在1.0~ 3.0GPa, 300~ 870℃条件下测定了蛇纹石的电导率. 用阻抗谱分析了频率对电导率测定的影响, 并分析了蛇纹石脱水前后传导机制的变化. 实验表明, 蛇纹石脱水后电导率急剧增大, 通过这一机制在地球内部可形成高导层.

关键词 高温高压 蛇纹石 电导率 脱水作用

高温高压下对地球内部物质电导率的实验室测定可以获得地球内部物质的许多传导信息, 不仅能为野外大地电磁测量结果的解释提供重要依据, 也是建立地球内部温度剖面的重要依据之一. 此外, 电导率测量还能提供地球内部相态变化、流体和熔体的形成与分布, 以及氧化状态等信息[1]. 地球内部存在许多高导层(HCL), 根据地球内部物质电导率测定结果及有关地球化学和地球物理观测资料, 解释高导层产生的微观物理和化学机理; 也是探讨地球内部结构和组成的重要内容之一. 蛇纹石作为俯冲带的重要的含水矿物, 已进行了多方面的高温高压实验研究[2~ 4], 然而高温高压下电导率测定因多种困难, 一直是个棘手问题. 迄今为止, 蛇纹石的电导率的测定都是在较低的压力、温度及单频率下测定的[5, 6]. 本文在压力为1.0~ 3.0GPa, 温度为310~ 870℃, 频率为12~ 10^5Hz下测定了蛇纹石的电导率.

1 实验样品和方法

实验所用样品均采自于云南哀牢山造山带的蛇纹石. 其主要化学成分为(质量) SiO_2(33.06~ 41.30), Al_2O_3(0.44~ 0.86), Fe_2O_3(4.28~ 9.25), FeO(1.20~ 5.13), MgO(31.47~ 37.82), CaO(0.21~ 3.83), Na_2O(0.01~ 0.08), K_2O(0.01~ 0.12), H_2O^+ (11.36~ 13.07). 蛇纹石预先

磨成直径为 8 mm, 厚度为 2. 7~ 3. 34 mm 的圆片. 然后用丙酮清洗, 烘干. 整个样品组装好后在 80~ 100 ℃的温度下烘烤 6 h 以上, 以除去吸附水.

实验在 YJ-3000 吨压力机的紧装式六面顶设备上完成[7], 样品组装见图 1. 为避免外界吸附水和结晶水对实验体系的影响, 将作为传压介质的叶蜡石立方块(32 mm × 32 mm × 32 mm) 焙烧至 500 ℃, 绝缘用的叶蜡石管焙烧到 850 ℃以完全除去结晶水. 叶蜡石管长 32 mm, 外径 13. 5 mm, 内径 8 mm. 实验用电极直径为 5 mm 的铜柱, 引线为铜线. 压力误差为 ±0. 01 GPa; 温度用 $PtRh_{10}$-Pt 热电偶测定, 温度误差为 ±5 ℃, 热电偶紧靠近蛇纹石圆片. 组装时使电极截面积小于蛇纹石圆片的截面积以减少表面电流. 加热器为两层不锈钢片, 并接地以屏蔽外界电干扰. 实验采用恒压升温的方法, 升温速度为 15 ℃/ min. 每个温度点稳定足够常的时间(15~ 30 min) , 前后 5 min 所测定的模| Z| 的相对误差在 5% 以内, 可认为体系达到了平衡, 然后用 ZL5 型智能 LCR 测量仪同时测定模| Z| 和相角 θ. 测量点间隔 50~ 100 ℃不等, 当达到平衡后, 每个温度点从 12~ 10^5Hz 共测量均匀分布的 45 个不同频率点的模| Z| 和相角 θ, 然后计算实部 Zr= | Z| cosθ 和虚部 Zi= | Z| sinθ.

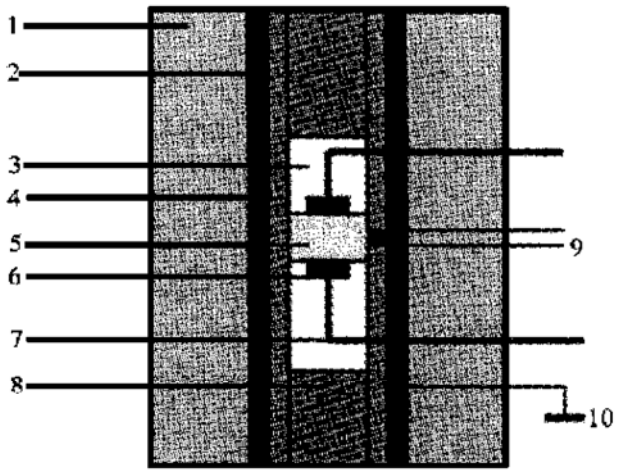


图 1　样品组装剖面图

1. 传压介质, 2. 加热器, 3. BN 粉末, 4. 焙烧到 850 ℃的叶蜡石绝缘管, 5. 样品, 6. 电极, 7. 引线, 8. 焙烧到 850 ℃的叶蜡石堵头, 9. 热电偶, 10. 接地线

2　实验结果

实验表明[8~10], 电导率测量对频率有很大的依赖性, 即频散效应, 这种效应是由极化作用和介电损失引起的. 鉴别这种效应的有效方法是阻抗谱法[10]. 根据阻抗谱等效电路原理[11], 在 Zr-Zi 阻抗谱图上可出现 1~ 3 个半圆弧, 频率从高到低(即实轴 Zr 从左到右) 分别代表体系中颗粒内部, 颗粒边缘和颗粒/ 电极体系 3 种传导机制, 这 3 种机制出现在不同的频率段. 而样品本身的电导特征主要由颗粒内部传导机制来反映. 我们的实验表明, 模| Z| 和相角 θ 对频率有明显的依赖关系, 图 2 为 2. 0GPa 时相角与频率的关系. 阻抗谱图分析表明, 1. 0GPa 出现一个圆弧, 2. 0 和 3. 0GPa 时出现 2 个或 3 个半圆弧. 图 3 为 2. 0GPa 时的阻抗谱图. 脱水前相角对频率的依赖性表现得尤为明显; 随着温度升高, 虚部最小点向左移动. 在温度较高时, 特别是蛇纹石脱水后, 这种依赖关系表现得不明显, 甚至消失(图 2) . 为了区分出样品本身的电导特征, 可以取相角最接近 0 的频率点的| Z| 和 θ 来计算电导率, 此处虚部最小, 即频散效应最小. 实验结果表明, 在不同压力和温度, 相角最接近 0 时的频率各不相同. 电导率 σ 的计算公式为 $\sigma = (d/s)(\cos\theta/|Z|)$, d/s 为样品的几何因子(d 为样品厚度, s 为电极截面积) . 实验表明, 在 1. 0~ 3. 0GPa 内, 脱水前几何因子变化小于 10%, 可忽略不计[9], 脱水后的几何因子大于 15%, 计算时以实验后测得的为准, Ln σ 的误差为 ±0. 1. 电导率用 Arrhenius 关系式拟合:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT),$$

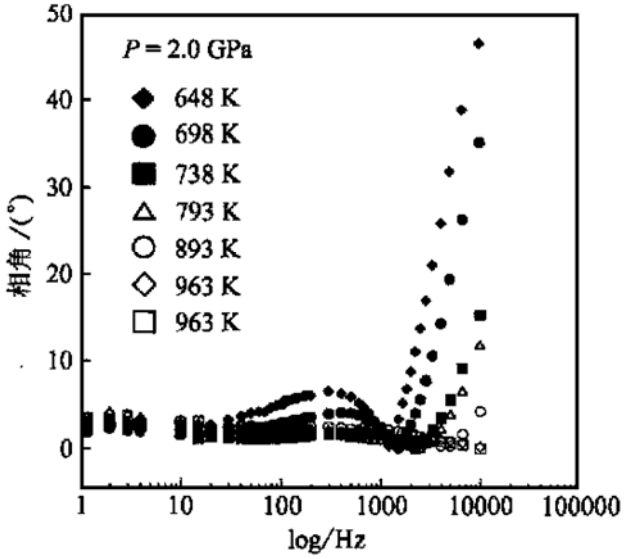


图 2　2. 0GPa, 648~ 963K 蛇纹石的相角与频率的关系(963K 的第 2 个数据点为相隔 1 h 测定)

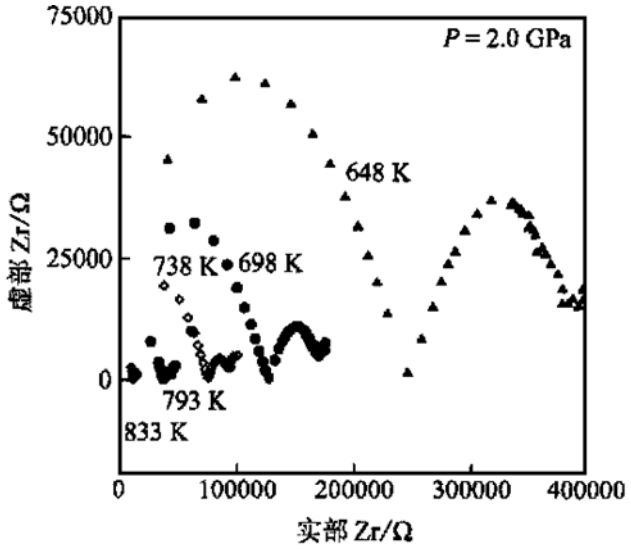


图 3　2. 0GPa, 648~ 833K 蛇纹石的实部 Zr-虚部 Zi 阻抗谱图

σ_0 为指前因子, T 为绝对温度, k 为 Bohzmann 常数, ΔE 为活化能. 图 4 为 1. 0~ 3. 0GPa 的 $\mathrm{Ln}\,\sigma$-$1/T$ 关系图. $\mathrm{Ln}\,\sigma$-$1/T$ 按照蛇纹石脱水前后分别拟合, 拟合参数见表 1. 在低温部分, 1. 0GPa下的电导率大于 2. 0GPa 和 3. 0GPa 下的电导率, 主要是由于 1. 0GPa 时蛇纹石部分连通的孔隙未闭合, 少量的孔隙流体对电导率起重要作用[6]; 实验表明[12, 13], 当压力大于 1. 0GPa 时, 矿物颗粒边缘孔隙才接近闭合. 2. 0GPa 以上孔隙闭合或成孤立液囊, 孔隙流体的作用减小, 电导率下降. 脱水前, 所有压力下的 ΔE 都较小, 表明以非本征电子传导为主. 2. 0~ 3. 0GPa 时, 随压力的增大, 晶胞参数减小, 有利于电子的传导, 因此 ΔE 减小, 电导率增大, 也证明了这一机制; 脱水后, 当压力大于 2. 0GPa 时, 压力对电导率的影响不大, ΔE 随压力增大而增大, 可能以非本征离子传导为主. 由此可见, 脱水前后蛇纹石中传导机制不同, 即 ΔE 不同, 因此, 在 $\mathrm{Ln}\,\sigma$-$1/T$ 图中分段拟合.

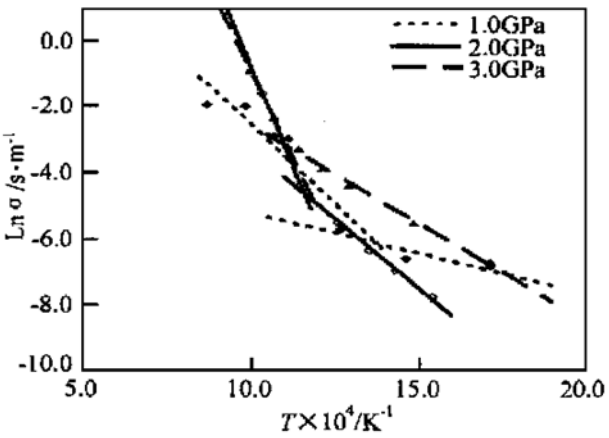


图 4　1. 0~ 3. 0Gpa 下蛇纹石的 $\mathrm{Ln}\,\sigma$-$1/T$ 关系图

表 1　1. 0~ 3. 0GPa 蛇纹石电导率的 Arrhenius 关系式拟合参数

P/ GPa	T/ ℃	$\mathrm{Ln}\,\sigma_0$	ΔE/ eV
1. 0	脱水前(310~ 515)	- 2. 81	0. 208
	脱水后(625~ 870)	7. 08	0. 828
2. 0	脱水前(375~ 600)	5. 01	0. 718
	脱水后(600~ 690)	23. 70	2. 103
3. 0	脱水前(310~ 600)	3. 29	0. 506
	脱水后(600~ 725)	20. 33	1. 826

蛇纹石因成分不同,其脱水温度变化较大[3]. 本次实验没有确定具体的脱水温度,根据电导率突变点估计,脱水温度在500~ 600℃之间.

从图4中可看出,所有压力下,脱水前后的直线斜率(即活化能)发生了显著的变化,表明脱水作用可能改变了蛇纹石中的传导机制.

3 讨论

近些年的一系列研究表明,电导率测量对频率的依赖性是一种普遍现象[8~ 10]. 有的文献报道高温高压下电导率测量与频率无关或影响不大[14],可能是由于测量频率范围有限或严重漏电造成的. 我们的实验验证了电导率对频率的依赖性,阻抗谱是鉴别这一依赖性并区别出体系中样品电导的有效方法. 以上事实说明,在把实验室电导率数据应用于野外资料解释时一定要考虑频率的影响,否则就可能得出错误的结论;另外,在评价前人实验数据时也要注意他们所使用的频率范围.

温度较低时,蛇纹石中载流子主要是通过颗粒内部和颗粒边缘传导,根据等效电路原理[11],这两种路径都相当于由 R(电阻)和 C(电容)组成的并联电路. 因此,有效电阻与频率密切相关. 当蛇纹石脱水后,自由水在矿物内部形成了高导性网络,有利于其它载流子,特别是离子在这些网络中传导;此外,在高温高压下,自由水本身处于超临界状态,电导率显著增大[15],在传导过程中,这些因素起主导作用,从而掩盖了颗粒内部和颗粒边缘传导机制,使电导率对频率的依赖性减小或消失. 本实验结果表明,在1~ 3.0GPa内,蛇纹石脱水后,电导率急剧增大,从而从实验上证明了矿物脱水可形成0.01~ 0.1s/m高导层的可能性. 因此,一些含水矿物在被俯冲板片带入下地壳或地幔中时,矿物的脱水作用可形成高导层. 野外调查发现[16,17],不同构造单元,不同地壳厚度和热流值,地壳中高导层出现在20~ 60km深度范围内;根据典型的显生宙大陆地壳地热梯度(20.37℃/km)和前寒武纪稳定大陆地壳地热梯度(12.7℃/km)估计,蛇纹石可在24~ 47km深度范围内脱水,此深度与地壳中高导层深度相吻合. 类似地,在其他一些高温(高压)变质地带,如陆内造山带,区域热变质带等,由于热作用可使一些含水矿物,如角闪石,云母等脱水形成高导层[18].

总之,(1)高温高压下电导率测定与频率密切相关,蛇纹石脱水后这一现象变得不明显甚至消失. (2)蛇纹石脱水前后的传导机制不同,脱水作用是传导机制变化的主要原因. (3)蛇纹石脱水使电导率大幅度增加,通过这一机制可形成地球内部的高导层.

致谢 周文戈,李玉文博士提供了蛇纹石样品,在数据处理过程中,J. Ross Mcadonald教授提出了许多有益的建议,在此一并表示感谢. 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号:49672099).

参 考 文 献

1 Sato H, Ida Y. Low frequency electrical impedance of partially molten gabbro: the effect of melt geometry on electrical properties. Tectonophysics, 1984, 107: 105~ 134

2 宋茂双,谢鸿森,郑海飞,等. 1~ 5GPa压力下蛇纹石脱水反应温度的确定——电导率方法. 科学通报,1996,41(5):430~ 433

3 Tatsumi Y. Migration of fluid phase and genesis of basalt magmas in subduction zone. J Geophys Res 1989, 94: 4697~ 4707

4 Ulmer P, Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science, 1995, 268: 858~ 861

5 Popp T, Kern H. Thermal dehydration reactions characterised by combined measurements of electrical conductivity and elastic wave ve-

locities. Earth Planet Sci lett, 1993, 120: 43~ 57
6 Stessky R M, Brace W F. Electrical conductivity of serpentinized rocks to 6 kilobar. J Geophys Res, 1973, 78(32): 7 614~ 7 621
7 Xu J A, Zhang Y M, Hou W, et al. measurements of ultrasonic wave velocities at high temperature and high pressure for window glass, pyrophllite, and kimberlite up to 1400 ℃and 5. 5GPa. Hi Temp-Hi Press, 1994, 26: 375~ 384
8 Roberts J J, Tyburczy J A. Frequency dependent electrical properties of minerals and partial-melts. Surv Geophys, 1994, 15: 239~ 262
9 Xu Y S, Poe B T, Shankland T J, et al. Electrical conductivity of olivine, wadslevite, and ringwoodite under upper-mantle conditions. Science, 1998, 280: 1415~ 1418
10 Roberts J J, Tyburczy J A. Frequency dependent electrical properties of polycrystalline olivine compacts. J Geophys Res, 1991, 98 (B10): 16205~ 16222
11 Macdonald J R, Johnson W B. Fundamentals of impedance spectroscopy. In: Macdonald J R (ed), Impedance Spectroscopy. New York: Wiley & Sons, 1987. 1~ 26
12 Christensen N I. Compressional wave velocities in possible mantle rocks to pressures of 30 kilobars. J Geophys Res, 1974, 79(2): 4407~ 4412
13 Zhou Wenge, Zhao Zhidan, Xie Hongsen, et al. Compressional wave velocities in some volcanic rocks at pressure up to 4. 5GPa. Journal of China University of Geosciences. 1998, 9(2): 159~ 164
14 高 平, 杨僻元, 李艳军. 秦岭-大别山壳幔岩石高温高压下的电性特征. 地质科学, 1998, 33(2): 195~ 203
15 郑海飞, 谢鸿森, 徐有生, 等. 0. 2~ 4. 18GPa 和 20~ 350 ℃下 H_2O 的电导率研究. 科学通报, 1997, 42(9): 897~ 902
16 Schilling F R, Partzsch G M, Brasse H, et al. Partial melting below the magmatic arc in the central Andes deduced from geoelectromagnetic field experiments and laboratory data. Phys Earth Planet Inter, 1997, 103: 17~ 31
17 Jones A G. Electrical conductivity of the continental lower crust. In: Fountain D M, Arculus R J, Kay R W, eds. Continental Lower Crust. Amsterdam: Elsevier, 1992. 81~ 143
18 顾芷娟, 郭才华, 李 彪, 等. 壳内低速高导层成因初步探讨. 中国科学(D辑), 1995, 25(1): 108~ 112

(1998-09-14 收稿, 1998-12-18 收修改稿)

贵州台江中寒武世具节珊瑚藻类化石的发现

杨瑞东 ④ 赵元龙 ④
(南京大学地球科学系, 南京 210093; ④贵州工业大学资源系, 贵阳 550002)

摘要 在贵州台江中寒武世凯里组中发现了目前最古老的具节珊瑚藻类化石 *Paraamphiroa siniansis* gen. et sp. nov.. 该化石产于泥岩和页岩中, 保存完好, 具有钙化藻体, 与其他以炭质薄膜形式保存的宏观藻类共生, 并与西伯利亚早寒武世碳酸盐岩钙质藻类和震旦系陡山沱组磷化红藻有明显区别, 鉴于以往报道的最古老具节珊瑚藻化石是白垩纪, 这一发现对钙质藻类的系统发生和演化的研究会有一定意义.

关键词 **贵州 中寒武世 珊瑚藻类**

贵州台江位于扬子区与江南区的过渡带上. 近年来, 赵元龙等人[1,2]在台江中寒武世凯里组中发现了凯里动物群, 随后陆续发现了大量的保存完好的宏观藻类化石, 这些藻类化石以构成目前世界上早古生代保存最好的宏观藻类植物群之一. 在凯里组第20和23层的泥岩和页岩中首次发现了具有钙质骨架的珊瑚藻类化石: *Paraamphiroa siniansis* gen. et sp. nov., 化石