

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛОВ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Т. Кацура, Т. Йошино, Г. Мантилаке, Т. Мацузаки

*Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, Misasa, 682-0193, Japan*

Сделан обзор последних данных по электропроводности основных минералов верхней мантии: оливина, вадслеита и рингвудита. Существуют три главных механизма электропроводности мантийных минералов: прыжковая, ионная и протонная проводимости. Носителями заряда являются электронная дырка в ионе железа, вакансия в структурной позиции магния и протон соответственно. Прыжковая проводимость — наиболее важный механизм для основных мантийных минералов. Ионная — становится основным механизмом при высоких температурах, так как обладает высокой энергией активации. Протонная проводимость, напротив имеет большое значение при относительно низких температурах, но может стать основным механизмом электропроводности и при высокой температуре, когда номинально безводные мантийные минералы содержат большое количество воды (0.1 мас.%).

*Электрическая проводимость, верхняя мантия, переходный слой, оливин, вадслеит, рингвудит.*

## ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE MAJOR UPPER MANTLE MINERALS

T. Katsura, T. Yoshino, G. Manthilake, and T. Matsuzaki

The electrical conductivity of the major upper mantle minerals, namely, olivine, wadsleyite, and ringwoodite, is reviewed in this paper. There are mainly three electrical conduction mechanisms for three upper mantle minerals, namely, hopping, ionic, and proton conduction. The charge carriers for these conduction mechanisms are an electron hole in Fe ion, a vacancy in Mg site, and a proton, respectively. Hopping conduction is the most essential conduction mechanism for the major upper mantle minerals. Because ionic conduction has high activation energy, it becomes a dominant conduction mechanism only at high temperatures. Proton conduction contributes at relatively low temperatures. If the mantle minerals contain a large amount of water (more than 0.1 wt.%), proton conduction can be a dominant conduction mechanism, even at high temperatures.

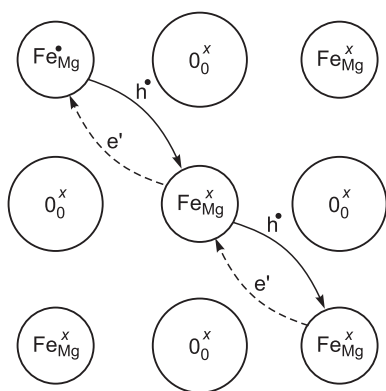
*Electrical conductivity, upper mantle, transition layer, olivine, wadsleyite, ringwoodite*

## ВВЕДЕНИЕ

Профили электропроводности мантийных пород определяются методами магнитотеллурического [Egbert, 2007] и геомагнитного глубинного зондирования [Lowes, 2007]. По ним мы можем получить информацию о структуре и динамике верхней мантии, сравнивая результаты геофизических исследований с электрическими свойствами минералов, установленными экспериментально. Разнообразные сведения о структуре и динамике внутренних слоев Земли могут быть получены по данным сейсмологии. Однако данные по электропроводности мантийных пород являются независимыми и поэтому весьма ценными для понимания внутреннего строения Земли. Например, как обсуждается ниже, проводимость чувствительна к присутствию воды и, таким образом, мы можем судить о распределении воды в мантии. В работе мы приводим обзор электрических свойств основных верхнемантийных минералов, а именно оливина, вадслеита и рингвудита.

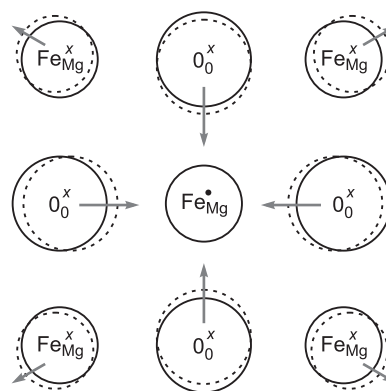
## МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Электропроводность в металлах происходит за счет переноса свободных электронов. Однако мантийные минералы представляют собой кристаллические материалы с существенной долей ионных связей, в которых почти все электроны находятся в связанной форме. Поэтому важную роль для электропроводности играют не свободные электроны, а другие частицы. Основные мантийные минералы относятся к классу железомagneзиальных силикатов, в них основным носителем заряда является электронная дырка в ионе железа. Кроме этого, роль носителя электрического заряда могут играть вакансии в структурной позиции магния и протон ( $H^+$ ). В данной работе механизмы электропроводности с этими носителями заряда называются прыжковой (дырочной), ионной и протонной проводимостью соответственно. Далее мы приводим краткую характеристику каждого из них.



**Рис. 1. Схема прыжковой проводимости  $Fe_{Mg}^{\bullet}$  в железомagneзиальном силикате.**

$O_0^x$  — кислородные вакансии без заряда,  $e'$  — электрон,  $h^{\bullet}$  — дырка.



**Рис. 2. Схема расположения малого полярона вокруг позиций Mg.**

Кристаллическая ячейка локально искажена избыточным зарядом  $Fe_{Mg}^{\bullet}$ , который притягивает анионы и отталкивает катионы.

Отмеченные механизмы относятся к термически активированным процессам, в которых проводимость увеличивается с ростом температуры. Механизмы проводимости обычно описываются уравнением Аррениуса

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right],$$

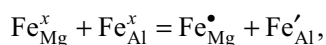
где  $\Delta E$  — энергия активации,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\sigma_0$  — постоянная, называемая предэкспоненциальным членом (константой действия).  $\sigma_0$  и  $\Delta E$  могут выражаться через специальные формулы в зависимости от механизма проводимости.

**Прыжковая проводимость.** В железомagneзиальных силикатах ион железа обычно замещает ион магния и является двухвалентным. Его можно выразить как  $Fe_{Mg}^x$ , используя терминологию Крёгера—Винка [Chiang et al., 1997]. Однако в зависимости от окислительных условий, температуры и давления часть железа в той же позиции будет замещаться трехвалентным ионом  $Fe_{Mg}^{\bullet}$ , имеющим электронную дырку. Движение электронной дырки от  $Fe_{Mg}^{\bullet}$  к  $Fe_{Mg}^x$  переносит электрический заряд (рис. 1), что и будет являться прыжковой проводимостью.

Если в кристаллической структуре перемещается только дырка, то энергетический барьер этого процесса будет сравнительно низким. Однако присутствие дырки будет оказывать серьезное влияние на локальную структуру ионного кристалла, что будет затруднять передвижение электрического заряда. Если в структуре имеется ион  $Fe_{Mg}^{\bullet}$ , то образуется избыточный положительный заряд, который отталкивает катионы и притягивает анионы (рис. 2). Эта комбинация локального напряжения в структуре называется «малым поляроном». Перенос дырки ассоциируется с переносом малого полярона. Для переноса последнего требуется больше энергии, чем для перемещения дырки. Таким образом, прыжковая проводимость обычных железомagneзиальных силикатов требует относительно высокой энергии активации, составляющей около 1 эВ.

Как отмечалось выше, прыжковая проводимость в мантийных минералах объясняется переносом иона  $Fe_{Mg}^{\bullet}$ . Соответственно, она должна возрастать с увеличением содержания  $Fe_{Mg}^{\bullet}$  в минерале. При постоянной фугитивности кислорода прыжковая проводимость возрастает с увеличением содержания железа. Для того чтобы подтвердить наличие прыжковой проводимости, нужно измерить электропроводность ряда образцов с различным содержанием железа. При постоянном содержании железа в системе проводимость должна возрастать с увеличением фугитивности кислорода, если доминирующим механизмом проводимости является малый полярон. Поэтому, чтобы подтвердить наличие прыжковой проводимости, необходимо дополнительно измерить проводимость образцов в зависимости от изменения фугитивности кислорода.

Приведенное описание прыжковой проводимости относится к железомagneзиальным минералам, которые не содержат трехвалентного железа в химической формуле. В случае, если железомagneзиальные силикаты включают как двух-, так и трехвалентное железо, электрическая проводимость происходит между двумя соседними двух- и трехвалентными ионами. Например, в магнетите наблюдается следующая реакция:



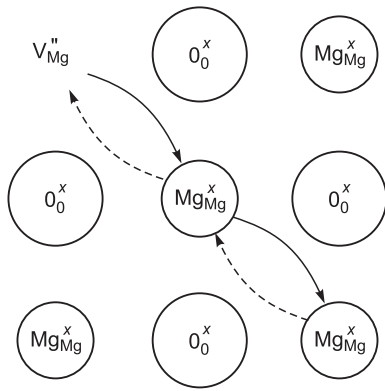


Рис. 3. Схема ионной проводимости посредством  $V_{Mg}''$ .

где позиции в структуре соответствуют таковым в шпинели ( $MgAl_2O_4$ ). В этом случае избыток электрического заряда сохраняется равным нулю. Соответственно, локальное напряжение в структуре небольшое и, как следствие, в данном случае будет низкая энергия активации. Например, энергия активации прыжковой проводимости магнетита будет равной около 0.1 эВ [Yamanaka et al., 2001]. Предполагается, что величина прыжковой проводимости мало зависит от фугитивности кислорода.

**Ионная проводимость.** В этом случае в железомagneзиальных минералах роль носителя заряда играют вакансии в позиции магния ( $V_{Mg}''$ ) (рис. 3). Для переноса  $V_{Mg}''$  сами ионы Mg и Fe должны также переместиться. В результате энергетический барьер для такого процесса и энергия активации ионной проводимости (обычно  $>2$  эВ) будут очень высокими. Нужны очень высокие температуры, чтобы ионный тип проводимости доминировал.

Необходимо найти соотношения между электропроводностью и концентрацией  $V_{Mg}''$  с целью выяснить, действует ионная проводимость или нет. Однако пока не существует надежного способа определить концентрацию  $V_{Mg}''$  в структуре железомagneзиальных минералов. Следовательно, идентификация ионной проводимости в железомagneзиальных минералах остается сложной задачей.

**Протонная проводимость.** Водород способен входить в кристаллическую структуру мантийных минералов, даже если они — номинально безводные. Протон может очень быстро диффундировать в кристалл. Поэтому при наличии достаточного количества протонов ионная проводимость через протоны (носители заряда) будет основным механизмом проводимости. Энергия активации протонной проводимости является относительно низкой. С. Маквэлл и Д. Колстед [Mackwell, Kohlstedt, 1990] установили, что энтальпия активации протонной проводимости в оливине составляет 1.3 эВ. Отсюда можно сделать вывод, что энергия активации протонной проводимости также будет низкой.

Для определения действия протонной проводимости нужно измерить зависимость электропроводности минерала от концентрации протонов (водорода). В условиях эксперимента при высоких давлениях и температурах, соответствующих мантии, минералы всегда содержат небольшое количество воды, даже если загружается тщательно высушенный образец. Вода может проникать, например, из окружающих частей ячейки. В результате измеренная проводимость всегда является суммой прыжковой и протонной проводимости. Чтобы найти долю прыжковой или ионной проводимости в эксперименте, сначала необходимо измерить отдельно протонную проводимость, а затем вычесть это значение из величины общей проводимости.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МАНТИЙНЫХ МИНЕРАЛОВ

**Методика измерений электрической проводимости.** При проведении экспериментов следует учитывать, что оливин стабилен при давлении 1 атм, а вадслеит и рингвудит — при высоком давлении. Кроме этого, при повышении давления содержание воды в минералах может увеличиваться, одновременно будет возрастать протонная проводимость. Соответственно, большинство измерений, рассмотренных ниже, за исключением прыжковой и ионной проводимости в оливине, были выполнены при высоком давлении [Yoshino et al., 2006, 2008, 2009a; Manthilake et al., 2009].

Типичная ячейка высокого давления для измерения электрической проводимости показана на рис. 4. В этой ячейке цилиндрический образец расположен между двумя металлическими дисками. Они служат электродами для измерения проводимости и одновременно буферами, контролирующими окислительные условия. Одна термопара помещается с одной стороны образца, а одиночная проволока с другой.

На образец подается синусоидальный сигнал. Импеданс системы ( $Z$ ) получается из сложного соотношения подаваемого напряжения и силы тока. Эквивалентная цепь представляет собой простую параллельную комбинацию резистора и конденсатора. На основании данного упрощения сопротивление образца можно получить из уравнения

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C,$$

где  $R$  — сопротивление образца,  $i$  — мнимая единица,  $\omega$  — круговая частота,  $C$  — емкость конденсатора. Проводимость образца рассчитываем, используя сопротивление и геометрию образца. Если круговая частота слишком мала, то в присутствии водорода происходят электрохимические реакции. Поэтому

**Рис. 4. Схема ячейки высокого давления для измерения электропроводности мантийных минералов.**

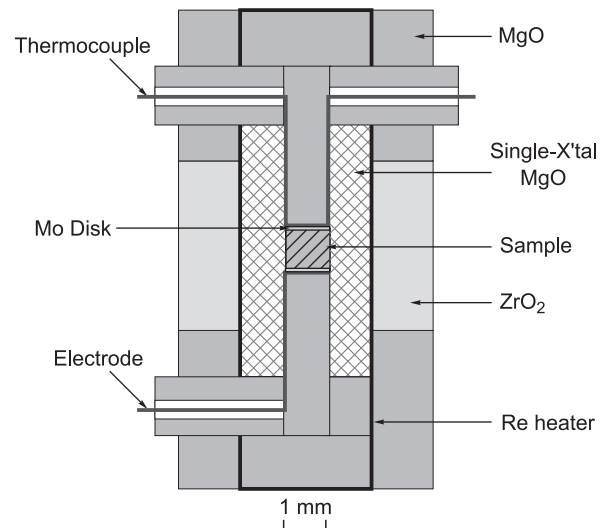
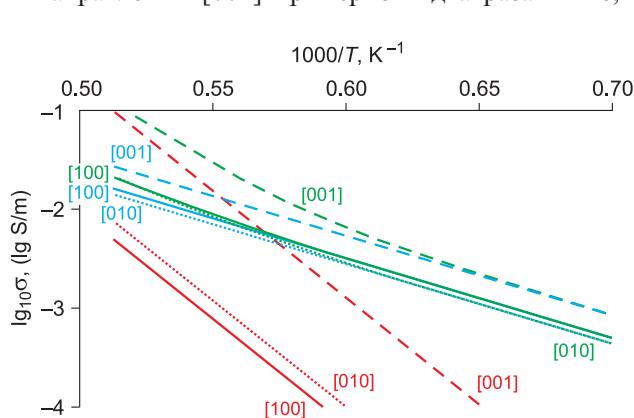
Синусоидальный сигнал подается на образец через термопару с одного конца и электрод с другого конца. Напряжение на образце измеряется с помощью другой термопары с одного конца и того же электрода с другого конца.

важно правильно задать  $\omega$ . Для более сложных измерений необходимо использовать импедансную спектроскопию.

Сложности измерений проводимости при высоких  $PT$ -условиях состоят в следующем. 1. В условиях эксперимента образец окружен материалом ячейки, сопротивление которого не всегда возможно измерить. При комнатной температуре образец и окружающий его материал имеют высокое сопротивление. Сопротивление образца быстро снижается с повышением температуры. Одновременно снижается сопротивление окружающего материала. Вследствие этого, если разница в сопротивлении образца и окружающего материала ячейки недостаточна, можно ожидать существенную потерю сигнала в материал, окружающий образец. 2. Существуют проблемы при контроле возможных химических реакций в образце. Как отмечалось, на проводимость могут влиять окислительные условия, а также изменение активности кремнезема в системе. Для контроля окислительных условий используется буферирующий материал. Однако не всегда ясно насколько эффективно буферная реакция действует на образец малого размера. 3. Первоначально давление увеличивается при комнатной температуре. В процессе компрессии в образце могут возникать трещины и смещения по отношению к окружающему материалу ячейки. Деформации и трещины в образце могут ухудшать электрические контакты и, таким образом, повышать сопротивление образца. Кроме этого, образец с трещинами может иметь меньшее сопротивление, чем цельный образец. Чтобы избежать этих проблем, образец отжигается при высокой температуре ( $>1700$  °C) до измерений. Необходимо отметить, что подобный отжиг нельзя применять для водосодержащих образцов, так как он приводит к дегидратации или разложению водосодержащих фаз.

При измерении электрической проводимости в Институте изучения глубинного строения Земли (Университет Окаяма) мы старались учесть все отмеченные выше проблемы [Yoshino et al., 2006, 2008, 2009a,b; Manthilake et al., 2009]. В работах другой группы исследователей электрической проводимости мантийных минералов при высоком давлении [Huang et al., 2005; Wang et al., 2006] вклады прыжковой и протонной проводимости не разделялись, поэтому они могли измерять проводимость не минерала, а интерстиционного водосодержащего флюида [Yoshino et al., 2008a]. В данной работе мы рассматриваем в основном результаты, полученные в Институте изучения глубинного строения Земли.

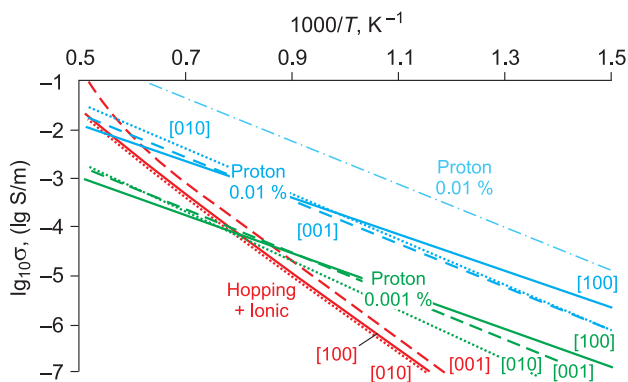
**Оливин.** Прыжковая и ионная проводимости оливина вдоль трех кристаллографических направлений, по результатам работы [Constable et al., 1992], показаны на рис. 5. Данные получены при температуре ниже 1773 К. Поэтому возможная ионная проводимость может наблюдаться только в небольшом интервале обратных температур. Точность определения и температурная зависимость ионной проводимости оливина в этом случае будут очень низкие. Напротив, точность определения и зависимость от температуры прыжковой проводимости будут высокими. На рисунке видно, что прыжковая проводимость оливина в направлении [001] примерно в два раза выше, чем по двум другим кристаллографическим осям.



С. Констэбль с соавторами [Constable et al., 1992] допускали, что величина анизотропии остается постоянной с ростом температуры. Они измерили энергию активации прыжковой и ионной проводимости и получили 1.60 и 4.25 эВ соответственно.

**Рис. 5. Прыжковая и ионная проводимости оливина по различным кристаллографическим направлениям.**

Сплошная, пунктирная, штриховая линии обозначают проводимости вдоль [100], [010] и [001] направлений соответственно. Синие, красные и зеленые линии — прыжковая, ионная и суммарная проводимости.



**Рис. 6. Протонная проводимость и сумма прыжковой и ионной проводимости оливина по различным кристаллографическим направлениям.**

Сплошная, пунктирная, штриховая линии соответствуют проводимости вдоль [100], [010] и [001] направлений. Синие и зеленые линии — прыжковая проводимость при содержании воды в оливине 0.001 и 0.0001 мас.%. Красные линии соответствуют сумме прыжковой и ионной проводимости. Голубым цветом показана протонная проводимость при содержании воды 0.01 мас.%, по данным [Wang et al., 2006].

Вклад прыжковой проводимости в общую электропроводность оливина можно установить, изменяя содержание железа и фугитивность кислорода в зависимости от проводимости оливина. О. Омуро с соавторами [Omura et al., 1989] измерили проводимость оливина как функцию температуры и содержания железа при давлении от 3 до 7 ГПа. Они показали, что абсолютные значения проводимости монотонно возрастают, а энергия активации уменьшается с увеличением содержания железа в оливине. Можно предположить, что уменьшение энергии активации с увеличением количества носителей заряда происходит частично из-за уменьшения прыжкового расстояния и за счет уменьшения локального напряжения в структуре, связанного с избыточным зарядом. Б. Ванамэйкер и А. Дуба [Wanamaker, Duba, 1993] исследовали электропроводность оливина как функцию температуры и парциального давления кислорода. Они обнаружили, что проводимость возрастает с ростом парциального давления кислорода.

Протонная проводимость оливина с различным содержанием воды в трех кристаллографических направлениях в зависимости от обратной температуры показана на рис. 6, где также проведено сравнение с суммарной прыжковой и ионной проводимостью. Т. Йошино с соавторами [Yoshino et al., 2006, 2009b] установили вклад протонной проводимости, измеряя проводимость оливина с разным содержанием воды. Они определили, что энергия активации протонной проводимости немного уменьшается с увеличением содержания воды в оливине. Энергия активации протонной проводимости в оливиновом агрегате равна 0.90 и 0.85 эВ при содержании воды 0.001 и 0.1 мас.% соответственно. В последующем обсуждении принято допущение, что энергия активации протонной проводимости оливина равна кубическому корню от содержания воды [Debye, Conwell, 1954]. В работе [Wang et al., 2006] проводимость оливина на порядок выше, чем измеренная нами [Yoshino et al., 2006] (см. рис. 6).

Неоднородность протонной проводимости можно выразить как  $[100] > [001] > [010]$ . Величина энергии активации изменяется в обратном порядке:  $[010] > [001] > [100]$ . Например, при содержании воды 0.01 мас.% энергия активации равна 0.89, 0.75 и 0.93 эВ в направлениях [100], [010] и [001] соответственно. Следовательно, неоднородность проводимости больше при низкой температуре и уменьшается с ее ростом.

При низких давлениях растворимость воды в оливине низкая. Значит, протонная проводимость не может быть основным механизмом проводимости при мантийных температуре и давлении, соответствующих астеносфере. Однако с увеличением глубины растворимость воды в оливине растет. Например, оливин может содержать 0.7 мас.% воды при давлении 12—14 ГПа [Litasov et al., 2007]. В этом случае удельные прыжковая и протонная проводимости при 1700 К составляют 0.01 и 1 См/м соответственно. Таким образом, существует возможность того, что протонная проводимость является доминирующей на более глубоких уровнях мантии.

**Вадслеит** является высокобарической модификацией оливина и рассматривается как основной минерал в верхней части переходного слоя верхней мантии. Природный вадслеит должен содержать около 10 мас.% фаялитового компонента, и, следовательно, прыжковая проводимость должна быть основным механизмом проводимости. Несмотря на то что зависимость электропроводности вадслеита от содержания железа и фугитивности кислорода не были измерены, существуют явные свидетельства преобладания прыжковой проводимости в вадслеите. До недавнего времени не проводились исследования, показывающие вклад протонной проводимости в общую электропроводность вадслеита.

Вадслеит, являясь номинально безводным минералом, может тем не менее содержать до 3.4 мас.%  $H_2O$  [Inoue et al., 1995; Chen et al., 2002]. Поэтому протонная проводимость, возможно, играет важную роль для вадслеита. М. Мантилэке с соавторами [Manthilake et al., 2009] измерили электропроводность вадслеита  $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4$  в зависимости от температуры и содержания воды и подтвердили наличие протонной проводимости. Им также удалось разделить вклад прыжковой и протонной проводимости (рис. 7). Энергия активации прыжковой проводимости была равна 1.5 эВ, а протонной проводимости вадслеита немного снижается с ростом содержания воды в вадслеите: от 0.68 до 0.66 эВ при увеличении

**Рис. 7. Прыжковая и протонная проводимость вадслеита.**

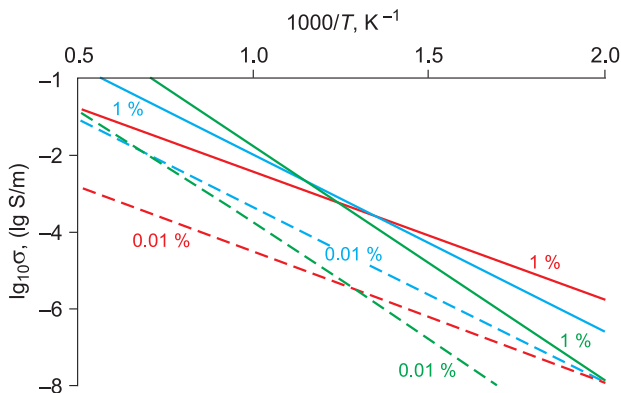
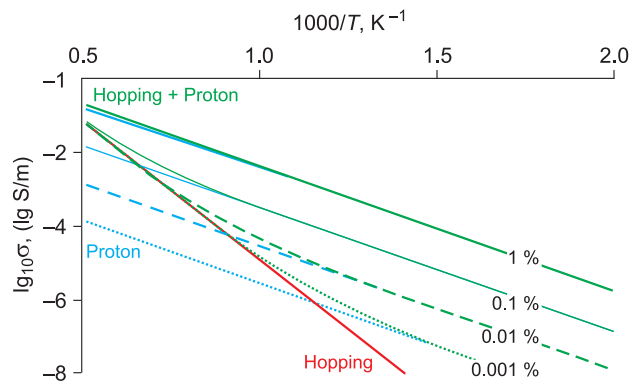
Красная линия — прыжковая проводимость. Синие линии — протонная проводимость при содержании воды в вадслеите 1, 0.1, 0.01 и 0.001 мас.%. Зеленые линии — сумма прыжковой и протонной проводимости.

содержания воды от 0.01 до 1 мас.%. Величина протонной проводимости вадслеита меньше такой в оливине при равном содержании воды. Однако максимальная растворимость воды в вадслеите выше, чем в оливине. Если вадслеит будет содержать максимальное количество воды, то прыжковая проводимость будет пренебрежимо мала по отношению к протонной проводимости даже при температурах, соответствующих переходному слою.

Авторы работы [Huang et al., 2005] исследовали протонную проводимость вадслеита по данным изучения водосодержащих образцов. В статье [Hae et al., 2006] протонная проводимость вадслеита была рассчитана по результатам изучения диффузии водорода, используя уравнение Нернста—Эйнштейна. Проведено сравнение данных по протонной проводимости вадслеита, полученных разными авторами [Huang et al., 2005; Hae et al., 2006; Manthilake et al., 2009] (рис. 8). Протонная проводимость, рассчитанная из данных по диффузии водорода [Hae et al., 2006], имеет гораздо более сильную зависимость от температуры по сравнению с измерениями реальной проводимости. Р. Хаэ с соавторами [Hae et al., 2006] использовали уравнение Нернста—Эйнштейна, проводимость изменялась пропорционально содержанию воды в вадслеите. В работах [Huang et al., 2005; Manthilake et al., 2008] эта зависимость меньше и больше соответственно, чем у Р. Хаэ и др. [Hae et al., 2006]. Это объясняется тем, что по [Manthilake et al., 2009], энергия активации уменьшается с повышением содержания воды в вадслеите.

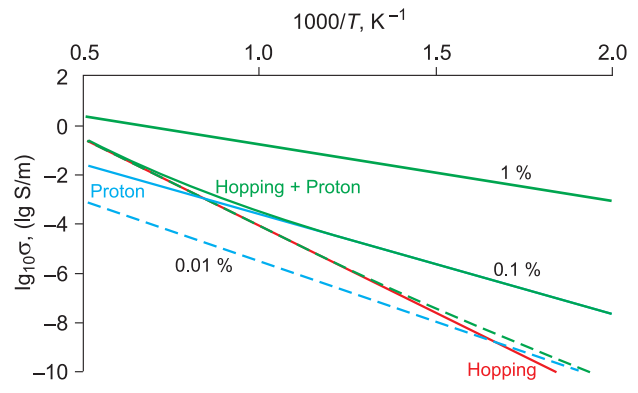
**Рингвудит** является следующей высокобарической модификацией оливина и рассматривается в качестве основного минерала в нижней части переходного слоя верхней мантии. Прыжковая проводимость должна быть основным механизмом проводимости в рингвудите, так же как в оливине и вадслеите. Т. Йошино с соавторами [Yoshino et al., 2009a] измерили зависимость электрической проводимости рингвудита от содержания железа и подтвердили наличие прыжковой проводимости.

Рингвудит подобно вадслеиту может содержать значительные концентрации воды, до 2.8 мас. %  $H_2O$  [Yusa et al., 2000], поэтому протонная проводимость в рингвудите может быть важна. Т. Йошино с соавторами [Yoshino et al., 2008] измерили электропроводность рингвудита в зависимости от температуры и содержания воды и подтвердили наличие протонной проводимости. Они также смогли разделить вклад прыжковой и протонной проводимости (рис. 9). Энергия активации прыжковой проводимости оказалась равной 1.4 эВ. В отличие от вадслеита энергия активации протонной проводимости существенно снижается с увеличением содержания воды в рингвудите: от 0.98 до 0.45 эВ при увеличении содержания



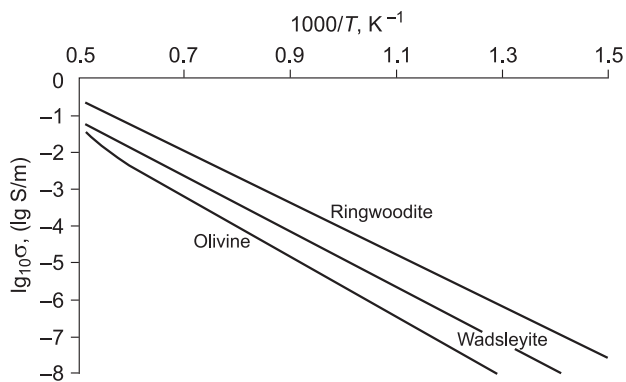
**Рис. 8. Сравнение протонной проводимости по данным разных авторов.**

Красные линии, по [Manthilake et al., 2009], синие — по [Huang et al., 2005], зеленые — расчетные значения по диффузии водорода [Hae et al., 2006]. Сплошные и штриховые линии обозначают протонную проводимость при содержании воды 1 и 0.01 мас.%.

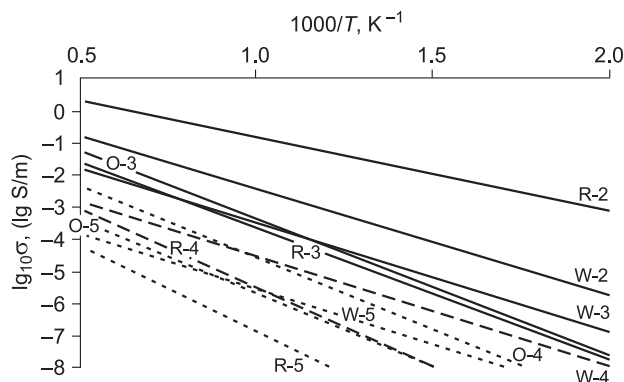


**Рис. 9. Прыжковая и протонная проводимость рингвудита.**

Красная линия — прыжковая проводимость. Синие — протонная проводимость при содержании воды в рингвудите 1, 0.1 и 0.01 мас.%. Зеленые — сумма прыжковой и протонной проводимости.



**Рис. 10. Сравнение прыжковой проводимости оливина, вадслеита и рингвудита при  $Mg/(Mg + Fe) = 0.9$ .**



**Рис. 11. Сравнение протонной проводимости оливина (O), вадслеита (W) и рингвудита (R).**

Линии с цифрами 2, 3, 4, 5 соответствуют протонной проводимости каждой фазы при содержаниях воды 1, 0.1, 0.01 и 0.001 мас.%

воды от 0.01 до 1 мас.%. В результате при температуре 1700 К вклад протонной проводимости пренебрежимо мал при содержаниях воды меньше 0.1 мас.%, но существенно выше, чем таковой для вадслеита, при содержаниях воды выше 0.5 мас.%.  
Протонная проводимость рингвудита, по данным [Huang et al., 2005], показана на рис. 9, откуда видно, что зависимость проводимости от содержания воды в рингвудите гораздо меньше, чем в работе [Yoshino et al., 2008a].

**Сравнение между тремя фазами.** На рис. 10 проведено сравнение прыжковой проводимости оливина, вадслеита и рингвудита. Прыжковая проводимость увеличивается от оливина к вадслеиту и далее к рингвудиту. Энергия активации прыжковой проводимости этих фаз примерно одинакова, но немного снижается от оливина к рингвудиту (1.6, 1.5 и 1.4 эВ). При мантийной температуре удельная электропроводность увеличивается на 0.5 и 0.6 лог. ед. на границах переходов оливин—вадслеит и вадслеит—рингвудит соответственно.

На рис. 11 показано сравнение протонной проводимости оливина, вадслеита и рингвудита. Величина протонной проводимости оливина является наибольшей среди трех минералов. Протонная проводимость рингвудита — наименьшая при низких содержаниях воды. Однако при содержаниях воды выше 0.1 мас.% протонная проводимость рингвудита становится больше, чем в вадслеите. Растворимость воды в оливине — самая низкая среди трех минералов. Соответственно водород в кристаллической ячейке оливина более подвижен по сравнению с вадслеитом и рингвудитом, что и объясняет более высокую протонную проводимость. Вадслеит имеет только одну выраженную линию поглощения гидроксил-иона на инфракрасных спектрах ( $3330 \text{ см}^{-1}$ ). В рингвудите также имеется только один пик поглощения, который становится очень широким при высоких содержаниях воды [Yoshino et al., 2008]. Расширение линии поглощения может быть связано с увеличением подвижности протона.

При содержании воды 0.1 мас.% протонная проводимость увеличивается на 0.4 лог. ед. на границе перехода оливин—вадслеит. При этом на границе перехода вадслеит—рингвудит протонная проводимость существенно не меняется. Однако при содержании воды 1 мас.% протонная проводимость на границе перехода вадслеит—рингвудит увеличивается на 1.2 лог. ед.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, отметим, что электропроводность мантийных минералов очень чувствительна к изменению температуры. С повышением температуры проводимость меняется на несколько порядков. Что, в свою очередь, делает проводимость важным инструментом оценки температур в мантии. Одновременно проводимость зависит от содержания воды в мантии. Вода существенно влияет на механические свойства минералов. Поэтому проводимость может быть использована для оценок содержания воды в мантии, что очень важно для обсуждения динамики мантии в целом.

Работа была частично представлена на международном симпозиуме «Петрология литосферы и происхождение алмаза», проходившем в Новосибирске в июне 2008 г. Мы благодарны Ю.Н. Пальянову и другим организаторам за возможность сделать доклад на этой конференции и за приглашение включить нашу статью в этот специальный выпуск.

Работа выполнена при поддержке целевых грантов Японского общества поддержки науки № 13440164 и 18740280 и программы СОЕ-21 век в Институте изучения глубинного строения Земли (Университета Окаяма).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Chen J., Inoue T., Yurimoto T., Weidner D.J.** Effect of water on olivine-wadsleyite phase boundary in the  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  system // *Geophys. Res. Lett.*, 2002, v. 29. doi:10.1029/2001GL014429.

**Chiang Y.-M., Birnie D. III, Kingery W.** Physical ceramics — principles for ceramic science engineering. The MIT series in materials science and engineering. New York, J. Wiley and Sons, 1997, 522 p.

**Constable S., Shankland T.J., Duba A.** The electrical conductivity of an isotropic olivine mantle // *J. Geophys. Res.*, 1992, B 97, p. 3397—3404.

**Debye P.P., Conwell E.M.** Electrical properties of N-type germanium // *Phys. Rev.*, 1954, v. 93, p. 693—706.

**Egbert G.D.** EM modeling, inverse // *Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism* / Eds. D. Gubbins, E. Herrero-Bervera. Pordrecht, Springer, 2007, p. 219—223.

**Hae R., Ohtani E., Kubo T., Koyama T., Utada H.** Hydrogen diffusivity in wadsleyite and water distribution in the mantle transition zone // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 243, p. 141—148.

**Huang X., Xu Y., Karato S.-I.** Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite // *Nature*, 2005, v. 434, p. 746—749.

**Inoue T., Yurimoto H., Kudoh Y.** Hydrous modified spinel,  $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.5}\text{O}_4$ : a new water reservoir in the mantle transition region // *Geophys. Res. Lett.*, 1995, v. 22, p. 117—120.

**Litasov K.D., Ohtani E., Kagi H., Jacobsen S.D., Ghosh S.** Temperature dependence and mechanism of hydrogen incorporation in olivine at 12.5—14.0 GPa // *Geophys. Res. Lett.*, 2007, v. 34, L16314.

**Lows F.** Geomagnetic deep soundings // *Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism* / Eds. D. Gubbins, E. Herrero-Bervera. 2007, p. 307—311.

**Mackwell S.J., Kohlstedt D.L.** Diffusion of hydrogen in olivine: implications for water in the mantle // *J. Geophys. Res.*, 1990, v. 95, p. 5079—5088.

**Manthilake M.A.G.M., Tatsuzaki M., Yoshino T., Yamashita S., Ito E., Katsura T.** Electrical conductivity of wadsleyite as a function of temperature and water content // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2008, v. 174, p. 10—18.

**Omura K., Kurita K., Kumazawa M.** Experimental study of pressure dependence of electrical conductivity of olivine at high temperatures // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1989, v. 57, p. 291—303.

**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, v. 98, p. 489—500.

**Wang D., Mookherjee M., Xu Y., Karato S.** The effect of hydrogen on the electrical conductivity in olivine // *Nature*, 2006, v. 443, p. 977—980.

**Yamanaka T., Shimazu H., Ota K.** Electric conductivity of  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  spinel solid solutions // *Phys. Chem. Miner.*, 2001, v. 28, p. 110—118.

**Yoshino T., Matsuzaki T., Yamashita S., Katsura T.** Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere // *Nature*, 2006, v. 443, p. 973—976.

**Yoshino T., Manthilake G., Matsuzaki T., Katsura T.** Dry mantle transition zone inferred from the electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite // *Nature*, 2008, v. 451, p. 326—329.

**Yoshino T., Katsura T.** Effect of iron content on electrical conductivity of ringwoodite, with implications for electrical structure in the transition zone // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009a, v. 174, p. 3—9.

**Yoshino T., Matsuzaki T., Shatskiy A., Katsura T.** Effect of water on electrical conductivity of olivine aggregates with implications for electrical structure in the upper mantle, 2009b.

**Yusa H., Inoue T., Ohishi Y.** Isothermal compressibility of hydrous ringwoodite and its relation to the mantle discontinuities // *Geophys. Res. Lett.*, 2000, v. 27, p. 413—416.

*Поступила в редакцию  
10 октября 2008 г.*