含水硅酸盐熔体和富水流体电导率实验研究及其意义

郭璇, 陈琪, 倪怀玮*

中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026

* 通讯作者, E-mail: hwni@ustc.edu.cn

收稿日期: 2015-09-28; 接受日期: 2016-01-12; 网络版发表日期: 2016-03-24

国家自然科学基金项目(批准号: 41402041, 41322015)和中央高校基本科研业务费专项资金项目资助

摘要 大地电磁测深与电导率测量相结合已经成为探索地球内部状态的有效手段. 含水硅酸盐熔体和富水流体的电导率显著高于硅酸盐矿物, 而且对成分和温压条件十分敏感, 可以用于认识深部的部分熔融和流体活动. 本文系统总结了含水硅酸盐熔体和富水流体电导率的实验研究现状, 并介绍了相关研究结果的若干重要应用. 硅酸盐熔体电导率随温度上升而增大, 随压强升高而减小. 在 Na^+ 含量相当的前提下, 钙碱性系列熔体电导率从玄武质到流纹质呈上升趋势, 其活化焓呈下降趋势. 水的加入令熔体电导率显著增大, 其主要原因在于增强了阳离子的活动性. 流体电导率研究主要集中在稀电解质溶液. 溶液电导率随温度上升先增大后减小, 随压强升高一般先增大, 超过一定压强后基本保持不变. 从电导率数据可以得到电解质的电离常数. 为建立广泛适用的熔/流体电导率随温度、压强和成分变化的定量模型, 还需要在实验方法创新的基础上, 对更多具有代表性的体系开展大范围温压条件下的电导率实验研究.

关键词 硅酸盐熔体, 富水流体, 电导率, 高温高压实验, 部分熔融

1 引言

固体地球内部也存在硅酸盐熔体和富水流体, 它们是物质和能量迁移的重要载体, 对于包括H在内的元素地球化学循环与地球的形成和演化发挥了关键作用. 岩浆海、核幔分异、壳幔分异和火山喷发等重大地质事件或重要地质现象都是岩浆作用的结果 (Hofmann, 1988; Rubie等, 2011; Elkins-Tanton, 2012;

Coggon等, 2013), 而包括板块构造和成矿过程在内的许多地质作用均与富水流体和硅酸盐熔体的参与密切相关 (Wyllie, 1988; Robb, 2005; Sigmundsson, 2006; Liebscher和Heinrich, 2007; Liebscher, 2010; Zheng和Hermann, 2014; Barnes, 2015). 以典型的洋-陆俯冲带为例, 大洋板片在俯冲过程中由于温压条件的改变发生变质脱水, 释放出的流体交代上覆地幔楔并引发弧型岩浆作用, 进而形成新生陆壳; 这个

中文引用格式: 郭璇, 陈琪, 倪怀玮. 2016. 含水硅酸盐熔体和富水流体电导率实验研究及其意义. 中国科学: 地球科学, 46: 430–442, doi: 10.1360/N072015-00378
英文引用格式: Guo X, Chen Q, Ni H W. 2016. Electrical conductivity of hydrous silicate melts and aqueous fluids: Measurement and applications. Science China Earth Sciences, 59: 889–900, doi: 10.1007/s11430-016-5267-y

“俯冲带工厂”是国际固体地球科学研究长期关注的焦点(Stern, 2002; Manning, 2004; Sun等, 2014).

在相同的温度和压强条件下, 硅酸盐熔体和富水流体的电导率通常比硅酸盐矿物/岩石的电导率高出许多(Presnall等, 1972; Gaillard, 2004; Ni等, 2011a, 2011b, 2014; Yoshino和Katsura, 2013). 因此, 在大地电磁测深(MT)反演得到的地球内部电导率结构中, 电导率正异常被很多学者解释为反映了部分熔融或流体活动(Wei等, 2001; Unsworth等, 2005; Pommier, 2014). 然而, 熔/流体电导率受到温度、压强和成分等诸多因素的联合控制; 如果要对电导率异常区域的物理化学状态(如熔/流体成分和比例)作出更明确、更定量的制约, 就需要对不同温度和压强条件下不同成分的硅酸盐熔体和富水流体的电导率展开系统的实验研究. MT勘测与电导率测量相结合已经成为探索地球内部状态和结构的有力武器(Yoshino等, 2006; Karato和Wang, 2013; Naif等, 2013; Pommier, 2014; McGary等, 2014; Sifre等, 2014). 本文将系统总结含水硅酸盐熔体和富水流体电导率的研究现状, 介绍相关实验研究结果在判识地球内部部分熔融等方面的重要应用, 并对该领域未来的研究趋势作出展望.

2 样品成分和制备

除钠长石熔体(Ni等, 2011a)外, 已经开展过电导率实验研究的含水硅酸盐熔体主要包括流纹岩(Gaillard, 2004; Guo等, 2016)、英安岩(Laumonier等, 2015)、响岩-碱玄岩(Pommier等, 2008)和玄武岩(Pommier等, 2010a, 2010b; Ni等, 2011b; Sifre等, 2014)等天然岩石成分. 一般采用特定成分的硅酸盐玻璃作为电导率测量的初始物. 水含量低于0.1wt%的名义上无水玻璃可以由氧化物和碳酸盐进行高温合成(CO_2 在熔融过程中会逸出), 对于流纹岩来说也可以采用天然黑曜岩. 将无水玻璃粉末与去离子水焊封在贵金属样品舱中, 在气体介质高压釜(分为内部加热IHPV和外部加热CSPV两种)或活塞圆筒压机中超液相线且水不饱和的恒定温压条件下保持数日, 即可淬火得到含水玻璃. 理想的含水玻璃样品均一透明, 几乎不含气泡. 为了尽量减少样品在电导率测量过程中发生变形, 最好不要用玻璃粉末作为实验

初始物, 而应采用单枚玻璃圆柱.

对于水含量大于90wt%的富水流体来说, 电导率实验研究主要集中在NaCl(Quist和Marshall, 1968)、KCl(Quist等, 1970; Ho和Palmer, 1997)、 CaCl_2 (Frantz和Marshall, 1982)和HCl(Frantz和Marshall, 1984)等重要的单一电解质稀溶液, 可用常规化学方法制备.

3 电导率测量方法

3.1 熔体电导率测量方法

早期的熔体电导率测量采用单频交流信号, 一般在<0.1GPa的压强下进行(Presnall等, 1972; Murase和McBirney, 1973; Waff和Weill, 1975; Rai和Manghnani, 1978; Satherley和Smedley, 1985). 然而, 这种方法完全忽略了电导率对信号频率的依赖关系(Huebner和Voigt, 1988; Huebner和Dillenburg, 1995; Karato和Wang, 2013). 1990年后具有超广频率扫描能力的阻抗分析仪的广泛应用显著提高了电导率测量的精度, 熔体电导率测量也逐渐扩展到更高的温度和压强条件, 上至2173K和10GPa(Gaillard, 2004; Pommier等, 2008; Ni等, 2011a, 2011b; Sifre等, 2014, 2015; Laumonier等, 2015).

含水硅酸盐熔体电导率测量在技术上面面临很多艰巨挑战: 含水熔体黏度低、易变形; 熔体可能因为脱水或与相接触的材料反应而发生成分变化; 高温高压设备内部空间有限, 测量电路容易发生短路或受到其他回路干扰. 在Gaillard(2004)气体介质高压釜测量电路基础上, Ni等(2011a, 2011b)设计了活塞圆筒压机中的同心圆柱状测量电路和电磁屏蔽装置(图1a). 对于中空圆柱状样品, 他们采用Pt棒和 $\text{Pt}_{95}\text{Rh}_5$ 样品舱分别作为内电极和外电极, 两电极通过Pt导线与外置的Solartron 1260阻抗分析仪相连. 实验组装采用 Al_2O_3 和氮化硼(BN)等绝缘材料作为传压和充填介质, 以降低背景电导率值. 样品舱和石墨加热炉之间放置一层接地的钼箔, 起到电磁屏蔽的作用. 通过采取这种组装方式, 熔体的形状和成分在测量过程中基本不发生明显变化, 加热回路中强电流产生的电磁感应也受到很大抑制. 对于此类双电极测量方法来说, 需要从测量得到的样品电阻中准确扣除导线电阻(Pommier等, 2010b). 另外一种四电极的同心圆

柱状测量电路(图1b)虽然无需扣除导线电阻(Sifre等, 2014; Laumonier等, 2015), 但因缺少电磁屏蔽装置, 所获得的阻抗谱容易受到加热回路的严重干扰。

3.2 流体电导率测量方法

虽然早在20世纪初就实现了在579K的饱和蒸汽压下的溶液电导率测量(Noyes, 1907), 但经过近50年的发展流体电导率测量温压范围才扩展到水的超临界区域($T > 647\text{K}$, $P > 22\text{MPa}$)。Fogo(1954)和Franck等(1962)开创了在冷封式水热高压釜(CSPV)中测量高温高压条件下流体电导率的方法, 采取Pt-Ir合金作为电极的同心圆柱状测量电路(图2a)。通过采用这种方法, 美国Oak Ridge国家实验室测定了包括NaCl在内的多种电解质在上至1073K和0.4GPa条件下的稀溶液电导率和电解质电离常数(Quist和Marshall, 1968; Frantz和Marshall, 1982, 1984; Marshall和Frantz, 1987; Ho和Palmer, 1997)。受到高压釜材料(镍基合金)拉伸强度的限制, 该方法的压强上限无法突破0.4GPa(相当于地球内部不足15km深度)。国内曾利用六面顶压机进行过一些高压下(上至5GPa)流体电导率的测量实验(徐有生等, 1997; 苏根利等, 2000), 但温度上限仅为773K, 方法的可靠性也有待严格检验。因此, 对于地球深部如俯冲带地幔楔对应的高温高压条件来说, 以上两种实验方法都难以企及。

通过对水热金刚石压腔(HDAC)进行升级改造,

Ni等(2014)建立了一种测量流体电导率的新颖方法(图2b), 该方法具有达到1173K和4GPa温压条件的潜力。他们在普通水热金刚石压腔的两枚金刚石压砧中间, 插入一枚激光穿孔的金刚石圆片。金刚石圆片和压砧中间置入两枚Ir垫片作为样品舱和电极, 每个电极通过2根Pt导线与金刚石压腔外面的Solartron 1260阻抗分析仪相连。采用钼丝电阻进行外部加热, 通过K型热电偶监控温度。流体在温度变化过程中为近似等容体系, 压强值可由水的状态方程(Wagner和Pruss, 2002)计算得出。

3.3 电阻和电导率计算

通过对交流阻抗谱进行解析可以得到样品的直流电阻(Huebner和Dillenburg, 1995)。计算熔体或流体的电导率还需要确定电导池常数(单位为 m^{-1})。对于熔体来说, 电导池常数可以通过样品的几何参数计算得出(Ni等, 2011a); 对于流体, 电导池常数一般通过测量常温常压下标准电解质溶液的电导率进行标定(Marshall和Frantz, 1987; Ni等, 2014)。以金刚石压腔中测量KCl溶液的电导率为例, 其在常温常压下所测电阻值与文献中电导率值的乘积即为金刚石压腔的电导池常数(误差约为1%), 进而便可以通过高温高压下流体电导值(电阻的倒数, 误差约为6%)与电导池常数的乘积计算流体电导率, 总的测量误差不超过10%(Ni等, 2014)。

图1 活塞圆筒压机中含水硅酸盐熔体电导率测量装置图

(a) 双电极测量装置(修改自 Ni 等(2011a)); (b) 四电极测量装置(修改自 Laumonier 等(2015))

图2 流体电导率测量装置图

(a) 水热高压釜(修改自 Marshall 和 Frantz(1987)); (b) 水热金刚石压腔(修改自 Ni 等(2014))

4 电导率测量结果和模型

硅酸盐熔体和富水流体一般都属于离子导体, 其电导率受离子数量和离子活性控制, 而这两项指标又随物理化学条件的变化而改变。

4.1 含水硅酸盐熔体

硅酸盐熔体电导率实验研究汇总在表1中。下面将具体分析温度、压强、氧逸度、熔体成分和水含量等因素对于熔体电导率的影响。

4.1.1 温度效应

熔体电导率随着温度的升高而增大。一般情况下, 熔体电导率(σ)随温度(T)的变化可以由阿伦尼乌斯方程来描述:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{H_a}{RT}\right), \quad (1)$$

式中, σ_0 是指前因子, H_a 是电导活化焓, R 是普适气体常数。阿伦尼乌斯方程意味着电导率对数值与温度的倒数呈线性关系(图3a和b), 这通常只对于液相区或玻璃区单独成立, 但有的熔体(如流纹质熔体)甚至在玻璃转变过程中 H_a 都不发生明显变化(Gaillard, 2004; Guo等, 2016)。对于无水熔体来说, $\log \sigma-1/T$ 线在玻璃转变温度附近常出现一个转折点, 高温液相区的活化焓大于低温玻璃区的活化焓(Bagdassarov等, 2004; Pommier等, 2008; Ni等, 2011a)。对于含水熔体来说, 从玻璃区到熔体区的转变更为平缓, 而且高温液相区的活化焓小于低温玻璃区的活化焓

(Pommier等, 2008; Ni等, 2011a)。相比之下, 含水熔体电导率随温度的变化趋势与熔体结构弛豫理论的预测更加吻合(Dingwell和Webb, 1990; Ni等, 2015)。基性玄武质熔体甚至在高温液相区较窄的温度范围内都表现出偏离阿伦尼乌斯定律的行为, 显示上凸的 $\log \sigma-1/T$ 曲线(图3c) (Waff和Weill, 1975; Tyburczy和Waff, 1983; Ni等, 2011b); 与之相反, 10GPa下的钠长石熔体给出下凹的 $\log \sigma-1/T$ 曲线(Ni等, 2011a)。

4.1.2 压强效应

阿伦尼乌斯定律还可以反映电导率随压强(P)的变化:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a + P\Delta V_a}{RT}\right), \quad (2)$$

其中, E_a 和 ΔV_a 分别为活化能和活化体积。与温度的效应相反, 随着压强的上升硅酸盐熔体电导率降低。压强效应在低温下更加显著。如果把离子和原子视为不可压缩的硬球, 熔体在受压时其结构中的“自由体积”(即没有被离子和原子占据的体积)减少, 这种机制可能导致了离子活性的下降和电导率的降低。负面的压强效应对应正的活化体积, ΔV_a 一般介于3~30cm³/mol之间(表1), 且随压强上升呈现出变小的趋势(Tyburczy和Waff, 1983, 1985)。

4.1.3 氧逸度效应

针对含铁玄武质和安山质熔体的研究表明, 熔体电导率对氧逸度的变化并不敏感(Waff和Weill 1975; Pommier等, 2010a)。例如, 在1573K时氧逸度

表 1 硅酸盐熔体电导率实验研究

实验体系	T (K)	P (GPa)	H_2O (wt%)	SiO_2 (wt%)	Na_2O (wt%)	H_a (kJ/mol)	ΔV_a (cm^3/mol)	测量方法 (双/四电极)	资料来源
响岩	352~1306	0~0.4	0~5.6	55.73	6.11	61~107	18.0~22.0	2	Pommier等, 2008
响岩质碱玄岩	399~1325	0~0.4	0~3.5	48.54	3.54	92~129	20.0~24.0	2	Pommier等, 2008
碱玄岩	719~1575	0~0.4	—	49.24	1.97	80~142	16.0~22.0	2	Pommier等, 2008
	1473~1673	0~1.7	—	51.20	2.48	120~131	—0.1~4.6	2	Tyburczy和Waff, 1983
	1473~1596	0	—	54.81	3.62	109	—	2	Gaillard和Iacono-Marziano, 2005
玄武岩	1473~1673	0	—	50.00	2.29	112~114	—	2	Pommier, 2010a
	1573	0	—	49.60	2.29	177	—	2,4	Pommier, 2010b
	1473~1923	2.0	0~6.3	50.06	3.67	53~142	—	2	Ni等, 2011b
安山岩	1473~1673	0~2.5	—	62.04	5.01	72~142	3.3~17.9	2	Tyburczy和Waff, 1983
	1431~1596	0	—	59.60	4.01	86	—	2	Gaillard和Iacono-Marziano, 2005
	1473~1673	0~2.5	—	68.00	4.59	60~89	5.3~11.1	2	Tyburczy和Waff, 1985
英安岩	1361~1596	0	—	65.38	4.10	72	—	2	Gaillard和Iacono-Marziano, 2005
	673~1623	0.1~3.0	0~11.8	67.93	2.09	62~96	4.0~25.0	4	Laumonier等, 2015
	1473~1673	0~2.5	—	78.07	3.80	46~82	3.2~7.9	2	Tyburczy和Waff, 1985
流纹岩	623~1598	0.05~0.4	0~3.0	74.51	4.15	61~70	20.0	2	Gaillard, 2004
	678~1665	0.5~1.0	0.1~7.9	75.72	4.68	36~68	7.8~18.1	2	Guo等, 2016
钠长石熔体	777~1060	0~6.0	—	67.76	12.09	55~90	—	2	Bagdassarov等, 2004
	473~2173	0.9~10.0	0~5.7	68.90	11.30	47~95	3.7~23.0	2	Ni等, 2011a

改变8个数量级只能引起玄武质熔体电导率0.2个对数单位的变化(Pommier等, 2010a)。因此, 氧逸度对熔体电导率的影响一般可以不予考虑。

4.1.4 成分效应

硅酸盐熔体电导率受熔体成分的影响非常显著, 特别体现在 SiO_2 、 Na_2O 和 H_2O 的含量。由于 Na^+ 离子在熔体(尤其是聚合度高的熔体)中的迁移远快于其他主要元素, Na^+ 的含量和活性往往是决定熔体电导率的首要因素。对于 SiO_2 含量或聚合度相近的熔体, Na_2O 的含量越高则电导率越高。图3a中不同作者得到的英安质熔体电导率之间的差别就主要来自于 Na_2O 含量的差异。在 Na_2O 含量相近的情况下, 无水硅酸盐熔体的电导率总体呈现玄武质<安山质<英安质<流纹质的变化趋势(Tyburczy和Waff, 1983, 1985; Gaillard, 2004; Gaillard和Iacono-Marziano, 2005), 这与 Na^+ 离子扩散系数的变化趋势(Lowry等, 1982; Henderson等, 1985)是一致的。从流纹质到玄武质熔体, 电导率活化焓总体呈现出增大的趋势: 流纹质熔体为36~87kJ/mol, 英安质熔体为62~96kJ/mol, 安山

质和玄武质熔体分别为72~113和53~142kJ/mol(表1)。这可能暗示了除 Na^+ 以外其他变网离子对熔体电导率贡献有所增长(Ni等, 2015)。不同成分的无水硅酸盐熔体的电导率活化体积大致相当; 含水熔体的 ΔV_a 与熔体成分和水含量密切相关: 英安质熔体中 ΔV_a 随着水含量的增加而增大(Laumonier等, 2015), 而流纹质熔体中 ΔV_a 随水含量增加呈现降低趋势(Guo等, 2016)。

水的加入令活化焓降低, 可以显著提高硅酸盐熔体的电导率(图4)。Guo等(2016)发现前人(Gaillard, 2004)大大低估了水对流纹质熔体电导率的效应。水对玄武质熔体电导率的提升效果更加显著(Ni等, 2011b), 这可能反映了在玄武质熔体中参与导电的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子迁移加快的程度比 Na^+ 更高, 后者在流纹质熔体中起绝对主导作用。一般认为, 如质子或羟基(OH^-)之类含H离子自身并不参与导电(Gaillard, 2004; Ni等, 2011a, 2015; Laumonier等, 2015)。

CO_2 在硅酸盐熔体中的溶解度比水要低得多(Blank, 1993; Ni和Keppler, 2013), 对熔体电导率的影响也更弱一些。当 CO_2 含量低于0.5wt%时, 玄武质

图3 不同成分硅酸盐熔体电导率随温度的变化

(a) 长英质熔体; (b) 中性熔体; (c) 镁铁质熔体. 实线表示无水样品, 虚线表示含水样品, 百分比表示水含量(wt%). Alb-钠长石, D-英安岩, R-流纹岩, A-安山岩, B-玄武岩, P-响岩, PT-响岩质碱玄岩, T-碱玄岩. 数据引自 Tyburczy 和 Waff(1983, 1985)、Gaillard(2004)、Bagdassarov 等(2004)、Gaillard 和 Iacono-Marziano(2005)、Pommier 等(2008)、Pommier 等(2010a)、Ni 等(2011a, 2011b)、Laumonier 等(2015)和 Guo 等(2016)

熔体电导率没有明显变化(Ni等, 2011b). 然而, 当 CO_2 含量超过10wt%时, CO_2 的作用非常明显, 玄武质

图4 硅酸盐熔体电导率随水含量的变化

数据引自 Pommier 等(2008)、Ni 等(2011a, 2011b)、Laumonier 等(2015)和 Guo 等(2016)

熔体电导率显著上升(Sifre等, 2014, 2015), 这可能反映了阳离子活性增强与碳酸根离子参与导电的综合作用。

4.1.5 硅酸盐熔体电导率模型

对于特定成分的硅酸盐熔体(如钠长石和流纹质熔体), 已经建立起电导率随温度、压强和水含量变化的模型(Ni等, 2011a; Guo等, 2016). 也有学者尝试将熔体成分也纳入进来, 构建广泛适用的硅酸盐熔体电导率模型(Poe等, 2008; Pommier和Le-Trong, 2011). 然而, 这些模型计算得到的电导率值与实验数据之间仍然存在很大的偏差(Laumonier等, 2015). 要建立准确的普适熔体电导率模型, 一方面需要积累更多的不同成分熔体电导率实验数据, 另一方面要对熔体导电机制有更深入的认识和了解, 夯实电导率模型的物理基础。

4.1.6 熔体电导率与离子扩散系数

硅酸盐熔体的电导率和扩散系数都是与离子运移密切相关的迁移性质. 当电导率由熔体中活性最强的一种离子主导(如 Na^+)时, 电导率和该离子的扩散系数(D)可以通过能斯特-爱因斯坦方程联系起来:

$$\sigma_i = \frac{1}{H_R} \frac{Dc(zF)^2}{RT}, \quad (3)$$

其中, c 和 z 分别为该离子的摩尔浓度(mol/m^3)和电荷数, F 是法拉第常数. H_R 是Haven比值, 其数值取决于

离子迁移机制, 对硅酸盐熔体来说常取为1. 实验测定的不同成分硅酸盐熔体的电导率和 Na^+ 扩散系数基本符合能斯特-爱因斯坦方程(图5), 证实了 Na^+ 对电导率的主导作用.

4.2 流体电导率和电解质电离常数

流体电导率的研究主要集中在单一电解质(盐、酸、碱)稀溶液(表2). 绝大多数工作的温压范围不超过1073K和0.4GPa. 对同一种电解质来说, 测量不同浓度溶液的电导率可以获得该电解质的电离常数.

4.2.1 流体电导率的温压效应

下面以NaCl溶液为例展开讨论. 在固定压强下对恒定质量摩尔浓度的NaCl溶液进行加热时, NaCl溶液的电导率显著升高, 在573~673K时达到最大值, 然后随温度的进一步上升而下降(图6a). 这种变化趋势可从离子活动性和离子浓度的角度加以解释, 而

图5 硅酸盐熔体电导率和 Na^+ 扩散系数实验数据基本符合能斯特-爱因斯坦方程

实线为能斯特-爱因斯坦方程(Na_2O 含量取为4.7wt%). Na^+ 扩散系数来自Lowry等(1982)(玄武岩、安山岩)、Henderson等(1985)(英安岩)、Jambon(1982)(无水流纹岩)和Watson(1981)(含水流纹岩). 与扩散系数对应的电导率数引自Gaillard(2004)、Gaillard和Iacono-Marziano(2005)

表2 高温高压下电解质稀溶液电导率研究

实验体系	温度上限(K)	压强上限(GPa)	资料来源
NaCl	579	饱和蒸汽压	Noyes, 1907
	666	0.30	Fogo等, 1954
	1023	0.25	Franck, 1956
	1073	0.40	Quist和Marshall, 1968, 1969
	673	0.28	Zimmerman等, 1995
	773	5.00	徐有生等, 1997
	773	4.00	郑海飞等, 1997
KCl	579	饱和蒸汽压	Noyes, 1907
	1023	0.25	Franck, 1956
	1023	1.20	Quist等, 1970
	873	0.30	Ho和Palmer, 1997
	773	1.20	苏根利等, 2000
	973	0.76	Ni等, 2014
$\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2$	973	0.40	Frantz和Marshall, 1982
HCl	579	饱和蒸汽压	Noyes, 1907
	1023	0.25	Franck, 1956
	973	0.40	Frantz和Marshall, 1984
NaOH, KOH	579	饱和蒸汽压	Noyes, 1907
	1023	0.25	Franck, 1956
	873	0.30	Ho和Palmer, 1997
$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	579	饱和蒸汽压	Noyes, 1907
	1073	0.40	Quist和Marshall, 1968, 1969
	673	0.03	Sharygin等, 2006

图6 NaCl稀溶液(0.01mol/kg)在不同温度和压强下电导率的变化

修改自 Quist 和 Marshall(1968)

这些又与水的物理化学性质(密度、黏度和介电常数)的变化密切相关(图7). 初始升温时, 水的黏度迅速降低, 溶液中离子的活动性显著增强, 从而使NaCl溶液电导率升高. 然而, 在压强固定的前提下, 温度上升意味着溶液密度下降, 电解质的体积摩尔浓度也随之降低. 更重要的是, 当温度超过573~673K时, 水的介电常数大幅降低, 从而抑制NaCl的电离, 导致 Na^+ 和 Cl^- 浓度迅速降低, 溶液电导率下降(Quist和Marshall, 1968). 其他电解质溶液如KCl和CsCl的电导率随温度变化的规律与NaCl溶液相似(Quist和Marshall, 1969).

NaCl溶液电导率随压强的变化在不同温度下表现出很大差别(图6b). 在温度较低时(如379K), NaCl等强电解质接近完全电离, 压强上升对水溶液密度和离子浓度的影响不大, 溶液电导率基本保持不变. 在677K时, 电导率随压强的升高迅速上升, 在0.2GPa之后趋向“饱和”; 这是由于随着溶液密度和水介电

常数的增大, NaCl的体积摩尔浓度和电离程度都将增大, 从而导致电导率升高. 温度越高, 离子浓度增加的余地越大, 溶液电导率越能在更广的压强范围内保持上升趋势.

4.2.2 电离常数和极限摩尔电导率

电导率在很大程度上受电解质溶液浓度的控制, 更能反映电解质自身强弱的参数是电离常数和摩尔电导率(电导率与摩尔浓度的比值). 仍以NaCl溶液为例, 考虑其电离平衡:

该反应的平衡常数即为电离常数:

$$K = \frac{a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NaCl}}}, \quad (5)$$

其中, a 为离子或离子对的活度. 通常假设中性离子对NaCl的活度系数为1, 上式化为

图7 H_2O 的密度、黏度和介电常数随温度的变化

修改自 Quist 和 Marshall(1968)

$$K = \frac{a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}}{[\text{NaCl}]} = \frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\pm}^2}{[\text{NaCl}]} = \frac{\alpha^2 M \gamma_{\pm}^2}{(1-\alpha)}, \quad (6)$$

式中, 方括号代表摩尔浓度, M 为电解质溶液的摩尔浓度, $\gamma_{\pm}$ 为平均活度系数, α 为电离度. 在恒定的温度和压强下测量不同浓度电解质溶液的电导率, 用奥斯特瓦尔德稀释定律或更精确的模型(如 Shedlovsky 方程, Fuoss 和 Shedlovsky, 1949) 对所得的一组摩尔电导率和摩尔浓度数据进行拟合即可同时得到该电解质的电离常数和极限摩尔电导率(即溶液无限稀释时的摩尔电导率). 很多研究都发现, 当温度超过 673K 时, 极限摩尔电导率与溶液密度呈线性关系, 且几乎不随温度变化(Marshall 和 Frantz, 1987).

电离常数一般随温度的上升而减小, 随压强的升高而增大(图8), 这与水的介电常数随温压的变化趋势是一致的. 新近涌现的流体电导率测量方法(Ni 等, 2014) 为获取俯冲带深部条件下的电解质电离常数提供了一条途径, 但相关研究尚未得到系统开展.

5 应用

5.1 大洋岩石圈-软流圈边界高导低速带的解释

离洋中脊几百千米处的大地电磁测深研究发现在地幔 60~130km 深度存在高达 0.1S/m 的电导率, 而且呈现出很强的各向异性, 沿海底扩张方向最高(如 Evans 等, 2005). 这一深度基本对应于岩石圈和软流圈的边界, 也与软流圈地震波低速带的深度大致相当(Dziewonski 和 Anderson, 1981). 很多研究者认为,

图8 KCl 溶液的电离常数随温度和压强的变化

修改自 Quist 和 Marshall(1968)

这种低速高导现象可能反映了少量硅酸盐熔体的存在(Anderson 和 Sammis, 1970; Yoshino 等, 2006). 对硅酸盐熔体这一高导机制构成严重挑战的是, 实验测定的无水玄武质熔体电导率表明需要至少 5~10% 体积分数的熔体才能使地幔总体电导率达到观测值(Tyburczy 和 Waff, 1983). 如此大量的熔体会导致重力分离(Faul, 2001), 使熔体无法长期稳定存在. Ni 等(2011b) 发现水对玄武质熔体电导率的提升效应十分明显. 地幔发生熔融时, 水作为一种高度不相容组分会优先进入熔体, 对于含 125ppm 水的亏损型地幔, 只需要 1~2% 的部分熔融就可以达到大地电测深观测到的电导率异常; 对于含 600ppm 水的富集型地幔仅仅需要 0.2~0.5% 的部分熔融即可满足. 因此, Ni 等(2011a) 认为大洋岩石圈-软流圈边界的高导低速带很可能含有由少量沿板块运动方向呈管状分布的含水玄武质熔体. 在此基础上, Sifre 等(2014) 提出如果再把 CO_2 对熔体电导率的提升效应考虑进来, 所需熔体比例和温度还可以进一步降低, 这可以解释更古老大洋板块下伏软流圈的电导率异常.

5.2 喜马拉雅-西藏造山带地壳高导区富水流体/熔体的争论

喜马拉雅-西藏造山带是陆-陆碰撞造山运动的典型代表(Yin 和 Harrison, 2000; Royden 等, 2008; 许志琴等, 2006). 地球物理探测发现, 在喜马拉雅-藏南区域地壳中存在着一定规模的低速高导区域(Van Ngoc 等, 1986; Chen 等, 1996; Wei 等, 2001; Li 等, 2003; Gaillard, 2004; Unsworth 等, 2005; Caldwell 等, 2009). 尤其是 INDEPTH 大地电磁测深团队探测到在西藏南部 30~50km 深处电导率高达 0.3S/m, 而喜马拉雅西北部 20~40km 深处的电导率也达到 0.1S/m(Wei 等, 2001; Unsworth 等, 2005). 有研究者认为这种低速高导现象是由富水或富 Fe^{3+} 的辉石和长石(Yang 等, 2011) 或薄层流体(如 Makovsky 和 Klemperer, 1999) 造成的, 也有学者通过综合地震波速低、P 波-S 波反转、高热流、高电导等各个方面的证据认为是部分熔融形成的熔体造成的(Kind 等, 1996; Francheteau 等, 1984; Chen 等, 1996; Unsworth 等, 2005). 实验岩石学研究表明, 该地区含白云母的变泥质岩在 923K 温度以上即可发生脱水部分熔融, 形成的含水流纹质熔体成分与喜马拉雅-西藏造山带分布的中新世淡色花岗岩

相似(Harris等, 1995; Law等, 2004; Searle等, 2006; Hashim等, 2013). Unsworth等(2005)通过假设熔体电导率分别为3~10S/m, 推测出5~14%和2~4%的熔体比例分别可以满足观测到的西藏南部和喜马拉雅西北部的高电导率. 然而, 对变泥岩质部分熔融体系进行电导率测量的实验结果表明, 需要100%和25%的熔体才能与地球物理观测相符(Hashim等, 2013). 如此高的熔体比例在下地壳深度是不现实的, 这很可能是由于他们低估了水对熔体电导率的提升效应(Guo等, 2016).

6 总结与展望

硅酸盐熔体和富水流体电导率数十年来的实验研究已经取得了长足的进步, 对于认识地球内部状态发挥了重要作用, 也为了解熔体和流体的微观结构提供了有益启示. 天然硅酸盐熔体成分复杂, 文献中覆盖的熔体组成仍然十分有限, 例如含水安山质熔体这一重要体系的电导率研究目前仍处于空白状态. 因此, 还需要对更多具有代表性的熔体成分进行大范围温压条件下的电导率测量, 这样才有望建立起广泛适用的硅酸盐熔体电导率定量模型, 为准确辨识地球内部的部分熔融提供坚实的基础. 大多数富水流体电导率测量还局限于高温低压和低温高压条件以及相对简单的电解质溶液体系, 对俯冲带深部流体的电离行为仍缺乏足够了解. 随着新的实验技术的涌现, 高温高压下流体电导率实验研究有望在近期取得重要突破. 在此基础上, 甚至有望实现测量成分介于硅酸盐熔体和富水流体之间的中间成分超临界流体的电导率, 为认识俯冲带的超临界流体活动提供关键线索.

致谢 感谢郑永飞主编约稿. 感谢南京大学杨晓志教授和中国科学院地球化学研究所代立东研究员的修改建议.

参考文献

苏根利, 谢鸿森, 李和平, 郭捷, 丁东业. 2000. 高温高压下流体中电解质活度系数的确定. *矿物岩石地球化学通报*, 19: 25–29
徐有生, 谢鸿森, 郭捷, 郑海飞, 张月明, 宋茂双. 1997. 0.45 GPa和室温500°C下NaCl溶液的电导率. *中国科学D辑: 地球科学*, 27: 133–136

许志琴, 杨经绥, 李海兵, 张建新, 曾令森, 姜枚. 2006. 青藏高原与大陆动力学——地体拼合、碰撞造山及高原隆升的深部驱动力. *中国地质*, 33: 221–238
郑海飞, 谢鸿森, 徐有生, 宋茂双, 郭捷. 1997. 0.25~3.75GPa和20~370°C条件下0.025mol NaCl溶液电导率研究. *地质学报*, 71: 274–280
Anderson D L, Sammis C G. 1970. Partial melting in the upper mantle. *Phys Earth Planet Inter*, 3: 41–50
Bagdassarov N S, Maumus J, Poe B, Slutskiy A B, Bulatov V K. 2004. Pressure dependence of T_g in silicate glasses from electrical impedance measurements. *Phys Chem Glasses*, 45: 197–214
Barnes H. 2015. Hydrothermal processes. *Geochem Perspect*, 4: 1–93
Blank J G. 1993. An experimental investigation of the behavior of carbon dioxide in rhyolitic melt. Doctoral Dissertation. Pasadena: California Institute of Technology
Caldwell W B, Klemperer S L, Rai S S, Lawrence J F. 2009. Partial melt in the upper-middle crust of northwest Himalaya revealed by Rayleigh wave dispersion. *Tectonophysics*, 477: 58–65
Chen L, Booker J R, Jones A G, Wu N, Unsworth M J, Wei W, Tan H. 1996. Electrically conductive crust in Southern Tibet from INDEPTH magnetotelluric surveying. *Science*, 274: 1694–1696
Coggon J A, Luguét A, Nowell G M. 2013. Hadean mantle melting recorded by southwest Greenland chromitite Os-186 signatures. *Nature Geosci*, 6: 871–874
Dingwell D B, Webb S L. 1990. Relaxation in silicate melts. *Eur J Mineral*, 2: 427–449
Dziewonski A M, Anderson D L. 1981. Preliminary reference Earth model. *Phys Earth Planet Inter*, 25: 297–356
Elkins-Tanton L T. 2012. Magma oceans in the inner solar system. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 40: 113–139
Evans R L, Hirth G, Baba K. 2005. Geophysical evidence from the MELT area for compositional controls on oceanic plates. *Nature*, 437: 249–252
Faul U H. 2001. Melt retention and segregation beneath mid-ocean ridges. *Nature*, 410: 920–923
Fogo J K, Benson S W, Copeland C S. 1954. The electrical conductivity of supercritical solutions of sodium chloride and water. *J Chem Phys*, 22: 212–216
Francheteau J, Jaupart C, Shen X, Kang W, Lee D, Bai J, Wei H, Deng H. 1984. High heat flow in Southern Tibet. *Nature*, 307, 32–36
Franck E U. 1956. Hochverdichteter Wasserdampf II. Ionerdissoziation von KCl in H₂O bis 750°C. *Zelt Phys Chem*, 8: 107–126
Franck E U, Savolainen E, Marshall W L. 1962. Electrical conductance cell assembly for use with aqueous solutions up to 800°C and 4000 bars. *Rev Sci Instrum*, 33: 115–117
Frantz J D, Marshall W L. 1982. Electrical conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bars. *Am J Sci*, 282: 1666–1693

- Frantz J D, Marshall W L. 1984. Electrical conductance and ionization constants of salts, acids, and bases in supercritical aqueous fluids: 1. Hydrochloric-acid from 100°C to 700°C and at pressures to 4000 bars. *Am J Sci*, 284: 651–667
- Fuoss R M, Shedlovsky T. 1949. Extrapolation of conductance data for weak electrolytes. *J Am Chem Soc*, 71: 1496–1498
- Gaillard F. 2004. Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure. *Earth Planet Sci Lett*, 218: 215–228
- Gaillard F, Iacono-Marziano G. 2005. Electrical conductivity of magma in the course of crystallization controlled by their residual liquid composition. *J Geophys Res*, 110: B06204, doi: 10.1029/2004JB003282
- Guo X, Zhang L, Behrens B, Ni H. 2016. Probing the status of felsic magma reservoirs: constraints from the *P-T*-H₂O dependences of electrical conductivity of rhyolitic melt. *Earth Planet Sci Lett*, 433: 54–62
- Hashim L, Gaillard F, Champallier R, Breton N L, Arbaret L, Scaillet B. 2013. Experimental assessment of the relationships between electrical resistivity, crustal melting and strain localization beneath the Himalayan-Tibetan Belt. *Earth Planet Sci Lett*, 373: 20–30
- Harris N, Ayres M, Massey J. 1995. Geochemistry of granitic melts produced during the incongruent melting of muscovite: Implications for the extraction of Himalayan leucogranite magmas. *J Geophys Res*, 100: 15767–15777
- Henderson P, Nolan J, Cunningham G C, Lowry R K. 1985. Structural controls and mechanisms of diffusion in natural silicate melts. *Contrib Mineral Petrol*, 89: 263–272
- Ho P C, Palmer D A. 1997. Ion association of dilute aqueous potassium chloride and potassium hydroxide solutions to 600°C and 300 MPa determined by electrical conductance measurements. *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 3027–3040
- Hofmann A W. 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet Sci Lett*, 90: 297–314
- Huebner J S, Dillenburg R G. 1995. Impedance spectra of hot, dry silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Am Mineral*, 80: 46–64
- Huebner J S, Voigt D E. 1988. Electrical conductivity of diopside: Evidence for oxygen vacancies. *Am Mineral*, 73: 1235–1254
- Jambon A. 1982. Tracer diffusion in granitic melts: experimental results for Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ce, Eu to 1300°C and a model of calculation. *J Geophys Res*, 87: 10797–10810
- Karato S, Wang D. 2013. Electrical conductivity of minerals and rocks. In: Karato S, ed. *Physics and Chemistry of the Deep Earth*. New York: John Wiley & Sons Ltd. 145–182
- Kind R, Ni J, Zhao W, Wu J, Yuan X, Zhao L, Sandvol E, Reese C, Nabelek J, Heam T. 1996. Evidence from earthquake data for a partially molten crustal layer in Southern Tibet. *Science*, 274: 1692–1694
- Laumonier M, Gaillard F, Sifre D. 2015. The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts: Implication for magnetotelluric imaging in subduction areas. *Chem Geol*, doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.09.019
- Law R D, Searle M P, Simpson R L. 2004. Strain, deformation temperatures and vorticity of flow at the top of the Greater Himalayan Slab, Everest Massif, Tibet. *J Geol Soc London*, 161: 305–320
- Li S, Unsworth M J, Booker J R. 2003. Partial melt or aqueous fluids in the Tibetan crust: Constraints from INDEPTH magnetotelluric data. *Geophys J Int*, 153: 289–304
- Liebscher A, Heinrich C A. 2007. Fluid-fluid interactions in the earth's lithosphere. *Rev Mineral Geochem*, 65: 1–13
- Liebscher A. 2010. Aqueous fluids at elevated pressure and temperature. *Geofluids*, 10: 3–19
- Lowry R K, Henderson P, Nolan J. 1982. Tracer diffusion of some alkali, alkaline-earth and transition element ions in a basaltic and an andesitic melt, and the implications concerning melt structure. *Contrib Mineral Petrol*, 80: 254–261
- McGary R S, Evans R L, Wannamaker P E. 2014. Pathway from subducting slab to surface for melt and fluids beneath Mount Rainier. *Nature*, 511: 338–340
- Makovsky Y, Klemperer S L. 1999. Measuring the seismic properties of Tibetan bright spots: Free aqueous fluid in the Tibetan middle crust. *J Geophys Res*, 104: 10795–10825
- Manning C E. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth Planet Sci Lett*, 223: 1–16
- Marshall W L, Frantz J D. 1987. Electrical conductance measurements of dilute, aqueous electrolytes at temperatures to 800°C and pressures to 4000 bars: Techniques and interpretations. In: Ulmer G, Bames H L, eds. *Hydrothermal Experimental Techniques*. New York: John Wiley, 261–392
- Murase T, McBirney A R. 1973. Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. *Geol Soc Am Bull*, 84: 3563–3592
- Naif S, Key K, Constable S, Evans R L. 2013. Melt-rich channel observed at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Nature*, 495: 356–359
- Ni H, Hui H, Steinle-Neumann G. 2015. Transport properties of silicate melts. *Rev Geophys*, 53: 715–744
- Ni H, Chen Q, Keppler H. 2014. Electrical conductivity measurements of aqueous fluids under pressure with a hydrothermal diamond anvil cell. *Rev Sci Instrum*, 85: 115107
- Ni H, Keppler H. 2013. Carbon in silicate melts. *Rev Mineral Geochem*, 75: 251–287
- Ni H, Keppler H, Manthilake M A G M. 2011a. Electrical conductivity of dry and hydrous NaAlSi₃O₈ glasses and liquids at high pressures. *Contrib Mineral Petrol*, 162: 501–513
- Ni H, Keppler H, Behrens H. 2011b. Electrical conductivity of

- hydrous basaltic melts: Implications for partial melting in the upper mantle. *Contrib Mineral Petrol*, 162: 637–650
- Noyes A. 1907. *The Electrical Conductivity of Aqueous Solutions*. Publication No. 63. Washington DC: Carnegie Institution of Washington
- Poe B T, Romano C, Varchi V, Misiti V, Scarlato P. 2008. Electrical conductivity of a phonotephrite from Mt. Vesuvius: The importance of chemical composition on the electrical conductivity of silicate melts. *Chem Geol*, 256: 193–202
- Pommier A, Gaillard F, Pichavant M, et al. 2008. Laboratory measurements of electrical conductivities of hydrous and dry Mount Vesuvius melts under pressure. *J Geophys Res*, 113: B05205, doi: 10.1029/2007JB005269
- Pommier A, Gaillard F, Pichavant M. 2010a. Time-dependent changes of the electrical conductivity of basaltic melts with redox state. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 1653–1671
- Pommier A, Gaillard F, Malki M, Pichavant M. 2010b. Methodological re-evaluation of the electrical conductivity of silicate melts. *Am Mineral*, 95: 284–291
- Pommier A, Le-Trong E. 2011. “SIGMELTS”: A web portal for electrical conductivity calculations in geosciences. *Comput Geosci*, 37: 1450–1459
- Pommier A. 2014. Interpretation of magnetotelluric results using laboratory measurements. *Surv Geophys*, 1: 41–84
- Presnall D C, Simmons C L, Porath H. 1972. Changes in electrical conductivity of a synthetic basalt during melting. *J Geophys Res*, 77: 5665–5672
- Quist A S, Marshall W L. 1968. Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800°C and at pressures to 4000 bars. *J Phys Chem*, 72: 684–703
- Quist A S, Marshall W L. 1969. The electrical conductances of some alkali metal halides in aqueous solutions from 0 to 800°C and at pressures to 4000 bars. *J Phys Chem*, 73: 978–985
- Quist A S, Marshall W L, Franck E U. 1970. Reference solution for electrical conductance measurements to 800°C and 12000 bars. Aqueous 0.01 molal potassium chloride. *J Phys Chem*, 74: 2241–2243
- Rai C S, Manghnani M H. 1978. Electrical conductivity of ultramafic rocks to 1820 K. *Phys Earth Planet Inter*, 17: 6–13
- Robb L. 2005. *Introduction to Ore-forming Processes*. Malden: Blackwell. 384
- Royden L H, Burchfield B C, van der Hilst R D. 2008. The geological evolution of the Tibetan Plateau. *Science*, 321: 1054–1058
- Rubie D C, Frost D J, Mann U. 2011. Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the earth. *Earth Planet Sci Lett*, 301: 31–42
- Satherley J, Smedley S I. 1985. The electrical conductivity of some hydrous and anhydrous molten silicates as a function of temperature and pressure. *Geochim Cosmochim Acta*, 49: 769–777
- Searle M P, Law R D, Jessup M. 2006. Crustal structure, restoration and evolution of the Greater Himalayan Nepal-South Tibet: Implications for channel flow and ductile extrusion of the middle crust. In: Law R D, Searle M P, Godin L, eds. *Channel Flow, Ductile Extrusion and Exhumation in Continental Collision Zones*. London: Geological Society London Special Publication. 355–378
- Sharygin A V, Grafton B K, Xiao C, Wood R H, Balashov V N. 2006. Dissociation constants and speciation in aqueous Li_2SO_4 and K_2SO_4 from measurements of electrical conductance to 673 K and 29 MPa. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 5169–5182
- Sifre D, Gardes E, Massuyeau M. 2014. Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone. *Nature*, 509: 81–85
- Sifre D, Hashim L, Gaillard F. 2015. Effects of temperature, pressure and chemical compositions on the electrical conductivity of carbonated melts and its relationship with viscosity. *Chem Geol*, doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.09.022
- Sigmundsson F. 2006. Plate tectonics: Magma does the splits. *Nature*, 442: 251–252
- Stern R J. 2002. Subduction zones. *Rev Geophys*, 40: 31–38
- Sun W, Teng F, Niu Y, Tatsumi Y, Yang X. 2014. The subduction factory: Geochemical perspectives. *Geochim Cosmochim Acta*, 143: 1–7
- Tyburczy J A, Waff H S. 1983. Electrical conductivity of molten basalt and andesite to 25 kilobars pressure: Geographical significance and implications for charge transport and melt structure. *J Geophys Res*, 88: 2413–2430
- Tyburczy J A, Waff H S. 1985. High pressure electrical conductivity in naturally occurring silicate liquids. In: Schock R N, eds. *Point Defects in Minerals*. Washington DC: American Geophysical Union
- Unsworth M J, Jones A G, Wei W, Project INDEPTH Team. 2005. Crustal rheology of the Himalaya and southern Tibet inferred from magnetotelluric data. *Nature*, 438: 78–81
- Van Ngoc P, Boyer P, Therme P. 1986. Partial melting zones in the crust of Southern Tibet from magnetotelluric results. *Nature*, 319: 310–314
- Waff H S, Weill D F. 1975. Electrical conductivity of magmatic liquids: Effects of temperature, oxygen fugacity and composition. *Earth Planet Sci Lett*, 28: 254–260
- Wagner W, Pruss A. 2002. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J Phys Chem Ref Data*, 31: 387–535
- Watson E B. 1981. Diffusion in magmas at depth in the Earth: The effects of pressure and dissolved H_2O . *Earth Planet Sci Lett*, 52: 291–301
- Wei W, Unsworth M, Jones A. 2001. Detection of widespread fluids in the Tibetan Crust by magnetotelluric studies. *Science*, 292: 716–718
- Wyllie P J. 1988. *Magma genesis, plate-tectonics, and chemical*

- differentiation of the Earth. *Rev Geophys*, 26: 370–404
- Yang X. 2011. Origin of high electrical conductivity in the lower continental crust: A review. *Surv Geophys*, 32: 875–903
- Yin A, Harrison T M. 2000. Geologic evolution of the Himalayan-Tibetan orogen. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 28: 211–280
- Yoshino T, Katsura T. 2013. Electrical conductivity of mantle minerals: Role of water in conductivity anomalies. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 41: 605–628
- Yoshino T, Matsuzaki T, Yamashita S. 2006. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature*, 443: 973–976
- Zheng Y F, Hermann J. 2014. Geochemistry of continental subduction-zone fluids. *Earth Planets Space*, 66: 93
- Zimmerman G H, Gruskiewicz M S, Wood R H. 1995. New Apparatus for Conductance Measurements at High Temperatures: Conductance of Aqueous Solutions of LiCl, NaCl, NaBr, and CsBr at 28 MPa and Water Densities from 700 to 260 kg m⁻³. *J Phys Chem*, 99: 11612–11625