

# 大陆玄武岩原始水含量的测定及其 对源区组分的制约

夏群科<sup>1,2</sup>, 刘佳<sup>1</sup>, 陈欢<sup>1,3</sup>, 刘少辰<sup>1,4</sup>, 冯敏<sup>1</sup>

(1. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科技大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026;  
2. 浙江大学 地球科学系, 浙江 杭州 310027; 3. UMET, Université de Lille1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France;  
4. CRPG-CNRS, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France)

**摘要:** 理解大陆板内玄武岩的源区组成和成因是认识地幔动力学过程和化学不均一性的重要途径。由于不同地幔端员具有不同的水含量及水与其它不相容元素的比值(如  $H_2O/Ce$ ), 原始水含量的测定对于认识玄武岩的源区组成将会提供新的信息。玄武岩玻璃和斑晶中的熔体包裹体是获得海洋玄武岩原始水含量的主要样品, 但是不适用于大陆玄武岩, 因为大陆玄武岩玻璃由于强烈的去气作用不能反映真实水含量, 而大陆玄武岩斑晶中的熔体包裹体少而小, 不易获得足量、准确的数据。本文介绍一种最近发展起来的推断大陆玄武岩原始水含量的方法, 即利用红外光谱测定玄武岩中单斜辉石斑晶的水含量, 然后结合水在单斜辉石与玄武质熔体中的分配系数来反演与斑晶平衡的熔体水含量, 进而估计原始玄武质岩浆的水含量。文中详细叙述了方法的适用性、误差的估计以及具体的操作流程, 并通过东北双辽和华北太行山新生代玄武岩的研究实例, 展示了玄武岩水含量对于源区组成的有力制约。

**关键词:** 红外光谱; 水含量; 单斜辉石斑晶; 大陆玄武岩; 源区组分

中图分类号: P588.14<sup>+</sup>5; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)03-0371-11

## Estimation of water content of primary magma for continental basalts and its constraint on source components

XIA Qun-ke<sup>1,2</sup>, LIU Jia<sup>1</sup>, CHEN Huan<sup>1,3</sup>, LIU Shao-chen<sup>1,4</sup> and FENG Min<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Department of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;  
3. UMET, Université de Lille1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France; 4. CRPG-CNRS, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France)

**Abstract:** Source components and genesis of continental intraplate basalts are pivotal to understanding the chemical heterogeneities and geodynamic processes of the Earth's mantle. Since different mantle end members have different  $H_2O$  values and  $H_2O/incompatible\ element$  (such as  $H_2O/Ce$ ) ratios, the  $H_2O$  content of primary basaltic magma might provide constraints on source components of continental intraplate basalts. Quenched glasses and melt inclusions in phenocrysts are commonly used to obtain the water content of primary magma of oceanic basalts, but they cannot provide useful information concerning the water content of primary magma for continental basalts. On the one hand, continental basaltic glasses usually experienced highly degassing when they were erupted at the surface due to the lack of water pressure to oceanic basalts, thus causing underestimation of the true water content. On the other hand, melt inclusions in phenocrysts in continental basalts are rare and very

收稿日期: 2015-01-26; 修订日期: 2015-02-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41225005)

作者简介: 夏群科(1972-), 男, 汉族, 教授, 岩石学和地球化学专业, E-mail: qkxia@ustc.edu.cn

tiny ( $<20\ \mu\text{m}$ ), which hinders accurate analysis of large quantities of samples. This paper introduces a newly developed method for estimating the water content of primary magma of continental basalts. The  $\text{H}_2\text{O}$  values of clinopyroxene phenocrysts in basalts are determined by FTIR, and those of equilibrated melts are calculated through partition coefficients of  $\text{H}_2\text{O}$  between clinopyroxene and basaltic melt. When the effects from degassing, assimilation and fractional crystallization during magma ascent are evaluated, the  $\text{H}_2\text{O}$  content of primary magma of continental basalts can be estimated. The feasibility of the method, the evaluation of the uncertainty and the detailed operation procedure have been described. With this method, the  $\text{H}_2\text{O}$  content of the Cenozoic alkali basalts from Shuangliao of Northeast China and Taihang Mountain of NCC have been estimated. Combined with other geochemical index, these new data provide additional information on the source components of basalts.

**Key words:** FTIR; water content; clinopyroxene phenocrysts; continental basalts; source components

大陆板内玄武岩是全球广泛存在的板内岩浆作用的重要组成部分,理解其源区组成和成因是认识区域地球动力学过程和解剖地幔化学不均一性的重要途径(Farmer, 2014)。大陆板内玄武岩一般都具有和洋岛玄武岩(OIB)类似的微量元素分布特征和放射成因同位素组成:亏损 Rb、Ba、K、Pb、Th、U 等流体活动性元素,相对富集 Nb、Ta 等高场强元素,具有中等亏损到中等富集的 Sr-Nd 同位素组成(Hoffman, 1997; Farmer, 2014)。

中国东部广泛存在新生代大陆玄武岩,目前学界对于是什么样的组分造成了其 OIB 型微量元素配分模式和放射成因同位素组成还存在很大争议。早期研究有的关注再循环洋壳的影响(Zhou and Armstrong, 1982),有的则认为该特征起源于交代的大陆岩石圈地幔(Zhi *et al.*, 1990; Fan and Hooper, 1991);Niu (2005)认为玄武岩起源于岩石圈底部受到岩石圈-软流圈边界层低程度熔体交代形成的含水矿物脉体;也有学者认为是由拆沉的大陆下地壳经历早期熔融后的残余参与造成的(Liu *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009; Zeng *et al.*, 2011);最近的研究强调了俯冲太平洋板块的洋壳和沉积物及其衍生的熔/流体的参与(Zhang *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2012; Sakuyama *et al.*, 2013)。

前人在探究中国东部新生代玄武岩的源区组成时,大多没有重视岩浆水含量的指示作用。含水矿物熔融产生的熔体往往水含量较高(Pilet *et al.*, 2008),而经历过早期熔融的大陆下地壳则会非常“干”(因为水在熔融过程中是不相容元素,Michael, 1995; Dixon *et al.*, 1997),并且俯冲板片即使在冷俯冲带亦能携带大量的水进入深部地幔,因此,上述不同成分的物质加入到玄武岩源区就会产生水含量显著不同的岩浆。另外,由于  $\text{H}_2\text{O}$  和 Ce 在橄榄石、

辉石、长石等主要造岩矿物中都是不相容元素且具有非常相似的不相容性(Michael 1995; Dixon *et al.*, 2002; Hauri *et al.*, 2006),在部分熔融和结晶分异过程中  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  值都不会产生明显的分异,因此,岩浆的  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  值在排除了脱气作用的影响后就代表了源区的  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  值。Dixon 等(2002)统计了大西洋和东太平洋受到地幔柱影响的洋中脊玄武岩(MORB)的水含量,发现来自不同地幔端员(EM、FOZO、DMM)的玄武岩具有不同的  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  值。以上这些考虑都表明,岩浆的水含量和  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  值可以用来指示源区的组成。

本文详细介绍一种最近发展起来的推断大陆玄武岩原始水含量的方法,即利用红外光谱(FTIR)测定玄武岩中单斜辉石斑晶的水含量,然后结合水在单斜辉石与玄武质熔体中的分配系数来反演与斑晶平衡的熔体水含量,进而估计原始玄武岩浆的水含量。本文通过东北双辽和华北太行山新生代玄武岩的研究实例,展示了玄武岩水含量对于源区组成的有力制约。

## 1 水含量的测定

海洋玄武岩浆的水含量可以通过测定玄武岩玻璃(Michael, 1995; Dixon *et al.*, 1997)和橄榄石/辉石斑晶中的熔体包裹体(Dixon and Clague, 2001)这两种样品获得。然而这两种方法对于大陆玄武岩来说都是不合适的。首先,大陆玄武岩由于没有像洋底玄武岩那样在喷发时有巨大的水压抑制,因而在喷出地表后往往经历了非常明显的脱气,其玻璃的水含量要大大低于其原始值。其次,大陆玄武岩斑晶中的熔体包裹体比较少,即使有也是比较小的(对中国东部多地新生代玄武岩橄榄石斑晶中熔体包裹

体的镜下观察表明,其直径大多小于  $20\ \mu\text{m}$ )。对如此小的包裹体,只能用离子探针(SIMS)来测其水含量,这就需要非常严格的本底控制和基体效应的校正。利用熔体包裹体面临的另一个难题是,在高温均一化的前处理过程中,熔体包裹体中的水可能会通过寄主矿物发生扩散丢失,特别是对尺度较小( $<50\ \mu\text{m}$ )的包裹体(Chen *et al.*, 2011; Gaetani *et al.*, 2012)。

橄榄石、斜长石、单斜辉石和霞石等斑晶是大陆玄武岩中常见的几种含结构水的名义上无水矿物(Bell *et al.*, 2004; Johnson, 2005; Wade *et al.*, 2008; O'Leary *et al.*, 2010; Hamada *et al.*, 2011,

2013)。最近几年发展起来了一种新的方法,即通过玄武岩斑晶的结构水含量和水在斑晶与玄武质熔体间的分配系数( $D_{\text{斑晶/熔体}}^{\text{水}}$ )来反演岩浆的水含量(Wade *et al.*, 2008; O'Leary *et al.*, 2010; Hamada *et al.*, 2011)。运用这种方法的关键是斑晶水含量的准确测定和  $D_{\text{斑晶/熔体}}^{\text{水}}$  的确定。对上述几种含结构水的矿物,目前只有单斜辉石的  $D_{\text{斑晶/熔体}}^{\text{水}}$  限制得最为准确,实验得到的结果最为一致(图 1a、1b),因此单斜辉石斑晶是运用该方法的首选矿物。下面将介绍单斜辉石斑晶水含量的测定方法和  $D_{\text{斑晶/熔体}}^{\text{水}}$  的计算方法以及如何用反演得到的熔体水含量来估算原始岩浆的水含量。

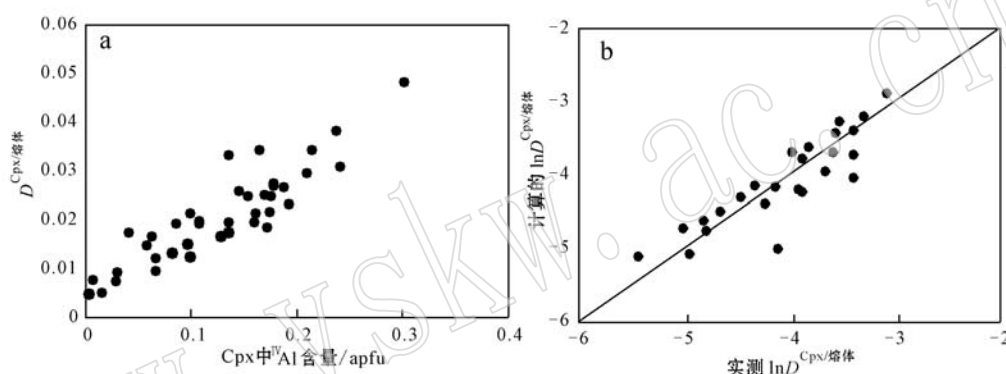


图 1  $D_{\text{斑晶/熔体}}^{\text{水}}$  和单斜辉石中  $\text{Al}^{\text{IV}}$  含量的关系(a)及实测和计算  $D_{\text{斑晶/熔体}}^{\text{水}}$  的比较(b) [数据来自 O'Leary 等(2010)及其所引相关文献]

Fig. 1  $D_{\text{Cpx/melt}}^{\text{H}_2\text{O}}$  versus  $\text{Al}^{3+}$  in Cpx (a) and experimentally determined  $D_{\text{Cpx/melt}}^{\text{H}_2\text{O}}$  versus calculated  $D_{\text{Cpx/melt}}^{\text{H}_2\text{O}}$  (b) (data after O'Leary *et al.*, 2010)

## 1.1 单斜辉石斑晶水含量的测定

### 1.1.1 测量方法的选择: FTIR 和 SIMS

单斜辉石一般都含有  $n \times 10^{-6} \sim n \times 10^{-4}$  (质量分数,下同)的“水”。这种“水”实质上是以缺陷形式(如 Si 空位和 M 位阳离子空位)存在于辉石结构中的 H, 它们通常与氧结合形成 O—H 键(Bell and Rossman, 1992; Ingrin and Skogby, 2000)。FTIR 和 SIMS 是定量测定单斜辉石中微量结构水最常用的方法(Rossman, 2006)。SIMS 有很好的空间分辨率( $<10\ \mu\text{m}$ ),但是其分析流程非常复杂。首先,样品制备方面,对样品表面的抛光度要求苛刻,另外承载样品的靶托不能含有 H(如常用的环氧树脂在高真空下会有 H 逸出);其次,定量分析方面,需要一系列标样来校正基体效应,并且每次测量的时间较长。此外, SIMS 测量的最大不足是不能分辨结构水和非结构水(微小包裹体和含水矿物包裹体),因而难

以保证测量结果的真实性和准确性。相比而言,红外光谱分析(FTIR)则具有明显的优势,如样品准备简单、分析流程快速、灵敏度高,还可以分辨出所测的水是否是结构水以及是否受到矿物包裹体的干扰。

以下将从样品前处理、分析流程和误差评定几个方面介绍用红外光谱测定单斜辉石斑晶水含量的具体方法。

### 1.1.2 红外光谱分析单斜辉石水含量的方法

#### (1) 分析方法的选择

用红外光谱定量分析矿物中水含量的基础是 Beer-Lambert 定律,公式表达为  $A_{\text{total}} = I \times t \times c$ , 其中  $A_{\text{total}}$  为总积分吸收强度(即为吸收峰的积分面积,单位  $\text{cm}^{-1}$ ),  $t$  为被分析矿物颗粒的厚度(cm),  $I$  为水在矿物中的红外吸收系数( $10^{-6}/\text{cm}^2$ ),  $c$  为矿物中的水含量。可见,为求得水含量  $c$ , 确定  $I$  和  $A_{\text{total}}$  是关键,而  $t$  可以用螺旋测微仪直接获得。吸

收系数  $I$  取决于矿物的种类和 OH 吸收峰的位置, 虽然 Patterson 等(1982)和 Libowitzky & Rossman (1996)通过对比多种含水矿物、含水玻璃的吸收系数和 OH 吸收峰的波数, 报道了吸收系数和 OH 吸收峰的关系, 但后来很多工作表明这种所谓的“普适”关系并不适用于某些名义上的无水矿物, 会造成水含量的低估或高估(Rossman, 2006)。相比之下, 使用基于对应矿物独立校正得来的吸收系数则要准确的多。对于玄武岩中常见的透辉石质-普通辉石质单斜辉石斑晶来说, Bell 等(1995)基于南非金伯利岩筒中的普通辉石巨晶, 采用氢压力计法独立测量水含量而校正出的吸收系数( $7.84 \times 10^{-6}/\text{cm}^2$ )应用最为广泛。

由于单斜辉石中 OH 红外吸收峰具各向异性(沿不同光性方向吸收各不相同), 想要获得单个颗粒的  $A_{\text{total}}$  并不容易。一般而言, 可以有 3 种方法得到  $A_{\text{total}}$ : ① 对单个颗粒进行定向抛磨, 使各个光学主轴分别平行于立方体的 3 个互相垂直的棱, 然后用偏振红外光沿 3 个主轴方向分别测量 OH 吸收谱(使红外光的电场振动方向分别平行于光学主轴方向)(图 2a), 这样得到的 3 个方向的吸收面积总和即为  $A_{\text{total}}$ (Libowitzky and Rossman, 1996); ② 不需要对单个颗粒定向, 只要把它切成一个有 3 组互相垂直面的立方体即可, 然后在每组面上用偏振红外光沿两个互相垂直的方向测一组 OH 吸收谱(图 2b), 这 6 个谱的 OH 吸收面积和的一半即为  $A_{\text{total}}$ (原理详见 Libowitzky and Rossman, 1996); ③ 把单个颗粒砸碎, 选取多个碎块(10~15 个)制成双面抛光的薄片(在随机选取的情况下, 可假定这些薄片是随机定向的), 然后对这些薄片分别用非偏振光(即

一般红外光谱仪不加偏振片时的状态)测 OH 吸收谱, 可得到多个 OH 吸收峰的面积和, 其平均值的 3 倍即为  $A_{\text{total}}$ (原理详见 Kovács *et al.*, 2008; Sambridge *et al.*, 2008)(图 2c), 实质上在假定多个颗粒水含量相同的情况下也可按照此方法测定其水含量(如测定橄榄岩捕虏体中辉石的水含量), 只要这些不同的颗粒在一个薄片上取向随机即可。

然而对于玄武岩中的单斜辉石斑晶来说, 上述 3 种方法都不太实际, 操作起来难度很大。首先, 单斜辉石斑晶粒径一般都比较小, 难以进行定向, 甚至难以切成一个互相垂直的小立方体, 也不太可能碎成多个足够红外分析的小颗粒(为保证足够的信号强度, 红外光束斑最小  $\sim 30 \mu\text{m}$ , 透过样品的厚度  $> 70 \mu\text{m}$ )。再者, 由于上升过程中的岩浆去气和 H 在单斜辉石斑晶中可能的扩散丢失, 不同阶段结晶的单斜辉石斑晶的水含量很可能是不同的, 因此也不能用多个颗粒的简单平均去代表总吸收强度。

Xia 等(2013)提出对于 OH 峰的线性吸收强度(即峰高)小于 0.3(此时红外吸收强度与样品厚度之间呈线性正比关系)的单斜辉石, 可以对无定向的切片进行非偏振光分析, 用其积分面积的 3 倍来近似代表  $A_{\text{total}}$ , 结果与用上述前两种方法得到的  $A_{\text{total}}$  在 30% 的相对误差范围内近似一致。其基本原理是, 对于透辉石质-普通辉石质的单斜辉石来说, 其 OH 吸收峰的各向异性并不明显(图 3,  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  分别表示入射红外光的电场振动方向)。而根据 Sambridge 等(2008)的理论推导, 对于各向异性的晶体来说, 沿任意切片方向的非偏振光吸收强度(面积)由下式确定:

$$A^{\text{unp}}(\Phi, \Psi) = 1/2 [A_a (\cos^2 \Phi \cos^2 \Psi + \sin^2 \Psi) + A_b (\cos^2 \Phi \sin^2 \Psi + \cos^2 \Psi) + A_c \sin^2 \Psi] \quad (1)$$

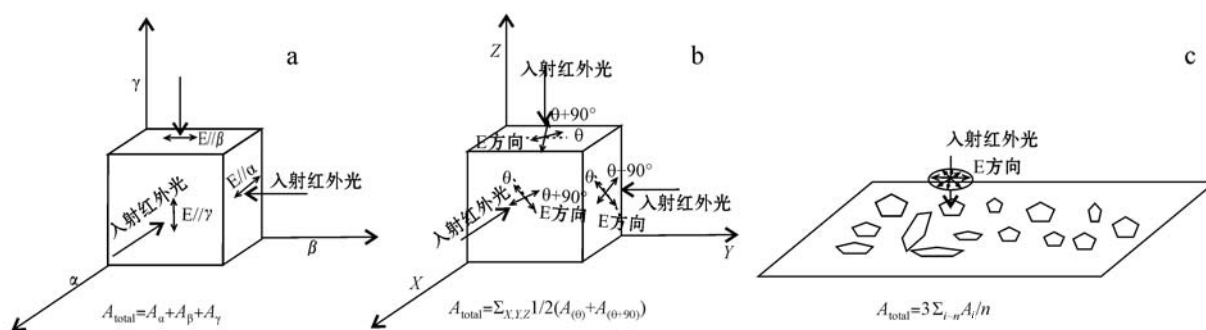


图 2 利用 FTIR 测各向异性的单矿物水含量的 3 种方法示意图

Fig. 2 FTIR methods to determine water content in Cpx

其中,  $A^{\text{unp}}(\Phi, \Psi)$  是任意切面上 OH 的非偏振光吸收强度;  $A_a$ 、 $A_b$ 、 $A_c$  是 3 个主轴方向的偏振吸收面积( $E//a, b, c$ ,  $E$  为入射光的电场振动方向), 且  $A_a > A_b > A_c$ ; 球坐标( $\Phi, \Psi$ )定义入射光相对于光率体主轴的方向(详见 Sambridge *et al.*, 2008)。对式(1)偏微分求极值可得最大非偏振吸收  $A_{\text{max}}^{\text{unp}} = 1/2(A_a + A_b)$ , 而最小非偏振吸收  $A_{\text{min}}^{\text{unp}} = 1/2(A_b + A_c)$ 。这样一来, OH 在矿物中的各向异性越弱(即  $A_a$ 、 $A_b$ 、 $A_c$  越接近),  $A^{\text{unp}}$  受切片方向的影响就越小。Xia 等(2013)收集了文献中报道的产自不同地质背景多个单斜辉石的  $A_a$ 、 $A_b$  和  $A_c$ , 发现它们是比较接近的, 进一步对比  $3A_{\text{max}}^{\text{unp}}$  和  $3A_{\text{min}}^{\text{unp}}$  与总吸收  $A_{\text{total}}$  ( $A_{\text{total}} = A_a + A_b + A_c$ ), 结果显示它们之间的差异 [ $\Delta = (3A_{\text{max or min}}^{\text{unp}}/A_{\text{total}} - 1) \times 100\%$ ] 最大不超过 20% [详见 Xia 等(2013)文中的表 2]。这表明对于具有和图 3 中相似的 OH 吸收峰的辉石, 可以对随机定向的薄片用非偏振光来测定其水含量, 总吸收  $A_{\text{total}} \approx 3A^{\text{unp}}$ 。包括基线扣除、样品厚度测量和吸收系数选择所带来的误差, 采用此种方法得到的单斜辉石水含量的总误差小于 30% [详细的推导和说明见 Xia 等(2013)和 Liu 等(2015)]。需要说明的是, 这个误差估计只对成分为透辉石-普通辉石等具有和图 3 类似的 3 组 OH 峰的单斜辉石有效, 比如绿辉石没有  $3640 \sim 3620 \text{ cm}^{-1}$  的峰, 用随机方向切片的非偏振吸收的 3 倍来代表总吸收的误差就需要另行计算。

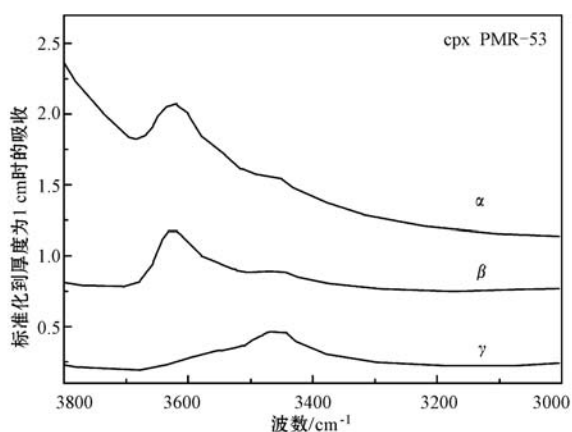


图 3 典型透辉石-普通辉石质单斜辉石的沿 3 个光学主轴的偏振吸收谱(数据来源于 Bell *et al.*, 1995)

Fig. 3 Representative polarized IR spectra of diopside and augite (data after Bell *et al.*, 1995)

## (2) 分析流程

采用上述的随机定向的非偏振红外光谱法的具体分析流程非常简单快捷。首先, 把玄武岩磨成厚度合适的双面抛光(光滑度远没有 SIMS 分析要求的高)的薄片, 厚度取决于单斜辉石斑晶的粒径, 并使大多数单斜辉石斑晶上下面都出露为好, 一般来说  $120 \sim 150 \mu\text{m}$  比较合适, 小于  $100 \mu\text{m}$  时红外光谱可能会有严重的干涉纹产生, 这对于低水含量的分析造成的干扰较大。将抛磨好的薄片从玻璃片上退下, 用丙酮、酒精浸泡, 除去表面的树脂, 然后就可以在红外光谱下直接分析了。对于水含量比较低的样品, 红外光谱的光源、光路和样品仓都需要用干燥的气体(高纯  $\text{N}_2$  或除去水分和  $\text{CO}_2$  的干燥空气)吹扫, 以尽量降低空气中水蒸汽的干扰。红外光谱分析时, 一般都选取颗粒中心进行。光斑大小主要取决于辉石颗粒大小, 一般在  $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ; 背景和样品的扫描次数一般在  $126 \sim 256$  次, 取决于辉石的水含量高低和实验室空气的干燥程度。对于颗粒较大的单斜辉石要进行从核到边的剖面分析, 以检查有无水的扩散丢失。对获得的光谱进行基线校正后(具体的校正方法可参见 Bell *et al.*, 1995), 就可以利用 Beer-Lambert 定律计算水含量了, 厚度测量和吸收系数的选取见上一节的介绍。

## 1.2 熔体水含量的计算

和某个单斜辉石斑晶相平衡的熔体的水含量可以通过下式求得:

$$C_{\text{熔体}}^{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{晶}}^{\text{H}_2\text{O}} / D_{\text{晶/熔体}}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

显然应用上式的关键是要获得水在单斜辉石斑晶和玄武质熔体间的分配系数  $D_{\text{晶/熔体}}^{\text{H}_2\text{O}}$ 。Wade 等(2008)总结了前人发表的  $D_{\text{晶/熔体}}^{\text{H}_2\text{O}}$  和单斜辉石成分, 特别是四次配位 Al 之间的相关性, 首次提出了可以用单斜辉石的水含量和其成分控制的分配系数恢复熔体的水含量。O'Leary 等(2010)通过实验测定了水在单斜辉石与含有极低和极高 Al 的玄武质熔体之间的分配系数, 并结合前人发表的[Wade 等(2008)所用的数据]分配系数数据, 重新拟合了  $D_{\text{晶/熔体}}^{\text{H}_2\text{O}}$  和单斜辉石中四次配位 Al 和 M 位 Ca 的含量之间的关系(图 1a), 其关系式如下:

$$\ln D_{\text{晶/熔体}}^{\text{H}_2\text{O}} = -4.2(\pm 0.2) + 6.5(\pm 0.5) X_{\text{Al}}^{\text{px}} -$$

$$1.0(\pm 0.2) X_{\text{Ca}}^{\text{Cpx}} \quad (3)$$

使用式(3), O'Leary 等(2010)重新计算了 Wade 等(2008)文中报道的几个来自 Irazú 和 Arenal 地区岛

弧玄武岩的水含量,发现由单斜辉石斑晶恢复出的水含量与实测的橄榄石熔体包裹体的水含量基本一致。Xia 等(2013)也应用此式和红外光谱测得的单斜辉石斑晶水含量反演了山东费县中生代玄武岩的水含量,其结果( $3.4\% \pm 0.7\%$ )和 Plank 等(2013)统计的全球岛弧平均水含量( $3.9\% \pm 0.4\%$ )在误差范围内一致。由此可见,由式(3)计算的分配系数是可信的,采用单斜辉石斑晶反演熔体水含量的方法是可行的。

总结起来说,只要用红外光谱测得单斜辉石斑晶的水含量,用电子探针测得其主要元素含量,与该单斜辉石斑晶平衡的玄武质熔体的水含量就可以通过上述式(3)和(2)获得。计算得到的水含量的相对误差小于 35%,这包括了红外光谱分析水含量的误差和分配系数计算的误差(Liu *et al.*, 2015)。

### 1.3 “原始熔体”水含量的计算

“原始”熔体代表的是与最早结晶的斑晶平衡的熔体(Chen *et al.*, 2014)。虽然计算与单个单斜辉石斑晶平衡的玄武质熔体的水含量很简单,但要反演“原始岩浆”的水含量却不那么容易,因为矿物的结晶、岩浆的去气、H 在单斜辉石中的扩散、不同来源的岩浆之间的混合都可能影响计算所得的玄武质熔体水含量的真实含义。

在上述的影响因素中,H 的扩散丢失可以通过剖面分析来检查,对于不含成分环带的单斜辉石斑晶来说,核高边低的吸收剖面一般说明该颗粒经历了一定程度的扩散,严重扩散的情况下还能观察到有些单斜辉石斑晶没有任何可探测的 H。但从笔者课题组对大量中国东部新生代玄武岩的水含量测定结果来看,大多数玄武岩中的单斜辉石斑晶没有经历强烈的扩散丢失,而其它几个因素的影响则可以通过对比计算得到的熔体水含量和全岩、矿物的化学成分来识别。图 4 展示了 Wade 等(2008)用单斜辉石斑晶反演的 Irazú 和 Arenal 岛弧玄武岩的水含量和单斜辉石  $Mg^\#$  值之间的关系,并对比了从橄榄石熔体包裹体得到的水含量结果。该图中,黑色方框表示用单斜辉石恢复的熔体水含量,灰色实心圆表示由熔体包裹体测得的水含量,虚线表示在岩浆演化过程中伴随的岩浆去气作用和等压结晶作用造成的岩浆水含量升高。可以看出,单斜辉石记录了岩浆水含量在演化过程中的去气过程(图 4a)和封闭条件下随矿物结晶而升高的过程(图 4b)。在这两种情况下,“原始岩浆”的水含量可以用  $Mg^\#$  值最高的

单斜辉石斑晶来反演。

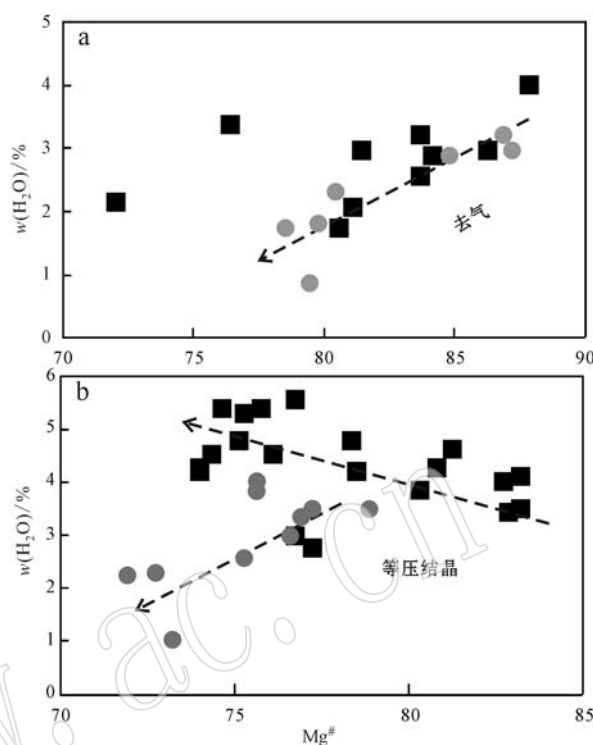


图 4 利用单斜辉石恢复出的熔体水含量和来自橄榄石熔体包裹体水含量的比较(数据来自 Wade *et al.*, 2008)  
Fig. 4 Melt water content deduced by Cpx phenocrysts versus water content of melt inclusions hosted by Olivine phenocrysts (data after Wade *et al.*, 2008)

Chen 等(2014)选取全岩  $Mg^\#$  值为 65 (中国东部新生代玄武岩的  $Mg^\#$  值最高大概在 65 左右)的熔体作为初始熔体,模拟计算了熔体的水含量由于岩浆以不同矿物组合结晶而升高的幅度(图 5)。结果显示,当结晶出的单斜辉石  $Mg^\#$  值降低到 75 左右时,熔体的水含量会升高约 30%,这和用本文介绍的方法反演出的水含量的相对误差接近。因此,我们认为选取  $Mg^\# > 75$  的单斜辉石斑晶所反演出的熔体水含量的平均值来代表“原始岩浆”的水含量是合理的。此外,笔者课题组最近对产自华北太行山一带新生代碱性玄武岩的单斜辉石斑晶进行了 SIMS 原位氧同位素测定(Liu *et al.*, 2015),发现在同一玄武岩样品内部不同的单斜辉石斑晶具有不同的  $\delta^{18}O$  值。在排除了地壳混染和样品蚀变后,我们认为这些单斜辉石斑晶很可能起源于具有不同  $\delta^{18}O$  同位素组成的源区,从而代表了岩浆的混合。在这种情况下,要用不同  $Mg^\#$  的单斜辉石计算得到的熔体水含量平均值来代表岩浆的水含量。同样地,为了尽量降低岩浆后期演化的影响,单斜辉石斑晶仍

然应选  $Mg^\# > 75$  的颗粒。

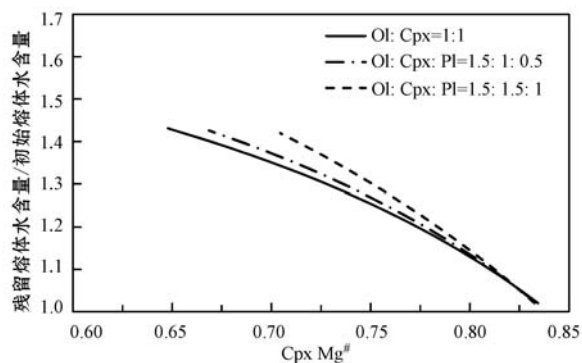


图5 不同结晶条件下残余熔体水含量随 Cpx 斑晶  $Mg^\#$  值的变化(修改自 Chen *et al.*, 2014)

Fig. 5 Evolution of water content in melt during the crystallizations of different mineral assemblages versus Cpx  $Mg^\#$  (modified after Chen *et al.*, 2014)

## 2 水含量对玄武岩源区组分的制约

### 2.1 东北双辽新生代碱性玄武岩

东北地区位于中亚造山带东段,夹在华北板块和西伯利亚板块之间,晚古生代前由多个微小陆块碰撞拼合形成。相对于华北和华南,东北地区的新生代玄武岩分布最为广泛,是研究板内岩浆作用的重要窗口。位于松辽盆地东南部的双辽火山群是其中的典型代表,它由8座火山组成(敖包山、勃勃图山、玻璃山、石头山、大哈拉巴山、小哈拉巴山、大吐尔基山、小吐尔基山)。Xu 等(2012)对双辽玄武岩进行了细致的地球化学研究,玄武岩具有高 Fe、Ba-Nb 呈现相关性并落在圣海伦娜火山区域、微量元素蛛网图上 Rb 比 Ba 更加亏损的特点,这些都显示了源区存在 HIMU 信号。结合 Pb 同位素和  $Eu/Eu^*$ , 他们提出了太平洋板块俯冲至过渡带,深部地幔上涌引发洋壳熔融,且上部洋壳先熔融、下部洋壳后熔融的玄武岩成岩模型。在此基础上我们提出的问题是,双辽新生代玄武岩源区除洋壳组分外还有什么?

我们对照 Xu 等(2012)对双辽火山群进行采样,对样品进行全岩主、微量分析,选取代表性样品进行了单斜辉石斑晶水含量的红外光谱分析(Chen *et al.*, 2014)。全岩的主量和微量元素结果与 Xu 等(2012)一致。通过计算,双辽玄武岩“原始”熔体水含量为 0.90%~3.09%(图6),落在弧后盆地玄武岩(BABB, 0.2%~2.0%, Hochstaedter *et al.*, 1990; Danyushevsky *et al.*, 1993; Stolper and Newman, 1994)和洋岛玄武岩(IAB, 2.0%~8.0%,

Sisson and Layne, 1993; Dobson *et al.*, 1995; Wallace, 2005)的范围内,明显高于大洋中脊玄武岩(MORB, 0.1%~0.3%, Dixon *et al.*, 1988; Michael, 1988, 1995; Danyushevsky *et al.*, 1993, 2000; Sobolev and Chaussidon, 1996; Saal *et al.*, 2002; Simons *et al.*, 2002; Asimow *et al.*, 2004)和洋岛玄武岩(OIB, 0.3%~1.0%, Dixon *et al.*, 1997, 2002; Wallace, 1998; Dixon and Clague, 2001; Nichols *et al.*, 2002; Simons *et al.*, 2002)。

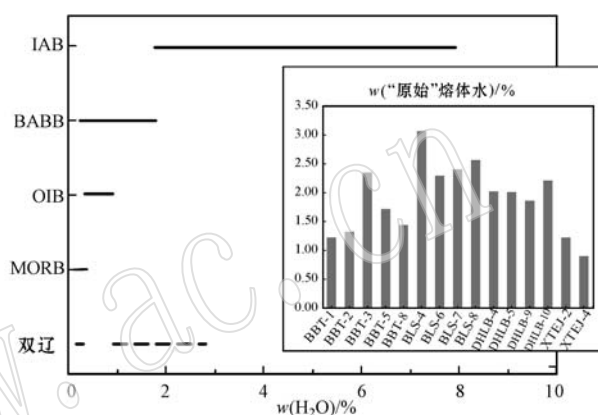


图6 双辽玄武岩“原始”熔体的水含量(修改自 Chen *et al.*, 2014)

Fig. 6 Water content of primary Shuangliao basaltic melt (modified after Chen *et al.*, 2014)

双辽玄武岩  $H_2O/Ce$  (134~700)与  $(Ba/Th)_n$  ( $n$ 代表原始地幔标准化,下同)呈正相关性,与  $Ce/Pb$  呈负相关性(图7),指示源区除具有低  $H_2O/Ce$  (~200)、低  $(Ba/Th)_n$  ( $< 0.8$ )、高  $Ce/Pb$  ( $> 30$ )的再循环洋壳(ROC)和/或亏损地幔(DMM)外,还需要有高  $H_2O/Ce$ 、高  $(Ba/Th)_n$ 、低  $Ce/Pb$  的再循环沉积物的贡献。而在  $H_2O/Ce$  和  $(Nb/La)_n$  图解(图7)上,双辽玄武岩不是呈现简单的 DMM 和再循环沉积物混合,这时还需要 ROC 的贡献。也就是说,双辽玄武岩的源区存在3种组分: DMM、ROC 和沉积物。有意思的是,我们发现源区再循环沉积物的信号强度与火山的喷发时间存在相关性,从 51 到 43 Ma,源区沉积物的贡献在逐渐增强。这种短时间内不断加入到源区的沉积物只有可能是来自 50~40 Ma 内正在俯冲的太平洋板块。从这个例子来看,太平洋板块俯冲可能是影响中国东部新生代玄武岩浆活动的主要动力学因素。

### 2.2 华北太行山新生代碱性玄武岩

太行山地区分布着广泛的新生代碱性玄武岩。

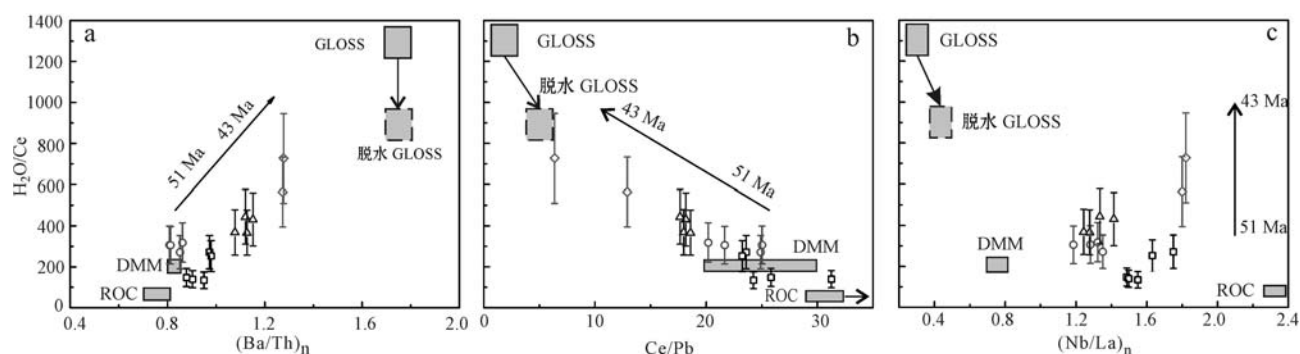


图 7 双辽玄武岩  $H_2O/Ce$  和  $(Ba/Th)_n$ 、 $Ce/Pb$  及  $(Nb/La)_n$  的关系图(修改自 Chen *et al.*, 2014)

Fig. 7  $H_2O/Ce$  versus  $(Ba/Th)_n$ ,  $Ce/Pb$  and  $(Nb/La)_n$  of the Shuangliao basalts (modified after Chen *et al.*, 2014)

Tang 等(2006)用起源于软流圈的 N-MORB 型熔体和该地区存在的古老岩石圈地幔相关作用解释了该地玄武岩的 Sr-Nd-Pb 同位素特征。而 Mg 同位素工作(Yang *et al.*, 2012)则提出太行山新生代玄武岩的源区存在再循环洋壳来源的海相碳酸盐岩组分。笔者课题组最近对该地玄武岩的水含量和单斜辉石斑晶的氧同位素组成进行了测定(Liu *et al.*, 2015)。氧同位素结果显示了普遍高于正常地幔来源的  $\delta^{18}O$  值, 结合其类似 OIB 的微量元素特征(特别是 Nb、Ta 相对 Th、U 和 LREE 的富集), 可以推

断玄武岩源区有来自俯冲洋壳的物质加入。单个玄武岩中单斜辉石斑晶的  $\delta^{18}O$  差异远远超过了分析误差, 指示了玄武岩浆的混合成因。而对单斜辉石斑晶的水含量测定则发现部分单斜辉石中的水经历了严重的扩散丢失, 而其它没有经历明显扩散的玄武岩样品的  $H_2O$  含量则为 0.2%~1.07%, 这和全球 OIB 的水含量范围类似。相应的全岩  $H_2O/Ce$  值则与  $(Ba/Th)_n$  值显示出明显的正相关关系, 而与  $(Nb/La)_n$  值表现出负的相关性, 此外, 还与全岩  $\epsilon Nd$  表现出良好的负相关关系(图8)。结合氧同位素数

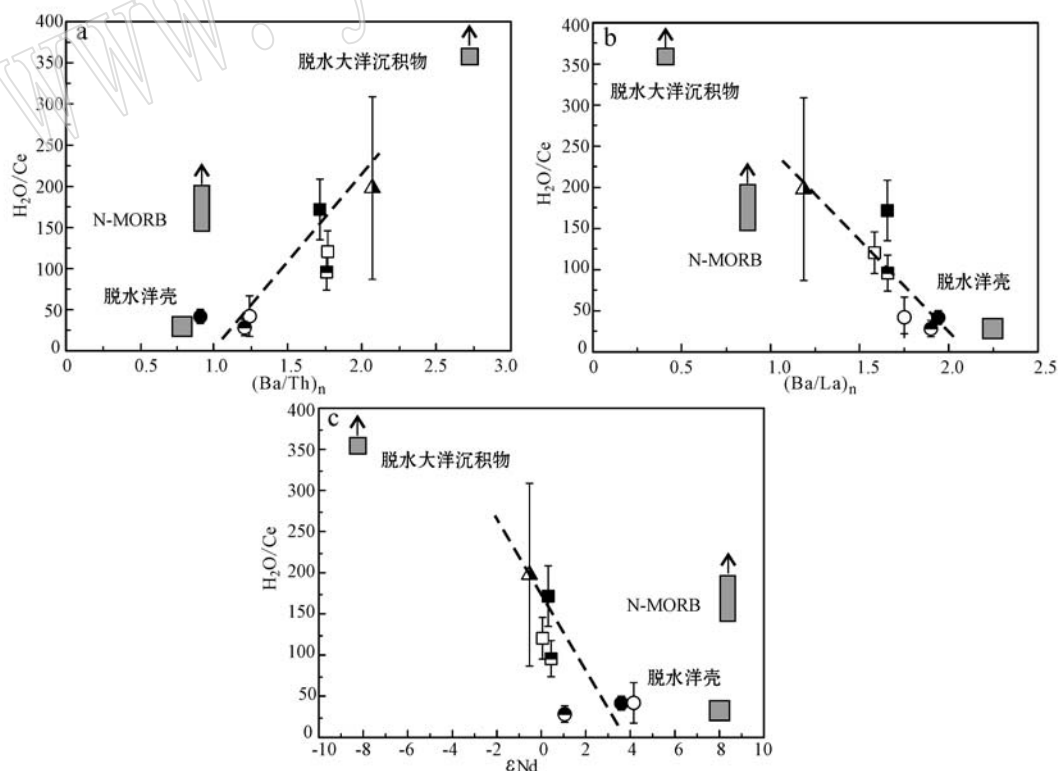


图 8 太行山新生代碱性玄武岩的  $H_2O/Ce$  和  $(Ba/Th)_n$ 、 $(Nb/La)_n$  及  $\epsilon Nd$  之间的相关性(修改自 Liu *et al.*, 2015)

Fig. 8  $H_2O/Ce$  versus  $(Ba/Th)_n$ ,  $(Nb/La)_n$  and  $\epsilon Nd$  of the Taihang basalts (modified after Liu *et al.*, 2015)

据和  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  与其它微量元素、同位素的关系,可以做以下推测:低  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  的玄武岩源区有经历过严重脱水作用的洋壳玄武岩成分参与,而高  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$  的玄武岩源区除有俯冲洋壳的玄武岩成分外还有沉积物组分存在。

### 3 结论

(1) 对普通辉石质-透辉石质单斜辉石来说,如果存在  $\sim 3\,640$ 、 $\sim 3\,550$  和  $\sim 3\,460\text{ cm}^{-1}$  这 3 组 OH 红外吸收峰,那么用非偏振红外光谱测定单颗粒样品,获得的结构水含量的总误差(包括了基线扣除、样品厚度测量和吸收系数选择所带来的误差在内)  $< 30\%$ 。

(2) 由单斜辉石的水含量以及水在单斜辉石与玄武质熔体之内的分配系数(根据单斜辉石的化学组成计算得到),可以计算与单斜辉石斑晶平衡的玄武质熔体的水含量,误差  $< 35\%$ ,这包括了红外光谱分析单斜辉石斑晶水含量的误差和分配系数计算的误差。

(3) 对于大陆板内碱性玄武岩来说,使用  $\text{Mg}^\# > 75$  的单斜辉石斑晶,测定结构水含量,然后计算与这些斑晶平衡的玄武质熔体的水含量,取它们的平均值代表原始岩浆的水含量是合理的,误差  $< 35\%$ 。

(4) 原始水含量和其它元素组成的联合示踪,是了解大陆板内玄武岩源区组成的有效途径。

### References

- Asimow P, Dixon J and Langmuir C. 2004. A hydrous melting and fractionation model for mid-ocean ridge basalts: Application to the Mid-Atlantic Ridge near the Azores[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi: 10.1029/2003GC000568.
- Bell D R, Ihinger P D and Rossman G R. 1995. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes[J]. *American Mineralogist*, 80: 465~474.
- Bell D R and Rossman G R. 1992. Water in Earth's Mantle: The Role of Nominally Anhydrous Minerals[J]. *Science*, 255: 1391~1397.
- Bell D R, Rossman G R and Moore R O. 2004. Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system: megacrysts from the Monastery kimberlite, South Africa[J]. *Journal of Petrology*, 45: 1539~1564.
- Chen H, Xia Q K, Ingrin J, *et al.* 2014. Changing recycled oceanic components in the mantle source of the Shuangliao Cenozoic basalts, NE China: New constraints from water content[J]. *Tectonophysics*, doi: 10.1016/j.tecto.2014.07.022.
- Chen L H, Zeng G, Jiang S Y, *et al.* 2009. Sources of Anfengshan basalts: Subducted lower crust in the Sulu UHP belt, China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 286: 426~435.
- Chen Y, Provost A, Schiano P, *et al.* 2011. The rate of water loss from olivine-hosted melt inclusions[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162: 625~636.
- Danyushevsky L, Falloon T, Sobolev A, *et al.* 1993. The  $\text{H}_2\text{O}$  content of basalt glasses from Southwest Pacific back-arc basins[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 347~362.
- Danyushevsky L V, Eggins S M, Falloon T J, *et al.* 2000.  $\text{H}_2\text{O}$  abundance in depleted to moderately enriched mid-ocean ridge magmas: Part I: incompatible behaviour, implications for mantle storage, and origin of regional variations[J]. *Journal of Petrology*, 41: 1329~1364.
- Dixon J E and Clague D A. 2001. Volatiles in basaltic glasses from Loihi Seamount, Hawaii: evidence for a relatively dry plume component[J]. *Journal of Petrology*, 42: 627~634.
- Dixon J E, Clague D A, Wallace P, *et al.* 1997. Volatiles in alkalic basalts from the North Arch Volcanic Field, Hawaii: Extensive degassing of deep submarine-erupted alkalic series lavas[J]. *Journal of Petrology*, 38: 911~939.
- Dixon J E, Leist L, Langmuir C, *et al.* 2002. Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt[J]. *Nature*, 420: 385~389.
- Dixon J E, Stolper E and Delaney J R. 1988. Infrared spectroscopic measurements of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in Juan de Fuca Ridge basaltic glasses[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 87~104.
- Dobson P F, Skogby H and Rossman G R. 1995. Water in boninite glass and coexisting orthopyroxene: concentration and partitioning[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 118: 414~419.
- Fan Q and Hooper P. 1991. The Cenozoic basaltic rocks of eastern China: petrology and chemical composition[J]. *Journal of Petrology*, 32: 765~810.
- Farmer G L. 2014. Continental Basaltic Rocks[M]. *Treatise on Geochemistry* (2nd Edition), 75~110.
- Gaetani G A, O'Leary J A, Shimizu N, *et al.* 2012. Rapid reequilibration of  $\text{H}_2\text{O}$  and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions[J]. *Geology*, 40: 915~918.
- Hamada M, Kawamoto T, Takahashi E, *et al.* 2011. Polybaric degassing of island arc low-K tholeiitic basalt magma recorded by OH

- concentrations in Ca-rich plagioclase[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 308: 259~266.
- Hamada M, Ushioda M, Fuji T, *et al.* 2013. Hydrogen concentration in plagioclase as a hygrometer of arc basaltic melts: approaches from melt inclusion analyses and hydrous melting experiments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 365: 253~262.
- Hauri E H, Gaetani G A and Green T H. 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H<sub>2</sub>O-undersaturated conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 715~734.
- Hochstaedter A G, Gill J B, Kusakabe M, *et al.* 1990. Volcanism in the Sumisu Rift, I. Major element, volatile, and stable isotope geochemistry[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 100: 179~194.
- Hofmann A W. 1997. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism[J]. *Nature*, 385: 219~229.
- Ingrin J and Skogby H. 2000. Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentration levels and implications[J]. *European Journal of Mineralogy*, 12: 543~570.
- Johnson E A. 2005. Magmatic water contents recorded by hydroxyl concentrations in plagioclase phenocrysts from Mount St. Helens, 1980-1981[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 743.
- Kovács I, Hermann J, O'Neill H S C, *et al.* 2008. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part II. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra[J]. *American Mineralogist*, 93: 765~778.
- Libowitzky E and Rossman G R. 1996. Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23: 319~327.
- Liu J, Xia Q K, Deloule E, *et al.* 2015. Water content and oxygen isotopic composition of alkali basalts from the Taihang Mountains, China: recycled oceanic components in the mantle source[J]. *Journal of Petrology*, doi: 10.1093/petrology/egv013.
- Liu Y S, Gao S, Kelemen P, *et al.* 2008. Recycled crust controls contrasting source compositions of Mesozoic and Cenozoic basalts in the North China Craton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 2349~2376.
- Michael P J. 1988. The concentration, behavior and storage of H<sub>2</sub>O in the suboceanic upper mantle: Implications for mantle metasomatism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 555~566.
- Michael P J. 1995. Regionally distinctive sources of depleted MORB: Evidence from trace elements and H<sub>2</sub>O[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 131: 301~320.
- Nichols A, Carroll M and Höskuldsson A. 2002. Is the Iceland hot spot also wet? Evidence from the water contents of undegassed submarine and subglacial pillow basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 202: 77~87.
- Niu Y L. 2005. Generation and evolution of basaltic magmas: some basic concepts and a new view on the origin of Mesozoic-Cenozoic basaltic volcanism in eastern China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 11: 9~46.
- O'Leary J A, Gaetani G A and Hauri E H. 2010. The effect of tetrahedral Al<sup>3+</sup> on the partitioning of water between clinopyroxene and silicate melt[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 297: 111~120.
- Paterson M S. 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glass and similar materials[J]. *Bull Mineral*, 105: 20~29.
- Pilet S, Baker M B and Stolper E M. 2008. Metasomatized Lithosphere and the Origin of Alkaline Lavas[J]. *Science*, 320: 916~919.
- Plank T, Kelley K A, Zimmer M M, *et al.* 2013. Why do mafic arc magmas contain ~4wt% water on average[J]? *Earth and Planetary Science Letters*, 364: 168~179.
- Rossman G R. 2006. Analytical methods for measuring water in nominally anhydrous minerals[J]. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 62: 1~28.
- Saal A E, Hauri E H, Langmuir C H, *et al.* 2002. Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle[J]. *Nature*, 419: 451~455.
- Sakuyama T, Tian W, Kimura J I, *et al.* 2013. Recycling and melting of dehydrated oceanic crust from the stagnant slab and contribution from the hydrated mantle transition zone in off-arc mantle: Constraints from Cenozoic alkaline basalts in eastern China[J]. *Chemical Geology*, 356: 32~48.
- Sambridge M, Gerald J F, Kovacs I, *et al.* 2008. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part I. Physical and mathematical development[J]. *American Mineralogist*, 93: 751~764.
- Simons K, Dixon J, Schilling J G, *et al.* 2002. Volatiles in basaltic glasses from the Easter-Salas y Gomez Seamount Chain and Easter Microplate: Implications for geochemical cycling of volatile elements[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3: 1~29.
- Sisson T and Layne G. 1993. H<sub>2</sub>O in basalt and basaltic andesite glass inclusions from four subduction-related volcanoes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 619~635.
- Sobolev A V and Chaussidon M. 1996. H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 137: 45~55.

- Stolper E and Newman S. 1994. The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 121: 293~325.
- Tang Y J, Zhang H F and Ying J F. 2006. Asthenosphere-lithospheric mantle interaction in an extensional regime: implication from the geochemistry of Cenozoic basalts from Taihang Mountains, North China Craton[J]. *Chemical Geology*, 233: 309~327.
- Wade J A, Plank T, Hauri E H, *et al.* 2008. Prediction of magmatic water contents via measurement of H<sub>2</sub>O in clinopyroxene phenocrysts[J]. *Geology*, 36: 799~802.
- Wallace P J. 1998. Water and partial melting in mantle plumes: Inferences from the dissolved H<sub>2</sub>O concentrations of Hawaiian basaltic magmas[J]. *Geophysical Research Letters*, 25: 3 639~3 642.
- Wallace P J. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 140: 217~240.
- Xia Q K, Liu J, Liu S C, *et al.* 2013. High water content in Mesozoic primitive basalts of the North China Craton and implications on the destruction of cratonic mantle lithosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 361: 85~97.
- Xu Y G, Zhang H H, Qiu H N, *et al.* 2012. Oceanic crust components in continental basalts from Shuangliao, Northeast China: Derived from the mantle transition zone[J]? *Chemical Geology*, 328: 168~184.
- Yang W, Teng F Z, Zhang H F, *et al.* 2012. Magnesium isotopic systematics of continental basalts from the North China craton: Implications for tracing subducted carbonate in the mantle[J]. *Chemical Geology*, 328: 185~194.
- Zeng G, Chen L H, Hofmann A W, *et al.* 2011. Crust recycling in the sources of two parallel 852 volcanic chains in Shandong, North China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 302: 359~368.
- Zhang J J, Zheng Y F and Zhao Z F. 2009. Geochemical evidence for interaction between oceanic crust and lithospheric mantle in the origin of Cenozoic continental basalts in east-central China[J]. *Lithos*, 110: 305~326.
- Zhi X, Song Y, Frey F A, *et al.* 1990. Geochemistry of Hannuoba basalts, eastern China: constraints on the origin of continental alkaline and tholeiitic basalt[J]. *Chemical Geology*, 88: 1~33.
- Zhou X H and Armstrong R L. 1982. Cenozoic volcanic rocks of eastern China: secular and geographic trends in chemistry and strontium isotopic composition[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 58: 301~329.