

熔体包裹体挥发分应用的研究进展

丁 一¹, 刘吉强¹, 宗 统^{1,2}, 李正刚¹

(1. 自然资源部海底科学重点实验室, 自然资源部第二海洋研究所, 浙江 杭州 310059; 2. 中国海洋大学 海洋地球科学学院, 山东 青岛 266100)

摘 要: 挥发分(例如 H_2O 、 CO_2 、F、Cl 和 S)是地幔的重要组成部分,虽然它们在地幔中的含量很低,但是在地幔熔融和熔体演化、地幔不均一、地幔流变学、地幔地震特性和电导率等研究方面具有重要作用。对矿物熔体包裹体和玻璃挥发分的研究已经成为当前的研究热点。其中,熔体包裹体研究凭借其独特的优势成为研究地幔和岩浆挥发分组成的重要手段。熔体包裹体直接捕获了矿物形成时岩浆中的成分,且由于寄主矿物的存在使得熔体包裹体能够保持独立演化而不受外界环境影响,因此能够较为完整地保存岩浆中的挥发分信息。同时,研究熔体包裹体中的挥发分是恢复岩浆喷发前挥发分含量最直接的途径。如果通过现代分析方法(如扫描电镜、电子探针和离子探针等)对熔体包裹体进行详细的岩相学观察以及对后期可能影响熔体包裹体原始挥发组分的作用(地壳混染、岩浆去气、扩散和水化作用)进行评估,并结合实验研究熔体包裹体被捕获后发生的变化而对数据进行校正,那熔体包裹体对研究岩浆体系中的挥发分将大有可为。基于此,本文系统介绍了熔体包裹体挥发分研究的现状及主要研究内容,主要包括熔体包裹体挥发分的测试方法、挥发分在岩浆中的溶解度、判断挥发分数据可靠性和挥发分研究的经典应用等4个方面。

关键词: 熔体包裹体;挥发分溶解度;现代分析技术;挥发分的应用

中图分类号: P589.1; P588.11+2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0897-17

A review on the application of volatiles in melt inclusions

DING Yi¹, LIU Ji-qiang¹, ZONG Tong^{1,2} and LI Zheng-gang¹

(1. Key Laboratory of Submarine Geosciences, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310059, China; 2. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Volatiles such as H_2O , CO_2 , F, Cl and S are important components of the mantle. They play vital roles in the seismic characteristics and conductivity of the mantle, mantle inhomogeneity, mantle rheology, mantle melting and melt evolution despite their low content in the mantle. Research on volatiles of melt inclusions in minerals and glass has become a hotspot. Furthermore, the melt inclusion is the best medium to study the composition of the mantle and magma volatiles by virtue of their unique advantages. The melt inclusion directly captures the components in the magma during the formation of the mineral. Due to the presence of the host mineral, the melt inclusions can maintain independent evolution without being affected by the external environment, so that the volatile information on the magma can be well preserved. At the same time, investigating the volatiles of melt inclusions is the direct way to obtain the volatile content of magma prior to the magma eruption, so lots of studies of melt inclusions have been conducted to restore the volatile content before magma eruption. If the modern analytical methods,

收稿日期: 2019-03-22; 接受日期: 2019-07-31; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 浙江省自然科学基金重点基金(LZ16D060001); 中国大洋矿产资源开发协会“十三五”项目(DY135-E2-2-01); 自然资源部海洋局第二海洋研究所基本科研业务费专项资助(JG1405)

作者简介: 丁 一(1995-), 男, 汉族, 山西长治人, 硕士研究生, 主要从事现代海底岩石矿物学研究, E-mail: dingyi@sio.org.cn;
通讯作者: 刘吉强(1981-), 男, 汉族, 副研究员, 主要从事海底岩石与矿物相关分析研究, E-mail: liujq@sio.org.cn。

such as scanning electron microscopy, electron microprobes and ion probes, are used to perform detailed petrographic observations on melt inclusions combined with experimental studies to determine the changes after the capture of the melt inclusions, the melt inclusions would play an important role in the study of the volatile content of the magma system and source processes. Thus, this paper systematically introduces several important problems on studying the volatiles in melt inclusions, including the analytical methods, solubility of volatiles in magma, the reliability of volatiles data and the application of volatiles.

Key words: melt inclusions; solubility of volatiles in magma; modern analytical methods; application of volatiles in melt inclusions

Fund support: Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (LZ16D060001); The “13th Five-Year Plan” for Resources and Environment Projects of China Ocean Mineral R&D Association (DY135-E2-2-01); Grant from the Scientific Research Fund of the Second Institute of Oceanography, MNR (JG1405)

熔体包裹体(melt inclusion, MI)是指在岩浆喷发之前或喷出过程中矿物生长时晶体生长不均匀所捕获的小部分熔体(Roedder, 1984; Frezzotti, 2001; 夏林圻, 2002; Lowenstern, 2003; Schiano, 2003; Bodnar and Student, 2006; 王蝶等, 2017)。与岩石全岩或玻璃相比,熔体包裹体被捕获后,其演化可以相对保持独立而不受后期过程(岩浆混合、结晶分异和同化混染等)的影响,因此在重建原始岩浆成分时更为可靠,尤其在直接确定岩浆喷发前挥发分(CO_2 、 H_2O 、F、Cl 和 S 等)含量方面具有独特优势(Sobolev and Chaussidon, 1996; Metrich and Wallace, 2008; Esposito *et al.*, 2014)。

地幔中的挥发分一直以来都被认为是理解地幔熔融、熔体组成和演化(Gaetani and Grove, 1998; Danyushevsky, 2001; Asimow and Langmuir, 2003; Hirschmann *et al.*, 2009; Tenner *et al.*, 2012; Green *et al.*, 2014)、地幔不均一(Hauri, 2002; Saal *et al.*, 2002; Simons *et al.*, 2012; Shimizu *et al.*, 2016)、成矿作用(Richards, 2011)、地壳循环(Dixon *et al.*, 2002; Donnelly *et al.*, 2004)、地幔地震特性和电导率(Jackson *et al.*, 2002; Karato, 2006, 2011; Jacobsen *et al.*, 2008; Koki *et al.*, 2008)的关键。准确测定和恢复各地幔端元中的挥发分组成是理解以上过程的必要前提。然而针对大洋玄武岩全岩和淬火玻璃中挥发分的研究(Michael and Graham, 2015; Shimizu *et al.*, 2016; Voyer *et al.*, 2017)发现,其含量(尤其是 CO_2)极易受到后期过程(去气作用、海水蚀变)的影响。尽管如此,受到后期作用影响较小的熔体包裹体还是在一定程度上保持了原始岩浆的初始组分状态(Saal *et al.*, 2002; Voyer *et al.*, 2017)。

Sorby(1858)最早描述了矿物中熔体包裹体的

形态特点及其成因,但是限于当时的分析技术,熔体包裹体的研究并没有得到广泛的重视。上世纪80年代以来,随着地球科学的发展,电子探针(EPMA)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)及近期开发的二次离子质谱(SIMS)和纳米离子质谱(NanoSIMS)等现代测试分析技术开始广泛应用到对熔体包裹体化学组成的研究中。对熔体包裹体中挥发分的相关研究亦得到重点关注和飞速发展(Hu *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2014; Neave *et al.*, 2017; Robidoux *et al.*, 2017a, 2017b; Steele-Macinnis *et al.*, 2017; Bali *et al.*, 2018; Hartley *et al.*, 2018; Ivanov *et al.*, 2018; Moore *et al.*, 2018; Weller and Stern, 2018)。早期对大洋玄武岩中的熔体包裹体挥发分的研究工作主要集中在洋中脊玄武岩(MORB)上,对橄榄石中熔体包裹体的研究最为广泛。目前对喷发于陆地火山岩中的熔体包裹体中挥发分研究相对较少,原因是:其喷发时间早于大洋玄武岩,因此受后期作用(如交代作用和蚀变作用)影响较大;喷发于陆地的火山岩中熔体包裹体由于缓慢的冷却速度已经发生部分脱玻化或重结晶形成子晶;而对于侵入岩来讲,其内部元素扩散相当活跃,因此很难恢复其原始成分(任钟元等, 2018)。

国内外众多学者在不同的时间阶段就熔体包裹体的研究进展(Roedder, 1979, 1984; Lowenstern, 1995; Frezzotti, 2001; Danyushevsky *et al.*, 2002; Lowenstern, 2003; Schiano, 2003; Kent, 2008; Metrich and Wallace, 2008)已经做了不同的回顾。但前人重点关注于熔体包裹体的岩相学(王蝶等, 2017; 张道涵等, 2017; 李霓等, 2018)、均一化实验(李霓等, 2018; 任钟元等, 2018)、主微量元素分析方法

(王蝶等, 2017; 张道涵等, 2017)及其岩浆(任钟元等, 2018)和成矿作用(张道涵等, 2017)等方面,而在熔体包裹体挥发分方面涉及较少。挥发分在熔体中溶解度较低,且含量随着熔体上升因减压逐渐减少,因此利用全岩组分恢复岩浆喷发前挥发分含量难度较大。另外,利用 H_2O 在矿物与岩浆的分配系数来推断岩浆水含量取决于多种因素(如分配系数的准确测定、后期作用的影响和 H_2O 在矿物内的扩散速度等)。而熔体包裹体的发现则为解决这一问题打开了“新世界的大门”,其较好的保存了岩浆喷发前的挥发分含量,因此熔体包裹体挥发分研究在探究岩浆挥发分含量、示踪挥发分来源、探索深部地幔含水性、地幔熔融、岩浆演化和地壳增生等方面具有重要的意义,并已成为国际热点。然而,到目前为止,国内对熔体包裹体挥发分的相关研究尚未开展。因此,本文通过总结前人对熔体包裹体岩相学、测试分析方法、岩浆中挥发分的溶解度、熔体包裹体挥发分数据可靠性及熔体包裹体挥发分的应用这5部分研究资料,来系统阐述挥发分的研究思路及其可能的应用。主要内容包括:① 系统介绍熔体包裹体挥发分测试的方法及精度,挥发分含量和种类不同的

岩浆应使用不同的分析方法;② 认识挥发分在岩浆中的溶解度,用岩浆挥发分的含量来指示岩浆结晶深度;③ 如何结合熔体包裹体微量元素来判断挥发分数据的可靠性和一致性;④ 介绍熔体包裹体挥发分的经典应用,为相关研究打开新思路。

1 熔体包裹体岩相学

熔体包裹体与流体包裹体类似,可分为原生、次生、假次生包裹体。在火山岩中,大多数熔体包裹体为原生包裹体,这是因为它们主要捕获于寄主矿物的生长期,其成分通常为玻璃质 ± 1 个或多个气泡 $\pm$ 子晶矿物相(图1)。熔体包裹体在火山岩斑晶中一般独立存在(图1c)或成群出现(图1d),其颜色与寄主矿物不同。

Roedder (1979)总结了原生熔体包裹体的几种可能的生长机制:① 骸晶生长时熔体为晶面提供的生长物质不均匀(图2a);② 早期形成的晶体部分熔解,而后晶体生长(图2b);③ 偶然落在晶体表面的外来固体物质被晶体包裹时,造成一些熔体的捕获

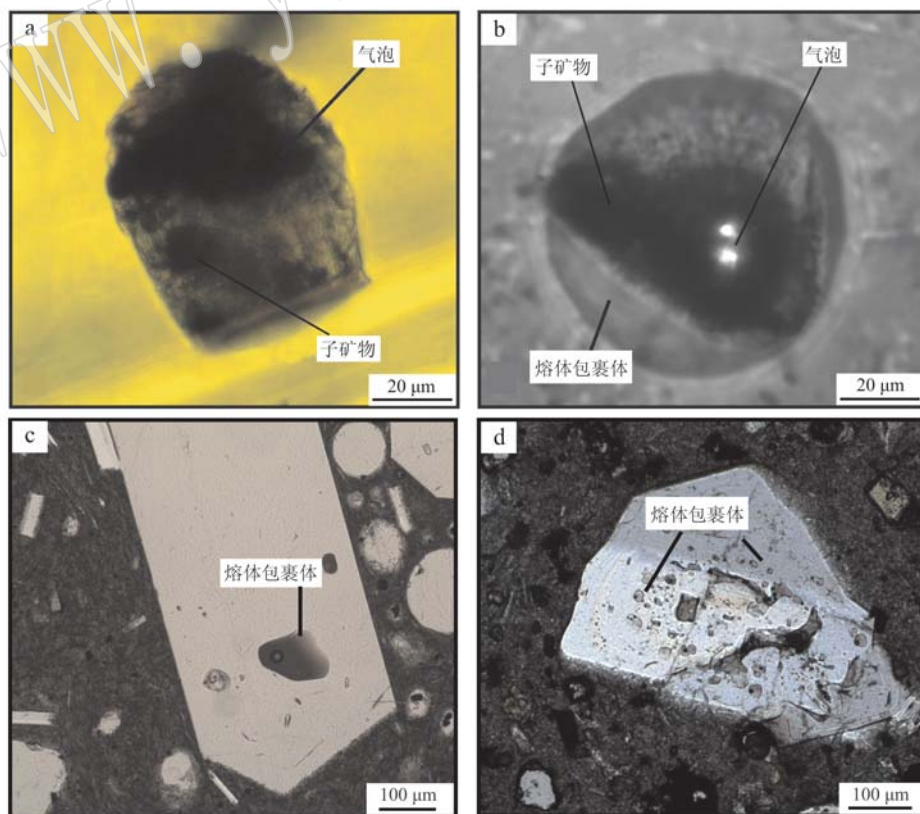


图1 火山岩斑晶中的熔体包裹体(Cannatelli *et al.*, 2016)

Fig. 1 Melt inclusions hosted in volcanic phenocrysts (after Cannatelli *et al.*, 2016)

(图 2c); ④ 分离不混溶相的润湿效应导致晶体不规则生长, 熔体相和不混溶相被同时捕获(图 2d); ⑤ 在岩浆喷发过程中, 由于挥发分的丢失而造成岩浆过饱和, 形成骸晶生长(图 2e); ⑥ 包裹体形成于

主矿物生长过程中某个阶段的破裂面上。值得注意的是, 机制⑥形成的熔体包裹体发生在主矿物结晶结束之前, 它实际上属于假次生包裹体, 捕获了某个特定阶段的熔体组分(图 2f)。

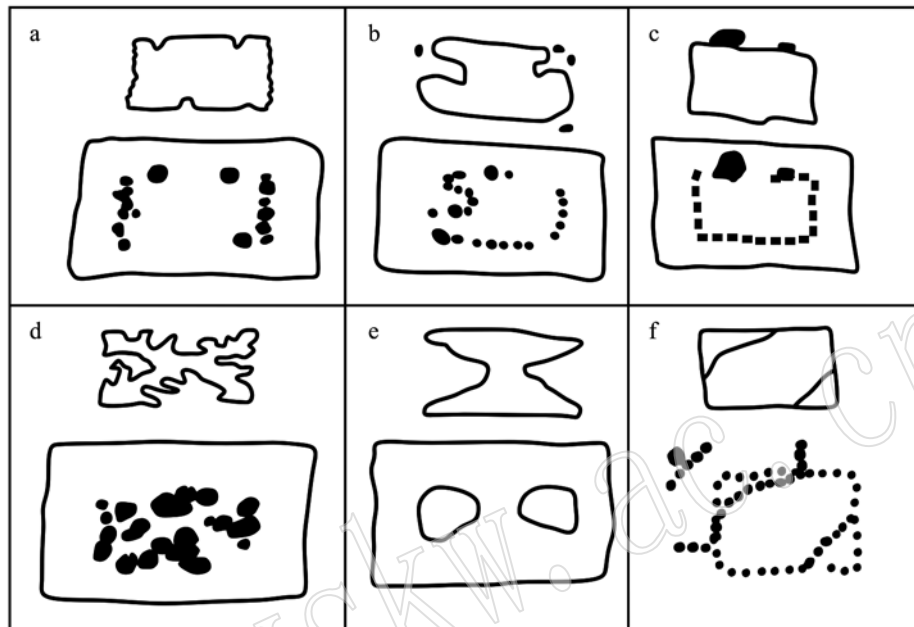


图 2 原生熔体包裹体的几种形成机制(Roedder, 1979)

Fig. 2 The common mechanisms for trapping silicate melt inclusions(after Roedder, 1979)

本文简单列举了几种代表性机制所形成的原生熔体包裹体实例(图 3a, 3b, 3d)。图 3a 中较大的熔体包裹体随机分布于大的石英斑晶中(Anderson *et al.*, 2000), 其形成可以用机制③(图 2c)来解释; 图 3b 熔体包裹体集中分布于单斜辉石生长环带中(Rapin *et al.*, 2003), 其形成可以用机制①及机制②来解释; 图 3d 为实验急剧冷却而产生的 2 个大的熔体包裹体(Faure and Schiano, 2005), 其形成可用机制⑤来解释。在某些情况下, 次生熔体包裹体也可能出现, 它们的形成通常与寄主矿物的熔解有关。例如, 在具有筛状结构斜长石中, 结晶质熔体包裹体可能由于长石的部分熔解而形成(图 3c), 因此不能代表熔体成分, 为次生熔体包裹体(Nakamura and Shimakita, 1998)。

与流体包裹体组合(fluid inclusions assemblage)类似, Bodnar and Student(2006)、Esposito 等(2014)基于岩相学特征, 提出了熔体包裹体组合(melt inclusions assemblages, MIA)的概念。熔体包裹体组合是指在相同温度、压力、时间条件下, 由于矿物的结

晶而从同一熔体中所捕获的位于矿物生长环带的一系列硅酸盐熔体(图 4)。通过分析熔体包裹体组合, 可以检验同一熔体中同时捕获的熔体包裹体化学组成的一致性(Esposito *et al.*, 2014)。

综上, 在对熔体包裹体进行研究之前, 首先要对熔体包裹体岩相学进行观察, 寻找具有代表性的熔体包裹体, 这是进行下一步实验分析的关键。

2 熔体包裹体中挥发分的测试方法

目前分析硅酸盐熔体包裹体中挥发分含量的方法主要有二次离子质谱、傅里叶转换红外光谱、电子探针和显微拉曼光谱(表 1)。另外, 核子微探针也可以用来分析玻璃样品中的 CO_2 含量。其中, 显微拉曼光谱和傅里叶转换红外光谱是最常用的分析测试技术。

2.1 显微拉曼光谱

显微拉曼光谱(micro-Raman spectra)通常用于测量玻璃或熔体包裹体气泡中的挥发分含量。拉曼

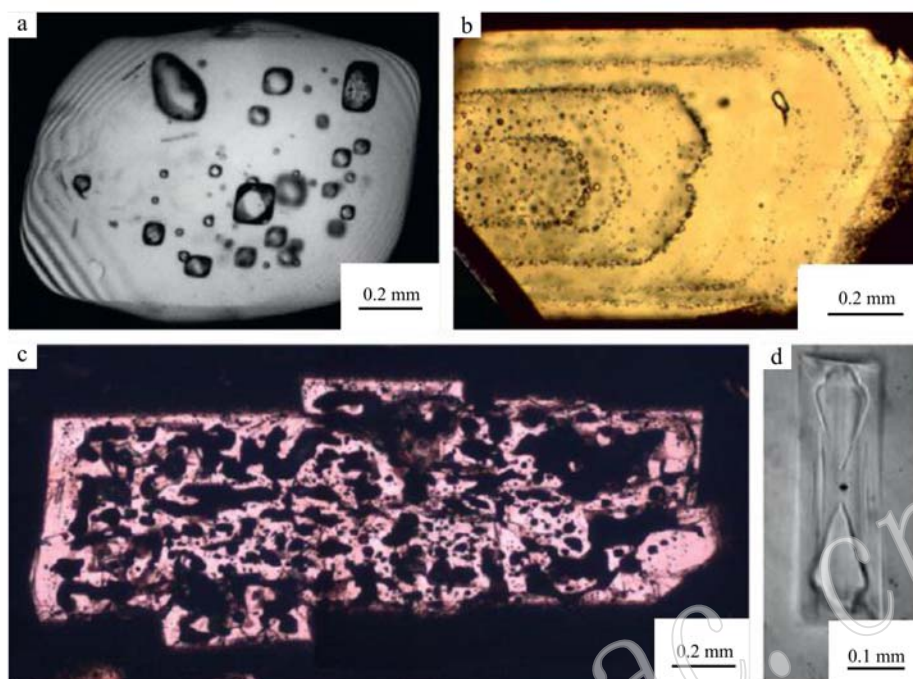


图 3 熔体包裹体不同成因类型的例子(据 Anderson *et al.*, 2000; Rapien *et al.*, 2003; Faure and Schiano, 2005)

Fig. 3 Examples of melt inclusions for different mechanisms (after Anderson *et al.*, 2000; Rapien *et al.*, 2003; Faure and Schiano, 2005)

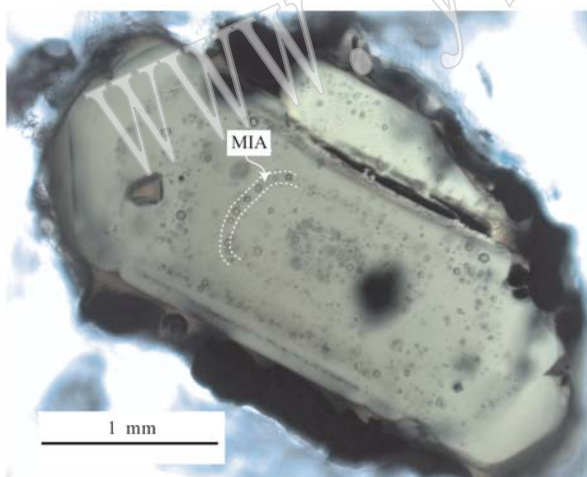


图 4 熔体包裹体组合(Esposito *et al.*, 2014)

Fig. 4 Melt inclusions assemblage (after Esposito *et al.*, 2014)

光谱具有空间分辨率高($2 \sim 5 \mu\text{m}$)、无损且原位(与激光辐射反应的样品除外)、制样和操作简单以及耗时短(Chou and Wang, 2017)的优点,其最优条件下测 H_2O 的准确度为 $\pm 0.1\%$ (质量分数);其缺点在于,用其测定熔体包裹体气泡中挥发分含量要求气泡距离样品表面 $30 \mu\text{m}$ 内,且荧光效应较强,计算过程复杂(Muro *et al.*, 2006a)。

Thomas 等(2000)首先使用显微拉曼光谱定量测试了长英质熔体包裹体中玻璃的水含量,Zajacz 等(2005)、Muro 等(2006b)和 Mercier 等(2009)又将其应用到基性-酸性熔体体系。但是尽管前人做了许多工作,要直接精确定量分析仍存在困难(Chou and Wang, 2017)。Robidoux 等(2017a)使用显微拉曼光谱对尼加拉瓜火山橄榄石中熔体包裹体(无明

表 1 熔体包裹体挥发分测试方法一览表

Table 1 The analytical methods for the volatile compositions of melt inclusions

测试方法	测试挥发元素范围	检测限	样品准备	分析性质	分析精度 2σ 或准确度
micro-Raman	CO_2 、 H_2O	—	包裹体需靠近样品表面	无损	$\pm 0.1\%$
FITR	CO_2 、 H_2O	—	薄片(双面抛光)	无损	$< 10\%$
EPMA	F、Cl 和 S	0.01%	包裹体需磨至样品表面(单面抛光)	有损	$< 12\%$
SIMS	F、Cl、S、 CO_2 、 H_2O 等	10^{-6}	样品压入金属钢中(单面抛光)	有损	一般 $5\% \sim 10\%$

显子晶、氧化物,在晶体与包裹体界面未结晶)的气泡进行了研究,在 $\sim 1\,285\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1\,380\text{ cm}^{-1}$ 出现 CO_2 的特征峰。因此,对于含气泡的熔体包裹体,需要将气泡中的挥发分(主要为 CO_2)添加到熔体包裹体中以校正其最初始的挥发分含量。

2.2 傅里叶转换红外光谱

傅里叶转换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer-FTIR)在地质方面的主要应用为定量分析矿物(如单斜辉石和斜长石等)和熔体包裹体中的挥发分含量(H_2O 、 CO_2)。定量分析主要是通过确定挥发分的吸收系数来确定。近年来,傅里叶转换红外光谱在成像上的进步提高了分析的空间分辨率($\sim 5\text{ }\mu\text{m}$)(Wysoczanski and Tani, 2006),因此相较以前需要较大的熔体包裹体($\sim 50\text{ }\mu\text{m}$),该方法可以对更小的包裹体($\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)进行无损分析测试,其测量 H_2O 的精度($\pm 2\sigma$)一般可以 $<10\%$,而测量 CO_2 的精度一般为 $\pm 15\%$ 。理论上讲,分析测试除在透射光模式下也可以在反射光模式下进行,但反射光模式缺少统一标样且分析精度较低(Hervig *et al.*, 2003);该方法的缺点是尽管FTIR的检出限可达 $\text{ppm}(10^{-6})$ 量级,但是样品前期准备比较耗时,需要对样品进行双面抛光并测量样品的厚度(Audétat and Lowenstern, 2014),主要应用于玻璃质和双面抛光的熔体包裹体以及单斜辉石的挥发分的测定(Xia *et al.*, 2013)。

2.3 电子探针

电子探针(electron microprobe-EPMA)通常用来分析熔体包裹体的Cl、S、F和寄主矿物的主量元素含量,与SIMS(二次离子质谱)和FTIR相比,EPMA空间分辨率高($\sim 5\text{ }\mu\text{m}$)。Davis等(2003)和Webster等(2009)详细介绍了利用电子探针分析玻璃中S、F和Cl含量的方法。相比矿物而言,熔体包裹体挥发分的测试条件应使用15 kV的加速电压, $\sim 80\text{ nA}$ 的电流及更大的束斑($\sim 10\text{ }\mu\text{m}$),此外需要更长时间的计时来提高分析精度($>200\text{ s}$)。在使用最优条件(Webster *et al.*, 2009)测试S、F和Cl后,其精度($\pm 2\sigma$)可达 $\sim 2\%$ (S)、 $6\%\sim 12\%$ (F)和 $5\%\sim 8\%$ (Cl)。

熔体中的S可能存在 S^{2-} 和 S^{6+} 两种价态,其对应的 $\text{K}\alpha$ 波长会随着氧化状态的变化而变化(Carroll and Rutherford, 1988; Wallace and Carmichael, 1994; Jugo *et al.*, 2005)。因此,在利用电子探针分析硅酸盐玻璃的S含量时,须选择合适的峰位置。

另外,校正S含量的标样与校正硫酸盐和硫化物的标样不同(Metrich and Wallace, 2008)。

Devine等(1995)利用电子探针分析熔体包裹体的主量元素(包括S、Cl和F),并将它们的总和与100%的差值作为熔体包裹体中的 H_2O 含量($\pm 0.5\%$)。但是,严格意义上来说,这种估计存在较大误差。这是因为电子探针在分析含水硅酸盐玻璃时,往往会造成碱金属离子在分析过程中从样品表面迁移(Humphreys *et al.*, 2006),这会导致 Na_2O 含量的测定值偏低。Blundy and Cashman(2008)通过准确测定 Na_2O 的含量而改进了电子探针估计水含量的方法。在此基础上,Hughes等(2019)开发了含水的玻璃标样校正传统差值法来推测挥发分含量,此方法可以使得挥发分含量的准确度控制在 $\pm 0.1\%$ 。

电子探针电子束的穿透能力弱,穿透深度浅,因此在测试样品之前必须将包裹体磨到样品表面。另外,在测试时要保证包裹体内部的均匀性,所以需要将包裹体进行均一化。由于挥发分会明显受到压力的影响,因此在均一过程中须要施加外部压力以减少挥发分的释放(Audétat and Lowenstern, 2014)。由于电子探针测试时的不确定性和精度取决于分析元素的性质、束斑和分析条件及元素的校正,因此,在对熔体包裹体分析测试之前,需要测试已知成分的标样来监控仪器的漂移和精度。

2.4 二次离子质谱

二次离子质谱(secondary-ion-mass spectroscope-SIMS)是近些年来出现的用于分析熔体包裹体挥发分的新技术。其最为突出的优点是分析元素范围广,几乎可以准确分析所有的挥发分(包括 CO_2 、 H_2O 、F、Cl和S)及某些稳定同位素(H、Cl、B、O、C、S、Cl)和Pb同位素(Kent, 2008; Mccubbin *et al.*, 2011)。目前利用SIMS方法分析熔体包裹体成分(包括挥发分)的方法渐趋成熟(Hauri, 2002; Hervig *et al.*, 2003; Blundy and Cashman, 2008; Kent, 2008),但是由于其耗时长,成本高,国内SIMS仪器用于测试挥发分的经验较少。

SIMS分析使用一次聚焦离子源。通常来讲, O^{2-} 源用来分析带正电的亲石微量元素,而 Cs^+ 源用来分析带负电的挥发分及某些轻稳定同位素。相较于电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱,SIMS的束斑小($15\sim 30\text{ }\mu\text{m}$)、能量低、对包裹体的损伤小。SIMS检出限可低至 $<1\times 10^{-6}$,对于含量

$>1 \times 10^{-6}$ 的元素, 精度可达 5% ~ 10%, 而对于含量更低的元素, 精度一般为 10% ~ 40% (Cannatelli *et al.*, 2016)。另外, 为了尽量降低挥发分(主要是 C 和 H)的背景值, 在固定样品时要尽量选择真空度高且挥发性低的树脂, 或者将样品直接压入金属钢内 (Audétat and Lowenstern, 2014)。一般而言, 挥发分的测试在 EPMA 测试主量元素之后, 为了避免先前 EPMA 测试时所镀 C 膜污染, 应小心清理 C 膜并重新镀上 Au 膜, 以尽可能消除表面 C 的污染对 CO_2 测试造成的干扰。

3 挥发分在岩浆(硅酸盐熔体)中的溶解度

3.1 水和二氧化碳

在自然岩浆体系中, CO_2 和 H_2O 是最重要的挥发分, 它们显著影响了岩浆的结晶作用、温度、密度

和粘度等 (Wallace *et al.*, 2015)。在地球深部高压环境下, 大部分 CO_2 和 H_2O 溶解在岩浆中, 而且 CO_2 和 H_2O 在熔体中的溶解度主要受压力、熔体成分和温度的影响。实验研究表明, 随着压力的增加 H_2O 和 CO_2 的溶解度均增加 (图 5), 但 CO_2 溶解度的增加程度更明显。然而, 随着温度的增加 H_2O 和 CO_2 的溶解度均下降 (Holloway *et al.*, 1976)。熔体组分对两者溶解度的影响却不同, 相对于 CO_2 熔体成分对于 H_2O 的溶解度要小的多 (Nichols *et al.*, 2002; Ni and Keppler, 2013); 另外, 岩浆中碱和 CaO 含量 (Moore, 2008) 的增加会明显增加 CO_2 的溶解度 (图 5a)。

上述结论是只存在单一气相情况下通过实验研究所得出的, 但是自然岩浆体系通常是多种挥发分共同存在、相互影响。因此, 在研究实际岩浆体系中挥发分的溶解度时, 要考虑各部分挥发分(主要是 CO_2 和 H_2O)所占分压。

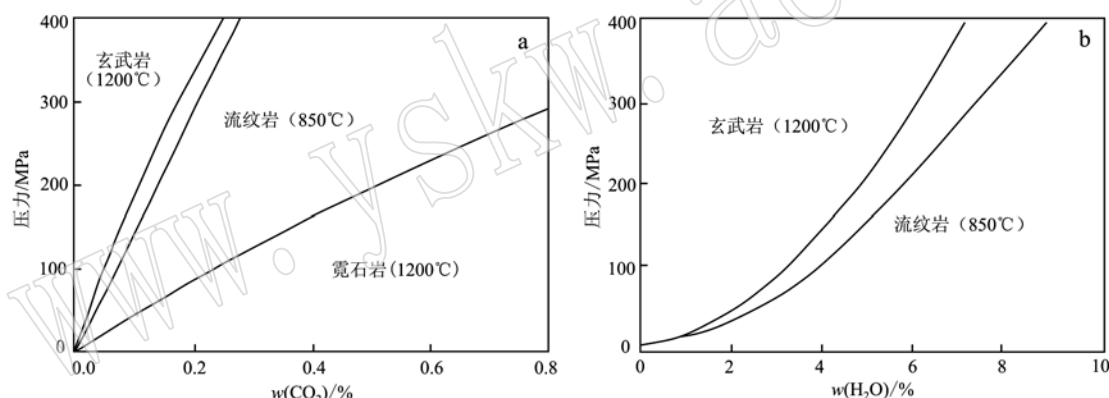


图 5 二氧化碳(a)和水(b)在不同熔体中的溶解度 (Wallace *et al.*, 2015)

Fig. 5 CO_2 (a) and H_2O (b) solubility in different melts at typical magmatic temperatures (after Wallace *et al.*, 2015)

3.2 硫(S)

S 作为最重要的挥发分之一, 尽管在原始地幔和亏损的 MORB 地幔中含量较低 ($\sim 200 \times 10^{-6}$) (Nielsen *et al.*, 2014), 但在火山作用、俯冲带挥发分循环、岩浆-热液矿床和气候变化中却扮演着重要的角色 (Wallace and Edmonds, 2011)。更重要的是, 熔体中 S^{2-} 会影响岩浆硫化物的饱和, 而硫化物的饱和对多金属矿床的成因又起着关键作用 (Jugo, 2009)。在硅酸盐熔体中, S 的多价态 (S^{2-} 、 S^{6+})、挥发多相 (H_2S 、 S_2 、 SO_2 、 SO_3) 及可能存在的富 S 非挥发相 (Fe-S-O 的不混溶流体、磁黄铁矿、硬石膏等), 共同造成了 S 在硅酸盐熔体中行为的复杂性。

S 在熔体中的溶解度受控于多种因素, 如温度、压力、氧逸度及熔体成分等, 其中最为显著的是氧逸

度、熔体成分和温度的影响。前人研究表明, 在低氧逸度情况下 (如 MORB 背景下, 氧逸度较低且较为均一), 岩浆中 S 主要以二价形式存在, S 的溶解度受岩浆氧逸度影响较小, 此时 S 的溶解度取决于其他因素; 随着氧逸度的增加, S 在熔体中的溶解度也随之增加 (图 6), 且 SO_4^{2-} 也成为了 S 的主要存在形式 (Beermann *et al.*, 2011)。然而, 随着氧逸度的进一步增加, S 的溶解度略有下降并逐渐趋于稳定, 这主要由于随着氧逸度的进一步提升, 岩浆中硫化物的稳定性下降, 而此时 S 的溶解度主要受控于熔体中硬石膏 (S^{6+}) 的含量 (Jugo, 2009)。另外, S 的溶解度随熔体 Fe 浓度的增加而增加, 这也暗示了 S^{2-} 大部分是通过与 Fe 络合而溶解在硅酸盐熔体中 (Carroll and Webster, 1994)。就温度而言, S 的

溶解度随着温度降低也相应降低 (Wallace *et al.*, 2015)。

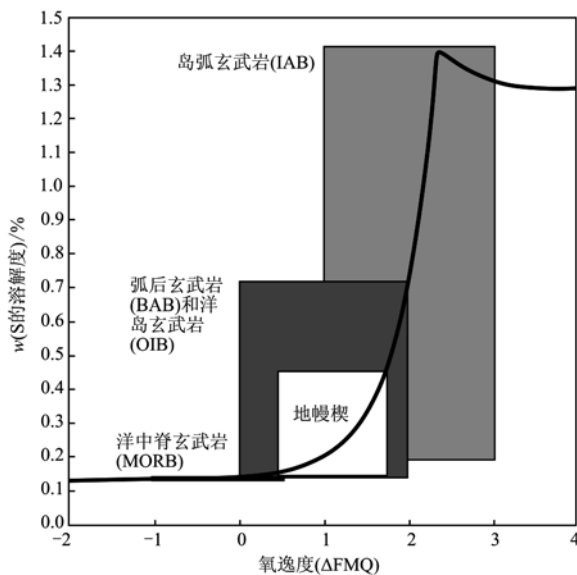


图6 硫的溶解度与熔体的氧逸度的相关关系 (Jugo, 2009)

Fig. 6 The correlation diagram between solubility of sulfur and oxygen fugacity (after Jugo, 2009)

3.3 卤族元素(Cl和F)

如同S元素, Cl在硅酸盐熔体中的溶解度同样复杂, 因为可能有不混溶碱金属氯化物(熔融盐)存在 (Webster *et al.*, 1999)。硅酸盐熔体成分可以显著影响Cl的溶解度。在高Si熔体中, Cl的溶解度尽管随着FeO*含量的增加而增加[可能由于Cl与Fe的复杂络合 (Pirajno, 2008)], 但主要受控于熔体Al/Si和(Na+K)/Al的摩尔比 (Metrich and Rutherford, 1992)。除受熔体成分影响外, Cl在硅酸盐熔体中的溶解度与熔体的压力、温度和水含量也相关。

相比其他挥发分, F在硅酸盐熔体中的溶解度和存在形式的相关研究较少。据已有研究得知, F在硅酸盐熔体中的溶解度较大, 而且更倾向于溶解在高Al/(Al+Si)硅酸盐熔体中, 这是由于F与Al形成络合物, 增加了F的溶解度 (Carroll and Webster, 1994; Mysen *et al.*, 2004; Mysen, 2015)。

4 熔体包裹体挥发分数据的可靠性

晶体生长的过程中可能会形成边界层, 从而会使得熔体包裹体成分不能代表矿物结晶时周围的熔体成分。然而, CO₂与H₂O在岩浆中扩散速度快, 尤其是H₂O的扩散系数很大, 因而基本不会受到边界

层的影响 (Lowenstern, 1995; Baker, 2008)。

岩浆去气、地壳混染及其后岩浆作用中的扩散可能会影响挥发分的含量, 因此在解释数据之前需要对测试的数据进行评估来确认是否这些能够代表岩浆的原始信息。挥发分-微量元素组合(CO₂和Ba/Nb、H₂O和Ce、S和Dy、Cl和K)在玄武质熔体中有相似的分配系数, 因而在挥发分不饱和和熔体结晶过程中也有相似的地球化学行为 (Michael, 1995; Danyushevsky *et al.*, 2000; Dixon and Clague, 2001; Saal *et al.*, 2002), 因此该组合可用来指示后期作用的影响。CO₂与Ba/Nb强烈正相关可用于指示CO₂未去气的熔体 (Hartley *et al.*, 2014), CO₂/Nb与岩浆演化指标(如MgO含量)之间的相关性也可指示岩浆结晶过程中的去气作用。H⁺与外界环境在岩浆温度下的扩散可在几个小时到几天内完成 (Gaetani *et al.*, 2012; Bucholz *et al.*, 2013), 若与外界扩散作用或去气作用未发生, 则H₂O与Ce之间存在明显的正相关性。另外, 相对于较大的包裹体, 粒径较小的熔体包裹体更容易发生H⁺的扩散 (Chen *et al.*, 2013), 如果H⁺扩散确实存在, 则熔体包裹体粒径大小与其H₂O的含量应存在正相关性 (Chen *et al.*, 2013; Cabral *et al.*, 2015)。而地壳混染作用对熔体包裹体产生的影响可以通过熔体包裹体寄主岩石全岩化学成分来判断(如Sr、Nd同位素及Nb/U比值), 或用熔体包裹体成分Cl/K₂O、H₂O/K₂O及H₂O/Ce值来辅助判断, 因为地壳混染会明显增加H₂O/K₂O和H₂O/Ce值, 而对Cl/K₂O值影响较小 (Cabral *et al.*, 2015)。

许多研究通过熔体包裹体来示踪岩浆喷发前挥发分的演化, 但通常情况下, 即使是在同一斑晶矿物中的熔体包裹体 (Metrich and Wallace, 2008), 其挥发分含量变化也比较大。Esposito等(2014)通过SIMS分析熔体包裹体组合从而检测熔体包裹体数据的可靠性及一致性, 结果表明: 在大部分熔体包裹体组合中, H₂O、F和Cl含量基本一致(相对标准偏差<27%), 而CO₂和S则具有较大的变化范围。

Esposito等(2014)经过大量测试数据的统计分析得出H₂O、F和Cl的分析不确定性分别为11%、9%和12%, 与SIMS的仪器分析误差一致; 而S和CO₂的分析不确定性分别为24%和69%, 明显大于仪器的分析误差。因此, 在研究熔体包裹体组分时, 须检验分析数据的可靠性。分析熔体包裹体组合成分的一致性检验数据可靠性的一个较为理想的方法

法(Esposito *et al.*, 2014)。

5 熔体包裹体挥发分研究的应用

5.1 重建岩浆上升过程

根据 CO_2 、 H_2O 体系及其等压线图,可推测岩浆上升的过程。Lowenstern(1994)在研究石英中熔体包裹体成分时,在 CO_2 和 H_2O 的协变图中发现 H_2O 含量保持基本不变,但 CO_2 含量逐渐减小。其原因为熔体包裹体被捕获后在岩浆上升过程中发生减压去气作用,同时这也表明该熔体包裹体是在流体饱和的岩浆上升的不同阶段被捕获的。

溶解在岩浆中的 S 有可能与 CO_2 和 H_2O 一样在岩浆喷发过程中因去气作用而丢失。去气后的基质玻璃的 S 含量与初始岩浆相比明显降低,通常为 $50 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$ (Luhr, 2001; Métrich *et al.*, 2001; Cervantes and Wallace, 2003)。因此,岩浆上升过程中的去气过程也可以通过 S 含量变化来示踪。

5.2 估算熔体包裹体被捕获的最小压力

CO_2 和 H_2O 在岩浆中的溶解度明显受压力控制,基于该特点,可以利用 CO_2 和 H_2O 体系(图7)估算熔体包裹体被捕获时的压力(Erdmann *et al.*, 2016; Venugopal *et al.*, 2016),进而推算熔体包裹体被捕获时的深度。熔融包裹体的捕获压力可以利用 VolatileCalc 软件(Newman and Lowenstern, 2002)计算。需要注意的是,富水高铝玄武岩在压力大于 400 MPa 时,会通过形成碳酸盐来增加 CO_2 的溶解度

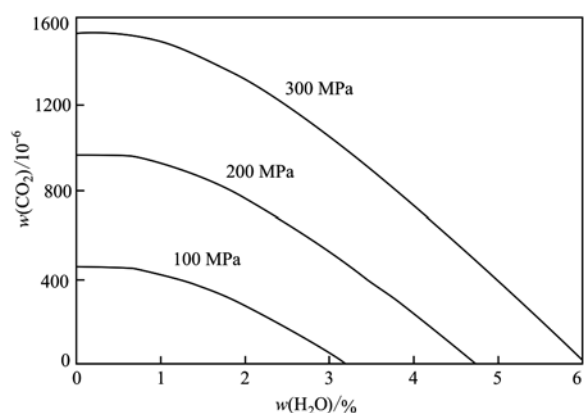


图7 CO_2 和 H_2O 在玄武质熔体(1200°C)中不同压力下的溶解度(Wallace *et al.*, 2015)

Fig. 7 CO_2 and H_2O solubility in basaltic melts at 1200°C and 100 ~ 300 MPa (after Wallace *et al.*, 2015)

(Botcharnikov *et al.*, 2005; Moore, 2008),因此估算的压力可能会偏高。

5.3 推测岩浆房内挥发分浓度梯度

火山喷发往往存在不同期次。通过分析不同期次样品中熔体包裹体的挥发分含量(主要为 CO_2 和 H_2O),结合 CO_2 和 H_2O 溶解度体系,可以约束岩浆房中挥发分的浓度梯度及物理参数。

Wallace 等(1999)分析了加利福尼亚州毕晓普3个期次(前、中和后期)喷发的凝灰岩熔体包裹体。他首先使用傅里叶转换红外光谱测试了熔体包裹体的 CO_2 和 H_2O 含量,然后利用离子探针分析微量元素的含量。依据不同期次熔体包裹体中挥发分含量与微量元素的相关关系,结果发现:岩浆在结晶过程中挥发分已经饱和,早期喷发的岩浆位于“上窄下宽”岩浆房的上部,且从上到下, H_2O 含量减少而 CO_2 含量增加。

5.4 示踪岩浆喷发时的压力变化

通常而言,酸性岩浆形成深度浅(压力较低),演化程度高,温度较低。因此,在酸性喷出岩矿物的熔体包裹体中, CO_2 含量极低, H_2O 含量较高。此时可以假设水和二氧化碳的分压($p_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2}$)接近于水的分压($p_{\text{H}_2\text{O}}$),依据 H_2O 含量与 SiO_2 含量的相关关系(图8),可以示踪岩浆上升过程中的压力变化及结晶机制。

Blundy and Cashman(2005)分析了圣海伦火山浮岩(于1980年5月到10月喷发)中不同斑晶矿物的熔体包裹体成分。使用 VolatileCalc 软件(Newman and Lowenstern, 2002)计算了不同 H_2O 含量所对应

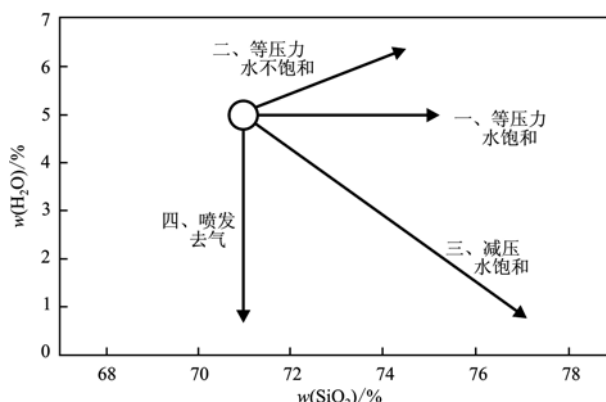


图8 不同晶体矿物结晶机制下 H_2O - SiO_2 体系原理图(Blundy and Cashman, 2005)

Fig. 8 Schematic H_2O - SiO_2 plot showing trends anticipated for different crystallization mechanisms (after Blundy and Cashman, 2005)

的压力,结合寄主矿物成分和形成压力,推测在岩浆喷发过程中,矿物成核和生长可以在几个月甚至更短的时间内形成。因此,该方法可以用于指示减压去气过程驱动矿物结晶。

5.5 揭示玄武岩源区水含量及深部水循环

水是地幔中含量最高的挥发分,它在地幔熔融作用(Kelley *et al.*, 2006, 2010)、地壳电导率(Lau-monier *et al.*, 2017)、岩浆演化(Danyushevsky, 2001)、火山喷发方式(Edmonds *et al.*, 2016; Petrelli *et al.*, 2018)及行星的演化(Tatsumi *et al.*, 2015)中扮演着重要的角色。因此,了解地球上水在各个储库的分布是认识水在地球深部循环的第一步。

洋壳在洋中脊因热液蚀变而富 H_2O 及其他挥发分(Jarrard, 2003),在到达俯冲区后,俯冲板片脱水产生富水流体加入上覆地幔楔降低地幔熔点而产生了岛弧和弧后岩浆作用。随着俯冲过程的继续进行,未完全脱水的岩石圈部分可能俯冲至更深的地幔造成深部地幔上涌产生板内岩浆作用(Geng *et al.*, 2019)。图9展现了不同构造背景下的玄武岩源区水含量分布特征,源区水含量的获得是通过测量熔体包裹体或玻璃水含量结合熔融程度计算获得,数据来源见表2。如图9所示,各个构造背景下源区含水量的不同,这与大洋板块在俯冲过程中的脱水作用有着密切的联系。

高压变质岩实验岩石学(Schmidt and Poli, 1998)及含水矿物稳定性热力学计算(Kerrick and Connolly, 2001; Hacker, 2008)表明,水化的洋壳在俯冲过程中会经历一系列脱水变质作用:从绿片岩

相→蓝片岩相→榴辉岩相。前人研究表明,在大多数岛弧背景下(板片深度 90 ~ 160 km),水直接从板片上部地壳部分释放的总量较小(Hacker, 2008; Van Keken *et al.*, 2011),而大部分水在弧前深度通过含水矿物(如角闪石)的分解和沉积物的挤压释放,其中一部分水会赋存在多硅白云母和硬柱石(冷俯冲)中并保存在板片内继续向下可俯冲至深度大于 150 km 的区域(Schmidt and Poli, 1998; Hermann *et al.*, 2006; Hacker, 2008),之后赋存在这些矿物中的水在弧后深度释放从而对弧后岩浆作用的形成起着重要的作用。而岛弧岩浆作用的形成与角闪石以及蛇纹石化橄榄岩在俯冲至弧下深度的叶蛇纹石和绿泥石的不连续分解而释放出相当数量的水相关。板片俯冲过程中脱水过程也造成了岛弧岩浆源区含水量一般高于弧后岩浆源区[Galunggung volcano(Sisson and Bronto, 1998)除外,该岛弧为减压熔融],而板块的进一步俯冲造成深部地幔(地幔过渡区)上涌进而形成含水量较高的板内玄武岩源区(Xia *et al.*, 2013; Geng *et al.*, 2019)。另外,理论计算(Ribeiro and Lee, 2017)和挥发分同位素(Tonari *et al.*, 2007)研究表明,在速率较快和冷俯冲的情况下,弧前蛇纹岩可被板块拖拽至弧下或弧后深度,进而造成岛弧和弧后岩浆源区含水量明显升高,同时这对岛弧岩浆作用的形成及深度水循环也发挥着重要的作用。

5.6 示踪俯冲带挥发分循环

地壳和沉积物循环对地幔楔的改造作用,尤其对于挥发分的改造仍然存在争议,这主要是由于全

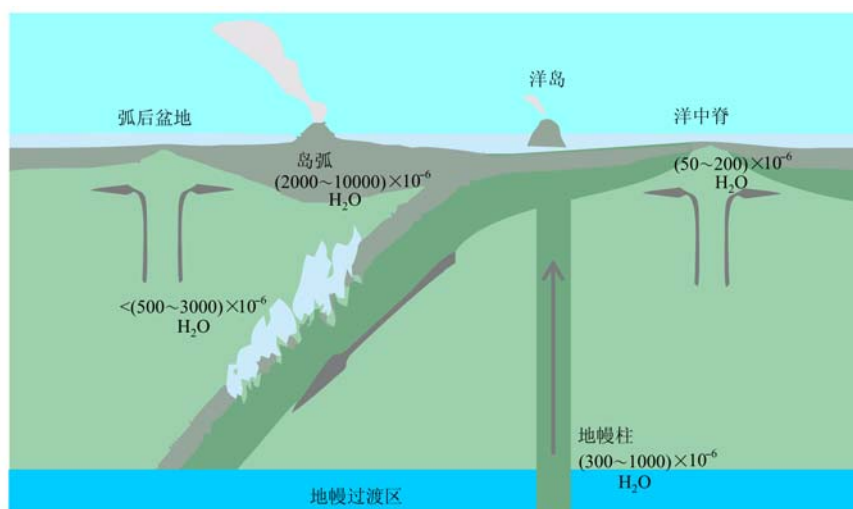


图9 全球主要构造背景下源区的水含量(Kelley and Elizabeth, 2009)

Fig. 9 Water content of source in different tectonic settings (after Kelley and Elizabeth, 2009)

表 2 不同构造背景下玄武岩源区水含量及数据来源

Table 2 Water content of source in basalts under different tectonic settings and data source

玄武岩类型	源区水含量/ 10^{-6}	数据来源
洋中脊玄武岩	50 ~ 200	Michael, 1988; Danyushevsky <i>et al.</i> , 2000; Dixon, 2002; Jacqueline <i>et al.</i> , 2002; Saal <i>et al.</i> , 2002
洋岛玄武岩	300 ~ 1 000	Dixon, 2002; Hauri, 2002; Nichols <i>et al.</i> , 2002; Wallace <i>et al.</i> , 2002
岛弧玄武岩	3 000 ~ 1 0000	Kelley <i>et al.</i> , 2010
弧后盆地玄武岩	<500 ~ 3 000	Kelley <i>et al.</i> , 2006
大陆玄武岩	600 ~ 8 000	Liu <i>et al.</i> , 2017

岩的挥发分的组成会受到后期作用的强烈影响。而熔体包裹体则可以更好的保护挥发分原始信息而不使其受近地表作用的影响(李霓等, 2018)。

其中, Cl 作为一个重要的流体迁移元素, 具有稳定的同位素且在地球不同的储库中含量差异较大, 因此适合示踪俯冲流体的来源(Barnes *et al.*, 2006)。在俯冲背景下, 一般认为 Cl 主要有 3 个不同的来源: ① 海洋沉积物及其孔隙水, 其 Cl 同位素组成为约 $+2‰ \sim -3‰$ (主要为负值)(John *et al.*, 2010); ② 蚀变蛇纹岩, 其 Cl 同位素组成为约 $0.0 \sim +0.5‰$ (Barnes *et al.*, 2006); ③ 蚀变洋壳, 其 Cl 同位素为 $-1.4‰ \sim +1.8‰$ (Barnes and Cisneros, 2012)。Manzini 等(2017)首次使用 SIMS 及 EPMA 对不同岛弧背景(包括 St-Vincent、Aoba 和 Aeolian)斑晶矿物中熔体包裹体 Cl 含量和同位素组成进行了测试。分析结果表明: St-Vincent 和 Aoba 地区 Cl 同位素变化范围较窄, 分别为 $-1.9‰ \sim 0.6‰$ 和 $-1.7‰ \sim 0.4‰$ 。而 Aeolian 地区 Cl 同位素组成明显不同于上述两个地区, 其同位素组成为 $-3.4‰ \sim -1.4‰$ 。结合 Cl 同位素组成与 Cl/K₂O 比值表明: St-Vincent 和 Aoba 地区 Cl 主要来源于蚀变蛇纹岩, 而 Aeolian 地区 Cl 则主要来源于俯冲沉积物。该研究及近期 Bouvier 等(2019)相关研究表明: 熔体包裹体挥发分的同位素组成为示踪挥发分的来源和循环提供了强有力的工具。

5.7 指示矿床成因

相对于全岩, 熔体包裹体更为全面地记录了岩浆演化过程中元素的含量及其变化(包括成矿元素和挥发分)(任钟元等, 2018), 因此熔体包裹体可以为部分矿床成因提供精确的线索。以斑岩型 Cu 矿床为例, 其主要成矿金属元素被认为来源于中上地壳岩浆房中出溶的流体(Hedenquist and Lowenstern, 1994; Richards, 2011), 而熔体包裹体所记录的信息则有助于理解成矿元素 Cu 的运移与富集机制。

Keith 等(2018)对 Kermadec 岛弧的岩浆和热液

硫化物及硅酸盐熔体包裹体挥发分进行了系统地研究。首先使用 EPMA 确定了斜长石及其熔体包裹体(包括了 Cl 和 S 等挥发分)和岩浆硫化物主量元素含量, 然后用 LA-ICP-MS 测试了火山玻璃和熔体包裹体成分。从熔体包裹体岩相学观察发现熔体包裹体大都含有气泡, 这表明岩浆挥发分处于饱和状态。分析数据表明, 熔体包裹体相对于玻璃基质及全岩明显富集 S 和 Cl 等挥发分, 这暗示了岩浆经历了强烈的去气作用。另外, 熔体包裹体中 Cu 的含量为 69×10^{-6} , 而玻璃基质普遍低于 21×10^{-6} , 这指示了 Cu 的丢失。岩浆去气作用与 Cu 丢失的一致性暗示了 S 和 Cl 等挥发分可能对 Cu 等金属元素的运移和富集发挥着重要的作用。而实验研究则进一步证明在岩浆条件下 S 和 Cl 等挥发分可以形成 Cu 的稳定络合物而携带 Cu 及其他亲铜元素进入上覆热液体系(Simon *et al.*, 2006; Yuan *et al.*, 2013), 进而形成具有高亲铜元素含量的热液块状硫化物。而热液硫化物 $-4.7‰$ 的 S 同位素组成也进一步指示了岩浆挥发分的贡献(Ronde *et al.*, 2011)。因此, 该研究表明, 除流体淋滤围岩获取 Cu 外, 在岩浆去气过程中, 富 S 和 Cl 的挥发分提取硅酸盐熔体中的 Cu 对于斑岩型 Cu 矿床的形成同样发挥着重要的作用(Zajacz and Halter, 2009)。

6 结论与展望

熔体包裹体挥发分是研究地球深部挥发分循环和岩浆成因强有力的工具, 相较于全岩, 具有独一无二的优点。通过对熔体包裹体挥发分的分析, 能够获得岩浆喷发前的挥发分含量, 进而可以获取岩浆源区和岩浆演化过程中的信息。随着研究的进一步深入, 熔体包裹体挥发分的分析测试方法日渐创新, 提高了分析的精度和准确度, 拓宽了挥发分测试的种类和范围, 同时降低了分析所需要的条件。目前, 熔体包裹体研究已从最初传统挥发分 CO₂、H₂O 到

F、Cl 和 S 再到挥发分同位素(H、O、B、Cl 同位素等)的研究。值得注意的是,结合熔体包裹体的 Pb、Sr 同位素、挥发分和寄主岩石的分析也将应用在示踪挥发分的循环、揭示源区性质和挖掘岩浆过程等方面,如:通过不同时代熔体包裹体的研究揭示挥发分与气候变迁、生物爆发或灭绝之间的联系;示踪壳幔分异过程等。尽管熔体包裹体存在着诸多优点,但熔体包裹体容易受到后期作用的影响而改变其初始组分,因此需要对熔体包裹体成分进行仔细评估。另外,目前熔体包裹体主要集中于橄榄石,而对其他矿物研究较少,未来需要加强多种矿物(如斜长石和辉石)的研究以揭示更为酸性的岩浆演化的研究。希望本文能够让读者了解熔体包裹体挥发分的研究方法和研究意义,产生对挥发分的研究兴趣,并利用该手段解决常规方法无法解决的地学难题。

References

- Anderson A T, Davis A M and Fangqiong L U. 2000. Evolution of Bishop tuff rhyolitic magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocrysts[J]. *Journal of Petrology*, 41(3): 449 ~ 473.
- Asimow P D and Langmuir C H. 2003. The importance of water to oceanic mantle melting regimes[J]. *Nature*, 421(6 925): 815 ~ 820.
- Audétat A and Lowenstern J B. 2014. Melt inclusions[A]. Scott S D. *Geochemistry of Mineral Deposits*[C]. Treatise on Geochemistry, Elsevier, London, 143 ~ 173.
- Baker D R. 2008. The fidelity of melt inclusions as records of melt composition[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(3): 377 ~ 395.
- Bali E, Hartley M E, Halldórsson S A, *et al.* 2018. Melt inclusion constraints on volatile systematics and degassing history of the 2014 ~ 2015 Holuhraun eruption, Iceland[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(2): 9.
- Barnes J D and Cisneros M. 2012. Mineralogical control on the chlorine isotope composition of altered oceanic crust[J]. *Chemical Geology*, 326: 51 ~ 60.
- Barnes J D, Selverstone J and Sharp Z D. 2006. Chlorine isotope chemistry of serpentinites from Elba, Italy, as an indicator of fluid source and subsequent tectonic history[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7: Q08015.
- Beermann O, Botcharnikov R E, Holtz F, *et al.* 2011. Temperature dependence of sulfide and sulfate solubility in olivine-saturated basaltic magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7 612 ~ 7 631.
- Blundy J and Cashman K. 2005. Rapid decompression-driven crystallization recorded by melt inclusions from Mount St. Helens volcano[J]. *Geology*, 33(10): 793 ~ 796.
- Blundy J and Cashman K. 2008. Petrologic reconstruction of magmatic system variables and processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(1): 179 ~ 239.
- Bodnar R J and Student J J. 2006. Melt inclusions in plutonic rocks: petrography and microthermometry[A]. Webster. *Melt Inclusions in Plutonic Rocks*[C]. Mineralogical Association of Canada Short Course, Canada, 1 ~ 25.
- Botcharnikov R, Freise M, Holtz F, *et al.* 2005. Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models[J]. *Annals of Geophysics*, 48(4 ~ 5): 633 ~ 646.
- Bouvier A-S, Manzi M, Rose-Koga E F, *et al.* 2019. Tracing of Cl input into the sub-arc mantle through the combined analysis of B, O and Cl isotopes in melt inclusions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 507: 30 ~ 39.
- Bucholz C E, Gaetani G A, Behn M D, *et al.* 2013. Post-entrapment modification of volatiles and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 374: 145 ~ 155.
- Cabral R A, Jackson M G, Koga K T, *et al.* 2015. Volatile cycling of H₂O, CO₂, F, and Cl in the HIMU mantle: A new window provided by melt inclusions from oceanic hot spot lavas at Mangaia, Cook Islands[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(11): 4 445 ~ 4 467.
- Cannatelli C, Doherty A L, Esposito R, *et al.* 2016. Understanding a volcano through a droplet: A melt inclusion approach[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 171: 4 ~ 19.
- Carroll M R and Rutherford M J. 1988. Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays[J]. *American Mineralogist*, 73(7 ~ 8): 845 ~ 849.
- Carroll M R and Webster J D. 1994. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine and fluorine in magmas[A]. Carroll M R and Holloway J R. *Volatiles in Magmas*, Mineral[C]. Soc. of Am., Washington D C, 231 ~ 271.
- Cervantes P and Wallace P J. 2003. Role of H₂O in subduction-zone magmatism: New insights from melt inclusions in high-Mg basalts from central Mexico[J]. *Geology*, 31(3): 235 ~ 238.
- Chen Y, Provost A, Schiano P, *et al.* 2013. Magma ascent rate and ini-

- tial water concentration inferred from; diffusive water loss from olivine-hosted melt inclusions[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(3): 525 ~ 541.
- Chou I M and Wang A. 2017. Application of laser Raman micro-analyses to Earth and planetary materials[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 145: 309 ~ 333.
- Danyushevsky L V. 2001. The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 110(3 ~ 4): 265 ~ 280.
- Danyushevsky L V, Eggins S M, Falloon T J, *et al.* 2000. H₂O 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(8): 1 329 ~ 1 364.
- Danyushevsky L V, McNeill A W and Sobolev A V. 2002. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications[J]. *Chemical Geology*, 183(1 ~ 4): 5 ~ 24.
- Davis M G, Garcia M O and Wallace P. 2003. Volatiles in glasses from Mauna Loa Volcano, Hawaii: implications for magma degassing and contamination, and growth of Hawaiian volcanoes[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(5): 570 ~ 591.
- Devine J D, Gardner J E, Brack H P, *et al.* 1995. Comparison of micro-analytical methods for estimating H₂O contents of silicic volcanic glasses[J]. *American Mineralogist*, 80(3 ~ 4): 319 ~ 328.
- Dixon J E. 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(7): 1 ~ 29.
- 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(3): 627 ~ 654.
- Dixon T, Decaix J, Farina F, *et al.* 2002. Seismic cycle and rheological effects on estimation of present-day slip rates for the Agua Blanca and San Miguel-Vallecitos faults, northern Baja California, Mexico[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B10): 2 226.
- Donnelly K E, Goldstein S L, Langmuir C H, *et al.* 2004. Origin of enriched ocean ridge basalts and implications for mantle dynamics[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 226(3 ~ 4): 347 ~ 366.
- Edmonds M, Kohn S C, Hauri E H, *et al.* 2016. Extensive, water-rich magma reservoir beneath southern Montserrat[J]. *Lithos*, 252: 216 ~ 233.
- Erdmann S, Martel C, Pichavant M, *et al.* 2016. Constraints from phase equilibrium experiments on pre-eruptive storage conditions in mixed magma systems: a case study on crystal-rich basaltic andesites from Mount Merapi, Indonesia[J]. *Journal of Petrology*, 57(3): 535 ~ 560.
- Esposito, Hunter R, Schiffbauer J, *et al.* 2014. An assessment of the reliability of melt inclusions as recorders of the pre-eruptive volatile content of magmas[J]. *American Mineralogist*, 99(5 ~ 6): 976 ~ 998.
- Faure F and Schiano P. 2005. Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(3 ~ 4): 882 ~ 898.
- Frezzotti M L. 2001. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology[J]. *Lithos*, 55(1 ~ 4): 273 ~ 299.
- Gaetani G A and Grove T L. 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131(4): 323 ~ 346.
- Gaetani G A, O'leary J A, Shimizu N, *et al.* 2012. Rapid reequilibration of H₂O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions[J]. *Geology*, 40(10): 915 ~ 918.
- Geng X, Liu Y, Wang X C, *et al.* 2019. The role of Earth's deep volatile cycling in the generation of Intra-continental high-Mg andesites: Implication for lithospheric thinning beneath the North China Craton[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(2): 1 305 ~ 1 323.
- Green D H, Hibberson W O, Rosenthal A, *et al.* 2014. Experimental study of the influence of water on melting and phase assemblages in the upper mantle[J]. *Journal of Petrology*, 55(10): 2 067 ~ 2 096.
- Hacker B R. 2008. H₂O subduction beyond arcs[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9: Q03001.
- Hartley M E, Bali E, MacLennan J, *et al.* 2018. Melt inclusion constraints on petrogenesis of the 2014 ~ 2015 Holuhraun eruption, Iceland[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(2): 10.
- Hartley M E, MacLennan J, Edmonds M, *et al.* 2014. Reconstructing the deep CO₂ degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 393: 120 ~ 131.
- Hauri E. 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions[J]. *Chemical Geology*, 183: 115 ~ 141.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits[J]. *Nature*, 370(6 490): 519 ~ 527.
- Hermann J, Spandler C, Hack A, *et al.* 2006. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implica-

- tions for element transfer in subduction zones[J]. *Lithos*, 92(3~4): 399~417.
- Hervig R L, Mazdab F K, Moore G, *et al.* 2003. Analyzing hydrogen (H_2O) in silicate glass by secondary ion mass spectrometry and reflectance Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Developments in Volcanology*, 5: 83~103.
- Hirschmann M M, Tenner T, Aubaud C, *et al.* 2009. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 176(1~2): 54~68.
- Holloway J, Mysen B and Eggler D. 1976. The solubility of CO_2 in liquids on the join $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$ [J]. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 75: 626~631.
- Hu S, Lin Y, Zhang J, *et al.* 2014. NanoSIMS analyses of apatite and melt inclusions in the GRV 020090 Martian meteorite: Hydrogen isotope evidence for recent past underground hydrothermal activity on Mars[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 321~333.
- Hughes E C, Buse B, Kearns S L, *et al.* 2019. Low analytical totals in EPMA of hydrous silicate glass due to sub-surface charging: Obtaining accurate volatiles by difference[J]. *Chemical Geology*, 505: 48~56.
- Humphreys M C S, Blundy J D and Sparks R S J. 2006. Magma evolution and open-system processes at Shiveluch volcano: Insights from phenocryst zoning[J]. *Journal of Petrology*, 47(12): 2 303~2 334.
- Ivanov A V, Mukasa S B, Kamenetsky V S, *et al.* 2018. Volatile concentrations in olivine-hosted melt inclusions from meltechite and melanephelinite lavas of the Siberian Traps Large Igneous Province: Evidence for flux-related high-Ti, high-Mg magmatism[J]. *Chemical Geology*, 483: 442~462.
- Jackson I, Fitz Gerald J D, Faul U H, *et al.* 2002. Grain-size-sensitive seismic wave attenuation in polycrystalline olivine[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B12): 2 360.
- Jacobsen S D, Jiang F, Mao Z, *et al.* 2008. Effects of hydration on the elastic properties of olivine[J]. *Geophysical Research Letters*, 35(14): 321~342.
- Jacqueline Eaby D, Loretta L, Charles L, *et al.* 2002. Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt[J]. *Nature*, 420(6 914): 385~389.
- Jarrard R D. 2003. Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(5): 8 905.
- John T, Layne G D, Haase K M, *et al.* 2010. Chlorine isotope evidence for crustal recycling into the Earth's mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1~2): 175~182.
- Jugo P J. 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas[J]. *Geology*, 37(5): 415~418.
- Jugo P J, Luth R W and Richards J P. 2005. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2): 497~503.
- Karato S I. 2006. Remote sensing of hydrogen in Earth's mantle[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 62(1): 343~375.
- Karato S I. 2011. Water distribution across the mantle transition zone and its implications for global material circulation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(3~4): 413~423.
- Keith M, Haase K M, Klemd R, *et al.* 2018. Constraints on the source of Cu in a submarine magmatic-hydrothermal system, Brothers volcano, Kermadec island arc[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(5): 40.
- Kelley K A and Elizabeth C. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas[J]. *Science*, 325(5 940): 605~607.
- Kelley K A, Plank T, Grove T L, *et al.* 2006. Mantle melting as a function of water content beneath back-arc basins[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111: B09208.
- Kelley K A, Plank T, Newman S, *et al.* 2010. Mantle melting as a function of water content beneath the Mariana Arc[J]. *Journal of Petrology*, 51(8): 1 711~1 738.
- Kent A J R. 2008. Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(1): 273~331.
- Kerrick D M and Connolly J A. 2001. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle[J]. *Nature*, 411(6 835): 293~296.
- Koki A, Makoto U and Kenji N. 2008. Zeta potential estimation of volcanic rocks on 11 island arc-type volcanoes in Japan: Implication for the generation of local self-potential anomalies[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113: B02201.
- Laumonier M, Gaillard F, Muir D, *et al.* 2017. Giant magmatic water reservoirs at mid-crustal depth inferred from electrical conductivity and the growth of the continental crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 457: 173~180.
- Li Ni and Sun Jiaxiang. 2018. A review on research progress of melt Inclusion in volcanic rocks[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(3): 414~423 (in Chinese with English abstract).
- Liu J, Xia Q K, Kuritani T, *et al.* 2017. Mantle hydration and the role of water in the generation of large igneous provinces[J]. *Nature Communications*, 8(1): 1 824.
- Lowenstern J. 1995. Application of silicate-melt inclusions to the study of

- magmatic volatiles[J]. *Magmas, Fluids, and Ore Deposits*, 23: 71 ~ 99.
- Lowenstern J B. 1994. Dissolved volatile concentrations in an ore-forming magma[J]. *Geology*, 22(10): 893 ~ 896.
- Lowenstern J B. 2003. Melt inclusions come of age: Volatiles, volcanoes, and sorby's legacy[J]. *Developments in Volcanology*, 5: 1 ~ 21.
- Luhr J F. 2001. Glass inclusions and melt volatile contents at Parícutin Volcano, Mexico[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(3): 261 ~ 283.
- Métrich N, Bertagnini A, Landi P, *et al.* 2001. Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli Volcano (Aeolian Islands, Italy)[J]. *Journal of Petrology*, 42(8): 1 471 ~ 1 490.
- Manzini M, Bouvier A-S, Barnes J D, *et al.* 2017. SIMS chlorine isotope analyses in melt inclusions from arc settings[J]. *Chemical Geology*, 449: 112 ~ 122.
- Mccubbin F M, Jolliff B L, Nekvasil H, *et al.* 2011. Fluorine and chlorine abundances in lunar apatite: Implications for heterogeneous distributions of magmatic volatiles in the lunar interior[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 5 073 ~ 5 093.
- Mercier M, Muro A D, Giordano D, *et al.* 2009. Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in aluminosilicate glasses[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(1): 197 ~ 217.
- Métrich N and Rutherford M J. 1992. Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(2): 607 ~ 616.
- Métrich N and Wallace P J. 2008. Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(1): 363 ~ 402.
- Michael P. 1995. Regionally distinctive sources of depleted MORB: Evidence from trace elements and H₂O[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 131(3 ~ 4): 301 ~ 320.
- Michael P J. 1988. The concentration, behavior and storage of water in the suboceanic upper mantle: implications for mantle metasomatism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(2): 555 ~ 566.
- Michael P J and Graham D W. 2015. The behavior and concentration of CO₂ in the suboceanic mantle: Inferences from undegassed ocean ridge and ocean island basalts[J]. *Lithos*, 236: 338 ~ 351.
- Moore G. 2008. Interpreting H₂O and CO₂ contents in melt inclusions: Constraints from solubility experiments and modeling[J]. *Minerals Inclusions and Volcanic Processes*, 69(1): 333 ~ 362.
- Moore L R, Mironov N, Portnyagin M, *et al.* 2018. Volatile contents of primitive bubble-bearing melt inclusions from Klyuchevskoy volcano, Kamchatka: Comparison of volatile contents determined by mass-balance versus experimental homogenization[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 358: 124 ~ 131.
- Muro A D, Giordano D, Villemant B, *et al.* 2006a. Influence of composition and thermal history of volcanic glasses on water content as determined by micro-Raman spectrometry[J]. *Applied Geochemistry*, 21(5): 802 ~ 812.
- Muro A D, Villemant B, Montagnac G, *et al.* 2006b. Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses(phonolite, dacite, rhyolite) by confocal microRaman spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11): 2 868 ~ 2 884.
- Mysen B O. 2015. The effect of H₂O on F and Cl solubility and solution mechanisms of in aluminosilicate melts at high pressure and high temperature[J]. *American Mineralogist*, 100(2 ~ 3): 633 ~ 643.
- Mysen B O, Cody G D and Smith A. 2004. Solubility mechanisms of fluorine in peralkaline and meta-aluminous silicate glasses and in melts to magmatic temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12): 2 745 ~ 2 769.
- Nakamura M and Shimakita S. 1998. Dissolution origin and syn-entrapment compositional change of melt inclusion in plagioclase[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 161: 119 ~ 133.
- Neave D A, Hartley M E, MacLennan J, *et al.* 2017. Volatile and light lithophile elements in high-anorthite plagioclase-hosted melt inclusions from Iceland[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 205: 100 ~ 118.
- Newman S and Lowenstern J B. 2002. VolatileCalc: a silicate melt-H₂O-CO₂ solution model written in Visual Basic for excel[J]. *Computers and Geosciences*, 28(5): 597 ~ 604.
- Ni H and Keppler H. 2013. Carbon in silicate melts[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 251 ~ 287.
- Nichols A R L, Carroll M R and Höskuldsson. 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(1): 77 ~ 87.
- Nielsen S G, Shimizu N, Lee C T A, *et al.* 2014. Chalcophile behavior of thallium during MORB melting and implications for the sulfur content of the mantle[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15(12): 4 905 ~ 4 919.
- Petrelli M, El Omari K, Spina L, *et al.* 2018. Timescales of water accumulation in magmas and implications for short warning times of explosive eruptions[J]. *Nature Communication*, 9(1): 770.
- Pirajno F. 2008. Hydrothermal processes and mineral systems[J]. *Economic Geology*, 104(4): 597 ~ 597.

- Rapin M H, Bodnar R J, Simmons S F, *et al.* 2003. Melt inclusion study of the embryonic porphyry copper system at White Island, New Zealand[J]. Special Publication-Society of Economic Geologists, 10: 41 ~ 60.
- Ren Zhongyuan, Zhang Le, Wu Yadong, *et al.* 2018. Melt inclusions and their applications on the origin of mafic volcanic rocks[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 37(3): 395 ~ 413 (in Chinese with English abstract).
- Ribeiro J M and Lee C T A. 2017. An imbalance in the deep water cycle at subduction zones: The potential importance of the fore-arc mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 479: 298 ~ 309.
- Richards J P. 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins[J]. Ore Geology Reviews, 40(1): 1 ~ 26.
- Robidoux P, Aiuppa A, Rotolo S G, *et al.* 2017a. Volatile contents of mafic-to-intermediate magmas at San Cristóbal volcano in Nicaragua [J]. Lithos, 272: 147 ~ 163.
- Robidoux P, Rotolo S G, Aiuppa A, *et al.* 2017b. Geochemistry and volatile content of magmas feeding explosive eruptions at Telica volcano (Nicaragua)[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 341: 131 ~ 148.
- Roedder E. 1979. Origin and significance of magmatic inclusions[J]. Bulletin de Mineralogie, 102(5): 487 ~ 510.
- Roedder E. 1984. The origin of inclusions[J]. Reviews in Mineralogy, 12(1): 12 ~ 45.
- Ronde C E J D, Massoth G J, Butterfield D A, *et al.* 2011. Submarine hydrothermal activity and gold-rich mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand[J]. Mineralium Deposita, 46(5 ~ 6): 541 ~ 584.
- 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(6 906): 451 ~ 455.
- Schiano P. 2003. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals[J]. Earth Science Reviews, 63(1 ~ 2): 121 ~ 144.
- Schmidt M W and Poli S. 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation[J]. Earth and Planetary Science Letters, 163(1 ~ 4): 361 ~ 379.
- Shimizu K, Saal A E, Myers C E, *et al.* 2016. Two-component mantle melting-mixing model for the generation of mid-ocean ridge basalts: Implications for the volatile content of the Pacific upper mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 176: 44 ~ 80.
- Simon A C, Pettke T, Candela P A, *et al.* 2006. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(22): 5 583 ~ 5 600.
- Simons K, Dixon J, Schilling J G, *et al.* 2012. 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(7): 1 ~ 29.
- Sisson T W and Bronto S. 1998. Evidence for pressure-release melting beneath magmatic arcs from basalt at Galunggung, Indonesia[J]. Nature, 391(6 670): 883 ~ 886.
- Sobolev A V and Chaussidon M. 1996. H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle[J]. Earth and Planetary Science Letters, 137(1 ~ 4): 45 ~ 55.
- Sorby H C. 1858. On the microscopical, structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks[J]. Quarterly Journal of the Geological Society, 14(1 ~ 2): 453 ~ 500.
- Steele-Macinnis M, Esposito R, Moore L R, *et al.* 2017. Heterogeneously entrapped, vapor-rich melt inclusions record pre-eruptive magmatic volatile contents[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 172(4): 18.
- Tatsumi Y, Sato T and Kodaira S. 2015. Evolution of the Earth as an andesite planet: water, plate tectonics, and delamination of anti-continent[J]. Earth Planets and Space, 67(1): 91.
- Tenner T J, Withers A C and Ardia P. 2012. H₂O storage capacity of olivine and low-Ca pyroxene from 10 to 13 GPa: consequences for dehydration melting above the transition zone[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 163(2): 297 ~ 316.
- Thomas R, Webster J D and Heinrich W. 2000. Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 139(4): 394 ~ 401.
- Tonarini S, Agostini S, Doglioni C, *et al.* 2007. Evidence for serpentinite fluid in convergent margin systems: The example of El Salvador (Central America) arc lavas[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 8: Q09014.
- Van Keken P E, Hacker B R, Syracuse E M, *et al.* 2011. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H₂O from subducting slabs worldwide [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 116: B01401.
- Venugopal S, Moune S and Williams-Jones G. 2016. Investigating the subsurface connection beneath Cerro Negro volcano and the El Hoyo Complex, Nicaragua[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 325: 211 ~ 224.
- Voyer M L, Kelley K A, Cottrell E, *et al.* 2017. Heterogeneity in mantle carbon content from CO₂-undersaturated basalts[J]. Nature Commu-

- nications, 8: 14 062.
- Wallace P J and Carmichael I S E. 1994. S speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of SKalpha X-ray wavelength shifts[J]. *American Mineralogist*, 79(1): 161 ~ 167.
- Wallace P J and Edmonds M. 2011. The sulfur budget in magmas: evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1): 215 ~ 246.
- Wallace P J, Frey F A, Weis D, *et al.* 2002. Origin and evolution of the Kerguelen Plateau, broken ridge and Kerguelen Archipelago: Editorial[J]. *Journal of Petrology*, 43(7): 1 105 ~ 1 108.
- Wallace P J, Jr A T A and Davis A M. 1999. Gradients in H₂O, CO₂, and exsolved gas in a large-volume silicic magma system: Interpreting the record preserved in melt inclusions from the Bishop Tuff[J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 104(B9): 20 097 ~ 20 122.
- Wallace P J, Plank T, Edmonds M, *et al.* 2015. Chapter 7—Volatiles in magmas [A]. Sigurdsson H. *The Encyclopedia of Volcanoes* (Second Edition)[C]. Academic Press, Amsterdam: 163 ~ 183.
- Wang Die, Lu Huanzhang and Shan Qiang. 2017. Advances on melt inclusion studies[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(2): 653 ~ 666 (in Chinese with English abstract).
- Webster J D, Kinzler R J and Mathez E A. 1999. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 729 ~ 738.
- Webster J D, Tappen C M and Mandeville C W. 2009. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-melt-fluid. II: Felsic silicate systems at 200 MPa[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3): 559 ~ 581.
- Weller D J and Stern C R. 2018. Along-strike variability of primitive magmas (major and volatile elements) inferred from olivine-hosted melt inclusions, southernmost Andean Southern Volcanic Zone, Chile [J]. *Lithos*, 296: 233 ~ 244.
- Wysoczanski R and Tani K. 2006. Spectroscopic FTIR imaging of water species in silicic volcanic glasses and melt inclusions: An example from the Izu-Bonin arc[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 156(3 ~ 4): 302 ~ 314.
- Xia Linqi. 2002. Melt inclusions in magmatic rocks[J]. *Earth Science Frontiers*, 9(2): 403 ~ 414 (in Chinese with English abstract).
- 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, Zhu D and Wang S. 2014. Constraints on volatile concentrations of pre-eruptive lunar magma[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 229: 55 ~ 60.
- Yuan M, Sherman David M, Liu W, *et al.* 2013. Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper(I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 102: 45 ~ 64.
- Zajacz Z and Halter W. 2009. Copper transport by high temperature, sulfur-rich magmatic vapor: Evidence from silicate melt and vapor inclusions in a basaltic andesite from the Villarrica volcano (Chile)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 282(1 ~ 4): 115 ~ 121.
- Zajacz Z, Halter W, Malfait W J, *et al.* 2005. A composition-independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150(6): 631 ~ 642.
- Zhang Daohan, Wei Junhao, Fu Lebing, *et al.* 2017. Formation, modification and analytical techniques of melt inclusion, and their applications in Economic Geology[J]. *Earth Science*, 42(6): 990 ~ 1 007 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 李 霓, 孙嘉祥. 2018. 火山岩中熔体包裹体研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 37(3): 414 ~ 423.
- 任钟元, 张 乐, 吴亚东, 等. 2018. 熔体包裹体在镁铁质火山岩成因研究中的应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 37(3): 395 ~ 413.
- 王 蝶, 卢焕章, 单 强. 2017. 岩浆熔体包裹体研究进展[J]. *岩石学报*, 33(2): 653 ~ 666.
- 夏林圻. 2002. 岩浆岩中的熔体包裹体[J]. *地学前缘*, 9(2): 403 ~ 414.
- 张道涵, 魏俊浩, 付乐兵, 等. 2017. 熔体包裹体的形成、改造和分析方法及其矿床学应用[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 42(6): 990 ~ 1 007.