

· 综述与进展 ·

地幔氧逸度的时空变化

余江, 郝艳涛

(浙江大学地球科学学院, 浙江杭州 310027)

摘要: 地幔氧逸度是反映地幔氧化还原程度的参量, 由温度、压力、岩石化学成分、矿物结构等共同作用控制。目前对上地幔氧逸度的研究主要针对镁橄榄石-磁铁矿-石英体系、含角闪石的橄榄岩体系和玄武岩(熔体)体系, 通过实验岩石学方法进行。地幔氧逸度在垂直深度上随深度增加而减小受到普遍认可。天然样品和理论研究认为, 岩石圈地幔底部的软流圈氧逸度高于上部岩石圈地幔, 垂直方向上地幔氧逸度存在逆梯度, 地幔过渡带相对上地幔可能也存在类似情况; 水平方向上, 不同构造环境、相似构造环境的不同地区氧逸度之间的差异都指示地幔氧逸度存在水平不均一性。不同圈层之间物质交换和氧逸度变化的关系是氧逸度未来研究的重点之一。俯冲带是研究圈层之间物质交换和氧逸度变化关系的天然实验室, 同时氧逸度反过来也影响着各种挥发性元素(如C、S等)在不同圈层之间的赋存形式和循环通量。

关键词: 氧逸度; 地幔; 不均一性; 挥发分

中图分类号: P59; P598.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)03-0551-14

Spatio-temporal variation of mantle oxygen fugacity

YU Jiang and HAO Yan-tao

(School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Oxygen fugacity is a parameter that reflects the oxidation state of the mantle, and it is controlled by temperature, pressure, chemical composition of rock, mineral structure and some other factors. The studies of the oxygen fugacity of the upper mantle are mainly focused on the aspects of the magnesium-olivine-magnetite-quartz system, amphibole-bearing peridotite, basalt (melt) and experimental petrology method. It is widely accepted that mantle oxygen fugacity decreases with the increase of the depth. Nevertheless, natural samples and theoretical studies suggest that the oxygen fugacity of asthenosphere is higher than that of the overlying lithosphere mantle, and even that such an inverse gradient may exist for mantle transition zone compared with the upper mantle. The differences between different tectonic environments and different regions with similar tectonic environments indicate the heterogeneity of oxygen fugacity in horizontal direction. The relationship between substances flux of different layers and the variance of oxygen fugacity is one of the focus in future research on oxygen fugacity. The subduction zone is a great natural laboratory for exploration. Meanwhile, oxygen fugacity in turn influences species of volatiles and their circulating fluxes in different reservoirs, such as carbon and sulfur.

Key words: oxygen fugacity; mantle; heterogeneity; volatiles

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41672053)

收稿日期: 2019-12-18; 接受日期: 2020-12-01; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41672053)

作者简介: 余江(1995-), 硕士研究生, 主要从事地幔地球化学研究, E-mail: 21838007@zju.edu.cn; 通讯作者: 郝艳涛(1982-), 副教授, 主要从事地幔地球化学研究, E-mail: ythao@zju.edu.cn。

氧逸度是反映地幔氧化还原程度的指标,是一个强度变量(Evans, 2006; Evans *et al.*, 2012; Malaspina *et al.*, 2012, 2017)。氧逸度除了影响地幔的电导率、弹性模量、地震波速、粘滞度等物理性质之外(Arculus, 1985; Kress and Carmichael, 1991; Frost and McCammon, 2008; Yang *et al.*, 2014; Cline *et al.*, 2018; Kolzenburg *et al.*, 2018),同时也制约和影响着矿物中水的溶解度(Yang, 2012, 2015, 2016),挥发性元素C、S等的赋存形式和比例等化学性质(Behrens and Gaillard, 2006; Frost and McCammon, 2008; Song *et al.*, 2009; Stagno and Frost, 2010; Baker and Moretti, 2011; Jégo and Dasgupta, 2014; Gaillard *et al.*, 2015)。氧逸度的研究不仅有巨大的科学价值,还存在巨大的经济价值,因为各类天然金属资源成矿与氧逸度条件都存在密切关系(Murck and Campbell, 1986; Evans and Tomkins, 2011)。但是由于实验技术条件的限制,过去的高温高压实验和天然样品研究中缺乏对氧逸度条件的精确控制,很多地质过程的模拟和研究都没有从氧化还原角度进行制约,地幔氧化还原过程中矿物岩石的物理化学性质变化也没有得到充分认识。近些年来,实验技术条件的进步为精确化、精细化研究氧化还原条件对地质过程的影响和制约奠定了坚实的基础,推动认知氧化还原程度对地质过程的制约对进一步认知地球内部活动做出了巨大贡献。

近些年来,由于氧逸度对加深了解地球内部运动机制的巨大潜力,国内大量的科学家将视野聚焦到氧逸度上。但囿于技术条件的制约,国内早期很多氧逸度相关的工作还是以某一地质体氧逸度状态的测定为主,简单地将其视作地质体多个属性特征中的一个,系统性的研究相对匮乏。对氧逸度系统性的研究已经是氧逸度研究未来的趋势。前人已经做了一些尝试,有的从地球氧逸度演变历史出发,展开讨论了氧逸度的主要控制因素(孙卫东, 2020),也有的围绕俯冲带地区,详细介绍了该地区氧逸度的研究中出现的争议和共识,并提出了亟待解决的科学问题(王锦团等, 2020)。而本文在介绍了地幔氧逸度不均一性的同时也介绍了常用地幔岩石的氧逸度测定方法,更主要是从地球系统角度出发,介绍圈层之间的物质交换和氧逸度变化的关系。将重大的地质活动事件与氧逸度变化相联系,而非孤立地去看待氧逸度的变化,使得氧逸度的时空变化研究和地球演变历史研究可以相互助力。

1 氧逸度的确定

地幔的氧化还原程度是一个强度变量,实际研究中需要一个指标来衡量其大小,反映地质体的氧化还原程度,因此地质学家们将化学中的氧逸度概念引入到地球科学中。在日常使用中氧逸度具有两种含义:①指示变价元素的价态(也可以表示为氧的含量),变价元素价态越高(氧含量越多)越氧化;②反映氧的化学潜能(McCammon, 2005),即氧的氧化能力。在地表环境下以及日常使用中这两种表示方法是耦合的,但是在地幔状态下,这两种表示方法发生了解耦(McCammon, 2005; Evans, 2006)。这是由于在地表环境下氧通常以游离态分布,可以近似认为氧可以自由移动,但在地幔状态下,元素以矿物的形式存在(氧通常和Si、Al等元素构成晶格骨架,其他变价元素如S、C、Fe、V、Sc等在晶格中占据一定的位置),元素的运移受矿物的晶体结构和元素所处的晶格位置等共同影响。在地幔岩石中,氧逸度通常表示氧的化学潜能(McCammon, 2005),同时受到化学成分和晶体结构影响,变价元素的价态不能正确反映氧的化学潜能(Malaspina *et al.*, 2010, 2012, 2017; Di Genova *et al.*, 2017),地幔岩石的氧逸度也不是一成不变的,温度压力的改变、流体引起的物质带入带出等可以通过改变地幔岩石矿物的化学成分或结构构造从而改造其氧逸度条件(Malaspina *et al.*, 2009, 2010, 2012, 2017)。

目前常用的恢复天然地幔岩石样品的氧逸度方法主要有3种:①根据不同氧逸度条件下变价元素在矿物相-矿物相、矿物相-熔体相之间的分配系数差异确定氧逸度,常见的有V/Sc、Zn/Fe值(Canil, 1997, 2002; Aeolus Lee *et al.*, 2005; Mallmann and O'Neill, 2009; Lee *et al.*, 2010; Woodland *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2019);②根据矿物固溶体不同端员之间的反应(包含一个假设的自由氧端员)建立地质氧逸度计,由反应程度计算得到地幔氧逸度(反应程度和氧逸度条件存在数学关系)(O'Neill and Wall, 1987; Mattioli and Wood, 1988; Wood, 1990; Ballhaus *et al.*, 1991; Ridolfi *et al.*, 2010);③根据矿物固溶体不同端员之间的反应计算得到水活度和氢气逸度,再通过水合反应计算得到氧逸度(Bonadiman *et al.*, 2014; Hunt and Lamb, 2019)。实验岩石学研究则通过添加充足的缓冲剂使体系处于一定的

氧逸度条件,常用的缓冲剂有金属铁和方铁矿(IW)、镍和氧化镍(NNO)、赤铁矿和磁铁矿(HM)、方铁矿和磁铁矿(WM)等(Ballhaus *et al.*, 1991; Kress and Carmichael, 1991; Mallmann and O'Neill, 2009; Stagno and Frost, 2010; Yang, 2012, 2016),同时确保流动相存在(通常是水)使整个体系氧逸度均一。也有的不在实验前控制体系处于某一已知的氧逸度条件,而在实验后用稀有金属的集合体直接测量体系的氧逸度(Stagno, 2019; Wang *et al.*, 2019)。目前常用的天然样品氧逸度恢复方法都是针对特定的矿物组合(一定的化学成分范围)和赋存形式(近似的结构构造),而不同类型的天然样品的结构构造之间存在差异,因此不存在一种适用于各类地幔岩石的通用的氧逸度计。考虑到地幔中的主要岩石类型以及当下研究热点,下面介绍几种比较常用的氧逸度计。

(1) 镁橄榄石-磁铁矿-石英体系($3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2$) (简称 FMQ 体系)

上地幔中最常见的岩石是橄榄岩,由橄榄石、单斜辉石、斜方辉石和富铝质矿物组成,随着压力的增大富铝质矿物按照斜长石、尖晶石、石榴石的顺序发生转化。FMQ 体系在主要的地幔岩石类型中普遍存在,是地幔中最常见的体系,因此地幔氧逸度通常用相对 FMQ 的值来表示。经过前人不解的实验和实际应用检验,目前得到普遍认可和使用的是 Wood 等(1990)和 Ballhaus 等(1991)提出的氧逸度计算公式。虽然还有一些公式对探索认知地幔氧逸度做出了巨大贡献,但是因为各种各样的原因鲜有人用或逐渐被淘汰放弃,例如有的公式计算高氧逸度样品得到的结果偏低,或者有的适用条件严苛而被放弃(O'Neill and Wall, 1987; Mattioli and Wood, 1988)。FMQ 体系氧逸度公式得到的氧逸度误差主要源自于对尖晶石中三价铁的测定,目前存在以下几种三价铁含量测定方式:晶体元素占位计算法、湿法化学法、穆斯堡尔谱图测量法(Mossbauer spectrum)、电子探针测量法(flanck method)、X 射线吸收近边结构法(XANES)(Wood and Virgo, 1989; Cottrell and Kelley, 2011; Zhang *et al.*, 2018)。上述方法各有优劣,占位计算法适用于各种条件并且操作简单,但是误差相对较大;湿法化学方法精度高,但是对实验操作和条件具有很高的要求,且需要较多的样品(尖晶石在橄榄岩中含量较少),同时酸溶过程中容易造

成二价铁氧化而使实验结果偏离真实值;穆斯堡尔谱法虽然比较准确,但需要大量的样品,要求样品均一;X 射线吸收近边结构法是近年来流行的一种方法,能够实现微区分析,但是目前只针对玄武岩玻璃存在标样,对于尖晶石标样的测定工作没有对应的工作。由于低氧逸度条件下样品的三价铁含量较低,少量的误差都会导致较大的氧逸度误差,对低氧逸度样品的测定尤其需要谨慎。不同的精度需求决定了测定方法的选择,同时精细化和快捷的要求又推动新的快速准确的测定方法的开发。

(2) 含角闪石的橄榄岩体系

Lamb 和 Popp(2009)、Ridolfi 等(2010)针对含有角闪石的橄榄岩开发了相应的氧逸度计,虽然没有和镁橄榄石-磁铁矿-石英体系氧逸度计结果做对比,但是这种针对有含水矿物的橄榄岩这一特定化学成分体系的尝试是敏锐的且具有前瞻性(Lamb and Popp, 2009; Ridolfi *et al.*, 2010)。从化学成分角度考虑,水的存在必然会影响对应其他矿物的活度、焓等。Bonadiman 等(2014)对含角闪石橄榄岩中角闪石结构和成分进行了精确测定,计算出水活度和氢气逸度,间接计算得到氧逸度并和 FMQ 体系计算得到的氧逸度进行比较,发现 FMQ 体系对橄榄岩基质中角闪石的出现不敏感(Bonadiman *et al.*, 2014)。这一特定体系的氧逸度计也得到了比较好的应用(Hunt and Lamb, 2019)。同时,针对特定化学成分氧逸度计的优势也证明了它的价值,此类氧逸度计也是未来氧逸度计的一个开发方向。

(3) 玄武岩(熔体)体系

玄武岩玻璃具有相对均一的结构特征,可以近似地认为所有玄武岩玻璃具有相同的结构。直接测量得到玄武岩中的三价铁和二价铁的含量比例可以得到其对应的氧逸度(玄武岩玻璃的三价铁占全铁的比例和氧逸度之间存在关系),这一方法也被广泛使用(Kelley and Cottrell, 2009, 2012; Shorttle *et al.*, 2015; O'Neill *et al.*, 2018; Moussallam *et al.*, 2019a)。Kress 和 Carmichael(1991)通过实验指出在封闭体系下,熔体从形成到冷却,氧逸度变化不超过 $0.5 \log f_{\text{O}_2}$,证明可以用熔体氧逸度反映源区氧逸度。在自然条件下喷出的玄武岩几乎不可能处于封闭体系,尤其岩浆从形成至喷出地表往往伴随温度压力条件的改变,同时分离结晶、去气作用以及和外界环

境的物质交换等都会改变岩浆的氧逸度 (Aeolus Lee *et al.*, 2005; Mallmann and O'Neill, 2009; Lee *et al.*, 2010; Tang *et al.*, 2018)。去气作用对玄武岩氧逸度趋势和程度的改变由喷出气体的成分和含量决定。Hartley 等 (2017) 通过对代表原始熔体的橄榄石熔体包裹体的氧逸度研究,证实了用天然样品中的熔体包裹体氧逸度反映源区氧逸度是可行的,但同时计算模拟结果也指出几个小时至几天之内熔体包裹体就能和外界环境达到平衡,“改造”熔体包裹体携带的源区的氧逸度信息。

(4) 变价元素分配体系

变价元素在矿物中的分配系数受到氧逸度条件影响,可以根据残余相和熔体相中变价元素含量得到分配系数反演熔融时的氧逸度条件。常用的有 V/Cr、V/Ga 元素对,常用的研究目标有玄武岩、科马提岩、橄榄岩等 (Canil, 1997, 2002; Aeolus Lee *et al.*, 2005; Mallmann and O'Neill, 2009)。

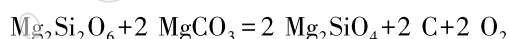
除了上述方法,还存在其他一些方法可用于研究氧逸度变化,例如铁同位素可以推测岩浆作用过程中的氧逸度变化趋势。但铁同位素方法只能针对一个研究目标的自身时空演化,这是由于同位素比值除了受到岩浆作用影响还受到源区铁同位素比值特征的影响,不能应用于不同个体之间的比较,但对于精细研究单一体系中改造氧逸度条件的因素是非常有力的手段 (Hibbert *et al.*, 2012; Williams and Bizimis, 2014; Foden *et al.*, 2018)。

2 地幔氧逸度的空间变化

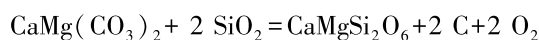
2.1 垂直方向上地幔氧逸度的不均一性

在垂直方向宏观尺度上地幔氧逸度随深度增加而减小,这一观点受到普遍认可 (图 1)。理论计算显示,具有相同化学成分和三价铁比例的地幔岩石,其矿物晶体在压力增加时伴随体积的变化,同时氧逸度变小,指示地幔氧逸度随深度增加而减小 (Frost and McCammon, 2008; Frost *et al.*, 2008; Gaillard *et al.*, 2015)。来自不同深度的天然样品的氧逸度也支持上述观点 (目前地幔氧逸度研究最深处的天然样品来自于地幔过渡带,没有针对天然下地幔样品氧逸度的研究),当然不排除局部区域可能存在特殊情况。下面列举了一些垂直深度上受到较多关注的氧化还原反应,这些反应记录了特定变价元素赋存形式 (价态) 的转变。

(1) EMOD 和 DCDD



斜方辉石 菱镁矿 橄榄石 金刚石



白云石 柯石英 单斜辉石 金刚石

EMOD (斜方辉石-菱镁矿-橄榄石-金刚石) 和 DCDD (白云石-柯石英-单斜辉石-金刚石) 分别代表金刚石/石墨在橄榄岩和榴辉岩中的最高稳定区域。在自然条件下,DCDD 的对应深度约在 150 km 左右,

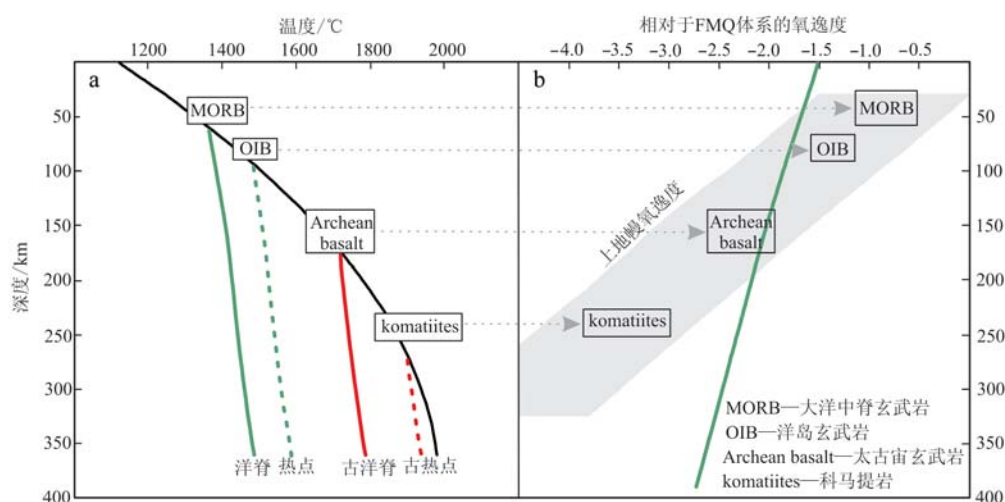


图 1 幔源岩浆及其氧逸度示意图 (据 Gaillard *et al.*, 2015)

Fig. 1 Mantle magma and its oxygen fugacity (after Gaillard *et al.*, 2015)

a—不同天然样品的温度与深度对应条件; b—来自于地幔不同深度样品的氧逸度

a—mantle magma and its depth versus temperature; b—mantle magma and its depth versus oxygen fugacity

在温度接近的前提下 DCDD 的氧逸度相对于 EMOD 要高出一个单位,意味着在自然条件下金刚石/石墨在榴辉岩中能稳定存在的深度比在橄榄岩中浅。这一现象也是一个氧逸度同时受到化学成分和晶体结构控制的非常好的例子 (Luth, 1993; Stagno and Frost, 2010)。

(2) 金属饱和线

浅层地幔足够氧化,挥发性元素 C、H 等能够以 H_2O 、 CO_2 、碳酸盐等形式存在,但目前尚不清楚整个上地幔是否都如浅层地幔一样氧化。为了探究上地幔的氧化程度, Rohrbach 等 (2007) 通过实验发现随着压力的增加,岩石中石榴石的比例增高,石榴石中三价铁的比例不断增高,当压力大于 7 GPa (对应地幔深度 250 km) 后,出现还原态的铁镍金属。这是由于随着压力增加岩石中石榴石比例增加,而石榴石能够容纳更高比例的 Fe^{3+} (石榴石中 Fe^{3+} 不易移动),石榴石中 Fe^{3+} 受到晶体结构的制约,活度低,使氧逸度条件趋向还原。地幔条件下随着压力增加,地幔岩石还原至铁镍以还原态出现这一情况称为金属饱和,单质铁镍金属能够稳定存在的最浅的地幔深度则称为金属饱和线。虽然实验压力 > 7 GPa (上地幔压力条件下) 时就已经达到金属饱和,但这仅仅是实验岩石学上的认知,并没有得到天然样品的证实。如果金属饱和线存在于上地幔,则意味着还原态的单质碳能在上地幔中稳定存在 (可以和还原态的铁、镍同时存在),将会对地幔氧逸度条件分布和其他元素分布的认识产生深远的影响。然而来自地幔过渡带 (样品所处的深度大于上地幔) 的金刚石样品中的石榴石包裹体在具有高比例三价铁的同时却没有伴随单质铁镍的出现,似乎不支持金属饱和线存在于上地幔中。但是包裹的石榴石样品具有榴辉岩转变的地球化学特征 (原岩能够提供足够多的三价铁,不需要通过二价铁的歧化反应提供三价铁被石榴石“吸收”),也无法作为证据说明金属饱和线不能存在于上地幔 (Kiseeva *et al.*, 2018)。虽然金属单质和岩石的导电率之间存在很大差异,但在当前的技术水平下,测量电导率等地球物理方法判断上地幔是否存在单质铁也具有很大的难度。探究上地幔橄榄岩中金属饱和线是否存在以及对应深度是急需解决的重要科学问题,仍然需要更多的研究。

虽然宏观尺度上氧逸度随着深度加深而降低受到普遍认可 (从近地表接近大气的氧逸度降低至核幔边界近乎全为还原态铁的氧逸度,跨越 9 个数量

级) (Arculus, 1985; Frost *et al.*, 2008; Frost and McCammon, 2008), 但局部圈层似乎也存在例外。不同规模的地幔交代作用会引起地幔岩石不同尺度氧化程度的不均一,相同地幔环境下岩石成分不均一也会引起氧逸度条件的不同,不同构造背景的地幔玄武岩氧逸度间也存在差异,这些都可以和地幔氧逸度“异常”联系起来。除此之外,最引起科学家关注的当属软流圈的氧逸度 (Frost *et al.*, 2008; Frost and McCammon, 2008; Gaillard *et al.*, 2015; Eguchi and Dasgupta, 2018)。软流圈的氧逸度是否比上覆岩石地幔低,这一科学问题已经困扰科学家多年。该问题提出的理论基础为:软流圈是粘滞度比上覆岩石圈低的塑性圈层,通常把这种低粘滞度归因为存在部分熔体。虽然软流圈整体仍保持固态,但存在部分熔体可能会破坏压力和矿物晶体参数之间的对应关系 (Frost *et al.*, 2008; Eguchi and Dasgupta, 2018)。宏观尺度上地幔的氧逸度随着深度的增加而减小的认识建立在压力与矿物晶体参数的对应关系认知基础上,这一关系的破坏意味着无法得到软流圈相对于上伏岩石圈地幔具有更低氧逸度的推论。另一方面,来自于软流圈低程度部分熔融的熔体具有比高程度部分熔融的熔体高的氧逸度 (一般认为部分熔融形成的熔体和残留体平衡,具有相同的氧逸度) 可以推断得出原始的软流圈具有比部分熔融残留的橄榄岩更高的氧逸度 (Gaillard *et al.*, 2015)。经历过熔体提取的残留橄榄岩通常认为具有和岩石圈地幔类似的氧逸度,推导认为原始的软流圈具有比岩石圈地幔高的氧逸度。但推论正确与否需要从软流圈的形成机制和软流圈的结构组成两方面提供更有力的证据。如果熔体的产生和存在确实破坏了纵向深度上地幔氧逸度随深度增加而降低的规律,那么可能存在熔体的地幔过渡带氧逸度是否同样具有异常,和上地幔、下地幔之间的氧逸度之间分别存在怎样的关系,都是值得思考和研究的问题。

2.2 水平方向上地幔氧逸度的不均一性

Ballhaus 等 (1990)、Wood 等 (1990) 利用各自的氧逸度计分别发现不同构造环境的氧逸度条件存在差异,且俯冲环境和岛弧相关的玄武岩具有比大洋中脊玄武岩更高的氧逸度 (Ballhaus *et al.*, 1990; Wood *et al.*, 1990; Frost and McCammon, 2008; Rowe *et al.*, 2009)。对于岛弧岩浆高氧逸度特征的来源存在两种观点:① 认为源区氧逸度接近,高氧

逸度特征在岩浆上升过程中形成;②认为高氧逸度特征是高氧逸度源区的体现。持岛弧岩浆高氧逸度是在岩浆上升过程中形成观点的一方认为岛弧和大洋中脊玄武岩源区氧逸度相当,岛弧岩浆高氧逸度与其特殊的构造环境有关,从岩浆形成至到达地表的过程中经历的去气、结晶分异、岩浆混合等一系列过程都可能是造成这一现象的“罪魁祸首”(Aeolus Lee *et al.*, 2005; Mallmann and O'Neill, 2009; Lee *et al.*, 2010; Tang *et al.*, 2018)。前文提到,铁同位素虽然主要受到源区成分的影响,但对于研究单一岛弧岩浆形成至地表过程氧逸度的改变做出了巨大贡献,证实了岩浆抽提、分离结晶、岩浆混合、去气作用都能改造岛弧岩浆的氧逸度(Williams and Bizimis, 2014; Nebel *et al.*, 2015; Foden *et al.*, 2018)。为了排除源区到地表过程的干扰,选取岛弧和大洋中脊玄武岩橄榄石中熔体包裹体恢复的原始熔体和两地的橄榄岩包体为研究对象,但是氧逸度计的结果和其他变价元素比值的结果分别支持两种观点(Cottrell and Kelley, 2011; Bénard *et al.*, 2018b; Foden *et al.*, 2018; Williams *et al.*, 2018)。两种观点持有方都有相应的证据支持,但是都无法解释为何不同方法会得到截然不同的结果。持岛弧岩浆高氧逸度特征形成于上升过程观点的一方的主要论据是岛弧源区和大洋中脊源区具有接近的 V/Sc 值,而 V 、 Sc 等元素的化学活泼性弱,在后期的交代变质过程中不容易受到改变,主要受到部分熔融作用的控制,橄榄石、斜方辉石等分离结晶的影响也十分有限,所以变价元素的比值(V/Sc)能反映源区的氧逸度(Canil, 1997, 2002)。但对马里亚纳岛弧岩浆的铁同位素的研究发现,硫化物的分离会引起岩浆 V 元素的改变,这一发现挑战了 V/Sc 值在后期的结晶分异过程几乎不受改造的观点(Williams *et al.*, 2018)。近来对交代橄榄岩中 V 元素的研究发现 V 元素在后期交代过程中的改造并不能忽略不计,在后期的交代变质过程中 V 元素含量发生变化,因此用橄榄岩 V/Sc 、 V/Ga 值反映氧逸度也需要注意交代作用的影响,尽量选择新鲜的样品且注意岩浆上升过程是否存在硫化物分离结晶(Woodland *et al.*, 2018)。同时,Wang 等(2019)意识到岛弧岩浆和大洋中脊玄武岩熔融温度的差异,结合温度差异对 V 、 Ti 、 Sc 等元素的分配系数的影响,应用高温高压实验得到不同温度压力和氧逸度条件下 V 、 Ti 、 Sc 元素的分配系数恢复熔融时的氧逸度条件,虽然岛弧岩浆

和大洋中脊玄武岩具有类似的 V/Sc 值,但是考虑两种源区温度差异后,仍然得出岛弧岩浆源区比大洋中脊玄武岩源区氧化的结论,同时也比较好地解释了为何先前氧逸度计的结果和变价元素比值结果得出不同结论(Walter *et al.*, 2011)。

不仅不同构造环境之间存在氧逸度差异,相同构造环境的地幔氧逸度之间也存在差异。前人(Woodland and Koch, 2003; McCammon and Kopylova, 2004; Goncharov *et al.*, 2012)通过对比 Siberia、Kaapvaal、Slave 克拉通地幔垂直剖面氧逸度,发现相同构造环境背景近似同等深度下的氧逸度之间也存在差异(图2),证实氧逸度在水平方向上存在不均一性。

Ballhaus 等(1990)从理论角度论证了地幔保存氧逸度不均一特征的可能,近些年不同地球化学特征的地幔储库伴随不同的氧逸度特征的发现更加证实这一判断(Cottrell and Kelley, 2013; Brounce *et al.*, 2017),因此在研究地幔不同储库之间的相互作用时将氧逸度纳入考虑也有一定必要性。

3 圈层之间的物质交换和氧逸度变化

近年来,地球系统科学思维指导科研工作者将地球视为整体展开研究,地球各个圈层之间的相互作用愈发引起科学家们的关注。圈层之间的相互作用以及物质流动对氧逸度的改造机制成为备受瞩目的研究热点。其实 Ballhaus 等早在 1990 年就发现俯冲环境中的玄武岩和橄榄岩氧逸度高于大洋中脊玄武岩和深海橄榄岩氧逸度,认为可能是俯冲活动携带地表的氧化物质循环至地幔造成的(Ballhaus *et al.*, 1990)。结合自太古宙以来主动俯冲活动一直存在,以及现今大洋中脊玄武岩氧逸度没有到达至 $f_{O_2} > FMQ$ 以上的事实,推断深部不断有还原性气体(CH_4 - H_2O - H_2)通过去气作用释放进入上地幔。这一推论可以视作系统科学思维在地幔氧逸度研究中的早期运用:整体性地考虑上地幔氧逸度和地表氧化物质输入,结合上地幔历史至现今氧逸度情况,推断存在还原性物质输入。

地球不同圈层之间的多大规模的物质交换和相互作用会引起氧逸度的变化,以及不同物质的输入输出造成的变化趋势都是非常值得研究探索的命题。早期的研究仅仅局限于橄榄岩的交代变质作用和氧逸度变化的关系,Ionov 和 Wood(1992)研究发

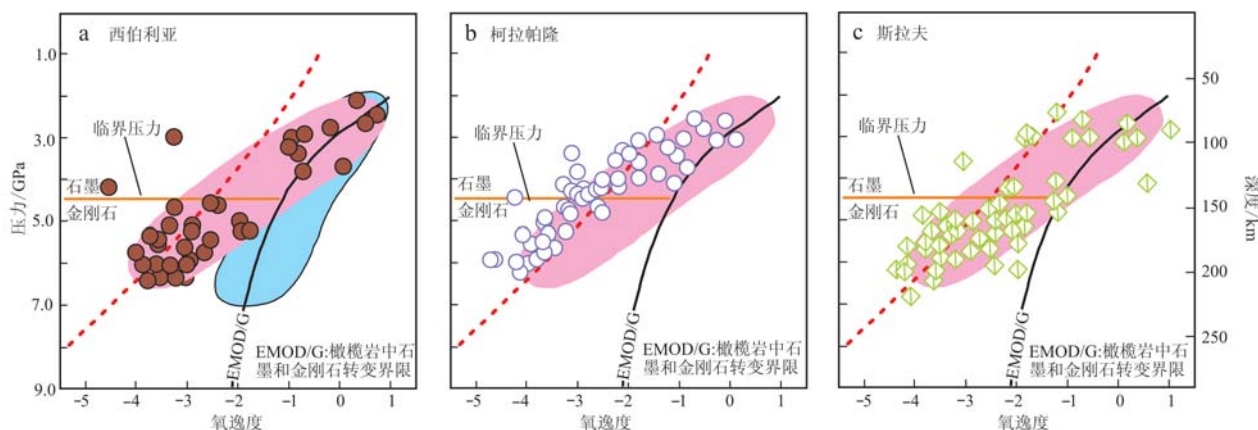


图2 不同克拉通压力-氧逸度对比图(据 Goncharov *et al.*, 2012)

Fig. 2 Plots of f_{O_2} versus pressure for cratons (after Goncharov *et al.*, 2012)

数据来源: a 引自 Goncharov 等(2012); b 引自 Woodland 和 Koch(2003)、Creighton 等(2009)、Lazarov 等(2009); c 引自 McCammon 和 Kopylova(2004)、Creighton 等(2010); 红色虚线为未受交代的地幔橄榄岩(原始地幔)氧逸度的分布(Frost and McCammon, 2008); 红色阴影区域是西伯利亚橄榄岩氧逸度分布轮廓

data source: a from Goncharov *et al.* (2012); b from Woodland and Koch (2003), Creighton *et al.* (2009), Lazarov *et al.* (2009); c from McCammon and Kopylova (2004), Creighton *et al.* (2010); Dashed red line is a model of f_{O_2} variation with depth in primitive, unmetasomatized mantle peridotites (after Frost and McCammon, 2008); Red shadowed area outlines the field for Siberia peridotites

现交代变质前后的橄榄岩氧逸度接近,认为交代变质不改变橄榄岩氧逸度。但此研究使用穆斯堡尔谱测定 Fe^{3+} 含量,需要大量的样品,并且氧逸度计有较大的误差范围(Woodland *et al.*, 1996, 2018)。通常交代变质作用和含有挥发分的流体联系在一起,而流体中挥发分的存在形式和含量决定流体对地幔橄榄岩的交代起氧化还是还原作用。目前的研究主要发现的大多都是氧化性流体对地幔岩石的氧化,鲜有流体对地幔岩石的还原作用。但天山造山带方辉橄榄岩的包裹体中存在富含甲烷的还原性流体(Song *et al.*, 2009),同时来自于地球深处低氧逸度环境的流体也应当具有低氧逸度性质,都指示在地球内部存在还原性流体,但是目前还缺乏还原性流体交代还原地幔橄榄岩的研究。虽然 Griffin 等(2018)在不同构造环境火山碎屑岩的铬铁矿集合体中发现碳化硅、碳化钛等矿物,但这些矿物只能存在于极低氧逸度条件,作者也解释这些矿物形成于深部还原性流体和玄武岩浆的相互作用,但实际情况是否如此还需要更多的研究检验。

俯冲带为研究不同圈层之间的氧逸度相互作用提供了绝佳的天然实验室。然而氧逸度是一个强度变量,不能定量反应物质的输入输出。为了建立圈层之间的物质通量和氧化还原之间的关系,Evans

(2006)提出使用外延变量 n_{O_2} 来衡量氧化物质的输入,当氧化还原物质的运输只需要很小质量的物质就可以实现时, $n_{O_2} = Rb = Q_{\text{输入}} - Q_{\text{输出}}$ (图3)。外延变量 n_{O_2} 在天然样品研究中已经证实是一种比较适用的方式, Tumati 等(2015)在意大利 Praborna 超高压混杂岩中发现的含富锰矿物的混杂岩是一个比较好的实例;从化学潜能角度考虑,该处含富锰矿物的混

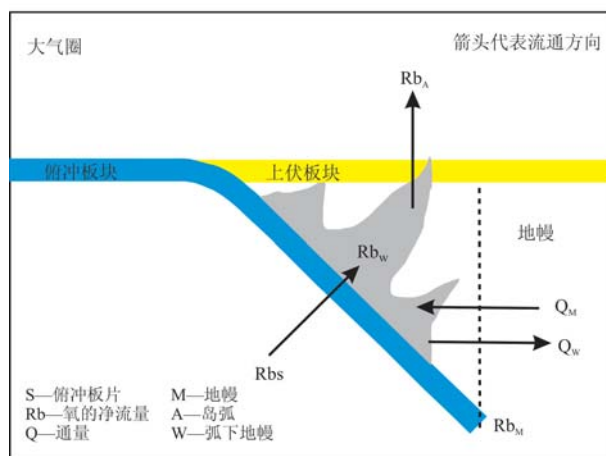


图3 俯冲带的氧通量模式概念图(修编自 Evans and Tomkins, 2011)

Fig. 3 Conceptual model of redox budget in subduction zone (after Evans and Tomkins, 2011)

杂岩氧逸度高达 $\Delta\text{FMQ}+12.7$, 远高于周围的岩石; 但从外延变量 n_{O_2} 角度考虑, 含富锰矿物混杂岩和周围代表俯冲板片的基性榴辉岩受到相当的 n_{O_2} 输入, 即氧化物质输入量相当。虽然可能由于在高温高压条件下混杂岩中锰氧逸度计不适用导致了氧逸度的高估, 但这一研究至少证明外延变量 n_{O_2} 在研究造成氧逸度变化的物质通量时是不错的选择。但是在俯冲带中, 哪些元素物质的运输是氧通量的主要实现方式? 水在过去通常被视作一种“氧化剂”, 通过 $\text{FeO}+\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{H}_2$ 反应实现“氧化信息”的传递 (Canil *et al.*, 1994; Brandon and Draper, 1996), 但此种运输方式受到了挑战, 主要集中于地幔环境中 H_2 能否实现有效的迁徙这一问题。流体交代特征和氧化特征的同时出现确实将流体和氧化还原紧密地联系在一起 (Blatter and Carmichael, 1998; McInnes *et al.*, 2001; Kelley and Cottrell, 2009; Malaspina *et al.*, 2010), 科学家们仔细研究流体交代形成的脉体, 发现其中包含大量含变价元素的矿物, 这些矿物很可能是携带氧化信息的重要载体。

前人研究认为在上地幔中 Fe、S、C 具有相当的氧化还原缓冲能力 (Canil *et al.*, 1994), 都可能是导致岛弧玄武岩比大洋中脊氧化的潜在氧化剂。对于 C, 有两方面的原因不太支持是其导致了岛弧环境和大洋中脊环境玄武岩氧逸度差异: 一方面岛弧岩浆和洋中脊玄武岩碳含量接近 (Zellmer *et al.*, 2015), 岛弧和洋中脊玄武岩岩浆与碳含量相关的氧通量小; 另一方面碳价态改变时的氧逸度较低, 而岛弧玄武岩氧逸度通常大于 FMQ (Gaillard *et al.*, 2015)。S 则不存在这两个问题: 岛弧岩浆硫含量高于大洋中脊, 硫价态变化所处的氧逸度范围落在上地幔氧逸度范围内。综合考虑, 硫元素是造成岛弧环境氧逸度高于洋中脊环境比较理想的、合理的氧化剂 (Gaillard *et al.*, 2015)。近来更是在天然样品中观测到硫元素作为直接的氧化介质氧化橄榄岩, 支持硫元素作为潜在氧化剂的观点 (Bénard *et al.*, 2018a)。地幔条件下铁元素能否作为合适的氧化剂仍然困扰着大家, 目前铁元素最可能的运输形式是以溶质形式存在, 但是溶质形式下元素的运输规模仍然需要更细致的研究。地幔条件下超临界流体的发现为这一方式提供了理论可能 (Kessel *et al.*, 2005; Kelley and Cottrell, 2009), 只是现有的认知无法对 Fe^{3+} 溶质的氧化能力、影响距离和规模等做有效的限定和评估。

研究交代作用过程中氧逸度的变化机制核心问题是厘清交代指标和氧逸度变化量之间的关系, 可以从宏观研究和微区研究两种角度出发。多个天然地幔橄榄岩包体样品在地幔中往往相隔一定距离, 相比较单个包体尺度更大, 更为宏观。而多个天然地幔橄榄岩包体样品之间很难发现交代指标和氧逸度存在严格关系, 无法从这一尺度上对氧化过程做出较好的限制 (Rowe *et al.*, 2009), 这一现象可能是由于通常地幔橄榄岩会遭受多期次不同性质熔体的交代变质作用导致。单个地幔橄榄岩包体局部受到交代造成的元素分布和氧逸度的关系为探究交代过程中氧化机制提供了绝佳窗口 (Bénard *et al.*, 2018a; Tollan and Hermann, 2019)。但是仅仅了解交代过程中氧化机制是不够的, 还需要对氧化介质的氧逸度改造能力以及规模速率展开更加深入的研究, 需要大量实验岩石学研究做支撑。但也只有对氧化还原介质的时空影响能力有比较好的制约, 才能进一步加深了解地幔氧化还原过程。

上述谈论的所有氧化还原介质都是变价元素, 但实际上单价态元素物质的输入也能改造地幔氧逸度, 只是因为等量的变价元素对氧逸度的改造远高于单价态元素, 考虑物质运移对氧逸度改造时优先考虑变价元素。例如 Malaspina 等 (2009) 对地幔楔研究发现单价态元素的输入能明确引起氧逸度的变化。这一发现也符合氧逸度受到成分和晶体结构控制的理论认知。但是无论如何, 地表物质的输入是造成岛弧高氧逸度特征的原因, 这一点是确切无疑的, 岛弧岩浆中能体现俯冲物质贡献的指标和氧逸度之间的线性关系是强有力的证据 (Evans and Tomkins, 2011; Evans *et al.*, 2012)。

同时, 大气圈对深海玄武岩的氧化历史和岛弧岩浆的氧逸度历史能相互吻合也支持俯冲活动影响地幔氧逸度: 当大气中氧气含量达到现今水平的 15%~30%, 深海中的氧含量才具备氧化深海底部玄武岩的能力, 根据地质历史中大气氧浓度记录认为深海玄武岩开始发生氧化的时间发生在距今 5.4 亿年至 4.2 亿年 (Stolper and Keller, 2018)。Stolper 和 Bucholz (2019) 对比显生宙以来岛弧岩浆 (大气的氧分压高, 能够氧化深海) 和前寒武纪岛弧岩浆氧逸度 (大气的氧分压较低, 不能够氧化深海), V/Sc 值和 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值都指示显生宙岛弧岩浆比前寒武纪岛弧岩浆氧化。

除了关注地球表层对内部氧逸度的影响, 地球

内部对表层氧逸度的影响也是科学家们关注的重点,尤其是地幔以及火山活动与大气圈的氧含量之间的关联(Behrens and Gaillard, 2006; Gaillard *et al.*, 2011, 2015; Lee *et al.*, 2016; Brounce *et al.*, 2017; Andrault *et al.*, 2018)。其中发生在新元古代和太古宙之间的大氧化事件(GOE)备受瞩目,地质构造纪录了这一时期内大陆板块的形成演化和剧烈的板块构造运动。Behrens 和 Gaillard(2006)就意识到火山活动释放的挥发分气体和氧逸度之间可能存在联系。Gaillard 等(2011, 2015)在之后的研究中通过实验数据模拟和天然样品比对提出火山去气释放气体的氧化还原程度主要受压力控制,而非岩浆的氧化还原程度,并认为大氧化事件的发生主要和大陆形成相关:大陆形成后火山去气压力降低(岩浆气体直接进入大气圈的压力相比进入大洋更小),岩浆去气释放出更为氧化的气体,从而引起地表环境的氧化。Cin-Ty Lee(2016)提出的大陆生长二阶段氧化模型具有类似的观点:第1阶段大陆形成,还原性的基性岩石位于更为氧化的长英质岩石之下,阻碍了氧化性气体到达地表并释放进大气圈,因此第1阶段的大气更加还原;第2阶段地球表层氧化态的碳元素通过各种地质活动不断累积在大陆内部,地球表层更为氧化(Lee *et al.*, 2016)。也有的将大氧化事件和地核形成联系起来,例如 Andrault 等(2018)提出大氧化事件可能和地球内部圈层形成有关:地球内部核幔分离,下地幔的二价铁通过歧化反应生成大量还原态的铁进入到地核,导致了下地幔的氧化,而太古宙剧烈的板块运动把深部的氧化物带入到地球表层,导致了地球表层的大氧化。上述一些假说也受到过质疑,例如 Brounce 等(2017)根据夏威夷地幔柱挥发性气体的研究结果,提出喷发压力的降低不是造成太古宙大氧化事件的原因。Moussllam 等(2019b)根据现代火山气体释放温度和氧逸度的关系提出温度降低可能是大氧化事件发生的原因。但毋庸置疑的是,地球表层的氧化还原程度研究以及机理是一个新兴的课题, Nature Geoscience 在 2018 年更是刊登了标题为《From orogenies to oxygen》的文章,将造山作用和地球表层的氧化还原的联系机制列为未来重点研究的科学问题(Planavsky, 2018)。

前文提到变价元素的运移会改变地幔的氧逸度,反过来氧逸度对变价挥发性元素在圈层之间的循环也起到一定的制约作用。氧逸度影响着多种挥

发性元素在地幔中的赋存形式和赋存能力(Behrens and Gaillard, 2006; Song *et al.*, 2009; Stagno and Frost, 2010; Baker and Moretti, 2011; Goncharov *et al.*, 2012; Jégo and Dasgupta, 2014; Stagno, 2019)。碳元素是生命体的“生命骨架”,在地幔中能够以金刚石的形式赋存,且金刚石这种赋存形式具有较高的经济价值,因此碳元素受到的关注更多,其研究也更系统。下面以碳为例介绍氧逸度对挥发分循环的影响。在地幔中碳可以二氧化碳、石墨、金刚石、碳化物、碳酸盐还有碳酸盐熔体等形式存在,而不同赋存形式在地幔中的溶解度差异显著,氧逸度通过制约其赋存形式影响其在地球内部圈层的运移循环。科学家们很早就关注到氧逸度对碳在地幔中赋存形式的影响,例如 EMDD 和 DCDD 分别代表了石墨和金刚石在地幔橄榄岩和榴辉岩中稳定区域的深度上限。考虑到在地幔条件下,氧逸度条件对碳赋存形式的制约对于了解评估碳在地幔中循环运输的效率有重大意义:Dasgupta 和 Hirschmann(2006)通过高温高压实验模拟了碳酸盐化橄榄岩发生部分熔融条件,认为在 300 km 深度可以产生 0.03%~0.3%碳酸盐流体,对深部向浅部循环碳的最大深度做初步限定,但这一研究没有意识到周围地幔氧逸度条件的制约。Stagno 和 Frost(2010)考虑到地幔氧逸度条件对碳酸盐熔体的运移的限制后,认为碳酸盐熔体仅能在深度 150 km 往上的氧化区域实现有效的运移,或者在 150 km 深度及往下区域以含碳酸盐的富硅熔体的形式运移。总之,碳从地幔深部向浅部循环的效率远低于 Dasgupta 和 Hirschmann(2006)先前认为的从 300 km 以碳酸盐流体向浅部运输的方式。同时,含碳酸盐的富硅熔体在上升过程中随深度降低成分演化的研究(Dasgupta *et al.*, 2013)、不同深度的天然包体在其对应的氧逸度条件下碳赋存形式的研究(Stagno *et al.*, 2013)等共同加深了对碳从深部向浅部的迁徙模式机制的了解,有助于更好的评估碳从深部向浅部循环的效率。

在地幔中碳除了会从深部向浅部运移,还会从表层向深部运移。部分金刚石样品就记录有地球表层碳源的信息特征,可能是从地球表层运移至深部形成(Walter *et al.*, 2011; Palot *et al.*, 2012; Palyanov *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014)。地幔中碳以单质存在时的溶解度远高于以碳酸盐形式存在的溶解度,因此单质碳能更好地将碳“固定”在俯冲板片里,提升碳向深部的运输效率。地球深部循环过程

中,碳在不同深度的存在形式已经有比较系统的研究,为厘清地幔碳循环的机制打下了坚实的理论基础(Rohrbach and Schmidt, 2011)。在了解碳元素不同赋存形式的氧逸度条件基础之后,限定碳元素向深部循环的效率还要求对不同形式碳矿物的生长机制有所了解;例如有的金刚石中包裹着比较氧化的二氧化碳,有的包裹着甲烷等还原性气体,就分别代表了不同的生长机制(Haggerty, 1986; Palyanov *et al.*, 2013; Anzolini *et al.*, 2019),而不同的生长机制可能是不同循环方式的结果。同时,大气圈和地球内部之间也存在碳的交换。深部碳可以通过去气等方式喷出地表影响大气圈的氧化还原程度,大气圈和固体地球之间的碳循环以及通量也是一个研究重点(Hirschmann, 2018)。其他挥发性元素和氧逸度之间关系研究也受到了关注(Scaillet *et al.*, 1998; Behrens and Gaillard, 2006; Baker and Moretti, 2011; Jégo and Dasgupta, 2014),只是相对较少,缺乏系统性研究。变价挥发性元素在各个区圈层中的迁移循环都需要从氧逸度角度做出限制。

4 有关氧逸度的其他科学问题研究以及展望

地幔氧的逸度还存在许多有待解决的问题,如地球形成以来的不同圈层的氧逸度演变历史(其中地球形成时地幔由相对还原的氧逸度水平升高至现在相对氧化的水平的发生时间最受关注)、地球氧逸度的空间分布、地球各个圈层的氧逸度变化和地质活动之间的关联、地幔中不同氧逸度缓冲介质的含量及其效果、大洋中脊玄武岩的部分熔融程度差异程度很大但其 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值却落在近似一致的范围以内等(Canil, 1997, 2002; Frost *et al.*, 2008; Dauphas *et al.*, 2009; Cottrell and Kelley, 2011; Hibbert *et al.*, 2012; O'Neill *et al.*, 2018; Sorbadere *et al.*, 2018)。各式各样的问题困扰着每一个关心地幔氧逸度的学者,吸引大家去研究并揭开其神秘的面纱。

地幔氧逸度研究是一项蓬勃发展的事业,但是现今地幔氧逸度的研究存在样品来源有限,尤其是深部(过渡带以及下地幔)天然样品的缺乏,还有多种方法之间结论不一致、空间和时间上的研究比较宏观、不够精细等问题。随着更多天然样品的获取,分析技术的提高、实验方法的进步以及不同方法之间的协调和统一,对氧逸度在空间上变化的研究可以更加精细化,以量化不同圈层之间物质交换引起

的氧逸度变化,更好地探索我们赖以生存的地球的演变历史。

References

- Aeolus Lee C T, Leeman W P, Canil D, *et al.* 2005. Similar V/Sc systematics in MORB and Arc Basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions [J]. *Journal of Petrology*, 46 (11): 2 313~2 336.
- Andrault D, Muñoz M, Pesce G, *et al.* 2018. Large oxygen excess in the primitive mantle could be the source of the Great Oxygenation Event [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 6: 5~10.
- Anzolini C, Nestola F, Mazzucchelli M L, *et al.* 2019. Depth of diamond formation obtained from single periclase inclusions [J]. *Geology*, 47 (3): 219~222.
- Arculus R J. 1985. Oxidation status of the mantle: Past and present [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 13(1): 75~95.
- Baker D R and Moretti R. 2011. Modeling the solubility of sulfur in magmas: A 50-year old geochemical challenge [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1): 167~213.
- Ballhaus C, Berry R F and Green D H. 1990. Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle [J]. *Nature*, 348(6 300): 437~440.
- Ballhaus C, Berry R F and Green D H. 1991. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: Implications for the oxidation state of the upper mantle [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107(1): 27~40.
- Behrens H and Gaillard F. 2006. Geochemical aspects of melts: Volatiles and redox behavior [J]. *Elements*, 2(5): 275~280.
- Bénard A, Klimm K, Woodland A B, *et al.* 2018a. Oxidising agents in sub-arc mantle melts link slab devolatilisation and arc magmas [J]. *Nature Communications*, 9(1): 3 500.
- Bénard A, Woodland A B, Arculus R J, *et al.* 2018b. Variation in sub-arc mantle oxygen fugacity during partial melting recorded in refractory peridotite xenoliths from the West Bismarck Arc [J]. *Chemical Geology*, 486: 16~30.
- Blatter D L and Carmichael I S E. 1998. Hornblende peridotite xenoliths from central Mexico reveal the highly oxidized nature of subarc upper mantle [J]. *Geology*, 26(11): 1 035~1 038.
- Bonadiman C, Nazzareni S, Coltorti M, *et al.* 2014. Crystal chemistry of amphiboles: Implications for oxygen fugacity and water activity in lithospheric mantle beneath Victoria Land, Antarctica [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(3): 984.

- Brandon A D and Draper D S. 1996. Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10): 1 739~1 749.
- Brounce M, Stolper E and Eiler J. 2017. Redox variations in Mauna Kea lavas, the oxygen fugacity of the Hawaiian plume, and the role of volcanic gases in Earth's oxygenation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(34): 8 997.
- Canil D. 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatiite magmas[J]. *Nature*, 389(6 653): 842~845.
- Canil D. 2002. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(1): 75~90.
- Canil D, O'Neill H S C, Pearson D G, *et al.* 1994. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 123(1): 205~220.
- Cline Ii C J, Faul U H, David E C, *et al.* 2018. Redox-influenced seismic properties of upper-mantle olivine[J]. *Nature*, 555: 355.
- Cottrell E and Kelley K A. 2011. The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 305(3): 270~282.
- Cottrell E and Kelley K A. 2013. Redox heterogeneity in mid-ocean ridge basalts as a function of mantle source[J]. *Science*, 340(6 138): 1 314.
- Creighton S, Stachel T, Eichenberg D, *et al.* 2010. Oxidation state of the lithospheric mantle beneath Diavik diamond mine, central Slave craton, NWT, Canada[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 159(5): 645~657.
- Creighton S, Stachel T, Matveev S, *et al.* 2009. Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 157(4): 491~504.
- Dasgupta R and Hirschmann M M. 2006. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide[J]. *Nature*, 440(7 084): 659~662.
- Dasgupta R, Mallik A, Tsuno K, *et al.* 2013. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle[J]. *Nature*, 493: 211.
- Dauphas N, Craddock P R, Asimov P D, *et al.* 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1): 255~267.
- Di Genova D, Vasseur J, Hess K U, *et al.* 2017. Effect of oxygen fugacity on the glass transition, viscosity and structure of silica- and iron-rich magmatic melts[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 470: 78~85.
- Eguchi J and Dasgupta R. 2018. Redox state of the convective mantle from CO₂-trace element systematics of oceanic basalts[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 8: 17~21.
- Evans K A. 2006. Redox decoupling and redox budgets: Conceptual tools for the study of earth systems[J]. *Geology*, 34(6): 489~492.
- Evans K A, Elburg M A and Kamenetsky V S. 2012. Oxidation state of subarc mantle[J]. *Geology*, 40(9): 783~786.
- Evans K A and Tomkins A G. 2011. The relationship between subduction zone redox budget and arc magma fertility[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3): 401~409.
- Foden J, Sossi, P A and Nebel O. 2018. Controls on the iron isotopic composition of global arc magmas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 494: 190~201.
- Frost D J, Mann U, Asahara Y, *et al.* 2008. The redox state of the mantle during and just after core formation[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1 883): 4 315~4 337.
- Frost D J and McCammon C A. 2008. The redox state of earth's mantle[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36(1): 389~420.
- Gaillard F, Scaillet B and Arndt N T. 2011. Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure[J]. *Nature*, 478: 229.
- Gaillard F, Scaillet B, Pichavant M, *et al.* 2015. The redox geodynamics linking basalts and their mantle sources through space and time[J]. *Chemical Geology*, 418: 217~233.
- Goncharov A G, Ionov D A, Doucet L, *et al.* 2012. Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: New data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 357~358: 99~110.
- Griffin W L, Huang J X, Thomassot E, *et al.* 2018. Super-reducing conditions in ancient and modern volcanic systems: Sources and behaviour of carbon-rich fluids in the lithospheric mantle[J]. *Mineralogy and Petrology*, 112(1): 101~114.
- Haggerty S E. 1986. Diamond genesis in a multiply-constrained model[J]. *Nature*, 320(6 057): 34~38.
- Hartley M E, Shorttle O, MacLennan J, *et al.* 2017. Olivine-hosted melt inclusions as an archive of redox heterogeneity in magmatic systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 479: 192~205.
- Hibbert K E J, Williams H M, Kerr A C, *et al.* 2012. Iron isotopes in ancient and modern komatiites: Evidence in support of an oxidised mantle from Archean to present[J]. *Earth and Planetary Science Letters*

- ters, 321~322; 198~207.
- Hirschmann M M. 2018. Comparative deep Earth volatile cycles: The case for C recycling from exosphere/mantle fractionation of major (H_2O , C, N) volatiles and from $\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}$, CO_2/Ba , and CO_2/Nb exosphere ratios[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 502: 262~273.
- Hunt L E and Lamb W M. 2019. Application of mineral equilibria to estimate fugacities of H_2O , H_2 , and O_2 in mantle xenoliths from the southwestern U. S. A [J]. *American Mineralogist*, 104(3): 333~347.
- Ionov D A and Wood B J. 1992. The oxidation state of subcontinental mantle: Oxygen thermobarometry of mantle xenoliths from central Asia [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 111(2): 179~193.
- Jégo S and Dasgupta R. 2014. The fate of sulfur during fluid-present melting of subducting basaltic crust at variable oxygen fugacity [J]. *Journal of Petrology*, 55(6): 1 019~1 050.
- Kelley K A and Cottrell E. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas [J]. *Science*, 325(5 940): 605.
- Kelley K A and Cottrell E. 2012. The influence of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in a basaltic arc magma [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 329~330: 109~121.
- Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, *et al.* 2005. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120~180 km depth [J]. *Nature*, 437(7 059): 724~727.
- Kiseeva E S, Vasiukov D M, Wood B J, *et al.* 2018. Oxidized iron in garnets from the mantle transition zone [J]. *Nature Geoscience*, 11(2): 144~147.
- Kolzenburg S, Di Genova D, Giordano D, *et al.* 2018. The effect of oxygen fugacity on the rheological evolution of crystallizing basaltic melts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 487: 21~32.
- Kress V C and Carmichael I S E. 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108(1): 82~92.
- Lamb W M and Popp R K. 2009. Amphibole equilibria in mantle rocks: Determining values of mantle H_2O and implications for mantle H_2O contents [J]. *American Mineralogist*, 94(1): 41~52.
- Lazarov M, Woodland A B and Brey G P. 2009. Thermal state and redox conditions of the Kaapvaal mantle: A study of xenoliths from the Finsch mine, South Africa [J]. *Lithos*, 112(2): 913~923.
- Lee C T A, Luffi P, Le Roux V, *et al.* 2010. The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics [J]. *Nature*, 468: 681.
- Lee C T A, Yeung L Y, McKenzie N R, *et al.* 2016. Two-step rise of atmospheric oxygen linked to the growth of continents [J]. *Nature Geoscience*, 9: 417.
- Luth R W. 1993. Diamonds, Eclogites, and the Oxidation State of the Earth's Mantle [J]. *Science*, 261(5 117): 66.
- Malaspina N, Langenhorst F, Fumagalli P, *et al.* 2012. Fe^{3+} distribution between garnet and pyroxenes in mantle wedge carbonate-bearing garnet peridotites (Sulu, China) and implications for their oxidation state [J]. *Lithos*, 146~147: 11~17.
- Malaspina N, Langenhorst F, Tumhati S, *et al.* 2017. The redox budget of crust-derived fluid phases at the slab-mantle interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209: 70~84.
- Malaspina N, Poli S and Fumagalli P. 2009. The oxidation state of metasomatized mantle wedge: Insights from C-O-H-bearing garnet peridotite [J]. *Journal of Petrology*, 50(8): 1 533~1 552.
- Malaspina N, Scambelluri M, Poli S, *et al.* 2010. The oxidation state of mantle wedge majoritic garnet websterites metasomatized by C-bearing subduction fluids [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(3): 417~426.
- Mallmann G and O'Neill H S C. 2009. The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb) [J]. *Journal of Petrology*, 50(9): 1 765~1 794.
- Mattoli G S and Wood B J. 1988. Magnetite activities across the $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ spinel join, with application to thermobarometric estimates of upper mantle oxygen fugacity [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(2): 148~162.
- McCammon C. 2005. The paradox of mantle redox [J]. *Science*, 308(5 723): 807.
- McCammon C and Kopylova M G. 2004. A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148(1): 55~68.
- McInnes B I A, Gregoire M, Binns R A, *et al.* 2001. Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea: Petrology and geochemistry of fluid-metasomatized mantle wedge xenoliths [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(1): 169~183.
- Moussallam Y, Longpré M A, McCammon C, *et al.* 2019a. Mantle plumes are oxidised [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 527: 115~119.
- Moussallam Y, Oppenheimer C and Scaillet B. 2019b. On the relationship between oxidation state and temperature of volcanic gas emissions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 520: 260~267.
- Murck B W and Campbell I H. 1986. The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic

- and ultrabasic melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9): 1 871~1 887.
- Nebel O, Sossi P A, Bénard A, *et al.* 2015. Redox-variability and controls in subduction zones from an iron-isotope perspective[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 432: 142~151.
- O'Neill H S C, Berry A J and Mallmann G. 2018. The oxidation state of iron in Mid-Ocean Ridge Basaltic (MORB) glasses: Implications for their petrogenesis and oxygen fugacities[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 504: 152~162.
- O'Neill H S C and Wall V J. 1987. The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle[J]. *Journal of Petrology*, 28(6): 1 169~1 191.
- Palot M, Cartigny P, Harris J W, *et al.* 2012. Evidence for deep mantle convection and primordial heterogeneity from nitrogen and carbon stable isotopes in diamond[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 357~358: 179~193.
- Planavsky N. 2018. From orogenies to oxygen[J]. *Nature Geoscience*, 11(1): 9~10.
- Palyanov Y N, Bataleva Y V, Sokol A G, *et al.* 2013. Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(51): 20 408.
- Ridolfi F, Renzulli A and Puerini M. 2010. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: An overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(1): 45~66.
- Rohrbach A, Ballhaus C, Golla-Schindler U, *et al.* 2007. Metal saturation in the upper mantle[J]. *Nature*, 449: 456.
- Rohrbach A and Schmidt M W. 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling[J]. *Nature*, 472: 209.
- Rowe M C, Kent A J R and Nielsen R L. 2009. Subduction influence on oxygen fugacity and trace and volatile elements in basalts across the cascade volcanic arc[J]. *Journal of Petrology*, 50(1): 61~91.
- Scailliet B, Clemente B, Evans B W, *et al.* 1998. Redox control of sulfur degassing in silicic magmas[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B10): 23 937~23 949.
- Shorttle O, Moussallam Y, Hartley M E, *et al.* 2015. Fe-XANES analyses of Reykjanes Ridge basalts: Implications for oceanic crust's role in the solid Earth oxygen cycle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 427: 272~285.
- Song S, Su L, Niu Y, *et al.* 2009. CH₄ inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(6): 1 737~1 754.
- Sorbadere F, Laurenz V, Frost D J, *et al.* 2018. The behaviour of ferric iron during partial melting of peridotite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239: 235~254.
- Stagno V. 2019. Carbon, carbides, carbonates and carbonatitic melts in the Earth's interior[J]. *Journal of the Geological Society*, 176(2): 375.
- Stagno V and Frost D J. 2010. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1): 72~84.
- Stagno V, Ojwang D O, McCammon C A, *et al.* 2013. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior[J]. *Nature*, 493: 84.
- Stolper D A and Bucholz C E. 2019. Neoproterozoic to early Phanerozoic rise in island arc redox state due to deep ocean oxygenation and increased marine sulfate levels[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(18): 8 746.
- Stolper D A and Keller C B. 2018. A record of deep-ocean dissolved O₂ from the oxidation state of iron in submarine basalts[J]. *Nature*, 553: 323.
- Sun Weidong. 2020. Oxygen fugacity of Earth[J]. *Geochimica*, 49(1): 1~20(in Chinese with English abstract).
- Tang M, Erdman M, Eldridge G, *et al.* 2018. The redox "filter" beneath magmatic orogens and the formation of continental crust[J]. *Science Advances*, 4(5): eaar 4 444.
- Tollan P and Hermann J. 2019. Arc magmas oxidized by water dissociation and hydrogen incorporation in orthopyroxene[J]. *Nature Geoscience*, 12(8): 667~671.
- Tumati S, Godard G, Martin S, *et al.* 2015. Ultra-oxidized rocks in subduction mélanges? Decoupling between oxygen fugacity and oxygen availability in a Mn-rich metasomatic environment[J]. *Lithos*, 226: 116~130.
- Walter M J, Kohn S C, Araujo D B, *et al.* 2011. Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions[J]. *Science*, 334(6 052): 54.
- Wang J, Xiong X, Takahashi E, *et al.* 2019. Oxidation state of arc mantle revealed by partitioning of V, Sc, and Ti between mantle minerals and basaltic melts[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(5): 4 617~4 638.
- Wang Jintuan, Xiong Xiaolin, Chen Yixiang, *et al.* 2020. Redox processes in subduction zones: Progress and prospect[J]. *Science China*

- Earth Sciences, 63(12): 1 952~1 968.
- Williams H M and Bizimis M. 2014. Iron isotope tracing of mantle heterogeneity within the source regions of oceanic basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 404: 396~407.
- Williams H M, Prytulak J, Woodhead J D, *et al.* 2018. Interplay of crystal fractionation, sulfide saturation and oxygen fugacity on the iron isotope composition of arc lavas: An example from the Marianas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 226: 224~243.
- Wood B J. 1990. An experimental test of the spinel peridotite oxygen barometer[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95 (B10): 15 845~15 851.
- Wood B J, Bryndzia L T and Johnson K E. 1990. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation[J]. *Science*, 248(4 953): 337.
- Wood B J and Virgo D. 1989. Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of Iherzolite spinels by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1 277~1 291.
- Woodland A B and Koch M. 2003. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1): 295~310.
- Woodland A B, Kornprobst J, McPherson E, *et al.* 1996. Metasomatic interactions in the lithospheric mantle: Petrologic evidence from the Lherz massif, French Pyrenees[J]. *Chemical Geology*, 134(1): 83~112.
- Woodland A B, Uenver T L and Seitz H M. 2018. Influence of metasomatism on vanadium-based redox proxies for mantle peridotite[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 8: 11~16.
- Yang J S, Robinson P T and Dilek Y. 2014. Diamonds in ophiolites[J]. *Elements*, 10(2): 127~130.
- Yang X. 2012. An experimental study of H solubility in feldspars: Effect of composition, oxygen fugacity, temperature and pressure and implications for crustal processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 46~57.
- Yang X. 2015. OH solubility in olivine in the peridotite-COH system under reducing conditions and implications for water storage and hydrous melting in the reducing upper mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 432: 199~209.
- Yang X. 2016. Effect of oxygen fugacity on OH dissolution in olivine under peridotite-saturated conditions: An experimental study at 1.5~7 GPa and 1 100~1 300°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173: 319~336.
- Yang X, Gaillard F and Scaillet B. 2014. A relatively reduced Hadean continental crust and implications for the early atmosphere and crustal rheology[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 393: 210~219.
- Zellmer G F, Edmonds M and Straub S M. 2015. Volatiles in subduction zone magmatism[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 410(1): 1.
- Zhang C, Almeev R R, Hughes E C, *et al.* 2018. Electron microprobe technique for the determination of iron oxidation state in silicate glasses[J]. *American Mineralogist*, 103(9): 1 445~1 454.

附中文参考文献

- 孙卫东. 2020. 地球氧逸度[J]. *地球化学*, 49(1): 1~20.
- 王锦团, 熊小林, 陈伊翔, 等. 2020. 俯冲带氧逸度研究: 进展和展望[J]. *中国科学: 地球科学*, 50(12): 1 799~1 817.