

Fe-Cu-Zn-Mo 同位素示踪氧化还原过程

黄思民, 张贵宾

(北京大学 地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 非传统稳定同位素 (Fe-Cu-Zn-Mo) 理论与数据相结合提高了科研工作者对地质体系氧化还原过程的理解。本文对这一相对较新的领域进行了综述, 包括与氧化还原过程相关的同位素分馏理论和实验约束、时空尺度下的氧逸度以及同位素示踪氧化还原过程。稳定同位素理论预测, Fe-Cu-Zn-Mo 同位素应该对氧化还原状态的变化能够做出响应。结果表明, Fe 同位素作为岩浆过程、表生过程、俯冲带流体性质“氧逸度计”应用前景广阔; Cu 同位素在岩浆、热液、陆地系统可以很好地示踪氧化还原过程; Zn 同位素由于络合过程分馏已经被用在许多不同环境中作为含硫/碳流体迁移的敏感示踪剂; Mo 同位素作为古氧逸度计可有效重建古海洋-大气氧化还原状态。

关键词: 氧化还原过程; 氧逸度; 同位素分馏; 示踪

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)02-0469-26

Fe-Cu-Zn-Mo isotopes as tracers of redox processes

HUANG Si-min and ZHANG Gui-bin

(Key Laboratory of Orogenic Belt and Crustal Evolution, MOE; School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The combination of non-traditional stable isotope (Fe-Cu-Zn-Mo) theory and data has enhanced the understanding of redox processes in geological systems. This paper provides a comprehensive review of this relatively new field, including theoretical and experimental constraints on isotope fractionation behavior related to redox processes, oxygen fugacity at different spatial and temporal scales, and the use of isotopic tracers to study redox processes. Stable isotope theory predicts that Fe-Cu-Zn-Mo isotopes should respond to changes in redox states. The results indicate that Fe isotopes have promising applications as “oxybarometer” for magmatic processes, surface processes, and fluid properties in subduction zones. Cu isotopes can effectively trace redox processes in magmatic, hydrothermal, and terrestrial systems. Zn isotopes, due to their fractionation during complex chelation processes, have been used as sensitive tracers for the migration of sulfur/carbon-bearing fluids in various environments. Mo isotopes serve as paleo-oxybarometer and can be used to reconstruct the ancient ocean-atmosphere redox state effectively.

Key words: redox processes; oxygen fugacity; isotope fractionation; tracer

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42372061)

收稿日期: 2023-12-20; 接受日期: 2024-01-26; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42372061)

作者简介: 黄思民 (1998-), 男, 硕士研究生, 地球化学专业, E-mail: huangsimin@stu.pku.edu.cn; 通讯作者: 张贵宾 (1979-), 男, 博士, 副教授, 从事变质岩石学和岩石地球化学研究, E-mail: gbzhang@pku.edu.cn。

在地球科学中,氧化还原状态(redox state)是一个非常重要的热力学指标,该术语用于泛指封闭体系中地球物质变价元素(如Fe、Cr、C、S等)的价态发生改变的能力或者程度,往往用氧逸度(oxygen fugacity)来定量表征。基于氧化还原这个核心参数,学术界提炼出岩浆氧化还原地球化学(Moretti and Neuville, 2021)、氧化还原地球动力学(Gaillard *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2022)等学术概念。伴随着质谱技术的发展,如MC-ICP-MS(多接收电感耦合等离子质谱仪)、SIMS(二次离子质谱分析仪)等测试灵敏度和分辨率的不断提高,人们逐渐发现非传统稳定同位素在高温过程也可能发生分馏(朱祥坤等, 2013; Teng *et al.*, 2017; 韦刚健等, 2022)。此外,核共振非弹性X射线散射(NRIXS)计算 β 因子(Dauphas *et al.*, 2012)和第一性原理计算同位素平衡分馏系数(刘耘, 2013)逐渐应用于同位素地球化学。基于此,人们的关注点从氧化还原状态驱动元素属性变化延伸到氧化还原状态驱动同位素属性变化,探究氧化还原状态变化所引起的同位素分馏效应(Yang *et al.*, 2022)。目前,氧逸度研究聚焦的同位素有Fe、Cu、Zn、Mo、Cr和V同位素,其中,Fe、Cu、Zn和Mo同位素示踪氧化还原过程被证实可行且可应用于相同或不同地质问题研究(Prytulak *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022)。为此,本文对Fe-Cu-Zn-Mo同位素体系示踪地质体系氧化还原状态这一具有新颖性和前沿性的方向进行了综述。

1 氧化还原状态

氧化还原状态应用在地球科学,蕴含了两层含义:元素的价态和氧逸度的高低(McCammon, 2005)。氧逸度(f_{O_2})被定义为某一体系(大气、岩石等)中针对气体的非理想特性进行校正后的氧气分压(Albarède, 2011),其大小反映体系的氧化还原能力(Frost, 1991)。地球科学中除温度和压力之外,氧逸度是最重要的强度变量(Eugster, 1957; Moretti and Neuville, 2021),其可以控制变价元素(Fe-Cu-Zn-Mo、C-H-O等)的地球化学行为(Frost *et al.*, 2004; Rohrbach *et al.*, 2007; Luth and Stachel, 2014)和体系物理化学性质(流变学性质、地震波特征、扩散性和电导率等)(Arculus, 1985; Bai and Kohlstedt, 1992; Dai and Karato, 2014; Kolzenburg *et al.*, 2018),进而影响核幔分异、大气形成、地幔部

分熔融、岩浆分异、金属元素成矿等重要地质过程(Wood *et al.*, 2006; Gaillard *et al.*, 2011; Stagno and Fei, 2020)。

而对于氧化还原状态的定量化,科研人员通过利用变价元素不同价态之间的比值、矿物-熔体分配系数和矿物平衡对氧逸度计等方法估算氧逸度;基于传统湿化学分析、电子探针、穆斯堡尔谱、X射线近边吸收结构谱(μ -XANES)、拉曼光谱等技术测量矿物、玻璃、岩石中多价元素氧化态(Cottrell and Kelley, 2011; Tang *et al.*, 2018; Berry *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018);基于恒定温压组分下阳离子进入晶格取决于它们的电荷、大小和晶场稳定能原理表征氧逸度与分配系数之间的函数关系(Zou *et al.*, 2019; Mallmann *et al.*, 2021);基于岩石中矿物间的氧化还原平衡反应与氧逸度的依存关系、相应矿物成分、活度模型,借助热力学计算氧逸度(Stagno *et al.*, 2013; Stagno *et al.*, 2015; Davis *et al.*, 2017; Birner *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2019)。

2 同位素分馏理论及实验约束

近年来,用非传统稳定同位素(如Li、Mg、Si、Ca、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Mo等)探讨地质过程的研究日益增加(Teng *et al.*, 2017)。稳定同位素地球化学领域的关键理论原理之一是提出了氧化状态的改变会触发氧化还原敏感元素的同位素分馏(Schauble, 2004)。稳定的同位素分馏是对两相之间的同位素质量替代过程中与振动频率差异相关的自由能最小化的响应(Moretti and Neuville, 2021)。这一原理在变价稳定同位素体系有着很好的记载,例如Fe(Polyakov and Mineev, 2000; Williams *et al.*, 2004; Rouxel *et al.*, 2005; Williams *et al.*, 2005; Dauphas *et al.*, 2009; Hibbert *et al.*, 2012; Dauphas *et al.*, 2014)、Mo(Barling *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2019a; Wei *et al.*, 2021)、Cu(Zhao *et al.*, 2022; Zheng *et al.*, 2023)等。因为氧化还原反应是分馏的主要驱动因素之一(Black *et al.*, 2011a),稳定同位素分馏被认定为示踪氧化还原的一种手段(Wiederhold, 2015; Joe-Wong and Maher, 2020)。氧化还原驱动的同位素分馏可以是平衡分馏、动力学分馏,或是二者的结合(Beard *et al.*, 2003)。下面从理论和实验层面展开,描述Fe、Cu、Zn、Mo这4个同位素响应氧化还原反应的分馏。

2.1 Fe 同位素

Fe 有⁵⁴Fe(5.84%)、⁵⁶Fe(91.76%)、⁵⁷Fe(2.12%)、⁵⁸Fe(0.28%) 4 个稳定同位素,铁同位素组成的分析结果通常用相对于国际标准物质 IRMM-014 的千分偏差 $\delta^x\text{Fe} (\text{‰})$ 来表示: $\delta^x\text{Fe} = [\delta^x\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{样品}}) / (^{54}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{标准}}) - 1] \times 1\,000$ ($x = 57, 56$) (Johnson *et al.*, 2020)。自然界中的铁同位素符合质量分馏: $\delta^{56}\text{Fe} = 0.678 \delta^{57}\text{Fe}$ 。铁作为重要的变价元素(Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+}),其同位素分馏主要受各种低温和高温地质过程中的氧化还原反应控制,如海水或流体中铁的化学沉淀、岩浆分异作用、部分熔融过程等;甚至生物作用过程都涉及到 Fe 的氧化还原作用,而氧化还原过程中 Fe 同位素能够发生明显的分馏,因而可作为示踪各种体系氧逸度的重要工具(朱祥坤等, 2013; 何永胜等, 2015)。

铁同位素平衡分馏的大小及方向从根本上由两相之间铁形成的化学键强度(力常数) $\langle F \rangle$ 决定 (Hoefs, 2021), $\delta_B - \delta_A = 1\,000 \ln \beta_B - 1\,000 \ln \beta_A = 2\,853 (\langle F \rangle_B - \langle F \rangle_A) / T^2$ (Dauphas *et al.*, 2014), 具体表现为氧化态 (Williams *et al.*, 2004; Dauphas *et al.*, 2009)、配位数 (Young *et al.*, 2015; Sossi and O'Neill, 2017) 及键的类型 (Hill *et al.*, 2010; Fujii *et al.*, 2014; Roskosz *et al.*, 2015; Wawryk and Foden, 2015; Sossi *et al.*, 2016) 的控制。但要辨认是何种控制起主导作用并不容易,归咎于它们往往是相互关联的:简单地改变温度将影响从流体中沉淀的矿物的相对稳定性,不同的组合将反映不同的 f_{O_2} ;同样,由于 Fe^{3+} 的离子半径小于 Fe^{2+} 的离子半径,它倾向于分配到四面体配位,而 Fe^{2+} 在熔体和矿物中更倾向于八面体位置 (Wilke, 2005)。体系的氧逸度可能通过改变不同相的稳定性和固溶体的组成(例如,从热液流体中析出黄铁矿或固溶体系列中的尖晶石组成),从而间接影响铁同位素组成。因此,对影响 Fe 同位素分馏大小的这些复合效应需要结合理论 (Schauble *et al.*, 2001)、实验 (Shahar *et al.*, 2008) 和光谱学 (Dauphas *et al.*, 2012) 方法,以便梳理出每种方法的单独贡献。

磁铁矿 [$^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}\text{VI}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$] - 钛铁尖晶石 [$^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{VI}(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$]、钛铁矿 ($^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$) - 赤铁矿 ($^{\text{VI}}\text{Fe}_2^3\text{O}_3$) 等固溶体系列,剔除配位干扰可解释矿物间价态对氧化还原状态的影响。例如, Polyakov 和 Mineev (2000) 报道钛铁矿的力常数为 90 N/m,

得到 $\Delta^{57/54}\text{Fe}_{\text{hem-ilm}} = 4\,284 (235 - 90) / T^2 = 0.61 \times 10^6 / T^2$ 。Sossi 和 O'Neill (2017) 使用键价理论根据实验数据估计了磁铁矿 - 钛铁尖晶石分馏系数,得到 $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{mag-usp}} = +0.32 \times 10^6 / T^2$ 。Dauphas 等 (2014) 首次将 XANES 与 NRIXS 相结合,确定玻璃的氧化还原比,计算平均 Fe-O 力常数,研究了成分对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 的影响。实验发现玄武岩、安山岩和英安岩玻璃在力常数与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 值上定义了单一的趋势(端员为 199 ± 15 N/m 和 351 ± 29 N/m),而流纹岩玻璃定义了不同的趋势(端员为 240 ± 13 N/m 和 385 ± 24 N/m)。在与地质有关的流体中,金属可以被 Cl^- 、 F^- 、 C^- 、 S^- 和 OH^- 配体络合 (Candela *et al.*, 1989; Burnham, 1997; Manning, 2004; Richards, 2011)。氧化还原过程能够使铁同位素在流体中发生明显分馏这一认识最初由 Bullen 等 (2001) 通过实验证明,他们分别在野外和实验室环境下发现无生物条件下 Fe^{2+} 氧化成六方铁矿的过程中发生了明显的铁同位素分馏,分馏尺度可达 1‰。Johnson 等 (2002)、Welch 等 (2003)、Balci 等 (2006) 进一步对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的平衡分馏进行了精细的实验研究。结果表明,在 22℃ 时, $\Delta^{56}\text{Fe}(\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+})$ 为 3.0‰ 左右,显而易见, Fe^{2+} 在氧化形成 Fe^{3+} 的过程中会产生显著的铁同位素分馏。此外, Kavner 等 (2005) 研究了常温条件下电镀实验过程中 Fe^{2+} 还原成 Fe^0 的过程,发现在这个动力学分馏过程平衡条件下,相对于 Fe^{3+} , Fe^0 富集重铁同位素。Fujii 等 (2014) 计算了一系列含水、含铁和含亚铁种型的 β 因子 (图 1), 得到以下认识: 在 0~573 K 范围内, $10^3 \ln \beta^{56/54}\text{Fe}$ 逐渐差异变小;含氯配体的种型是最轻的;含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 物种之间的同位素分馏最为显著 (Fujii *et al.*, 2010);高温下,铁同位素是流体中铁的氧化态的一个强有力的判别指标,但对于相同价态的铁,不同的配体之间的判别力较小。

理论和实验研究得出以下结论:与具有类离子键的物质(如氧化铁)相比,具有类共价键的物质(如黄铁矿)将富集重的铁同位素。与成键较弱的物质相比,成键较强的物质(短键)倾向于富集重的铁同位素。与配位数较高的铁的物质相比,配位数低的物质往往具有短而强的键,因此富集了重的铁同位素。与氧化态较低的铁相比,氧化还原状态较高的铁倾向于具有更强的键,并富集重铁同位素。在运用铁同位素解决氧逸度问题时,需要考虑干扰因素:配位数、键的类型、熔体成分效应以及残留石榴子石

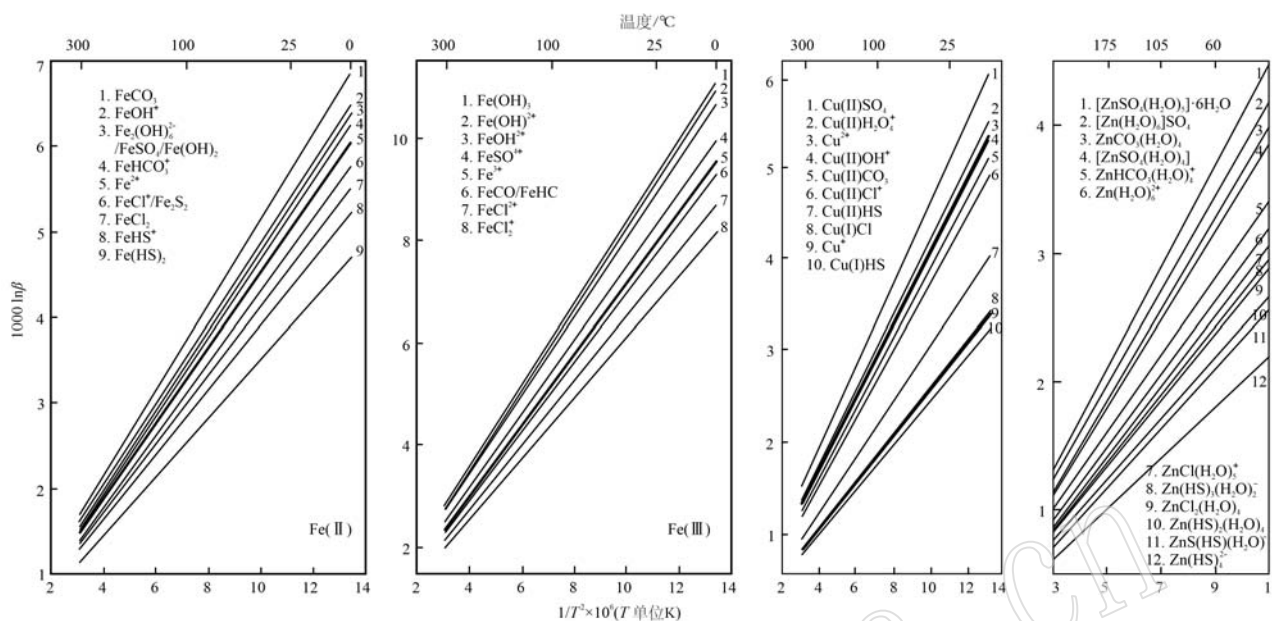


图1 Fe、Cu、Zn络合物不同温度下的简约配分函数比(Black *et al.*, 2011a; Fujii *et al.*, 2011, 2013, 2014; Pons *et al.*, 2011; Sherman, 2013; Moynier *et al.*, 2017)

Fig. 1 Partition function ratios of Fe, Cu and Zn complexes at different temperatures (Black *et al.*, 2011a; Fujii *et al.*, 2011, 2013, 2014; Pons *et al.*, 2011; Sherman, 2013; Moynier *et al.*, 2017)

效应等。

2.2 Cu 同位素

Cu 在自然界有⁶⁵Cu (30.326%)和⁶³Cu (69.174%)两个稳定同位素,其组成用相对于国际标样 NBS976 的千分偏差 $\delta^x\text{Cu}(\text{‰})$ 表示,例如 $\delta^{65}\text{Cu} = [({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{样品}} / ({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{NIST SRM 976}} - 1] \times 1000$ 。铜在自然界中最常见的存在形式是 Cu^+ 或 Cu^{2+} ,理论和实验研究认为,铜稳定同位素有可能作为氧化还原过程的示踪剂。

在理论层面,第一性原理计算方法对理解铜同位素在自然界中的行为做出了重大贡献(Fujii *et al.*, 2013, 2014; Sherman, 2013; Télouk *et al.*, 2014; Moynier *et al.*, 2017)。这类研究用来计算在不同物理化学条件下不同化合物之间的一系列不同的简约配分函数。图1显示了水溶液中铜及其化合物的简约配分函数的对数($\ln \beta$)。虽然在含 Cu^+ 和含 Cu^{2+} 的水溶液物种之间存在明显的同位素富集,但这种富集的规模显然在标示的温度范围内(0~300℃)急剧下降。强调平衡分馏和 $1/T^2$ 之间的关系是很重要的:在与热液系统有关的温度范围内,这种预测的氧化还原分馏很可能很小但仍可观察到,然而在与岩浆系统有关的液相线温度下,预测这种影响将小很多。

在实验层面,实验结果支持对铜同位素行为响应氧化还原变化的这种理论限制。第一项全面研究铜同位素分馏作为氧化还原的函数的研究是Zhu等(2002),他们在水中的 Cu^{2+} 和还原的 Cu^+ 沉淀之间进行了一个简单的铜氧化还原沉淀反应。结果表明,从 Cu^{2+} 溶液中沉淀出还原的 Cu^+ 伴随有同位素分馏,进而计算出 Cu^{2+} 和 Cu^+ 之间的分馏系数为: $\alpha_{\text{Cu(II)}-\text{Cu(I)}} = 1.00403 \pm 0.00004$ 。 Cu^{2+} 富集铜的重同位素,而 Cu^+ 富集轻同位素。Ehrlich等(2004)在此基础上进行的实验表明,含 Cu^{2+} 相从 Cu^+ 水溶液中析出,铜同位素的分馏相对较小,最终证实了早期的观点,即氧化还原的变化触发了铜同位素分馏,而不是简单的矿物相控制。上述实验研究共同说明,氧化还原过程可以导致较大的铜同位素分馏,低价态化合物富集轻同位素,高价态化合物富集重同位素。

在对自然样品分析方面,Markl等(2006)对德国南部 Schwarzwald 矿区的含 Cu^+ 和 Cu^{2+} 矿物的铜同位素组成的测定结果显示,含 Cu^{2+} 矿物相对含 Cu^+ 矿物富集铜的重同位素。Asael等(2007)对 Timna Valley 的层状矿化中共生的 Cu^+ 矿物和 Cu^{2+} 矿物进行了铜同位素的对比分析,结果显示无论是以辉铜矿为主的 Cu^+ 矿物还是以铜蓝为主的 Cu^{2+} 矿物,均

相对于与其伴生的 Cu^{2+} 矿物富集轻铜同位素。地幔交代过程中由于氧化还原作用的影响,硫化物会发生溶解再沉淀并造成明显的 Cu 同位素分馏 (Liu *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2017)。

2.3 Zn 同位素

Zn 共有 ^{64}Zn (48.63%)、 ^{66}Zn (27.90%)、 ^{67}Zn (4.10%)、 ^{68}Zn (18.75%) 和 ^{70}Zn (0.62%) 5 个稳定同位素 (Rosman and Taylor, 1998), 锌同位素比值表示为 $\delta^{66}\text{Zn}(\text{‰}) = [(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{样品}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC-Lyon}} - 1] \times 1000$ 。实验证明锌同位素分馏受氧化还原环境影响不大,但理论计算表明 Zn 与含 S/C 流体络合可作流体迁移活动示踪剂。

实验结果表明,物理和生物化学过程都可能使锌同位素发生分馏——矿物吸附、生物吸收、化学扩散、离子交换、蒸发冷凝等过程 (朱祥坤等, 2013; 韦刚健等, 2022)。除蒸发冷凝过程外,颗粒物吸附、植物吸收等过程使锌同位素发生分馏的范围一般较小 (小于 0.50‰)。锌在自然界中通常只以一种氧化态 Zn^{2+} 存在,尽管在电镀实验和锌离子还原为锌金属的过程中记录了很大的同位素变化 (Kavner *et al.*, 2008),但这种氧化还原变化在自然领域中从热力学角度来看不是有利的,在地质环境中锌应该被视为非变价元素。因此,锌同位素不会发生氧化还原驱动的分馏。尽管如此,一些第一性原理计算和其他计算研究预测,锌同位素实际上可以作为自然界中不同氧化还原敏感元素流动性的有效示踪剂。这些研究表明,当锌与硫酸盐和碳酸盐配体络合时,会产生强烈的同位素变化,因此锌同位素可以作为水中 Zn-S 和 Zn-C 络合物的强大示踪剂 (Fujii *et al.*, 2010, 2011; Black *et al.*, 2011b; Fujii and Albarède, 2012)。图 1 给出了不同 Zn-S 和 Zn-C 配合物之间作为温度函数的理论同位素富集因子 ($\ln\beta$)。这些计算清楚地证明了氧化还原敏感的 Zn-S 和 Zn-C 络合物在水溶液中的作用。

2.4 Mo 同位素

Mo 有 7 个稳定同位素,即 ^{92}Mo 、 ^{94}Mo 、 ^{95}Mo 、 ^{96}Mo 、 ^{97}Mo 、 ^{98}Mo 和 ^{100}Mo ,其平均自然丰度分别为 14.84%、9.25%、15.92%、16.68%、9.55%、24.13% 和 9.63%,一般使用 $\delta^{98}\text{Mo}$ 来表示 Mo 同位素组成 (Hoefs, 2021)。Mo 是多价金属 (IV、V、VI),在还原条件下以 Mo(IV) 、 Mo(V) 存在,在氧化条件下以 Mo(VI) 存在,在溶液中主要以 MoO_4^{2-} 形式迁移,其同位素分馏受控于体系的氧化还原状态。

在氧化环境中,实验表明由于 Mn 氧化物的吸附产生的 Mo 同位素分馏使吸附在 Mn 氧化物上的 Mo 富轻同位素,而留在溶液中的 Mo 富重同位素,且 Mo 同位素分馏的分馏系数几乎不受环境 pH 值和温度的影响,分馏值最大可达到 -3‰。在缺氧环境下钼同位素的分馏介于氧化环境和硫化还原环境下发生的分馏之间。在硫化还原环境中,Mo 的赋存形式会随着水体硫化程度的增强而逐步转化,并在转化过程中发生不同程度的分馏: $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{MoO}_3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{MoO}_2\text{S}^{2-} \rightarrow \text{MoOS}^{2-} \rightarrow \text{MoS}_4^{2-} \rightarrow \text{MoS}_2$ (Erickson and Helz, 2000; Tossell, 2005)。配位体的交换导致钼同位素的分馏,使得钼富集重同位素。

客观地讲,目前我们对这些同位素氧化还原驱动的分馏机制所知甚少,所以还难以真正“示踪”或“制约”。只有足够多且准的数据,并从中找到了规律,才有可能从理论高度真正理解这些同位素的分馏机制,进而使“示踪”或“制约”成为可能。

3 时空尺度下的氧逸度

为了示踪氧化还原过程,指示体系氧化还原状态,有必要了解时间、空间维度下各种地质体系氧逸度。厘清地幔氧逸度及演化,有助于理解 Fe 和 Cu 同位素在岩浆体系的应用;厘清地壳氧逸度及演化,有助于理解 Fe 和 Cu 同位素在表生风化过程的应用;厘清俯冲带氧逸度,有助于理解 Fe、Cu、Zn 和 Mo 同位素在流体氧化性质判别的应用;厘清大气氧逸度及演化,有助于理解 Fe、Zn 和 Mo 同位素在古海洋-大气氧化、缺氧事件的应用。

3.1 地幔氧逸度及演化

相对于 FMQ (铁橄榄石-磁铁矿-石英) 这个氧逸度缓冲对来说,估计上地幔氧逸度是 FMQ-4 到 FMQ+2,过渡带氧逸度是 FMQ-4,下地幔氧逸度是 FMQ-5 (McCammon, 2005; Van Der Hilst *et al.*, 2005),在垂直方向宏观尺度上地幔氧逸度随深度增加而减小 (余江等, 2021)。迄今为止,基于对地幔衍生的科马提岩、金伯利岩、玄武岩、火山岩和锆石的微量元素研究,已经确定了上地幔的氧化状态在 $\text{FMQ} \pm 2$ 范围内 (图 2) (Canil, 1997; Delano, 2001; Anser Li and Aeolus Lee, 2004; Trail *et al.*, 2011)。相比之下,地幔氧化状态随时间的演变因为与大气中氧气的上升和生命的起源有关 (Holland, 1984; Lyons *et al.*, 2014) 成为经久不衰的研究热点。

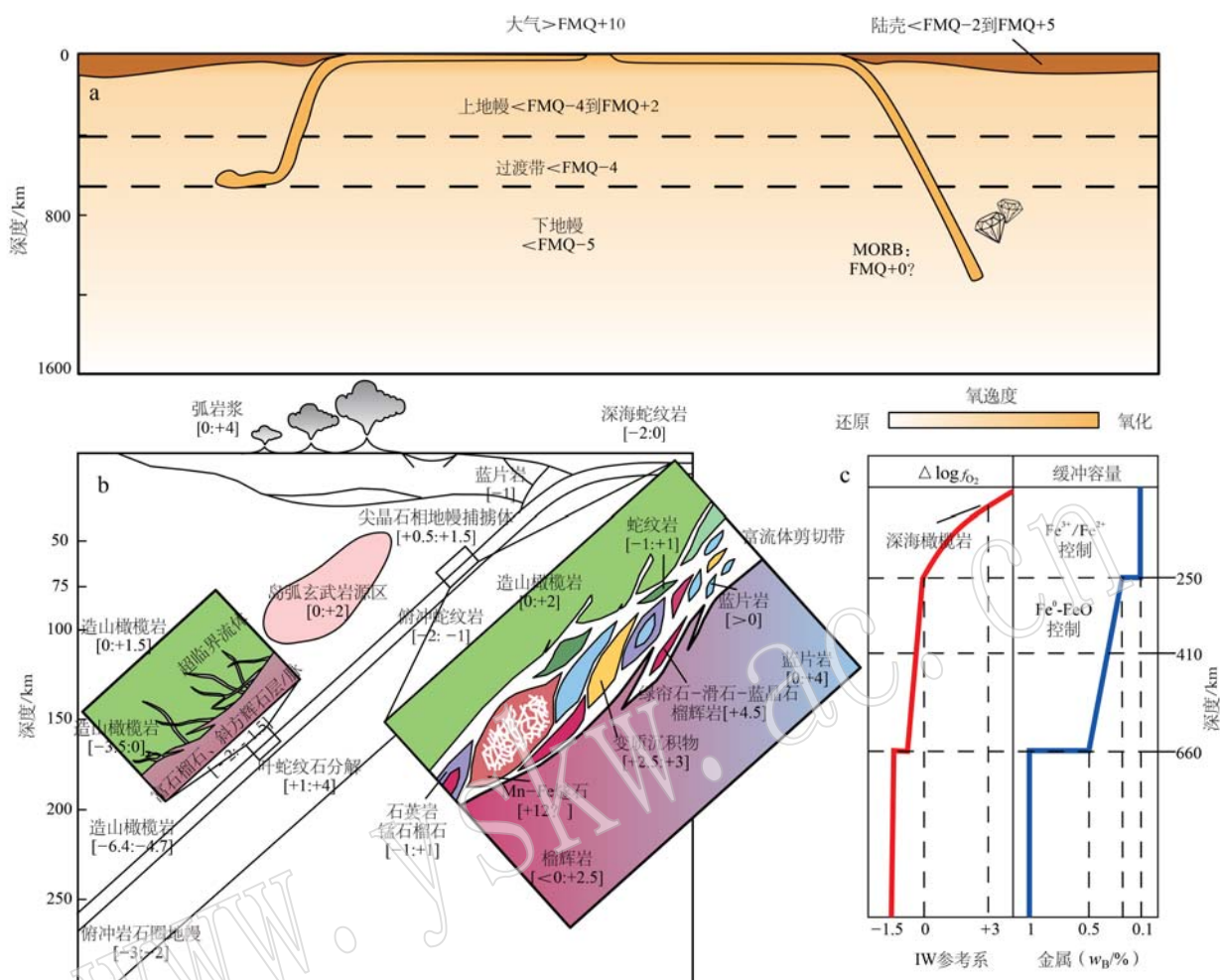


图 2 大气、地壳、地幔、俯冲带氧化还原状态 (McCammon, 2005; Rohrbach and Schmidt, 2011; Cannao and Malaspina, 2018)

Fig. 2 Redox state of atmosphere, crust, mantle and subduction zone (McCammon, 2005; Rohrbach and Schmidt, 2011; Cannao and Malaspina, 2018)

(图 3)。基于幔源样品 V、Cr、V/Sc 值和地幔部分熔融模拟结果的比对,太古宙以来(约 3 900 Ma)地幔氧逸度(FMQ $\pm$ 2)基本保持不变(Canil, 1997; Delano, 2001; Canil, 2002; Anser Li and Aeolus Lee, 2004)。但 Aulbach 和 Stagno (2016)据 V/Sc 值的研究提出,浅部地幔可能在约 23 亿年前发生氧化。此外,科马提岩和铬铁矿自然样品的研究也一定程度上支持浅部地幔在过去 39 亿年没有显著变化。Nicklas 等 (2016)根据前人高温高压实验获得的矿物-熔体分配系数与氧逸度之间的关系,建立了科马提岩氧逸度估算的方法,并使用科马提岩估算了不同地质年代的氧逸度(Nicklas *et al.*, 2018; Nicklas *et al.*, 2019)。Rollinson 等(2017)对铬铁矿的研究发现浅部地幔氧逸度可能确实过去约 39 亿年间

未发生显著变化。Trail 等 (2011)根据对澳大利亚的 Jack Hills“幔源”锆石的研究,提出地幔氧化事件可能发生在约 44 亿年前核幔分异结束后很短的时间内。Armstrong 等(2019)对高温高压条件下熔体性质的研究发现,早期岩浆洋深部的 Fe^{2+} 会在 400 km 发生歧化反应($3 \text{Fe}^{2+} = 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}$)。歧化产物金属 Fe 是一种高度还原物质,由于密度较大在熔体中下沉进入地核,从而脱离原有体系,使得剩余熔体变得较为氧化;相应地,从熔体中结晶出来的上地幔矿物会继承这种较为氧化的特征,从而导致早期地幔的氧化。该项研究表明早期地幔的大氧化事件可能在核幔分异过程中就已经发生,甚至有可能贯穿核幔分异过程。

3.2 地壳氧逸度及演化

相比地幔氧逸度的研究,大陆地壳氧化状态及其长期演变研究较少。地壳是地球深部和大气圈之间的界面,在控制和缓冲地球内外不同层圈结构之间物质和能量的交换方面扮演着重要角色(Turekian and Holland, 2013)。McCammon (2005)估计地壳氧逸度为 FMQ-2 到 FMQ+5。基于火成岩锆石 Ce 含量受结晶温度和氧逸度控制的原理, Yang 等 (2014) 使用锆石 Ce 氧逸度计 $\ln(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{CHUR}} = (0.1156 \pm 0.0050) \ln f_{\text{O}_2} + (13860 \pm 708)/T - (6.125 \pm$

0.484) 对大陆地壳氧逸度及演化进行了制约,得到当前地壳氧逸度主要在 FMQ-2 到 FMQ+8 的认识。浅部地幔与地壳氧逸度的早期演化可能并不是耦合的。在约 40 亿年前,地壳处于较还原的状态,氧逸度可能低至约 FMQ-6,直到约 35 亿年前才达到现今地壳相对氧化的状态(图 3)。陆壳在 40~35 亿年间的逐渐向较为氧化的状态过渡,可能导致辉石、长石脱水(Liu and Yang, 2020),进而影响早期地壳快速生长。

3.3 俯冲带氧逸度

俯冲带氧逸度的研究集中在地幔楔氧逸度、弧

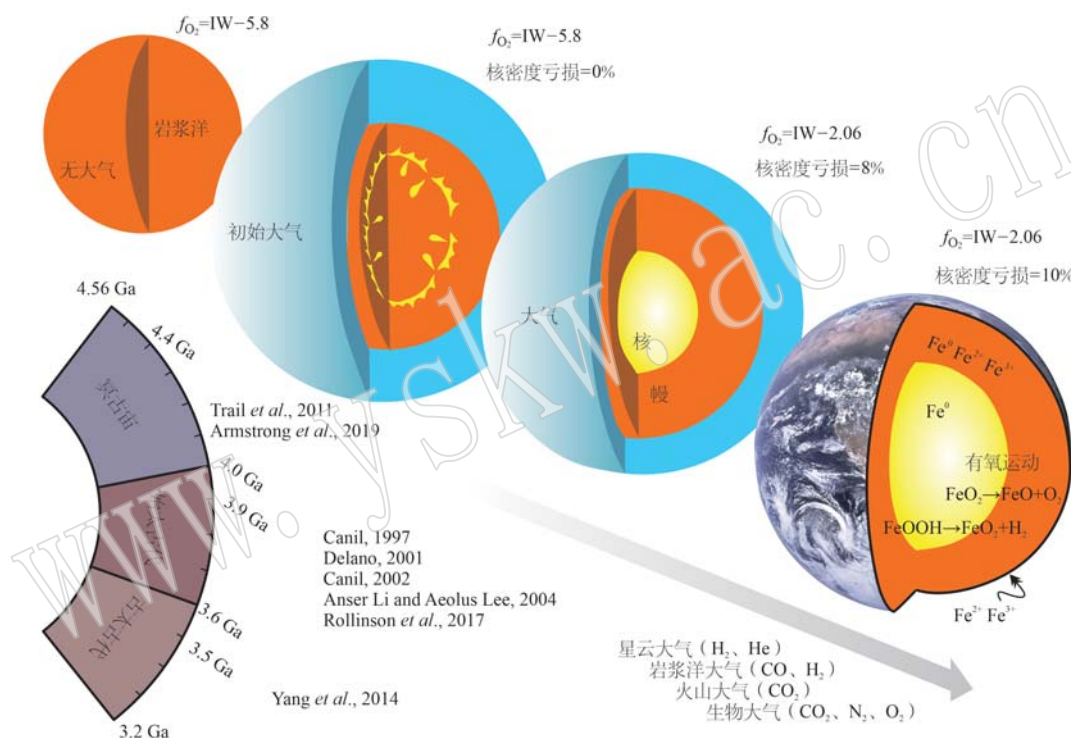


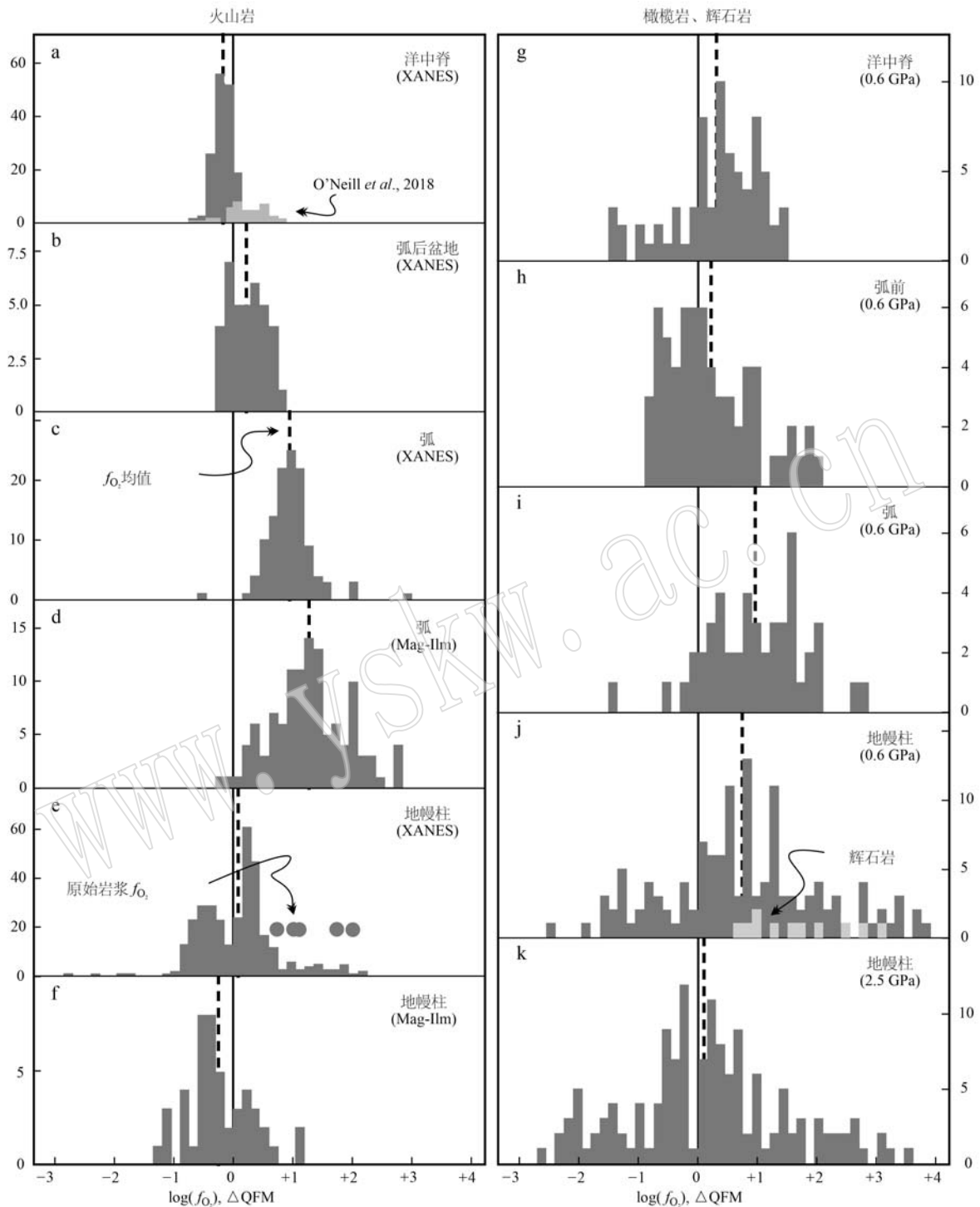
图 3 地球氧逸度演化(Gaillard and Scaillet, 2014; Yagi, 2016; Stagno and Fei, 2020; Palin *et al.*, 2020; Young *et al.*, 2023)

Fig. 3 Evolution of the earth's oxygen fugacity (Gaillard and Scaillet, 2014; Yagi, 2016; Stagno and Fei, 2020; Palin *et al.*, 2020; Young *et al.*, 2023)

岩浆形成与演化和俯冲带流体的氧化还原性质 3 个方面(Wang *et al.*, 2020)。人们对地幔楔氧逸度关注点在于弧岩浆氧逸度、大洋地幔和地幔柱氧逸度之间的比较(图 4)。俯冲带 ($2.5 \pm 0.4 \text{ km}^3/\text{a}$) (DePaolo, 1983)、洋中脊 (约 $20 \text{ km}^3/\text{a}$) (Searle, 2013) 和地幔柱 (约 1 km) (White *et al.*, 2006) 是地球上岩浆活动三大主要场所,各构造位置地幔物质部分熔融产生的玄武岩(OIBs、IABs、MORBs),或橄榄岩和含橄榄石-斜方辉石-尖晶石辉石岩可以在一定程度上反映氧化还原状态。数据归纳汇总显示弧高,源自氧化性的俯冲物质的输入。上述第二种观

岩浆整体比洋中脊玄武岩更加氧化(图 4)。

基于弧岩浆为什么更氧化的观察事实,存在以下两种争议(过程控制、源区控制):其一,地幔楔/原始弧岩浆本身氧逸度不高,是后期岩浆过程使岩浆氧化(Gaetani, 2016; Tang *et al.*, 2018; Tang *et al.*, 2019; Tollan and Hermann, 2019), Holycross 和 Cottrell (2023) 与 Tang 等 (2018) 持相反观点,认为含石榴子石堆晶岩的分离结晶作用,从原生弧玄武岩中去除 20% Fe,但对熔体 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma \text{Fe}$ 值和氧逸 f_{O_2} 度影响很小;其二,地幔楔/原始弧岩浆氧逸度较

图 4 不同构造环境下的氧逸度 (Cottrell *et al.*, 2021)Fig. 4 Oxygen fugacity across tectonic settings (Cottrell *et al.*, 2021)

热结构控制(俯冲板片年龄、板块汇聚速率、俯冲角度、地幔楔性质、剪切热等),俯冲板片在俯冲进变质过程中会发生一系列连续或不连续的脱水反应(例如,经过一系列的脱水反应,蚀变洋壳最终转变为榴辉岩,蛇纹岩最终脱水转变为富 Mg 橄榄岩),产生

大量的流体。俯冲带流体氧化还原性质备受关注,目前,这方面研究存在以下完全相反的观点:蛇纹岩脱出的流体是氧化性的(Debret *et al.*, 2014, 2015; Pons *et al.*, 2016; Debret *et al.*, 2016; Merkulova *et al.*, 2017; Debret and Sverjensky, 2017; Bénard

et al., 2018; *Chen et al.*, 2019a; *Gerrits et al.*, 2019; *Maurice et al.*, 2020; *Iacovino et al.*, 2020; *Zhang et al.*, 2021; *Li et al.*, 2022); 蛇纹岩脱出的流体是还原性的(*Peretti et al.*, 1992; *Song et al.*, 2009; *Galvez et al.*, 2013a; *Galvez et al.*, 2013b; *Vitale Brovarone et al.*, 2017; *Piccoli et al.*, 2019; *Chen et al.*, 2019b; *Li et al.*, 2020; *Vieira Duarte et al.*, 2021); 俯冲沉积物脱出的流体是氧化性的(*Ague et al.*, 2022; *Song et al.*, 2022; *Padrón-Navarta et al.*, 2023); 俯冲沉积物脱出的流体是还原性的(*Li et al.*, 2020; *Padrón-Navarta et al.*, 2023); 蚀变洋壳脱出的流体是氧化性的(*Frezzotti and Ferrando*, 2015; *Gerrits et al.*, 2019; *Walters et al.*, 2020; *Li et al.*, 2022); 蚀变洋壳脱出的流体是还原性的(*Song et al.*, 2009; *Tao et al.*, 2018; *Li et al.*, 2020)。

不同的研究方法(高压变质岩石学、实验岩石学、同位素示踪、热力学模拟)和不同的研究样品(俯冲沉积物、蚀变洋壳、蛇纹岩)得出的板片流体的氧化还原性质不同,争议的原因是氧化还原性质受控于俯冲岩性、脱水深度、俯冲板片的初始氧化还原状态和俯冲阶段等多种因素(*Evans and Frost*, 2021)。

3.4 古海洋-大气氧逸度及演化

地质学家借助生物学证据和沉积岩、特征矿物的元素及同位素地球化学指标解译远古大气(*Donald*, 2014)。研究表明地球的充氧历史是一个漫长复杂的过程。大气氧含量经历了古元古代大氧化事件(2.45~2.2 Ga)、新元古代氧化事件(0.63~0.54 Ga)及中元古代间歇式增氧事件(约15.6亿年、14亿年、11亿年)的提升才接近现今氧水平(PAL),其氧逸度一般超出FMQ+10。图5汇总了不同学者建立的地质历史时期大气氧气含量演化曲线(*Holland*, 2006; *Kump*, 2008; *Lyons et al.*, 2014; *Reinhard et al.*, 2017; *Schachat et al.*, 2018; *Cole et al.*, 2020)。冥古宙时期(约45~40亿年前),地质记录极为稀少,但可知大气几乎没有O₂;太古宙时期(约40~25亿年前),早期十分贫乏,晚期产氧光合作用生物不同程度释放O₂;元古宙时期(约25~5.4亿年前),随着早期板块构造运动及超大陆旋回、产氧光合蓝细菌、真核生物及动物演化等重大地质事件,地球大气O₂逐步积累并实现源相对于汇的总体超越,使大气和表层海洋持续处于一定的氧化状态;显生宙时期(约5.4亿年前至现今),随着板块运动及超

大陆演化、生物群落兴衰更替,地球大气O₂含量显著增加,总体接近现今大气状态,但在一定范围内动态波动。

4 示踪氧化还原过程

4.1 Fe 同位素体系

铁作为重要的变价元素,其同位素分馏主要受各种低温和高温地质过程氧化还原反应的控制,因而可作为示踪各种体系氧逸度的重要工具(何永胜等, 2015)。在岩浆过程中,部分熔融、结晶分异涉及Fe的氧化还原作用,可以为地幔、弧岩浆氧逸度研究提供Fe同位素限定;在俯冲带中,Fe同位素可有效用于辨别板片流体的氧化还原性质;在表生过程,制约古海洋-大气氧逸度、指示风化过程氧化还原条件的变化。

4.1.1 岩浆过程“氧逸度计”

岩浆过程是最基本的地质作用过程之一,朱祥坤等(2016)从部分熔融、结晶分异和流体出溶3个方面对岩浆过程中铁同位素的地球化学行为进行了综述。部分熔融是由于减压、热输入或加入助熔剂而将固体岩石的一部分转变为液体的过程(*Asimow*, 2016)。在岩浆环境中,这一过程既可以发生在地壳中,也可以发生在地幔中。如果发生液-固分离,部分熔融有能力使其组成物相产生同位素分馏(*Moretti and Neuville*, 2021)。氧逸度条件、部分熔融程度是影响部分熔融过程铁同位素分馏的主要控制因素。岩浆分异包括一系列过程(分离结晶、地壳同化混染、流体出溶、Soret扩散和脱气),所有这些过程都有可能通过质量转移使铁同位素分馏。氧逸度变化及岩浆成分是结晶分异过程中铁同位素分馏的主要控制因素。氧化还原条件可能间接影响铁同位素在基性岩石和长英质岩石分异过程中的分馏行为。原因是氧化还原状态和系统是否被缓冲影响熔体中Fe³⁺/Fe²⁺值、磁铁矿结晶(*Sossi et al.*, 2012; *Foden et al.*, 2015)和硫化物饱和度(*Williams et al.*, 2018; *Peters et al.*, 2019)。如果不限制岩浆分异和部分熔融过程对Fe同位素体系的影响,则岩浆岩Fe同位素特征不能作为直接的氧化还原指标。

鉴于理解地幔氧化还原条件和弧岩浆源区熔融历史的原因,与俯冲作用相关岩石的铁同位素变化一直是研究的重中之重(*Williams et al.*, 2004, 2005, 2018; *Dauphas et al.*, 2009; *Nebel et al.*, 2015;

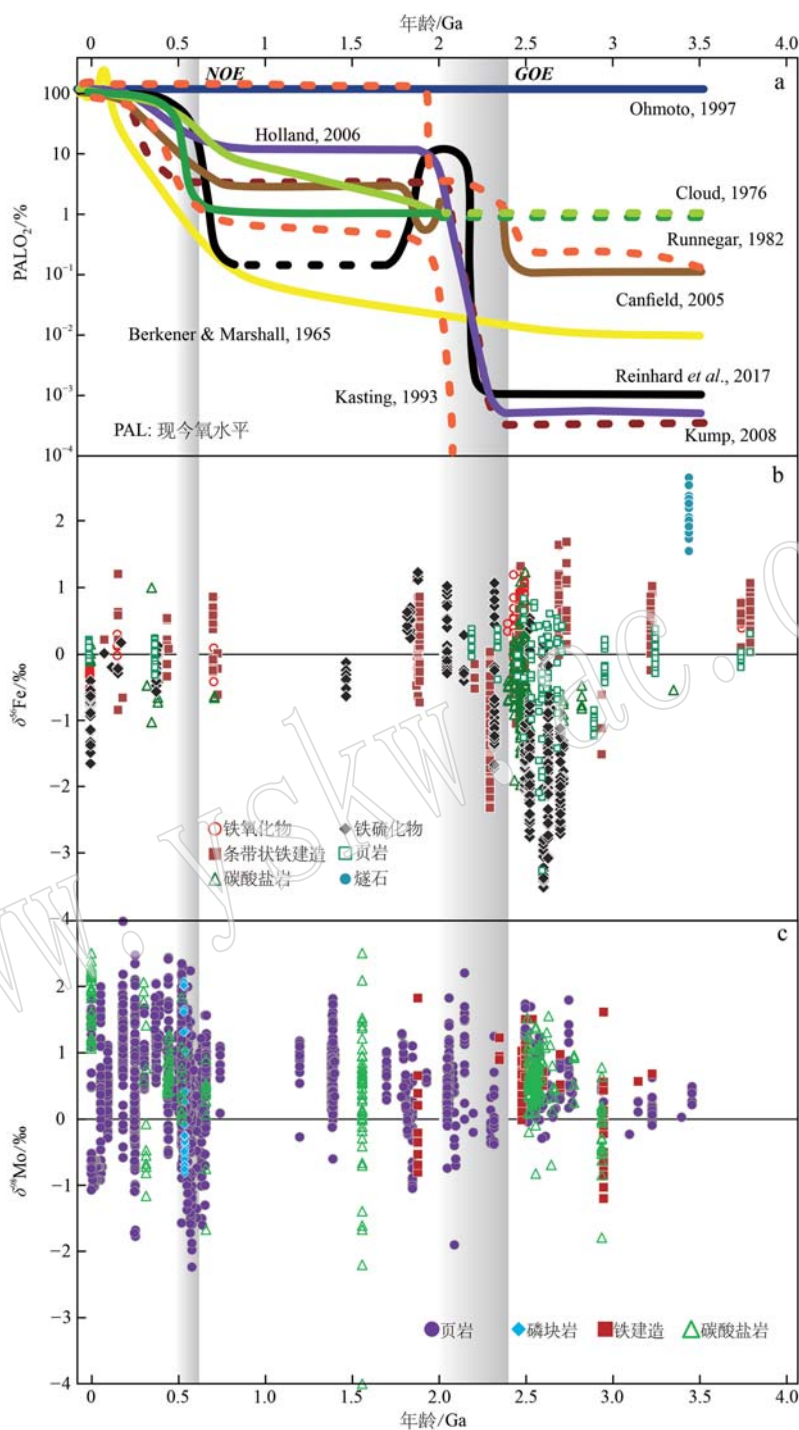


图 5 大气氧演化趋势(a)及地质时期 Fe(b)、Mo(c)同位素组成演化

Fig. 5 Evolution trend of atmospheric oxygen(a) and Fe(b) and Mo(c) isotopic composition evolution in geological period
 大气氧演化趋势 (Holland, 2006; Kump, 2008; Lyons *et al.*, 2014; Reinhard *et al.*, 2017; Schachat *et al.*, 2018; Cole *et al.*, 2020); 地质时期 Fe 同位素组成 (Busigny *et al.*, 2014; Kurzweil *et al.*, 2015a; Stevenson *et al.*, 2017; Planavsky and Busigny, 2018); 地质时期 Mo 同位素组成 (Duan *et al.*, 2010; Wen *et al.*, 2011; Planavsky *et al.*, 2014b; Kendall *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2015; Kurzweil *et al.*, 2015b; Kurzweil *et al.*, 2016; Diamond *et al.*, 2018; Dong *et al.*, 2019; Thoby *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Cheng *et al.*, 2020; Ye *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2021; Luo *et al.*, 2021; Qin *et al.*, 2022)

atmospheric oxygen evolution trend (Holland, 2006; Kump, 2008; Lyons *et al.*, 2014; Reinhard *et al.*, 2017; Schachat *et al.*, 2018; Cole *et al.*, 2020); Fe isotopic composition in geological period (Busigny *et al.*, 2014; Kurzweil *et al.*, 2015a; Stevenson *et al.*, 2017; Planavsky and Busigny, 2018); Mo isotopic composition of geological period (Duan *et al.*, 2010; Wen *et al.*, 2011; Planavsky *et al.*, 2014b; Kendall *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2015; Kurzweil *et al.*, 2015b; Kurzweil *et al.*, 2016; Diamond *et al.*, 2018; Dong *et al.*, 2019; Thoby *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Cheng *et al.*, 2020; Ye *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2021; Luo *et al.*, 2021; Qin *et al.*, 2022)

Debret *et al.*, 2016; Foden *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2020)。弧岩浆活动主要是由流体熔融促进的,与俯冲洋壳在深处的脱水和/或弧前下方的减压熔融有关(Fernández Paz *et al.*, 2019)。弧岩浆被认为是大陆地壳形成的主要贡献者,通常具有比洋中脊玄武岩(MORB)更高的氧逸度(Evans, 2012),但这种氧化属性究竟是来自于地幔楔源区还是在其上升演化过程中逐步形成还未有定论(Aeolus Lee *et al.*, 2005; Kelley and Cottrell, 2009)。Williams 等(2004, 2005)首次研究表明氧化还原条件会影响弧岩浆体系中铁的同位素分馏。他们测定了弧下、大陆边缘和板内(石榴子石和尖晶石相)构造环境中特征良好的地幔橄榄岩和辉石岩中的铁同位素,数据结果显示较高 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 的尖晶石具有更小的 $\delta^{57}/^{54}\text{Fe}$ 值。这显然与理论上的3价铁较之2价铁更倾向于在尖晶石和熔体中富集重铁同位素相悖(Weyer, 2008; Dauphas *et al.*, 2014; Roskosz *et al.*, 2015)。对于 Williams 等(2004)所看到的这种趋势,佐证亏损与熔体抽离指数 Cr 值,得到可能的解释是,地幔橄榄岩记录了在开放体系中较高氧逸度下的熔体抽离事件。由于 Fe^{3+} 不相容,熔体中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值比固相中的高。氧逸度的增加与熔体和固体相间的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的差异、同位素平衡分馏有关。高氧逸度下的熔体抽离会导致残余相的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值负漂,进而熔体中富集重铁同位素。因此,负的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值可能与高的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值有关。全岩和尖晶石的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值和 $\Delta\log f_{\text{O}_2}$ 可能存在解耦现象(Delano, 2001),但是 $\delta^{57}/^{54}\text{Fe}$ 和 $\Delta\log f_{\text{O}_2}$ 图解趋势线上并没有异常值(Williams *et al.*, 2004),说明尖晶石 Fe 同位素体系较之 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值更耐重置,为氧逸度估算提供了来自 Fe 同位素的见解。在新不列颠岛弧中,流体流量最大、部分熔融程度最高的弧玄武岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值更接近球粒陨石(约 0‰);反之部分熔融程度最低的弧玄武岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值更接近 MORBs/OIBs(约 +1‰)(Dauphas *et al.*, 2009)。在印度尼西亚班达弧(Banda arc)中, MgO 含量高的样品(>4%)落在橄榄石+辉石的分馏趋势线上,其 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值与 MgO 含量呈负相关;而 MgO 含量较低的样品 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值与 MgO 含量呈正相关(Nebel *et al.*, 2015)。Foden 等(2018)系统测量了巽他弧、班达弧、伊豆、汤加弧、小安德列斯弧、喀斯喀特弧等 15 个弧的基性熔岩铁同位素组成,结果显示弧熔岩($\delta^{57}\text{Fe} = +0.075\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$)相对于 MORB($\delta^{57}\text{Fe} = +0.15\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$)具

有较轻的铁同位素组成。在不同的弧中,铁同位素组成与板片热参数 φ ,即俯冲板块的年龄与其垂直下降速率的乘积,呈负相关趋势($\delta^{57}\text{Fe} = -0.0022\varphi + 0.1195$, $R^2 = 0.54$)。板片热参数预计与氧化还原预算呈正相关,冷的、湿的(高 φ)俯冲系统往往具有轻的铁同位素组成,反之亦然。

岛弧玄武岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的异常可以用以下两种方式解释:一是岛弧玄武岩实际上是在较低的氧逸度下形成的,在经历广泛的部分熔融和俯冲流体作用后同位素分馏很小,通过脱气和分离结晶等浅层过程使其氧逸度增加;另一种可能是岛弧玄武岩源区经历了前期的熔融作用,使得残余岩浆向较低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值移动(Nebel *et al.*, 2015; Foden *et al.*, 2018),而这些低 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的地幔区域随后被氧化流体熔融,产生二次熔融,形成的岛弧玄武岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值将继承自第一次熔体抽离事件。不同的解释说明了从弧岩浆岩中推断地幔的铁同位素组成的难度,但它们也显示了铁同位素在示踪地幔氧化还原状态和岩石成因过程中的强大潜力(Dauphas *et al.*, 2017)。

4.1.2 俯冲带流体氧化还原状态

俯冲过程中蚀变大洋岩石圈的变质作用导致含水矿物相不稳定,致使流体在俯冲板块和上覆地幔楔之间发生转移(Bouilhol *et al.*, 2015)。这类流体通常被认为在俯冲带氧化还原敏感组分的转移中发挥关键作用(Kelley and Cottrell, 2009; Evans and Tomkins, 2011),但确切的氧化还原机制知之甚少。目前,诸多研究者通过 Fe 同位素识别板片流体氧化还原性质。Debret 等(2016)发现西阿尔卑斯蛇纹岩中铁同位素组成与 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值存在负相关,证明蛇纹岩在脱水/挥发分过程中释放富集轻 Fe 同位素的流体,故俯冲板块会引起深部地幔氧逸度的增加。Chen 等(2019b)对西阿尔卑斯造山带 Dora-Maira 地体的白片岩进行了 Fe 同位素分析,结果揭示其具有全球高温岩石中最重的 Fe 同位素组成($\delta^{56}\text{Fe}$ 高达 1.22‰),且 Fe 同位素组成明显不符合火成岩的岩浆演化趋势,指示了俯冲带流体交代过程的影响。全岩 FeO_t 含量和 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值指示,交代过程中原岩变花岗岩总 Fe 含量和 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值都显著降低,但 Fe 同位素组成显著变重。极重的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值和极低的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值指示在流体交代过程中 Fe 的活动以 Fe^{2+} 为主,同位素分馏模拟揭示其种型主要为 $\text{Fe}(\text{II})\text{-Cl}$ 和 $\text{Fe}(\text{II})\text{-(HS)}$ 络合物(图 1、图 6),表明俯冲带深部流体局部应为高盐度、 HS^- 存在的还原性

流体。不同于大洋俯冲,大陆俯冲形成的碧溪岭榴辉岩全岩铁同位素组成相对均一,且与其原岩类似,退变质榴辉岩中的三价铁占全铁比值比新鲜榴辉岩的高,指示退变质反应和流体交代过程中氧逸度的升高,而在板块俯冲折返过程中其铁同位素组成改变有限(Li *et al.*, 2016)。同样是对石榴子石样品的研究,Gerrits 等(2019)使用石榴子石-绿帘石氧压计,测定了希腊 Sifnos 地区环带状石榴子石内部的氧逸度,同时分析了不同环带区域的铁同位素组成。俯冲板片石榴子石(Gerrits *et al.*, 2019)和地幔楔石榴子石(Malaspina *et al.*, 2010)具相反的氧逸度环带,其氧逸度环带指示石榴子石内部是在相对氧化的条件下生长,而石榴子石边缘则处于相对还原的条件,因此俯冲带岩石在进变质脱水过程中,石榴子石作为残留体记录的是还原状态,而对应硬柱石分解脱出的流体则应为氧化状态。Huang 等(2020)发现大别山超高压变质脉体的 $\delta^{56}\text{Fe}$ (0.04‰~0.21‰) - $\delta^{26}\text{Mg}$ (-0.08‰~0.15‰) 高于亏损地幔 ($\delta^{56}\text{Fe}=0.03\text{‰}\pm 0.03\text{‰}$, $\delta^{26}\text{Mg}=-0.25\text{‰}\pm 0.07\text{‰}$) 暗示蚀变洋壳来源的流体具有偏重的 Fe-Mg 同位素组成,认为是来源于蛇纹岩脱水氧化性流体交代弧下地幔楔的结果。Deng 等(2022)以马里亚纳俯冲带弧前地幔楔蛇纹岩/蛇纹石化橄榄岩作为研究对象,蛇纹岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值与烧失量、Cl 和 SO_3 含量均表现出明显相关性,结合其全岩 Fe 含量随烧失量升高轻微降低的特征,指示弧前地幔楔在富氯/硫酸根板片流体不断蛇纹石化的过程中发生了 Fe^{2+} 的丢失以及显著的 Fe 同位素分馏。高氧逸度的弧前地幔楔蛇纹岩可沿俯冲隧道被俯冲板片拖拽到弧下地幔深度并分解释放氧化性流体,对岛弧岩浆的氧逸度产生重要影响。Chen 等(2023)对比分析了全球俯冲带和洋中脊玄武岩 Fe-Sr-Nd-B 同位素和 B/Nb 值大数据,明确了西太平洋冷俯冲带岛弧玄武岩相对弧后盆地、洋中脊和东太平洋热俯冲带岛弧玄武岩具有轻 Fe 同位素组成特征;发现冷俯冲带玄武岩 Sr-Nd 同位素存在普遍解耦现象以及全球俯冲带玄武岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与俯冲蛇纹岩流体指示剂($\delta^{11}\text{B}$ 和 B/Nb 值)具有负相关性,表明俯冲蛇纹岩流体是全球俯冲带地幔 Fe 同位素不均一性的一级控制因素。结合蒙特卡洛模拟,表明俯冲蛇纹岩脱水释放的富硫酸盐流体($\text{SO}_4^{2-}-\text{Fe}^{2+}$)交代弧下地幔楔理论上会造成冷俯冲带岛弧岩浆 Fe 同位素偏轻并氧化岛弧岩浆地幔源区。He 等(2019)发现中国东部新生代

玄武岩具有显著的 Fe 同位素分馏, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的变化范围为 0.10~0.29,系统高于洋中脊玄武岩。结合风化和岩浆分异指标, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的变化不是岩浆分异和风化蚀变等后期过程的结果,而反映初始岩浆的成分差异。结合其他同位素比值,存在一个来自氧化性橄榄源区的重铁同位素端员。源区氧化性质与再循环碳酸盐深部地幔交代作用有关,为深部氧循环提供 Fe 同位素视角。

4.1.3 表生过程“氧逸度计”

表生过程主要包括基岩的风化作用,风化形成的碎屑颗粒物通过河流、风等的搬运作用进入海洋;风化溶解的铁进入水体,通过河流搬运进入海洋;海洋中的铁再通过沉积作用进入岩石圈等(孙剑等, 2015)。控制表生过程铁同位素分馏($\delta^{56}\text{Fe}$ 可达 6‰)的最主要机制是氧化还原作用,体现在氧逸度控制溶液中 Fe 的含量、赋存状态以及铁的溶解、沉淀程度和氧化还原过程中铁同位素发生显著的分馏两方面。因此,Fe 同位素可制约古海洋-大气氧逸度和指示风化过程氧化还原条件变化。

近些年,分析和理论上的进步催生了诸多地球化学古氧逸度计(Paleo-Oxybarometers),其利用沉积岩中氧化敏感元素(例如, S、Cr、Os、U、Mo、Tl、Fe、Se、Cu)的浓度或同位素组成可推断各种空间尺度和时间尺度上的氧化还原条件(Kendall, 2021)。铁同位素体系主要用作低氧海洋古氧逸度计,与其他古氧逸度计联用可恢复更精确的海洋最低氧气水平。在较低的海洋 O_2 水平下,较大的 Fe 同位素分馏与较小程度的 Fe^{2+} 氧化产生较高的 $\delta^{56}\text{Fe}$,而在较高的海洋 O_2 水平下,接近完全的 Fe^{2+} 氧化产生较低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值。数据统计结果显示,页岩、富铁氧化物岩石、硫化物和碳酸盐等沉积岩中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值具有 >4‰ 的变化范围(图 5)。沉积铁同位素记录中最明显的时间趋势是始于太古宙(约 2.9~2.7 Ga),从可变的、通常高度亏损的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值向变化较小的、接近地壳的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值转变(Rouxel *et al.*, 2005; Yamaguchi *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2008; Planavsky and Busigny, 2018)。早期岩石记录中的铁同位素负漂和正漂可能与没有明显氧化的水柱(一个假设的水部分,从表面一直到底部,包括淤泥和沉积物)中的部分铁氧化有关,部分氧化产生的 BIF 普遍具有重铁同位素, $\delta^{56}\text{Fe}$ 极值可以高达 +2.6‰,太古宙海洋富亏损铁同位素的溶解亚铁,说明氧化沉淀占海水总铁比例极低,海水极度贫氧(Planavsky *et al.*, 2012)。在大约

2.4 Ga 观测到的铁同位素变化幅度减小可能与上层海洋氧化有关(Planavsky and Busigny, 2018),此时元古宙的海洋以表层氧化水体、中层硫化水体与深部铁化水体动态共存为特征(Canfield *et al.*, 2008; Poulton *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010a; Planavsky *et al.*, 2011; Lyons *et al.*, 2014)。元古宙页岩中黄铁矿铁同位素 $\delta^{56}\text{Fe}$ 普遍大于 0, 反映硫化物在分层海洋中的大量沉淀(Rouxel *et al.*, 2005)。元古宙晚期燧石、白云岩和磷酸盐正的、高度变化的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值说明海洋底层海水在元古宙末期还是还原的, 该富 Fe^{2+} 和有机碳的还原海水的上涌增加了表层海水中光合作用的强度, 促进了海洋的氧化事件的发生(Fan *et al.*, 2014)。显生宙以来的开放大洋海水富氧、贫铁, 碎屑沉积物通常具有和平均上地壳相近的铁同位素组成(Johnson *et al.*, 2020)。显然, 铁同位素可示踪海洋铁循环模式的变化, 进而制约大气氧水平的波动。

风化过程中 Fe 是不活动元素, 也是氧化还原敏感元素, 其在风化过程中可有效指示氧化还原条件的变化(韦刚健等, 2022)。这方面的研究主要通过风化残留剖面(玄武岩剖面、红土剖面、稻田土剖面)完成。王世霞等(2013)发现, 玄武岩风化壳面自下而上, 随风化程度增大, 富集重铁同位素的氧化态 Fe^{3+} 比例增大, 风化壳样品中 Fe 同位素分馏程度也呈现逐渐增大的趋势。Liu 等(2014)指出, 在热带气候氧化条件下极端风化形成的海南玄武岩风化剖面中, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化不大(0.05‰~0.14‰), 而在亚热带风化较弱的 South Carolina 风化剖面下部还原区域 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围为 0.01‰~0.92‰, 且与 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值成正相关($R^2=0.90$); 上部氧化区域的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化较小, 与 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值呈负相关($R^2=0.88$)。这些结果表明硅酸盐风化过程中的铁同位素分馏受氧化还原控制。Hu 等(2019)发现网状红土存在 $\delta^{56}\text{Fe}$ 波动, 含 Fe 较高的红色纹理 Fe 同位素偏轻($-0.021\text{‰}\pm 0.046\text{‰}$), 而含 Fe 较低的白色纹理 Fe 同位素偏重($0.345\text{‰}\pm 0.053\text{‰}$), 指示氧化还原条件的周期性变化。稻田土剖面的研究表明(Huang *et al.*, 2018a, 2018b; Qi *et al.*, 2020), 高 Fe 含量的层位更富集轻 Fe 同位素组成; 在还原性层位同位素偏轻的 Fe 以 Fe^{2+} 胶体形式运移, 在氧化性层位以 Fe 氧化物沉淀; 氧化还原条件随时间的变化, 控制着铁的转化、迁移和再分配, 从而增强了铁氧化物的剖面差异和可测量的铁同位素分馏。

4.2 Cu 同位素体系

在斑岩型铜矿成矿与氧逸度关系研究中, 铜同位素可以很好地示踪蚀变过程氧化还原状态(Moret-ti and Neuville, 2021; Inglis and Moynier, 2021)。此外, 铜同位素具有指示硅酸盐岩浆系统氧逸度(Zhao *et al.*, 2022)和反映陆地生态系统氧化还原波动(Zheng *et al.*, 2023)的潜力。

4.2.1 热液斑岩系统

热液矿床是首批对铜同位素进行分析的自然样品之一(Zhu *et al.*, 2000), 起步初期研究的目标是与热液系统相关的 Cu 同位素系统, 但这些研究并没有具体解决 Cu 同位素与氧化还原状态之间的关系。Larson 等(2003)和 Rouxel 等(2004)研究认为在铜来源于单一储层的情况下, 岩浆系统和热液系统中原生硫化物的 Cu 同位素值范围有限, 一般在 $-0.2\text{‰}\sim 0.15\text{‰}$ 之间; 晚期氧化风化、蚀变和原生硫化物再分配形成的次生铜矿物 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化较大, 最高可达 9‰; Larson 等(2003)首先注意到在表生环境中含有不同氧化态的铜矿物对之间存在系统性差异。Markl 等(2006)对热液矿化系统中氧化还原过程的影响进行了全面研究, 认为氧化还原控制的溶解/沉淀过程促使 Cu 同位素分馏。Asael 等(2007)研究了以色列 Timna Valley 层状沉积型铜矿床, 认为 Cu 硫化物的后期原位氧化与 Cu(II) 生长期间的重铜同位素富集有关, Cu(I) 和 Cu(II) 矿物之间的同位素变化受开放体系内储层效应的控制。

上述这些独具开创性的早期论文为热液系统中 Cu 同位素的多项研究铺平了道路。Mathur 等(2009)测试了铜同位素在斑岩铜矿中作为勘探工具的有效性, 数据表明斑岩铜矿的不同蚀变带之间存在不同的同位素特征。Li 等(2010b)对澳大利亚东南部大型 Northparkes 斑岩型 Cu-Au 矿分析了硫化物矿物的铜同位素组成(外部低品位蚀变带 $\delta^{65}\text{Cu} = 0.29\text{‰}\pm 0.56\text{‰}$; 矿化边缘带 $\delta^{65}\text{Cu} = -0.25\text{‰}\pm 0.36\text{‰}$; 高品位中心蚀变带 $\delta^{65}\text{Cu} = 0.19\text{‰}\pm 0.14\text{‰}$)。氧化状态的变化可能可以解释矿床不同蚀变带 Cu 同位素差异。利用 $2\text{CuCl}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl}_2^- + 2\text{H}^+ + 0.5\text{O}_2$ 这个方程, 能够计算出不同温度和 f_{O_2} 值的溶液中不同的 Cu(II)/Cu(I) 值。结果表明, 在斑岩矿床中 Cu 沉淀的典型物理化学条件下, Cu(I) 占主导地位; 而在表生环境中, Cu(II) 占主导地位。该研究对于确定 $\Delta\text{Cu(I)}-\text{Cu(II)}$ 的定量模型来解释斑岩系统中氧化还原驱动的 Cu 同

位素变化具有重要意义。但与 Northparkes 矿的结果不同, Bingham Canyon 矿铜同位素组成在矿床的钾质蚀变带最轻, 向泥质蚀变带逐渐变重 (Dendas, 2012)。Mathur 等 (2013) 研究了阿拉斯加 Pebble 斑岩铜-金-钼矿床的铜同位素, 他们认为斑岩系统中铜同位素分馏的主要控制因素是水中铜的形态随温度、pH 和 f_{O_2} 的变化。

4.2.2 岩浆体系

尽管铜同位素在岩浆体系中得到了相对较好的研究 (Savage *et al.*, 2015), 但作为氧化还原过程示踪剂的应用很少受到关注 (Inglis and Moynier, 2021)。澳大利亚东南部 Lachlan Fold Belt 花岗岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值在 -0.46 到 1.51‰ 之间存在显著变化, Li 等 (2009) 推测可能是由于原岩在风化和成岩过程中氧化还原反应促使源区中铜同位素组成不均一。Huang 等 (2017) 通过对西阿尔卑斯的橄榄岩研究认为上地幔铜同位素的不均一性可能与部分熔融、不同成分的深部熔体渗透以及由板片氧化流体引起的地幔交代作用导致的硫化物氧化分解有关。Zhao 等 (2017) 研究了氧化还原在岩浆镍铜成矿中的作用, 他们分析了位于中国西北部的图拉尔根岩浆镍铜矿床的全岩和单一硫化物, 目的是测试氧化还原驱动的铜同位素分馏在硫化物从硅酸盐熔体中分离以及后来在分离的硫化物熔体中内部分馏期间的影响。他们发现, 由于电荷平衡效应, 早期结晶分异的黄铜矿富含轻铜同位素, 而晚期的黄铜矿同位素较重, 形成富铜液态相和富铁堆积相, 使黄铜矿的离子状态由 $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{S}^{2-}$ 转变为 $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}^{2-}$, 导致 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值增大。Zhao 等 (2022) 以我国东天山地区 4 个典型的岩浆型铜镍硫化物矿床为研究对象, 选取了不同类型的矿石和地层围岩开展了 Cu 同位素研究, 数据显示估算的岩浆氧逸度与橄榄石 Fo 值成反比, 与 Cu/Pd 值成正比, 表明随着橄榄石分离结晶和硫化物的熔离, 岩浆体系氧逸度升高; 估算的岩浆氧逸度与黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值呈正相关关系, 表明随着岩浆的氧逸度升高, 熔离出的硫化物逐渐富集重 Cu 同位素; 提出岩浆氧逸度变化可能是造成岩浆型铜镍硫化物成矿系统中不同阶段熔离的硫化物显著 Cu 同位素的分馏的重要因素。

4.2.3 风化过程

与 Fe 同位素体系类似, Cu 同位素也可以用于解释风化过程氧化还原条件。Liu 等 (2014) 指出, 在热带气候氧化条件下极端风化形成的海南玄武岩

风化剖面中, $\delta^{65}\text{Cu}$ 值在深度小于 3 m 时从 0.32‰ 依次减小到 -0.12‰, 在深度超过 3 m 时从 -0.17‰ 增加到 0.02‰; 在亚热带风化较弱的 South Carolina 风化剖面中下部还原区域 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值几乎不变, 而上部氧化区域 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化较大 (4.85‰), 且富集重铜同位素。

Lü 等 (2016) 对茅口组黑色页岩进行了 Cu-Zn 同位素分析, 发现未风化样品和风化样品中 Cu 和 Zn 含量均呈正相关, 说明 Cu 和 Zn 在黑色页岩形成和风化过程中的行为相似。与未风化样品相比, 风化页岩和燧石中 Cu 和 Zn 的浓度较低, 同位素组成较重。铜同位素组成的大范围变化反映了风化过程中多阶段的氧化还原循环。

Zheng 等 (2023) 对泰国 Mun 河流域潜育土风化过程中多期次氧化还原转换过程中 Cu 同位素的分馏机制进行了探究, 风化过程中, 多期次氧化还原变化使土壤环境整体呈现出较强的还原性, 且使化学风化指数 MIA(r) 和 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值之间出现较强的相关性, Cu 同位素分馏的程度反映氧化还原变化的频次。

4.3 Zn 同位素体系

锌在自然界中不是多价的, 因此在地质背景下, 氧化还原的变化对其同位素组成没有影响。然而, 由于 Zn 同位素被预测为自然界不同的环境中含硫/碳流体迁移的敏感示踪剂 (Black *et al.*, 2011a, 2011b), 其与 C 和 S 络合过程中会出现同位素分馏, 因此 Zn 同位素有可能可以间接阐明氧化还原地质过程。近年来, Zn 同位素被应用于研究俯冲带流体-岩石相互作用和流体迁移过程中各种氧化物的活动。

4.3.1 俯冲带流体氧化还原性质

关于 Zn 同位素是否可以用来研究地质流体的性质的最早研究之一是 Pons 等 (2011), 但其没有阐述氧化还原过程。他们研究了来自格陵兰岛 Isua 的一套太古宙蛇纹岩, 与现代洋中脊和蛇绿岩蛇纹岩形成鲜明对比的是, 相对于火成岩平均值, Isua 和 Mariana 蛇纹岩的 Zn 重同位素明显亏损。根据从头计算 (Fujii *et al.*, 2011), 在 Isua 太古宙和现代马里亚纳蛇纹岩中观察到的低 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值很可能是蛇纹岩与富含碳酸盐的高 pH 值流体渗透和反应的结果。Pons 等 (2016) 提供了进变质和部分脱水的板片蛇纹岩的 Zn 同位素数据, 蛇纹岩 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值随变质程度的增加而降低且与 S 含量密切相关, 释放的流体中

Zn 同位素组成较重。与部分脱水的蛇纹岩相比,高压蛇纹岩和次生橄榄石蛇纹岩富含重锌同位素;弧下地幔、流体沉积橄榄石也强烈富含重锌同位素。基于这些观察结果,他们提出这种同位素分馏的可能机制是含 Zn-SO_x 蛇纹岩脱水流体的释放(图6)。因此,他们证明了锌同位素在俯冲带流体循环过程中示踪高氧化性流体流动性的敏感性。Debret 等(2018)以这一发现为基础,展示了 Zn 和 Fe 稳定同位素如何在板片脱挥发分过程中作为氧化流体的有用示踪剂,并且可以用来解释这种情况下的碳酸盐的转移。Inglis 等(2017)测试了一套进变质玄武岩和变质辉长岩中锌稳定同位素,这些变质辉长岩和

辉长岩被解释为俯冲带中在不同变质条件下平衡的变质镁铁质洋壳的代表。他们认为即使榴辉岩相高压变质作用并未改变 $\delta^{66}\text{Zn}$ 组成,这表明俯冲带脱水不会引发下覆基性岩的 Zn 同位素组成的变化,脱水反应释放的流体不是溶解 $\text{Zn-SO}_x/\text{CO}_x$ 配体的主要载体。Xu 和 Liu (2023) 观察到西天山和北祁连榴辉岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与 Zn、S 含量呈负相关,结合 Sr-Nd 同位素,推断交代西天山和北祁连榴辉岩的流体类型主要为含 $\text{Zn-HS}^-/\text{Cl}^-$ 的流体;同时发现的黄铜矿包裹体也表明北祁连和西天山的榴辉岩受到富硫化物和 Cl^- 的还原性流体的交代,该种类型的俯冲带流体不会氧化弧后地幔。

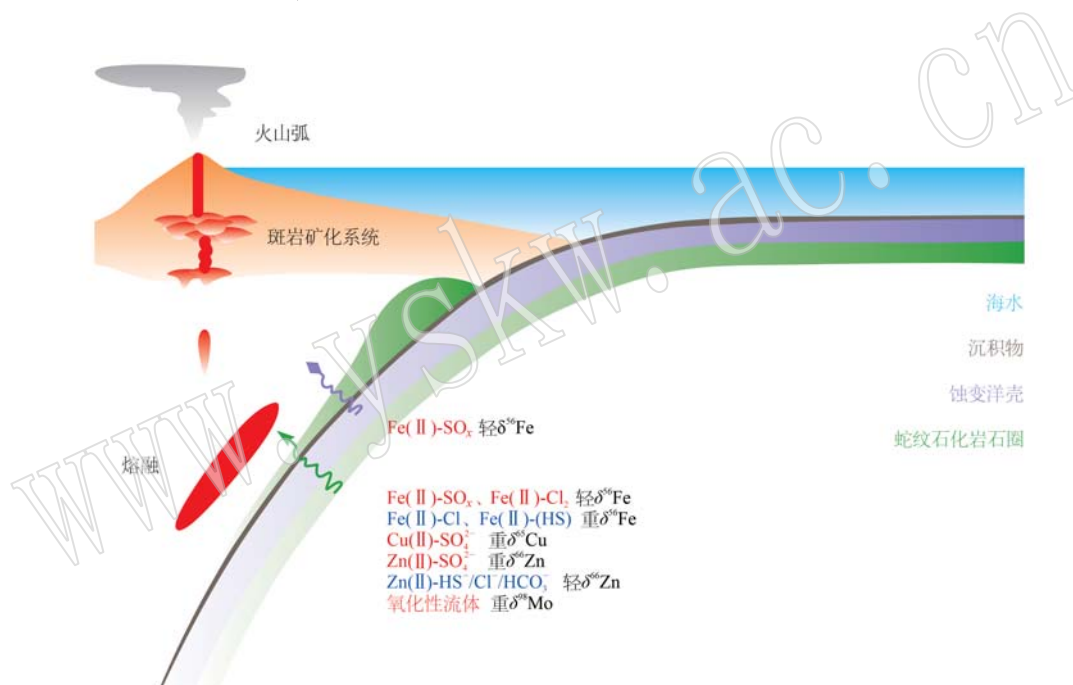


图6 Fe-Cu-Zn-Mo 同位素示踪俯冲带流体氧化还原状态示意图

Fig. 6 Schematic diagram of redox state of fluid in subduction zone traced by Fe-Cu-Zn-Mo isotopes

4.3.2 白垩纪大洋缺氧事件 OAE2

基于现代全球 Zn 循环过程,Zn 同位素已具备了示踪古环境演化的潜力(Chen *et al.*, 2020)。例如,摩洛哥 Tarfaya 盆地沉积物记录 $\delta^{66}\text{Zn}$ 负漂发生在 OAE2 (~94 Ma)启动约 200 ka 之后,其原因是全球短暂降温和再氧化导致 OAE2 初期沉积的大量有机质分解,释放出轻 Zn 进入海洋中(Sweere *et al.*, 2020)。因此,OAE2 期间 $\delta^{66}\text{Zn}$ 演化揭示了 OAE2 早期生产力提升和大规模有机质埋藏,同时对短暂性全球降温和海洋再氧化事件具有示踪作用。

4.4 Mo 同位素体系

4.4.1 俯冲带氧化还原过程

Chen 等(2019a)对来自西班牙 Cabo Ortegal Complex 及厄瓜多尔 Raspas Complex 地区的榴辉岩及蓝片岩样品进行了系统的 Mo 同位素分析,并开展了相关高温高压实验。研究发现,这些样品的 Mo 同位素和 Mo/Ce 值呈正相关,并且均低于亏损地幔值,显示洋壳 Mo 同位素在俯冲过程中发生了显著分馏。结合高温高压实验,揭示了 Mo 同位素在俯冲过程的分馏机制,估算了俯冲流体通量大小及氧逸度。计

算结果发现,这些样品在俯冲过程中被大量氧化性流体交代,并且指示这些流体来源于蛇纹石化板片橄榄岩。该研究为利用 Mo 同位素体系示踪俯冲流体性质提供了全新思路,对理解岛弧岩浆作用、地幔楔氧逸度及研究壳幔循环作用具有重要意义。

4.4.2 古海洋氧化还原状态

富氧大气形成前大部分 Mo 都还保存在地壳岩石中,随着大气氧浓度的不断增加,Mo 开始被氧化成钼酸盐并随河流迁移到海洋中,之后 Mo 在海洋中的浓度受海洋的氧化还原程度控制,在氧化程度高的海洋中观察到高丰度和 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值,而在缺氧的海洋中出现低浓度和轻 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值 (Scott *et al.*, 2008; Dahl *et al.*, 2010)。

基于钼酸盐与 Fe ($\delta^{98}\text{Mo} = -1\text{‰}$)、Mn ($\delta^{98}\text{Mo} = -2.7\text{‰}$) 络合存在差异,Planavsky 等 (2014a) 和 Ossa 等 (2018) 使用 Fe/Mn 表征沉积岩中锰氧化信号,界定有氧光合作用时间。2.95 Ga 南非 Pongola 超群富 Mn 铁建造中 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 Fe/Mn 之间存在正相关关系,表明当时浅海环境中存在溶解态的 MoO_4^{2-} ,由于 Mn 具有较高的 Eh 值,证明 O_2 是唯一可以将 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{4+} 的氧化剂,预测产氧光合作用在 2.95 Ga 就已经出现。而对 2.5 Ga 西澳地区 Mt. McRae 组页岩的研究, $\delta^{98}\text{Mo}$ 大于上地壳平均值 (0.7‰),且部分黑色页岩 $\delta^{98}\text{Mo}$ 达到 1.86‰ (Duan *et al.*, 2010),页岩上部较轻的铊 (Tl) 和较重的钼 (Mo) 两种同位素呈反相关关系 (Ostrander *et al.*, 2019a),表明 25 亿年前的浅水大陆架上已经存在充足的 O_2 。Thoby 等 (2019) 测试了 2.97~2.53 Ga 碳酸盐岩 Mo 同位素,2.64 Ga 以上碳酸盐岩的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值范围为 -1.54‰ ~ 1.22‰ ,普遍大于 1‰ ,与页岩和铁建造 Mo 同位素比较,指出至少在 2.93 Ga ($\delta^{98}\text{Mo}_{\min} = -1\text{‰}$) 开始,由 Mn 氧化物或 Fe 氧化物吸附作用引起的 Mo 同位素分馏已经显著改变了海水 Mo 同位素组成,在 2.64 Ga,Mo 在氧化环境下的汇在已经达到较高的比例。

Asael 等 (2018) 通过 2.32~2.06 Ga 富有机质黑色页岩 Mo 同位素重建海洋氧化程度,在 2.32 Ga,大气氧振荡上升, $\delta^{98}\text{Mo}$ 值 ($0.32 \pm 0.58\text{‰}$) 表明海洋仍处于缺氧状态,约 2.06 Ga 时,海水中 Mo 同位素组成明显变轻 ($0.70\text{‰} \pm 0.21\text{‰}$),反映出硫化环境广泛发展。

华北蓟县系高于庄组 (约 1.56 Ga) 下部富 Fe-Mn 碳酸盐岩层位 Mo 同位素变化较大且具有较低的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值 (可低至 -4.1‰),这表明该时期海水

氧化程度增强,造成 Fe-Mn 氧化物大量埋藏,从而对海水 Mo 同位素值造成强烈的影响。此外,碳酸盐岩 Mo 同位素表明中元古代早期海水 $\delta^{98}\text{Mo}$ 在 0.85‰ ~ 1.41‰ 之间,并通过 Mo 同位素质量均衡模型推测当时海洋氧化面积曾达到 30% (Luo *et al.*, 2021)。同样来自华北克拉通下马岭组 (约 1.4 Ga) 黑色页岩的 Mo 同位素和铁组分数据显示,当时海水 $\delta^{98}\text{Mo}$ 曾达到 1.7‰ ,高于中元古代海水 $\delta^{98}\text{Mo}$ 平均值 (约 1.0‰),指示该时期海洋氧化程度达到比之前更高的水平 (Diamond *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019)。

华南成冰系大塘坡组 (660~650 Ma) 黑色页岩 Mo 同位素测试结果表明该时期海水 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值约为 1‰ ,海洋仍处于广泛缺氧状态 (Cheng *et al.*, 2018; Tan *et al.*, 2021)。研究人员在华南埃迪卡拉系陡山沱组多条斜坡相以及深水相剖面 (九龙湾、五河、桃映、袁家、榕溪) 都发现了较低的 Mo 同位素值 ($<-2\text{‰}$),且剖面 $\delta^{98}\text{Mo}$ 存在多次负偏波动 (Chen *et al.*, 2015; Ostrander *et al.*, 2019b; Ye *et al.*, 2020)。他们将这种较低 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值归因于海洋中弱硫化水体的扩张或者 Fe-Mn 的搬运。但无论是弱硫化水体的扩张,还是 Fe-Mn 搬运作用的发育,都指示该时期海洋氧化程度增强,使斜坡相和部分深水相沉积物多次处于氧化或亚氧化环境中,为埃迪卡拉纪多次增氧事件提供了证据 (Ostrander *et al.*, 2019b)。此外,华南埃迪卡拉系陡山沱组四段顶部黑色页岩 $\delta^{98}\text{Mo}$ 曾达到 $+2.08\text{‰}$,接近现代海水 Mo 同位素值 ($\delta^{98}\text{Mo} = 2.34\text{‰}$),这指示海洋氧化程度在新元古代晚期第一次接近现代水平。

综上,在示踪氧化还原过程的研究中,Fe、Cu、Zn 和 Mo 同位素可解决同一类地质问题:俯冲带流体氧化还原性质,岩浆、表生过程,古海洋-大气氧化还原性质等。俯冲带流体氧化还原性质判别中,Fe 同位素应用最多,但争议也不可避免,可结合其他新兴同位素体系加以研究验证,如 Fe 和 Cu-Zn-Mo 同位素联合使用。岩浆过程中,Fe 同位素多用于弧岩浆、Cu 同位素多用于矿床;表生过程中,Fe 和 Cu 同位素都适用于风化剖面。古海洋-大气氧逸度研究中,Fe 同位素适用于低氧水平,Zn 同位素适用于缺氧事件研究,多种古氧逸度计联合使用,辅之元素含量可准确恢复大气氧水平。

5 结论

(1) 穆斯堡尔谱、 $\mu\text{-XANES}$ 等仪器的应用、矿

物-熔体中氧化还原敏感元素分配系数的约束、矿物氧逸度计的建立,为氧逸度计算提供了方便;理论与实验研究明确了矿物、熔体和流体之间同位素分馏的基本控制。氧逸度计算的完善与同位素分馏理论实验研究的结合为同位素分馏示踪地质体系氧化还原状态奠定了基础。

(2) 空间尺度下的氧逸度,随着测试方法准确度、精确度的提高及数据归纳汇总,存在全球原始弧岩浆氧逸度不均一,弧岩浆整体比洋中脊玄武岩更氧化、地球整体从浅部到深部逐渐还原的共识;时间尺度上,浅部地幔氧化事件起始、壳幔演化解耦时间、大气氧演化趋势存在争议。

(3) 氧化还原性质受控于俯冲岩性、脱水深度、俯冲板片的初始氧化还原状态和俯冲阶段等多种因素,使得 Fe、Cu、Zn 和 Mo 同位素在俯冲带流体氧化还原性质的研究上存在各自的见解。

(4) Fe 和 Mo 同位素可作为古氧逸度计,各种古氧逸度计可联合使用,结合元素含量,厘定各地质时期海洋-大气氧化还原状态;Zn 同位素可重建白垩纪大洋缺氧事件。

(5) Fe 和 Cu 同位素是潜在的岩浆过程、表生过程氧逸度计,解译地幔氧逸度、硅酸盐岩浆氧逸度、陆地生态系统氧化还原状态的波动。

致谢 感谢张聪研究员和黄建教授对本文的审阅和修改意见!

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: 2 313~2 336.
- Ague J J, Tassara S, Holycross M E, *et al.* 2022. Slab-derived devolatilization fluids oxidized by subducted metasedimentary rocks[J]. *Nature Geoscience*, 15: 320~326.
- Albarède F. 2011. Oxygen fugacity[C] // Gargaud M, Amils R, Quintanilla J C, *et al.* *Encyclopedia of Astrobiology*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1 196~1 196.
- Anser Li Z X and Aeolus Lee C T. 2004. The constancy of upper mantle f_{O_2} through time inferred from V/Sc ratios in basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 228: 483~493.
- Arculus R J. 1985. Oxidation Status of the Mantle: Past and Present[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 13: 75~95.
- Armstrong K, Frost D J, McCammon C A, *et al.* 2019. Deep magma ocean formation set the oxidation state of Earth's mantle[J]. *Science*, 365: 903~906.
- Asael D, Matthews A, Bar-Matthews M, *et al.* 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel) [J]. *Chemical Geology*, 243: 238~254.
- Asael D, Rouxel O, Poulton S W, *et al.* 2018. Molybdenum record from black shales indicates oscillating atmospheric oxygen levels in the early Paleoproterozoic[J]. *American Journal of Science*, 318: 275~299.
- Asimow P D. 2016. Partial melting[C/OL]// White W M. *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Cham: Springer International Publishing, 1~6. doi: 10.1007/978-3-319-39193-9_218-1.
- Aulbach S and Stagno V. 2016. Evidence for a reducing Archean ambient mantle and its effects on the carbon cycle[J]. *Geology*, 44: 751~754.
- Bai Q and Kohlstedt D L. 1992. High-temperature creep of olivine single crystals III. Mechanical results for unbuffered samples and creep mechanisms[J]. *Philosophical Magazine A*, 66: 1 149~1 181.
- Balci N, Bullen T D, Witte-Lien K, *et al.* 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III) precipitation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 622~639.
- Barling J, Arnold G L and Anbar A D. 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 193: 447~457.
- Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, *et al.* 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. *Chemical Geology*, 195: 87~117.
- Bénard A, Klimm K, Woodland A B, *et al.* 2018. Oxidising agents in sub-arc mantle melts link slab devolatilisation and arc magmas[J]. *Nature Communications*, 9: 3 500.
- Berkner L V and Marshall L C. 1965. On the origin and rise of oxygen concentration in the earth's atmosphere[J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 22: 225~261.
- Berry A J, Stewart G A, O'Neill H S C, *et al.* 2018. A re-assessment of the oxidation state of iron in MORB glasses[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 483: 114~123.
- Birner S K, Cottrell E, Warren J M, *et al.* 2018. Peridotites and basalts reveal broad congruence between two independent records of mantle f_{O_2} despite local redox heterogeneity[J]. *Earth and Planetary Science*

- Letters, 494: 172~189.
- Black J R, Crawford J A, John S, *et al.* 2011a. Redox driven stable Isotope fractionation [C/OL]//Aquatic Redox Chemistry. American Chemical Society, 345~359. doi:10.1021/bk-2011-1071.ch016
- Black J R, Kavner A and Schauble E A. 2011b. Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 769~783.
- Bouilhol P, Magni V, van Hunen J, *et al.* 2015. A numerical approach to melting in warm subduction zones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 411: 37~44.
- Bullen T D, White A F, Childs C W, *et al.* 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature[J]. *Geology*, 29: 699~702.
- Burnham C W. 1997. Magmas and hydrothermal fluids[C]// Barnes H L *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 63~125.
- Busigny V, Planavsky N J, Jézéquel D, *et al.* 2014. Iron isotopes in an Archean ocean analogue [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 133: 443~462.
- Candela P A, Whitney J A, Naldrett A J, *et al.* 1989. Magmatic ore-forming fluids: Thermodynamic and mass transfer calculations of metal concentrations[C/OL]//Ore Deposition Associated with Magmas. Society of Economic Geologists. doi: 0.10.5382/Rev.04.12.
- Canfield D E. 2005. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert A. Garrels [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33: 1~36.
- Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, *et al.* 2008. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry[J]. *Science*, 321: 949~952.
- Canil D. 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatiite magmas[J]. *Nature*, 389: 842~845.
- Canil D. 2002. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 195: 75~90.
- Cannao E and Malaspina N. 2018. From oceanic to continental subduction: Implications for the geochemical and redox evolution of the supra-subduction mantle[J]. *Geosphere*, 14: 2 311~2 336.
- Chen S, Hin R C, John T, *et al.* 2019a. Molybdenum systematics of subducted crust record reactive fluid flow from underlying slab serpentine dehydration[J]. *Nature Communications*, 10: 4 773.
- Chen X, Ling H F, Vance D, *et al.* 2015. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals [J]. *Nature Communications*, 6: 7 142.
- Chen X, Sageman B B, Yao H, *et al.* 2020. Zinc isotope evidence for paleoenvironmental changes during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2[J]. *Geology*, 49: 412~416.
- Chen Y X, Lu W, He Y, *et al.* 2019b. Tracking Fe mobility and Fe speciation in subduction zone fluids at the slab-mantle interface in a subduction channel: A tale of whiteschist from the Western Alps[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 267: 1~16.
- Chen Z, Chen J, Tamehe L S, *et al.* 2023. Light Fe isotopes in arc magmas from cold subduction zones: Implications for serpentinite-derived fluids oxidized the sub-arc mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 342: 1~14.
- Cheng M, Li C, Chen X, *et al.* 2018. Delayed Neoproterozoic oceanic oxygenation: Evidence from Mo isotopes of the Cryogenian Datangpo Formation[J]. *Precambrian Research*, 319: 187~197.
- Cheng M, Li C, Jin C, *et al.* 2020. Evidence for high organic carbon export to the early Cambrian seafloor[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 125~140.
- Cloud P. 1976. Beginnings of biospheric evolution and their biogeochemical consequences[J]. *Paleobiology*, 2: 351~387.
- Cole D B, Mills D B, Erwin D H, *et al.* 2020. On the co-evolution of surface oxygen levels and animals[J]. *Geobiology*, 18: 260~281.
- Cottrell E, Birner S K, Brounce M, *et al.* 2021. Oxygen fugacity across tectonic settings[C]//Magma Redox Geochemistry, 33~61.
- 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: 270~282.
- Dahl T W, Hammarlund E U, Anbar A D, *et al.* 2010. Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107: 17 911~17 915.
- Dai L and Karato S I. 2014. Influence of oxygen fugacity on the electrical conductivity of hydrous olivine: Implications for the mechanism of conduction[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 232: 57~60.
- Dauphas N, Craddock P R, Asimow 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: 255~267.
- Dauphas N, John S G and Rouxel O 2017. Iron isotope systematics[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82: 415~510.
- Dauphas N, Roskosz M, Alp E E, *et al.* 2012. A general moment NRIXS approach to the determination of equilibrium Fe isotopic fractionation factors: Application to goethite and jarosite[J]. *Geochimica et Cos-*

- mochimica Acta, 94: 254~275.
- Dauphas N, Roskosz M, Alp E E, *et al.* 2014. Magma redox and structural controls on iron isotope variations in Earth's mantle and crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 398: 127~140.
- Davis F A, Cottrell E, Birner S K, *et al.* 2017. Revisiting the electron microprobe method of spinel-olivine-orthopyroxene oxybarometry applied to spinel peridotites[J]. *American Mineralogist*, 102: 421~435.
- Debret B, Beunon H, Mattielli N, *et al.* 2018. Ore component mobility, transport and mineralization at mid-oceanic ridges: A stable isotopes (Zn, Cu and Fe) study of the Rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36°14'N) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 503: 170~180.
- Debret B, Bolfan-Casanova N, Padrón-Navarta J A, *et al.* 2015. Redox state of iron during high-pressure serpentinite dehydration[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169: 36.
- Debret B, Koga K T, Nicollet C, *et al.* 2014. F, Cl and S input via serpentinite in subduction zones: Implications for the nature of the fluid released at depth[J]. *Terra Nova*, 26: 96~101.
- Debret B, Millet M A, Pons M L, *et al.* 2016. Isotopic evidence for iron mobility during subduction[J]. *Geology*, 44: 215~218.
- Debret B and Sverjensky D A. 2017. Highly oxidising fluids generated during serpentinite breakdown in subduction zones[J]. *Scientific Reports*, 7: 10351.
- Delano J W. 2001. Redox History of the Earth's Interior since 3 900 Ma: Implications for Prebiotic Molecules [J]. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 31: 311~341.
- Dendas M. 2012. Copper Isotope Tracers of Fluid Flow at Bingham Canyon Mine, Utah [M]. M. S. Prepub. , 36.
- Deng J, He Y, Zartman R E, *et al.* 2022. Large iron isotope fractionation during mantle wedge serpentinization: Implications for iron isotopes of arc magmas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 583: 117423.
- DePaolo D J. 1983. The mean life of continents: Estimates of continent recycling rates from Nd and Hf isotopic data and implications for mantle structure[J]. *Geophysical Research Letters*, 10: 705~708.
- Diamond C W, Planavsky N J, Wang C, *et al.* 2018. What the ~1.4 Ga Xiamaling Formation can and cannot tell us about the mid-Proterozoic ocean[J]. *Geobiology*, 16: 219~236.
- Donald E C. 2014. *Oxygen: A Four Billion Year History* [M]. Princeton University Press, 1.
- Dong B, Long X, Li J, *et al.* 2019. Mo isotopic variations of a Cambrian sedimentary profile in the Huangling area, South China: Evidence for redox environment corresponding to the Cambrian Explosion [J]. *Gondwana Research*, 69: 45~55.
- Duan Y, Anbar A D, Arnold G L, *et al.* 2010. Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 6 655~6 668.
- Ehrlich S, Butler I, Halicz L, *et al.* 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and covellite, CuS[J]. *Chemical Geology*, 209: 259~269.
- Erickson B E and Helz G R. 2000. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1 149~1 158.
- Eugster H P. 1957. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures[J]. *Journal of Chemical Physics*, 26: 1 760~1 761.
- Evans K A. 2012. The redox budget of subduction zones [J]. *Earth-Science Reviews*, 113: 11~32.
- Evans K A and Frost B R. 2021. Deserpentinization in subduction zones as a source of oxidation in arcs: A reality check[J]. *Journal of Petrology*, 62: 32.
- 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: 401~409.
- Fan H, Zhu X, Wen H, *et al.* 2014. Oxygenation of Ediacaran Ocean recorded by iron isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 80~94.
- Fernández Paz L, Bechis F, Litvak V D, *et al.* 2019. Constraints on trenchward arc migration and backarc magmatism in the North Patagonian Andes in the context of Nazca Plate Rollback [J]. *Tectonics*, 38: 3 794~3 817.
- 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.
- Foden J, Sossi P A and Wawryk C M. 2015. Fe isotopes and the contrasting petrogenesis of A-, I- and S-type granite[J]. *Lithos*, 212~215: 32~44.
- Frezza M L and Ferrando S 2015. The chemical behavior of fluids released during deep subduction based on fluid inclusions[J]. *American Mineralogist*, 100: 352~377.
- Frost B R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 25: 1~9.
- Frost D J, Liebske C, Langenhorst F, *et al.* 2004. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle [J]. *Nature*, 428: 409~412.
- Fujii T and Albarède F. 2012. Ab initio calculation of the Zn isotope effect in phosphates, citrates, and malates and applications to plants

- and soil[J]. *Plos One*, 7: e30726.
- Fujii T, Moynier F, Abe M, *et al.* 2013. Copper isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 110: 29~44.
- Fujii T, Moynier F, Blichert-Toft J, *et al.* 2014. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 553~576.
- Fujii T, Moynier F, Pons M L, *et al.* 2011. The origin of Zn isotope fractionation in sulfides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 7 632~7 643.
- Fujii T, Moynier F, Telouk P, *et al.* 2010. Experimental and Theoretical Investigation of Isotope Fractionation of Zinc between Aqua, Chloro, and Macrocyclic Complexes[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114: 2 543~2 552.
- Gaetani G A. 2016. The behavior of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ during partial melting of spinel lherzolite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 185: 64~77.
- Gaillard F and Scaillet B. 2014. A theoretical framework for volcanic degassing chemistry in a comparative planetology perspective and implications for planetary atmospheres[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 403: 307~316.
- Gaillard F, Scaillet B and Arndt N T 2011. Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure[J]. *Nature*, 478: 229~232.
- 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.
- Galvez M E, Beyssac O, Martinez I, *et al.* 2013a. Graphite formation by carbonate reduction during subduction[J]. *Nature Geoscience*, 6: 473~477.
- Galvez M E, Martinez I, Beyssac O, *et al.* 2013b. Metasomatism and graphite formation at a lithological interface in Malaspina (Alpine Corsica, France) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166: 1 687~1 708.
- Gerrits A R, Inglis E C, Dragovic B, *et al.* 2019. Release of oxidizing fluids in subduction zones recorded by iron isotope zonation in garnet [J]. *Nature Geoscience*, 12: 1 029~1 033.
- He Yongsheng, Hu Dongping and Zhu Chuanwei. 2015. Progress of iron isotope geochemistry in geoscience[J]. *Earth Science Frontiers*, 22: 54~71 (in Chinese with English abstract).
- He Y, Meng X, Ke S, *et al.* 2019. A nephelinitic component with unusual $\delta^{56}\text{Fe}$ in Cenozoic basalts from eastern China and its implications for deep oxygen cycle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 512: 175~183.
- 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*, 321~322: 198~207.
- Hill P S, Schauble E A and Young E D 2010. Effects of changing solution chemistry on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ isotope fractionation in aqueous Fe-Cl solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 6 669~6 689.
- Hoefs J. 2021. *Stable Isotope Geochemistry* [M/OL]. Cham: Springer International Publishing AG. doi: 202110. 1007/978-3-030-77692-3.
- Holland H D. 1984. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans* [M/OL]. Princeton: Princeton University Press. doi: 10. 1515/9780691220239.
- Holland H D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361: 903~915.
- Holycross M and Cottrell E. 2023. Garnet crystallization does not drive oxidation at arcs[J]. *Science*, 380: 506~509.
- Hu X F, Zhao J L, Zhang P F, *et al.* 2019. Fe isotopic composition of the Quaternary Red Clay in subtropical Southeast China: Redox Fe mobility and its paleoenvironmental implications[J]. *Chemical Geology*, 524: 356~367.
- Huang J, Guo S, Jin Q Z, *et al.* 2020. Iron and magnesium isotopic compositions of subduction-zone fluids and implications for arc volcanism [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 376~391.
- Huang J, Huang F, Wang Z, *et al.* 2017. Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle: Evidence from massif peridotites in Ivrea-Verbano Zone, Italian Alps [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211: 48~63.
- Huang L M, Jia X X, Zhang G L, *et al.* 2018a. Variations and controls of iron oxides and isotope compositions during paddy soil evolution over a millennial time scale[J]. *Chemical Geology*, 476: 340~351.
- Huang L M, Shao M A, Huang F, *et al.* 2018b. Effects of human activities on pedogenesis and iron dynamics in paddy soils developed on Quaternary red clays[J]. *CATENA*, 166: 78~88.
- Iacovino K, Guild M R and Till C B 2020. Aqueous fluids are effective oxidizing agents of the mantle in subduction zones[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175: 36.
- Inglis E C, Debret B, Burton K W, *et al.* 2017. The behavior of iron and zinc stable isotopes accompanying the subduction of mafic oceanic crust: A case study from Western Alpine ophiolites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 1~15.

- try, *Geophysics, Geosystems*, 18; 2 562~2 579.
- Inglis E C and Moynier F. 2021. Zinc and copper isotopes as tracers of redox processes[C]//*Magma Redox Geochemistry*, 331~344.
- Joe-Wong C and Maher K. 2020. A model for kinetic isotope fractionation during redox reactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269: 661~677.
- Johnson C M, Beard B L and Roden E E 2008. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient earth[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36: 457~493.
- Johnson C M, Beard B L and Weyer S 2020. Iron Geochemistry: An Isotopic Perspective[C]//*Iron Geochemistry: An Isotopic Perspective*.
- Johnson C M, Skulan J L, Beard B L, *et al.* 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 195: 141~153.
- Kasting J F. 1993. Earth's early atmosphere [J]. *Science*, 259: 920~926.
- Kavner A, Bonet F, Shahar A, *et al.* 2005. The isotopic effects of electron transfer: An explanation for Fe isotope fractionation in nature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2 971~2 979.
- Kavner A, John S G, Sass S, *et al.* 2008. Redox-driven stable isotope fractionation in transition metals: Application to Zn electroplating [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 1 731~1 741.
- Kelley K A and Cottrell E 2009. Water and the Oxidation State of Subduction Zone Magmas[J]. *Science*, 325: 605~607.
- Kendall B. 2021. Recent advances in geochemical paleo-oxybarometers [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 49: 399~433.
- Kendall B, Komiya T, Lyons T W, *et al.* 2015. Uranium and molybdenum isotope evidence for an episode of widespread ocean oxygenation during the late Ediacaran Period[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156: 173~193.
- 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.
- Kump L R. 2008. The rise of atmospheric oxygen [J]. *Nature*, 451: 277~278.
- Kurzweil F, Drost K, Pašava J, *et al.* 2015a. Coupled sulfur, iron and molybdenum isotope data from black shales of the Teplá-Barrandian unit argue against deep ocean oxygenation during the Ediacaran[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 171: 121~142.
- Kurzweil F, Wille M, Gantert N, *et al.* 2016. Manganese oxide shuttling in pre-GOE oceans-Evidence from molybdenum and iron isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 452: 69~78.
- Kurzweil F, Wille M, Schoenberg R, *et al.* 2015b. Continuously increasing $\delta^{98}\text{Mo}$ values in Neoproterozoic black shales and iron formations from the Hamersley Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 523~542.
- Larson P B, Maher K, Ramos F C, *et al.* 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments[J]. *Chemical Geology*, 201: 337~350.
- Li C, Love G D, Lyons T W, *et al.* 2010a. A stratified redox model for the Ediacaran Ocean[J]. *Science*, 328: 80~83.
- Li D Y, Xiao Y L, Li W Y, *et al.* 2016. Iron isotopic systematics of UHP eclogites respond to oxidizing fluid during exhumation[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 34: 987~997.
- Li J L, Schwarzenbach E M, John T, *et al.* 2020. Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective[J]. *Nature Communications*, 11: 12.
- Li W, Cheng Y and Yang Z. 2019. Geo- f_{O_2} : Integrated software for analysis of magmatic oxygen fugacity[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20: 2 542~2 555.
- Li W, Jackson S E, Pearson N J, *et al.* 2009. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia[J]. *Chemical Geology*, 258: 38~49.
- Li W, Jackson S E, Pearson N J, *et al.* 2010b. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu-Au deposit, SE Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 4 078~4 096.
- Li Y B, Chen Y, Su B, *et al.* 2022. Redox species and oxygen fugacity of slab-derived fluids: Implications for mantle oxidation and deep carbon-sulfur cycling[J]. *Frontiers in Earth Science*, 10: 13.
- Liu H and Yang X. 2020. Solubility of hydroxyl groups in pyroxenes: Effect of oxygen fugacity at 0.2~3 GPa and 800~1 200°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286: 355~379.
- Liu S A, Huang J, Liu J, *et al.* 2015. Copper isotopic composition of the silicate Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 427: 95~103.
- Liu S A, Teng F Z, Li S, *et al.* 2014. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146: 59~75.
- Liu Yun. 2013. Ten-year progress in theoretical and computational geochemistry in China[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 32: 531~543(in Chinese with English abstract).
- Luo J, Long X, Bowyer F T, *et al.* 2021. Pulsed oxygenation events drove progressive oxygenation of the early Mesoproterozoic ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 559: 116754.

- Luth R W and Stachel T. 2014. The buffering capacity of lithospheric mantle: Implications for diamond formation [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168: 1 083.
- Lü Y, Liu S A, Zhu J M, *et al.* 2016. Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China[J]. *Chemical Geology*, 445: 24~35.
- Lyons T W, Reinhard C T and Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 506: 307~315.
- Ma H, Xu L J, Shen J, *et al.* 2022. Chromium isotope fractionation during magmatic processes: Evidence from mid-ocean ridge basalts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 327: 79~95.
- Malaspina N, Scambelluri M, Poli S, *et al.* 2010. The oxidation state of mantle wedge majoritic garnet websterites metasomatised by C-bearing subduction fluids[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 298: 417~426.
- Mallmann G, Burnham A D and Fonseca R O C. 2021. Mineral-melt partitioning of redox-sensitive elements[C]//*Magma Redox Geochemistry*, 345~367.
- Manning C E. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 223: 1~16.
- Markl G, Lahaye Y and Schwinn G. 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4 215~4 228.
- Mathur R, Munk L, Nguyen M, *et al.* 2013. Modern and paleofluid pathways revealed by Cu isotope compositions in surface waters and ores of the pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit, Alaska[J]. *Economic Geology*, 108: 529~541.
- Mathur R, Titley S, Barra F, *et al.* 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 102: 1~6.
- Maurice J, Bolfan-Casanova N, Demouchy S, *et al.* 2020. The intrinsic nature of antigorite breakdown at 3 GPa: Experimental constraints on redox conditions of serpentinite dehydration in subduction zones[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175: 94.
- McCammon C. 2005. The paradox of mantle redox[J]. *Science*, 308: 807~808.
- Merkulova M V, Muñoz M, Brunet F, *et al.* 2017. Experimental insight into redox transfer by iron- and sulfur-bearing serpentinite dehydration in subduction zones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 479: 133~143.
- Moretti R and Neuville D R. 2021. *Magma Redox Geochemistry* [M]. John Wiley & Sons.
- Moynier F, Vance D, Fujii T, *et al.* 2017. The isotope geochemistry of zinc and copper[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82: 543~600.
- 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.
- Nicklas R W, Puchtel I S and Ash R D. 2016. High-precision determination of the oxidation state of komatiite lavas using vanadium liquid-mineral partitioning[J]. *Chemical Geology*, 433: 36~45.
- Nicklas R W, Puchtel I S and Ash R D. 2018. Redox state of the Archean mantle: Evidence from V partitioning in 3.5~2.4 Ga komatiites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 447~466.
- Nicklas R W, Puchtel I S, Ash R D, *et al.* 2019. Secular mantle oxidation across the Archean-Proterozoic boundary: Evidence from V partitioning in komatiites and picrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 250: 49~75.
- Ohmoto H. 1997. When did the Earth's atmosphere become oxic? [J]. *Geochem. News*, 93: 26~27.
- Ossa Ossa F, Hofmann A, Wille M, *et al.* 2018. Aerobic iron and manganese cycling in a redox-stratified Mesoproterozoic epicontinental sea [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 500: 28~40.
- Ostrander C M, Nielsen S G, Owens J D, *et al.* 2019a. Fully oxygenated water columns over continental shelves before the Great Oxidation Event[J]. *Nature Geoscience*, 12: 186~191.
- Ostrander C M, Sahoo S K, Kendall B, *et al.* 2019b. Multiple negative molybdenum isotope excursions in the Doushantuo Formation (South China) fingerprint complex redox-related processes in the Ediacaran Nanhua Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 261: 191~209.
- Padrón-Navarta J A, López Sánchez-Vizcaíno V, Menzel M D, *et al.* 2023. Mantle wedge oxidation from deserpentinization modulated by sediment-derived fluids[J]. *Nature Geoscience*, 16: 268~275.
- Palin R M, Santosh M, Cao W, *et al.* 2020. Secular change and the onset of plate tectonics on Earth[J]. *Earth-Science Reviews*, 207: 103172.
- Peretti A, Dubessy J, Mullis J, *et al.* 1992. Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H₂ in fluid inclusions[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112: 329~340.
- Peters B J, Shahar A, Carlson R W, *et al.* 2019. A sulfide perspective on iron isotope fractionation during ocean island basalt petrogenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 59~78.
- Piccoli F, Hermann J, Pettke T, *et al.* 2019. Subducting serpentinites

- release reduced, not oxidized, aqueous fluids[J]. *Scientific Reports*, 9: 19 573~19 577.
- Planavsky N, Rouxel O J, Bekker A, *et al.* 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80: 158~169.
- Planavsky N J, Asael D, Hofmann A, *et al.* 2014a. Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the Great Oxidation Event [J]. *Nature Geoscience*, 7: 283~286.
- Planavsky N J and Busigny V. 2018. Iron isotopes [C/OL]// White W M. *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Cham: Springer International Publishing, 756~762. doi: 10.1007/978-3-319-39312-4_267.
- Planavsky N J, McGoldrick P, Scott C T, *et al.* 2011. Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 477: 448~451.
- Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X, *et al.* 2014b. Earth history. Low mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals[J]. *Science*, 346: 635~638.
- Polyakov V B and Mineev S D. 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 849~865.
- Pons M L, Debret B, Bouilhol P, *et al.* 2016. Zinc isotope evidence for sulfate-rich fluid transfer across subduction zones[J]. *Nature Communications*, 7: 13794.
- Pons M L, Quidé G, Fujii T, *et al.* 2011. Early Archean serpentine mud volcanoes at Isua, Greenland, as a niche for early life[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108: 17 639~17 643.
- Poulton S W, Fralick P W and Canfield D E. 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago[J]. *Nature Geoscience*, 3: 486~490.
- Prytulak J, Sossi P A, Halliday A N, *et al.* 2017. Stable vanadium isotopes as a redox proxy in magmatic systems? [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 3: 75~84.
- Qi Y H, Cheng W, Nan X Y, *et al.* 2020. Iron stable isotopes in bulk soil and sequential extracted fractions trace Fe redox cycling in paddy soils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68: 8 143~8 150.
- Qin Z, Xu D, Kendall B, *et al.* 2022. Molybdenum isotope-based redox deviation driven by continental margin euxinia during the early Cambrian[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 325: 152~169.
- Reinhard C T, Planavsky N J, Gill B C, *et al.* 2017. Evolution of the global phosphorus cycle[J]. *Nature*, 541: 386~389.
- Richards J P. 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins[J]. *Ore Geology Reviews*, 40: 1~26.
- Rohrbach A, Ballhaus C, Golla-Schindler U, *et al.* 2007. Metal saturation in the upper mantle[J]. *Nature*, 449: 456~458.
- 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: 209~212.
- Rollinson H, Adetunji J, Lenaz D, *et al.* 2017. Archaeal chromitites show constant $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in Earth's asthenospheric mantle since 3.8 Ga[J]. *Lithos*, 282: 316~325.
- Roskosz M, Sio C K I, Dauphas N, *et al.* 2015. Spinel-olivine-pyroxene equilibrium iron isotopic fractionation and applications to natural peridotites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 169: 184~199.
- Rosman K J R and Taylor P D P. 1998. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 70: 217~235.
- Rouxel O, Fouquet Y and Ludden J N. 2004. Copper isotope systematics of the lucky strike, rainbow, and logatchev sea-floor hydrothermal fields on the mid-Atlantic ridge[J]. *Economic Geology*, 99: 585~600.
- Rouxel O J, Bekker A and Edwards K J. 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state [J]. *Science*, 307: 1 088~1 091.
- Runnegar B. 1982. Oxygen requirements, biology and phylogenetic significance of the late Precambrian worm Dickinsonia, and the evolution of the burrowing habit [J]. *Alcheringa*, 6: 223~239.
- Savage P S, Moynier F, Chen H, *et al.* 2015. Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 1: 53~64.
- Schachat S R, Labandeira C C, Saltzman M R, *et al.* 2018. Phanerozoic O_2 and the early evolution of terrestrial animals[J]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 285: 20172631.
- Schauble E A. 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55: 65~111.
- Schauble E A, Rossman G R and Taylor H P. 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 2 487~2 497.
- Scott C, Lyons T W, Bekker A, *et al.* 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean[J]. *Nature*, 452: 456~459.
- Searle R. 2013. *Mid-ocean Ridges* [M]. Cambridge University Press.
- Shahar A, Young E D and Manning C E. 2008. Equilibrium high-temperature Fe isotope fractionation between fayalite and magnetite: An experimental calibration[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 268:

- 330~338.
- Sherman D M. 2013. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118: 85~97.
- Siebert C, Nägler T F, von Blanckenburg F, *et al.* 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 211: 159~171.
- 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: 1 737~1 754.
- Song S, Ye S, Allen M B, *et al.* 2022. Oxidation of arcs and mantle wedges by reduction of manganese in pelagic sediments during seafloor subduction[J]. *American Mineralogist*, 107: 1 850~1 857.
- Sossi P A, Foden J D and Halverson G P. 2012. Redox-controlled iron isotope fractionation during magmatic differentiation: An example from the Red Hill intrusion, S. Tasmania[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164: 757~772.
- Sossi P A, Nebel O and Foden J. 2016. Iron isotope systematics in planetary reservoirs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 452: 295~308.
- Sossi P A and O'Neill H S C. 2017. The effect of bonding environment on iron isotope fractionation between minerals at high temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196: 121~143.
- Stagno V and Fei Y. 2020. The Redox Boundaries of Earth's Interior[J]. *Elements*, 16: 167~172.
- Stagno V, Frost D J, McCammon C A, *et al.* 2015. The oxygen fugacity at which graphite or diamond forms from carbonate-bearing melts in eclogitic rocks[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169: 16.
- 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: 84~88.
- Stevenson E I, Fantle M S, Das S B, *et al.* 2017. The iron isotopic composition of subglacial streams draining the Greenland ice sheet[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213: 237~254.
- Sun Jian and Zhu Xiangkun. 2015. Fe isotope geochemistry of earth surface system[J]. *Geological Review*, 61: 1 370~1 382 (in Chinese with English abstract).
- Sweert T C, Dickson A J, Jenkyns H C, *et al.* 2020. Zinc- and cadmium-isotope evidence for redox-driven perturbations to global micronutrient cycles during Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 546: 116427.
- Tan Z, Jia W, Li J, *et al.* 2021. Geochemistry and molybdenum isotopes of the basal Datangpo Formation: Implications for ocean-redox conditions and organic matter accumulation during the Cryogenian interglaciation [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 563: 110169.
- Tang M, Erdman M, Eldridge G, *et al.* 2018. The redox "filter" beneath magmatic orogens and the formation of continental crust [J]. *Sci. Adv.*, 4: eaar4444.
- Tang M, Lee C T A, Chen K, *et al.* 2019. Nb/Ta systematics in arc magma differentiation and the role of arclogites in continent formation [J]. *Nature Communications*, 10: 235.
- Tao R, Zhang L, Tian M, *et al.* 2018. Formation of abiotic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239: 390~408.
- Télouk P, Puisieux A, Fujii T, *et al.* 2014. Copper isotope effect in serum of cancer patients: A pilot study[J]. *Metallomics*, 7: 299~308.
- Teng F Z, Watkins J, Dauphas N, *et al.* 2017. Non-traditional stable isotopes[M/OL]. Berlin, Boston: De Gruyter. doi: 201710.1515/9783110545630.
- Thoby M, Konhauser K O, Fralick P W, *et al.* 2019. Global importance of oxic molybdenum sinks prior to 2.6 Ga revealed by the Mo isotope composition of Precambrian carbonates[J]. *Geology*, 47: 559~562.
- Tollan P and Hermann J. 2019. Arc magmas oxidized by water dissociation and hydrogen incorporation in orthopyroxene[J]. *Nature Geoscience*, 12: 667~671.
- Tossell J A. 2005. Calculating the partitioning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2 981~2 993.
- Trail D, Watson E B and Tailby N D. 2011. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere[J]. *Nature*, 480: 79~82.
- Turekian K K and Holland H D. 2013. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*[M]. Elsevier Inc., 1~80.
- Van Der Hilst R D, Bass J D, Matas J, *et al.* 2005. Earth's deep mantle: Structure, composition, and evolution—An introduction[C]//Earth's Deep Mantle: Structure, Composition, and Evolution, 1~7.
- Vieira Duarte J F, Piccoli F, Pettke T, *et al.* 2021. Textural and geochemical evidence for magnetite production upon antigorite breakdown during subduction[J]. *Journal of Petrology*, 62: 1~29.
- Vitale Brovarone A, Martinez I, Elmaleh A, *et al.* 2017. Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamor-

- phosed ophicarbonates from the Italian Alps[J]. *Nature Communications*, 8: 14134.
- Walters J B, Cruz-Uribe A M and Marschall H R. 2020. Sulfur loss from subducted altered oceanic crust and implications for mantle oxidation [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 13: 36~41.
- Wang J, Xiong X, Chen Y, *et al.* 2020. Redox processes in subduction zones: Progress and prospect[J]. *Science China Earth Sciences*, 63: 1 952~1 968.
- Wang Shixia and Zhu Xiangkun. 2013. Iron isotope study of basalt weathering crust from the Huguangyan District, Zhanjiang, Guangdong Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87: 1 461~1 468 (in Chinese with English abstract).
- Wawryk C M and Foden J D. 2015. Fe-isotope fractionation in magmatic-hydrothermal mineral deposits; A case study from the Renison Sn-W deposit, Tasmania[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150: 285~298.
- Wei Gangjian, Huang Fang, Ma Jinlong, *et al.* 2022. Progress of non-traditional stable isotope geochemistry of the past decade in China [J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 41: 1~44, 223 (in Chinese with English abstract).
- Wei G Y, Planavsky N J, He T, *et al.* 2021. Global marine redox evolution from the late Neoproterozoic to the early Paleozoic constrained by the integration of Mo and U isotope records[J]. *Earth-Science Reviews*, 214: 103506.
- Welch S A, Beard B L, Johnson C M, *et al.* 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 4 231~4 250.
- Wen H, Carignan J, Zhang Y, *et al.* 2011. Molybdenum isotopic records across the Precambrian~Cambrian boundary[J]. *Geology*, 39: 775~778.
- Weyer S. 2008. What Drives Iron Isotope Fractionation in Magma? [J]. *Science*, 320: 1 600~1 601.
- White S M, Crisp J A and Spera F J. 2006. Long-term volumetric eruption rates and magma budgets[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7.
- Wiederhold J G. 2015. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 49: 2 606~2 624.
- Wilke M. 2005. Fe in magma-An overview[J]. *Annals of Geophysics*, 48: 609~617.
- Williams H, Peslier A, McCammon C, *et al.* 2005. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 235: 435~452.
- Williams H M, McCammon C A, Peslier A H, *et al.* 2004. Iron isotope fractionation and the oxygen fugacity of the mantle [J]. *Science*, 304: 1 656~1 659.
- 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, Walter M J and Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core[J]. *Nature*, 441: 825~833.
- Xu L J and Liu S A. 2023. Uncovering the redox state and S species of subduction zone fluids from Zn isotope systematics of eclogites in Northern Qilian and Southwestern Tianshan[J]. *Lithos*, 436~437: 106979.
- Yagi T. 2016. Hydrogen and oxygen in the deep Earth[J]. *Nature*, 534: 183~184.
- Yamaguchi K E, Johnson C M, Beard B L, *et al.* 2005. Biogeochemical cycling of iron in the Archean-Paleoproterozoic Earth: Constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara Cratons[J]. *Chemical Geology*, 218: 135~169.
- Yang X, Gaillard F and Scailliet 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.
- Yang X, Liu H and Zhang K. 2022. Redox geodynamics in Earth's interior[J]. *Science China Earth Sciences*, 65: 624~640.
- Ye Y, Wang H, Wang X, *et al.* 2020. Tracking the evolution of seawater Mo isotopes through the Ediacaran-Cambrian transition[J]. *Precambrian Research*, 350: 105929.
- Young E D, Manning C E, Schauble E A, *et al.* 2015. High-temperature equilibrium isotope fractionation of non-traditional stable isotopes: Experiments, theory, and applications[J]. *Chemical Geology*, 395: 176~195.
- Young E D, Shahar A and Schlichting H E. 2023. Earth shaped by primordial H₂ atmospheres[J]. *Nature*, 616: 306~311.
- Yu Jiang and Hao Yantao. 2021. Spatio-temporal variation of mantle oxygen fugacity [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 40: 551~564 (in Chinese with English abstract).
- Zhang F, Algeo T J, Cui Y, *et al.* 2019. Global-ocean redox variations across the Smithian-Spathian boundary linked to concurrent climatic and biotic changes[J]. *Earth-Science Reviews*, 195: 147~168.
- Zhang H L, Cottrell E, Solheid P A, *et al.* 2018. Determination of Fe³⁺/ΣFe of XANES basaltic glass standards by Mössbauer spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB[J]. *Chemical Geology*, 485: 1~12.

- cal Geology, 479: 166~175.
- Zhang Y, Gazel E, Gaetani G A, *et al.* 2021. Serpentine-derived slab fluids control the oxidation state of the subarc mantle[J]. Science Advances, 7: eabj2515.
- Zhao Y, Liu S A, Xue C, *et al.* 2022. Copper isotope fractionation in magmatic Ni-Cu mineralization systems associated with the variation of oxygen fugacity in silicate magmas[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 338: 250~263.
- Zhao Y, Xue C, Liu S A, *et al.* 2017. Copper isotope fractionation during sulfide-magma differentiation in the Tulaergen magmatic Ni-Cu deposit, NW China[J]. Lithos, 286~287: 206~215.
- Zheng X, Han G, Zhang Q, *et al.* 2023. Extreme copper isotope fractionation driven by redox oscillation during gleysols weathering in Mun River Basin, Northeast Thailand[J]. Journal of Geophysical Research: Earth Surface, 128: e2022JF007025.
- Zhou L, Algeo T J, Shen J, *et al.* 2015. Changes in marine productivity and redox conditions during the Late Ordovician Hirnantian glaciation[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 420: 223~234.
- Zhu Jianming, Zhu Xiangkun and Huang Fang. 2008. The systematics of molybdenum stable isotope and its application to earth science[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 27: 353~360 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 200: 47~62.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. Chemical Geology, 163: 139~149.
- Zhu Xiangkun, Sun Jian and Wang Yue. 2016. Fe Isotope Geochemistry of Magmatic System[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 38: 1~10 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiangkun, Wang Yue, Yan Bin, *et al.* 2013. Developments of Non-Traditional Stable Isotope Geochemistry[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology & Geochemistry, 32: 651~688 (in Chinese with English abstract).
- Zou X, Qin K, Han X, *et al.* 2019. Insight into zircon REE oxy-barometers: A lattice strain model perspective[J]. Earth and Planetary Science Letters, 506: 87~96.

附中文参考文献

- 何永胜, 胡东平, 朱传卫. 2015. 地球科学中铁同位素研究进展[J]. 地学前缘, 22: 54~71.
- 刘 耘. 2013. 国内理论及计算地球化学十年进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 32: 531~543.
- 孙 剑, 朱祥坤. 2015. 表生过程中铁的同位素地球化学[J]. 地质论评, 61: 1 370~1 382.
- 王世霞, 朱祥坤. 2013. 广东湛江湖光岩地区玄武岩风化壳 Fe 同位素研究[J]. 地质学报, 87: 1 461~1 468.
- 韦刚健, 黄 方, 马金龙, 等. 2022. 近十年我国非传统稳定同位素地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 41: 1~44, 223.
- 余 江, 郝艳涛. 2021. 地幔氧逸度的时空变化[J]. 岩石矿物学杂志, 40: 551~564.
- 朱建明, 朱祥坤, 黄 方. 2008. 钼的稳定同位素体系及其地质应用[J]. 岩石矿物学杂志, 27: 353~360.
- 朱祥坤, 孙 剑, 王 跃. 2016. 岩浆过程中铁同位素的地球化学行为[J]. 地球科学与环境学报, 38: 1~11.
- 朱祥坤, 王 跃, 闫 斌, 等. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 32: 651~688.